



UNIVERSIDAD DE CIENFUEGOS “CARLOS RAFAEL RODRÍGUEZ”

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO DE DIPLOMA EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Título:

*Estimación del nivel de actividad del catalizador de hidrofinación
de nafta de la refinería “Camilo Cienfuegos”.*

Por:

Autor: Luís Ernesto García Conde

Tutor: Ing. Carlos Reyes Bello

Cienfuegos, 2015

DEDICATORIA

*Dedico el resultado satisfactorio de mi tesis a toda mi familia por
poder gozar de tanto amor y apoyo brindado.*

A mi papá por escucharme.

A mi mamá por tanta dedicación.

A mi abuela María (egüéla) por dejarme ser su Luisito.

*A mi abuela Rosario que donde quiera que se encuentre siempre la
recordare.*

Los quiero con todo mi corazón.

AGRADECIMIENTOS

A mi mamá, pues con ella a mi lado todo me resulta fácil.

A mis tías, tíos y primos por poder contar con ellos.

*A mis amigos Javier, Neíllys, Claudia y a todo su familia por
aceptarme como soy y tenerme presente cuando más lo necesito y
menos me lo espero.*

A mi novia por soportarme tantos resabíos.

A Carlos por aceptarme como su tutorado.

A Mayelín por ayudarme en todo momento.

A Lobelless por resanar mis errores.

A mi patria y mi bandera.

A la vida por haberme dado tanto.

De veras gracias.

RESUMEN

La presente investigación desarrollada en la refinería “Camilo Cienfuegos” requiere de un método para determinar con exactitud la vida útil y remanente del catalizador de hidrofinación de nafta, para conocer: ¿Cuándo será necesario regenerar o cambiar el catalizador de hidrotratamiento de nafta? El objetivo es proponer una metodología eficaz que permita la estimación de la actividad del catalizador de hidrofinación de nafta, que cumpla con las condiciones operacionales de esa unidad. Para ello se realizó un análisis bibliográfico que permitió encontrar métodos que se emplean comúnmente a nivel internacional. Se aplicó como estrategia metodológica el método Delphi, el cual facilitó la selección del método a desarrollar para dar respuesta al problema planteado, cumpliéndose con las diferentes fases del mismo, se obtiene que el más adecuado es el método correlativo y fue el seleccionado por los expertos atendiendo a diferentes criterios. El desarrollo de este método permitió obtener los gráficos de las curvas correspondientes, entre ellas la actividad relativa y $WABT_{normalizada}$, vs días de corrida, mediante las cuales se puede precisar la actividad del catalizador y su tiempo de vida útil, colocándonos un paso por delante para tomar decisiones y evitar pérdidas tanto económicas como de tiempo. Se comprobó la validez de sus resultados comparándolos con los obtenidos por instituciones especializadas y se recomendó la implementación del mismo como parte del control que se realiza en la planta.

ABSTRACT

This research developed at the "Camilo Cienfuegos" refinery requires a method for accurately determining the useful life and residual catalyst hydroprocessing naphtha to know: When will be necessary to regenerate or replace the naphtha hydrotreating catalyst? The aim is to propose an effective methodology for estimating the catalyst activity hydroprocessing gasoline that meets the operational conditions of this unit. To do a literature review made it possible to find methods that are commonly used internationally performed. The Delphi method, which facilitated the selection of the method to be developed to respond to the problem, complying with the different phases, is obtained that the most appropriate method is the correlative and was selected by the experts as a methodological strategy applied according to different criteria. The development of this method yielded the graphs of the corresponding curves, including the relative activity and $WABT_{normalized}$, vs days of racing, through which you can specify the activity of the catalyst and its lifetime, putting us one step ahead for make decisions and avoid both economic losses and time. The validity of its results was tested, compared with those obtained by specialized institutions and this implementation was recommended as part of the control done in the unit.

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN..... 5

1.1. Hidrotratamiento 5

1.1.1. Hidrogenación 6

1.1.2. Hidrodesintegración..... 6

1.1.3. Hidrodesmetalización 7

1.1.4. Hidrodesulfuración 7

1.2. Catalizadores 9

1.2.1. Componentes de un catalizador 9

1.2.2. Propiedades del catalizador 11

1.2.3. Mecanismo catalítico 15

1.3. Catalizadores de HDT 16

1.3.1. Causas que provocan la desactivación del catalizador..... 17

1.3.2. Tipos de desactivación del catalizador y posibilidades de regeneración 19

1.3.3. Factores operacionales que inciden en la actividad catalítica y en su vida útil..... 21

1.3.4. Procesos de regeneración de los catalizadores de hidrotratamiento 25

1.4. Métodos para evaluar la actividad catalítica..... 26

1.4.1. Método pseudo-cinético..... 28

1.4.2. Método correlativo 29

1.4.3. Método propuesto por (Pujado, David S, Jones J. & Peter R., 2006) 29

1.5. Selección del método de evaluación. Aspectos básicos del método Delphi..... 30

CONCLUSIONES PARCIALES 32

CAPÍTULO II: DISEÑO METODOLÓGICO..... 34

2.1. Caracterización de la unidad de hidrofinación de nafta de la refinería “Camilo Cienfuegos” 34

2.1.1. Descripción del reactor de hidrofinación R-201 34

2.1.2. Descripción del proceso tecnológico de la unidad de hidrofinación de nafta 35

2.2. Propuesta de metodología para la investigación	37
2.2.1. Métodos para determinar la actividad catalítica	37
2.2.2. Lanzamiento del método Delphi como estrategia metodológica	40
2.2.3. Papel e impacto de los parámetros operacionales del proceso.....	44
2.2.4. Estimación de la actividad catalítica según el método seleccionado	49
2.2.5. Evaluación técnico - económico de la estimación de la actividad catalítica.....	54
CONCLUSIONES PARCIALES	56
CAPÍTULO III ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	58
3.1. Análisis y comportamiento de los resultados.....	58
3.1.1. Comportamiento del Flujo de alimentación.....	58
3.1.2. Comportamiento del Flujo del Gas de reciclo	59
3.1.3. Comportamiento de la Relación (H_2 / HC)	60
3.1.4. Comportamiento del Azufre a la entrada y salida del reactor Vs Días de corrida	60
3.1.5. Comportamiento de la Temperatura promedio	61
3.1.6. Comportamiento de la Diferencia de presión	62
3.1.7. Comportamiento de la Actividad relativa	63
3.1.8. Comportamiento del WABTNormalizado Vs Días de corrida	63
3.1.9. Comportamiento del % de Hidrodesulfuración versus la TMP; Presión de Hidrógeno y Velocidad espacial	64
3.2. Evaluación técnico - económico del resultado de la estimación	65
CONCLUSIONES	68
RECOMENDACIONES.....	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

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

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

Este sistema de hidrotratamiento está diseñado (volumen de cama catalítica: 25,5 m³) para un contenido en el inyector de azufre de 500 mg / L y de nitrógeno de 30 mg / L.

En el inyector a esta unidad fracción (70 – 180°C) proveniente de la destilación atmosférica es necesario observar el contenido de plomo, arsénico y otros metales, ya que pueden provocar la desactivación permanente del catalizador. Otros como el coque y las gomas la producen pero de forma temporal (NEFTECHIMPROMEXPORT, 1985).

Para iniciar las operaciones el reactor de hidrofinador se llena en forma de carga densa. Por un elevado diferencial de presión se decide en el 2012 realizar un desnatado de la parte superior de la cama catalítica y posteriormente en el 2013 la descarga, cribado y recarga, en este último caso como carga por manga del catalizador, esto se decidió luego de un estudio realizado por MSc. Rosaura Usagaua Ramos y que utilizaremos de referencia. Al contar con menos carga catalítica (menos catalizador por inyector de planta y por ello se tienen menos centros activos) se eleva la temperatura de operación para lograr la misma desulfuración y surge la necesidad de estimar cuánto tiempo se puede operar antes de regenerar o cambiar la carga catalítica, ya que para mantener la misma producción, en teoría debe durar menos tiempo del planificado.

El cribado se realiza con el objetivo de disminuir la caída de presión y el cambio de carga por contar con esta variante enmarcada en el tiempo y momento del mantenimiento de la planta.

Este catalizador no se regenera con la frecuencia que se realiza la regeneración del catalizador de reformación catalítica, sino al máximo una vez en todo el período de su vida útil.

Con el objetivo de garantizar la calidad del proceso en la refinería se da seguimiento permanente a los parámetros de operación. Se evalúan los resultados constatándose el cumplimiento de las normas de proceso. Se lleva a cabo todo el programa de análisis de laboratorio establecido en el control analítico. Todas estas acciones permiten que la unidad de hidrotratamiento cumpla con los requerimientos de operación, asegurando la calidad del producto, la estabilidad y economía del proceso.

Las condiciones operacionales que se ejecutan para mantener los niveles de producción, se ajustan a las prácticas recomendadas, pero se desconoce si han atentado contra la vida útil del catalizador que lo puede llevar en poco plazo de tiempo, a la desactivación permanente con graves consecuencias económicas para la refinería.

Este planteamiento permite definir lo siguiente:

Problema científico:

¿Cuándo será necesario regenerar o cambiar el catalizador de hidrotratamiento de nafta?

Hipótesis:

A través de un seguimiento del comportamiento de la actividad catalítica del reactor de hidrofinación de nafta, es posible estimar el tiempo de utilidad que le resta al catalizador.

Objetivo general y objetivos específicos:

General:

Proponer una metodología que permita la estimación de la actividad del catalizador de hidrofinación de nafta, para las condiciones operacionales de la refinería “Camilo Cienfuegos”

Específicos:

1. Elaborar un marco teórico sobre los procesos de hidrofinación de naftas e identificar las herramientas de análisis más usadas en lo referente a la actividad de los catalizadores.
2. Seleccionar una metodología de estimación de la actividad del catalizador de hidrofinación de nafta, que se ajuste a las condiciones de operación de la refinería “Camilo Cienfuegos”.
3. Evaluar el comportamiento actual de las variables operacionales y la influencia en la desactivación del catalizador bimetálico. Validar la metodología propuesta.

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. Hidrotratamiento

En el petróleo crudo se encuentran todo tipo de contaminantes, debido a que las diferentes fracciones de petróleo se envían a las unidades de procesamiento de la refinería, dichos contaminantes pueden tener efectos perjudiciales en los equipos, catalizadores y en la calidad final del producto. Existen límites ambientales en el contenido de algunas impurezas como, por ejemplo, el azufre. De forma generalizada, en los combustibles de hoy en día se reducen los compuestos de azufre para evitar daños ambientales por lluvias ácidas. Al proceso que se utiliza para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío del petróleo se le denomina hidrotratamiento, por estar basado en el uso de hidrógeno.

El hidrotratamiento comprende de diversas aplicaciones en las cuales la calidad de los hidrocarburos líquidos mejora sometiéndolos a condiciones suaves o severas de presión de hidrógeno en presencia de un catalizador sólido, constituido generalmente por alúmina impregnada con molibdeno, níquel o cobalto. El hidrotratamiento puede considerarse un proceso bastante especializado de hidrogenación. El objetivo principal del hidrotratamiento es convertir selectivamente una sustancia en otra deseable o eliminar del sistema una o más sustancias no deseadas incluidas en la materia prima. (Considine, D. M, 2008)

Algunas de las reacciones que se llevan a cabo comúnmente en los procesos de hidrotratamiento son:

- Eliminación del nitrógeno por hidrodesnitrógenación (HDN) en forma de amoníaco (NH_3).
- Eliminación de diolefinas para formar parafinas y naftenos.
- Hidrogenación de compuestos no aromáticos para formar naftenos.
- Hidrogenación de compuestos no aromáticos policíclicos de modo que sólo quede un anillo aromático en la molécula.
- Eliminación de oxígeno por hidrodesoxigenación (HDO) para formar H_2O .
- Descomposición y eliminación de compuestos organometálicos por

hidrodesmetalización (HDM), mediante la retención de estos metales en el catalizador.

- Eliminación del azufre por hidrodesulfuración (HDS) para formar H_2S .

1.1.1. Hidrogenación

La hidrogenación es un tipo de reacción química cuyo resultado final es la adición de hidrógeno (H_2) a compuestos orgánicos insaturados, como alquenos para dar alcanos, o aldehídos para dar alcoholes. En la hidrogenación es necesario el uso de catalizadores metálicos, puesto que sin su presencia el H_2 no reacciona con ningún compuesto orgánico a velocidades apreciables.

1.1.2. Hidrodesintegración

Gracias al uso de hidrógeno reactivo, se pueden “romper” las moléculas pesadas de petróleo en combustibles más ligeros de mayor valor comercial. Este proceso conocido como “desintegración” con hidrógeno no sólo mejora la calidad y el octanaje de los combustibles sino que también reduce la contaminación del medio ambiente.

La desintegración catalítica es el rompimiento de moléculas en otras más pequeñas utilizando un catalizador; si se realiza el rompimiento en una atmósfera de hidrógeno se conoce como un proceso de hidrodesintegración. La función de desintegración genera un soporte ácido, mientras que la función de hidrogenación-deshidrogenación la generan los metales. Los soportes ácidos consisten en (a) óxidos amorfos (ej. silicio-aluminio), (b) zeolitas cristalinas, y (c) una mezcla de zeolitas cristalinas y óxidos amorfos. La desintegración e isomerización toman lugar sobre los soportes ácidos. Los metales provenientes de la función de hidrogenación-deshidrogenación pueden ser metales nobles (paladio, platino), o metales no-nobles del grupo VI A de la tabla periódica (molibdeno, tungsteno) y del grupo VIII A de la tabla periódica (cobalto, níquel). Los catalizadores usados para hidrodesintegración tienen una composición similar a la de los catalizadores para hidrotratamiento, los cuales constan de metales no-nobles de los grupos VI y VIII de la tabla periódica soportados en γ -alúmina. Los metales comúnmente usados son cobalto, níquel, molibdeno y tungsteno en forma de sulfuros.

1.1.3. Hidrodesmetalización

Las alimentaciones que consisten en residuos y crudos pesados pueden contener altos niveles de asfaltos y metales. Estas reacciones son de gran importancia pues incrementan la producción de cargas de alta calidad para la desintegración catalítica o unidades de hidrodesintegración. Entre los metales a removerse encuentran el níquel y el vanadio, los cuales son parte de los crudos pesados, también se encuentran el silicio y algunos otros materiales, siendo estos metales venenosos para el catalizador. En la hidrodesulfuración los metales también reaccionarán con hidrógeno. Generalmente es más fácil romper un enlace entre carbono y un metal pesado que un enlace entre carbono y azufre. (Considine, D. M., 2008)

Los metales libres y los sulfuros metálicos son sólidos y se depositan en la superficie del catalizador. Los metales cubren dicha superficie, llenando el volumen de los poros y bloqueándolos, lo cual “envenena” el catalizador por lo menos en el sentido de que los sitios activos se hacen inaccesibles para el petróleo y el hidrógeno. Las cargas que poseen contenidos relativamente altos de metales (100 ppm o más) representan un problema para la operación comercial. El consumo real del catalizador es elevado debido a que los metales envenenan el catalizador y éste debe ser sustituido.

1.1.4. Hidrodesulfuración

Es la reacción más importante en el hidrotratamiento, ya que el contenido de azufre en el petróleo crudo es mayor respecto a los demás componentes. Los compuestos de azufre frecuentemente presentes en el crudo son los mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. En la reacción de hidrodesulfuración el hidrógeno reacciona con las moléculas que contienen el azufre, produciendo el hidrocarburo libre de este compuesto y sulfuro de hidrógeno. (Topsoe, 1996)

Durante este proceso se depositan sobre los catalizadores carbón y metales que no han sido totalmente extraídos en procesos previos; que compiten con los compuestos de azufre por los sitios activos del catalizador disminuyendo su actividad durante el tratamiento. Esto obliga a combinarlos o regenerarlos constantemente para restablecer su actividad. (Ramírez, J., 1981)

El nivel de Hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la

fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H_2S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador. El catalizador es una sustancia que acelera una reacción formando compuestos intermedios que facilitan que la reacción ocurra y que desaparezca al finalizar la reacción de tal manera que el catalizador no se gaste a lo largo de ésta. Un ejemplo de catalizadores puede ser alúmina. (Salcedo, C., 1983)

Estos constituyen uno de los más importantes procesos catalíticos a nivel mundial, tanto que el mercado de catalizadores para refinación se estima que alcanzará para este año 2015 la suma de \$3,4 millardos, de los cuales los catalizadores de hidrotratamiento constituyen el 45%.

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

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

1.2. Catalizadores

Los catalizadores son sustancias químicas, simples o compuestas, que aumentan la velocidad de una reacción química, sin modificarse durante la misma, hecho que los diferencia de un reactivo.

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

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

Generalmente, este soporte debe tener un área superficial elevada para maximizar el número de los sitios activos accesibles a los reactivos. En la Figura 1.1 se muestra la estructura interna de un catalizador. (Carberry, J. J., 1976)



Figura 1.1: Estructura de un catalizador sólido.

1.2.1. Componentes de un catalizador

❖ Catalizadores soportados.

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

Este catalizador soportado formulado consiste en:

✓ **Agente catalítico, o metal activo:**

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

✓ **Soporte:**

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

Existen diferentes tipos de soportes, entre los más comunes se encuentran: carbón, silicio, aluminio, zeolitas, magnesio, titanio, aluminio-silicio, aluminio-magnesio, aluminio-titanio, entre otros. La diferencia que se puede presentar en los distintos tipos de soportes es en la actividad catalítica, ya que esta se debe a diversos factores tales como: la existencia de enlaces químicos del metal activo con el soporte, la diferencia de tipos de centros activos, la estructura física del soporte y la morfología de la fase sulfurada.

✓ **Promotores:**

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

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

La elección del catalizador varía de acuerdo a la aplicación y a la actividad/selectividad deseada. Los catalizadores de CoMo presentan relativamente poco consumo de hidrógeno, en el caso del cobalto la función principal es incrementar la actividad catalítica.

1.2.2. Propiedades del catalizador

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

❖ Propiedades Químicas:

Actividad, selectividad, estabilidad, reducción y oxidación.

✓ La actividad catalítica:

Es la propiedad que tiene la capacidad de aumentar la velocidad de reacción para condiciones determinadas de presión y temperatura, que se pueden medir en función a la velocidad de reacción o a la constante de la velocidad. (Ancheyta, M. J. and Macías J., 2004)

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

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

✓ **Selectividad:**

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

✓ **Estabilidad:**

Está expresada en el período (minutos, horas, meses, años) durante el cual el catalizador retiene la actividad especificada y la selectividad deseada. La estabilidad del catalizador se define por el período durante el cual su actividad y su selectividad se mantienen sin cambios. En realidad, estas propiedades cambian en mayor o menor medida con el tiempo. La actividad puede disminuir por los venenos o sustancias que presentan alteraciones en la estructura física y química del catalizador.

❖ **Propiedades Físicas:**

Composición química, área específica, volumen del poro, porosidad, tortuosidad, factor de contricción, distribución de tamaño de poro, tamaño y forma de las partículas catalíticas, fuerza mecánica, resistencia a la atrición y erosión, densidades específicas y aparentes del catalizador.

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

✓ **Superficie específica del soporte:**

Expresado en m^2/g , que representa el área expuesta a los reactivos por gramo de catalizador. El rango típico para el catalizador de hidrotratamiento es de $(50 - 300) \text{m}^2/\text{g}$.

✓ **La porosidad:**

Volumen de poros y distribución de poros del soporte. Grandes superficies específicas sólo pueden ser obtenidas a partir de un grano de alta porosidad, caracterizado por el volumen de poros. Los poros también deben ser distribuidos juiciosamente de forma tal que la superficie del catalizador sea efectivamente accesible por los reactivos. Debe crearse una red de canales de tal manera que el canal mayor o los macroporos, lleven los reactivos al canal menor o microporos, con el fin de minimizar atascamientos. Además el grano del catalizador no debe ser demasiado grande, de esta manera los poros son más cortos y la transferencia de los reactivos y productos es más fácil.

✓ **La tasa de dispersión de los agentes activos sobre el soporte:**

Está relacionada con la naturaleza química del catalizador y a su preparación. La siguiente Figura 1.2 proporciona una representación esquemática de la sección transversal de un grano de catalizador contiene macroporos y microporos.

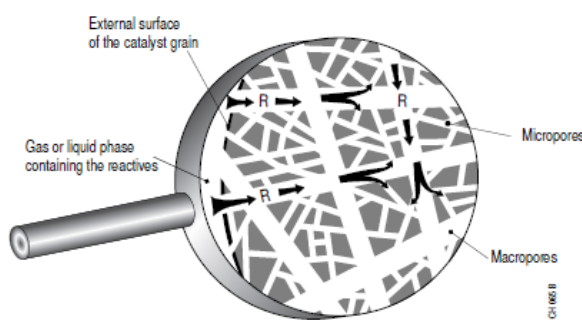


Figura 1.2: Sección transversal de un grano de catalizador

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

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

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

Los catalizadores CoMo han sido diseñados principalmente para la desulfuración, aunque también se logra alguna desnitrogenación y desmetalización. Estos catalizadores pueden tratar materias primas de muy diversas propiedades. Los catalizadores CoMo tienen la actividad de hidrogenación más baja. Por lo tanto tienen el menor consumo de hidrógeno para una eliminación de azufre dada. También tienen la sensibilidad más baja de consumo de H₂ a los cambios de presión de trabajo. En general, el catalizador CoMo tiene el rendimiento de desulfuración más alto a las presiones de funcionamiento más bajas (< 40 kgf/cm²). Estos catalizadores también tienen el desempeño más bajo de desnitrogenación debido a la baja actividad de hidrogenación. Como los catalizadores de CoMo exhiben la eliminación más alta de azufre por unidad de hidrógeno consumido, son los más adecuados para la desulfuración a presiones más bajas y para un bajo suministro de hidrógeno.

✓ **La composición química típica es:**

CoO al 4 %, MoO₃ del (12 al 15) %, Al₂O₃(81al 86)%.

✓ **Propiedades de la estructura:**

Área superficial 150 a 320 m² / Porosidad 35 a 65 cc /100 g.

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

✓ **Tamaño y forma del catalizador:**

El tamaño y forma del catalizador (Figura 1.3) son parámetros importantes en la preparación del catalizador durante el hidropocesamiento comercial. Para lograr un buen desempeño del catalizador, es importante coincidir el tamaño y forma del catalizador con las propiedades de la carga a alimentar, los procesos tecnológicos y el tipo de reactor.

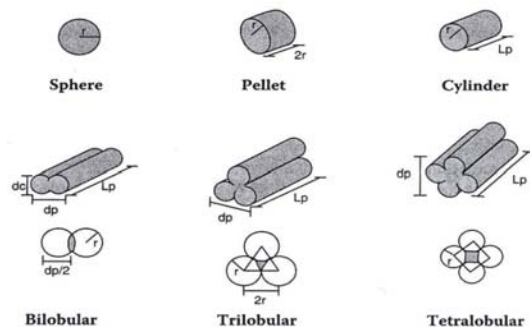


Figura 1.3: Tamaño y forma de las partículas catalíticas.

❖ Propiedades mecánicas:

Las partículas del catalizador deben ser bastante fuertes para resistir cuatro formas diferentes de esfuerzos:

- Abrasión, durante el transporte.
- Impacto, cuando se carga los catalizadores en los reactores.
- Tensiones internas, resultantes de los cambios de fase cristalina durante la reacción.
- Tensiones externas, causadas por la caída de presión, peso del catalizador y ciclos térmicos.

1.2.3. Mecanismo catalítico

Los pasos de una reacción catalítica son:

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

- 5) Desorción de los productos de la superficie del catalizador.
- 6) Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior.
- 7) Transferencia de masa desde los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido.

En la Figura 1.4 se observa la representación gráfica del esquema de los pasos que sigue una reacción catalítica.

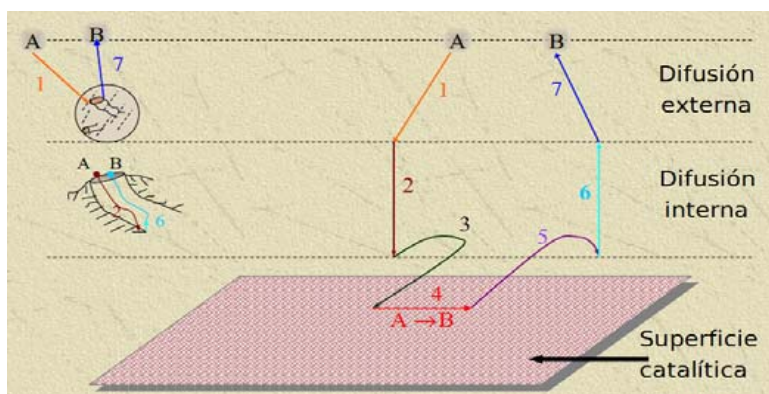


Figura 1.4: Pasos de una Reacción Catalítica. **Fuente:**(Ancheyta, Jorge; Speight, James G., 2007)

1.3. Catalizadores de HDT

Los catalizadores más utilizados en la industria para las reacciones de hidrodesulfuración son los que contienen metales de transición tales como vanadio, hierro, níquel, molibdeno, rodio, cobalto. Los catalizadores usados en la hidrodesulfuración para aceites pesados son diferentes a los utilizados para los ligeros, debido a que se utilizan a condiciones de reacción más severas ya que la presencia de asfaltenos desactiva el catalizador más rápido.

En los procesos de hidrotratamiento catalítico, usualmente se utilizan catalizadores de cobalto (níquel) - molibdeno (tungsteno) soportados sobre alúmina ($\text{CoMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo} / \text{Al}_2\text{O}_3$). Como estos catalizadores son inactivos en su forma oxídica, un paso de sulfuración se debe realizar antes de su empleo en la reacción catalítica. En condiciones industriales, este paso de sulfuración se puede realizar empleando una carga que contenga una alta concentración de compuestos azufrados, mientras que en el laboratorio, este proceso se realiza incluyendo Dimetil Disulfuro (DMDS) en la carga líquida o con una mezcla de

gases H_2S / H_2 bajo condiciones de presión y temperatura controladas. Este paso es crucial para la activación del catalizador, ya que afecta la formación de las fases activas y la vida útil del catalizador en fase sulfuro (Topsoe, 1996).

Tradicionalmente se expone el catalizador con un compuesto orgánico (agente sulfurante) que libera H_2S a temperaturas relativamente más bajas que los compuestos de azufre presentes en la carga, controlando la dosificación del mismo y evitando perder la actividad del catalizador durante esta operación.

Durante este paso los óxidos metálicos, es decir CoMo conjuntamente con MoO_3 , se transforman en sulfuros activos metálicos. Existen varios agentes que sulfhidran usados con frecuencia para la activación de los catalizadores de HDS, tales como el disulfuro de carbono, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, entre otros. La activación del catalizador es de suma importancia para convertir los óxidos metálicos en sulfuros y tener entonces los metales en su forma activa.

1.3.1. Causas que provocan la desactivación del catalizador

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

La desactivación durante el curso del proceso es inevitable y representa un factor tanto técnico como económico en la mayoría de los procesos de refinación. La desactivación por coquificación es causada por compuestos del carbono de alto peso molecular, los cuales se depositan en la entrada del poro limitando la dispersión de los reactantes y productos. La

velocidad de desactivación del catalizador y por tanto su vida son dependientes tanto de la alimentación como de las condiciones de operación.

En general, la desactivación del catalizador dado por la deposición de coque se aumenta con el incremento de la temperatura y el decrecimiento de la presión parcial de hidrógeno. Sin embargo cuando se trata de nafta ligera de destilación directa, la desactivación del catalizador por deposición de coque ocurre muy lentamente. (Antos, Abdullah M. Aitani y George J., 2004)

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

La desactivación del catalizador es medida por el decrecimiento en la efectividad relativa del catalizador a condiciones fijas de operación después de un período de uso del catalizador. Las causas primarias de desactivación son: (1) acumulación de coque en los centros activos del catalizador, y (2) combinación química de contaminantes procedentes de la alimentación con componentes del catalizador (quimisorción). La evolución en el tiempo de los dos efectos y su influencia en la actividad de (Ni – Mo) o catalizadores de (Co - Mo) se presenta en la Figura 1.5. En operación normal, el nivel de carbón de 5 % peso puede ser tolerado sin un decrecimiento significativo de la desulfurización, sin embargo, la habilidad de remoción del nitrógeno puede decrecer. (Beltramone, A., y otros, 2008)

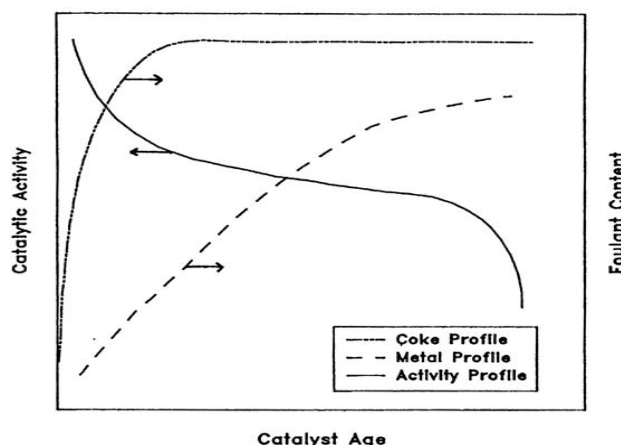


Figura 1.5: Actividad de catalizadores de Co - Mo y catalizadores de Ni - Mo en función del coque y metales depositados (Ni, V). **Fuente:**(Raseev, Serge, 2004)

1.3.2. Tipos de desactivación del catalizador y posibilidades de regeneración

Las posibilidades de regeneración del catalizador y minimización de los efectos de la pérdida de actividad dependen en gran manera del tipo de desactivación. La clasificación de ésta varía según los diferentes autores, pero se puede considerar una tendencia general principalmente a tres tipos de desactivación: envenenamiento, sinterización y ensuciamiento:(Bilbao, 2006)

❖ Envenenamiento:

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

❖ Sinterización:

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

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

❖ **Ensuciamiento:**

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

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

La desactivación es medida por el decrecimiento en la efectividad relativa del catalizador a condiciones fijas de operación después de un período de uso de este. Los compuestos orgánicos del plomo se descomponen en el catalizador y la mayor parte se deposita en la porción superior de la cama catalítica como sulfuro de plomo. Cuando el contenido de metales, diferentes a la sílice, en el catalizador alcanza valores del (1 – 2) % en peso, se debe considerar el reemplazo del mismo. Es por ello que se debe limitar su entrada al sistema ya que es el único modo certero de minimizar el efecto de las trazas de metales.

Cuando la cantidad de coque formado llega de (15 – 35) % en peso expresado en carbono, el catalizador se somete a regeneración. La acumulación de metales en el catalizador es el resultado de las reacciones de desmetalización. Los metales se depositan sobre la superficie del catalizador en forma de sulfuros. La cantidad de vanadio así depositado puede alcanzar (30 – 50) % en peso en el catalizador.

El oxígeno disuelto, aunque no es veneno de catalizador, debe ser eliminado de la alimentación. Con oxígeno en la alimentación, especialmente en presencia de olefinas,

puede ocurrir un ensuciamiento excesivo del equipamiento especialmente en los intercambiadores de efluente - materia prima.(UOP, 2003)

1.3.3. Factores operacionales que inciden en la actividad catalítica y en su vida útil

Durante la operación de hidrotratamiento inciden variables del proceso que tienen un gran impacto en la conversión de la reacción y la selectividad, así como sobre la actividad y estabilidad del catalizador: La presión total y la presión parcial de hidrógeno, la temperatura del lecho catalítico, la relación de H_2 / inyector, la tasa del gas de reciclo y la pureza de H_2 , la velocidad espacial y la tasa de alimentación fresca.

❖ Presión total y presión parcial de hidrógeno.

La presión total de una unidad de hidrotratamiento se determina por el diseño del reactor y es controlada por la presión que se mantiene en el separador de alta presión. La presión parcial de hidrógeno de entrada o salida, se calcula multiplicando la presión total por la pureza de hidrógeno (fracción molar H_2) del gas de reciclo. La definición del valor de la presión total del reactor se decide dependiendo principalmente de la naturaleza de la alimentación y la cantidad de impurezas a eliminar (es decir, la calidad de la alimentación y la calidad del producto deseado). En general, cuando un tratamiento con hidrógeno se realiza a altas presiones parciales de hidrógeno, se obtienen los siguientes efectos principales (López TovarJ., 2007, p. 35)

- Ciclo de vida del catalizador más larga.
- Capacidad para el procesamiento de alimentos más pesados.
- Capacidad de rendimiento superior.
- Capacidad de conversión Superior.
- Mejor calidad del destilado.

Dado que la tasa de desactivación del catalizador se incrementará sustancialmente y el ciclo de vida del catalizador se reduce por la baja presión del reactor debido a la formación de coque, un reactor de hidroprocesamiento debe funcionar a la presión parcial de H_2 muy cerca del valor de diseño, pero las limitaciones del equipo restringen el funcionamiento a una presión cercana al valor de diseño, la única manera de aumentar la presión parcial de

hidrógeno es mediante el aumento de la pureza del gas de reciclo, que se puede lograr con el aumento de la pureza del hidrógeno (H_2 producido).

A presiones parciales de H_2 más altas, la eliminación de impurezas es más fácil; Sin embargo, los reactores serán más caros y el consumo de hidrógeno aumenta, lo que puede convertirse en un factor de costo significativo para la refinería, por lo tanto el nivel de presión requerido para las especificaciones del producto estará limitado por el costo y la disponibilidad de la tecnología.

❖ **Temperatura de reacción.**

La severidad del tratamiento se incrementa directamente con la temperatura, debido al aumento en las velocidades de reacción, incrementando el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador y acortando el tiempo de vida del mismo.

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

La temperatura tiene un efecto significativo en la promoción de reacciones de hidrotratamiento. Su efecto es ligeramente diferente para cada una de las reacciones que se producen. La temperatura debe mantenerse lo más baja posible pero manteniendo el nivel de actividad requerido, y así poder mantener la cantidad de carbón al mínimo y retardar la desactivación del catalizador. Cuando la temperatura se eleva, la desulfuración aumenta. La reacción de desulfuración comienza a tener lugar a temperaturas tan bajas como 230 °C, la velocidad de reacción aumenta notablemente con la temperatura. Por encima de 340 °C sólo

hay un ligero aumento en la eliminación adicional de compuestos de azufre debido a la temperatura.

La temperatura del reactor de Hidrotratamiento debe ajustarse al hidrotratamiento completo de la nafta alimentada.

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

❖ **Relación de H_2 / inyector, tasa del gas de reciclo y pureza de H_2 .**

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

El uso de un alto exceso de hidrógeno (es decir, una elevada proporción de H_2 / inyector) asegura una adecuada conversión y la eliminación de las impurezas, debido al contacto físico eficiente del hidrógeno con el catalizador y los hidrocarburos. También, la deposición de carbono se reduce al mínimo, lo que reduce la tasa de desactivación del catalizador. Esto último es en realidad la razón principal para trabajar en una atmósfera de hidrógeno con alta concentración; de lo contrario, el catalizador se puede desactivar más rápido, debido a la coquización.

Otro beneficio importante de funcionar a alta presión parcial de H_2 es la reducción en la temperatura de SOR del reactor, lo que aumenta el ciclo de vida del catalizador. Sin embargo, hay un límite en el valor de la relación H_2 / inyector, ya que por encima de un cierto flujo de gas, el cambio en la presión parcial de hidrógeno será relativamente pequeña y no se obtendrán beneficios adicionales. El aumento del flujo del gas de reciclo aumenta la relación H_2 / hidrocarburo y la presión parcial de hidrógeno en el reactor. Aparte de esto, el objetivo del flujo de gas es despojar los productos volátiles de los líquidos del reactor, los que afectan a la concentración de diversos componentes en la fase líquida reactiva. La

presión parcial de H_2 y la relación H_2 / Hidrocarburo deben mantenerse muy cerca del valor de diseño; de otro modo, la vida del catalizador se verá afectada negativamente.

Alteraciones en las operaciones de la planta pueden dar lugar a pérdidas catastróficas de las cargas completas de catalizador. Una carga de catalizador que se arruine puede costar cientos de miles de dólares, así como el costo de la operación perdida.

El análisis lógico de la situación conlleva a la necesidad de conocer sobre los métodos para la estimación de la actividad del catalizador o en su ausencia o carencia de conocimiento al seguimiento de su actividad a través de su comportamiento, de ahí la presentación del análisis bibliográfico sobre este tema.

❖ **Velocidad espacial y tasa de alimentación fresca.**

La velocidad espacial indica el volumen por hora de carga por volumen de catalizador en el reactor y es un índice de la severidad de la operación.

Cuando se manejan fracciones ligeras se tienen tiempos de residencias menores, comparados con los necesarios para fracciones pesadas. Valores típicos de espacio-velocidad para operaciones severas están en el intervalo $(3 - 6) h^{-1}$, y para severidades aún mayores entre $(0.8 - 2) h^{-1}$.

Como el volumen de catalizador es fijo, la velocidad espacial puede variar únicamente por cambios en la velocidad de alimentación de la carga. Una disminución de la velocidad de alimentación, permitirá una reducción de la temperatura en el reactor; un incremento en el flujo de alimentación requerirá un aumento en la temperatura del reactor para obtener la misma calidad del producto. Al disminuir la velocidad espacial y manteniendo las demás variables constantes, se incrementa el grado de hidrotratamiento hasta un cierto límite, debido al aumento del tiempo de residencia en el reactor. Sin embargo, al operar a una velocidad espacial baja se dificulta el control de la temperatura de reacción debido al carácter exotérmico de las reacciones, y se favorece el depósito de carbón.

Al aumentar únicamente la velocidad espacial trae como consecuencia una disminución en el grado de hidrotratamiento y por lo tanto, la intensidad de las reacciones catalíticas, de esta forma el consumo de hidrógeno disminuye.

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

1.3.4. Procesos de regeneración de los catalizadores de hidrotratamiento

El ciclo de regeneración dura tanto cuanto lo permite la actividad del catalizador y cesa cuando la actividad del catalizador ya no es capaz de asegurar la obtención del grado de hidrofinación necesario de la nafta a pesar de que el proceso se desarrolle a la temperatura máxima permisible del proceso.

El objetivo de la regeneración consiste en quemar el coque y el azufre asentados sobre el catalizador durante el proceso de reacción. La cantidad de coque depende de la naturaleza de la materia prima a tratar, el nivel de hidrotratamiento deseado y las condiciones a las cuales se desarrolla.

Al aumento de depósitos contribuyen los siguientes factores:

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

Sobre la aceleración del proceso de formación de coque influye la disminución de la velocidad volumétrica de conducción de la materia prima y el aumento de la tasa de circulación del gas hidrogenado. La regeneración de los catalizadores se realiza ex situ o in situ.

La regeneración in situ se puede realizar empleando una mezcla de aire – vapor (NEFTECHIMPROMEXPORT, 1985) o una mezcla de aire-nitrógeno. (Axens, 2005)

El proyecto que le dio origen al hidrofinador de nafta de la refinería “Camilo Cienfuegos” con un catalizador cobalto - molibdeno propone realizar la regeneración con una mezcla vapor-aire a una presión no mayor de 3 kgf/cm² y una temperatura del lecho del catalizador

de hasta 540 °C para evitar la sublimación del molibdeno (NEFTECHIMPROMEXPORT, 1985). El procedimiento contempla: (1) la preparación de la unidad para la regeneración (disminución de inyector, hidrogenación para la desorción de productos residuales del petróleo, soplado del sistema con gas inerte y vacío, conexión del sistema de regeneración); (2) regeneración (tratamiento del catalizador con vapor, quema del coque hasta 530 °C, calcinación a 530 °C, tratamiento con vapor); (3) restablecimiento del sistema de operación normal.

Axens por su parte plantea: que cuando una de las siguientes situaciones ocurre es tiempo de regenerar el catalizador:

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

Se asume que estas situaciones son el resultado de la deposición de coque. La actividad del catalizador es recuperada mediante la quema del coque por una mezcla de nitrógeno y aire que puede hacerse por una regeneración in - situ o ex - situ después de la descarga del catalizador en una atmósfera inerte. La regeneración in-situ describe el procedimiento “seco” con el uso de nitrógeno y aire. Como regla general, el vapor no debe ser usado para la regeneración de catalizadores de Axens. El vapor puede ser usado para la regeneración de algunos catalizadores específicos. El catalizador de hidrotratamiento promovido HR - 406 no resiste una regeneración con vapor. (Axens, 2005)

1.4. Métodos para evaluar la actividad catalítica

El seguimiento de la unidad tiene como objetivo conocer todo a lo largo de la corrida de la “actividad del catalizador” para las reacciones fundamentales requeridas (HDS, HDN, Craqueo), para todas las especificaciones de los productos a obtener (azufre, nitrógeno, rendimiento, gravedad específica).

Para evaluar la evolución de la actividad del catalizador, chequear que está normal o anticipar eventuales problemas, un seguimiento estrecho de la temperatura promedio del lecho por peso del catalizador (WABT) puede ser realizado. Pero el WABT requerido a un tiempo dado en el reactor no depende solamente de la actividad del catalizador sino también de la calidad de la alimentación (azufre), flujo de alimentación, presión en el reactor, pureza de hidrógeno y severidad de la operación referida al azufre extraído de los productos. Este es el propósito del WABT normalizado, eliminar el impacto de la variación de los productos, excepto la actividad del catalizador, de forma tal que la variación del WABT normalizado con el tiempo está solo dado por la variación de la actividad del catalizador (o desactivación). El WABT normalizado es generalmente calculado a partir de una base de referencia que puede ser el resultado de una prueba de corrida. Por definición la tendencia del WABT normalizado es un estimado de la velocidad de desactivación, usualmente expresado en °C / mes.

Una práctica común durante la operación de las unidades de hidrotratamiento es la de aumentar la temperatura del reactor de manera constante para compensar la desactivación del catalizador y poder producir un producto de calidad constante. Esta política de producción requiere que la unidad opere a un valor WABT diferente durante el tiempo de funcionamiento, que son conocidos como temperatura de comienzo de la corrida (SOR) (WABTsor) y la temperatura final de la corrida (EOR) (WABTeor). Cuando se diseña una planta de hidrotratamiento las simulaciones tienen que llevarse a cabo para al menos dos casos: en condiciones SOR y EOR. Las propiedades de la alimentación, la calidad deseada del producto, y el diseño del reactor son los principales parámetros que definen los valores de WABTsor y WABTeor, así como el aumento de la temperatura durante el funcionamiento, típicamente, $WABTeor - WABTsor = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando WABT alcanza un valor cercano al límite máximo previsto, el catalizador tiene que ser reemplazado.

Los datos necesarios para un seguimiento cercano del comportamiento de la unidad de HDS pueden ser separados en dos tipos (Berg, G. A., et.al, 1973); (Wiley, J.& Sons, 2007):

- Historia de la unidad que concierne solo a la sección de reacción con el objetivo de darle seguimiento a la alimentación, condiciones de operación del reactor, la operación del compresor y para tener un balance total de la unidad.

- Pruebas pequeñas de corridas para una evaluación detallada del catalizador y del comportamiento de la unidad. Por ejemplo un set completo de las condiciones de operación y análisis de la alimentación y los productos, adición de hidrógeno fresco y el gas de reciclo son necesarios para este tipo de seguimiento. La frecuencia de este mini-test es ajustada a un esquema normal, pero al menos uno al mes permitirá un seguimiento exacto.

1.4.1. Método pseudo-cinético

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

La ecuación básica de este método se muestra a continuación:

$$dS / dt = - K * [S]^n * [ppH_2]^m$$

$$\text{Con } K = K_0 * e^{-E_a / RT}$$

Dónde:

S: Contenido de azufre.

t: Tiempo.

ppH₂: Presión parcial de hidrógeno.

E_a: Energía de activación.

R: Constante de los gases.

K₀: Actividad del catalizador

T: Temperatura

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

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

1.4.2. Método correlativo

El método es un modelo correlativo el cual está basado en experiencias de plantas piloto. Este método es realmente exacto y permite un seguimiento cercano de la actividad del catalizador.

Las correlaciones son desarrolladas con una alimentación particular, por ejemplo, nafta de destilación directa en un catalizador particular en experiencias en plantas piloto del Instituto del Petróleo Francés (IFP).

Estas correlaciones son basadas en más parámetros que el modelo pseudo - cinético y por tanto permite una evaluación más exacta y exhaustiva de la actividad del catalizador, actividad que es determinante saber para definir el cambio o regeneración del catalizador, o cuál es el tiempo de vida estimado en las nuevas condiciones de operación. Este tipo de evaluación la realiza la firma suministradora del catalizador, en esta caso Axens - HR Series. (Axens, 2007).

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

$HDS = f(LHSV, GO - Conv, ppH_2)$ versus diferentes WABT.

$HDS = f(WABT)$ versus diferentes LHSV, TMP, GO - Conv, ppH_2 .

Este set de curvas obtenidos se dibujan a partir de los modelos de correlación que han sido especialmente dedicados a un caso particular y no puede ser usado en otros casos.

Esos métodos referidos son los recomendados por el suministrador del catalizador, los cuales son objeto de estudio de la presente investigación. (Axens, 2007); (Wiley, J & Sons, 2007)

1.4.3. Método propuesto por(Pujado, David S, Jones J. & Peter R., 2006)

El rendimiento del catalizador se mide por varios criterios que se muestran a continuación, que son más o menos auto - explicativos:

- La actividad inicial, es medida por la temperatura requerida para obtener el producto deseado al inicio de la corrida. Durante el ciclo, la actividad del catalizador se puede calcular como:

$$D_s = D_s^0 * e^{AT}$$

Dónde:

D_s = Actividad de desulfuración

D_s^0 = Actividad de desulfuración inicial

A = Tasa, rango, de desactivación ($^{\circ}F/bpp$)

T = Vida del catalizador (bpp)

La unidad a la que se refiere es barriles de carga por libra de catalizador (bpp). Es una medida de la vida del catalizador, manifestándose como la cantidad de alimentación que ha procesado.

- La estabilidad, que es medida por la tasa de aumento de la temperatura requerida para mantener la calidad del producto.
- La calidad del producto, que es medida de la capacidad del catalizador para producir productos con las especificaciones de uso deseadas, tales como punto de fluidez, punto de humo, o el número de octano.

1.5. Selección del método de evaluación. Aspectos básicos del método Delphi

El método Delphi se encuentra dentro de la familia de métodos subjetivos. Es especialmente útil cuando no se pueden satisfacer los requerimientos de acumulación de información que exigen los métodos comprendidos en las otras familias de técnicas, pero sin embargo se cuenta con un conjunto de personas - "expertos" - que pueden ofrecer visiones prospectivas razonablemente sólidas sobre los asuntos que desean estudiarse.

El origen nominal del método Delphi data del Oráculo de Delphos, una suerte de "institución" con supuestos poderes extraordinarios ubicada la Antigua Grecia, que oficiaba como proveedor de imágenes sobre el destino de las personas. Sin embargo, el método

adquirió sus principales características actuales a partir de los aportes llevados a cabo por la Rand Corporation en Estados Unidos durante la década de los 60'.

En pocas palabras, un pronóstico Delphi consiste en someter a un grupo de expertos o especialistas al llenado sucesivo de dos o más formularios destinados a recolectar sus opiniones y visiones sobre el futuro del tema en cuestión. Cada instancia de llenado del formulario se denomina ronda. Uno de los objetivos básicos de un Delphi consiste en el logro de pronósticos que sean el producto de consenso lo más sólido posible. La vía para alcanzar este consenso supone que, en las rondas posteriores a la primera, cada experto que ha realizado pronósticos que se desvían en algún grado de los pronósticos más consensuados, tenga la posibilidad de modificar su respuesta. Para ello se le presentan los resultados de la pregunta específica en que ha existido tal desviación, y se le propone que la reconsidere si encuentra argumentos razonables para ello. De lo contrario, debe ratificar su respuesta anterior.

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

CONCLUSIONES PARCIALES

1. La actividad de un catalizador se puede expresar como:
 - Conversión: moles de reactivo transformado por mol de reactivo a la entrada.
 - Velocidad de reacción: moles de producto obtenido por volumen de catalizador obtenido y tiempo.
 - Es una medida de la velocidad de la reacción en relación al catalizador utilizado.
2. Durante el ciclo de operación, la actividad del catalizador se puede calcular según diferentes métodos planteados por diversos autores, aunque se enfatiza más en el método correlativo.
3. La utilización del método Delphicon la participación de los "expertos", puede ofrecer criterios razonables y sólidos sobre la selección de la metodología a aplicar.

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II: DISEÑO METODOLÓGICO

2.1. Caracterización de la unidad de hidrofinación de nafta de la refinería “Camilo Cienfuegos”

La unidad de hidrofinación de nafta tiene como objetivo fundamental la refinación preliminar con hidrógeno de la materia prima para eliminar los compuestos nitrosos y sulfurosos en presencia del catalizador de Co - Mo soportado en Al_2O_3 . Este objetivo se lleva a cabo en el reactor R-201 como equipo principal de la unidad. Posteriormente esa materia prima (nafta) es estabilizada en la torre estabilizadora T-201, para luego ser enviada a la unidad de reformación catalítica como su materia prima, ya hidrofinada y estabilizada.

El presente estudio se centrará en el reactor R-201, pues el problema científico identificado está relacionado con la actividad o desactivación del catalizador bimetálico usado en dicho reactor para lograr las reacciones deseadas.

2.1.1. Descripción del reactor de hidrofinación R-201

El reactor (R-201) es un reactor vertical cilíndrico con alimentación axial, de diámetro 2200 mm, altura de cama catalítica de 6800 mm y de volumen de catalizador de 25.5 m^3 , presión de operación máxima de diseño: 48 kgf/cm^2 , temperatura del medio de operación: 400°C . Fluido de trabajo: 85 % vol., sulfuro de hidrógeno hasta 0.3 % vol., cloruro de hidrógeno (HCl): 2 mg por cada unidad de humedad, fracciones de hidrocarburos hasta densidad de $0.75 \text{ a } d_{20}^4$.

El reactor fue cargado (carga densa) en marzo del 2008 con catalizador HR-406 de la siguiente forma (Anexo 1. Figura 2.1):

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

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

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

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

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

- ❖ Las condiciones de operación de la unidad de hidrofinación (Anexo 2. Tabla 2.1)

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

- ❖ El comportamiento esperado por diseño del catalizador HR-406

(Anexo 3. Tabla 2.2) Tomado de (Axens, 2007)

2.1.2. Descripción del proceso tecnológico de la unidad de hidrofinación de nafta

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

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

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

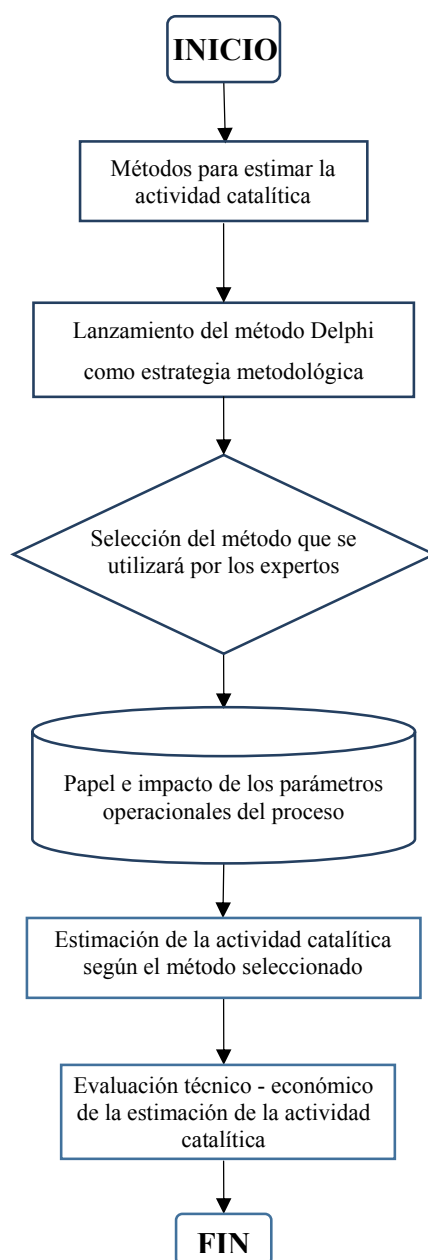
producto pasa del intercambiador al horno F-201 donde alcanza la temperatura de reacción (266 – 330) °C y presión de 35 kgf / cm², para dirigirse, posteriormente al reactor R-201.

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

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

La fracción (70 – 180)°C estable (nafta hidrofinada estable) sale por la carcasa a 145 °C y una presión 12 kgf / cm² y descargada al bloque de reacción de reformación. Antes de la succión de las bombas, la misma pasa a través de los filtros de productos hidrogenados (1,2-V-204), con la finalidad de eliminar posibles impurezas hacia el bloque de reacción de reformación (NEFTECHIMPROMEXPORT, 1985). Un diagrama del flujo tecnológico de la unidad de hidrofinación se muestra en la Anexo 4. Figura 2.2

2.2. Propuesta de metodología para la investigación



2.2.1. Métodos para determinar la actividad catalítica

Dado que es difícil controlar y predecir cómo la actividad decae con el tiempo, la desactivación del catalizador es el principal cuello de botella de la aplicación de herramientas basadas en modelos o métodos utilizados para el diseño, control y seguimiento del proceso.

Las mediciones de laboratorio se pueden utilizar para continuamente reestimar los parámetros cinéticos. Por lo que las muestras de laboratorio se toman generalmente una o dos veces al día.

Cuando se necesita información frecuente se puede obtener por analizadores en línea. Sin embargo, la fiabilidad de estas mediciones no es tan buena como las pruebas de laboratorio. Los valores de laboratorio y técnicas de conciliación de datos se pueden utilizar para validar correctamente las mediciones en línea. Un modelo detallado del proceso y el sistema de reacción debe ser aplicado para la identificación de estos parámetros cinéticos.

➤ Método pseudo - cinético

La ecuación básica de este método:

$$dS / dt = - K * [S]^n * [ppH_2]^m$$

$$\text{Con } K = K_0 * e^{-E_a / RT}$$

Dónde:

S: Contenido de azufre.

t: Tiempo.

ppH₂: Presión parcial de hidrógeno.

E_a: Energía de activación.

R: Constante de los gases.

K₀: Actividad del catalizador

T: Temperatura

➤ Método correlativo

HDS = f (LHSV, GO - Conv, ppH₂) versus diferentes WABT

HDS = f (WABT) versus diferentes LHSV, TMP, GO - Conv, ppH₂

Este set de curvas obtenidos se dibujan a partir de los modelos de correlación que han sido especialmente dedicados a un caso particular y no puede ser usado en otros casos.

➤ Método propuesto por(Pujadó, David S. J. Jones y Peter R., 2006)

La actividad del catalizador se puede calcular:

$$D_s = D_s^0 * e^{AT}$$

Dónde:

D_s : Actividad de desulfuración

D_s^0 : Actividad de desulfuración inicial

A: Tasa, rango, de desactivación

T: Vida del catalizador

➤ ¿Cuáles se realizan en la refinería “Camilo Cienfuegos”?

En el control operacional diario de la unidad de hidrofinación, tanto del bloque de reacción como del bloque de estabilización, está implementado el Sistema de Control Distribuido (DCS), donde se controlan una gran cantidad de datos. Este tributa toda la información de las variables operacionales puntuales o acumuladas al *Software Exaquantum*, que sirven de base para el análisis del funcionamiento de la unidad. Pero no se ha llevado a cabo un cálculo analítico detallado que indique la actividad o desactivación del catalizador. Se realiza un chequeo diario del régimen tecnológico de la unidad, controlando los siguientes parámetros:

I. Balance de Masa

$$\frac{\left(\frac{\text{Kg}}{\text{h}}\right) \text{ Productos}}{\left(\frac{\text{Kg}}{\text{h}}\right) \text{ Alimentación}} * 100\%$$

II. Velocidad Espacial (h^{-1})

$$\text{LHSV} = \frac{\text{Volumen de la carga por hora}}{\text{Volumen de catalizador}}$$

III. Relación Hidrógeno/ Hidrocarburo

$$\frac{\left(\text{Nm}^3/\text{h} \right) \text{ de gas de hidrógeno de reciclo}}{\left(\text{m}^3/\text{h} \right) \text{ de carga de nafta}}$$

IV. Consumo de Hidrógeno

$$\frac{\left(\text{Nm}^3/\text{h} \text{ de H}_2 \text{ de reciclo} \right) - \left(\text{Nm}^3/\text{h} \text{ H}_2 \text{ fresco} \right)}{\left(\text{m}^3/\text{h} \right) \text{ de carga de nafta}}$$

V. Carga acumulada

$$\sum \text{Cargas}$$

VI. Vida del Catalizador

$$\frac{\text{Carga acumulada (m}^3\text{)}}{(\text{kg}) \text{ de Catalizador}}$$

VII. Contaminación por metales

$$\frac{\% \text{ peso metales en la carga} * \text{kg carga} * 10^{-2}}{\text{kg de Catalizador}}$$

VIII. Hidrodesulfuración

$$\text{HDS} = \frac{S_e - S_z}{S_e} * 100\%$$

2.2.2. Lanzamiento del método Delphi como estrategia metodológica

➤ Aplicación de método Delphi

El éxito del método Delphi dependerá del número de rondas y el tipo de retroalimentación. Al no ser imprescindible la presencia física de los expertos, se eliminan los problemas derivados de la distancia y las complejidades de organizar reuniones presenciales, y se garantiza la confidencialidad, reduciendo las posibles influencias entre los miembros.

Además, la fluidez del intercambio de información enriquece las conclusiones definitivas.(Eneko Astigarraga, s. f.; Margarita Varela-Ruiz, 2012)

FASES:

I. Definición del problema a analizar:

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

II. Selección de los expertos:

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

Con los criterios antes señalados se procede a la selección de los expertos por el Delhi según la siguiente expresión:

$$n = \frac{p(1-p) \cdot k}{i^2} \quad (Ec.2.1)$$

Donde:

n – Cantidad o número de expertos.

p – Proporción de error que se comete al hacer estimaciones del problema con la cantidad de expertos. En este caso **p = 0.05**

i – Nivel de precisión alcanzado, se recomienda entre 0.12 y 0.5. Para este estudio se tomará el valor 0.15

k – Constante que depende del nivel de significación estadística $(1 - \alpha)$, que se obtiene a través de la tabla que se muestra a continuación, en este caso se trabaja con 3.84

Tabla 2.3 Coeficientes de significación estadística. **Fuente:** (González, 2014)

$1 - \alpha$	k
99	6.65
95	3.84
90	2.67

Tomando como base para el cálculo un error del 5%, para un nivel de confianza del 95% y el valor de i es igual a 0.15, se calcula el número de expertos, sustituyendo en (Ec.2.1) se obtiene:

$$n = \frac{0.05 (1 - 0.05) * 3.84}{0.15^2} = 8.11$$

Como $n = 8.11$, se requieren de 9 expertos para realizar el primer análisis con un 5% de error en la estimación.

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

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

Donde:

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

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

Tabla 2.4 Coeficientes de competencia de los candidatos

Candidatos	K_c	K_a	$K_{competencia}$
9	8,56	0,8	9,36

Resulta válido destacar que:

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

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

❖ Relación de Expertos (Anexo 5. Tabla 2.5)

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

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

❖ Cuestionario 1 (Anexo 6. Tabla 2.6)

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

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

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

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

Según su criterio, evalúe del 1 al 3, el método más idóneo a aplicar:

❖ Cuestionario 2 (Anexo 7. Tabla 2.7)

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

Luego de culminadas las rondas y recogidos los cuestionarios, se analizan los resultados mostrándose (Anexo 8. Tabla 2.8) un resumen de los resultados de las encuestas. Sumando la puntuación que asignaron los expertos a cada método y dándole un orden de prioridad, se obtiene que el Método Correlativo es el seleccionado por los expertos.

2.2.3. Papel e impacto de los parámetros operacionales del proceso

➤ Temperatura (WABT)

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

La cinética de las reacciones de hidrotratamiento en las camas de catalizador es mejorada por un aumento de la temperatura.

Pero la temperatura también es el principal factor que influye en la formación de coque y por lo tanto en la estabilidad del catalizador. Las altas temperaturas favorecen la acumulación de coque; incluso en algunas circunstancias puede suceder que la temperatura sea suficiente para alcanzar la limitación termodinámica de las reacciones de

hidrogenación, que también tiende a favorecer la alta formación de coque.

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

➤ **Flujo de Alimentación (LHSV)**

El tiempo de residencia de la alimentación dentro del reactor es obviamente un parámetro clave de la cinética del HDT. Para representar este tiempo de residencia, en realidad su inversa, la Velocidad Espacial (LHSV) se define:

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

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

Si se aumenta la Velocidad Espacial, manteniendo la misma velocidad de HDT, por ejemplo la misma HDS y por lo tanto el mismo contenido de azufre en el producto, la temperatura del catalizador se debe aumentar para compensar la disminución en el tiempo de residencia.

➤ **Flujo de Gas de Reposición**

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

➤ **Flujo de Gas de Reciclo**

En una unidad de HDT es necesario el reciclaje del gas que contiene hidrógeno de forma

continúa en la sección de reacción, prácticamente el gas desde el tambor separador se envía de nuevo al tren de precalentamiento de la alimentación por un compresor de reciclado. El flujo de gas de reciclo debe ser considerado y se ajusta con respecto al flujo de alimentación de hidrocarburos. La pureza de hidrógeno se define como la relación H_2 / HC que es la relación de flujo puro de hidrógeno en el gas de reciclo ($Nm^3 / hora$) para un flujo de alimentación (m^3 / h), en la primera entrada del reactor.

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

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

1. Para asegurar un suministro de hidrógeno suficiente en toda la cama del catalizador, con el fin de que las reacciones químicas deseables no estén limitadas localmente por la falta de H_2 .
2. Para asegurar una concentración lo suficientemente alta de hidrógeno para promover las reacciones de HDT deseadas. Como cuestión de hecho, la termodinámica y la cinética de estas reacciones están fuertemente favorecidos por una alta concentración de hidrógeno en combinación con una alta presión.
3. Para inhibir o mitigar las reacciones no deseadas de coquización, por dos mecanismos: la alta concentración de hidrógeno actúa en contra de la termodinámica y cinética de las reacciones de coquización; además, el flujo de gas de reciclado contribuye a la extracción de los materiales condensables pesados que se adsorben en el catalizador como precursores de coque; y posteriormente para maximizar la estabilidad del catalizador y la duración del ciclo y contribuir a una buena distribución de gas / líquido en los lechos de catalizador para un uso óptimo del catalizador.

La relación H_2 / HC depende del flujo de gas de reciclo y el contenido de (pureza) de hidrógeno. El paso del gas de reciclaje se define básicamente en el diseño de las características del compresor de gas de reciclo que normalmente se ejecutan a plena capacidad. Se compone esencialmente de H_2 , metano y etano, H_2S y pequeñas fracciones de

GLP; su composición exacta depende de la temperatura y la presión del separador. Estos gases se forman en el reactor por hidrogenólisis o reacciones de craqueo, y también arrastrados por el gas de reposición. Esta es la razón por la que la pureza de gas de reciclaje está fuertemente correlacionada con la composición del gas de reposición.

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

➤ **Presión Parcial de Hidrógeno**

La presión del reactor juega un papel clave en el proceso de HDT para promover las reacciones químicas deseadas y evitar los efectos adversos. En realidad, el factor relevante en la termodinámica y la cinética de las reacciones, es la presión parcial de hidrógeno en el reactor, que resulta de la presión total (P_{total}) y la concentración de hidrógeno (X_{H_2}) en la fase gaseosa en el reactor:

$$\text{Presión parcial de } H_2 = P_{\text{total}} * X_{H_2}$$

Una presión parcial de H_2 alta acelera las reacciones de HDT deseables y favorece termodinámicamente las reacciones de hidrogenación de los ciclos aromáticos en las moléculas, que es un camino necesario en algunos mecanismos de reacción.

Además, una alta presión parcial de H_2 inhibe los mecanismos de formación de coque y por lo tanto favorece fuertemente la estabilidad del catalizador y la duración del ciclo.

Por estas razones, para maximizar la presión parcial de H_2 una unidad de HDT funciona normalmente a la presión máxima permitida por el diseño del equipo. La presión parcial de H_2 también se maximiza mediante el aumento de la relación H_2 / HC , con un incremento de esta relación aumenta la concentración de H_2 en el reactor.

➤ **Calidad e Impurezas de la Alimentación**

La calidad de la alimentación es un factor que puede influir en gran medida en el rendimiento de una unidad de HDT. En fase de diseño las condiciones de funcionamiento de una unidad, la presión, rango de temperatura, flujo de gas de reciclaje y la pureza, flujo de alimentación, se establecen sobre la base de un caso de alimentación de diseño, y finalmente, teniendo en cuenta algunos casos de flexibilidad. Pero durante su vida la unidad

puede tratar muchos tipos de alimentación, a veces muy diferentes de los casos de diseño y más o menos reactivos a las reacciones de HDT.

Las propiedades principales que deben considerarse son las siguientes:

- Composición de la alimentación
- El contenido de olefinas
- Contenido de Di-olefinas
- Contenido total de azufre
- Contenido total de nitrógeno
- Densidad
- El contenido de aromáticos
- Destilación ASTM

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

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

❖ **Impurezas en la alimentación**

La actividad del catalizador y la estabilidad puede verse afectada, ya sea temporal o permanentemente por los venenos presente en la alimentación. Estas impurezas son principalmente los metales y metaloides, los cuales son atrapados en el catalizador. La absorción se produce preferentemente en las capas superiores de los lechos catalíticos y

progresivamente se extiende hacia abajo. En la parte del catalizador afectada por estos compuestos, su actividad se reduce drásticamente.

2.2.4. Estimación de la actividad catalítica según el método seleccionado

Para la estimación de la actividad catalítica se recopilan datos del programa Exaquantum, luego es necesario calcular valores que nos permitan obtener las curvas correspondientes, las cuales se logran a partir de la programación de un Excel. La aplicación de este método nos permite comprobar la veracidad de la calidad del catalizador y la garantía brindada por el proveedor.

$$\diamond T_{av} = \frac{1}{3}T_e + \frac{2}{3}T_s$$

T_{av}: Temperatura promedio

T_e: Temperatura entrada

T_s: Temperatura salida

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

P_{av}: Presión promedio

P_e: Presión entrada

P_s: Presión salida

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

P_{H2} (bar)

P_{av}: Presión promedio

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

Pureza_{H2} del gas de reciclo: Pureza de H₂ del gas de reciclo (vol. %)

F_{alimentación}: Flujo de alimentación

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

Relación $H_2 - \text{Oíl}$ (Nm^3)

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

$F_{\text{gas de reciclo}}$: Flujo de gas de reciclo (Nm^3/h)

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

$$\diamond F_{\text{gas de reciclo}} (\text{kmol/h}) = \frac{F_{\text{gas de reciclo}}}{22.41441588}$$

Flujo del gas de reciclo (kmol/h)

$F_{\text{gas de reciclo}}$: Flujo de gas de reciclo (Nm^3/h)

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

Flujo del gas de reciclo (t/h)

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

G_E : Gravedad específica

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

$$A = \left(\frac{\sum D_{ASTM_{0\%}}}{3} * \frac{9}{5} + 32 \right)$$

B

$$= e^{\left(-0.94402 - 0.00865 * \left(\left(\frac{\sum D_{ASTM_{0\%}}}{3} * \frac{9}{5} + 32 \right) - 32 \right)^{0.6666667} + 2.9979 * \left(D_{ASTM_{90\%}} - D_{ASTM_{10\%}} * \frac{9}{5} \right)^{0.9999999} \right)}$$

Media aproximada de las temperaturas de ebullición obtenidas a partir de la curva ASTM (MeABP °C)

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

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

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

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

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

$$Z = (G_E)^{4.98808}$$

Alimentado MW (kg/kmol)

G_E: Gravedad específica

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

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

Flujo de alimentación (kmol/h)

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

Alimentado MW: (kg/kmol)

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

SV (kmol/h)/kg cat.

F_{alimentación}: Flujo de alimentación

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

Cantidad de catalizador: Cantidad de catalizador

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

K_{HDS}: K de hidrodesulfuración

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

S_e: Azufre entrada (wt ppm)

S_s: Azufre salida (wt ppm)

P_{H2}: (bar)

$$\diamond K_{standard} = \frac{K_{HDS}}{e^{\left[\frac{18000}{593} \cdot \left(\frac{1}{T_{av}+273} - \frac{1}{T_{norm}+273} \right) \right]}}$$

K_{standard}: K estándar para proceso

K_{HDS}: K de hidrodesulfuración

T_{av}: Temperatura promedio

$$\diamond K_{norm} = K_{HDS} * \left(\frac{P_{H2\ norm}}{P_{H2}} \right)^{P_{corr}} * e^{\left[\frac{E_a}{1.987} \cdot \left(\frac{1}{T_{av}+273} - \frac{1}{T_{norm}+273} \right) \right]}$$

K_{NORM}: K normalizada para el proceso

K_{HDS}: K de hidrodesulfuración

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

T_{norm}: Temperatura normalizada = 273

P_{H2norm}: Presión de hidrógeno= 15.2 bar

P_{H2}: Presión de hidrógeno

P_{corr}: Presión de corrida =0.68

T_{av}: Temperatura promedio

$$\diamond RA = \frac{K_{norm}}{0.043804}$$

RA: Actividad relativa

K_{norm}: K normalizada

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

$$\diamond \text{WABT}_{\text{Normalizada}} = \frac{1}{\left(\frac{1}{(273+T_{\text{norm}})}\right) - \frac{1.987}{E_a} \cdot \ln\left(\frac{0.043804}{K_{\text{norm}}}\right)} - 273$$

WABT_{Normalizada} (°C)

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

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

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

K_{norm}: K Normalizada

$$\diamond \Delta P = P_e - P_s$$

ΔP (bar)

P_e: Presión de entrada (kg/cm³)

P_s: Presión de salida (kg/cm³)

$$\diamond \text{TMP} = \frac{(T_{\text{do}} + 2 \cdot T_{\text{so}} + S \cdot T_{\text{so}})}{5}$$

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

$$\diamond \text{HDS} = \frac{S_e - S_s}{S_e} * 100\%$$

HDS: Hidrodesulfuración

S_e: Azufre entrada (wt ppm)

S_s: Azufre salida (wt ppm)

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

LHSV: Velocidad espacial

F_{alimentación}: Flujo de alimentación (m³/h)

V_{catalizador}: Volumen de catalizador (m³)

Luego de obtenidos estos valores es posible estimar la actividad catalítica a través de gráficos, los cuales serán mostrados y analizados en el **Capítulo 3**.

2.2.5. Evaluación técnico - económico de la estimación de la actividad catalítica

El tiempo de vida del catalizador es un aspecto importante en el diseño de las tecnologías químicas, porque el costo del catalizador representa un 0,22% del costo de los productos petroquímicos (Bárbara Farsang, Sándor Németh, János Abonyi, 2014). La rápida desactivación catalítica causa pérdidas económicas y de tiempo para la producción, debido a la interrupción de la operación del proceso. En el diseño, operación y control, debe tenerse en cuenta que el tiempo de vida del catalizador puede ser afectado por los siguientes factores:

- Envenenamiento: Contaminantes en la alimentación del reactor.
- Ensuciamiento: Degradación térmica (sinterización, evaporación, volatilización), la lixiviación por la mezcla de la reacción.
- Coquización (formación de depósitos): la cobertura de la superficie por coque o por carbono de reacciones no deseadas de reactivos de hidrocarburos, productos intermedios y productos.
- Daños mecánicos.

La pérdida de actividad del catalizador puede ser caracterizada con ecuaciones empíricas dependientes del tiempo. Por lo general, este método requiere de mucho tiempo ya que numerosas mediciones se deben realizar para conseguir la relación fiable entre la actividad del catalizador, las concentraciones y las condiciones de funcionamiento.

El método Pseudo - Cinético necesita la cinética de las reacciones catalíticas y de desactivación, los procesos de difusión en los poros y el modelaje del reactor.

La Velocidad de desactivación (da/dt) es seguida por el flujo de masa de los componentes principales. Balances diferenciales están configurados describiendo el cambio de masa de los reactivos en el flujo de convección dentro de un pequeño elemento de volumen en el reactor y el cambio de masa de reactivo en el pellet mediante la reacción catalítica y la difusión de los poros. La integración simultánea de los respectivos balances de masa que incluyen balances de calor, conducen a perfiles de concentración a lo largo del reactor y a una toma de concentraciones de la corriente.

Aunque este enfoque da resultados precisos la aplicación industrial está limitada debido al alto coste de los equipos de medición requeridos.

Para algunos procesos, métodos específicos están disponibles para estimar la desactivación del catalizador, por ejemplo, el correlativo, con tal estimación se sabrá cuando regenerar el catalizador o programar la compra y carga de este si no admite ser regenerado. Se evitarán paradas de planta y pérdida de tiempo como de producto, pues al detener el proceso de hidrofinación se interrumpe el de reformación y de esta manera se afectará la producción de gasolina para el mercado.

CONCLUSIONES PARCIALES

1. Se realizó la caracterización general de la unidad de hidrofinación de nafta, así como de sus equipos fundamentales. Se presentó la descripción del proceso tecnológico de dicha unidad y en específico del reactor de hidrofinación R-201, quedando establecidos los parámetros operacionales de diseño.
2. Se propone una metodología para la investigación, la cual facilita el desarrollo del trabajo. Mediante el lanzamiento del método Delphi como estrategia metodológica se seleccionaron los expertos, quienes finalmente escogieron el método a utilizar: el Método Correlativo.
3. Se da a conocer el formulario a utilizar que es programado en un Excel para evitar errores y suavizar el trabajo con la cantidad de datos que lo involucran, así como para obtener las curvas resultantes con mayor exactitud y precisión para la estimación de la actividad catalítica. Luego se prosigue a la evaluación técnico – económico la cual arroja los beneficios y necesidad de tal estimación.

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

3.1. Análisis y comportamiento de los resultados

Para el análisis de los resultados se utilizaron datos desde el 6 de septiembre de 2008 hasta el 21 de diciembre de 2014 (Anexo 9. Tabla 3.1) y por diferentes motivos se omitieron algunos (Anexo 10. Tabla 3.2). Con la ayuda de estos datos se pudo trabajar en la investigación obteniendo los resultados siguientes:

3.1.1. Comportamiento del Flujo de alimentación

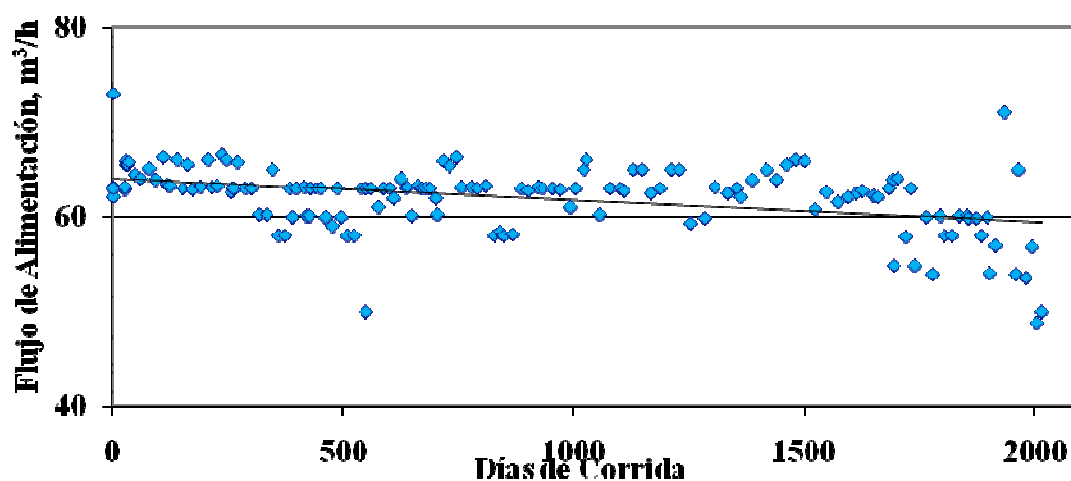


Figura 3.1 Comportamiento del Flujo de alimentación Vs Días de corrida

El comportamiento del flujo de alimentación ha estado a un 85 % del flujo de diseño.

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

En los años 2008, 2009, 2013 y 2014 no se reportaron valores de este componente pero si se tiene en cuenta que el crudo refinado desde 2008 a 2012 cumplió la mezcla pactada de 88 % Mesa y 12 % Merey, se espera que el contenido de olefinas en esos años haya sido semejante a los reportados del 2010 al 2012, con valores muy bajos (< 0.3 % vol.).

Este flujo de alimentación compuesto por hidrocarburos desde C_5 hasta C_9 proveniente de la fracción (70 – 180) °C, se comportó de manera estable atendiendo a los rangos de diseño, obteniéndose un promedio del flujo de alimentación de 62 m³ / h. Los puntos de ebullición de la fracción alimentada tanto inicial como final promediaron (74.9y 177) °C respectivamente, los promedios de la destilación ASTM - D - 86 en correspondencia al 10 % de 92 °C, 50 % de 116 °C y de 90 % de 155.7 °C, de esta forma se cumple con los parámetros de diseño para el proceso. Dicha fracción se comporta en el período analizado con una composición promedio de parafinas de 21.2 %, iso-parafinas de 31 %, aromáticos de 18.4 % y naftenos de 29.3 %. La composición de una nafta típica se puede ver en(Pujadó, David S. J. Jones y Peter R., 2006b, p. 20)

3.1.2. Comportamiento del Flujo del Gas de reciclo

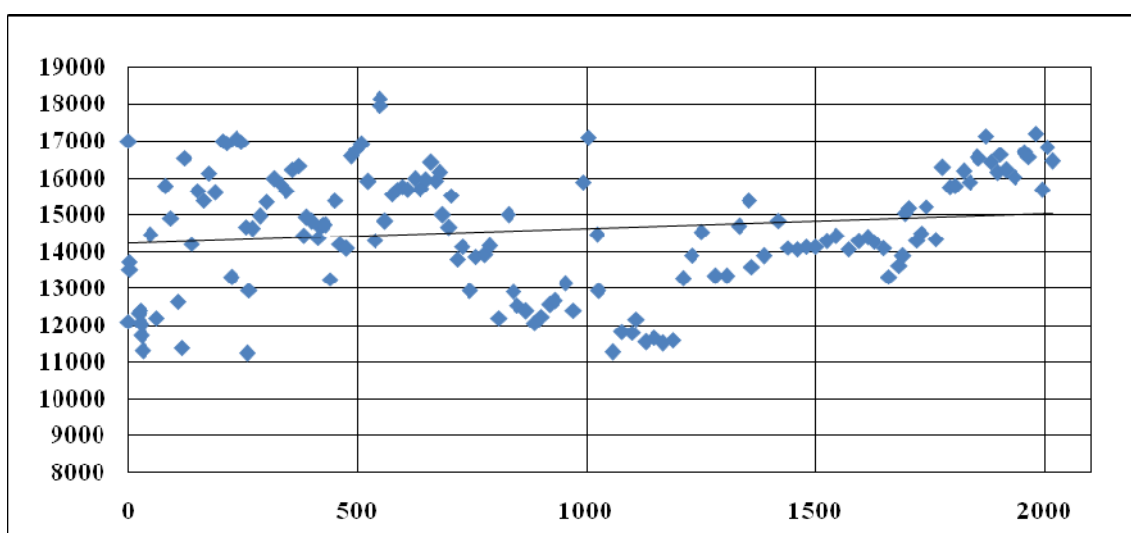


Figura 3.2 Comportamiento del Flujo del Gas de reciclo (Nm³/h) Vs Días de corrida

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

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

3.1.3. Comportamiento de la Relación (H_2 / HC)

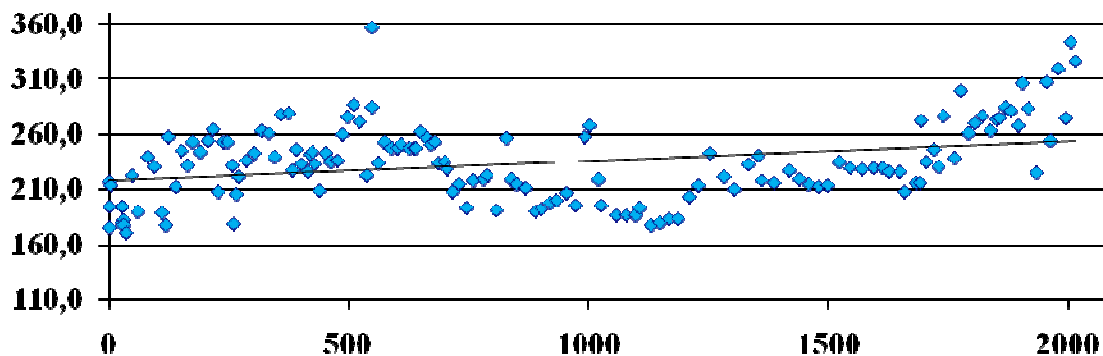


Figura3.3 Comportamiento de la Relación (H_2 / HC) (Nm^3/h) Vs Días de corrida

La relación H_2 / HC se calcula $\frac{\text{Hidrógeno Puro en el Gas de Reciclo}}{\text{Flujo de Alimentación Fresco (m}^3/h\text{)}}$. El promedio en el periodo analizado es de $233.9 \text{ m}^3/h$ y las condiciones de operación señalan que debe ser de $232.9 \text{ m}^3/h$, esto incide en la no formación de mercaptanos por recombinación.

3.1.4. Comportamiento del Azufre a la entrada y salida del reactor Vs Días de corrida

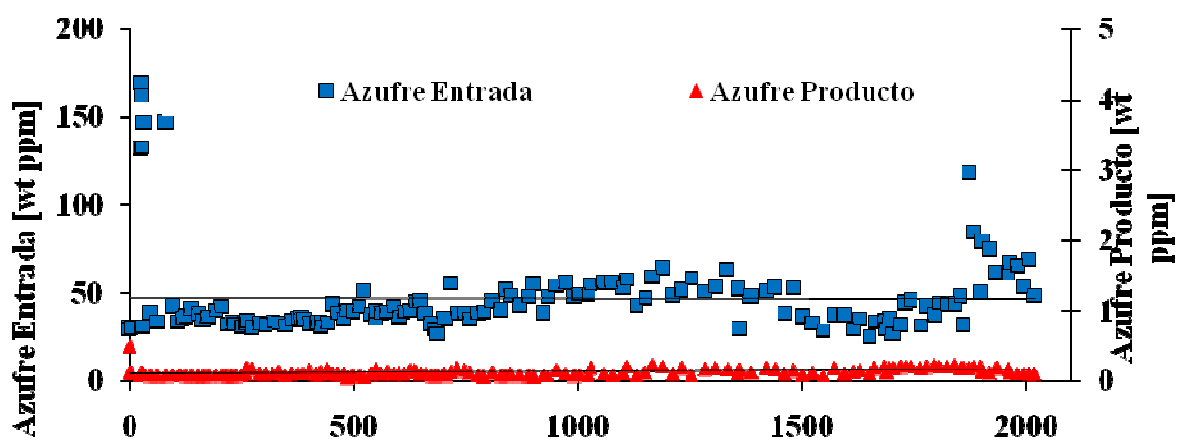


Figura 3.4 Comportamiento del azufre entrada y salida del reactor Vs Días de corrida

La Figura 3.4 nos brinda la serie de datos correspondientes a la entrada y salida del azufre al reactor R-201, con un promedio de (47.02 y 0.13) wt ppm respectivamente, la comparación

de estos datos obtenidos y el comportamiento esperado por diseño del catalizador HR-406 para la eliminación del azufre (0.5 wt ppm), da muestra del cumplimiento de los parámetros requeridos.

La remoción del azufre está directamente relacionada con el $WABT_{\text{Normalizado}}$, siendo lógico que a medida que el catalizador va perdiendo su actividad, aumente a su vez el $WABT_{\text{Normalizado}}$, es decir, que es necesario incrementar la severidad del proceso para obtener un producto con calidad.

3.1.5. Comportamiento de la Temperatura promedio

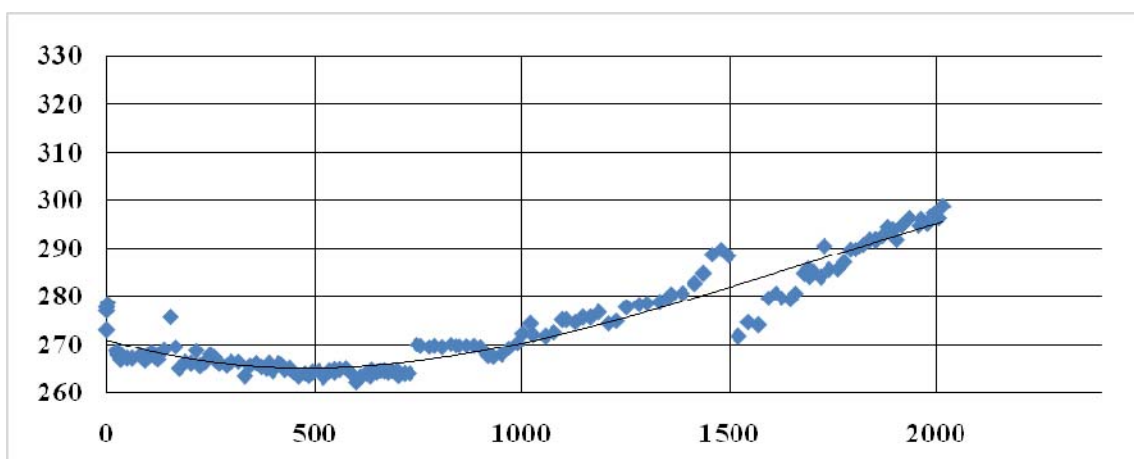


Figura 3.5 Comportamiento de la Temperatura promedio (°C) Vs Días de corrida

El incremento de la temperatura es inevitable, pues se hace necesario para poder darle continuidad al proceso y uso al catalizador, el cual va perdiendo su actividad debido a la deposición de coque, metales e impurezas que contiene la materia prima que se procesa en esta sección.

3.1.6. Comportamiento de la Diferencia de presión

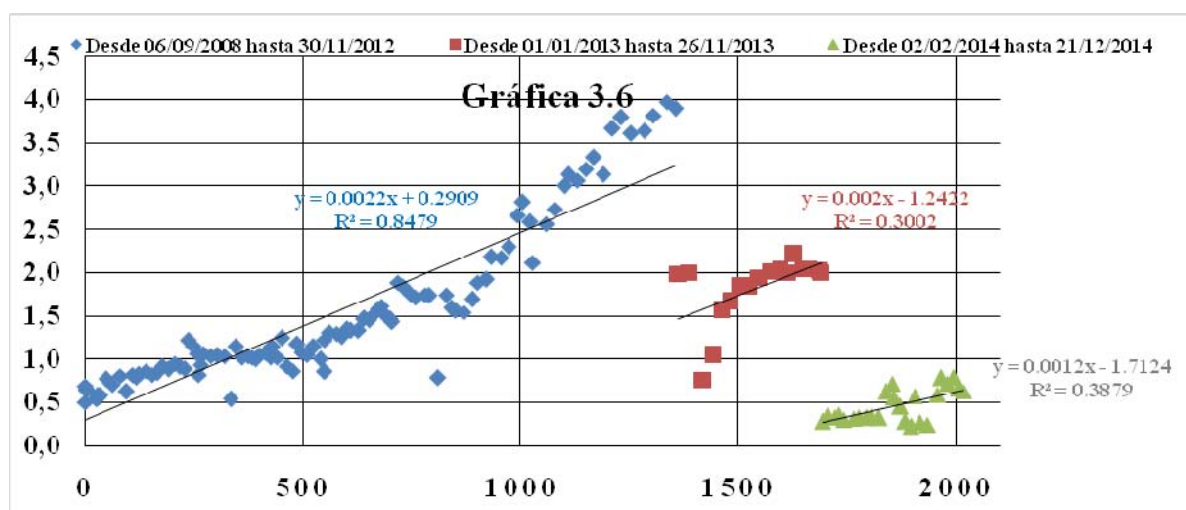


Figura 3.6 Comportamiento de la Diferencia de presión (bar) Vs Días de corrida

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

Analizando la Figura 3.6 antes expuesta se puede apreciar que fue dividida en tres trayectorias, del 06/09/2008 hasta 30/11/2012 donde debido al ascenso de la diferencia de presión que alcanzó un punto máximo de 4.0 bar se llevó a cabo como solución técnica la realización de un skimming o desnatado del reactor en diciembre de 2012 consistiendo en la extracción de (1 a 1.5) m de altura de cama catalítica y su sustitución por catalizador fresco. Luego por el comportamiento que volvió a tomar se le realizó el cribado y la carga por manga al reactor en diciembre de 2013, mejorando el comportamiento de la caída de presión obteniéndose un valor mínimo de 0.2 bar el 23/08/14.

3.1.7. Comportamiento de la Actividad relativa

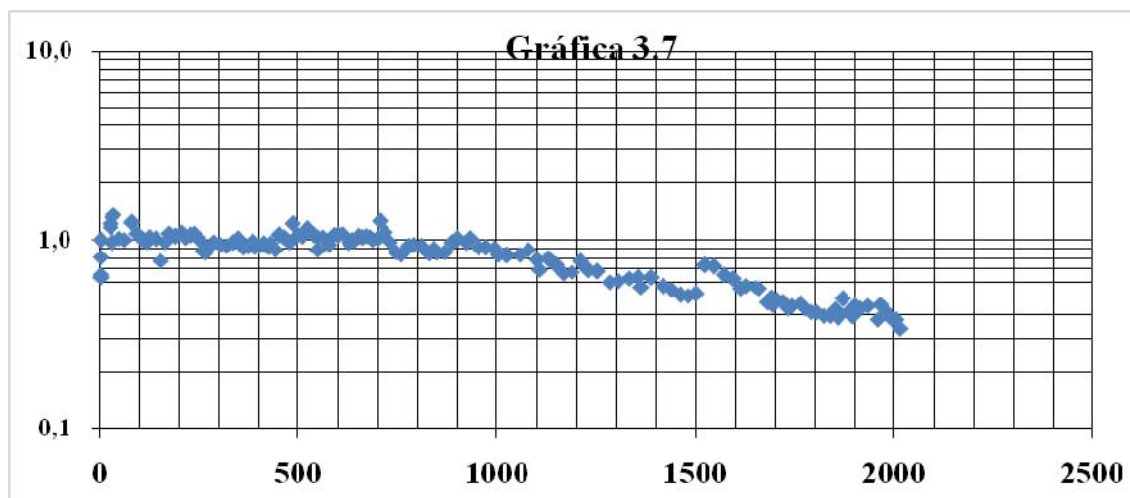


Figura3.7 Comportamiento de la Actividad relativa Vs Días de corrida

En cuanto a la actividad relativa era predecible que descendiera con el paso del tiempo, pues está estrechamente relacionada con la desactivación del catalizador, cuando esto comienza a ocurrir se toman medidas para poder amortiguar la pérdida de la actividad y seguir obteniendo un producto con la calidad requerida. De acuerdo a la literatura estudiada (Bartholomew, J.B & Butt, C.H. 1991); (Kuiling Ding & Yasuhiro Uozumi, 2008) la primera etapa desactivación está dada por la deposición de coque y luego por la deposición de metales en el catalizador.

3.1.8. Comportamiento del WABTNormalizado Vs Días de corrida

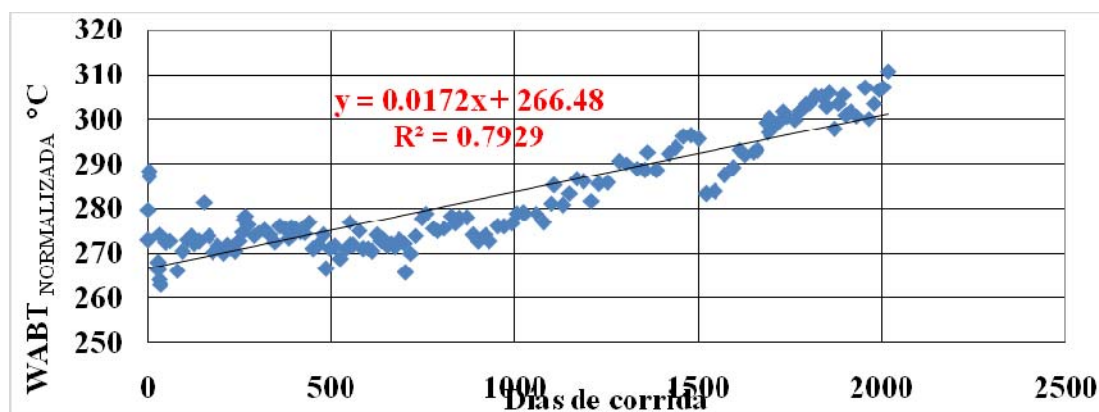


Figura 3.8 Comportamiento del WABTNormalizado Vs Días de corrida

En la Figura 3.8 se muestra el ascenso de la $WABT_{Normalizada}$ desde 263.1°C hasta 310.8°C con respecto a los días de corrida, con una correlación de $R^2 = 0.7929$. Según la ecuación de la recta ($y = 0.0172x + 266.48$) podemos estimar la actividad que tiene el catalizador y predecir el tiempo de vida que le queda, obteniendo que por cada mes que pasa se desactiva el catalizador 0.51°C , este comportamiento se ve afectado por el cumplimiento del parámetro de remoción de azufre que es de 0.5 wt ppm , por lo tanto:

- Tomando que la temperatura actual es de 310.8°C y la desactivación se alcanzará cuando llegue a 331°C , podemos estimar la actividad que le queda al catalizador. Obteniendo que la diferencia de estas temperaturas será de 20.2°C y sabiendo que se pierden 0.51°C/mes , le debe quedar 39.6 meses o 3.3 años de actividad al catalizador.

Tales resultados concuerdan con los presentados por el proveedor (C. Bry y E. Sánchez (Axens), 2015) los que tienen como conclusión que:

- ✓ La unidad es 6.8 años en el ciclo actual
- ✓ La desactivación del catalizador será de 0.5°C
- ✓ Se espera que la actividad del catalizador restante sea > 3 años
- ✓ La desactivación del catalizador es baja, y se espera una longitud del ciclo > 10 años

3.1.9. Comportamiento del % de Hidrodesulfuración versus la TMP; Presión de Hidrógeno y Velocidad espacial

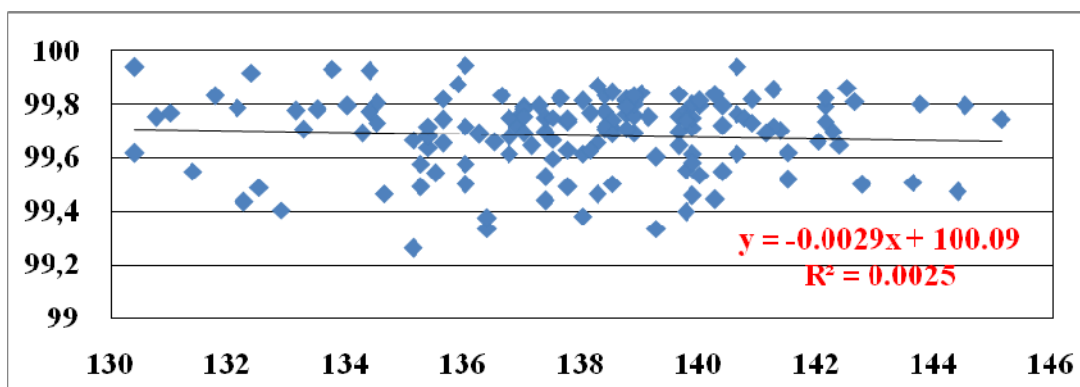


Figura 3.9 Comportamiento del % de Hidrodesulfuración (% HDS) Vs TMP ($^{\circ}\text{C}$)

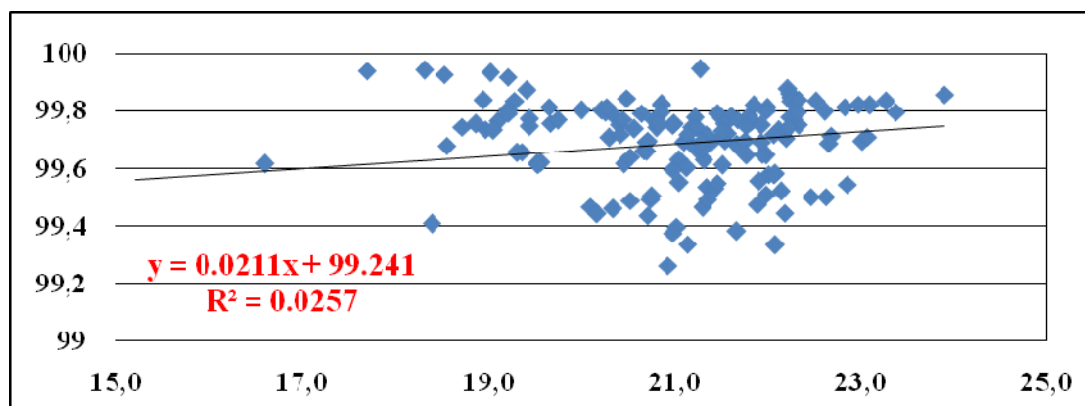


Figura 3.10 Comportamiento del % de Hidrodesulfuración Vs Presión de Hidrógeno (PH2 (bar))

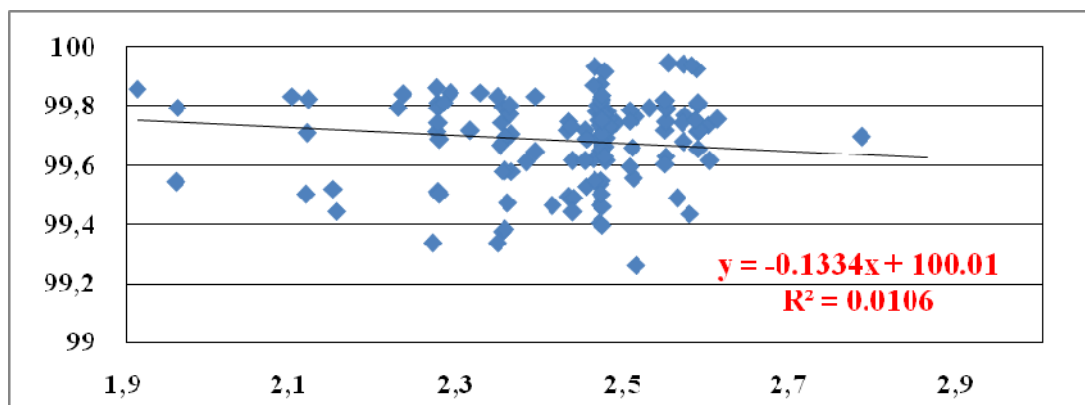


Figura 3.11 Comportamiento del % de Hidrodesulfuración Vs Velocidad espacial (LHSV h^{-1})

En las Figuras anteriores podemos observar el comportamiento que ha tenido la hidrodesulfuración en relación con la temperatura promedio de la curva de destilación de la alimentación (Figura 3.9), la presión de hidrógeno (Figura 3.10) y la velocidad espacial (Figura 3.11), correspondiéndose con los resultados obtenidos de la revisión bibliográfica.

3.2. Evaluación técnico - económico del resultado de la estimación

El costo del catalizador fue de 15.57 USD / kg(Axens Procatalyse Catalysts & Adsorbents Business Unit, 2006). Costo total del catalizador = 398 592 USD.

El ciclo de vida del catalizador es de 10 años y la capacidad de la unidad es de 63 m³ / h, por ello la cantidad de m³ de nafta virgen pesada a hidrofinar durante el ciclo de vida es de: 5 443 200 m³. Por lo que con los resultados obtenidos sabemos que se podrán hidrofinar 5 497 632m³ de nafta virgen, lo que significa que se procesarán 54 432 m³ más de nafta virgen que la programada.

Por lo que el costo del catalizador (USD) / nafta virgen pesada (m³) será de:

$$\text{Costo catalizador/nafta} = \frac{\text{catalizador (USD)}}{\text{nafta (m}^3\text{)}} = \left(\frac{\text{USD}}{\text{m}^3} \right)$$

Para 10 años de vida	Para 10.1 años de vida
0.073 (USD/m ³)	0.072 (USD/m ³)

Este costo se verá afectado, tanto en aumento como en defecto, a medida que se opere correctamente o no, la planta. Por lo que es una inversión inicial que hay que realizar y tratar por todos los medios de cuidar.

Mantener el funcionamiento de la unidad de reformación catalítica depende del catalizador de hidrofinación de nafta y el producto (gasolina) obtenido de este proceso representa el 11% de las ventas de la refinería.

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

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

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. El método Correlativo escogido por los expertos según el método Delphi resultó ser el idóneo para la investigación, pues cumplió con los parámetros de diseño y comportamiento de la unidad de hidrofinación de nafta.
2. La aplicación del método Correlativo propició la obtención de los siguientes resultados:
 - Tiempo de vida del catalizador de hidrofinación, hasta diciembre de 2014, fue de 6.8 años o 2248 días
 - La desactivación o pérdida de la actividad de dicho catalizador es de 0.51°C/mes
 - Al catalizador se le estima 3.3 años de vida útil. Esta estimación responde la interrogante de investigación y valida la hipótesis planteada.
3. Estos resultados pudieron ser comparados con estudios realizados por especialistas de la compañía Axens, lo cual valida la correcta selección del método Correlativo. Con esto se pudo predecir el ciclo de vida remanente del catalizador o generar algunas propuestas de mejora en la operación diaria como cambiar la relación H₂ / HC, ajustes de temperatura y la calidad de la alimentación.
4. De acuerdo a la vida útil estimada del catalizador, se procesarán 54 432 m³ más de nafta virgen que la programada, lo que representa un costo del catalizador de 0.072USD/m³ por nafta virgen procesada, menor en 0.001USD/m³ al inicial esperado.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

1. Incluir en el control del proceso de la unidad de hidrotratamiento de nafta la aplicación del método correlativo para determinar la actividad catalítica, para un período de tiempo predeterminado.
2. Se recomienda evaluar la posibilidad de generalizar este método para su implementación en la hidrofinadora de diésel.
3. Se recomienda la aplicación sistemática de la metodología de evaluación para el seguimiento de la actividad del catalizador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografía

- Albert F. Froment. (1997). Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions. *ELSEVIER, Vol. 106*(Proceedings of the 1st International Symposium/6th European Workshop.). Recuperado a partir de <http://books.google.com.cu/books?id=hNmMXXXmnFAC>
- Ancheyta, Jorge; Speight, James G. (2007). *Hydroprocessing of heavy oils and residua*. EE.UU.
- Ancheyta, M. J. Macias and J. (2004). Simulation of an isothermal hydrodesulfurization small reactor with different catalyst particle shapes, 98, 243-250.
- Antos, Abdullah M. Aitani y George J. (2004). *Catalytic Naphtha Reforming* (Second Edition.). New York: Marcel Dekker.
- Axens. (2005). *Guía para la regeneración in situ del catalizador HR - 406. Guía para la Operación Estándar*.
- Axens. (2007). *Catalyst Handbook for destillates Hydrotreatment. HR Series*. París: Instituto Francés del Petróleo.
- Bárbara Farsang, Sándor Németh, János Abonyi. (2014, enero 31). Online Monitoring of Catalyst Deactivation Based on Data Reconciliation and Flowsheeting Simulator. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 145-150.
- Beltramone, A., y otros. (2008). *Inhibition of the Hydrogenation and Hydrodesulfurization Reactions by Nitrogen Compounds over NiMo/Al₂O₃*. (Springer Netherlands.). Netherlands.
- Berg, G. A., y otros. (1973). *Evaluation of catalyst activity for hydrotreating and hydrocracking*. Berg, G. A., y otros (Springer Science & Business Media., Vol. vol.

- 9). New York. Recuperado a partir de <http://dx.doi.org/10.1007/BF00724934>
- Bilbao, I. S., J. Ereña, T. A. Aguayo, J. M. Arandes, J. (2006). *Regeneration of CrO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst in the Direct Synthesis of Dimethyl Ether*.
- Bond, Geoffrey C. (2005). *Chemisorption and Reactions of Hydrogen*. (M. V. Twigg y M. S. Spencer.).
- Carberry, J. J. (1976). *Chemical and Catalytic Reaction Engineering* (McGraw-Hill.).
- C. Bry y E. Sánchez (Axens). (2015, marzo). *Cuven Petrol NHT Axens Catalyst HR 406 Monitoring Review*. Presentado en Cuven Petrol NHT Axens Catalyst HR 406 Monitoring Review, Instituto Francés del Petróleo.
- Considine, D. M. (2008). *Tecnología del Petróleo. Tomo II*. México: Publicaciones Marcombo S. A.
- Eneko Astigarraga. (2011). *Método Delphi*. Universidad de Deusto, España.
- Henao, Luis Fernando Cortes. (2003). *Procesos Químicos*. Bogotá.
- Hougen, O. A. Watson, K. M. 972, USA. (1972). *Chemical Process Principles* (John Wiley and Sons.). New York, EE. UU.
- Ing. José Antonio López Tovar. (2007, noviembre). *Hidrotratamiento (Hdt) De Gasóleo De Vacío (Vgo) Utilizando Catalizadores Ni-Mo, Co-Mo Soportados, Preparados Mediante Intercambio Iónico Y Adsorción*. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Leprince, Pierre. (2001). *Procesos de Conversión. Tomo 3*. (Ediciones Tecnip.). París: Instituto Francés del Petróleo.
- Linstone, H. A. Y Turoff, M. (1975). *The Delphi Method, Techniques and Applications*. (Addison-Wesley Publishing Company., pp. 278 - 280). Massachusetts, EE.UU.

Referencias Bibliográficas

- Margarita Varela-Ruiz. (2012, enero 12). Metodología De Investigación En Educación Médica. *ELSAVIER*. Recuperado a partir de <http://www.elsevier.com.mx>
- Marinkovic-Neduein, R., Kis, E. y Djuric, M. (1997). *Deactivation Studies on NiO-MoO₃/Al₂O₃ and CoO-MoO₃/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst*.
- Mirian Paredes del Sol (último). (2009). *Hidrofinación y Reformación de Petróleo*. Cienfuegos. Cienfuegos.
- Mohamed A. Fahim, Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani. (2003). *Fundamentals of Petroleum Refining*. Recuperado a partir de https://books.google.com.cu/books?id=UcFsv1mMFHIC&pg=PA39&lpg=PA39&dq=MeABP&source=bl&ots=E05tjYrFpA&sig=bkSRX44l40BkmDnfMzrWcC3vxxwg&hl=es&sa=X&ei=ng8cVYG2NtLisATx_YGgDg&ved=0CCEQ6AEwAA#v=onepage&q=MeABP&f=false
- Mohan Lal. (2002). *Catalytic Reforming Process. Catalysts and Reactors*. Recuperado a partir de <http://www.axens.net>
- Mora G, Jesary J. (2012). *Influencia del soporte en la reacción de hidrodeshidrosulfuración selectiva (hdss) de una nafta sintética sobre catalizadores como en fase sulfuro*. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- MSc. Rosaura Usagaua Ramos. (2012). *Propuesta de alternativas para la disminución del diferencial de presión en el reactor de hidrotratamiento de la Refinería Cienfuegos* (Trabajo final en opción al Título Académico de Especialista en Tecnologías de refinación de petróleo). Universidad de Matanzas «Camilo Cienfuegos» Facultad de Ingenierías Química-mecánica departamento de química e ingeniería química, Matanzas.
- NEFTECHIMPROMEXPORT. (1985). *Compresor de Gas 2M10-11/42-GOT2.Serie*

NI2. *Libro de Servicio 76T FO*.

Octave Levenspiel. (1987). *Chemical Reaction Engineering. Second Edition* (John Wiley and Sons.). New York, EE. UU: Repla, s.a. Recuperado a partir de <http://es.slideshare.net/emp5891/ingenieria-de-las-reacciones-quimicas-octave-levenspiel>

Oli Gómez. (2014, abril 25). Hidrocarburos. Recuperado a partir de <http://es.slideshare.net/OliGomez/hidrocarburos-14170758>

Petróleo, Instituto Mexicano del. (1994). *Manual de Operación de Catalizadores IMP-DSD*. Instituto Mexicano del Petróleo.

Pujadó, David S. J. Jones y Peter R. (2006). *Handbook of Petroleum Processing. Ira Parte*. (Springer Science & Business Media.). Recuperado a partir de <http://es.slideshare.net/BenimbenFaruk/handbook-of-petroleum-processing>

Ramírez, J. (1981). *Hidrodeshulfuración de crudos pesados*. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Raseev, Serge. (2004). *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*.

Salcedo, C. (1983). *Hidrodeshmetalización e Hidrodeshulfuración de crudos pesados*. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Shell Chemical Company. (1974). Hydrotreating/Hydrodesulphurization. Process Guide. En *General aspects of Hydrotreating/Hydrodesulphurization*. (p. 10).

Topsoe, B. C., F. Massoth, H. (1996). Hydrotreating Catalysis. *Science and Technology*, vol. 11.

Universal Oil Products (UOP) (Ed.). (2003, agosto). Naphtha Hydrotreating Process. General Operating Manual.

Vanessa Campo Climent. (2014, enero 24). El método Delphi como técnica de

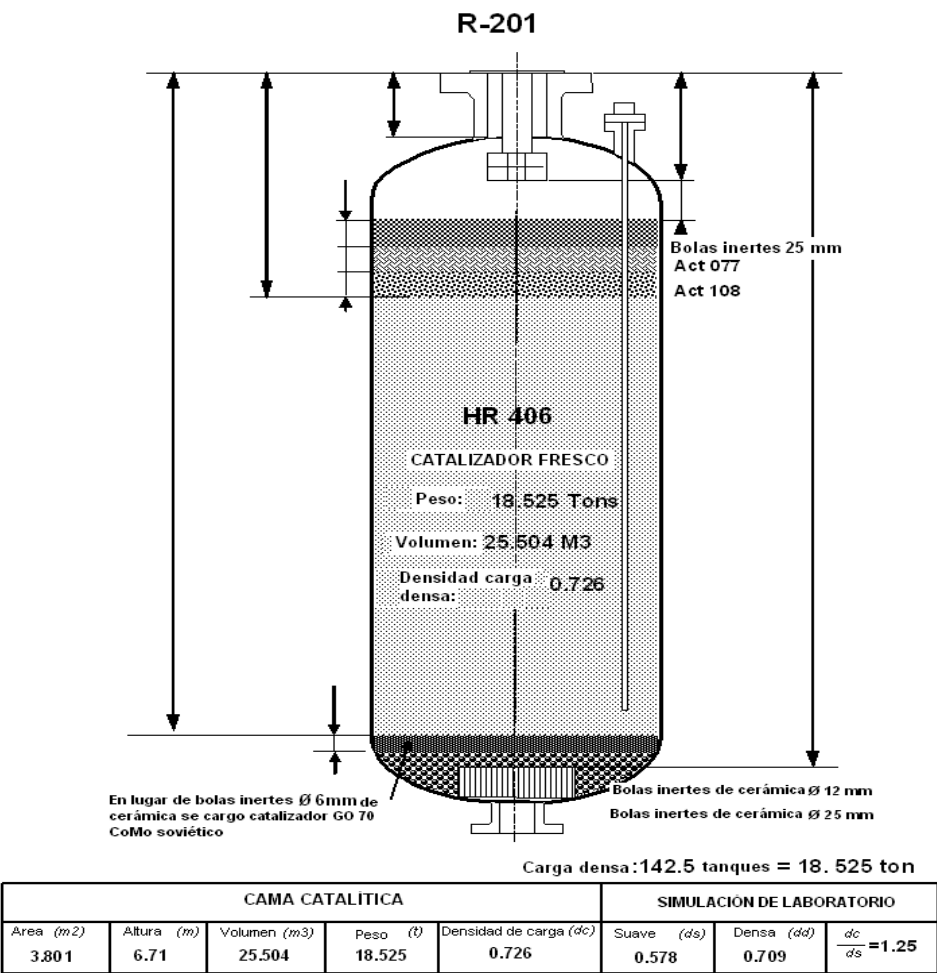
Referencias Bibliográficas

- diagnóstico estratégico. *ELSEVIER DOYMA*, Vol. 21, 72 - 81.
- Wiley, John and Sons. (2007). *PETROLEUM TECHNOLOGY* (John Wiley and Son., Vol. VOLUME 1-2).
- (2008). Recuperado a partir de <http://www.ingenieriaquimica.net/images/uploads/19762/REFORMADO DE NAFTA/1.jpg>
- (2010). Recuperado a partir de <http://gustato.com/petroleo/hidrotratamiento.html>

ANEXOS

ANEXOS

Anexos 1. Figura 2.1 Reactor de Hidrofinación



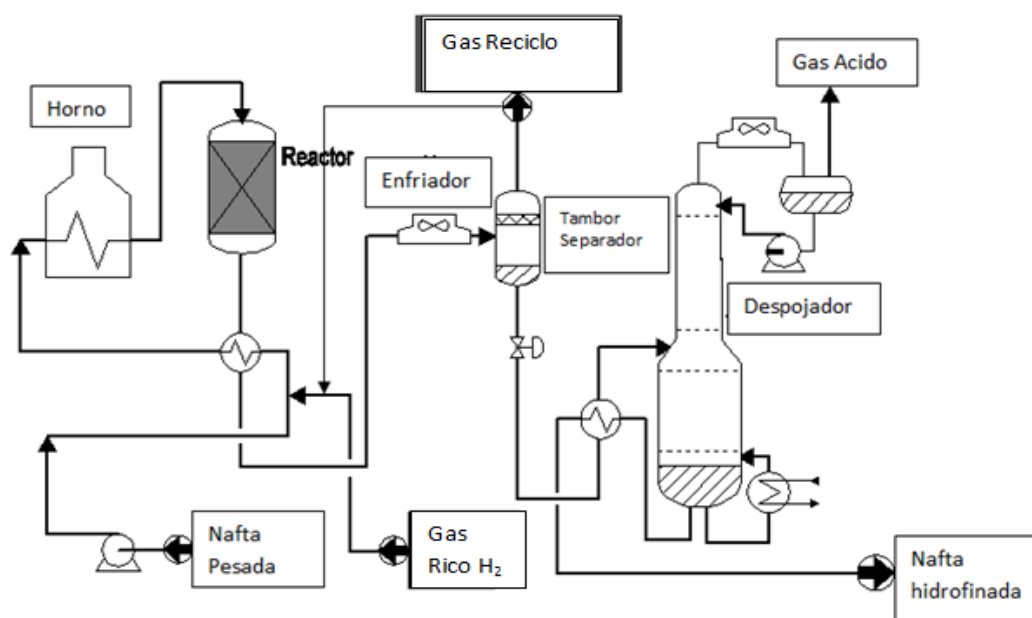
Anexo 2. Tabla 2.1 Condiciones de operación de la unidad de Hidrofinación

Parámetro	Unidad Medida	Valor
Alimentación	m ³ /h	73.0
Alimentación	t/h	56.7
Presión mínima de salida del reactor	bar A	34.0
Presión parcial mínima de hidrógeno a la salida del reactor	bar A	15.3
Volumen total del producto	m ³	25.7
Volumen de catalizador	m ³	23.4
Velocidad espacial horaria de líquido	h ⁻¹	3.1
Flujo del gas de reciclo	Nm ³ /h	17000
Relación H ₂ /HC	Nm ³ /m ³	232.9
Pureza del gas de reciclo	% vol.	75.0
Flujo de reposición	Nm ³ /h	1000
Pureza del gas de reposición	% vol.	75.0

Anexo 3. Tabla 2.2 El comportamiento esperado por diseño del catalizador HR-406

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

Anexo 4. Figura 2.2 Diagrama de la unidad de hidrofinación de nafta



Anexo 5. Tabla 2.5. Relación de Expertos

Expertos	Grado Científico	Función
Gabriel Orlando Lobelles	Máster	Especialista A de procesos
Eduardo Figueredo García	Máster	Director de ingeniería
Fernando Piñón Yanes	Máster	Especialista A de Proceso
Ramiro E. Rodríguez Tabares	Máster	Especialista A de Proceso
Rosaura Usagaua Ramos	Máster	Especialista A de Proceso
Elsó V. Armas Castro	Máster	Especialista A de Proceso
Miriam Paredes del Sol	Máster	Especialista A de Proceso
Serguei Varela Pared	Máster	Especialista A de Proceso
Miguel López Medina	Máster	Especialista A de Proceso

Anexo 6. Tabla 2.6 Cuestionario 1

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

Anexo 7. Tabla 2.7 Cuestionario 2

MÉTODOS	MÉTODO PSEUDO - CINÉTICO	MÉTODO CORRELATIVO	DE ACUERDO A PUJADÓ
EVAULACIÓN			

Anexo 8. Tabla 2.8 Resumen de los resultados

	MÉTODOS		
	PSEUDO - CINÉTICO	CORRELATIVO	DE ACUERDO A PUJADÓ
SUMA	14	24	16
ORDEN DE PRIORIDAD	3	1	4

Anexos

Anexo 9. Tabla 3.1 Datos procesados en el Excel, desde 06/09/2008 hasta 21/12/2014

Unidad: Hidrofinación de nafta								
Catalizador: HR-406								
Puesta en Marcha: 6-Sep-08								
Fecha	Tiempo de Corrida Dias	Condiciones de Operación						
		Flujo de Alimentación	Flujo	Pureza de H2	Presión de Entrada	Presión de Salida	Temperatura de Entrada	Temperatura de Salida
		Total m³/hr	Gas de Reciclo Nm³/hr	Gas de Reciclo vol%	Reactor 1 kg/cm²	Reactor 1 kg/cm²	Reactor R1 °C	Reactor R1 °C
		62.03013423	14582.24309	98.96234899	35.91037584	34.53771812	273.1939262	273.9910805
06-09-08	1	62	12101	99.7	30.1	29.4	277	277
06-09-08	1	73	17000	75.0	34.0	33.5	273	273
07-09-08	2	63	13732	99.7	35.8	35.1	278	278
08-09-08	3	63	13520	99.6	35.8	35.2	278	279
01-10-08	26	63	12321	99.1	34.7	34.1	268	269
02-10-08	27	63	12414	98.8	35.2	34.6	267	268
03-10-08	28	66	12048	98.6	35.0	34.4	268	269
04-10-08	29	66	12015	99.0	35.1	34.5	267	268
06-10-08	31	66	11708	99.1	35.1	34.5	268	268
09-10-08	34	66	11306	99.2	34.5	33.9	267	267
23-10-08	48	64	14448	99.5	35.1	34.4	267	267
06-11-08	62	64	12200	99.5	34.8	34.1	267	267
25-11-08	81	65	15769	99.0	35.5	34.7	268	268
08-12-08	94	64	14913	98.7	34.7	34.1	266	267
23-12-08	109	66	12652	98.7	35.0	34.2	268	269
31-12-08	117	63	11389	98.7	35.7	34.9	267	268
07-01-09	124	63	16533	98.6	35.7	34.8	266	267
23-01-09	140	66	14195	98.7	35.7	34.9	268	269
05-02-09	153	63	15649	98.7	35.6	34.8	275	276
17-02-09	165	66	15391	98.5	35.6	34.8	269	270
28-02-09	176	63	16133	98.5	35.5	34.6	265	265
15-03-09	191	63	15603	98.6	35.5	34.6	266	267
30-03-09	206	66	17014	98.7	35.8	34.9	266	266
09-04-09	216	63	16947	98.6	34.3	33.3	268	269
20-04-09	227	63	13300	98.7	34.8	34.0	265	266
30-04-09	237	67	17063	98.7	35.4	34.2	266	266
12-05-09	249	66	16968	98.2	36.0	34.8	268	268
21-05-09	258	63	14676	98.9	35.3	34.2	267	268
30-06-09	261	63	11239	100.0	34.9	34.1	266	267
04-07-09	265	63	12950	99.8	35.6	34.7	266	267
11-07-09	272	66	14619	99.5	35.9	34.9	266	266
27-07-09	288	63	14957	99.5	36.0	35.0	265	266
10-08-09	302	63	15357	99.5	36.1	35.1	266	266
27-08-09	319	60	15969	99.3	36.0	35.0	266	267
11-09-09	334	60	15825	99.2	35.5	34.9	263	264
24-09-09	347	65	15641	99.2	36.2	35.1	265	266
07-10-09	360	58	16235	99.2	35.9	34.9	265	266
21-10-09	374	58	16335	99.0	36.0	34.9	265	266
31-10-09	384	63	14413	99.4	36.1	35.0	264	265
06-11-09	390	60	14927	99.1	36.0	35.0	265	266
16-11-09	400	63	14832	98.8	36.1	35.0	264	265
30-11-09	414	63	14363	99.3	36.0	34.9	266	266
05-12-09	420	60	14682	99.1	35.9	34.9	265	266
10-12-09	425	60	14738	99.3	35.9	34.9	265	266
08-01-10	429	63	14729	99.6	36.0	34.9	264	265
20-01-10	441	63	13250	99.6	35.7	34.7	265	265
31-10-10	452	63	15386	99.2	36.3	35.0	264	265
12-02-10	464	60	14193	99.1	35.7	34.8	263	264
25-02-10	477	59	14075	99.2	35.6	34.8	264	264
07-03-10	487	63	16590	98.8	36.3	35.1	263	264
17-03-10	497	60	16778	98.4	36.1	35.0	264	264
30-03-10	510	58	16916	98.3	36.0	34.9	264	265
12-04-10	523	58	15916	98.8	35.6	34.4	263	263
28-04-10	539	63	14298	98.1	35.6	34.6	264	265

Anexos

08-05-10	549	63	18147	98.7	36.3	35.1	264	264
01-06-10	550	50	17948	99.3	33.4	32.5	264	265
12-06-10	561	63	14828	99.1	36.2	34.9	264	265
27-06-10	576	61	15549	99.2	36.2	35.0	264	266
09-07-10	588	63	15689	99.2	36.1	34.8	264	264
21-07-10	600	63	15733	99.1	36.1	34.8	262	263
31-07-10	610	62	15667	99.2	36.0	34.7	263	263
16-08-10	626	64	15974	99.0	36.4	35.0	264	264
26-08-10	636	63	15695	99.3	36.3	34.8	263	264
30-08-10	640	63	15714	99.3	36.4	34.9	264	265
10-09-10	651	60	15942	98.9	36.2	34.8	264	264
21-09-10	662	63	16411	98.7	36.4	34.9	264	265
30-09-10	671	63	15932	98.8	36.5	34.9	264	265
09-10-10	680	63	16147	98.6	36.4	34.8	264	264
16-10-10	687	63	14990	98.5	36.3	34.8	264	265
30-10-10	700	62	14663	99.0	36.0	34.5	264	265
03-11-10	704	60	15517	88.6	35.9	34.5	263	264
29-01-11	718	66	13797	99.4	36.5	34.6	263	264
10-02-11	730	65	14137	99.4	36.5	34.7	263	264
27-02-11	747	66	12935	99.1	36.1	34.3	269	270
10-03-11	758	63	13856	99.1	36.0	34.3	269	270
31-03-11	779	63	13917	99.1	36.0	34.3	269	270
10-04-11	789	63	14148	99.1	36.3	34.6	269	270
30-04-11	809	63	12199	99.1	35.1	34.3	268	270
20-05-11	829	58	14996	99.2	36.2	34.5	269	270
31-05-11	840	58	12897	99.0	35.8	34.3	269	270
10-06-11	850	58	12542	99.1	35.7	34.1	269	270
29-06-11	869	58	12398	99.1	35.9	34.3	269	270
18-07-11	888	63	12058	99.2	36.0	34.3	269	270
31-07-11	901	63	12239	98.8	36.1	34.3	269	270
20-08-11	921	63	12561	99.1	36.3	34.4	267	268
31-08-11	932	63	12658	99.2	36.0	33.8	267	268
22-09-11	954	63	13135	99.3	36.7	34.5	267	268
10-10-11	972	63	12409	99.2	36.8	34.5	269	269
31-10-11	993	61	15899	98.9	37.6	34.9	270	270
19-11-11	1004	63	17109	98.7	38.0	35.2	272	273
07-12-11	1022	65	14456	98.3	37.2	34.7	274	275
06-01-12	1027	66	12931	99.7	35.7	33.6	272	272
06-02-12	1058	60	11281	99.7	36.4	33.8	271	272
27-02-12	1079	63	11809	99.4	36.0	33.3	272	273
20-03-12	1100	63	11794	99.5	36.1	33.1	274	275
28-03-12	1108	63	12173	99.5	36.6	33.5	274	275
19-04-12	1130	65	11548	99.5	37.4	34.4	274	275
08-05-12	1149	65	11670	99.7	37.5	34.3	275	276
26-05-12	1167	63	11508	99.5	37.5	34.2	275	276
16-06-12	1188	63	11597	99.7	37.3	34.2	276	277
08-07-12	1210	65	13270	99.8	38.3	34.7	274	275
28-07-12	1230	65	13895	100.0	38.6	34.8	274	275
20-08-12	1253	59	14514	99.5	38.2	34.6	277	278
19-09-12	1283	60	13334	99.2	38.1	34.5	278	279
11-10-12	1305	63	13336	99.5	38.5	34.7	278	279
09-11-12	1334	63	14684	99.0	38.8	34.9	278	279
30-11-12	1355	63	15376	98.8	38.8	34.9	279	280
01-01-13	1362	62	13590	99.7	36.8	34.8	280	280
26-01-13	1387	64	13876	99.4	37.1	35.1	280	281
27-02-13	1419	65	14844	99.5	35.9	35.2	282	283
20-03-13	1440	64	14105	99.5	35.9	34.9	284	285
10-04-13	1461	65	14067	99.6	36.6	35.0	288	289
29-04-13	1480	66	14126	99.2	36.4	34.7	289	290
19-05-13	1500	66	14136	99.5	36.7	34.9	288	289
11-06-13	1523	61	14286	99.6	36.6	34.8	271	272
06-07-13	1547	63	14416	99.7	36.7	34.8	274	275
31-07-13	1572	62	14072	99.9	36.8	34.7	273	275
23-08-13	1595	62	14288	99.7	36.9	34.9	279	280
10-09-13	1613	63	14383	99.5	36.9	34.9	280	281
24-09-13	1627	63	14264	99.6	37.2	35.0	279	280
17-10-13	1650	62	14106	99.7	37.0	35.0	278	280
27-10-13	1660	62	13323	97.0	36.8	34.8	280	281
19-11-13	1683	63	13627	99.7	37.0	35.0	284	285
26-11-13	1690	64	13876	99.4	37.1	35.1	286	286
02-02-14	1694	55	15022	99.7	34.8	34.6	283	285
11-02-14	1703	64	15186	99.3	35.1	34.7	284	285

Anexos

28-02-14	1720	58	14303	99.5	34.7	34.4	283	284
11-03-14	1731	63	14507	99.9	34.9	34.5	290	291
21-03-14	1741	55	15208	99.6	34.6	34.3	285	286
12-04-14	1763	60	14331	99.6	34.9	34.6	285	286
26-04-14	1777	54	16287	99.2	34.7	34.4	286	288
12-05-14	1793	60	15742	99.4	34.8	34.5	289	290
24-05-14	1805	58	15777	99.3	34.7	34.3	289	290
10-06-14	1822	58	16171	99.5	35.0	34.7	290	291
26-06-14	1838	60	15885	99.5	34.9	34.3	291	292
10-07-14	1852	60	16553	99.2	35.0	34.3	291	292
15-07-14	1857	60	16528	99.5	34.8	34.3	291	292
29-07-14	1871	60	17151	99.2	34.7	34.3	292	293
09-08-14	1882	58	16441	99.2	34.6	34.3	294	295
23-08-14	1896	60	16151	99.5	35.0	34.8	293	294
30-08-14	1903	54	16640	99.3	34.9	34.3	291	292
12-09-14	1916	57	16208	99.4	34.7	34.4	294	295
30-09-14	1934	71	16022	99.5	35.0	34.8	296	297
23-10-14	1957	54	16683	99.6	35.0	34.4	294	295
24-05-14	1805	58	15777	99.3	34.7	34.3	289	290
10-06-14	1822	58	16171	99.5	35.0	34.7	290	291
26-06-14	1838	60	15885	99.5	34.9	34.3	291	292
10-07-14	1852	60	16553	99.2	35.0	34.3	291	292
15-07-14	1857	60	16528	99.5	34.8	34.3	291	292
29-07-14	1871	60	17151	99.2	34.7	34.3	292	293
09-08-14	1882	58	16441	99.2	34.6	34.3	294	295
23-08-14	1896	60	16151	99.5	35.0	34.8	293	294
30-08-14	1903	54	16640	99.3	34.9	34.3	291	292
12-09-14	1916	57	16208	99.4	34.7	34.4	294	295
30-09-14	1934	71	16022	99.5	35.0	34.8	296	297
23-10-14	1957	54	16683	99.6	35.0	34.4	294	295
31-10-14	1965	65	16565	99.6	35.7	34.9	295	296
15-11-14	1980	54	17211	99.5	35.1	34.4	295	295
29-11-14	1994	57	15680	99.5	35.3	34.5	296	298
10-12-14	2005	49	16834	99.5	35.0	34.3	296	296
21-12-14	2016	50	16452	99.3	35.0	34.3	298	299

Volumen de Catalizador: 25.504 m3

Cantidad de Catalizador: 18525 kg

Propiedades Alimentación							Propiedades del Producto	
GE	Azufre	Destilación ASTM					GE	Azufre
60/60	wt ppm	IBP	10%	50%	90%	FBP	60/60	wt ppm
		°C	°C	°C	°C	°C		
0.75053	47.02919463	74.96	92.067	116.22	155.74	177	0.746684832	0.130805369
0.7492	31.2	79	93	118	153	120	0.7483	0.12
0.777	30.0	70	105	125	155	180	0.777	0.5
0.7471	31.3	70	86	111	147	167	0.7451	0.12
0.7478	30.5	76	90	114	153	183	0.7499	0.11
0.7448	132.0	76	89	113	151	179	0.7475	0.09
0.7459	132.8	75	88	113	149	171	0.7486	0.11
0.7471	162.4	71	90	115	151	170	0.7494	0.12
0.783	169.5	76	92	119	159	187.7	0.75	0.1
0.7492	31.2	79	93	118	153	183	0.75	0.1
0.7479	147.1	76	89	112	146	166	0.7474	0.09
0.7504	38.5	77	95	121	160	177	0.75	0.08
0.747	33.9	81	95	120	155	173	0.75	0.08
0.7454	146.7	75	91	116	153	169	0.7498	0.08
0.7475	42.2	74	91	113	148	170	0.7504	0.09
0.7495	34.1	78	94	119	154	169	0.07504	0.09
0.7474	35.0	74	90	115	155	170	0.7504	0.09
0.7477	36.4	79	90	114	150	170	0.7513	0.08
0.7512	40.6	78	91	115	151	174	0.7519	0.08

Anexos

0.7479	38.0	75	91	115	155	185	0.7512	0.08
0.7464	34.6	75	89	112	147	184	0.7517	0.08
0.7479	36.9	76	92	117	154	180	0.7503	0.08
0.7483	40.2	72	90	115	149	177	0.7518	0.09
0.7518	42.3	72	94	121	161	181	0.7523	0.08
0.7445	32.5	72	86	110	148	178	0.7498	0.08
0.7482	32.9	70	92	117	157	178	0.7513	0.08
0.7476	32.7	70	91	118	158	177	0.7512	0.08
0.7696	31.3	71	91	119	158	171	0.7514	0.09
0.7498	32.4	74	90	115	154	174	0.7519	0.1
0.748	33.7	72	90	114	149	169	0.7493	0.2
0.7475	33.7	78	95	116	150	168	0.7528	0.18
0.745	30.1	72	89	112	149	172	0.7476	0.17
0.7471	32.4	75	91	114	151	185	0.7491	0.1
0.7494	31.6	75	93	115	152	173	0.7509	0.1
0.7482	34.0	75	91	115	149	180	0.752	0.1
0.7508	33.2	79	94	117	152	175	0.7528	0.14
0.7503	32.0	75	91	117	154	180	0.7512	0.09
0.7489	34.9	71	90	119	156	179	0.7497	0.1
0.7498	35.2	71	91	117	153	176	0.7507	0.11
0.7506	35.7	76	92	117	154	179	0.7507	0.11
0.7523	34.4	72	92	118	151	172	0.7517	0.11
0.7517	32.3	73	95	120	157	182	0.7524	0.15
0.7518	33.4	73	94	121	159	180	0.7526	0.1
0.7509	32.9	74	93	118	154	173	0.751	0.1
0.7519	32.8	75	94	122	160	180	0.7522	0.1
0.754	31.1	74	90	113	147	169	0.7516	0.14
0.7483	33.4	74	93	118	158	179	0.7516	0.18
0.7496	43.6	78	90	116	157	180	0.751	0.1
0.7492	39.04	80	92	115	156	180	0.7498	0.1
0.7491	35.33	72	94	118	160	179	0.7498	0.1
0.7488	40.44	76	92	115	153	173	0.751	0.05
0.751	39.45	72	94	118	158	180	0.7511	0.08
0.7503	42.65	75	92	116	156	179	0.7511	0.08
0.7521	50.6	71	92	119	162	181	0.7528	0.07
0.7512	38.17	72	92	118	156	176	0.7526	0.1
0.7495	35.86	75	93	119	156	176	0.7503	0.11
0.7487	39.48	75	91	114	153	177	0.7502	0.18
0.7477	39.08	75	90	115	153	178	0.7498	0.1
0.747	39.58	68	89	114	156	177	0.7486	0.14
0.7472	42.34	73	91	117	160	179	0.7475	0.1
0.7479	36.75	74	92	115	159	182	0.7492	0.13
0.7473	39.75	75	91	114	156	176	0.7489	0.1
0.7493	40.5	73	91	116	159	176	0.7488	0.18
0.7526	45.53	74	94	120	161	179	0.7521	0.16
0.751	45.43	73	93	118	160	178	0.7511	0.14
0.7508	45.05	77	92	118	158	180	0.7513	0.1
0.7501	39.16	75	94	117	159	179	0.7511	0.11
0.7504	32.13	71	90	117	159	179	0.7516	0.08
0.7529	29.96	79	97	120	160	197	0.7506	0.08
0.75	27.01	76	93	116	155	184	0.752	0.09
0.7447	35.43	70	90	114	153	175	0.7516	0.1
0.745	35.1	70	88	111	153	171	0.751	0.08
0.7491	56	73	91	115	161	182	0.7499	0.14
0.7452	39.12	68	88	111	150	172	0.7489	0.2
0.7476	38.92	77	91	114	157	177	0.7482	0.15
0.7444	35.42	71	91	120	161	178	0.7456	0.12
0.7467	39.14	77	91	112	152	172	0.7474	0.09
0.7482	39.57	75	91	115	156	177	0.7481	0.07
0.7486	44.87	81	92	112	152	180	0.7478	0.12
0.7501	39.9	78	92	116	159	181	0.7503	0.08
0.7488	51.22	77	92	115	158	181	0.7504	0.08
0.7468	48.82	75	89	111	169	178	0.7468	0.1
0.7513	42.79	79	94	118	158	178	0.7519	0.08
0.7506	48.29	79	93	115	154	178	0.7505	0.08
0.75	54.83	76	91	115	157	175	0.7524	0.07
0.7492	38.76	77	92	114	157	180	0.7511	0.09
0.7504	48.02	73	93	116	157	175	0.7504	0.09
0.7521	54.57	77	90	116	157	177	0.752	0.16
0.7529	55.47	73	93	121	163	182	0.754	0.11
0.7497	48.12	72	90	116	157	178	0.7491	0.08
0.7503	49.64	77	93	117	160	177	0.7507	0.09

Anexos

0.7501	49.55	74	90	115	158	176	0.7505	0.09
0.7493	55.32	73	92	117	156	175	0.7518	0.19
0.7492	55.54	74	91	115	158	179	0.752	0.11
0.7496	55.51	78	92	115	160	179	0.75	0.09
0.75	53.1	80	91	115	155	179	0.7504	0.13
0.7535	57.93	77	95	121	159	178	0.7536	0.22
0.7492	43.27	75	92	119	156	173	0.7492	0.09
0.7548	47.28	76	95	123	164	178	0.7552	0.12
0.7512	59.64	78	94	118	159	179	0.752	0.23
0.75	63.93	78	91	112	154	171	0.7504	0.22
0.7519	48.56	77	95	119	158	176	0.7519	0.1
0.7528	51.32	77	91	117	156	178	0.7524	0.19
0.7512	58.74	78	92	118	156	176	0.7524	0.09
0.752	50.99	79	95	118	150	175	0.7512	0.17
0.75	53.84	75	91	118	155	178	0.7519	0.2
0.7496	63.81	77	91	118	156	178	0.7528	0.18
0.75	52.02	72	92	116	154	179	0.7512	0.13
0.7594	29.59	75	91	113	153	176	0.7502	0.15
0.7504	47.93	75	92	114	156	175	0.7502	0.12
0.7516	50.51	74	92	116	158	178	0.7512	0.2
0.7496	52.8	77	91	113	155	175	0.7492	0.18
0.7528	38.84	73	92	118	158	178	0.7544	0.1
0.7492	53.01	72	89	112	155	178	0.7496	0.15
0.7504	36.51	75	94	117	157	178	0.7492	0.09
0.7522	33.49	74	92	116	159	178	0.7519	0.13
0.752	29.04	71	90	114	158	176	0.7522	0.09
0.7524	37.32	72	91	115	157	178	0.7523	0.2
0.7534	37.15	75	94	119	159	179	0.7538	0.1
0.7513	29.75	78	94	115	155	184	0.7512	0.14
0.7522	35.45	76	94	117	159	179	0.7525	0.16
0.7509	25.53	74	92	115	156	175	0.7517	0.13
0.7501	34	74	91	114	156	176	0.7498	0.19
0.7518	34.86	77	94	117	158	176	0.7499	0.21
0.7504	29.74	75	92	114	156	175	0.7502	0.12
0.7538	35.97	72	94	119	158	183	0.7501	0.2
0.7488	27.11	75	90	113	153	175	0.7499	0.2
0.7508	31.65	76	93	114	154	177	0.7515	0.21
0.7519	44.34	77	93	115	157	180	0.7521	0.22
0.7537	45.82	76	94	119	160	180	0.7516	0.22
0.7513	31.99	77	93	114	154	177	0.7497	0.2
0.7508	42.08	74	90	114	154	177	0.751	0.21
0.7501	37.22	74	91	114	157	175	0.7512	0.23
0.7543	44.81	76	94	120	163	180	0.7542	0.22
0.7532	44.06	73	95	121	161	187	0.7539	0.22
0.7545	43.59	76	96	122	163	181	0.7519	0.23
0.7532	47.7	77	93	118	158	180	0.7538	0.2
0.7539	31.58	76	93	118	157	179	0.7836	0.21
0.7529	118.8	76	94	116	157	179	0.7515	0.2
0.7511	85.06	76	94	117	158	179	0.7509	0.22
0.747	49.85	74	91	113	153	174	0.7473	0.21
0.7529	78.94	77	94	119	161	181	0.753	0.14
0.7514	74.71	73	93	117	158	180	0.7518	0.12
0.7521	62.46	75	94	119	157	183	0.7509	0.19
0.7516	61.73	76	93	116	157	178	0.7511	0.18
0.7511	66.98	75	92	114	153	178	0.7529	0.12
0.7485	65.81	76	92	111	148	178	0.7528	0.11
0.7521	53.89	80	96	116	154	176	0.7516	0.11
0.7542	69.57	80	97	119	159	180	0.754	0.1
0.7499	48.8	78	94	114	150	172	0.7501	0.1

Anexos

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

Cálculo de las Propiedades														
Azufre Entrada	Azufre Producto	T _{av}	P _{av}	P _{H2}	Relación H2/oil	Flujo Gas de Reciclo	Flujo Gas de Reciclo	MeABP	Alimentado MV	Flujo de Alimentación	SV	K HDS	K standard	K Norm
wt ppm	wt ppm	°C	Bar	Bar	Nm/m3	kmol/h	ton/h	°C	kg/kmol	kmol/h	kmol/h/kg cat.		320°C, 1atm	
47.0291946	0.130805	273.725	35.224	21.0113	233.947	650.5743083	46.55666695	116.702	109.3873873	425.6785042	0.058097318	0.043082011	0.164036009	0.035824314
31	0.12	277.1	29.7	16.6	194.2	539.9	46.5	117.0	109.6	424.6	0.0521	0.043	0.140	0.036
30	0.5	273.0	33.8	15.2	174.7	758.4	56.7	124.8	112.6	503.8	0.0681	0.044	0.162	0.043804
31	0.12	277.9	35.4	20.5	216.8	612.6	47.2	110.2	106.0	445.2	0.0571	0.041	0.130	0.029
31	0.11	278.6	35.5	20.5	213.9	603.2	47.1	114.4	108.2	434.9	0.0560	0.040	0.126	0.028
132	0.09	268.7	34.4	19.0	194.3	549.7	46.8	113.1	107.6	434.7	0.0531	0.052	0.220	0.051
133	0.11	267.7	34.9	19.2	194.3	553.8	47.1	112.2	107.1	439.6	0.0536	0.051	0.221	0.051
162	0.12	268.3	34.7	18.5	180.1	537.5	49.3	114.2	108.2	455.5	0.0536	0.053	0.226	0.054
170	0.1	267.8	34.8	18.3	181.5	536.0	51.3	118.4	108.7	472.2	0.0544	0.056	0.242	0.058
31	0.1	267.8	34.8	18.6	177.1	522.3	49.1	117.0	109.6	448.0	0.0524	0.041	0.178	0.042
147	0.09	266.9	34.2	17.7	170.4	504.4	49.2	111.5	106.7	461.2	0.0521	0.055	0.244	0.060
39	0.08	267.1	34.7	20.7	222.8	644.6	48.4	120.6	111.6	433.8	0.0582	0.046	0.203	0.045
34	0.08	267.1	34.5	19.1	189.4	544.3	47.9	119.0	110.8	432.0	0.0527	0.043	0.190	0.044
147	0.08	268.0	35.1	21.3	239.9	703.5	48.5	115.5	108.9	445.4	0.0620	0.058	0.251	0.054
42	0.09	266.6	34.4	20.3	230.4	665.3	47.8	113.2	107.6	443.8	0.0599	0.047	0.213	0.047
34	0.09	268.4	34.6	19.0	188.4	564.5	49.7	118.0	110.1	451.0	0.0548	0.044	0.187	0.044
35	0.09	267.3	35.3	18.7	177.1	508.1	47.4	115.2	108.7	436.3	0.0510	0.041	0.182	0.043
36	0.08	266.9	35.2	21.8	257.9	737.6	47.3	113.6	107.8	438.3	0.0635	0.048	0.212	0.045
41	0.08	268.9	35.3	20.2	212.4	633.3	49.6	114.6	108.2	457.8	0.0589	0.047	0.199	0.044
38	0.08	275.8	35.2	21.5	245.1	698.2	47.1	115.7	108.9	432.7	0.0610	0.047	0.159	0.034
35	0.08	269.6	35.2	20.8	231.2	686.7	48.9	111.8	106.9	457.9	0.0618	0.048	0.195	0.043
37	0.08	264.9	35.0	21.6	252.8	719.8	47.0	116.5	109.4	429.9	0.0621	0.047	0.223	0.048
40	0.09	266.3	35.1	21.2	243.8	696.1	47.2	113.7	107.8	437.9	0.0612	0.047	0.212	0.046
42	0.08	266.0	35.4	22.0	254.4	759.1	49.6	120.5	111.4	445.4	0.0650	0.050	0.228	0.048
33	0.08	268.6	33.8	21.0	264.4	756.1	47.0	110.1	106.0	443.7	0.0648	0.049	0.207	0.045
33	0.08	265.5	34.4	19.7	207.5	593.4	47.3	117.3	109.8	431.1	0.0553	0.044	0.204	0.046
33	0.08	266.3	34.8	21.6	253.0	761.3	49.8	117.4	109.9	452.8	0.0655	0.049	0.222	0.047
31	0.09	268.0	35.4	21.5	252.4	757.0	50.8	117.8	109.1	465.5	0.0660	0.048	0.206	0.044
32	0.1	267.4	34.8	20.7	231.9	654.8	46.9	115.0	108.5	432.7	0.0587	0.043	0.189	0.042
34	0.2	266.6	34.5	18.4	178.4	501.4	47.1	113.4	107.7	437.5	0.0507	0.036	0.161	0.038
34	0.18	266.7	35.1	20.1	205.4	577.8	47.1	116.4	109.3	430.4	0.0544	0.037	0.166	0.037
30	0.17	266.1	35.4	20.7	221.4	652.2	49.0	112.3	107.2	456.8	0.0599	0.039	0.180	0.040
32	0.1	265.6	35.5	21.4	236.3	667.3	47.0	114.3	108.2	434.8	0.0595	0.043	0.198	0.043
32	0.1	266.3	35.6	21.7	242.5	685.1	47.2	115.7	108.9	433.7	0.0604	0.043	0.195	0.041
34	0.1	266.4	35.5	22.2	263.1	712.4	45.1	114.1	108.1	417.1	0.0610	0.043	0.195	0.041
33	0.14	263.4	35.2	22.0	260.4	706.0	45.3	116.8	109.4	413.5	0.0604	0.040	0.200	0.042
32	0.09	265.6	35.7	21.6	238.9	697.8	48.7	116.1	109.1	446.9	0.0618	0.045	0.208	0.044
35	0.1	266.1	35.4	22.7	277.8	724.3	43.4	116.8	109.5	396.2	0.0605	0.042	0.193	0.040
35	0.11	265.4	35.4	22.7	278.6	728.8	43.5	115.8	108.9	399.6	0.0609	0.042	0.196	0.041
36	0.11	265.0	35.5	21.1	227.4	643.0	47.3	116.5	109.3	432.6	0.0581	0.042	0.199	0.043
34	0.11	266.0	35.5	21.7	246.4	666.0	45.2	116.1	109.0	414.5	0.0583	0.041	0.189	0.040
32	0.15	264.5	35.5	21.3	232.8	661.7	47.3	119.5	110.9	426.8	0.0588	0.039	0.189	0.041
33	0.1	266.1	35.4	21.1	226.2	640.8	47.4	119.9	111.1	426.7	0.0576	0.042	0.192	0.042
33	0.1	265.9	35.4	21.5	242.2	655.0	45.1	117.2	109.7	411.1	0.0576	0.041	0.190	0.041
33	0.1	265.6	35.4	21.8	243.8	657.5	45.2	120.5	111.5	405.1	0.0574	0.041	0.190	0.040
31	0.14	264.7	35.4	21.1	232.7	657.1	47.5	112.5	107.0	444.1	0.0594	0.040	0.193	0.042
33	0.18	265.0	35.2	20.3	209.4	591.1	47.2	118.3	110.3	427.6	0.0550	0.037	0.175	0.039
44	0.1	264.3	35.6	21.7	242.4	686.4	47.2	116.1	109.1	432.6	0.0604	0.045	0.218	0.047
39	0.1	263.4	35.3	21.2	234.5	633.2	44.9	116.3	109.2	411.2	0.0564	0.042	0.209	0.045
35	0.1	264.0	35.2	21.3	236.6	627.9	44.2	119.2	110.8	398.8	0.0554	0.041	0.197	0.042
40	0.05	263.5	35.7	22.2	260.1	740.1	47.2	115.6	108.8	433.4	0.0633	0.051	0.255	0.053
39	0.08	264.3	35.5	22.6	275.1	748.5	45.1	118.7	110.5	407.8	0.0624	0.046	0.224	0.046
43	0.08	264.5	35.5	22.8	286.8	754.7	43.5	116.7	109.4	397.8	0.0622	0.047	0.223	0.046
51	0.07	263.1	35.0	22.3	271.3	710.1	43.6	119.2	110.7	393.8	0.0596	0.048	0.238	0.050
38	0.1	264.5	35.1	20.6	222.7	637.9	47.3	117.3	109.7	431.3	0.0577	0.044	0.210	0.046
36	0.11	264.2	35.7	23.0	284.2	809.6	47.2	118.1	110.2	428.6	0.0668	0.046	0.222	0.045
39	0.18	264.7	32.9	22.9	356.5	800.7	37.4	114.8	108.4	345.3	0.0619	0.040	0.189	0.039
39	0.1	264.7	35.5	21.2	233.3	661.5	47.1	114.7	108.4	434.5	0.0592	0.044	0.211	0.045
40	0.14	265.1	35.6	22.0	252.8	693.7	45.6	114.7	108.4	420.2	0.0601	0.041	0.195	0.041
42	0.1	264.1	35.5	21.8	247.0	700.0	47.1	117.6	110.0	427.9	0.0609	0.045	0.220	0.047
37	0.13	262.3	35.4	21.8	247.5	701.9	47.1	117.1	109.7	429.5	0.0611	0.042	0.218	0.046
40	0.1	263.2	35.3	21.8	250.6	699.0	46.3	115.6	108.9	425.5	0.0607	0.045	0.223	0.047
41	0.18	264.0	35.7	21.9	247.2	712.7	48.0	117.0	109.6	437.5	0.0621	0.041	0.201	0.042
46	0.16	263.5	35.6	21.9	247.5	700.2	47.4	120.1	111.2	426.1	0.0608	0.042	0.208	0.044
45	0.14	264.8	35.6	21.9	247.0	701.1	47.4	118.8	110.5	429.3	0.0610	0.043	0.205	0.043
45	0.1	264.2	35.5	22.2	262.1	711.2	45.2	117.8	110.0	410.4	0.0605	0.045	0.217	0.046
39	0.11	264.6	35.6	22.2	256.1	732.2	47.4	118.6	110.5	429.4	0.0627	0.045	0.214	0.045
32	0.08	264.5	35.7	21.9	250.2	710.8	47.2	116.9	109.5	431.3	0.0616	0.045	0.217	0.046
30	0.08	264.2	35.6	22.1	252.9	720.4	47.4	121.1	111.7	424.3	0.0618	0.045	0.216	0.045
27	0.09	264.6	35.5	21.2	234.1	668.8	47.3	116.8	109.5	431.8	0.0594	0.042	0.203	0.044
35	0.1	264.4	35.2	21.1	234.4	654.2	46.1	114.4	108.3	425.9	0.0583	0.043	0.206	0.045
35	0.08	263.6	35.2	19.4	228.2	692.3	44.9	112.6	107.3	418.0	0.0599	0.048	0.239	0.055
56	0.14	263.9	35.5	20.4	208.1	615.5	49.4	117.2	109.7	450.0	0.0575	0.044	0.216	0.048

Anexos

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

Anexos

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

Anexos

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

Anexo 10. Tabla 3.2. Datos que no se incluyeron

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