

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OLEFINAS LINEALES Y  
RAMIFICADAS EN LA CARGA DE NAFTA FCC SOBRE LA REACCIÓN DE  
HIDRODESULFURACIÓN.**

**MARTHA CECILIA GÓMEZ DELGADO  
JHONATAN RODRÍGUEZ PEREIRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2011**

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OLEFINAS LINEALES Y  
RAMIFICADAS EN LA CARGA DE NAFTA FCC SOBRE LA REACCIÓN DE  
HIDRODESULFURACIÓN.**

**MARTHA CECILIA GÓMEZ DELGADO**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Ingeniera de Petróleos**

**JHONATAN RODRÍGUEZ PEREIRA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Directora**

**Profesora Sonia A. Giraldo Duarte**

**Director Ingeniería de Petróleos**

**Profesor Manuel E. Cabarcas Simancas**

**Codirector**

**Profesor Aristóbulo Centeno Hurtado**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
BUCARAMANGA**

**2011**

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS a través del proyecto 5434.

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la facultad de Ingeniería Química e Ingeniería de Petróleos, por la oportunidad de formarnos como profesionales.

La profesora Sonia Giraldo, por ser guía y apoyo constante durante el desarrollo de este trabajo.

El profesor Aristóbulo Centeno Q.E.P.D, por sus valiosos consejos y contribuciones.

Todos los miembros del CICAT, profesores, compañeros de pregrado, por su oportuna colaboración en el desarrollo de este proyecto. Especialmente a Camilo Coronado por estar siempre presente cuando más lo necesitábamos.

A todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hacemos extensivo nuestro más sincero agradecimiento.

*A Dios, por permitirme llegar al final de una etapa más en la vida  
A mis padres y hermanos, por apoyarme incondicionalmente y ayudarme en  
cada aspecto posible;  
A mis amigos, quienes estuvieron conmigo en cada paso dado durante el  
transcurso por la universidad y quienes hicieron de este  
tiempo aún más agradable;  
A mi nona Elisa, quien desde el cielo estoy segura cuidó de mí, y seguirá  
haciéndolo.*

*Martha C.*

*A mi Dios, por la sabiduría y paciencia dada para superar otra etapa más de mi vida.*

*A mi madre, quien ha sido mi luz, guía e inspiración durante el andar de mi vida, por su apoyo y amor incondicional;*

*A mi padre, por su apoyo económico y moral;*

*A Linda, por ser mi inspiración durante 11 años de mi vida*

*A mis amigos quienes siempre han estado presentes en los momentos duros y alegres brindándome todo su apoyo.*

*A mis compañeros, por la paciencia, consejos dados y recibidos, así como su apoyo en general.*

*Jhonatan*

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>15</b>
<b>1. DETERMINACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE COMPUESTOS</b>	<b>18</b>
<b>1.1 SELECCIÓN DE COMPUESTOS PARA LA CARGA LÍQUIDA</b>	<b>18</b>
<b>1.2 ESQUEMAS DE REACCIÓN</b>	<b>19</b>
<b>2. DESAROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>21</b>
<b>2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR</b>	<b>21</b>
<b>2.2 PROTOCOLO DE REACCIÓN</b>	<b>21</b>
<b>2.3 REACCIONES – DISEÑO DE EXPERIMENTOS</b>	<b>23</b>
<b>3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>25</b>
<b>3.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA REACCIÓN</b>	<b>26</b>
<b>3.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS OLEFINAS, LINEALES Y RAMIFICADAS.</b>	<b>30</b>
<b>3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR</b>	<b>32</b>
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>34</b>
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	<b>35</b>
<b>6. REFERENCIAS</b>	<b>36</b>
<b>7. ANEXOS</b>	<b>39</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Composición en Volumen de la gasolina regular	<b>16</b>
Figura 2. Esquema de reacción del 1-Octeno	<b>19</b>
Figura 3. Esquema de reacción del TMP	<b>20</b>
Figura 4. Esquema de reacción del 2MT	<b>20</b>
Figura 5. Comportamiento de la hidrodesulfuración (%HDS) al variar la concentración de la carga en función de la temperatura.	<b>26</b>
Figura 6. Comportamiento de la hidrogenación (%HIDO) del Trimetil-Penteno (TMP) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.	<b>27</b>
Figura 7. Comportamiento de la hidrogenación (%HIDO) del 1-Octeno (OCT) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.	<b>28</b>
Figura 8. Comportamiento de HDS con la variación de TMP y OCT en mezcla a concentración media (C1) e individualmente (B1, B2) en función de la temperatura.	<b>29</b>
Figura 9. Comportamiento de HIDO del OCT y TMP en función de la temperatura para diferentes concentraciones en la carga (C1, B1, B2).	<b>30</b>
Figura 10. Comportamiento de HIDO del TMP y OCT con variación de la temperatura en función de la concentración de las olefinas presentes en la carga.	<b>31</b>
Figura 11. Comportamiento de HDS con variación de la temperatura en función de la concentración de olefinas presentes en la carga.	<b>32</b>
Figura 12. Unidad de análisis	<b>39</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Moléculas modelo de la solución de reacción.	<b>18</b>
Tabla 2. Composición estándar de la carga modelo.	<b>22</b>
Tabla 3. Variación de la concentración de olefinas en la carga de alimento para las reacciones de HDS e HIDO de una Nafta FCC simulada, a las temperaturas de 230, 250 y 270 °C.	<b>23</b>
Tabla 4. Conversiones experimentales promedio de HDS e HIDO.	<b>25</b>
Tabla 5. Caracterización del catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por medio de la prueba de adsorción –desorción de nitrógeno.	<b>32</b>
Tabla 6. Matriz de experimentos.	<b>41</b>
Tabla 7. Ensayos de repetibilidad.	<b>42</b>

## RESUMEN

**TÍTULO:** EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE OLEFINAS LINEALES Y RAMIFICADAS EN LA CARGA DE NAFTA FCC SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN.<sup>1</sup>

**AUTORES:** MARTHA CECILIA GÓMEZ DELGADO<sup>2</sup>, JHONATAN RODRÍGUEZ PEREIRA<sup>3</sup>

**PALABRAS CLAVES:** HDS, HIDO, NAFTA FCC, OLEFINA LINEAL, OLEFINA RAMIFICADA.

Empleando una carga modelo representativa de la nafta FCC real producida en refinería, se estudió el efecto de la interacción de las olefinas lineales (1-octeno) y ramificadas (mezcla de 2,4,4-trimetil-pentenos) junto a la molécula azufrada (2-metil-tiofeno) así como la influencia de la temperatura sobre las reacciones de hidrodeshulfuración (HDS) e hidrogenación (HIDO), utilizando un catalizador comercial  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Por medio de ensayos previos se determinaron las condiciones de operación en laboratorio, específicamente la temperatura de reacción. Manteniendo la relación entre las olefinas utilizadas en la experimentación teniendo en cuenta la proporción en que se encuentran dentro de la caracterización de la nafta FCC real, se realizaron ensayos a 3 concentraciones de olefinas (baja (15%), media (20%), alta(25%)), así como 3 temperaturas de reacción (230, 250 y 270 °C).

Los resultados señalan un comportamiento incremental en la inhibición de la reacción de HDS al aumentar tanto la concentración de olefinas en la carga como la temperatura de reacción. Además, la olefina lineal presenta mayor inhibición sobre la reacción de HDS comparada con la olefina ramificada. Opuesta a la HDS, la HIDO se incrementa hasta alcanzar un punto de inflexión indicando una saturación de los sitios activos del catalizador empleado, y en consecuencia se inhiben las reacciones estudiadas.

---

<sup>1</sup> Proyecto de Grado

<sup>2</sup> Facultad de Ingenierías Físicoquímicas – Escuela Ingeniería de Petróleos

<sup>3</sup> Facultad de Ingenierías Físicoquímicas – Escuela Ingeniería Química

Prof. Sonia A. Giraldo Duarte. Prof. Manuel E. Cabarcas Simancas

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECTS OF CONCENTRATION OF LINEAR AND BRANCHED OLEFINS IN THE FCC NAPHTHA ON HYDRODESULPHURIZATION REACTION.<sup>4</sup>

**AUTHORS:** MARTHA CECILIA GÓMEZ DELGADO<sup>5</sup>, JHONATAN RODRÍGUEZ PEREIRA <sup>6</sup>

**KEYWORDS:** HDS, HYD, FCC NAPHTHA, LINEAR OLEFIN, BRANCHED OLEFIN.

Using a representative model of FCC naphtha produced in refinery, this project studied the effect of the interaction between linear (1-octene) and branched (2,4,4-trimethyl-pentenes mixture) olefins and a sulfured compound (2-methyl-thiophene) as well as the influence of temperature on hydrodesulphurization (HDS) and hydrogenation (HYD) reaction, employing a commercial catalyst CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Through preliminary tests, operational conditions to be used in laboratory were determined, such as temperature reaction, specifically. Maintaining the ratio between the olefins used in this experiment and considering the proportion in which they are in real FCC naphtha, testing was done at three olefin concentrations (Low (15%), Medium, (20%), High (25%)), and three different reaction temperatures (230, 250 and 270 °C).

The results indicate an incremental behavior in inhibition of HDS reaction as both olefin concentration in the load and reaction temperature are increased. Moreover, linear olefin inhibits more in comparison with branched olefin on HDS reaction. As opposed to HDS, HYD rises to maximum and meets an inflection point that indicates a saturation of catalyst active sites, which in turn inhibits both of the reactions under study.

---

<sup>4</sup> Graduation Project Report

<sup>5</sup> Faculty of Physical and Chemical Engineering – School of Petroleum Engineering

<sup>6</sup> Faculty of Physical and Chemical Engineering – School of Chemical Engineering  
Prof. Sonia A. Giraldo Duarte. Prof. Manuel E. Cabarcas Simancas

## INTRODUCCIÓN

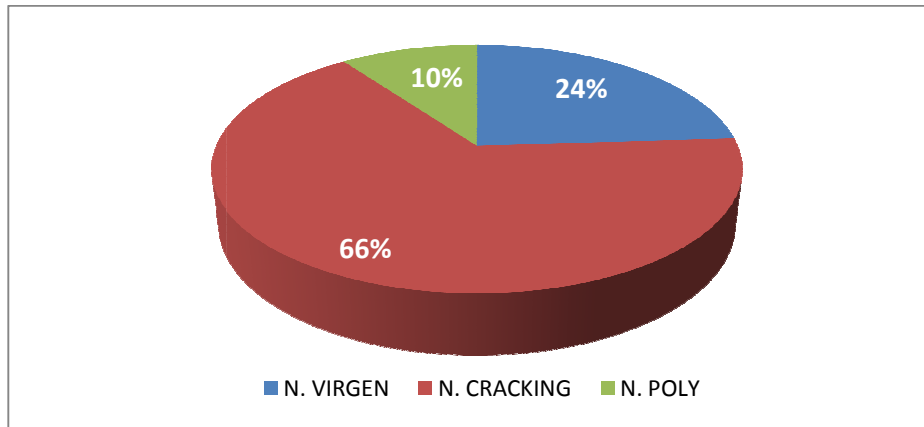
En la actualidad, es notoria la preocupación de la población hacia el tipo de tecnologías utilizadas y su impacto ambiental, involucrándose también el uso de combustibles fósiles los cuales aportan una gran variedad de contaminantes. Esto generó la necesidad de aplicar normas sobre la cantidad de sustancias tóxicas permisibles en los combustibles. Según la legislación actual, y los objetivos de la Empresa Colombiana de Petróleos, ECOPEL, en Colombia a diciembre de 2010 la cantidad de azufre en la gasolina no debería sobrepasar 300 ppm [1] y teniendo como objetivo a futuro la legislación internacional, con contenidos aun menores de azufre en el combustible [2-4]. Para lograr este objetivo, la empresa se encuentra en un proceso de mejoramiento y reestructuración de sus equipos en la refinería de Barrancabermeja, continuando así la línea de progreso desarrollada durante las dos últimas décadas [5].

Sin embargo, al reducir la cantidad de contaminantes como el azufre, aromáticos y demás, se produce una disminución en su potencial energético. Específicamente, en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de la nafta FCC (Fluid Catalytic Cracking), aunque se obtiene la remoción de azufre las olefinas se hidrogenan afectando de esta forma el octanaje del producto, por esta razón los catalizadores utilizados para la HDS de la Nafta FCC deben ser selectivos a una desulfuración profunda y tener un efecto menor sobre el número de octano de la misma [6].

En general, las unidades de FCC proveen una gran cantidad del volumen total empleado en el *pool* de gasolina final de las refinerías. En el informe anual de la *National Petrochemical and Refiners Association* (NPRA) de 2004 se indica que aproximadamente el 41% del volumen total de la gasolina producida en las refinerías de los Estados Unidos proviene de las unidades de FCC, y un 12% en volumen adicional se produce en las unidades de alquilación cuya alimentación procede del gas producido en FCC [7]. En la Figura 1 se

encuentra representada la composición en volumen de la gasolina regular producida en la refinería de Cartagena [8].

**Figura 1.** Composición en Volumen de la Gasolina Regular.



Fuente. C.M. Ríos, R. Grisales [8]

Según se muestra en la figura, la Nafta FCC provee el 66% del pool de gasolina regular utilizado en el país, aportando cerca del 90% del azufre contenido en la misma [2,9-11].

La investigación centrada en el estudio de HDS en la nafta, tiende a inclinarse sobre el análisis o la modificación de los catalizadores responsables de la hidrodesulfuración de los compuestos azufrados presentes en la gasolina, sin embargo diversos autores [Nagpal *et al.* (1995), Hatanaka *et al.* (1997), Lappas *et al.* (1999), Toba *et al.* (2007), entre otros] han estudiado este fenómeno centrándose en el efecto de olefinas específicas, lineales y ramificadas, teniendo en cuenta la relevancia que estas poseen dentro del contenido de olefinas en la nafta FCC[12-16]. En general, el efecto inhibitorio generado por las olefinas sobre la reacción de HDS se debe en mayor proporción a las olefinas lineales que a las ramificadas [13,17]. También se ha estudiado la posibilidad de la existencia de un sitio activo diferente para la hidrogenación de las olefinas ramificadas, en comparación al sitio activo de las olefinas lineales el cual es muy similar al de la HDS [13], por esto último, es necesario identificar el efecto que se genera al interactuar ambos tipos de olefinas presentes en la

nafta y de esa forma llegar a incrementar la remoción de azufre en el proceso, sin generar una disminución drástica en la calidad de los combustibles producidos en las plantas de tratamiento.

Sin embargo, las modificaciones y reestructuraciones que se llevan a cabo en la refinería de Barrancabermeja, específicamente al proceso de hidrotratamiento, señalan la necesidad de estudiar el efecto de un parámetro importante durante la reacción de HDS, como lo es la temperatura. Esto con el fin de abrir las posibilidades a un análisis económico sobre la factibilidad de su cambio en las condiciones de operación.

En esta investigación se busca estudiar la interacción entre las olefinas tanto lineales como ramificadas mezcladas con la molécula azufrada, teniendo en cuenta también la influencia que ejerce la variación de la temperatura sobre la naturaleza de la carga empleada.

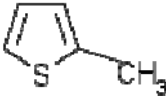

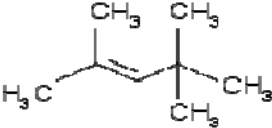
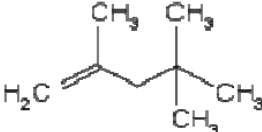
## 1. DETERMINACIÓN Y DESCRIPCIÓN DE COMPUESTOS

En este aparte se encuentran descritos los compuestos representativos que conforman la carga modelo y sus esquemas de reacción.

### 1.1 SELECCIÓN DE COMPUESTOS PARA LA CARGA LÍQUIDA

La carga líquida empleada durante la investigación está compuesta por moléculas modelo representativas de la nafta FCC, seleccionadas con base en la composición típica de naftas reales de refinería [11,18]. Las moléculas modelo seleccionadas para las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HIDO), se encuentran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Moléculas modelo de la solución de reacción.

Componente de la Nafta FCC	Molécula modelo
Compuesto Azufrado	 <b>2-metiltiofeno (2MT)</b>
Olefinas Lineales	 <b>1-octeno (OCT)</b>
Olefinas Ramificadas	 <b>2,4,4-trimetil-2-penteno (TM2P)</b>
Externas	 <b>2,4,4-trimetil-1-penteno (TM1P)</b>

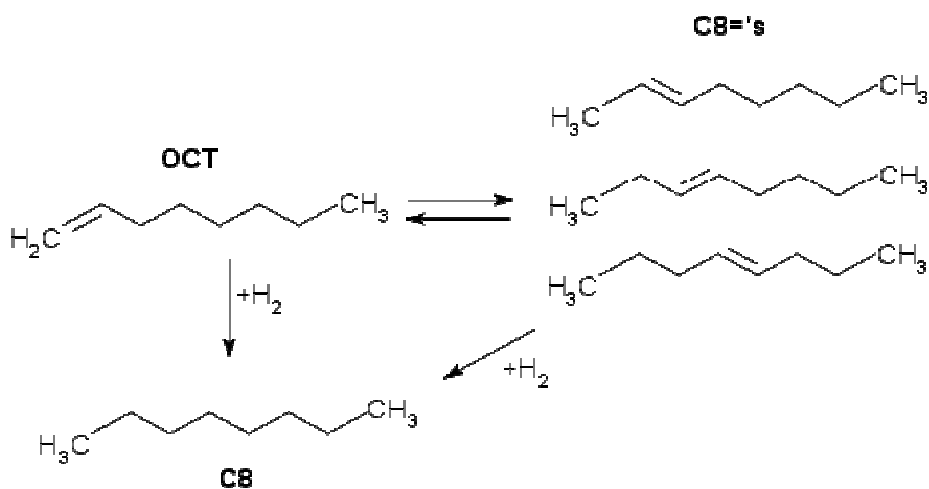
Fuente. Los autores.

## 1.2 ESQUEMAS DE REACCIÓN

Los productos de las reacciones del 2MT, TMP y OCT se encuentran basados en los esquemas de reacción reportados en estudios anteriores realizados en el CICAT por Pérez Martínez *et al.* [23].

En la Figura 2 se observan las posibles reacciones del 1-octeno, este puede sufrir una isomerización del doble enlace teniendo la posibilidad de formar 2-octeno, 3-octeno y/o 4-octeno y estos a su vez al igual que su precursor se hidrogenan para dar origen al n-octano.

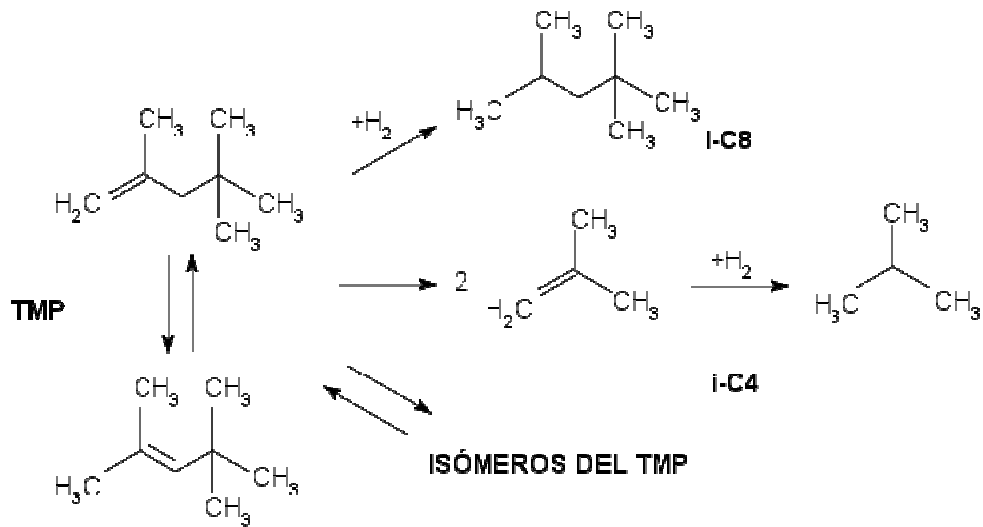
**Figura 2.** Esquema de reacción del 1-Octeno



Fuente. D. Pérez Martínez *et al.* [23].

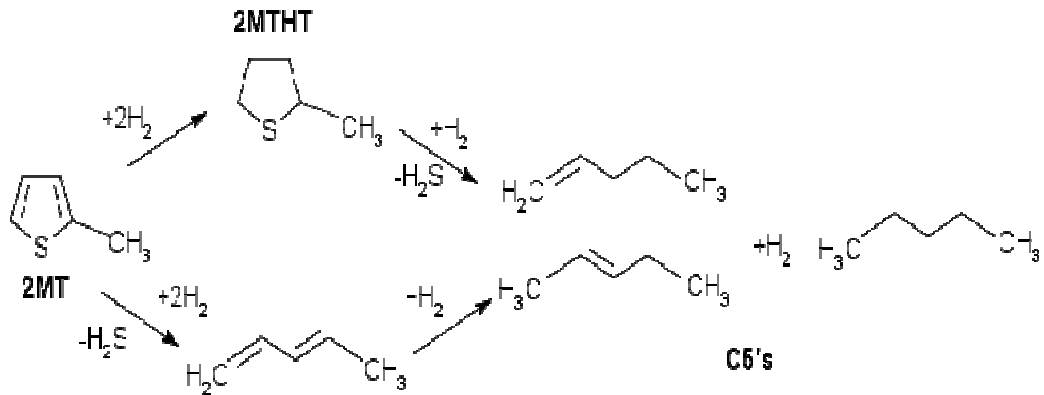
En la Figura 3 se presenta el esquema de reacción de los TMP's el cual comprende la ruta de hidrogenación directa formando así el Isooctano (i-C<sub>8</sub>), la isomerización estructural y la del doble enlace, el craqueo de las olefinas dando lugar a los i-C<sub>4</sub>, en donde todos los productos del TMP poseen un menor número de octano debido a la saturación de las olefinas.

**Figura 3.** Esquema de reacción del TMP



Fuente. D. Pérez Martínez *et al.* [23].

**Figura 4.** Esquema de reacción del 2MT



Fuente. D. Pérez Martínez *et al.* [23].

La Figura 4 muestra dos rutas de HDS para el 2MT, una de las rutas como se observa es de desulfuración directa formándose el 1,3.pentadieno, luego este se vuelve a hidrogenar para dar origen al 2-penteno, en la segunda ruta se presenta la hidrogenación de la molécula azufrada dando origen al 2-metiltetrahidrotiofeno, posteriormente este se desulfura y forma al 1-penteno, por último los alquenos pueden saturarse formando el n-petano.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este aparte se describen: la técnica utilizada para la caracterización del catalizador empleado, el protocolo de reacción y los diferentes experimentos realizados durante la investigación, los cuales son el estudio de la interacción entre las olefinas lineales y ramificadas a diferentes temperaturas sobre la molécula azufrada. Para estos últimos, se describe brevemente la identificación de las variables a estudiar, concentración de las olefinas presentes en la carga modelo y la temperatura de reacción utilizada.

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Para la experimentación se utilizó un catalizador comercial procatalyse Co-Mo soportado en  $\gamma$ -Alúmina ( $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Este fue caracterizado mediante la adsorción-desorción de nitrógeno.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno permite determinar las propiedades texturales del catalizador tales como el área superficial específica ( $A_{SE}$ ), calculada por el método BET, el volumen de poro ( $V_P$ ) y diámetro promedio de poro ( $D_{PP}$ ), por el método BJH. El equipo utilizado para determinar estas propiedades fue un NOVA 1200 de Quantachrome. Para realizar este análisis se pesaron 0,2 g de catalizador, luego se desgasificó en vacío durante 12 h a 373 K, por último se llevó la muestra al equipo en el cual el adsorbato utilizado fue  $\text{N}_2$  líquido a 77 K.

### 2.2 PROTOCOLO DE REACCIÓN

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo (*catatest*). Este sistema permite evaluar catalizadores para HDT en reacciones gas-líquido a temperatura y presión altas [22].

El reactor se cargó con 0,3 g de catalizador con tamaño de partícula entre 0,3 – 0,6 mm, disuelto en arena de cuarzo (diámetro promedio de grano 0,89 mm) para dar un volumen de lecho de 1 ml, este fue secado con un flujo de N<sub>2</sub> de 100 ml/min, utilizando una velocidad de 2 °C/min para incrementar la temperatura hasta 120 °C la cual se mantuvo por 1 h, seguido por una activación *in situ*, con un flujo en mezcla de 100 ml/min de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15%v/v), a presión atmosférica y 400 °C durante 3 h, la temperatura fue alcanzada utilizando una velocidad de 10°C/min. Terminada la activación, se dejó enfriar el reactor hasta la temperatura de reacción (230, 250 y 270 °C), bajo el flujo de la mezcla de activación, el cual se cambió por H<sub>2</sub> y se presurizó hasta 1,7 MPa. Con el catalizador activado se procede a dar inicio a la reacción, con un flujo de reactivos de 20 ml/h (carga modelo de hidrocarburos), utilizando una relación volumétrica H<sub>2</sub>/carga líquida de 500.

La composición estándar de la carga líquida se presenta en la Tabla 2, esta fue seleccionada teniendo en cuenta las condiciones industriales en que se realiza el HDT de la nafta FCC [11], adicionalmente para todos los casos de estudio se utilizó una concentración del 2% en peso de dodecano como estándar interno para los análisis cromatográficos.

**Tabla 2.** Composición estándar de la carga modelo

Componente	%peso
2-metiltiofeno (2MT)	2
Olefinas	20
n-Heptano (solvente)	76
Dodecano (estándar interno)	2

Fuente. Los autores

Se tomaron muestras líquidas de los productos de reacción cada hora, durante 4 h, tiempo en el cual se alcanzó el estado estable, las mismas fueron analizadas por medio de un cromatógrafo de gases HP 6890GC, equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5 μm).

## 2.3 REACCIONES – DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de los experimentos [Anexo A] se presenta en la Tabla 3, en todas las reacciones la concentración del 2MT se mantuvo constante y se variaron las concentraciones de las olefinas (TMP y OCT). Adicionalmente la carga de alimento fue sometida a tres temperaturas (230, 250 y 270 °C).

**Tabla 3.** Variación de la concentración de olefinas en la carga de alimento para las reacciones de HDS e HIDO de una Nafta FCC simulada, a las temperaturas de 230, 250 y 270 °C.

2MT (%p)	Concentración de Olefinas (%p)		Característica de la carga de alimento
	TMP	OCT	
2	0	0	Sin olefinas
	11,5	0	Solo TMP
	0	5	Solo OCT
	8,6	3,8	Mezcla concentración baja
	11,5	5	Mezcla concentración media
	14,4	6,4	Mezcla concentración alta

Fuente. Los autores.

Los porcentajes señalados en la Tabla 3 surgen de una relación entre los componentes presentes en la nafta FCC [11,18,24]. El 20% de olefinas en la carga modelo estándar (Tabla 2) varía por efecto de la presencia de más de un tipo de olefina. Manteniendo la relación entre los compuestos lineales y ramificados, aproximadamente 1:2 respectivamente, se varía la composición total de las olefinas, teniendo un 20% como punto inicial (concentraciones medias), llamado estándar, se disminuye la concentración de olefinas a un 15%, de baja concentración y se calcula la proporción de los compuestos utilizados como referencia teniendo en cuenta que la relación entre sí se mantiene intacta. De la misma forma fue realizado para los ensayos a concentración alta, con un 25% de olefinas.

Respecto a la temperatura, los valores para la variación de la misma fueron planteados teniendo en cuenta investigaciones previas sobre las moléculas a estudiar [17,21,23], así como ensayos previos para identificar las condiciones a las cuales fuese posible el observar los efectos a analizar.

La actividad catalítica se expresa como la conversión ( $C_i$ ) de los reactivos (2MT, TMP y OCT), donde  $i$  son los reactivos y  $A$  es el área de los datos que da como resultado el análisis cromatográfico de las muestras tomadas durante la reacción. La conversión entonces se expresa:

$$C_i = \frac{\sum A \text{ de productos de } i}{\sum A \text{ (productos de } i+i)} * 100 \quad (1)$$

Por practicidad y para futuras referencias, también se llamará HDS a  $C_{2MT}$  y HIDO a las conversiones de ambas olefinas.

### 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La discusión de los resultados se encuentra dividida en 2 grandes secciones, la influencia de la concentración de las olefinas presentes en la carga y de la temperatura de reacción empleada durante la experimentación; teniendo en cuenta los resultados obtenidos tanto en la reacción de HDS como HIDO, siendo esta última inherente a la primera. De igual forma se tiene en cuenta la caracterización del catalizador empleado.

En la tabla 4 se presentan las conversiones experimentales promedio de HDS y HIDO para todas las reacciones realizadas en la investigación.

**Tabla 4.** Conversiones experimentales promedio de HDS y HIDO.

Característica de la carga / convención	Conversión	Temperatura (°C)		
		230	250	270
Sin olefinas / (B0)	C <sub>2MT</sub>	6,5	23,3	51,5
Solo TMP / (B1)	C <sub>2MT</sub>	4,7	9,5	34,4
	C <sub>TMP</sub>	14,4	24,4	56,4
Solo OCT / (B2)	C <sub>2MT</sub>	4,2	12,7	36,7
	C <sub>OCT</sub>	29,2	38,6	56,0
Mezcla concentración baja / (C2)	C <sub>2MT</sub>	4,7	14,7	36,0
	C <sub>TMP</sub>	11,9	27,2	56,1
	C <sub>OCT</sub>	28,7	40,6	59,9
Mezcla concentración media / (C1)	C <sub>2MT</sub>	4,0	13,0	35,1
	C <sub>TMP</sub>	15,8	32,4	57,5
	C <sub>OCT</sub>	28,3	41,4	59,3
Mezcla concentración alta / (C3)	C <sub>2MT</sub>	3,2	8,6	22,3
	C <sub>TMP</sub>	7,2	15,7	34,3
	C <sub>OCT</sub>	23,9	30,8	56,0

C<sub>2MT</sub>: Conversión de HDS del 2MT

C<sub>TMP</sub>: Conversión de HIDO de los TMP

C<sub>OCT</sub>: Conversión de HIDO del OCT.

Fuente. Los autores.

Como punto de inicio de la experimentación se realizó una reacción con una carga líquida sin presencia de olefinas, para observar la línea de tendencia de

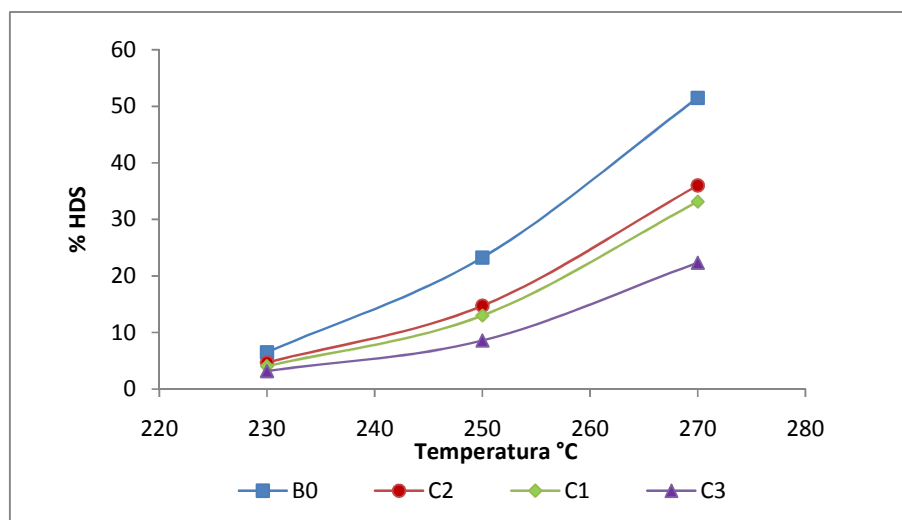
la HDS máxima que se puede lograr con las condiciones de laboratorio utilizadas.

### 3.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA REACCIÓN

Según la Tabla 4, al estudiar la influencia de las olefinas individualmente (B1, B2), se puede identificar al TMP como el elemento con mayor predominancia a la inhibición de la reacción de HDS, más la conversión del TMP es significativamente menor que la observada en el octeno a temperaturas bajas e intermedias.

La línea correspondiente a la reacción sin olefinas (línea azul), el máximo de HDS obtenido experimentalmente, posee una tendencia parabólica debido al incremento de la temperatura, comportamiento descrito por Arrhenius. Para cada una de las reacciones planteadas, al aumentar la concentración de las olefinas es notable el efecto inhibitorio que estas generan a la reacción de HDS, observándose una clara disminución en la misma, como se observa en la Figura 5.

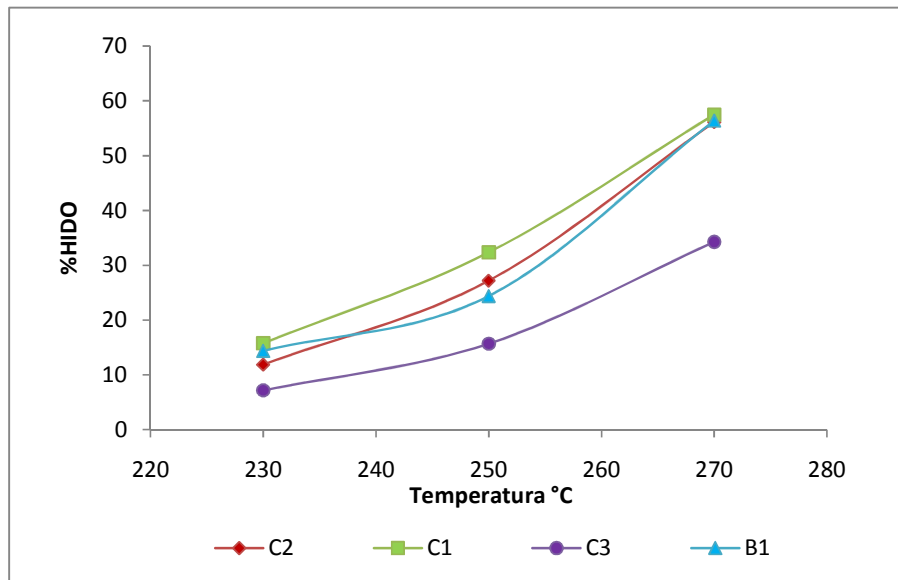
**Figura 5.** Comportamiento de la hidrodesulfuración (%HDS) al variar la concentración de la carga en función de la temperatura.



Fuente. Los autores.

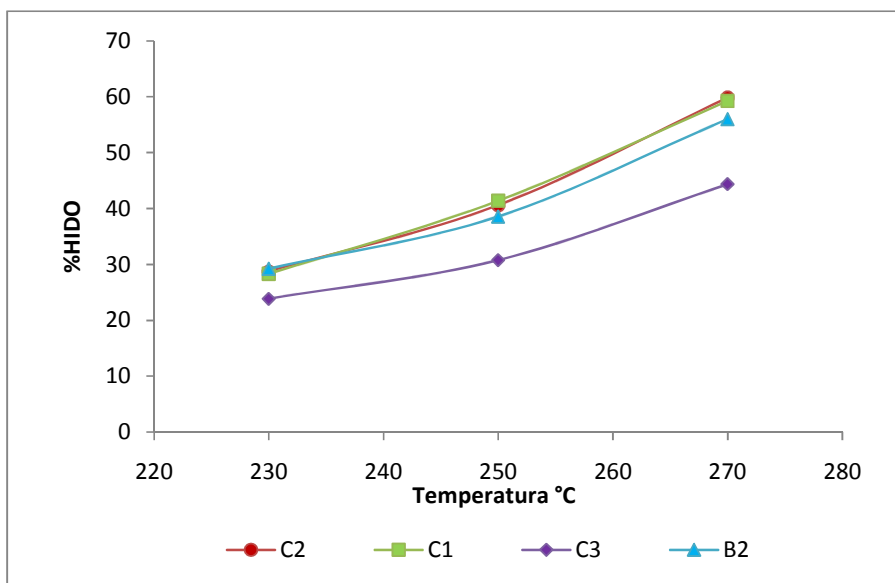
A baja temperatura (230 °C), la influencia de la variación de la concentración es despreciable si se tiene en cuenta el resultado obtenido en la HDS. Esto puede explicarse como un efecto de la energía de activación necesaria de la HDS, ya que la HIDO, siendo una reacción inherente en la experimentación con olefinas, posee una energía de activación menor [20,21] por esto el resultado de la HIDO es significativamente mayor a la conversión del 2MT. Adicionalmente si se tiene en cuenta la hipótesis de la existencia de un sitio activo similar para la HDS y la HIDO de olefinas lineales [13], entonces estas pueden ocupar los sitios activos del catalizador, dando como resultado una menor HDS y una mayor HIDO. Esto se puede comprobar observando las Figuras 6 y 7, el comportamiento de la HIDO para cada una de las olefinas empleadas simultáneamente en la carga modelo.

**Figura 6.** Comportamiento de la hidrogenación (%HIDO) del Trimetil-Penteno (TMP) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.



Fuente. Los autores.

**Figura 7.** Comportamiento de la hidrogenación (%HIDO) del 1-Octeno (OCT) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.

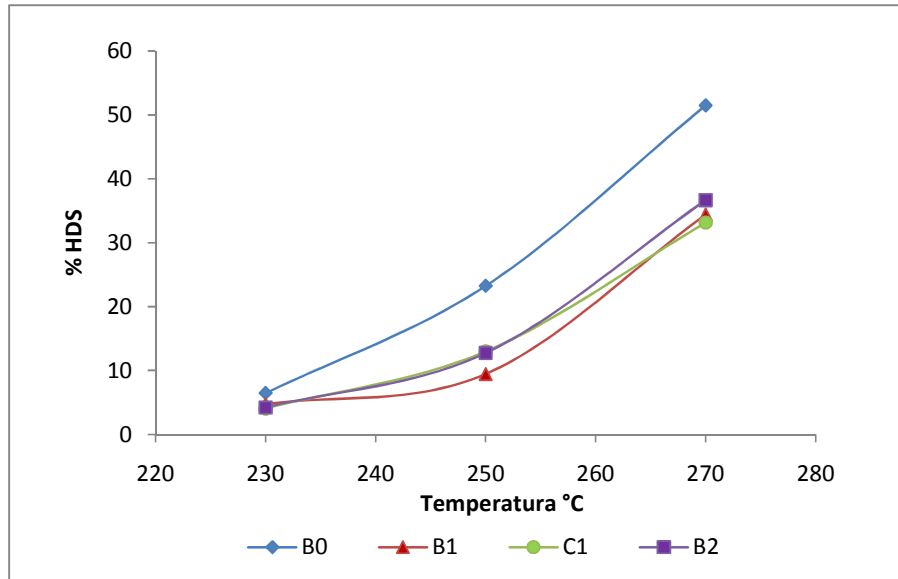


Fuente. Los autores.

Teniendo en cuenta el efecto inhibitorio que presentan las olefinas dentro de la reacción de HDS, es lógico identificar cuál de las 2 olefinas utilizadas inhibe más, o si la presencia de ambas genera inhibición de los sitios activos presentes en el catalizador. Para esto, fue necesario estudiar el efecto de las olefinas por separado y comparar los datos obtenidos gráficamente.

A las concentraciones utilizadas en las reacciones a media concentración y las olefinas de forma individual, es indiferente el tipo de olefina presente en la carga modelo ya que el resultado obtenido al estudiar por separado la olefina lineal y ramificada muestra una tendencia altamente similar a la generada por la reacción a media concentración, como se observa en la Figura 8.

**Figura 8.** Comportamiento de HDS con la variación de TMP y OCT en mezcla a concentración media (C1) e individualmente (B1, B2) en función de la temperatura.

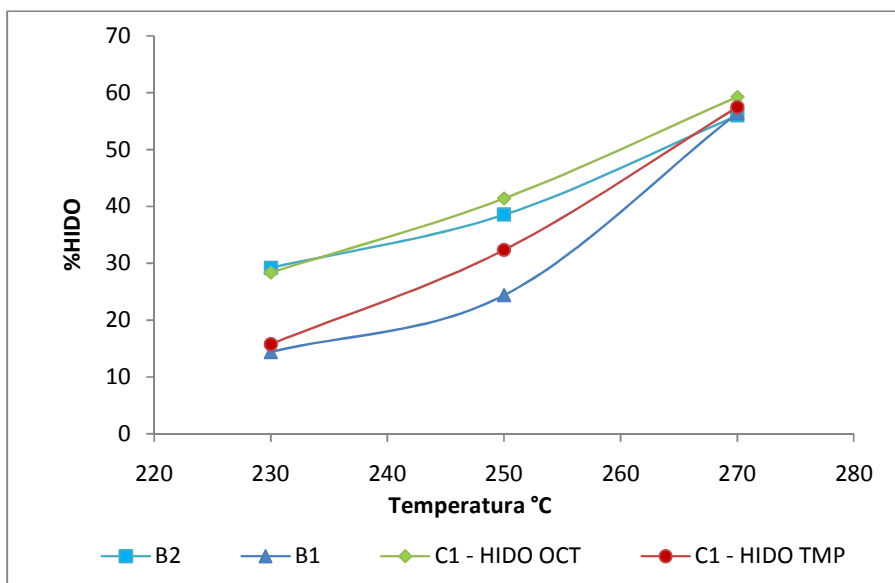


Fuente. Los autores.

Aún si la diferencia en la inhibición por parte de las olefinas individualmente no es significativa como se observa en la Figura 8, al analizar la HIDO de cada una de las reacciones mencionadas anteriormente destaca la posible competencia por los sitios activos del catalizador, como se discutirá más adelante.

Cabe resaltar la diferencia ejercida en las tendencias de cada una de las olefinas (lineal y ramificada); tanto el OCT como el TMP tienden a ser ligeramente curvos al encontrarse individualmente en la carga (B1, B2), pero, pierden este comportamiento al mezclarse entre sí (C1); sin embargo, indiferente a la mezcla presente en la carga, la hidrogenación de las olefinas tiende a un punto de convergencia claramente visto en la Figura 9.

**Figura 9.** Comportamiento de HIDO del OCT y TMP en función de la temperatura para diferentes concentraciones en la carga (C1, B1, B2).

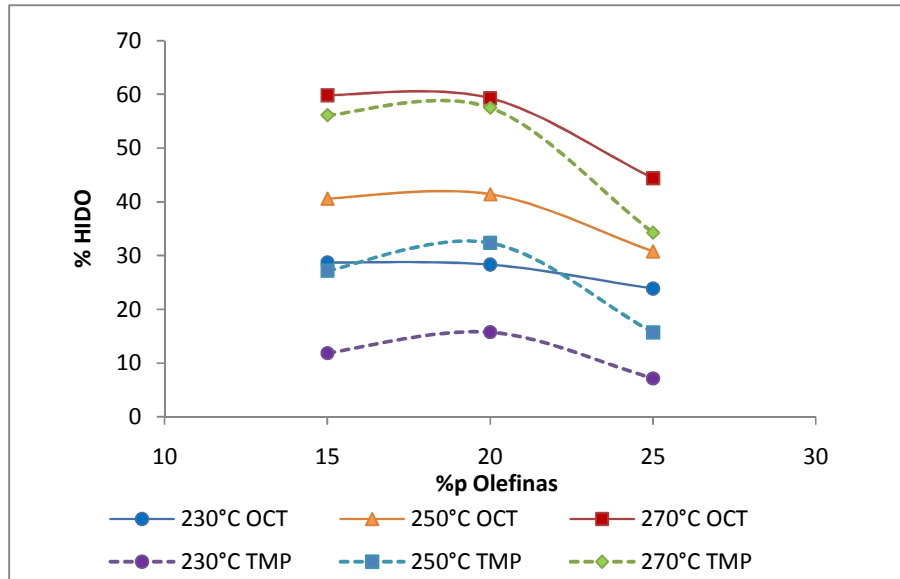


Fuente. Los autores.

### 3.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS OLEFINAS, LINEALES Y RAMIFICADAS.

Según se mencionó previamente, la competencia de cada una de las olefinas empleadas en las reacciones por los sitios activos del catalizador, se ve reflejada en la hidrogenación de cada una de las mismas. Como se observa en la Figura 10, la HIDO del TMP es significativamente menor que la del OCT para temperaturas inferiores a 270 °C, ya que a esta última el comportamiento indica ser afín entre las mismas, al menos a concentraciones bajas y medias. A concentraciones altas, hay un conflicto entre las olefinas que genera una inhibición de la reacción, generando una disminución notoria para ambas partes, siendo entonces la concentración intermedia un punto de inflexión en la reacción de hidrogenación observada experimentalmente (Figura 10). Esto puede deberse a que los sitios activos del catalizador se saturan a una concentración superior al 20% en peso de olefinas generando así una disminución en la HIDO después de alcanzar dicho punto de inflexión.

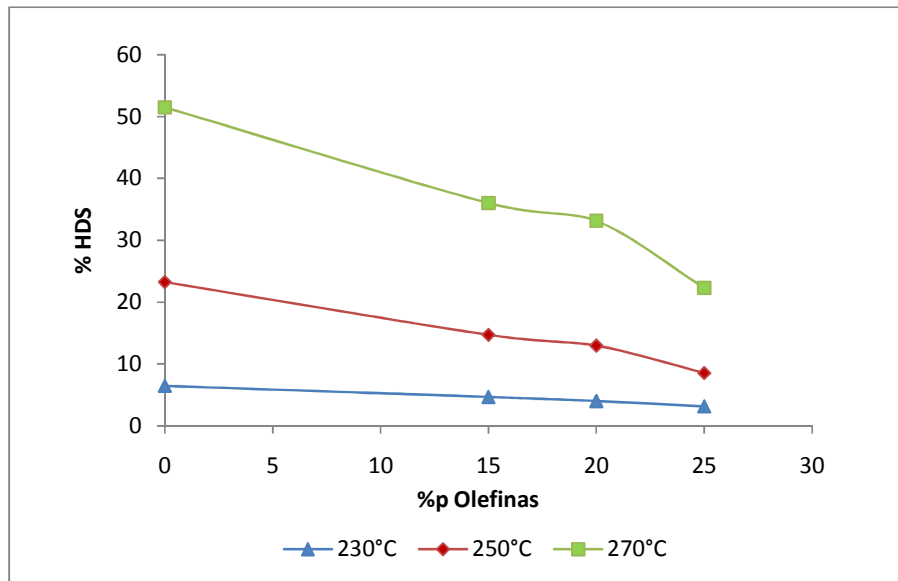
**Figura 10.** Comportamiento de HIDO del TMP y OCT con variación de la temperatura en función de la concentración de las olefinas presentes en la carga.



Fuente. Los autores.

Según lo anterior, y observando la Figura 11, la tendencia de los datos muestran un incremento significativo de hidrodesulfuración al aumentar la temperatura de reacción. Al variar la concentración de las olefinas presentes en la carga modelo, la tendencia prácticamente lineal y constante representativa de la reacción a 230°C es alterada por la interacción entre las olefinas al incrementar la temperatura dando como resultado tendencias monótonamente decrecientes, cada vez más notoria al incrementar la temperatura. Teniendo como referencia el comportamiento descrito por Hatanaka *et al* [13], a condiciones de temperaturas inferiores a las trabajadas durante esta investigación.

**Figura 11.** Comportamiento de HDS con variación de la temperatura en función de la concentración de olefinas presentes en la carga.



Fuente. Los autores.

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Los resultados obtenidos en la prueba de adsorción-desorción de nitrógeno se presentan en la tabla 5.

**Tabla 5.** Caracterización del catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  por medio de la prueba de adsorción –desorción de nitrógeno.

$A_{SE}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	<b>174</b>
$V_P$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<b>0,46</b>
$D_{PP}$ ( $\text{Å}$ )	<b>106</b>

Fuente. Los Autores.

Debido a la naturaleza comercial del catalizador empleado, al compararse con el preparado directamente en el laboratorio se pueden encontrar diferencias significativas, como por ejemplo la conversión en cuanto a la reacción de HDS reportada por D. Pérez Martínez *et al* [23]. A pesar que la cantidad de catalizador empleada en esta investigación difiere de la reportada por trabajos

previos, se puede inferir que el catalizador comercial es de menor calidad por su bajo rendimiento, teniendo presente que la concentración de olefinas es menor que las utilizadas en investigaciones anteriores [17,21].

#### 4. CONCLUSIONES

Indiferente a la temperatura de reacción utilizada, la concentración de las olefinas juega un papel limitante en las reacciones de HDS e HIDO. Ya que al encontrarse en concentración alta (superior al 20%p) el catalizador empleado se satura y por tanto inhibe las reacciones anteriormente dichas.

Al disminuir la temperatura de reacción, la HDS obtenida para diferentes concentraciones de olefinas, disminuye hasta ser despreciable, convergiendo en un punto de aproximadamente del 5% de HDS.

Al comparar los comportamientos de las olefinas de forma individual (ensayos individuales) y en mezcla a concentración media, se observa un cambio en la tendencia de la conversión de estas, sin embargo indiferente a la configuración estudiada la HIDO tiende a un punto de convergencia al alcanzarse la temperatura de 270 °C.

## 5. RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones sería conveniente estudiar más a fondo la presencia o ausencia de un sitio activo diferente para las olefinas ramificadas. Teniendo estas últimas una mayor proporción dentro de la carga de la nafta FCC real, el prevenir su HIDO afectaría directamente al RON del combustible positivamente.

Realizar ensayos con una carga modelo de nafta FCC más cercana a la realidad utilizando los diferentes tipos de olefinas que se encuentran dentro de la misma. Teniendo presente la interacción entre las moléculas y su comportamiento individual.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Territorial y Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia. Resolución 1180. 21 de Junio de 2006.
2. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), (Dallas, Texas, U.S.) [cita 16 de Agosto de 2010] <http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>.
3. Directive of the European Parliament and of the Council on the Quality of Petrol and Diesel Fuels: Brussels. p. 241.
4. C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel, jet fuel. En: Catal. Today. 86 (2003) 211.
5. J.H. Arango, Calidad de los combustibles en Colombia. En: Revista de Ingeniería UNIANDES. 29 (2009) 100.
6. J. Miller, W. Reagan, J. Kaduk, C. Marshall, A. Kropf, Selective hydrodesulfurization of FCC naphta with supported MoS<sub>2</sub> catalysts: The role of cobalt. En: J. Catal. 193 (2000) 123.
7. NPRA (National Petrochemical and Refiners Association), (Washington D.C., U.S.) informe anual de 2004. [cita 18 de Agosto de 2010] <http://www.npra.org/docs/publications/statistics/RC2004.pdf>.
8. C.M. Ríos, R. Grisales, Análisis y evaluación de integración térmica de las corrientes de proceso de la unidad de ruptura catalítica de Ecopetrol gerencia refinería de Cartagena utilizando la metodología pinch. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia. Manizales (2003) p. 7.

9. R.A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes, Third edition, (2003) p. 600. (New York, U.S.) McGraw-Hill Handbooks.
10. T. Kaufmann, A. Kaldor, G. Stuntz, M. Kerby, L. Ansell, Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. En: Catal. Today. 62 (2000) 77.
11. S. Brunet, D. Mey, G. Perot, On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. En: Appl. Catal. 278 (2005) 143.
12. J.M. Nagpal, G.C. Joshi, S.N. Rastogi, Stability of cracked naphthas from thermal and catalytic processes and their additive response. Part II. Composition and effect of olefinic structures. En: Fuel Vol 74. 5 (1995) 720.
13. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site. En: Ind. Eng. Chem. 36 (1997) 1519.
14. A.A. Lappas, K.D. Iatridis, I.A. Vasalos, Production of reformulated gasoline in the FCC unit. Effect of feedstock type on gasoline composition. En: Catal. Today. 50 (1999) 73.
15. M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst. En: Appl. Catal. B. 70 (2007) 542.
16. A.F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers, Effect of H<sub>2</sub>S partial pressure on the transformation of a model FCC gasoline olefin over unsupported molybdenum sulfide-based catalysts. En: Appl. Catal. A. 344 (2008) 198.

17. D. Pérez Martínez, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S. Giraldo, A. Centeno, Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. En: Appl. Catal. A. 390 (2010) 59.
18. F.W. Melpolder, R.A. Brown, W.S. Young, C.E. Headington, Composition of naphtha from fluid catalytic cracking. En: Ind. Eng. Chem. 5 (1952) 1142.
19. B. Benallal, C. Roy, H. Pakdel, S. Chabot, A. Poirier, Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres comparison with petroleum naphtha. En: Fuel. 11 (1995) 1589.
20. V. Vanrysselberghe, G.F. Froment, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Reaction network and kinetics. En: Ind. Eng. Chem. 35 (1996) 311.
21. C. Bravo, G. Granados, Estudio cinético del hidrotratamiento de nafta de FCC sobre un catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bucaramanga, (2010) p. 40. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química, UIS.
22. S. Giraldo, A. Centeno, Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de fracciones pesadas de crudos Colombianos. Primera etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HIDO). UIS, (2001) 210.
23. D. Pérez Martínez, Influence of the acid-base properties of the CoMo supported catalysts on the olefins hydrogenation in HDS environments. Bucaramanga, (2010) p. 36, 44. Tesis (Doctorado), Escuela de Ingeniería Química, UIS.
24. Caracterización de nafta y diesel colombiano. Datos proporcionados por el ICP (Instituto Colombiano del Petróleo).



## 7. ANEXOS

### ANEXO A. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

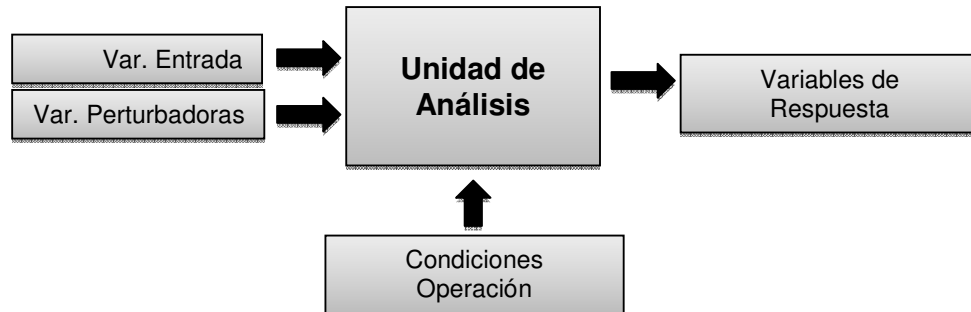
#### Pregunta de la investigación:

¿Es posible identificar si la conversión del 2MT aumenta o disminuye al interactuar con concentraciones diferentes de olefinas Lineales y Ramificadas, y si existe un comportamiento similar al aumentar la temperatura? Para delimitar la investigación se tomaron 3 puntos de concentración para cada una de las olefinas y temperaturas definidas.

#### Hipótesis:

Al emplear la concentración mayor de olefinas (25% en peso en relación a la carga), la conversión del 2MT disminuye, por tanto al aumentar la concentración de olefinas presentes en la carga la inhibición de la reacción de HDS será mayor.

**Figura 12.** Unidad de análisis



Fuente. Los autores

**UA:** *Conversión del 2MT en la reacción de HDS siendo afectada por la presencia de olefinas, Trimetilpenteno (TMP) y 1-Octeno, a diferentes concentraciones.*

**Variables de entrada:**

La siguiente es una lista de las variables independientes junto con los parámetros involucrados en el proceso.

- Temperatura de reacción.
- Concentración de las olefinas dentro de la carga modelo
- Concentración de los reactivos en la carga (2MT: 2%; Dodecano: 2%, Solvente)
- Presión de Reacción (1,7MPa)
- Relación Hidrógeno/Carga Líquida (500 v/v)
- Flujo de la bomba (20ml/h)
- Tipo de catalizador (CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Masa de catalizador (0,3g)
- Tamaño del lecho del reactor (1ml)
- Flujo de Nitrógeno en el secado del catalizador (100ml/min)
- Relación de H<sub>2</sub>S/H en la activación del catalizador (15% v/v)
- Flujo de H<sub>2</sub>S/H en la activación del catalizador (100ml/min)

**Variables perturbadoras:**

A continuación se encuentran las posibles causas de error durante el proceso.

- Fallas eléctricas durante la reacción
- Obstrucciones en la tubería del equipo
- Contaminantes o sustancias indeseables dentro de la carga líquida
- Errores de observación y medición – factor humano

### Condiciones de operación:

Teniendo en cuenta las condiciones de operación así como las variables a estudiar, el diseño de experimentos más apropiado debería ser un diseño de 2 factores, ya que este analiza tanto las variables de forma individual, como la interacción de las mismas. Para este efecto, es necesario realizar varias repeticiones para cada una de las pruebas realizadas durante la investigación, lo que se dificulta durante el trabajo de laboratorio por el tiempo empleado y el costo de cada uno de los reactivos a utilizar.

Por esto último, el siguiente es la matriz de experimentos desarrollada, junto con las pruebas en blanco para las 2 olefinas empleadas a una concentración específica.

**Tabla 6.** Matriz de experimentos.

Temperatura	Concentración					
	B0	B1	B2	C1	C2	C3
230 °C	1	1	1	1	1	1
250 °C	1	1	1	1	1	1
270 °C	1	1	1	1	1	1

Fuente. Los autores.

B0: 0% olefinas	C1: 11,5% (Ramificada) - 5% (Lineal)
B1: 11,5%w Olefina Ramificada	C2: 8,6% (Ramificada) - 3,8% (Lineal)
B2: 5%%w olefina lineal	C2: 14,4% (Ramificada) - 6,4% (Lineal)

Para cada experimento planteado se realizaron las siguientes pruebas:

- Cromatografía de gases de la carga líquida utilizada.
- Evaluación de la conversión del 2MT y de las olefinas empleadas por medio de la cromatografía de gases del producto obtenido en la reacción

y extraído del equipo cada hora luego de haber alcanzado la estabilización del sistema.

Para comprobar la repetitividad y confiabilidad de las pruebas realizadas, se realizaron 2 repeticiones para 2 de las reacciones propuestas, a continuación se encuentran descritas.

**Tabla 7.** Ensayos de repetibilidad.

Temperatura	Concentración	
	B1	B2
230 °C	1	1
250 °C	1	1
270 °C	1	1

Fuente. Los autores.

**Variables de respuesta:**

- Concentración en peso de 2MT en el producto de la reacción.
- Concentración en peso de TMP en el producto de la reacción.
- Concentración en peso de Octeno en el producto de la reacción.
- Concentración de los productos de la molécula azufrada y las olefinas presentes en la carga.

A partir de los datos obtenidos, se calcula la Hidrodesulfuración generada durante el proceso y la Hidrogenación de cada una de las olefinas utilizadas.