



**ESTUDIO Y MODELADO DE LA  
HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA DE  
NAFTAS DE FCC**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
POSTGRADO EN INGENIERIA QUIMICA**

**2008**

**ESTUDIO Y MODELADO DE LA  
HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA DE NAFTAS DE  
FCC**

**MAGDA CAROLINA ALVAREZ MARTÍNEZ**

Trabajo de grado presentado como  
requisito parcial para optar al título  
de Magíster en Ingeniería Química

Directores: Viatcheslav Kafarov. Ingeniero Químico Ph. D.  
Luis Javier Hoyos. Ingeniero Químico Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS  
POSTGRADO EN INGENIERIA QUIMICA**

**2008**

*A mí amada hija Isabela  
y a Alexis, mi compañero de travesías*

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora expresa sus más sinceros agradecimientos a:

Dios por permitirme cumplir éste objetivo.

Mi familia por su apoyo incondicional.

El personal de la planta piloto de hidrotratamiento y laboratorios del ICP por su valiosa y oportuna colaboración.

A todas las personas que de una u otra manera contribuyeron a la culminación de esta meta.

## TABLA DE CONTENIDO

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | MARCO TEÓRICO .....   | 4  |
| 1.1   | NATURALEZA DE LAS NAFTAS DE FCC .....   | 4  |
| 1.2   | PROCESOS DE DESULFURIZACIÓN .....   | 5  |
| 1.3   | MODELADO DE HIDROTRATAMIENTO.....   | 9  |
| 2     | MÉTODOS EXPERIMENTALES.....   | 12 |
| 2.1   | ORIGEN DE LAS CARGAS .....  | 12 |
| 2.2   | CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CARGAS Y PRODUCTOS DE PLANTA PILOTO.....       | 12 |
| 2.3   | CATALIZADORES .....   | 13 |
| 2.4   | DESTILACIÓN .....   | 13 |
| 2.5   | PRUEBAS DE ACTIVIDAD.....   | 14 |
| 2.6   | DEFINICIÓN CONDICIONES DE OPERACIÓN HIDROGENACIÓN SELECTIVA.....                | 17 |
| 2.7   | DEFINICIÓN CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA.....   | 18 |
| 2.8   | ELABORACIÓN MODELO.....   | 19 |
| 2.8.1 | Regresión múltiple.....   | 20 |
| 2.8.2 | Regresión por paso .....  | 20 |
| 2.8.3 | Regresión no lineal por mínimos cuadrados (modelo cinético). .....              | 20 |
| 2.9   | VERIFICACIÓN MODELO .....   | 22 |
| 3     | ANÁLISIS DE RESULTADOS.....   | 23 |
| 3.1   | CARACTERIZACIÓN DE NAFTAS POR RANGO DE EBULLICIÓN.....                          | 23 |
| 3.2   | CARACTERIZACIÓN GLOBAL DE NAFTAS.....   | 25 |
| 3.3   | COMPARACIÓN HIDROTRATAMIENTO CONVENCIONAL E HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA..... | 28 |
| 3.4   | HIDROGENACIÓN SELECTIVA.....  | 29 |
| 3.4.1 | Estudio de las condiciones de operación.....                                    | 29 |
| 3.4.2 | Influencia del Reactor HID selectiva.....                                       | 32 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.5   | HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA .....   | 36 |
| 3.5.1 | Efecto de la temperatura .....   | 37 |
| 3.5.2 | Efecto de la velocidad espacial (LHSV).....  | 38 |
| 3.5.3 | Efecto de la presión.....  | 40 |
| 3.5.4 | Efecto de la relación H <sub>2</sub> /HC .....   | 41 |
| 3.5.5 | Variación del índice de octano en función de la hidrodeshulfurización                  | 42 |
| 3.5.6 | Identificación de compuestos de azufre en los productos de hidrodeshulfurización. .... | 44 |
| 3.6   | ELABORACIÓN MODELO.....  | 45 |
| 3.6.1 | Regresión múltiple.....  | 45 |
| 3.6.2 | Regresión por paso .....   | 47 |
| 3.6.3 | Modelo cinético.....   | 49 |
| 3.6.4 | Selección del modelo.....  | 52 |
| 3.7   | VALIDACIÓN DEL MODELO .....  | 54 |
| 4     | CONCLUSIONES .....   | 56 |
| 5     | RECOMENDACIONES .....  | 57 |
| 6     | REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....   | 58 |
| 7     | ANEXOS .....   | 64 |

## LISTA DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1. Pruebas para la caracterización de las naftas .....  | 13 |
| Tabla 2. Pruebas en planta piloto para definición de condiciones de operación de HID .....                        | 18 |
| Tabla 3. Pruebas en planta piloto para definición de condiciones de operación de HDS .....                        | 19 |
| Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas cargas .....  | 26 |
| Tabla 5. Comparación HDT Vs HDS Selectiva.....  | 28 |
| Tabla 6. Contenido de dienos pruebas de hidrogenación selectiva .....   | 29 |
| Tabla 7. Composición química productos de hidrogenación selectiva .....   | 30 |
| Tabla 8. Efecto del reactor de HID de olefinas sobre el proceso global de HDS de naftas .....                     | 33 |
| Tabla 9. Identificación de compuestos de azufre en las naftas P1 (sin hidrogenar) y P1 hidrogenada (P1 HID) ..... | 34 |
| Tabla 10. Tipo de olefinas presentes en la nafta P1 y su producto hidrogenado .....                               | 35 |
| Tabla 11. Análisis de varianza del modelo de regresión múltiple .....   | 45 |
| Tabla 12. Análisis de la regresión múltiple .....   | 46 |
| Tabla 13. Análisis de varianza del modelo de regresión por paso .....   | 48 |
| Tabla 14. Análisis de la regresión por paso.....  | 48 |
| Tabla 15. Parámetros ajustados del modelo Lagmuir-Hishelwood.....   | 50 |
| Tabla 16. Parámetros ajustados del modelo de primer orden .....   | 50 |
| Tabla 17. Prueba F modelos de regresión múltiple y por paso .....   | 53 |
| Tabla 18. Prueba F modelos de regresión múltiple y cinético .....   | 53 |

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Distribución de azufre y olefinas en naftas de FCC.....  | 4  |
| Figura 2. Proceso Prime G+.....  | 7  |
| Figura 3. Esquema Planta Piloto de Hidrotratamiento de livianos. Unidad 720-ICP.....                                   | 15 |
| Figura 4. Variación de propiedades de la nafta P2 en función de la temperatura de ebullición.....                      | 23 |
| Figura 5. Variación del RON y MON de la nafta P2 en función de la temperatura de ebullición.....                       | 25 |
| Figura 6. $\ln(-\ln(C/C_0)+\ln(LHSV))$ en función del inverso de la temperatura en la hidrogenación de diolefinas..... | 32 |
| Figura 7. Efecto de la temperatura en la HDS de naftas pesadas.....  | 37 |
| Figura 8. Efecto de la temperatura en el número de octano.....   | 38 |
| Figura 9. Efecto de la velocidad espacial en la HDS de naftas pesadas.....   | 39 |
| Figura 10. Efecto de la velocidad espacial en el número de octano.....   | 40 |
| Figura 11. Efecto de la presión en la HDS de naftas pesadas.....   | 40 |
| Figura 12. Efecto de la presión en el número de octano.....  | 41 |
| Figura 13. Efecto de la relación $H_2/HC$ en la hidrodeshulfurización de naftas de FCC.....                            | 42 |
| Figura 14. Efecto de la relación $H_2/HC$ en el número de octano.....  | 42 |
| Figura 15. Variación del índice de octano en función de la remoción de azufre.....                                     | 43 |
| Figura 16. Identificación de compuestos de azufre en función de la severidad de HDS.....                               | 44 |
| Figura 17. Curva de distribución de errores de predicción del modelo de regresión múltiple.....                        | 46 |
| Figura 18. Modelo de regresión múltiple.....   | 47 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 19. Curva de distribución de errores de predicción del modelo de regresión por paso ..... | 48 |
| Figura 20. Modelo de regresión por paso.....   | 49 |
| Figura 21. Curva de distribución de errores de predicción del modelo de regresión por paso ..... | 52 |
| Figura 22. Modelo cinético .....   | 52 |
| Figura 23. Validación del modelo cinético .....  | 54 |

## RESUMEN

**TITULO: ESTUDIO Y MODELADO DE LA HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA DE NAFTA DE FCC**

**Autor: MAGDA CAROLINA ÁLVAREZ MARTÍNEZ\*\***

Palabras Claves: Nafta; Hidrodesulfurización selectiva; FCC

En el presente trabajo se estudió el efecto de las condiciones de operación en el proceso de Hidrodesulfurización Selectiva de naftas de FCC y se generó un modelo de predicción del contenido de azufre de los productos. Como carga al proceso se utilizaron naftas de 2 unidades de craqueo catalítico de la Refinería de Barrancabermeja y se emplearon catalizadores comerciales de esta tecnología. Como la hidrodesulfurización selectiva comprende una etapa de hidrogenación de la nafta de FCC, seguida de una de hidrotratamiento de la nafta previamente hidrogenada, ambas etapas fueron simuladas en una planta piloto de lecho fijo. Con la información obtenida se evaluaron diferentes técnicas estadísticas para la generación de un modelo del contenido de azufre del producto del proceso de Hidrodesulfurización Selectiva.

Se encontró que durante la etapa de hidrogenación, la cual ocurre a baja temperatura, solo disminuye el contenido de diolefinas, sin que ocurran cambios en las demás propiedades de la nafta. Este menor contenido de diolefinas, permite incrementar la remoción de compuestos azufrados en la etapa de hidrotratamiento. Sin embargo, no se observa ningún efecto del contenido de diolefinas sobre la pérdida de octanaje de la nafta. Por otra parte, se determinó que la temperatura y la velocidad espacial son los parámetros que influyen significativamente en la etapa de hidrotratamiento a corto plazo. Finalmente, a partir de los datos de planta piloto, se determinó que un modelo cinético de primer orden que contempla la presencia de 2 tipos de compuestos de azufre con diferente reactividad predice satisfactoriamente el contenido de azufre de los productos del hidrotratamiento.

Estos resultados sugieren que las diolefinas tienen un fuerte efecto inhibitorio sobre los sitios activos de desulfurización del catalizador de hidrotratamiento, pero no sobre los sitios de hidrogenación de olefinas.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Posgrado en Ingeniería Química. Directores: Viatcheslav Kafarov (Universidad Industrial de Santander), Luis Javier Hoyos Marín (Instituto Colombiano del Petróleo)

## SUMMARY

**TITLE: STUDY AND MODELLING OF SELECTIVE HYDRODESULPHURIZATION OF FCC NAPHTHA**

**Autor: MAGDA CAROLINA ÁLVAREZ MARTÍNEZ\*\***

Key words: Naphtha; Selective Hydrodesulfurización; FCC

In this work the effect of operational conditions on Selective Hydrodesulphurization (HDS) process of FCC cracked naphthas was studied and a model to predict the sulfur content of the liquid product was developed. As the selective HDS process consists of a first stage of hydrogenation followed by a hydrotreatment stage, fixed bed pilot plant tests of each stage were performed to simulate the process. 2 FCC cracked naphthas, obtained in the Barrancabermeja's refinery and commercial catalysts were used in this study. Different statistical techniques were evaluated to generate a model of sulfur content on the product of this process.

During the hydrogenation stage, that was carried out at low temperature, diolefins content decreases while there aren't changes in other naphtha properties. This lower diolefins content allows a higher removal of sulfur compounds in the hydrotreatment stage but diolefins content doesn't affect the octane number loss. Reaction temperature and liquid hourly space velocity are the most important parameters for the hydrotreatment stage. Finally, it was found that a kinetic model based on 2 kinds of sulfur compounds with different reactivity fits better pilot plant experimental data.

These results suggest that diolefins has a strong inhibiting effect on desulphurization active sites of hydrotreatment catalyst but has a minor effect on olefin hydrogenation active sites.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Posgrado en Ingeniería Química. Directores: Viatcheslav Kafarov (Universidad Industrial de Santander), Luis Javier Hoyos Marín (Instituto Colombiano del Petróleo)

## INTRODUCCIÓN

Los gases residuales de los motores de combustión interna contribuyen notablemente a la contaminación del aire por contener NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>. Por esta razón, los gobiernos de muchos países han impuesto restricciones que buscan disminuir el contenido de azufre en los combustibles (50 ppm o menos para la nafta en el 2005 y se espera llegar a 10 ppm para el 2009) (Brunet, 2005). En Colombia, ECOPETROL S.A. ha desarrollado el proyecto de Hidrotratamiento de la Refinería de Barrancabermeja (Ecopetrol) y el Plan Maestro de Desarrollo de Cartagena, que buscan satisfacer las regulaciones ambientales (Ministerio de ambiente, vivienda, desarrollo territorial. Ministerio de minas y energía, 2006) para los combustibles, mediante la reducción del contenido de azufre en la gasolina y diesel y se espera llegar a 300 y 50 ppm de S en gasolina y diesel respectivamente.

La gasolina comercial se produce a partir de naftas provenientes de unidades de reformado, isomerización, cracking catalítico (FCC), entre otras. Las naftas de reformado e isomerización provienen directamente de cortes de destilación y la carga a estos procesos es hidrotratada, por lo tanto su contenido de azufre es prácticamente nulo; en cambio las naftas provenientes de FCC aportan entre 85 – 95 % del azufre presente en el pool de gasolina. Esto se debe al alto contenido de este contaminante en los residuos de la destilación atmosférica y de vacío, que son la carga a las unidades de FCC (Brunet, 2005).

Adicionalmente, los compuestos más importantes de azufre presentes en las naftas de FCC son los mercaptanos, tiofenos, alquiltiofenos y benzotiofenos (Brunet, 2005). Muchos de estos compuestos no se encuentran en la carga de las unidades de cracking; probablemente se forman por la transformación de los compuestos azufrados más pesados presentes en la carga de FCC o por la

recombinación de los productos de las reacciones que ocurren en este proceso (Brunet, 2005). De igual forma, durante el cracking catalítico se producen olefinas, y este tipo de moléculas contribuyen de manera importante al octanaje de la gasolina.

En la refinación del petróleo el margen operacional es relativamente bajo, de apenas algunos dólares por barril. Por tal razón es necesario mantener optimizadas las condiciones de operación de las plantas de procesos existentes, así como contar con el conocimiento adecuado de cada uno de ellos. La simulación de procesos genera opciones para mejorar el desempeño operacional y mantener la competitividad de la industria.

En este orden de ideas, el rol de la simulación de procesos en la industria de la refinación del petróleo ha evolucionado drásticamente en los últimos 20 años. Ya que existe una fuerte tendencia a usar modelos de simulación como soporte en la toma de decisiones en operación. Adicionalmente, son una herramienta valiosa para estudiar alternativas de mejora en la eficiencia de los procesos mientras se disminuyen costos (Morales, y otros, 2006).

Aunque las nuevas regulaciones (Ministerio de ambiente, vivienda, desarrollo territorial. Ministerio de minas y energía, 2006) (Blumberg, y otros, 2003) en cuanto al contenido de azufre en la gasolina han impulsado muchos trabajos de investigación en áreas que van desde separaciones físicas hasta procesos de oxidación, el hidrotratamiento sigue siendo la tecnología a usar. Sin embargo, es importante considerar que en el hidrotratamiento (HDT) convencional de naftas de FCC, ocurre la hidrosulfurización (HDS) del hidrocarburo y la hidrogenación (HID) de las olefinas; lo cual produce una disminución en el octanaje de la nafta (Babich, y otros, 2003). Teniendo en cuenta que la nafta de FCC es un componente importante de la gasolina debido a su aporte al octanaje, durante el hidrotratamiento de estas fracciones es necesario establecer un balance entre hidrosulfurización e hidrogenación.

En Colombia es la primera vez que se contempla la implementación de la hidrodesulfurización selectiva de naftas de FCC; pero no se cuenta con el conocimiento de las condiciones de operación requeridas. Por esta razón, se hace necesario realizar un estudio a escala piloto para conocer el comportamiento de las naftas de FCC al ser sometidas a este proceso. Se espera obtener información acerca de la calidad de la nafta tratada en función de las condiciones de operación empleadas para finalmente desarrollar un modelo del proceso de hidrodesulfurización selectiva de naftas de FCC a partir de datos obtenidos en planta piloto.

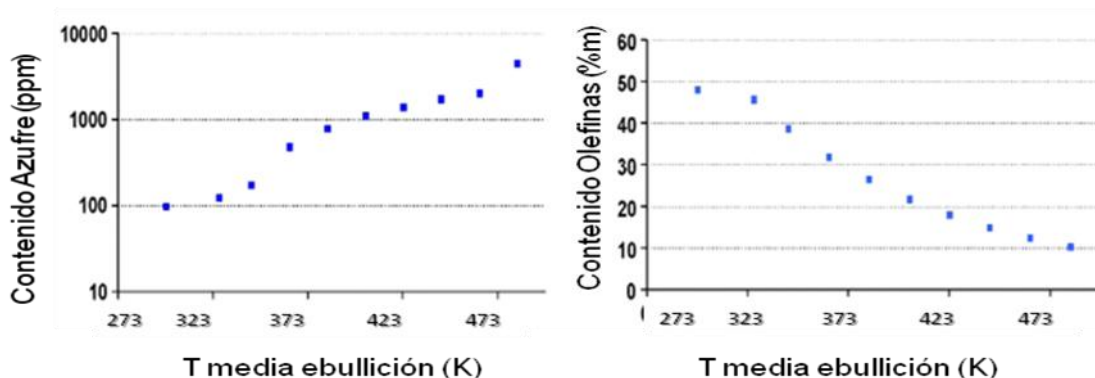
Entre los aportes más importantes del presente trabajo de investigación se encuentra la determinación de las condiciones operacionales y propiedades de los productos de las etapas de hidrogenación y hidrodesulfurización selectivas de dos naftas de FCC de ECOPEPETROL S.A. También se logran establecer las razones por las cuales una etapa de hidrogenación previa a la hidrodesulfurización selectiva influye significativamente en el proceso. Adicionalmente, se genera un modelo cinético de primer orden que contempla dos tipos de compuestos de azufre, capaz de simular satisfactoriamente el proceso de HDS selectiva.

# 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1 NATURALEZA DE LAS NAFTAS DE FCC

Normalmente se considera nafta a la fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra aproximadamente entre 301 y 513 K. A su vez, este subproducto se subdivide en nafta liviana, media y pesada. En general la nafta de FCC no estabilizada puede tener hasta 4000 ppm de azufre, tiene alrededor de un 40% de aromáticos y 20% de olefinas, sus números de octano (MON/RON) están alrededor de 90/95 (Brunet, 2005) (Babich, y otros, 2003).

Figura 1. Distribución de azufre y olefinas en naftas de FCC.



Fuente: (Ito, y otros, 2006)

La Figura 1 muestra el contenido de azufre y olefinas en la nafta de FCC en función de la temperatura de ebullición. Como se puede observar, en la fracción liviana (310-353 K), el contenido de olefinas es elevado y por lo tanto el número de octano también, mientras que el contenido de azufre no supera los 500 ppm y está representado por mercaptanos principalmente. En la fracción media del rango de ebullición (310-443 K) el contenido de olefinas disminuye significativamente, llegando a ser casi nulo, pero al mismo tiempo, los compuestos azufrados del tipo tiofenos y alquiltiofenos livianos se encuentran en mayor proporción. Finalmente

en la fracción pesada (443-513 K) se concentra el azufre en forma de benzotiofenos y alquilbenzotiofenos (Ito, y otros, 2006) (2006).

## **1.2 PROCESOS DE DESULFURIZACIÓN**

Aunque las especificaciones cada vez más exigentes en cuanto al contenido de azufre en la gasolina han impulsado proyectos de investigación y desarrollo en nuevas tecnologías como destilación catalítica, alquilación, extracción, oxidación, adsorción; la tecnología que ha demostrado cumplir con los requerimientos exigidos por las regulaciones ambientales y, por ende, la más empleada actualmente es el hidrotratamiento.

A su vez, los procesos basados en HDT, pueden ser aplicados así (Babich, y otros, 2003) (Song, 2003):

- Pretratamiento: consiste en hidrotratar la carga de FCC para disminuir el contenido de azufre, nitrógeno y metales, y de esta forma obtener productos más limpios.
- Postratamiento: se hidrotratan las naftas producidas en FCC.

El tratamiento de la carga ya sea por HDT o hidrocraqueo evita el postratamiento, sin embargo, este último proceso es el que requiere menor inversión y a su vez representa menores costos de operación, debido al bajo consumo de hidrógeno durante la reacción. Por lo que su uso se ha implementado masivamente a nivel mundial.

Dentro de los procesos de postratamiento, se encuentra la siguiente clasificación de tecnologías (Song, 2003) :

- HDS Convencional
- HDS Convencional + Recuperación de Octano
- HDS Selectivo.

**Hidrodeshulfurización convencional** (Mathproinc, 2007) (Rodríguez, y otros, 2000)

Esta tecnología permite obtener buena hidrodeshulfurización junto a la completa saturación de las olefinas presentes en la nafta, lo que representa pérdida en el octanaje de hasta 10 puntos.

**Hidrodeshulfurización profunda + recuperación de octano** (Brunet, 2005) (Song, 2003)

El enfoque de este tipo de tecnologías es hidrotratar profundamente la nafta, para remover la mayor cantidad de azufre posible, sin importar la saturación de las olefinas presentes. Luego los compuestos saturados, se convierten en hidrocarburos de alto octanaje mediante isomerización e hidrocracking de la fracción más pesada de la nafta. Los ejemplos más representativos industrialmente son el proceso OCTGain desarrollado por ExxonMobil y el ISAL desarrollado por UOP-INTEVEP, los cuales se ajustan bien a refinerías con déficit de gas licuado del petróleo.

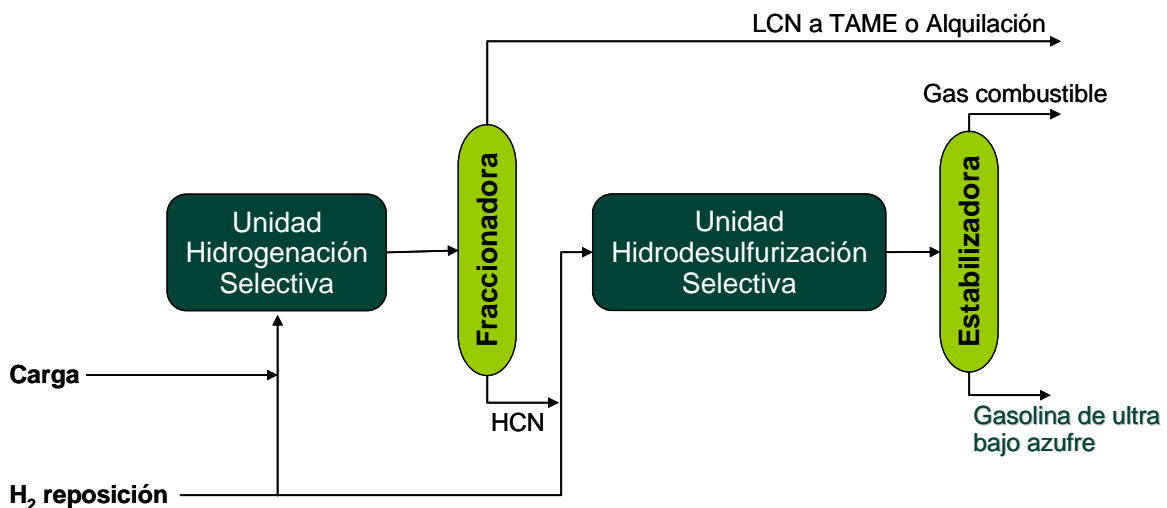
**Hidrodeshulfurización selectiva** (Brunet, 2005) (Song, 2003) (Worldwide, 2007) (Debuisschert, y otros, 2003) (Debuisschert, y otros, 2002)

En la hidrodeshulfurización selectiva se busca disminuir el contenido de azufre limitando la hidrogenación de olefinas con el objetivo de evitar la pérdida de octanaje. Esto se logra combinando fraccionamiento con HDS catalítica. Algunos de los procesos desarrollados son Prime G+, SCANfining, CDHydro/CDGDS.

ECOPETROL S.A. realizó un proceso de selección de tecnologías de hidrotratamiento de naftas de FCC, con el fin de cumplir las regulaciones impuestas sobre calidad de combustibles, donde se seleccionó la tecnología de HDS selectiva Prime G+. Por esta razón, a continuación se presenta una descripción de ésta y será tomada como base para el modelado del proceso.

## Descripción proceso Prime G+ (Brunet, 2005) (Song, 2003) (Worldwide, 2007)

Figura 2. Proceso Prime G+



Fuente: referencias (Brunet, 2005) (Song, 2003) (Worldwide, 2007) (Debuisschert, y otros, 2003) (Debuisschert, y otros, 2002)

Típicamente el proceso está constituido por una torre fraccionadora, una unidad de hidrogenación selectiva (UHS) y una unidad de hidrodesulfurización selectiva (Figura 2). La nafta liviana se separa en la fraccionadora y la pesada se hidrotorta en la unidad de hidrodesulfurización selectiva (HDS). Sin embargo para el caso de ECOPETROL S.A. el diagrama del proceso tiene una pequeña variación, primero se encuentra la fraccionadora y luego la unidad de hidrogenación selectiva y la de hidrodesulfurización selectiva. Esta modificación fue recomendada por el licenciario de la tecnología de acuerdo a los requerimientos de calidad de los productos de la empresa.

En la UHS se llevan a cabo tres reacciones globales: la hidrogenación selectiva de diolefinas, la isomerización de los dobles enlaces de las olefinas y por último la conversión de mercaptanos livianos a compuestos de azufre más pesados. La primera reacción protege al catalizador usado en la unidad de HDS de la desactivación por coque. Con un catalizador adecuado y correctas condiciones de

operación se logra hidrogenar completamente las diolefinas junto con una muy pequeña cantidad de olefinas. La reacción de isomerización de los dobles enlaces de las olefinas presentes en la carga, permite reducir la cantidad de olefinas con el enlace doble en los extremos de la molécula, logrando así, compuestos olefínicos con mayor contribución al RON de la nafta. Al mismo tiempo, se limita la saturación de olefinas en el reactor de HDS porque éstas últimas son menos reactivas. La conversión de mercaptanos livianos a compuestos de azufre más pesados hace posible que se transfieran a la fracción más pesada de la nafta y de esta forma ser hidrotratados más adelante en el reactor de HDS.

Desde el punto de vista práctico, la variable de control en este reactor es el contenido de dienos, que se cuantifica como MAV (Valor anhídrido maleico) definido como la cantidad de anhídrido maleico en mg que reaccionan con 1 g de la muestra a analizar. El valor debe ser menor de 2 para evitar que el catalizador del reactor de HDS sufra una rápida desactivación.

La combinación de la fraccionadora con la UHS permite obtener una nafta liviana libre de mercaptanos y con bajo contenido de azufre, por lo tanto no requiere ser hidrotratada. Se debe asegurar en el fraccionamiento que todos los tiofenos queden en la fracción pesada, ya que este tipo de compuestos no puede ser removido por los procesos de extracción a los que es sometida la nafta liviana. Otra ventaja de la presencia de la torre fraccionadora es que se hace posible la disminución en el tamaño de la unidad de HDS porque el volumen de carga es menor.

En la unidad de HDS selectiva, se logra una saturación mínima de olefinas y aromáticos; por lo tanto se logra mantener el octanaje; se minimiza la recombinación de mercaptanos y no se presentan reacciones de craqueo, logrando un rendimiento líquido del proceso de 100%, entonces no se contribuye al aumento de la presión de vapor Reid (RVP) de la nafta. La unidad es un reactor cargado con dos tipos de catalizadores diferentes. El primero tiene como objetivo

disminuir la actividad de hidrogenación de olefinas mientras se logra una buena actividad de hidrodesulfurización para convertir los compuestos de azufre más refractarios que puedan estar presentes en la carga. El segundo catalizador es un pulidor, no tiene actividad de hidrogenación pero puede disminuir la cantidad de mercaptanos recombinados (formados por la combinación de olefinas y  $H_2S$ ), completando así la hidrodesulfurización del producto final, en aras de cumplir con los requerimientos legales.

El producto obtenido de este reactor debe tener un contenido de azufre menor de 35 ppm y la disminución en el octanaje no debe superar 2.8 en cuanto a índice.

### **1.3 MODELADO DE HIDROTRATAMIENTO**

A nivel industrial es necesario contar con herramientas que permitan simular adecuadamente los procesos con el fin de incrementar producción, calidad de productos, disminución de costos, entre otros. Por tal razón, se pueden desarrollar modelos basados en la fenomenología de los procesos o en la estadística; que tienen ventajas y desventajas dependiendo de la situación. Los modelos fenomenológicos requieren conocimiento profundo de los fenómenos que gobiernan los procesos, por lo que en muchas ocasiones se ve limitada su formulación y aplicación. Mientras que los modelos estadísticos requieren menos inversión en modelado, pero necesitan una gran cantidad de datos experimentales que permitan cubrir todo el rango de operación, para generar así un modelo con buena capacidad predictiva (Neumann, y otros, 2006)

En la práctica es indispensable desarrollar modelos fenomenológicos para diseño de plantas de proceso y/o modificaciones a plantas industriales. Además, en el caso del hidrotratamiento de naftas, donde se utilizan reactores de goteo (TBR Trickle bed reactor) las reglas de escalado son bien conocidas. Por lo tanto, los resultados obtenidos en planta piloto son fácilmente escalables. De esta forma, en este trabajo se decidió usar un modelo estadístico.

Adicionalmente, existen diferentes técnicas estadísticas que permiten generar modelos empíricos, como las redes neuronales, los métodos de regresión multivariable lineal o no lineal, entre otras.

- **Redes Neuronales** (Englezos, y otros, 2001): desde hace más de 30 años se ha venido desarrollando la teoría de las Redes Neuronales Artificiales (RNA), las cuales emulan las redes neuronales biológicas. Se han utilizado para aprender estrategias de solución basadas en ejemplos de comportamiento típico de patrones; estos sistemas no requieren que la tarea a ejecutar se programe, ellos generalizan y aprenden de la experiencia. Sin embargo requieren de gran cantidad de datos que precluyen su uso para estudios iniciales como lo es el presente trabajo de investigación.
- **Análisis de regresión** (Montgomey, y otros, 1999): es una técnica estadística que permite modelar la relación entre dos o más variables. Por tal razón, se pueden encontrar regresiones simples o múltiples. Adicionalmente, los modelos obtenidos pueden ser lineales o no lineales. En resumen, el análisis de regresión es un conjunto de herramientas estadísticas que se emplean para encontrar o estimar los parámetros más adecuados en el modelo de regresión. A continuación se describe cada uno de los tipos de modelos.

*Modelo lineal múltiple* (Montgomey, y otros, 1999): se presenta cuando existe una variable dependiente o de respuesta y varias independientes o medidas. La expresión que relaciona esta multiplicidad de variables es lineal.

*Modelo de regresión por paso* (Montgomery, y otros, 2004): es una técnica de regresión empleada para seleccionar las variables independientes que deben ser incluidas en la construcción del modelo. De esta forma, el modelo obtenido es aquel que contiene únicamente las variables más significativas. El método de cálculo es un procedimiento iterativo donde se construyen una serie de

modelos por adición o remoción de variables en cada paso, según el algoritmo de Efrymson. El criterio de selección de las variables es la prueba F.

*Regresión no lineal por mínimos cuadrados* (Draper, y otros, 1981): la regresión no lineal es un problema de inferencia donde  $f$  es alguna función no lineal con respecto a parámetros desconocidos  $\theta$ .

$$y = f(x, \theta) + \varepsilon$$

Se tiene como objetivo obtener los valores de los parámetros asociados con la mejor curva de ajuste, usualmente mediante el método de los mínimos cuadrados. El cual consiste en la minimización de la suma de los residuales al cuadrado.

## **2 MÉTODOS EXPERIMENTALES**

En este capítulo se encuentra información acerca de los métodos y cálculos seguidos en el desarrollo del presente estudio.

### **2.1 ORIGEN DE LAS CARGAS**

Teniendo en cuenta que el presente estudio se desarrolla para naftas de FCC, se seleccionaron las naftas provenientes de 2 de las 4 unidades de ruptura catalítica de la Refinería de Barrancabermeja de ECOPETROL S.A., tratando de cubrir los extremos de composición química de ellas de acuerdo a la carga a cada una de las unidades. Estas naftas se identificaron como Nafta P1 y Nafta P2.

La carga P1 es una nafta pesada con rango de ebullición de 386 a 526 K, proviene de una unidad de FCC cuya carga es una mezcla compuesta principalmente por gasóleos de vacío, DMOH (Fondo de vacío desasfaltado hidrogenado), nafta viscorreducida, nafta de UNIBON y crudo reducido.

La carga P2 tiene un rango de ebullición de 279 a 511 K y la carga a la unidad de FCC es típicamente una mezcla de gasóleos de vacío, DMO (fondo de vacío desasfaltado) y crudo reducido.

### **2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE CARGAS Y PRODUCTOS DE PLANTA PILOTO**

Una vez definidas las cargas de trabajo y obtenidos los productos en planta piloto, se caracterizaron en laboratorios del Instituto Colombiano del Petróleo de acuerdo a la tabla 1. Se utilizaron métodos estándar ASTM e IFP para la mayoría de las caracterizaciones realizadas (ASTM) (ASTM) (ASTM) (IFP) (ASTM) (ASTM) (ASTM) (ASTM).

**Tabla 1. Pruebas para la caracterización de las naftas**

| ANALISIS             | NORMA      |
|----------------------|------------|
| Densidad             | ASTM D4052 |
| Contenido de azufre  | ASTM D5453 |
| Número de Bromo      | ASTM D1159 |
| Contenido de dienos  | IFP 9407   |
| Destilación simulada | ASTM D3710 |
| Análisis PIANO       | ASTM D6729 |
| RON                  | ASTM D2699 |
| MON                  | ASTM D2700 |

## **2.3 CATALIZADORES**

Como se hace referencia en el capítulo 1, el proceso de estudio en este proyecto está compuesto por dos reactores catalíticos de lecho fijo. Los catalizadores empleados son comerciales y se identifican como catalizador A y B para hidrogenación e hidrodesulfurización selectivas respectivamente. ECOPETROL S.A. firmó acuerdos de confidencialidad de no análisis con la empresa proveedora de los catalizadores, por tal razón no se conoce la composición de éstos. Sin embargo, con base en las patentes publicadas se asume que los catalizadores empleados para HID e HDS son NiMo y CoMo soportados en alúmina respectivamente (Jacquin, y otros, 1972) (Jacquin, y otros, 1982) (Picard, y otros, 2006) (Uzio, y otros, 2007) (Uzio, y otros, 2007)

Adicionalmente, se realizaron pruebas de comparación entre el hidrotratamiento convencional de naftas y la hidrodesulfurización selectiva. Por tal razón, se empleó un catalizador comercial típico CoMo soportado en alúmina para simular el hidrotratamiento convencional de naftas.

## **2.4 DESTILACIÓN**

De acuerdo con el principio del proceso Prime G+, la carga al reactor de hidrodesulfurización es nafta pesada. Como la nafta P2 tenía un rango de

ebullición muy amplio, fue necesario destilarla y de esta manera adecuarla para el proceso.

La destilación se realizó en una unidad de 100 platos teóricos que trabaja en baches, con capacidad de 4 Lt, con relación de reflujo 19/1, modelo AUTODEST 880, marca Fisher de la planta piloto del ICP.

Adicionalmente se realizaron cortes de destilación de las naftas obtenidas en las unidades de FCC seleccionadas para realizar una caracterización completa de éstas de acuerdo a la variación en el rango de ebullición.

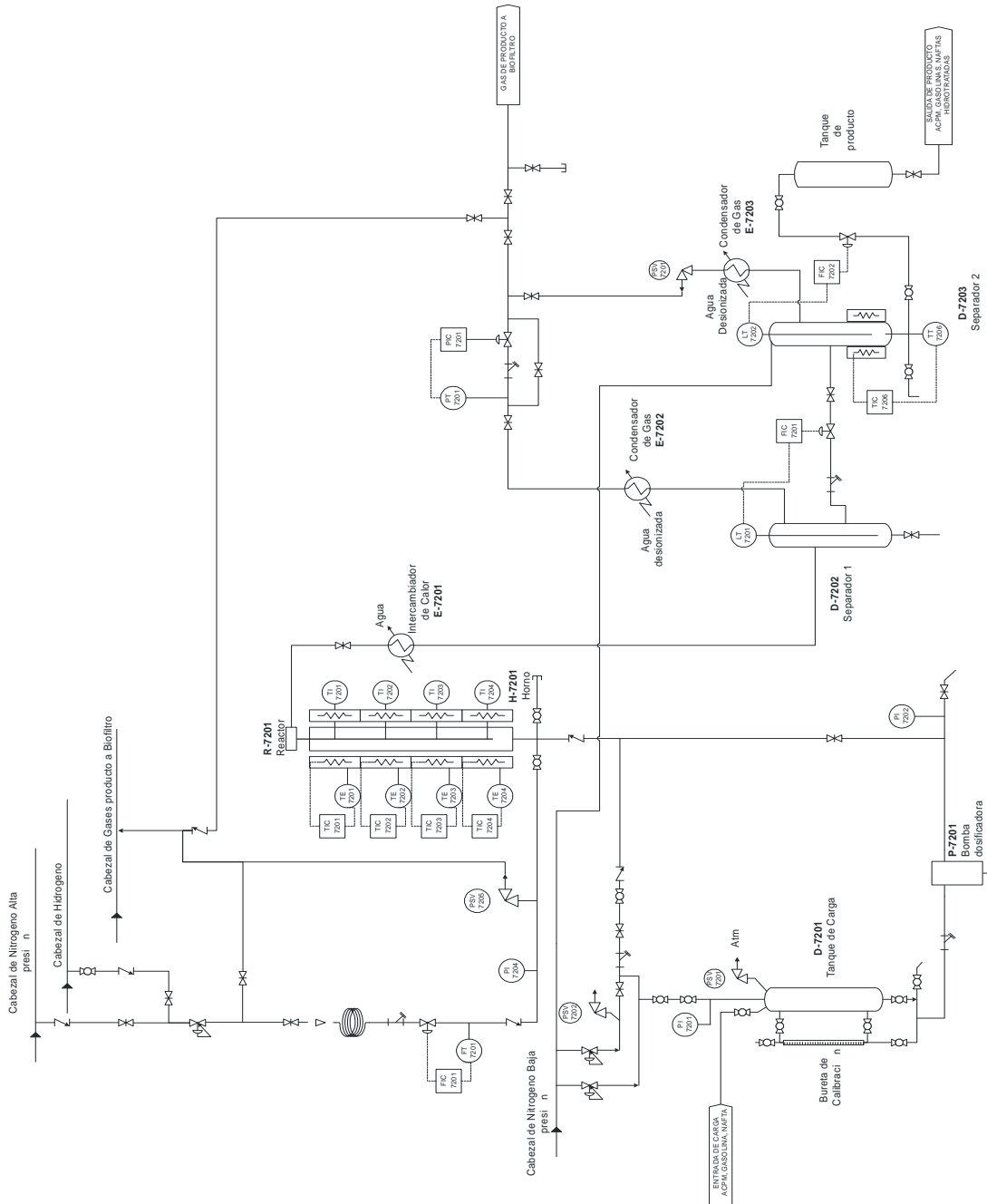
## **2.5 PRUEBAS DE ACTIVIDAD**

Para el desarrollo de este proyecto, se realizaron pruebas experimentales con el fin de simular los dos reactores que constituyen el proceso Prime G+. También se realizó una comparación entre la tecnología convencional de hidrotratamiento de naftas y el proceso de hidrodesulfurización selectiva. Dichas pruebas se realizaron en la planta piloto de hidrotratamiento (Unidad 720) del Instituto Colombiano del Petróleo.

Esta planta está constituida por tres secciones básicas de trabajo: la sección de carga, la de reacción y la de separación de productos; tal y como se muestra en la figura 3 (Personal operativo, 2007). La sección de carga está constituida por un tambor de carga líquida y un sistema de suministro de H<sub>2</sub>. La sección de reacción se compone por un reactor tubular y un horno eléctrico de 4 secciones que permite mantener la temperatura de operación deseada. El reactor es de 0.6 m de longitud y 0.025 m de diámetro efectivo. La zona isotérmica del reactor es de 0.3 m y coincide con las 2 zonas intermedias del horno. Por último, la sección de separación de productos está conformada por un separador flash de alta presión donde se separan los gases producidos durante la reacción del producto líquido; y

uno de baja presión que tiene como fin remover el H<sub>2</sub>S disuelto en el producto líquido.

Figura 3. Esquema Planta Piloto de Hidrotratamiento de livianos. Unidad 720-ICP



Fuente: (Personal operativo, 2007)

Los catalizadores deben activarse antes de iniciar operación, a continuación se presenta el protocolo de activación empleado para los tres catalizadores mencionados anteriormente.

#### CATALIZADOR CONVENCIONAL

- Secado del catalizador durante 1 hora a 393 K en presencia de N<sub>2</sub> y rata de calentamiento de 323 K/h
- Humectación durante 3 horas con Nafta Virgen a 393 K y presión atmosférica en presencia de N<sub>2</sub>
- Calentar hasta 270°C con rampa de 323 K /h e inyección de mezcla de nafta virgen con dimetil disulfuro (DMDS) al 2%. Fijar presión de H<sub>2</sub> de 2068.43 KPa. Mantener condiciones durante 6 horas.
- Ajustar las condiciones de operación de la experimentación programada.

#### CATALIZADOR A

- Secado del catalizador durante 1 hora a 323 K con N<sub>2</sub> con rata de calentamiento de 269.3 K/h
- Humectación durante 2 horas con Nafta Virgen a 323 K y 1034.21 KPa de H<sub>2</sub>
- Calentar a 455.35 K con rampa de 283 K/h
- Inyectar nafta virgen + DMDS durante 6 horas. La concentración de la solución de DMDS es 0.3% m
- Calentar a 494.25 K con rampa de 283 K/h
- Mantener condiciones por 4 horas
- Calentar a 588.8 K con rampa de 283 K/h. La concentración de la solución de DMDS es 0.15%
- Mantener condiciones por 4 horas
- Enfriar el reactor a 422 K con rampa de 283 K/h con H<sub>2</sub>.

#### CATALIZADOR B

- Secado del catalizador durante 1 hora a 393 K con N<sub>2</sub> con rata de calentamiento de 283 K/h

- Humectación durante 2 horas con Nafta Virgen a 393 K y 1034.21 KPa de H<sub>2</sub>
- Calentar a 455 K con rampa de 283 K/h
- Inyectar nafta virgen + DMDS durante 6 horas. La concentración de la solución de DMDS es 0.3% m
- Calentar a 494 K con rampa de 283 K/h
- Mantener condiciones por 4 horas
- Calentar a 616 K con rampa de 283 K/h. La concentración de la solución de DMDS es 0.15%
- Mantener condiciones por 4 horas
- Enfriar el reactor a 422 K con rampa de 283 K/h con H<sub>2</sub>.

## **2.6 DEFINICIÓN CONDICIONES DE OPERACIÓN HIDROGENACIÓN SELECTIVA**

Para la determinación de las condiciones operacionales de hidrogenación (HID) selectiva se realizaron una serie de experimentos con el fin de seleccionar las condiciones más adecuadas para preparar la carga a HDS selectiva.

Los niveles de estudio de cada variable fueron seleccionados de acuerdo con las condiciones de operación dadas por el proveedor de la tecnología. Finalmente las pruebas en planta piloto se realizaron con las condiciones que se muestran en la tabla 2.

Adicionalmente se realizaron unos experimentos que permitieron corroborar que el reactor de HID selectiva solo disminuye el contenido de dienos en la nafta. De acuerdo con esto y los resultados obtenidos con la carga P1, para la nafta P2 se desarrolló un diseño de experimentos mucho más simplificado enfocado a garantizar la obtención de un producto con MAV < 2.

**Tabla 2. Pruebas en planta piloto para definición de condiciones de operación de HID**

| Corrida | T (K) | P (KPa) | LHSV (h <sup>-1</sup> ) |
|---------|-------|---------|-------------------------|
| 1       | 430.8 | 2344.2  | 4                       |
| 2       | 420.8 | 2482.1  | 6                       |
| 3       | 430.8 | 2344.2  | 6                       |
| 4       | 420.8 | 2344.2  | 6                       |
| 5       | 450.1 | 2344.2  | 6                       |

## **2.7 DEFINICIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA**

En la determinación de las condiciones operacionales del reactor HDS selectiva se planteó un diseño ortogonal con experimentos “*hold on*” con el fin de estudiar el efecto de las diferentes condiciones de operación en la hidrodesulfurización selectiva de cada carga a estudiar.

Las condiciones de operación estudiadas fueron seleccionadas de acuerdo con la información del proceso dada por el oferente de la tecnología, tal y como se muestra en la tabla 3.

**Tabla 3. Pruebas en planta piloto para definición de condiciones de operación de HDS**

| T<br>(K) | LHSV<br>(h <sup>-1</sup> ) | P<br>(KPa) | H <sub>2</sub> S<br>(m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ) |
|----------|----------------------------|------------|---|
| 541      | 3                          | 2068       | 285   |
| 541      | 3                          | 2068       | 356   |
| 561      | 2.5                        | 1827       | 285   |
| 541      | 2.5                        | 2068       | 356   |
| 561      | 3                          | 1827       | 356   |
| 541      | 2                          | 2068       | 285   |
| 561      | 2                          | 1827       | 285   |
| 581      | 2.5                        | 1827       | 285   |
| 581      | 2                          | 2068       | 285   |
| 581      | 3                          | 1827       | 285   |
| 561      | 2.5                        | 2068       | 285   |
| 581      | 2.5                        | 2068       | 285   |
| 561      | 2.5                        | 1827       | 356   |
| 541      | 2.5                        | 2068       | 285   |
| 561      | 2                          | 2068       | 285   |
| 561      | 2                          | 1827       | 356   |
| 561      | 3                          | 2068       | 285   |
| 541      | 2                          | 1827       | 285   |
| 581      | 2.5                        | 2068       | 356   |
| 541      | 2                          | 1827       | 356   |
| 581      | 2                          | 2068       | 356   |
| 541      | 3                          | 1827       | 285   |
| 581      | 3                          | 1827       | 356   |

## 2.8 ELABORACIÓN MODELO

Para la elaboración del modelo del proceso de hidrodesulfurización selectiva se tomaron los resultados obtenidos en 18 de los 23 experimentos realizados con cada carga. De esta forma, se contó con 36 puntos para generar un modelo de predicción de azufre en función de las condiciones de operación.

Con el fin de encontrar el modelo más adecuado, se probaron diferentes técnicas de estadísticas: regresión lineal múltiple, regresión por paso y regresión no lineal por mínimos cuadrados para la generación de un modelo cinético.

### 2.8.1 Regresión múltiple

Mediante el paquete estadístico Statgraphics se generó un modelo lineal de múltiples variables que incluían el efecto de la temperatura, velocidad espacial, presión y relación H<sub>2</sub>/HC.

### 2.8.2 Regresión por paso

Para la generación de este modelo se empleó una herramienta de cálculo de Excel que aplica el algoritmo de Efronson (Draper, y otros, 1981).

### 2.8.3 Regresión no lineal por mínimos cuadrados (modelo cinético).

Mediante la técnica de regresión por mínimos cuadrados se probaron dos tipos de modelos cinéticos: el Lagmuir – Hishelwood y el de primer orden.

#### 2.8.3.1 Lagmuir – Hishelwood

Es la cinética más empleada en la simulación de procesos de hidrotreatmento (Hensen, y otros, 1996) (Leglise, y otros, 1999) (Froment, 2004) (Daudin, y otros, 2007), por tal razón se consideró como primera opción de modelado cinético.

En este caso fue necesario ajustar los siguientes parámetros: constante de adsorción del H<sub>2</sub>S (K<sub>H2S</sub>), factor de frecuencia de Arrhenius (k<sub>0</sub>) y la energía de activación (E<sub>a</sub>).

$$F \frac{dC_S}{dx} = A \frac{kC_S}{1 + K_{H2S}C_{H2S}}$$

Donde  $\Delta C_S = \Delta C_{H2S}$

$x = 0, \quad C_S = C_{S0}$  Como condición de frontera

Al integrar se obtiene la siguiente expresión:

$$(1 + K_{H_2S} C_0) \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - K_{H_2S} (C - C_0) = -\frac{k_0 e^{-E_a/RT}}{LHSV}$$

### 2.8.3.2 Primer orden

Teniendo en cuenta que los compuestos de azufre identificados en las naftas de estudio son principalmente tiofenos y benzotiofenos, se asumió la existencia de 2 tipos de compuestos de azufre para la realización del modelo, ya que se espera una reactividad diferente en estos compuestos. De esta forma, los parámetros a ajustar fueron: concentración inicial ( $C_0$ ) para las naftas P1 y P2, factor de frecuencia de Arrhenius ( $k_0$ ) y la energía de activación ( $E_a$ ) de cada uno de los tipos de compuestos de azufre.

$$\frac{dC}{dt} = \sum k_i C_i$$

Donde  $k_i = k_{i0} e^{-E_{ai}/RT}$

$$C = \sum C_i \quad C_0 = \sum C_{i0}$$

Después de integrar y realizar los reemplazos necesarios, el modelo obtenido fue el siguiente:

$$C = C_{01} e^{\left(\frac{k_{01} e^{-E_{a1}/RT}}{LHSV}\right)} + C_{02} e^{\left(\frac{k_{02} e^{-E_{a2}/RT}}{LHSV}\right)}$$

### 2.8.3.3 Selección del modelo de predicción de azufre en función de las condiciones operacionales

Una vez se generaron los modelos descritos anteriormente, se aplicó el estadístico F para evaluar la significancia de cada uno de ellos (Bulmer, 1967).

$$F = \frac{SS_A / \Delta GL}{SS_i / GL_i}$$

Donde  $SS_A$ : delta de la sumatoria de los cuadrados de los errores de los modelos  
 $\Delta G_L$ : delta de los grados de libertad de los modelos  
 $SS_i$ : cuadrado de los errores de uno de los modelos  
 $\Delta G_i$ : grados de libertad de uno de los modelos

Una vez se calcula el estadístico, se compara con el valor de tabla para un significancia de 95% ( $F_C$ ) de la siguiente forma:

$F < F_C$ : No hay diferencia significativa entre los modelos a comparar. Se selecciona el modelo más simple.

$F > F_C$ : Existe diferencia significativa entre los modelos. Se selecciona el de menor error residual.

## **2.9 VERIFICACIÓN MODELO**

La verificación del modelo se realizó con datos obtenidos en planta piloto y que no fueron incluidos en la elaboración de éste. Se evaluaron las desviaciones obtenidas entre las predicciones del modelo y las medidas experimentalmente mediante el error estándar de predicción y el  $R^2$  de predicción.

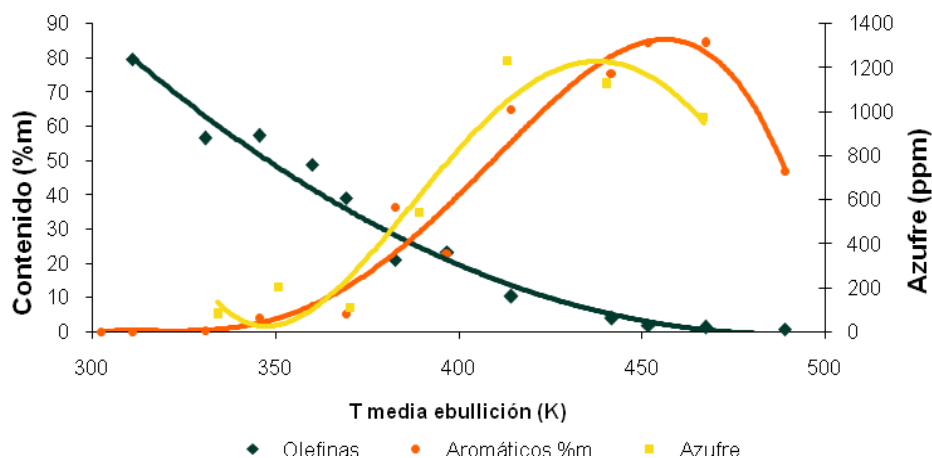
### 3 ANALISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE NAFTAS POR RANGO DE EBULLICIÓN

Con el objetivo de conocer la variación de las principales propiedades de la nafta en función de su rango de ebullición, se destilaron muestras de naftas de cracking y se obtuvieron cortes cada 10 %m de destilado. A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos para la nafta P2 rango completo.

En la figura 4 se presenta la distribución de olefinas, aromáticos y compuestos azufrados en función del punto de ebullición.

Figura 4. Variación de propiedades de la nafta P2 en función de la temperatura de ebullición



El contenido de olefinas disminuye a medida que aumenta la temperatura, es 80 %m a 311 K y, 0.5 %m a 498 K. El contenido de aromáticos es prácticamente nulo para puntos bajos de ebullición y pasa por un máximo a 453 K, punto en el que llega a ser 84 %m; para temperaturas mayores de ebullición, el contenido de aromáticos disminuye de nuevo, siendo 47 ppm a 498 K. Por su parte, el contenido de compuestos azufrados, presenta el mismo comportamiento que los

aromáticos. Incrementa al aumentar la temperatura de ebullición, con un intervalo de variación de 78 a 1230 ppm correspondientes a 351 y 413 K de punto de ebullición.

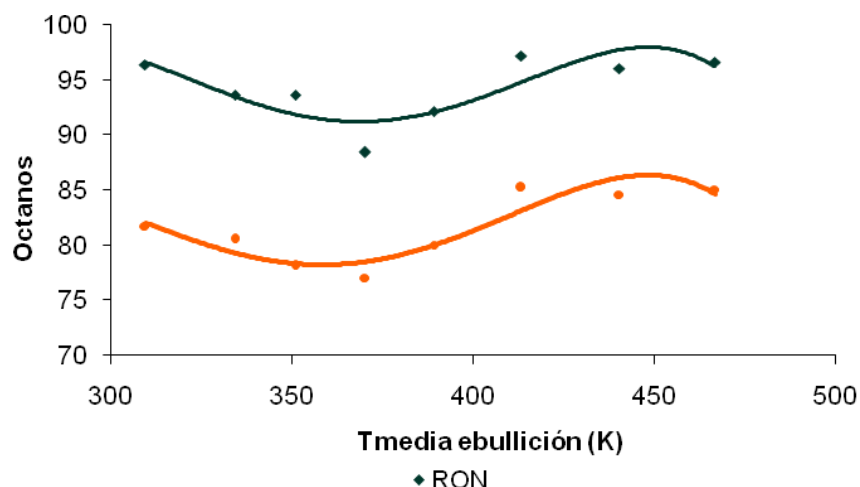
Estos resultados de distribución de olefinas y compuestos azufrados coinciden con los encontrados por (Ito, y otros, 2006) y por (Tobin, y otros), quienes hallaron que las olefinas se concentran en las fracciones livianas y que los aromáticos se concentran en las fracciones pesadas. A su vez, (Li, y otros, 1999), también encontraron que los compuestos aromáticos y azufrados se concentran en los cortes pesados de la nata de FCC, mientras que las olefinas se encuentran mayoritariamente en la fracción liviana. Además, (Little, 1985) y (Desai, y otros), encontraron que los compuestos azufrados se concentran en los cortes más pesados de un nafta de FCC rango completo.

A su vez, (Brunet, 2005) reportaron que alrededor del 60% de los compuestos azufrados presentes en las naftas de FCC son de tipo tiofénico, lo que concuerda con la distribución de los compuestos azufrados y aromáticos encontrada en este trabajo.

Por otra parte, el RON y el MON presentan valores elevados en las fracciones livianas de la nafta P2. A 309 K, el RON es de 97 y el MON de 82 (figura 5). A medida que aumenta la temperatura de ebullición, los valores de RON y MON van disminuyendo hasta llegar a un mínimo alrededor de los 370 K. Para temperaturas superiores los números de octano aumentan de nuevo con la temperatura de ebullición y se mantienen aproximadamente constantes a temperaturas superiores de 413 K. En este punto, el RON es 95 y el MON 85. A altas temperaturas de ebullición los números de octano parecen disminuir. La distribución observada coincide con lo reportado por (Little, 1985) donde especifica que se observa un mínimo en el octanaje en la nafta media de cracking.

Los bajos números de octano, RON y MON, para temperaturas de ebullición en el rango de 353 a 373 K coinciden con contenidos bajos tanto de aromáticos como de olefinas. Ya que el número de octano de los compuestos presentes en la gasolina varían en el orden aromáticos > naftenos > olefinas ramificadas > olefinas lineales > isoparafinas > parafinas (Prestvik, y otros, 1994).

**Figura 5. Variación del RON y MON de la nafta P2 en función de la temperatura de ebullición**



### 3.2 CARACTERIZACIÓN GLOBAL DE NAFTAS

En la tabla 4 se presenta la caracterización física y química de las naftas empleadas para la realización del presente estudio. La nafta P1 es una nafta pesada de una unidad comercial y según el diagrama de flujo de la planta de Prime G+ esta nafta va directamente a la sección de reacción. La nafta P2 fue destilada en el laboratorio en el rango de ebullición superior a 350 K, con el fin de simular la unidad de destilación de la planta industrial de Prime G+, que se encuentra aguas arriba de la sección de reacción.

La nafta P2 tiene un punto inicial de ebullición, 350 K, más bajo que el de la nafta P1, 386 K. A su vez, la nafta P2 tiene una menor densidad, 43 ° API, que la nafta P1, 33 ° API, lo que la hace más liviana que la nafta P1

En cuanto a composición química, la nafta P1 posee mayor cantidad de hidrocarburos aromáticos, 74.7%<sub>m</sub>, que P2, 51.6%. Mientras que el contenido de olefinas es menor en P1 que P2, 3.2 %<sub>m</sub> y 14.5 %<sub>m</sub> respectivamente. La cantidad de hidrocarburos nafténicos e isoparafínicos es menor en la nafta P1 que en la nafta P2.

**Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas cargas**

| PROPIEDAD                      | UND      | P1   | P2   |
|--------------------------------|----------|------|------|
| Densidad                       | g/ml     | 0.86 | 0.81 |
| °API                           | °API     | 33   | 43   |
| Contenido de S                 | ppm      | 1829 | 1253 |
| Número de Bromo                | gBr/100g | 19.5 | 40.5 |
| Contenido de dienos            | MAV      | 6.4  | 11.6 |
| RON                            | Octanos  | 92.2 | 94   |
| MON                            | Octanos  | 81.5 | 82.7 |
| Punto inicial ebullición (PIE) | K        | 386  | 350  |
| Punto final ebullición (PFE)   | K        | 526  | 514  |
| Parafinas                      | % m      | 3.2  | 3.3  |
| Isoparafinas                   | % m      | 11.1 | 17.1 |
| Aromáticos                     | % m      | 74.7 | 51.6 |
| Naftenos                       | % m      | 3.3  | 9.9  |
| Olefinas                       | % m      | 3.2  | 14.5 |
| No identificados               | % m      | 1.2  | 1.2  |
| C12+                           | % m      | 3.3  | 2.3  |

Aunque la nafta P2 proviene de una unidad FCC con carga más pesada, la nafta P1 tiene un contenido de aromáticos mayor. Pueden existir varias explicaciones para este comportamiento:

La diferencia en el rango de ebullición de las muestras.

Condiciones de operación de FCC

Diferencias en el tipo de catalizador de FCC.

Para determinar si existía un efecto significativo en la diferencia en el rango de ebullición se calcularon las propiedades de P2 asumiendo que su punto inicial de ebullición se incrementaba hasta 386 K; es decir se destilaba P2 para obtener dos fracciones, una liviana con rango de ebullición PIE – 386 K y una pesada 386 K – PFE. El contenido de azufre de esta nafta P2 pesada serían 1600 ppm y el de

aromáticos, 67 %m. Aunque estos contenidos son significativamente mayores, la nafta P1 sigue teniendo un contenido mayor de hidrocarburos aromáticos y compuestos azufrados. Por tal razón aún debe buscarse la explicación de este comportamiento.

Por otra parte, las condiciones de operación de las dos unidades son similares, por lo tanto, la diferencia en la composición química de las naftas no puede atribuirse a este aspecto.

Por último, el catalizador empleado en la unidad de FCC de donde proviene la nafta P1 tiene un tamaño de unidad de celda de 24.314 Å y un contenido de tierras raras de 2.12%<sub>m</sub>; mientras que el catalizador de la unidad de la que proviene la nafta P2 tiene un tamaño de unidad de celda de 24.281 Å y 1.5%<sub>m</sub> de tierras raras. El tamaño de unidad de celda y el contenido de tierras raras influyen directamente sobre la actividad y selectividad de los catalizadores, ya que modifican su acidez y fuerza ácida. (Pine, y otros, 1984), encontraron que zeolitas con tamaño de unidad de celda mayores son más activas y producen gasolina de menor número de octano. (Scherzer, y otros, 1978) encontró que un aumento en el contenido de tierras raras disminuye el RON de la nafta de cracking. Estos comportamientos se atribuyen a la disminución de las reacciones de transferencia de hidrogeno cuando la zeolita tiene una menor cantidad de aluminio en la red, es decir, un menor tamaño de unidad de celda y pocos sitios ácidos de la zeolita se han intercambiado con tierras raras. Esta menor transferencia de hidrógeno en la unidad que produce P2 sería responsable de un mayor contenido de olefinas y un menor contenidos de aromáticos. Finalmente, la diferencia en el contenido de compuestos aromáticos se ve reflejada en propiedades físicas de las naftas, tales como °API y contenido de azufre. Y el contenido de olefinas correlaciona con el número de bromo y contenido de dienos de ambas naftas.

De acuerdo a las diferencias observadas en las naftas de estudio, se cumplió el objetivo de trabajar con cargas de diferente composición química.

### 3.3 COMPARACIÓN HIDROTRATAMIENTO CONVENCIONAL E HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA

En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos al hidrotrear la nafta P1 en condiciones de reacción que simulan la tecnología convencional, velocidad espacial 6 h<sup>-1</sup>, y la hidrodeshulfurización selectiva, 2 h<sup>-1</sup>. Los experimentos de HDS selectiva se desarrollaron con una muestra previamente hidrogenada en condiciones de reacción que garantizaron un MAV < 2. Por lo tanto se están comparando las dos tecnologías.

**Tabla 5. Comparación HDT Vs HDS Selectiva**

|                                       | HDT    | HDS Selectiva |
|---------------------------------------|--------|---------------|
| <b>CONDICIONES OPERACIONALES</b>      |        |               |
| Temperatura (K)                       | 563    | 558           |
| Presión (KPa)                         | 2068.4 | 1999.5        |
| Velocidad espacial (h <sup>-1</sup> ) | 6      | 2             |
| <b>PARÁMETROS DE CONTROL</b>          |        |               |
| S carga (ppm)                         | 1827   | 1829          |
| S producto (ppm)                      | 749    | 35            |
| Índice de Octano carga                | 86.2   | 86.8          |
| Índice de Octano producto             | 84.6   | 84.6          |

La tecnología de HDS selectiva alcanza un 98% de remoción de azufre mientras que el HDT convencional sólo alcanza 59% de remoción. No existe diferencia significativa en el índice de octano de los productos obtenidos en ambos procesos. Como era de esperarse, la menor velocidad espacial usada en la tecnología de HDS selectiva permite obtener un producto con menor contenido de azufre, lo que muestra la necesidad de operar a una velocidad espacial mucho menor cuando se quiere obtener bajos contenidos de azufre con naftas provenientes de FCC. Por tal razón, se corrobora que la decisión tomada por ECOPETROL fue acertada.

Por otra parte, el hecho de que las dos tecnologías obtengan la misma disminución en el índice de octano muestra que los catalizadores producen una

disminución similar en el contenido de olefinas de la carga. De hecho durante la HDS selectiva el número de bromo de carga y producto es de 19.6 a 6.8 y en el HDT convencional es de 19.6 a 7.8.

### 3.4 HIDROGENACIÓN SELECTIVA

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las diferentes actividades realizadas para estudiar la hidrogenación selectiva de naftas de FCC.

#### 3.4.1 Estudio de las condiciones de operación

Tal como se describe en la sección 1.2, en la tecnología de HDS selectiva se debe controlar el MAV del producto del primer reactor en un valor inferior a 2. La tabla 6 presenta los resultados obtenidos en las pruebas realizadas con la Nafta P1 que posee densidad de 33.1°API, 1829 ppm de azufre, índice de octano de 86.8, contenido de dienos de 6.4 MAV.

**Tabla 6. Contenido de dienos pruebas de hidrogenación selectiva**

| Corrida | T, K  | P, KPa | LHSV h-1 | Dienos |
|---------|-------|--------|----------|--------|
| 1       | 430.8 | 2344.2 | 4        | 2,5    |
| 2       | 420.8 | 2482.1 | 6        | 3,3    |
| 3       | 430.8 | 2344.2 | 6        | 3,7    |
| 4       | 420.8 | 2344.2 | 6        | 5      |
| 5       | 450.1 | 2344.2 | 6        | 1.4    |

Como era de esperarse, el contenido de dienos disminuye cuando la temperatura de reacción aumenta; por ejemplo, el valor de dienos disminuye de 5 a 1.4 cuando la temperatura de reacción aumenta 420.8 a 450.1 K y las demás condiciones de reacción se mantienen constantes. El contenido de dienos de la nafta hidrogenada disminuye de 5 a 3.3 cuando la presión aumenta de 2344.2 a 2482.1 KPa, lo cual se puede explicar porque la velocidad de reacción de la hidrogenación de olefinas aumenta con la presión parcial del hidrógeno. Adicionalmente, se observa una relación directa entre la velocidad espacial y el contenido de dienos del producto

de la reacción; aumentar la LHSV de 4 a 6 representa una variación de 2.5 a 3.7 MAV; esto se debe a la disminución del tiempo de residencia dentro del reactor al aumentar la velocidad espacial.

El análisis de los productos de reacción de estos experimentos, realizados por cromatografía de gases (tabla 7), indican que no ocurren cambios en la composición global de las muestras durante la hidrogenación, excepto por una leve disminución en el contenido de compuestos pesados. Esto indica que las condiciones de operación del reactor de hidrogenación son suficientes para producir la hidrogenación de las diolefinas sin afectar el contenido de olefinas de la carga. Termodinámicamente las reacciones de hidrogenación de diolefinas requieren menos energía que las de las olefinas, sus calores típicos de reacción son: diolefinas a olefinas, 107051 KJ/Kmol; olefinas a parafinas, 125669 KJ/Kmol y por lo tanto son más reactivas las diolefinas que las olefinas (Hildebrandt, 2004). Este comportamiento también fue observado por (Yui, y otros, 1992) donde encontraron que al someter nafta de coker a hidrodesulfurización selectiva el contenido de olefinas y aromáticos no varía a temperaturas inferiores a 493 K, mientras que las diolefinas reaccionan significativamente a las mismas condiciones de operación.

**Tabla 7. Composición química productos de hidrogenación selectiva**

| Hidrocarburos    | Carga | Corrida 1 | Corrida 2 | Corrida 3 | Corrida 4 | Corrida 5 |
|------------------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Índice de octano | 88.3  | 88.3      | 88.3      | 87.5      | 88.3      | 87.5      |
| ANÁLISIS PIANO   |       |           |           |           |           |           |
| Parafinas        | 2.5   | 2.7       | 2.8       | 2.5       | 2.7       | 2.4       |
| Isoparafinas     | 8.5   | 9.4       | 9.5       | 10.6      | 9.4       | 9.9       |
| Aromáticos       | 66.9  | 69.8      | 69.0      | 68.3      | 70.1      | 68.3      |
| Naftenos         | 2.5   | 2.7       | 3.0       | 4.5       | 2.8       | 2.8       |
| Olefinas         | 2.4   | 2.6       | 2.6       | 2.6       | 2.5       | 2.5       |
| No identificados | 1.2   | 1.4       | 1.5       | 1.4       | 1.3       | 2.0       |
| C12+             | 16.0  | 11.5      | 11.7      | 10.2      | 11.0      | 12.2      |

Con base en la información de los experimentos realizados, se seleccionaron las condiciones de reacción de hidrogenación de la nafta P1 que se usaron para

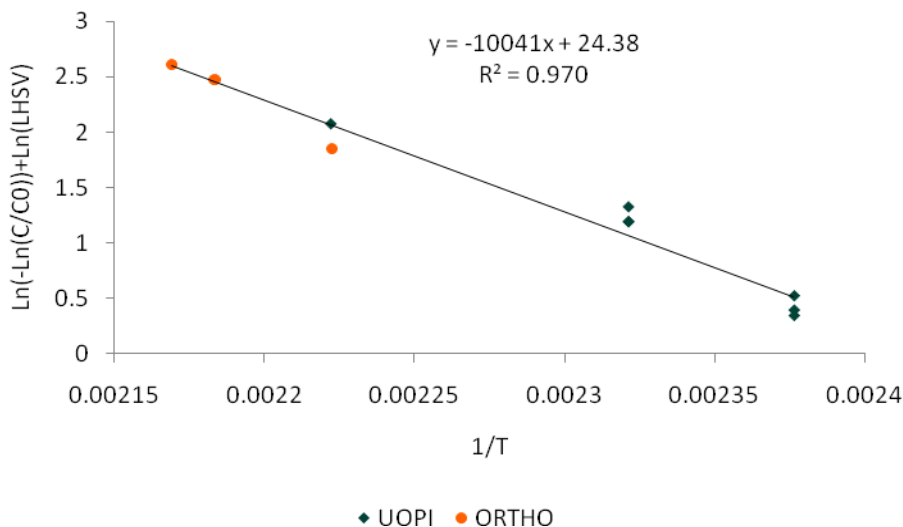
preparar la carga usada en los experimentos de hidrodesulfurización. En estas condiciones, el producto de la reacción de hidrogenación tiene un contenido de dienos de 1.4: temperatura, 450.1 K; presión, 2344.2 KPa; LHSV, 6 h<sup>-1</sup>.

En la selección de las condiciones de reacción de hidrogenación necesarias para la nafta P2 se realizaron algunos experimentos que mostraron que esta nafta necesitaba una mayor temperatura de reacción para lograr un contenido de dienos menor de 2 MAV en el producto. Las condiciones de operación seleccionadas para la carga P2 fueron: temperatura, 461 K; presión, 2482 KPa; LHSV, 6 h<sup>-1</sup>; a partir de las cuales se obtiene un producto hidrogenado que contiene 1.2 MAV de diolefinas. La mayor temperatura de reacción requerida por la nafta P2 para lograr un contenido de dienos menor de 2 se puede explicar por su mayor contenido de diolefinas. En efecto, la nafta P2 tiene un contenido de dienos de 11.6 mientras que el de la nafta P1 es 6.4.

Asumiendo que el orden de velocidad de reacción de dienos fuera 1 se construyó la gráfica del  $\ln(-\ln(C/C_0)) + \ln(LHSV)$  en función del inverso de la temperatura (figura 6), para experimentos realizados a la misma presión (2482 KPa), velocidad espacial líquida (6 h<sup>-1</sup>) y relación hidrógeno/hidrocarburo (6.23 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>).

El análisis estadístico de las correlaciones realizadas para cada una de las naftas mostró que no existía una diferencia significativa entre ellas. Por esta razón en la figura 6 sólo se reporta el consolidado de las dos. El hecho de que en esta gráfica se obtenga una línea recta sugiere que la suposición de que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a los dienos es correcta. Lo que concuerda con lo reportado por (Le Page, 1987) al estudiar la hidrogenación selectiva de gasolina de pirolisis, ya que encontró que el orden de la reacción de hidrogenación de dienos es 1.

**Figura 6.  $\ln(-\ln(C/C_0)) + \ln(LHSV)$  en función del inverso de la temperatura en la hidrogenación de diolefinas**



La energía de activación de la reacción de hidrogenación de diolefinas calculada con estos experimentos, es de 85418 KJ/Kmol. Por otra parte, (Yui, y otros, 1992) en el estudio de la hidrogenación de una nafta de coker, reportan una energía de activación para la hidrogenación de diolefinas de 25607 KJ/Kmol. La diferencia entre el valor calculado en este trabajo y el reportado en la referencia en mención, se debe básicamente al diseño del reactor empleado en los experimentos. Ya que en el trabajo de Yui et al, emplearon un reactor de lecho descendente, que genera retro mezclado a lo largo de éste; y de esta forma, se obtienen menores energías de activación.

### 3.4.2 Influencia del Reactor HID selectiva

Teniendo en cuenta que el reactor de hidrogenación sólo influye en el contenido de dienos, se decidió verificar la influencia de la etapa de HID dentro del proceso. Por tal razón, se realizaron pruebas de HDS selectiva con nafta P1 hidrogenada y sin hidrogenar. Las condiciones de operación fueron cercanas a las dadas por el oferente de la tecnología. En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 8. Efecto del reactor de HID de olefinas sobre el proceso global de HDS de naftas**

| CONDICIONES DE HIDRODESULFURIZACIÓN          |         |              |           |           |           |           |
|--|---------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Temperatura                                  | ° C     |              | 541       | 558       | 558       | 541       |
| Presión                                      | Psi     |              | 1999.5    | 1999.5    | 1999.5    | 1999.5    |
| Velocidad espacial                           | h-1     |              | 2         | 2         | 3         | 3         |
| HIDRODESULFURIZACIÓN DIRECTA DE NAFTA P1     |         |              |           |           |           |           |
|  |         | Nafta P1     | Corrida 1 | Corrida 2 | Corrida 3 | Corrida 4 |
| Azúfre                                       | ppm     | 1829         | 242       | 95        | 193       | 406       |
| % Remoción S                                 |         |              | 86.8      | 94.8      | 89.4      | 77.8      |
| RON  | Octanos | 92.2         | 89.6      | 88.8      | 90        | 90.8      |
| MON  | Octanos | 81.5         | 80.9      | 80.2      | 80.8      | 81.1      |
| INDICE DE OCTANO                             |         | 86.8         | 85.2      | 84.5      | 85.4      | 85.9      |
| HIDRODESULFURIZACIÓN DE NAFTA P1 HIDROGENADA |         |              |           |           |           |           |
|  |         | Nafta P1 HID | Corrida 1 | Corrida 2 | Corrida 3 | Corrida 4 |
| Azúfre                                       | ppm     | 1611         | 172       | 35        | 89        | 238       |
| % Remoción S                                 |         |              | 89.3      | 97.8      | 94.5      | 85.2      |
| RON  | Octanos | 92.5         | 90        | 88.6      | 89.3      | 90        |
| MON  | Octanos | 82.3         | 81.1      | 80.6      | 81.1      | 81.5      |
| INDICE DE OCTANO                             |         | 87.4         | 85.5      | 84.6      | 85.2      | 85.7      |

Independientemente de las condiciones de reacción utilizadas en la hidrodesulfurización, siempre el contenido de azufre del producto de la nafta P1 hidrogenada es menor que el de la nafta sin hidrogenar. Por ejemplo, para una temperatura de reacción de 558 K, una velocidad espacial de 2 h-1 y una presión de 1999.5 KPa, el contenido de azufre del producto de la nafta hidrogenada es de 35 ppm, mientras que el de la nafta sin hidrogenar es 95 ppm.

De acuerdo con lo anterior, la hidrogenación previa mejora la remoción de compuestos de azufre durante la hidrodesulfurización, sin modificar el contenido global de compuestos azufrados en la nafta hidrogenada.

Con el objetivo de explicar dicho comportamiento, se realizó primero una identificación de compuestos de azufre de la carga P1 hidrogenada y sin hidrogenar, utilizando el método ASTM D 5623 (ASTM) y estos resultados se presentan en la tabla 9.

**Tabla 9. Identificación de compuestos de azufre en las naftas P1 (sin hidrogenar) y P1 hidrogenada (P1 HID)**

| COMPUESTO           | P1    | P1 HID |
|---------------------|-------|--------|
| Tiofeno             | 0.9   | 1.0    |
| 2metiltiofeno       | 4.1   | 4.3    |
| 3metiltiofeno       | 6.2   | 6.4    |
| Tetrahidrotiofeno   | 0.0   | 1.7    |
| Dimetiltiofeno      | 25.2  | 29.6   |
| Di-n-propilsulfuro  | 12.3  | 11.8   |
| N-hexilmercaptano   | 0.0   | 0.5    |
| Trimetiltiofeno     | 102.2 | 111.4  |
| N-heptilmercaptano  | 0.5   | 1.7    |
| No identificados    | 212.3 | 211.2  |
| Tetrametiltiofeno   | 143.6 | 143.3  |
| Di-n-butilsulfuro   | 6.0   | 5.2    |
| Benzotiofeno        | 370.6 | 359.1  |
| 7-Metilbenzotiofeno | 147.8 | 142.8  |
| 2-Metilbenzotiofeno | 108.0 | 105.5  |
| 5-Metilbenzotiofeno | 101.5 | 96.9   |
| 6-Metilbenzotiofeno | 144.0 | 140.6  |

La nafta P1 contiene tiofeno, alquiltiofenos, mercaptanos, disulfuros, benzotiofenos y alquilbenzotiofenos. Estos resultados concuerdan con la identificación de compuestos azufrados, realizada por (Hatanaka, y otros, 1997), a dos naftas con concentraciones de 229 y 61 ppm de azufre, y por (Albro, y otros, 1993) que identificaron el mismo tipo de compuestos en una nafta con 1000 ppm de azufre.

Durante la hidrogenación de la nafta P1 se generan pequeñas cantidades de compuestos como tetrahidrotiofeno, 1.7 ppm; hexil mercaptano, 0.5 ppm; y heptil mercaptano, 1.2 ppm; mientras que la variación observada en los demás componentes está dentro del error de medición del método. Estos resultados concuerdan con los encontrados por (Hatanaka, y otros, 1997) al hidrodeshulfurizar naftas de FCC, a temperaturas de 210 y 220 ° C. En estas condiciones, se forman mercaptanos, mientras disminuyen levemente los demás compuestos azufrados presentes en las naftas. A su vez, (Leglise, y otros, 1999) reportan la formación de tetrahidrotiofeno como producto intermedio en la hidrogenación del tiofeno a altas temperaturas.

Estas pequeñas variaciones en la distribución de los compuestos de azufre de la nafta no explican las diferencias en la remoción de azufre al hidrogenar selectivamente la nafta antes de someterla a hidrodesulfurización. Por tal razón, se debe pensar en efectos de inhibición de los sitios activos del catalizador por la presencia de compuestos olefínicos o diolefínicos.

En la sección 3.4.1 se presentó la composición química de los productos hidrogenados de la nafta P1. El contenido de olefinas de la carga y los productos hidrogenados obtenidos a diferentes severidades es similar; mientras que el contenido de diolefinas si disminuye por efecto de la hidrogenación

(Hatanaka, y otros, 1997) reportaron que las olefinas inhiben la reacción de desulfurización. Sin embargo, en el presente estudio no cambia el contenido de olefinas con el proceso de hidrogenación; por esta razón, la mayor desulfurización de la nafta hidrogenada podría explicarse por un cambio en el tipo de olefinas, ocurrido durante la hidrogenación. De hecho, (Hatanaka 2, y otros, 1997) reportaron que el 1-octeno inhibe más la desulfurización de tiofeno que el diisobutileno. Por esta razón, se analizó la composición detallada de los compuestos olefínicos de las naftas hidrogenada y sin hidrogenar (Tabla 10).

**Tabla 10. Tipo de olefinas presentes en la nafta P1 y su producto hidrogenado**

| Tipo de olefina     | P1  | P1 HID |
|---------------------|-----|--------|
| Olefinas terminales | 0,2 | 0,2    |
| Olefinas internas   | 1,3 | 1,0    |
| Olefinas lineales   | 0,6 | 0,6    |
| Olefinas ramificada | 0,9 | 0,7    |

Este análisis muestra que en las condiciones de hidrogenación y con el catalizador empleado en este trabajo no se presentan cambios significativos en el contenido de olefinas lineales, ramificadas, terminales o internas; es decir, la hidrogenación no afecta la estructura de las olefinas presentes en la carga. La diferencia en la hidrodesulfurización de las naftas hidrogenadas y sin hidrogenar tampoco se

puede atribuir al contenido de olefinas o al cambio en el tipo de estos compuestos durante la reacción.

Teniendo en cuenta lo anterior, sólo los compuestos diolefinicos serían los responsables de causar inhibición en la reacción de hidrodesulfurización, ya que su contenido es mayor en la nafta sin hidrogenar que en la nafta hidrogenada. Esto implica que pequeñas cantidades de diolefinas presentes en la carga afectan significativamente los sitios activos para la desulfurización y que el efecto de estos compuestos es mucho mayor que el de las olefinas. En la literatura no existen estudios específicos de la influencia de las diolefinas en la hidrodesulfurización. (Yui, y otros, 1992) encontraron que al someter nafta de coker a hidrodesulfurización selectiva el contenido de olefinas, aromáticos y compuestos azufrados no cambia a temperaturas inferiores a 493 K, mientras que las diolefinas reaccionan significativamente a las mismas condiciones, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Finalmente, se corrobora experimentalmente la necesidad de hidrogenar la nafta previamente a la hidrodesulfurización para así cumplir con los objetivos básicos de la tecnología estudiada.

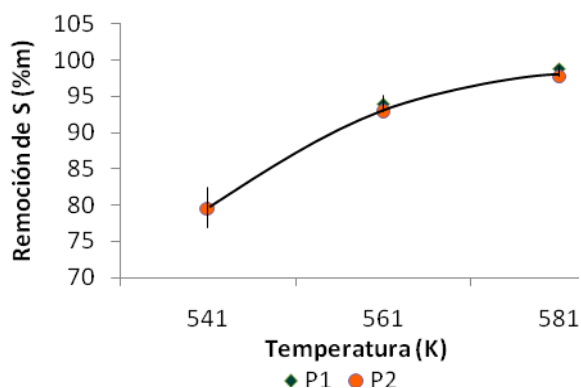
### **3.5 HIDRODESULFURIZACIÓN SELECTIVA**

La caracterización completa de los productos obtenidos en el estudio de la hidrodesulfurización selectiva de naftas de FCC se presenta en el anexo A. No se observan diferencias significativas en la densidad y destilación simulada de los productos obtenidos al hidrodesulfurizar las naftas P1 y P2 ya que a las condiciones de operación empleadas, no se llevan a cabo reacciones de cracking térmico y no se generan cambios significativos en el contenido de aromáticos. Por tal razón, solo se discute el efecto de las diferentes condiciones de operación en el contenido de azufre y el índice de octano.

### 3.5.1 Efecto de la temperatura

Para el análisis del efecto de la temperatura, se analizaron los productos obtenidos con una velocidad espacial de  $2.5 \text{ h}^{-1}$ ; presión de 2068 KPa; y relación  $\text{H}_2/\text{HC}$ ,  $285 \text{ m}^3/\text{m}^3$ .

Figura 7. Efecto de la temperatura en la HDS de naftas pesadas

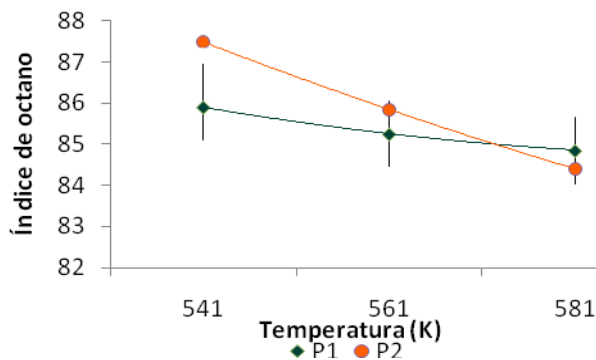


En la figura 7 se observa que la remoción de azufre, expresada como porcentaje del contenido inicial de azufre presente en la nafta, es igual en las dos cargas de estudio. De esta forma, la temperatura tiene el mismo efecto en la remoción de compuestos azufrados sin importar su concentración inicial. Sin embargo se observa que aumentos en la temperatura de reacción favorecen la remoción de compuestos azufrados. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por (Anabtawi, y otros, 1996) ya que al aumentar la temperatura en la hidrodesulfurización de naftas vírgenes y craqueadas se disminuye el contenido de azufre en los productos. (Toba, y otros, 2005) encontraron que en la hidrodesulfurización selectiva de naftas de FCC al aumentar la temperatura de reacción se favorece la remoción de compuestos azufrados. Este comportamiento se debe básicamente al aumento de la actividad catalítica ocasionada por el efecto de la temperatura (Hildebrandt, 2004).

De acuerdo a lo citado en la sección 1.2 el producto final debe contener alrededor de 32 ppm. Para lograr dicha especificación, se requiere trabajar a temperaturas superiores a 578 K.

En la figura 8 se observa que al aumentar la temperatura disminuye el número de octano para ambas naftas, ya que se favorece la hidrogenación de los compuestos olefínicos, los que aportan significativamente al octano de la gasolina <sup>[41]</sup>. Además, la nafta P2 presenta una disminución más pronunciada que P1, debido al mayor contenido de olefinas en ésta tal y como se presentó en la sección 3.2. Por tanto un aumento en la temperatura de reacción de 541 a 581 K representa disminuciones de 3.5 y 20% en los números de octano de las naftas P1 y P2 respectivamente.

**Figura 8. Efecto de la temperatura en el número de octano**



Teniendo en cuenta que en los parámetros operacionales descritos en la sección 1.2 la disminución en el índice de octanaje no debe ser mayor de 2.8, la carga P2 no cumple con dicha restricción, pues a temperaturas mayores de 578 K la disminución de octano es de 3.5 puntos como índice.

### 3.5.2 Efecto de la velocidad espacial (LHSV)

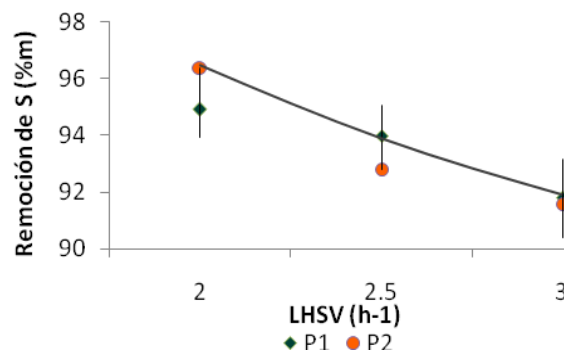
En la figura 9 se presentan los resultados obtenidos al cambiar la velocidad espacial, manteniendo las siguientes condiciones de operación: T, 561 K; P, 2068

KPa;  $H_2/HC$ ,  $356 \text{ m}^3/\text{m}^3$ . Aunque se observan diferencias en las tendencias, estas no son significativas estadísticamente, ya que están en el intervalo de variabilidad del método de medición del contenido de azufre.

Adicionalmente, se encontró que al aumentar la velocidad espacial, se disminuye la remoción de azufre en el proceso. A su vez, (Anabtawi, y otros, 1996) encontraron el mismo comportamiento al hidrotreatar naftas vírgenes y craqueadas. (Daudin, y otros, 2007) hidrodesulfurizaron una gasolina modelo de FCC probando diferentes catalizadores y encontraron que al aumentar el tiempo de residencia en el reactor, es decir, al disminuir la velocidad espacial, se incrementa la remoción de los compuestos de azufre.

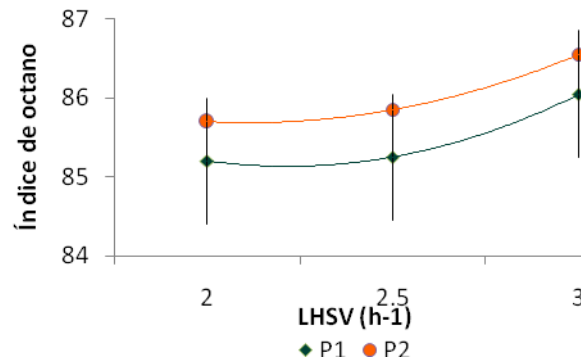
La explicación del efecto observado es que al aumentar la velocidad espacial, se está disminuyendo el tiempo de residencia en el reactor y de esta forma baja la conversión. Por lo tanto, para obtener productos con bajo contenido de azufre, es necesario trabajar a baja velocidad espacial.

**Figura 9. Efecto de la velocidad espacial en la HDS de naftas pesadas**



Por otra parte, en la figura 10 se presenta el comportamiento del índice de octano en función de la variación de la velocidad espacial. Existe una relación directa entre la velocidad espacial y el índice de octano, pues a mayor velocidad espacial menor tiempo de contacto dentro del reactor y por lo tanto, menor posibilidad de saturar los compuestos que contribuyen al octanaje.

**Figura 10. Efecto de la velocidad espacial en el número de octano**

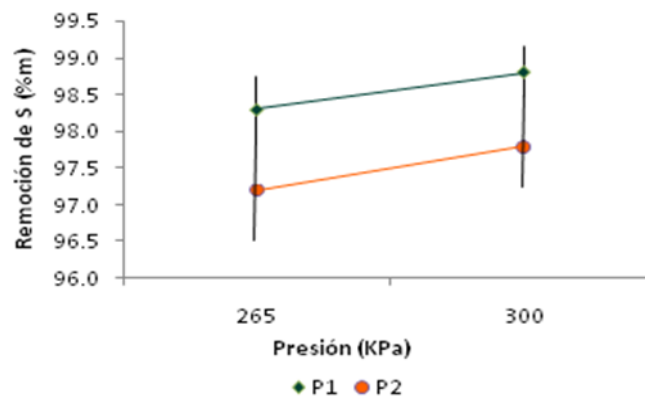


### 3.5.3 Efecto de la presión

Para estudiar el efecto de la presión se realizaron los siguientes experimentos a 1827 y 2068 KPa, manteniendo T, 561 K; LHSV, 2.5 h<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>/HC, 356 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. La figura 11 presenta los resultados obtenidos.

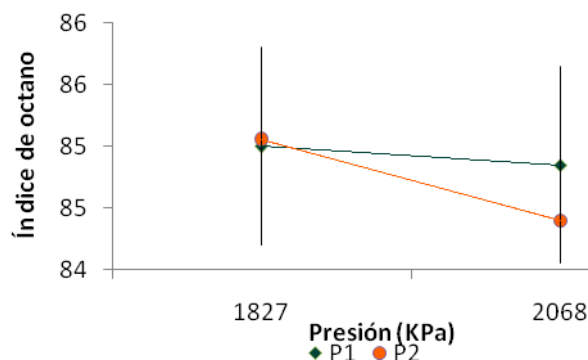
Aunque se observan tendencias claras sobre el aumento en la actividad de HDS al incrementar la presión, la diferencia obtenida en cada carga no es significativa estadísticamente, pues está dentro del error de medición del método ASTM empleado. Por tal razón, se puede concluir que la presión no influye significativamente en el proceso de HDS selectiva de naftas de FCC a corto plazo.

**Figura 11. Efecto de la presión en la HDS de naftas pesadas**



En la figura 12 se muestran los resultados obtenidos. Aunque se observa una ligera disminución, esta variación no es significativa estadísticamente, por tal tanto, la presión no tiene efecto en las reacciones de hidrogenación a corto plazo.

**Figura 12. Efecto de la presión en el número de octano**



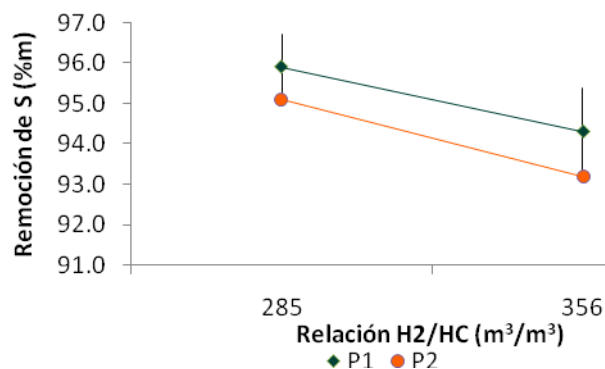
Por otra parte, aumentos en la presión favorecen las reacciones de HDS y de hidrogenación, por lo tanto, se esperaría mayor hidrogenación de compuestos olefínicos y por ende, una disminución en el índice de octano de los productos (Hatanaka 2, y otros, 1997). Por tal razón es necesario seleccionar una presión de trabajo adecuada, que permita favorecer las reacciones de HDS y no las de hidrogenación.

### 3.5.4 Efecto de la relación $H_2/HC$

Para evaluar el efecto de la relación  $H_2/HC$  (Figura 13), se realizaron experimentos a las siguientes condiciones: T, 561 K; LHSV,  $2.5 h^{-1}$ ; P, 2068 KPa. No se encontró una influencia significativa en la remoción de azufre al variar la relación  $H_2/HC$ , ya que las diferencias observadas están dentro del error experimental del método de medición. Los resultados obtenidos concuerdan con lo encontrado (Anabtawi, y otros, 1996) al estudiar el efecto de esta variable en el hidrotratamiento de naftas vírgenes y craqueadas.

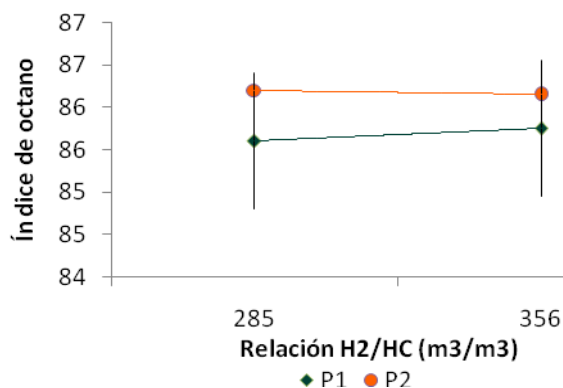
Teniendo en cuenta lo anterior, la relación H<sub>2</sub>/HC no influye en el proceso a corto plazo.

**Figura 13. Efecto de la relación H<sub>2</sub>/HC en la hidrodesulfurización de naftas de FCC**



De igual forma, el efecto de la relación H<sub>2</sub>/HC no es significativo en la variación del índice de octano en cada una de las naftas estudiadas (Figura 14).

**Figura 14. Efecto de la relación H<sub>2</sub>/HC en el número de octano**

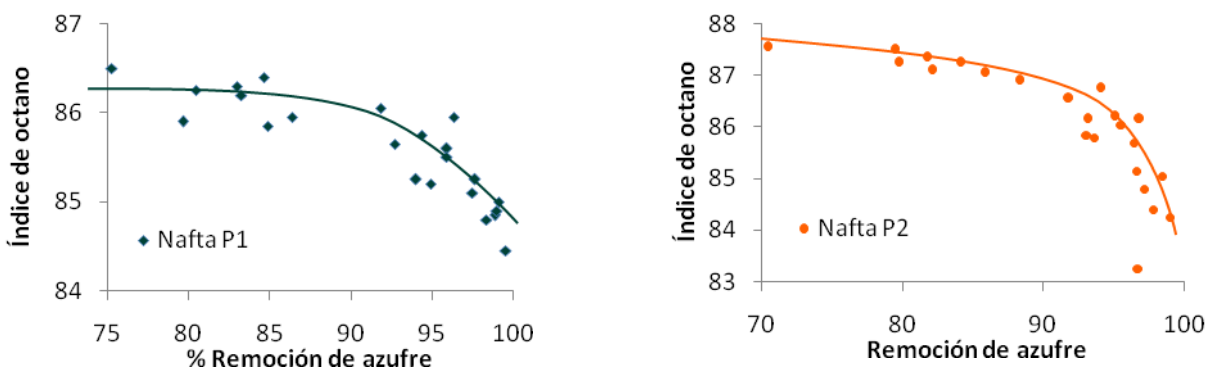


### 3.5.5 Variación del índice de octano en función de la hidrodesulfurización

En la gráfica 15 se presenta la variación del índice de octano en función de la remoción de azufre. Se observa que los productos hidrodesulfurizados de la nafta P1 no presentan variación en el octanaje hasta alcanzar 92% de remoción de

azufre, con valor de 86 puntos de octano, mientras que los de la nafta P2 disminuyen levemente de 87.5 a 86.5 hasta el mismo grado de remoción. Luego a conversiones superiores de 92% de azufre, el índice de octano disminuye aceleradamente, hasta llegar a 84.4 y 83.2 para los productos de las naftas P1 y P2 respectivamente.

**Figura 15. Variación del índice de octano en función de la remoción de azufre**



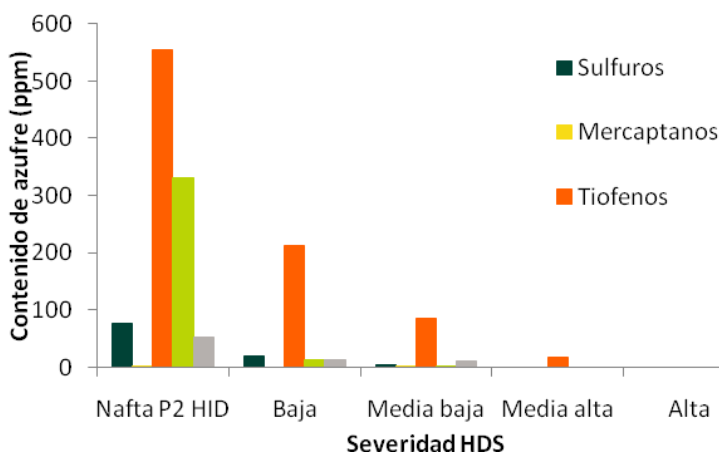
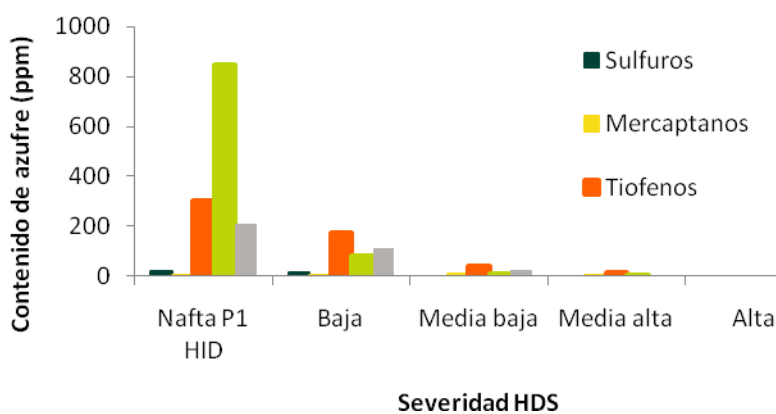
Lo anterior coincide con lo reportado por (Toba, y otros, 2005) al hidrodesulfurizar una nafta rango completo de FCC y dos naftas pesadas a condiciones típicas del proceso con diferentes catalizadores CoMo dopados con fósforo, encontraron que el octano disminuye muy poco hasta remociones de azufre inferiores a 90%, al superar dicha conversión se obtienen disminuciones hasta de 1.5 puntos de octano, lo que coincide con el aumento en la actividad de hidrogenación presentada a dichas condiciones de operación.

De acuerdo con lo observado, es importante tener en cuenta que a altas conversiones de azufre la disminución en el octano se hace más pronunciada, debido a la hidrogenación de compuestos olefínicos. De ahí la necesidad de trabajar con procesos selectivos a la hidrodesulfurización y no a la hidrogenación de olefinas.

### 3.5.6 Identificación de compuestos de azufre en los productos de hidrodesulfurización.

Adicionalmente, se realizó una identificación de los compuestos de azufre presentes en los productos obtenidos a diferentes condiciones de severidad. En la figura 16 se muestra un consolidado por tipo de compuestos de azufre de la carga P1, P2 y 4 productos hidrodesulfurizados de cada una de ellas. Como se observa, sin importar la severidad de la reacción, siempre los tiofenos se encuentran en mayor proporción, y los benzotiofenos se hidrodesulfurizan más que el resto de los componentes. De esta forma, la reactividad encontrada en los compuestos de azufre es la siguiente: benzotiofenos > sulfuros > no identificados > tiofenos.

Figura 16. Identificación de compuestos de azufre en función de la severidad de HDS



Teniendo en cuenta lo anterior, se observan dos grupos de compuestos de azufre de diferente reactividad, uno es benzotiofenos y sulfuros y el otro es tiofenos y compuestos no identificados.

### 3.6 ELABORACIÓN MODELO

Para la elaboración del modelo se tomaron los datos obtenidos al realizar 18 experimentos con cada carga de estudio. Además, se probaron diferentes técnicas, como la regresión múltiple, la regresión por paso, y la elaboración de un modelo cinético. A continuación se presentan los modelos, sus estadísticos y gráficas de los datos medidos experimentalmente contra los calculados por cada uno de los éstos.

#### 3.6.1 Regresión múltiple

El modelo obtenido incluye 3 factores, donde solo la temperatura y la velocidad espacial influyen significativamente en el proceso de HDS selectiva, lo que coincide con lo observado en el estudio del proceso (sección 3.5). A continuación se presenta la regresión obtenida:

$$S = 17683 - 123.51T + 885.91LHSV + 0.21T^2 - 2.84T * LHSV \quad R^2 = 94.1\%$$

En la tabla 11 se presenta el análisis de varianza (ANOVA) del modelo, como se observa es estadísticamente significativo en un intervalo de confianza del 95% ya que su valor P menor de 0.05.

**Tabla 11. Análisis de varianza del modelo de regresión múltiple**

| Fuente   | SS     | Df | MS     | Valor F | Valor P |
|----------|--------|----|--------|---------|---------|
| Modelo   | 402724 | 4  | 100681 | 111.71  | 0.0000  |
| Residual | 25235  | 28 | 901    |         |         |

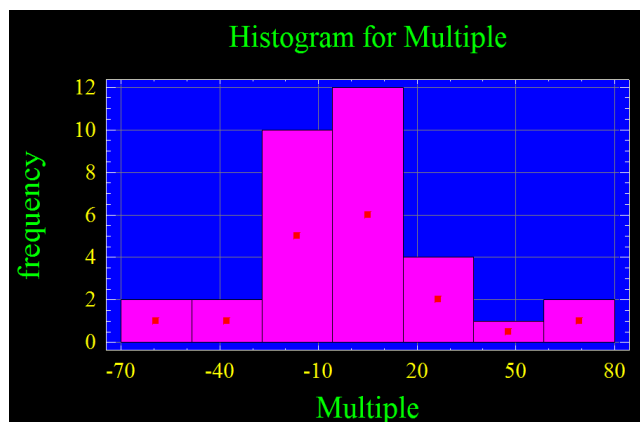
Adicionalmente se presenta el análisis de las variables del modelo. Como se observa en la tabla 12, todos los factores deben estar incluidos dentro del modelo ya que sus valores P son menores de 0.05.

**Tabla 12. Análisis de la regresión múltiple**

| Parámetro      | Estimado | Error estándar | Est. T | Valor P |
|----------------|----------|----------------|--------|---------|
| Constante      | 17683.00 | 2288.58        | 7.73   | 0.0000  |
| T              | -123.51  | 15.82          | -7.81  | 0.0000  |
| LHSV           | 885.91   | 234.41         | 3.78   | 0.0008  |
| T <sup>2</sup> | 0.21     | 0.03           | 7.77   | 0.0000  |
| T*LHSV         | -2.84    | 0.81           | -3.52  | 0.0015  |

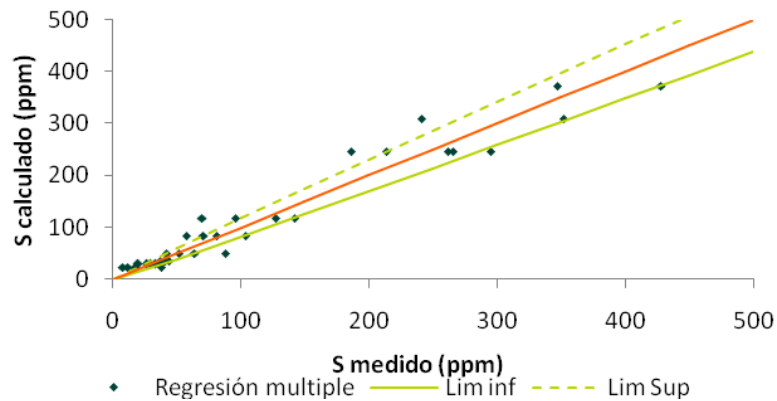
En la figura 17 se presenta la curva de distribución de errores de la predicción del modelo de regresión múltiple. Se puede observar que sigue una distribución normal.

**Figura 17. Curva de distribución de errores de predicción del modelo de regresión múltiple**



Por otra parte, en la figura 18 se presenta la gráfica de valores de azufre medidos y predichos por el modelo, así como los intervalos de confianza de la medición de azufre.

**Figura 18. Modelo de regresión múltiple**



Aunque buena parte de los datos caen dentro de los límites de confianza, la precisión de este modelo para predecir azufre no es lo suficientemente buena, ya que su error estándar de predicción es 28 ppm y los valores de azufre que deben controlarse en el proceso están alrededor de los 30 ppm. Por tal razón se decidió probar con otras técnicas.

### 3.6.2 Regresión por paso

El modelo incluye 3 factores, en este caso, las variables que influyen en el proceso son la temperatura en forma mayoritaria, la presión y la velocidad espacial de manera secundaria. La regresión obtenida fue la siguiente:

$$S = 19187.8 - 127.1T + 0.21T^2 + 0.24P * LHSV \quad R^2 = 91.8\%$$

El ANOVA del modelo de regresión por paso (Tabla 13), muestra que éste es estadísticamente significativo en un intervalo de confianza del 95% ya que su valor P es menor de 0.05.

**Tabla 13. Análisis de varianza del modelo de regresión por paso**

| Fuente   | SS     | Df | MS     | Valor F | Valor P |
|----------|--------|----|--------|---------|---------|
| Modelo   | 392692 | 3  | 130897 | 107.64  | 0.0000  |
| Residual | 35266  | 29 | 1216   |         |         |

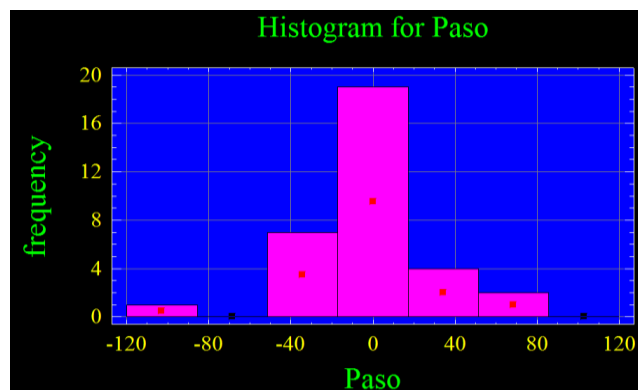
Adicionalmente, se presenta el análisis de las variables del modelo. Como se observa en la tabla 14, todos los factores deben estar incluidos dentro del modelo ya que sus valores P son menores de 0.05.

**Tabla 14. Análisis de la regresión por paso**

| Parámetro      | Estimado | Error estándar | Est. T | Valor P |
|----------------|----------|----------------|--------|---------|
| Constante      | 19186.60 | 2656.24        | 7.22   | 0.0000  |
| T              | -127.04  | 18.48          | -6.87  | 0.0000  |
| T <sup>2</sup> | 0.21     | 0.03           | 6.52   | 0.0000  |
| LHSV*P         | 0.24     | 0.06           | 4.33   | 0.0002  |

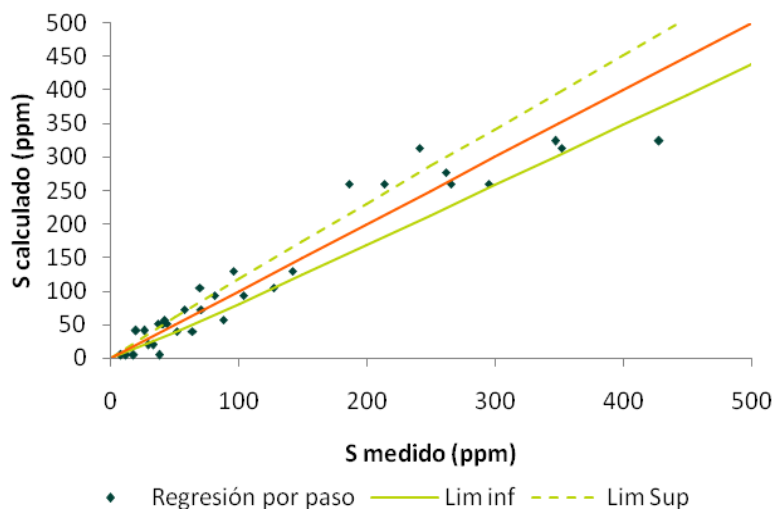
En la figura 19 se presenta la curva de distribución de errores de la predicción del modelo de regresión por paso. Se puede observar que se sigue una distribución normal.

**Figura 19. Curva de distribución de errores de predicción del modelo de regresión por paso**



Nuevamente se presenta la gráfica de valores de azufre medidos y predichos por el modelo, así como los intervalos de confianza de la medición de azufre (figura 20).

**Figura 20. Modelo de regresión por paso**



Aunque buena parte de los datos caen dentro de los límites de confianza, se observa mayor dispersión en el rango estudiado de concentración de azufre. La precisión de este modelo para predecir azufre es menor que el modelo de regresión múltiple, ya que el error estándar de predicción del modelo de regresión por paso es 33 ppm. Por tal razón se decidió probar una tercera posibilidad.

### 3.6.3 Modelo cinético

Se planteó un modelo cinético del tipo Langmuir – Hishelwood tal como se describió en la sección 2.8.3.1.

$$\left(1 + K_{O_2S} e^{-\Delta H_2/RT} C_0\right) \ln \frac{C}{C_0} - K_{O_2S} e^{-\Delta H_2/RT} (C - C_0) = -\frac{k_0 e^{-E_2/RT}}{LHSV}$$

Los parámetros ajustados se presentan en la tabla 15

**Tabla 15. Parámetros ajustados del modelo Lagmuir-Hishelwood**

| Parámetro    | Unidad   | Valor    |
|--------------|----------|----------|
| $K_{0H_2S}$  | $s^{-1}$ | 9,55E-08 |
| $\Delta H_a$ | KJ/Kmol  | 0        |
| $k_o$        | $s^{-1}$ | 9,53E+05 |
| $E_a$        | KJ/Kmol  | 100      |

El valor de la constante de adsorción del  $H_2S$  es nulo ya que  $K_{0H_2S}$  y  $\Delta H_a$  son prácticamente cero. De esta forma, la cinética de la reacción no está limitada por la adsorción de reactivos y puede representarse por una ecuación de primer orden.

Los resultados de la identificación de los compuestos de azufre de cargas y productos hidrodesulfurizados a diferentes condiciones de severidad presentados en la sección 3.5.6, corroboran que el planteamiento de un modelo de primer orden con dos tipos de compuestos de azufre es correcto. Por tal razón, a continuación se presentan los resultados obtenidos con el modelo descrito en la sección 2.8.3.2.

$$C = C_{01} e^{\left(\frac{k_{01} e^{-E_{a1}/RT}}{LHSV}\right)} + C_{02} e^{\left(\frac{k_{02} e^{-E_{a2}/RT}}{LHSV}\right)}$$

Los parámetros que se ajustaron para el modelo cinético de primer orden son:

**Tabla 16. Parámetros ajustados del modelo de primer orden**

| Parámetro   | Unidad   | Valor                |
|-------------|----------|----------------------|
| $C_{01}$ P1 | ppm      | 245                  |
| $C_{02}$ P1 | ppm      | 1455                 |
| $C_{01}$ P2 | ppm      | 200                  |
| $C_{02}$ P2 | ppm      | 900                  |
| $K_{01}$    | $s^{-1}$ | $9.73 \cdot 10^9$    |
| $E_1$       | KJ/Kmol  | 103100               |
| $K_{02}$    | $s^{-1}$ | $1.29 \cdot 10^{13}$ |
| $E_2$       | KJ/Kmol  | 128800               |

La concentración inicial del componente 1 de las naftas de estudio corresponde aproximadamente al 20% del contenido total de las naftas P1 y P2. Esto coincide

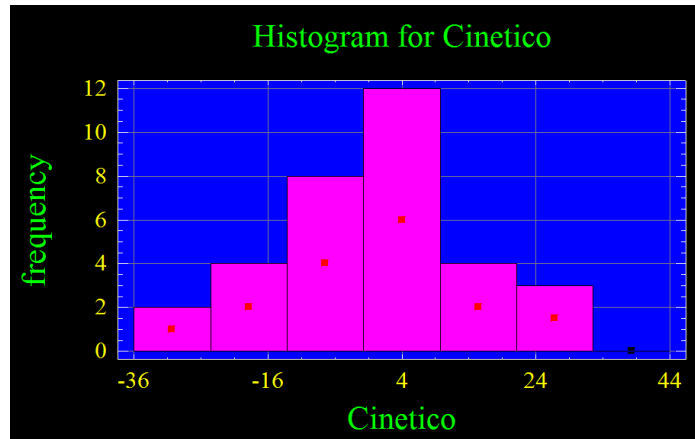
con la distribución de compuestos azufrados presentes en la carga P1 hidrogenada, ya que el 22% de los compuestos de azufre son tiofenos y no identificados, que son los componentes del grupo de menor reactividad identificado en la sección 3.5.6, mientras que el grupo de mayor reactividad compuesto por benzotiofenos y sulfuros corresponde al 78% de los compuestos de azufre de la nafta P1 hidrogenada. Debido a esto, la suposición realizada sobre la presencia de dos tipos de compuestos de azufre es correcta para esta nafta. Con respecto a la nafta P2 la distribución de los componentes es diferente. De hecho, el contenido de tiofenos y compuestos no identificados es del 60%, mientras que los benzotiofenos y sulfuros corresponden al 40%.

La diferencia en la distribución de compuestos de azufre se debe a la diferencia en el corte de ebullición de las dos cargas, ya que la nafta P2 tiene un punto inicial de ebullición de 350 K mientras que el de la nafta P1 es 386. De esta forma, se explica la mayor cantidad de tiofenos.

Por otra parte, los valores de las energías de activación obtenidos están en el mismo orden de magnitud que los obtenidos por Hensen et al <sup>[35]</sup> cuando estudiaron el mecanismo de la hidrodeshulfurización del tiofeno usando diferentes catalizadores. Encontraron que la energía de activación usando un catalizador CoMo es 106000 KJ/Kmol. Y también en el estudio realizado por (Vrinat, y otros, 2005) de la hidrodeshulfurización del 4,6-dimetildibenzotiofeno encontrando que la energía de activación es de 130000 KJ/Kmol.

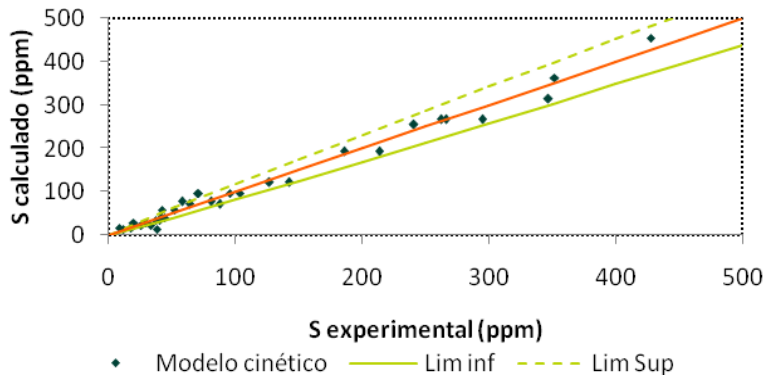
En la figura 21 se presenta la curva de distribución de errores de predicción del modelo cinético. Se observa que sigue una distribución normal.

Figura 21. Curva de distribución de errores de predicción del modelo de regresión por paso



En la figura 22 se presenta la gráfica de valores de azufre medidos y predichos por el modelo cinético de primer orden. El coeficiente de correlación es de 98.3% y el error estándar de predicción es 14 ppm de azufre. Se puede observar que la mayoría de datos esta dentro del intervalo de confianza y se presenta una menor dispersión con respecto a los modelos presentados anteriormente.

Figura 22. Modelo cinético



### 3.6.4 Selección del modelo

A simple vista se nota que el modelo cinético ofrece mejor ajuste con los datos experimentales, sin embargo se realizó la prueba estadística F (descrita en la sección 2.8.3.3) para seleccionar el mejor modelo de predicción de azufre en función de las condiciones de operación.

### 3.6.4.1 Modelo de regresión múltiple y por paso

Se evaluaron los modelos de regresión múltiple y por paso. En la tabla 17 se presentan la prueba F para selección del mejor modelo.

**Tabla 17. Prueba F modelos de regresión múltiple y por paso**

| Modelo   | Suma residuales al cuadrado | Grados de libertad |
|----------|-----------------------------|--------------------|
| Múltiple | 25229                       | 32                 |
| Paso     | 35268                       | 33                 |
| Delta    | 10039                       | 1                  |
| F        | 12,7                        |                    |
| Fc       | 4,1                         |                    |

Como el valor F es mayor que el de comparación, existe diferencia significativa en la predicción de los modelos. De acuerdo al criterio de selección descrito en la sección 2.8.3.3 se escoge el modelo de regresión múltiple como el de mejor predicción entre los comparados.

### 3.6.4.2 Modelo de regresión múltiple y cinético

Posteriormente se realizó el mismo procedimiento para comparar el modelo cinético con el mejor modelo ya seleccionado. En la tabla 18 se presentan los resultados de la prueba F.

**Tabla 18. Prueba F modelos de regresión múltiple y cinético**

| Modelo   | Suma residuales al cuadrado | Grados de libertad |
|----------|-----------------------------|--------------------|
| Múltiple | 25229                       | 32                 |
| Cinético | 7124                        | 30                 |
| Delta    | 18105                       | 2                  |
| F        | 11.5                        |                    |
| Fc       | 3.3                         |                    |

Ya que el valor de F es mayor que el de comparación, existen diferencias significativas en la predicción de los modelos. De acuerdo al criterio de selección

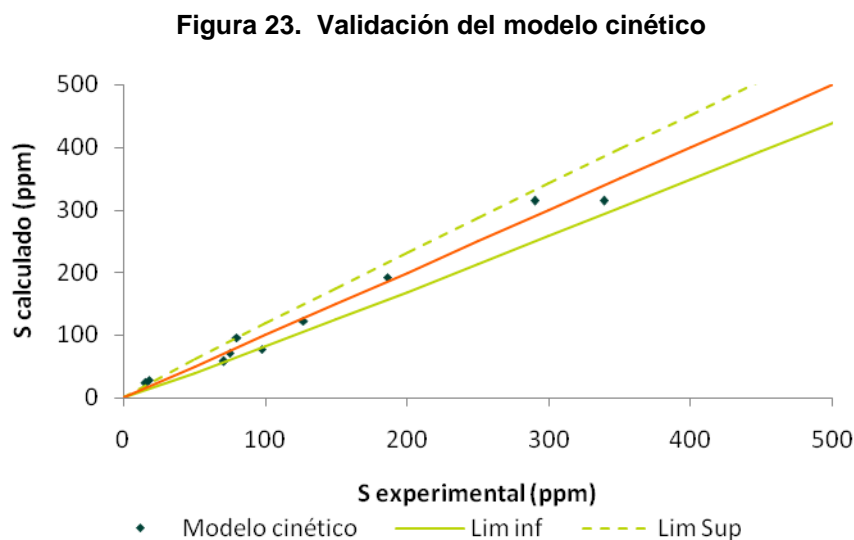
descrito anteriormente, se escoge el modelo cinético como la mejor alternativa para predecir el contenido de azufre de los productos de la HDS selectiva en función de las condiciones de operación.

### 3.7 VALIDACIÓN DEL MODELO

Se realizó una validación externa del modelo cinético del proceso, ya que se realizó con los resultados obtenidos en 10 experimentos que no fueron incluidos en el desarrollo del mismo. A continuación se presenta un gráfico de los valores medidos experimentalmente contra los predichos por el modelo seleccionado.

El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los dos grupos de datos es 97.9%, el error estándar de predicción es 15 ppm. Se observa una baja dispersión de los datos y todos están dentro de los límites de confianza, tal como se observa en la figura 23.

Se observa que el coeficiente de correlación es menor en la validación que en la generación del modelo y el error estándar de predicción es mayor. Este comportamiento es típico en validación externa (Montgomery, y otros, 2004).



Teniendo en cuenta lo anterior, el modelo cinético predice satisfactoriamente el contenido de azufre de los productos de la HDS selectiva en función de las condiciones de operación.

## 4 CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo de investigación mostró que la etapa de hidrogenación de naftas pesadas de FCC es importante ya que garantiza que la carga a la desulfurización selectiva tenga un bajo contenido de diolefinas. De no ser así, estos compuestos diolefinicos causan inhibición en los sitios activos de desulfurización del catalizador de HDS selectiva. De esta forma se logra mayor desulfurización con naftas previamente hidrogenadas. Las condiciones de operación seleccionadas para la etapa de hidrogenación dependen del tipo carga, de esta forma, para la nafta P1 las mejores condiciones son: T, 450 K; P, 2344.2 KPa; LHSV, 6 h<sup>-1</sup>; relación H<sub>2</sub>/HC, 6.23 m<sup>3</sup>/ m<sup>3</sup>. Mientras que para la nafta P2 se encontró que la temperatura debe ser 461 K, permaneciendo iguales los otros parámetros operacionales. Es posible modelar la hidrogenación de las diolefinas mediante un modelo cinético de primer orden con respecto a estos compuestos.

Por otra parte al estudiar la etapa de hidrodeshulfurización selectiva de naftas pesadas de FCC se encontró que la temperatura y la velocidad espacial son las variables operacionales influyentes en el proceso, mientras que la presión y la relación hidrógeno/hidrocarburo no influyen significativamente.

Las condiciones de operación seleccionadas son T, 581 K; LHSV, 2.5 h<sup>-1</sup>; P, 1827 KPa; H<sub>2</sub>/HC, 285 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Los productos obtenidos bajo dichas condiciones cumplen con la especificación en el contenido de azufre de los productos del proceso de HDS selectiva de 32 ppm en ambas naftas, y disminución en el índice de octano menor de 2,8 solo para la nafta P1.

A partir del hallazgo de que existen 2 tipos de compuestos azufrados con reactividades diferentes, se planteó un modelo cinético de primer orden para cada especie. Este modelo predice satisfactoriamente el contenido de azufre de los productos de la hidrodeshulfurización selectiva de naftas pesadas de FCC.

## 5 RECOMENDACIONES

El haber encontrado que las diolefinas causan inhibición en los sitios activos de desulfurización del catalizador de HDS y no las olefinas es un hallazgo muy importante. Por lo tanto, se recomienda estudiar más profundamente el efecto de las diolefinas en la hidrodesulfurización.

Aunque el modelo cinético de primer orden encontrado en el presente estudio predice satisfactoriamente el contenido de azufre en los productos de la hidrodesulfurización selectiva, se recomienda generar muestras provenientes de otras naftas de FCC para ampliar así el rango de variación en la composición química, y de esta forma enriquecer la base de datos empleada para la realización del modelo y ampliar su utilidad.

## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Albro T y al et** Quantitative determination of sulfur compounds in FCC gasolines by AED [Publicación periódica] // Journal of High resolution chromatography. Vol 16. - 1993. - pág. 13.

**Anabtawi J A y al et** Factors influencing the performance of naphtha hydrodesulfurization catalysts. [Publicación periódica] // Studies in surface science and catalysis. Vol 100. - 1996. - págs. 225-234.

**ASTM D1159** Standard test method for bromine numbers of petroleum distillates and commercial aliphatic olefins by electrometric titration // ASTM D1159.

**ASTM D2699** Standard test method for research octane number of spark ignition engine fuel // ASTM D2699.

**ASTM D2700** Standard test method for motor octane number of spark ignition engine fuel // ASTM D2700.

**ASTM D3710** Standard test method for boiling range distribution of gasoline and gasoline fraction by gas chromatography // ASTM D3710.

**ASTM D4052** Standar test method for density and relative density of liquids by digital density meter // ASTM D4052.

**ASTM D5453** Standard test method determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel and engine oil by ultraviolet fluorescences // ASTM D5453.

**ASTM D5623** Standard test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection // ASTM D5623.

**ASTM D6729** Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100 meter capillary high resolution gas chromatography // ASTM D6729.

**Babich I V y Moulijn J A** Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review [Publicación periódica] // Fuel. Vol 82. - 2003. - págs. 607-631.

**Blumberg K O y Walsh M P** Gasolina y diesel de bajo azufre: La clave para disminuir las emisiones vehiculares [Publicación periódica] // Petróleo Internacional. - 2003.

**Brunet D. May** On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. [Publicación periódica] // Applied catalysis A: General. Vol 278. - 2005. - págs. 143-172.

**Bulmer M** Principles of statistics [Libro]. - New York : Dover publications, Inc., 1967.

**Daudin A [y otros]** Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts. [Publicación periódica] // Journal of catalysis. Vol. 248. - 2007. - págs. 111-119.

**Debuisschert Q [y otros]** [Patente] : US01751008 A1. - Francia, 2002.

**Debuisschert Q y Nocca J L** Prime-G+TM commercial performance of FCC naphtha desulphurization technology. [Conferencia] // NPRA Annual meeting . - San Antonio, Texas : [s.n.], 2003. - págs. AM03-26.

**Desai P y al et** FCC gasoline sulfur reduction [Informe]. - [s.l.] : Akzo Nobel catalysts, Mobil R&D Corp..

**Draper N. R y Smith H** Applied regression analysis [Libro]. - New York : John Wiley & sons, Inc., 1981.

**Ecopetrol** Ecopetrol S.A. [En línea]. - Noviembre de 2006. - <http://portal.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=206&conID=37253>.

**Englezos P y Kalogerakis N** Applied parameter estimation for chemical engineers [Libro]. - New York : Marcel Dekker, Inc., 2001.

**Froment G** Modeling in the development of hydrotreatment process [Publicación periódica] // Catalysis today. Vol 98. - 2004. - págs. 43-54.

**Hatanaka 2 S y al et** Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site [Publicación periódica] // Ind. Eng. Chem. Res. Vol 36. - 1997. - págs. 5110-5117.

**Hatanaka S y al et** Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 1. Inhibiting effects of olefins on HDS of alkylbenzothiophenes contained in catalytic cracked gasoline [Publicación periódica] // Ind. Eng. Chem. Res. Vol 36. - 1997. - págs. 1519-1523.

**Hensen E, Vissenberg y al. et** Kinetic and mechanism of thiophene hydrodesulfurization over carbon-supported transition metal sulfides [Publicación periódica] // Journal of catalysis. Vol 163. - 1996. - págs. 429-435.

**Hildebrandt S** Prime G+ gasoline hydrotreating unit - Operating instructions [Informe]. - [s.l.] : Axens, 2004.

**IFP 9407** Petroleum products determination of conjugated diolefins, maleic anhydride addition reaction and potentiometry // IFP analytical method 9407.

**Ito E y Van Veen Rob** On novel processes for removing sulphur from refinery streams [Publicación periódica] // Catalysis today. Vol 116. - 2006. - págs. 446-460.

**Jacquin Y y Derrien M** [Patente] : US3702291. - Francia, 1972.

**Jacquin Y y Le Page J F** [Patente] : US4334982. - Francia, 1982.

**Le Page J** Applied heterogeneous catalysis [Libro]. - Paris : IFP Publications, 1987.

**Leglise J y al. et** Conversion of model sulfur compounds to characterize hydrodesulfurization CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [Publicación periódica] // Studies in surface science and catalysts. Vol 127. - 1999. - págs. 51-65.

**Li M y al et** Selective hydrodesulfurization technology of cracked gasoline for gasoline pool in 2005 [Publicación periódica] // Studies in surface science and technology. Vol. 127. - 1999. - págs. 409-412.

**Little D M** Catalytic reforming [Libro]. - Oklahoma : PennWell Publishing, 1985.

**Mathproinc** [En línea] // Mathproinc. - 2007. - [http://www.mathproinc.com/pdf/2.1.3\\_FCCNaphDesulf.pdf](http://www.mathproinc.com/pdf/2.1.3_FCCNaphDesulf.pdf).

**Ministerio de ambiente, vivienda, desarrollo territorial. Ministerio de minas y energía** Resolución 1180 de Junio 21 de 2006 [Informe]. - 2006.

**Montgomery, Peck y Vinning** Introducción al análisis de regresión lineal [Libro]. - México : Cecsa, 2004.

**Montgomey D y Runger G** Applied statistics and probability for engineers [Libro]. - New York : John Wiley & sons, Inc., 1999.

**Morales Angel y Guerra María** Process simulation for planning [Publicación periódica] // Hydrocarbon Engineering. - 2006.

**Neumann G y Finkler T** Comparison between phenomenological and empirical models for gas-phase polymerization process control [Publicación periódica] // Ind. Eng. Chem. Res. Vol 45. - 2006. - págs. 2651-2660.

**Personal operativo** Manual de operación planta piloto de hidrotratamiento, unidad 720 [Informe]. - Piedecuesta, Santander : ICP, 2007.

**Picard F y Le Page J L** [Patente] : US20060135829 A1. - Francia, 2006.

**Pine L A y al et** Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model [Publicación periódica] // Journal of catalysis. Vol. 85. - 1984. - págs. 466-476.

**Prestvik R y al et** Compositional analysis of naphtha and reformato [Sección del libro] // Catalytic naphtha reforming / aut. libro Antos G y Aitani A. - New York : CRC Press, 1994.

**Rodríguez E J, Verruschi E M y Rodríguez P** Simulación y diseño de una unidad hidrodesulfuradora de nafta en el proceso de refinación de petróleo [Conferencia] // XIII Congreso Brasileño de Ingeniería Química. XIX Congreso Interamericano de Ingeniería Química. - 2000.

**Scherzer J y Ritter R** Ion-exchanged ultrastable Y zeolites. 3. Gas oil cracking over rare earth exchanged ultrastable Y zeolites. [Publicación periódica] // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol 17. - 1978. - pág. 219.

**Song C** An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel [Publicación periódica] // Catalysis today. Vol 86. - 2003. - págs. 211-263.

**Toba M y al et** Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalyst. [Publicación periódica] // Catalysis today. Vol 104. - 2005. - págs. 64-69.

**Tobin G y Gladman P** Reducing gasoline sulfur content effectively [Informe]. - [s.l.] : Foster Wheeler Energy Ltd..

**Uzio D [y otros]** [Patente] : US7223333B2. - Francia, 2007.

**Uzio D [y otros]** [Patente] : US7306714B2. - Francia, 2007.

**Vrinat M y al et** New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts [Publicación periódica] // Catalysis today. Vol 107-108. - 2005. - págs. 570-577.  
Wikipedia [En línea]. - Noviembre de 2006. - <http://es.wikipedia.org/wiki/Gasolina>.

**Worldwide refinery processing** Hydrotreating and gasification refining R&D alet! Technical challenges = Business opportunities and latest refining technology development & licensing [Publicación periódica] // Hydrocarbon publishing company. - 2007. - pág. 43.

**Yui S y Chan E** Hydrogenation of coker naphtha with NiMo catalyst [Publicación periódica] // Studies in surface science and catalysis. Vol. 73. - 1992. - págs. 59-66.

## **7 ANEXOS**

ANEXO A. CARACTERIZACIÓN NAFTA P1 Y SUS PRODUCTOS HIDRODESULFURIZADOS

|                           |            | Nafta P1 | NaftaP1 IND | Corriente 1 | Corriente 2 | Corriente 3 | Corriente 4 | Corriente 5 | Corriente 6 | Corriente 7 | Corriente 8 | Corriente 9 | Corriente 10 | Corriente 11 | Corriente 12 | Corriente 13 | Corriente 14 | Corriente 15 | Corriente 16 | Corriente 17 | Corriente 18 | Corriente 19 | Corriente 20 | Corriente 21 | Corriente 22 | Corriente 23 |        |       |
|---------------------------|------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|-------|
| Densidad                  | g/mL       | 0.8593   | 0.8548      | 0.8593      | 0.8593      | 0.8593      | 0.8593      | 0.8593      | 0.8593      | 0.8544      | 0.8544      | 0.8544      | 0.8544       | 0.8591       | 0.8541       | 0.8592       | 0.8592       | 0.8549       | 0.8548       | 0.8592       | 0.8592       | 0.8543       | 0.8592       | 0.8543       | 0.8592       | 0.8543       | 0.8547 |       |
| Gravedad API              | GR API     | 33.1     | 33.9        | 33.8        | 33.8        | 33.9        | 33.7        | 33.8        | 33.9        | 34          | 34.1        | 34          | 34.1         | 33.9         | 34.1         | 33.9         | 33.8         | 33.9         | 33.9         | 33.9         | 33.9         | 33.7         | 34           | 33.8         | 34.1         | 33.8         | 34     |       |
| S (por antiel)            | ppm        | 1829     | 1730        | 339         | 290         | 71          | 23.6        | 127         | 262         | 7.1         | 29          | 8.2         | 44           | 1.04         | 20           | 98           | 3.52         | 89           | 64           | 142          | 2.95         | 16           | 2.65         | 18           | 4.28         | 41           |        |       |
| No Bromo                  | g Br/100 g | 12.53    | 12.61       | 9.13        | 11.72       | 11.14       | 10.99       | 8.8         | 6.45        | 4.92        | 7.28        | 9.55        | 10.2         | 6.55         | 10.2         | 12.45        | 8.81         | 8.82         | 11.06        | 12.16        | 5.04         | 12.4         | 5.05         | 18           | 4.28         | 7.91         |        |       |
| Contenido de Oxígeno      | mg AlMg    | 6.4      | 1.4         | 0.5         | 2.1         | 1.4         | 1.8         | 1.2         | 2.8         | 13          | 0.8         | 3.1         | 1.6          | 2            | 3.8          | 1.3          | 1.1          | 1.7          | 2.3          | 1.5          | 1.4          | 1.3          | 0            | 0.3          | 0            | 0            |        |       |
| RON-ASTM D 2699           | Oleolencia | 92.4     | 92.4        | 90.9        | 90.8        | 90.2        | 90.5        | 90          | 90.6        | 90          | 89.1        | 89.5        | 89.4         | 89.6         | 88.8         | 90           | 90.3         | 89.2         | 90.4         | 90.5         | 90.9         | 89.3         | 91           | 89           | 91.3         | 89.5         |        |       |
| MON-ASTM D 2700           | Oleolencia | 81.5     | 82.5        | 81.5        | 81.6        | 81.4        | 81.3        | 81.1        | 81          | 80.5        | 80.4        | 80.6        | 80.9         | 80.9         | 81.5         | 81.5         | 81.2         | 81.5         | 81.6         | 81.7         | 81.5         | 81.6         | 81.7         | 81.5         | 81.7         | 81           |        |       |
| Índice de Oxígeno         |            | 85.85    | 87.45       | 85.25       | 85.2        | 85.5        | 85.55       | 85.55       | 85.5        | 84.5        | 84.45       | 85.1        | 85.25        | 84.85        | 85.75        | 85.9         | 85.2         | 85.95        | 86.05        | 85.3         | 85           | 85.4         | 84.9         | 85.5         | 85.25        |              |        |       |
| PARAFINO                  | %m         | 3.22     | 2.95        | 4.17        | 4.13        | 4.57        | 4.16        | 4.41        | 4.28        | 4.59        | 4.84        | 4.79        | 4.84         | 4.31         | 4.56         | 4.30         | 4.03         | 4.44         | 4.44         | 4.21         | 4.07         | 4.80         | 4.23         | 4.38         | 4.02         | 4.66         |        |       |
| PARAFINOS                 | %m         | 11.10    | 10.37       | 10.91       | 10.23       | 10.92       | 10.77       | 9.53        | 10.73       | 11.11       | 11.14       | 11.19       | 11.07        | 9.04         | 10.68        | 10.32        | 9.98         | 10.31        | 10.23        | 10.13        | 10.10        | 10.66        | 10.77        | 11.80        | 10.81        | 11.13        |        |       |
| AROMÁTICOS                | %m         | 74.86    | 71.12       | 85.95       | 70.10       | 70.91       | 71.38       | 71.38       | 71.44       | 72.05       | 70.87       | 70.91       | 71.02        | 87.94        | 87.94        | 88.20        | 88.50        | 88.37        | 88.45        | 88.26        | 88.34        | 88.17        | 72.84        | 71.74        | 72.21        | 71.20        |        |       |
| Mono-Aromática            | %m         | 57.95    | 54.63       | 59.68       | 60.77       | 59.94       | 54.63       | 61.30       | 54.97       | 55.64       | 54.37       | 54.63       | 54.79        | 53.26        | 52.04        | 52.20        | 52.35        | 52.33        | 52.44        | 52.25        | 52.44        | 52.25        | 52.13        | 52.42        | 54.93        | 54.63        | 54.50  | 53.91 |
| Naphtaleno                | %m         | 2.29     | 2.42        | 2.95        | 2.35        | 2.33        | 2.36        | 2.34        | 2.33        | 2.29        | 2.27        | 2.22        | 2.28         | 2.26         | 2.26         | 2.32         | 2.26         | 2.30         | 2.32         | 2.32         | 2.32         | 2.35         | 2.26         | 2.37         | 2.27         | 2.37         | 2.31   |       |
| Naphtaleno-Quilino-Benzos | %m         | 7.40     | 7.16        | 8.60        | 1.41        | 7.05        | 7.11        | 1.43        | 7.08        | 7.12        | 7.02        | 7.05        | 7.03         | 6.70         | 6.80         | 6.83         | 6.87         | 6.83         | 6.83         | 6.83         | 6.86         | 6.80         | 7.16         | 7.16         | 7.16         | 7.16         | 6.99   |       |
| Indoleno                  | %m         | 7.01     | 6.90        | 8.01        | 5.58        | 5.97        | 7.25        | 6.32        | 7.09        | 7.02        | 6.92        | 7.01        | 6.92         | 6.63         | 6.84         | 6.85         | 6.92         | 6.91         | 6.86         | 6.86         | 7.00         | 6.99         | 6.19         | 7.69         | 6.19         | 6.19         | 6.00   |       |
| NAPHTHÉNICOS              | %m         | 3.27     | 2.98        | 3.93        | 4.79        | 2.90        | 2.79        | 4.85        | 2.87        | 2.86        | 2.80        | 2.79        | 2.92         | 3.36         | 3.33         | 3.33         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36         | 3.36   |       |
| Mono-Naphtaleno           | %m         | 3.27     | 2.98        | 3.93        | 4.79        | 2.90        | 2.79        | 4.74        | 2.78        | 2.88        | 2.70        | 2.68        | 2.80         | 3.26         | 3.23         | 3.23         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27         | 3.27   |       |
| Dibicyclo-Naphtaleno      | %m         | 0.00     | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00   |       |
| QUILINOS                  | %m         | 3.23     | 2.85        | 2.18        | 2.25        | 2.21        | 2.41        | 1.83        | 2.09        | 2.21        | 1.74        | 1.83        | 1.82         | 1.76         | 1.70         | 2.04         | 2.16         | 1.88         | 2.01         | 2.01         | 2.18         | 1.73         | 2.40         | 1.77         | 2.46         | 2.01         |        |       |
| n-Quilina                 | %m         | 0.46     | 0.41        | 0.38        | 0.48        | 0.21        | 0.30        | 0.19        | 0.24        | 0.20        | 0.18        | 0.18        | 0.18         | 0.14         | 0.12         | 0.20         | 0.23         | 0.16         | 0.16         | 0.19         | 0.21         | 0.13         | 0.32         | 0.12         | 0.28         | 0.20         |        |       |
| iso-Quilina               | %m         | 2.36     | 1.79        | 1.89        | 1.82        | 1.98        | 1.71        | 1.20        | 1.46        | 1.40        | 1.24        | 1.11        | 1.30         | 1.27         | 1.21         | 1.43         | 1.82         | 1.33         | 1.44         | 1.41         | 1.86         | 1.69         | 1.26         | 1.78         | 1.38         |              |        |       |
| Naphtaleno-Quilina        | %m         | 0.28     | 0.32        | 0.23        | 0.35        | 0.28        | 0.29        | 0.14        | 0.26        | 0.30        | 0.28        | 0.22        | 0.26         | 0.24         | 0.28         | 0.27         | 0.27         | 0.28         | 0.28         | 0.27         | 0.27         | 0.28         | 0.28         | 0.28         | 0.28         | 0.28         | 0.28   |       |
| Di-Quilina                | %m         | 0.01     | 0.02        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.01        | 0.01        | 0.01        | 0.01        | 0.01        | 0.01        | 0.01         | 0.00         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01         | 0.01   |       |
| UNIDENTIFICADO            | %m         | 1.23     | 1.08        | 0.78        | 0.71        | 0.93        | 1.13        | 1.01        | 0.91        | 0.92        | 0.97        | 0.83        | 0.91         | 0.28         | 0.86         | 0.87         | 0.92         | 0.71         | 0.69         | 0.88         | 0.89         | 0.59         | 0.33         | 0.36         | 0.40         | 0.33         |        |       |
| C12H                      | %m         | 3.30     | 3.84        | 743         | 7.49        | 7.87        | 7.40        | 7.29        | 7.67        | 6.34        | 6.74        | 7.97        | 7.68         | 13.31        | 11.94        | 11.74        | 11.74        | 11.65        | 11.80        | 11.90        | 11.76        | 11.74        | 6.71         | 7.27         | 7.39         | 7.77         |        |       |
| Similitud ASTM D 3710     |            |          |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |        |       |
| 0%                        | %C         | 113.1    | 117.4       | 108.6       | 108.9       | 108.9       | 108.9       | 108.5       | 108.3       | 122         | 120.4       | 123.2       | 120.4        | 123.2        | 123.3        | 121.5        | 124.4        | 123.7        | 122.5        | 123.3        | 124.8        | 126.3        | 122.1        | 124.2        | 126.6        | 124.9        | 122.6  |       |
| 1%                        | %C         | 130.9    | 132.1       | 123.6       | 124.7       | 124.3       | 124.4       | 123.3       | 122         | 120.4       | 123.2       | 120.4       | 123.2        | 123.3        | 121.5        | 124.4        | 123.7        | 122.5        | 123.3        | 124.8        | 126.3        | 122.1        | 124.2        | 126.6        | 124.9        | 122.6        |        |       |
| 2%                        | %C         | 137.6    | 140.8       | 136.3       | 136.5       | 136.5       | 136.5       | 136.3       | 136.2       | 136.3       | 136.3       | 136.3       | 136.3        | 136.2        | 136          | 136.2        | 136.4        | 136.3        | 136.3        | 136.4        | 137.1        | 136.5        | 136.3        | 136          | 136.4        | 136.2        |        |       |
| 3%                        | %C         | 152      | 154.1       | 141.2       | 141.7       | 141.6       | 141.8       | 141.1       | 140.6       | 140.3       | 140.9       | 140.3       | 140.9        | 141.1        | 140.3        | 141.3        | 141.4        | 140.9        | 141.2        | 141.5        | 142.5        | 140.9        | 141.4        | 139.9        | 141.6        | 140.6        |        |       |
| 4%                        | %C         | 159.5    | 162.8       | 152.9       | 154.1       | 153.5       | 154         | 152.5       | 151.5       | 150.5       | 152.3       | 150.5       | 152.3        | 152.8        | 151.2        | 153.7        | 152.9        | 151.6        | 152.9        | 154          | 158.4        | 151.5        | 153.2        | 150.1        | 154.2        | 151.6        |        |       |
| 5%                        | %C         | 161      | 164.2       | 159.8       | 160.1       | 160         | 160.1       | 159.7       | 159.6       | 159.5       | 159.7       | 159.5       | 159.7        | 159.5        | 159.2        | 159.5        | 159.7        | 159.6        | 159.6        | 159.7        | 160.6        | 159.8        | 159.3        | 159.2        | 159.5        | 159.5        |        |       |
| 10%                       | %C         | 168.9    | 172         | 168.4       | 169.7       | 169.7       | 169.6       | 168.4       | 168.2       | 168.1       | 168.3       | 168.1       | 168.3        | 168.1        | 167.8        | 168          | 168.3        | 168.2        | 168.2        | 168.2        | 169          | 168.3        | 168.5        | 168          | 168.6        | 168.2        |        |       |
| 15%                       | %C         | 172.9    | 174.9       | 171.3       | 171.5       | 171.5       | 171.4       | 171.3       | 171.2       | 171.1       | 171.3       | 171.1       | 171.3        | 170.9        | 170.7        | 170.8        | 171.2        | 171.1        | 171.1        | 171.1        | 171.8        | 171.3        | 171.3        | 171.1        | 171.4        | 171.2        |        |       |
| 20%                       | %C         | 176.6    | 181.7       | 176.4       | 176.5       | 176.5       | 176.4       | 176.4       | 176.3       | 176.2       | 176.3       | 176.2       | 176.3        | 176          | 177.8        | 177.9        | 176.2        | 176.1        | 176.1        | 176.1        | 176.1        | 176.1        | 176.1        | 176.1        | 176.2        | 176.4        | 176.2  |       |
| 25%                       | %C         | 183.8    | 186.9       | 183.7       | 183.9       | 183.9       | 183.5       | 183.7       | 183.6       | 183.4       | 183.6       | 183.4       | 183.6        | 183.2        | 183          | 183.1        | 183.4        | 183.3        | 183.3        | 183.3        | 184          | 183.6        | 183.7        | 183.5        | 183.7        | 183.5        |        |       |
| 30%                       | %C         | 188.1    | 191.3       | 187.4       | 187.6       | 187.7       | 187.4       | 187.4       | 187.4       | 187.1       | 187.4       | 187.1       | 187.4        | 187.1        | 186.9        | 186.7        | 186.8        | 187.1        | 187.1        | 187          | 187.1        | 187.8        | 187.4        | 187.4        | 187.2        | 187.5        |        |       |
| 35%                       | %C         | 190.2    | 193.3       | 190.1       | 190.3       | 190.3       | 190         | 190.1       | 190.1       | 189.9       | 190.1       | 189.9       | 190.1        | 189.6        | 189.5        | 189.5        | 189.8        | 189.8        | 189.7        | 189.7        | 190.4        | 190.1        | 190.1        | 190          | 190.1        | 190          |        |       |
| 40%                       | %C         | 194.3    | 197.8       | 191.6       | 191.7       | 191.8       | 191.5       | 191.5       | 191.5       | 191.4       | 191.5       | 191.4       | 191.5        | 191.1        | 190.9        | 191          | 191.3        | 191.3        | 191.2        | 191.2        | 191.9        | 191.5        | 191.6        | 191.4        | 191.6        | 191.4        |        |       |
| 45%                       | %C         | 198.9    | 201.6       | 197.2       | 197.4       | 197.4       | 197.1       | 197.1       | 196.9       | 197.2       | 196.9       | 197.2       | 196.9        | 197.2        | 196.7        | 196.5        | 196.6        | 197          | 196.9        | 196.8        | 197.5        | 197.1        | 197.2        | 197          | 197.2        | 197.1        |        |       |
| 50%                       | %C         | 203.5    | 205.3       | 201.2       | 201.4       | 201.4       | 201.1       | 201.1       | 200.9       | 201.2       | 200.9       | 201.2       | 200.7        | 200.7        | 200.5        | 200.6        | 201          | 200.9        | 200.8        | 200.9        | 201.6        | 201.1        | 201.2        | 201          | 201.3        | 201          |        |       |
| 55%                       | %C         | 204.2    | 207.1       | 203.8       | 204         | 203.7       | 203.8       | 203.8       | 203.6       | 203.6       | 203.6       | 203         |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |        |       |

ANEXO B. CARACTERIZACIÓN NAFTA P2 Y SUS PRODUCTOS HIDRODESULFURIZADOS

|                          | Nafta P2   | Nafta P2 HD | Corriente 1 | Corriente 2 | Corriente 3 | Corriente 4 | Corriente 5 | Corriente 6 | Corriente 7 | Corriente 8 | Corriente 9 | Corriente 10 | Corriente 11 | Corriente 12 | Corriente 13 | Corriente 14 | Corriente 15 | Corriente 16 | Corriente 17 | Corriente 18 | Corriente 19 | Corriente 20 | Corriente 21 | Corriente 22 | Corriente 23 |        |  |
|--------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|--|
| Densidad                 | g/mL       | 0.8103      | 0.814       | 0.8117      | 0.8110      | 0.8101      | 0.8112      | 0.8105      | 0.8108      | 0.8095      | 0.8086      | 0.8075       | 0.809        | 0.8099       | 0.8083       | 0.8102       | 0.8114       | 0.8095       | 0.8099       | 0.8107       | 0.8113       | 0.8088       | 0.8114       | 0.8081       | 0.8121       | 0.8099 |  |
| Gravedad API             | GR API     | 43          | 42.4        | 4.27        | 42.9        | 43.1        | 42.8        | 43          | 42.9        | 43.2        | 43.4        | 43.6         | 43.3         | 43.1         | 43.5         | 42.8         | 43.2         | 43.2         | 43.1         | 43           | 42.8         | 43.4         | 42.8         | 43.5         | 43.1         | 43.1   |  |
| S (por anti)             | ppm        | 1253        | 1173        | 239         | 210         | 59          | 169         | 70          | 137         | 75          | 33          | 38           | 40           | 81           | 26           | 80           | 241          | 42           | 52           | 95           | 214          | 18           | 186          | 12           | 347          | 37     |  |
| No. Bromo                | g Br/100 g | 40.55       | 39.36       | 30.9        | 30.84       | 23.74       | 29.69       | 26.32       | 28.61       | 22.74       | 17.7        | 11.91        | 19.87        | 23.46        | 15.7         | 24.42        | 30.43        | 21.74        | 22.46        | 26.79        | 31.42        | 18.42        | 30.4         | 14.89        | 34           | 23.36  |  |
| Contenido Oxígeno        | mgAM/g     | 116         | 1.2         | 1.6         | 0.5         | 26          | 2.8         | 2.5         | 3.1         | 0.8         | 2.3         | 0.2          | 0.2          | 0            | 1            | 0            | 3.2          | 0.6          | 0            | 0.7          | 0.9          | 0            | 5.4          | 1.1          | 1            | 0.6    |  |
| RON- ASTM D 2699         | Octanos    | 94          | 94.4        | 92.3        | 92.2        | 90.8        | 92.1        | 91.4        | 91.8        | 90.4        | 88.5        | 87           | 89.4         | 90.5         | 88.5         | 90.9         | 92.7         | 90           | 90.8         | 91.4         | 92.7         | 89.5         | 92.6         | 88.5         | 92.9         | 91.2   |  |
| MON- ASTM D 2700         | Octanos    | 82.7        | 83          | 82.2        | 82          | 81.6        | 82          | 82.1        | 82          | 81.2        | 81.1        | 79.5         | 80.9         | 81.2         | 80.3         | 81.4         | 82.3         | 81.4         | 81.3         | 81.7         | 82           | 80.6         | 81.9         | 80           | 82.2         | 81.1   |  |
| Índice de Octano         |            | 88.35       | 88.7        | 87.25       | 87.1        | 86.2        | 87.05       | 86.75       | 86.9        | 85.8        | 84.8        | 83.25        | 85.15        | 85.85        | 84.4         | 86.15        | 87.5         | 85.7         | 85.05        | 85.55        | 87.35        | 85.05        | 87.25        | 84.25        | 87.55        | 85.15  |  |
| RANGO                    |            |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |        |  |
| UNRAFIN                  | %m         | 3.323       | 3.655       | 4.477       | 4.804       | 5.245       | 4.816       | 4.988       | 4.988       | 5.56        | 5.859       | 6.209        | 5.712        | 5.402        | 5.991        | 5.276        | 4.658        | 5.605        | 5.472        | 5.04         | 4.63         | 5.83         | 4.712        | 6.011        | 4.302        | 5.409  |  |
| UNRAFIN                  | %m         | 17.143      | 16.75       | 16.304      | 16.4        | 20.011      | 18.973      | 19.341      | 19.098      | 20.319      | 21.476      | 22.912       | 21.043       | 20.147       | 21.912       | 19.835       | 18.828       | 20.626       | 20.31        | 19.361       | 18.474       | 21.333       | 18.691       | 21.927       | 18.005       | 20.272 |  |
| AROMÁTICOS               | %m         | 51.6        | 51.633      | 52.016      | 51.855      | 51.444      | 51.922      | 51.727      | 51.744      | 51.61       | 51.373      | 51.194       | 51.368       | 51.365       | 51.213       | 51.444       | 51.535       | 50.962       | 51.808       | 51.215       | 51.756       | 51.037       | 51.801       | 51.325       | 51.976       | 51.642 |  |
| Alceno-Aromático         | %m         | 45.944      | 45.932      | 46.086      | 45.955      | 46.973      | 45.94       | 46.99       | 46.958      | 46.808      | 46.602      | 46.507       | 45.722       | 46.955       | 46.992       | 46.773       | 46.849       | 46.337       | 46.967       | 46.336       | 46.02        | 45.488       | 46.086       | 46.73        | 46.191       | 45.964 |  |
| Naphtaleno               | %m         | 1.036       | 1.036       | 1.038       | 1.034       | 0           | 1.031       | 0.992       | 0.994       | 0           | 0.947       | 0.912        | 0.854        | 0.969        | 0.939        | 0.971        | 0.996        | 0.963        | 0.959        | 0.976        | 1.035        | 0.944        | 0.995        | 0.93         | 1.011        | 0.997  |  |
| Naphtaleno-Olefino-Benzo | %m         | 2.166       | 2.234       | 2.267       | 2.237       | 2.229       | 2.232       | 2.224       | 2.221       | 2.311       | 2.208       | 2.208        | 2.217        | 2.217        | 2.216        | 2.219        | 2.219        | 2.207        | 2.221        | 2.227        | 2.223        | 2.199        | 2.228        | 2.216        | 2.248        | 2.238  |  |
| Indeno                   | %m         | 2.454       | 2.420       | 2.668       | 2.688       | 2.842       | 3.038       | 2.62        | 2.877       | 2.971       | 2.816       | 2.486        | 2.473        | 2.485        | 2.476        | 2.481        | 2.472        | 2.436        | 2.463        | 2.466        | 2.468        | 2.447        | 2.419        | 2.45         | 2.426        | 2.476  |  |
| NAPHTHÉNOS               | %m         | 9.626       | 10.18       | 10.753      | 10.861      | 11.828      | 10.954      | 11.093      | 11.024      | 11.778      | 12.123      | 12.806       | 12.08        | 11.339       | 12.291       | 11.127       | 10.637       | 11.687       | 11.487       | 11.014       | 10.918       | 11.982       | 10.606       | 12.222       | 10.386       | 11.368 |  |
| Mononaphtaleno           | %m         | 9.626       | 10.18       | 10.713      | 10.821      | 11.466      | 10.918      | 11.059      | 10.984      | 11.733      | 12.148      | 12.806       | 12.08        | 11.339       | 12.291       | 11.127       | 10.637       | 11.687       | 11.487       | 11.014       | 10.918       | 11.982       | 10.606       | 12.222       | 10.386       | 11.368 |  |
| Dinaphtaleno             | %m         | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0            | 0      |  |
| OLFINOS                  | %m         | 14.49       | 14.335      | 11.877      | 11.91       | 9.294       | 11.464      | 10.366      | 10.945      | 8.843       | 8.814       | 4.753        | 7.141        | 8.999        | 6.005        | 9.71         | 11.93        | 8.332        | 8.817        | 10.598       | 11.841       | 7.072        | 11.711       | 5.816        | 12.762       | 8.821  |  |
| n-OLFINO                 | %m         | 3.226       | 3.247       | 2.413       | 2.431       | 1.603       | 2.271       | 1.896       | 2.114       | 1.329       | 0.787       | 0.452        | 1.108        | 1.868        | 0.699        | 1.721        | 2.387        | 1.401        | 1.489        | 1.939        | 2.424        | 1.026        | 2.358        | 0.727        | 2.769        | 1.52   |  |
| iso-OLFINO               | %m         | 7.975       | 7.933       | 6.886       | 6.291       | 4.544       | 6.6         | 6.023       | 6.383       | 6.027       | 4.149       | 2.886        | 3.976        | 4.012        | 3.49         | 5.328        | 6.446        | 4.59         | 4.942        | 5.942        | 6.361        | 3.668        | 6.268        | 3.346        | 6.752        | 4.87   |  |
| Naphtaleno-Olefino       | %m         | 2.669       | 2.803       | 2.435       | 2.655       | 2.101       | 2.484       | 2.315       | 2.316       | 1.999       | 1.754       | 1.203        | 1.732        | 2.024        | 1.458        | 2.134        | 2.47         | 1.876        | 1.977        | 2.249        | 2.446        | 1.664        | 2.434        | 2.279        | 1.943        |        |  |
| Olefino                  | %m         | 0.6         | 0.711       | 1.027       | 0.967       | 0.687       | 0.103       | 0.098       | 0.098       | 0.14        | 0.102       | 0.191        | 0.379        | 0.481        | 0.391        | 0.496        | 0.591        | 0.431        | 0.46         | 0.533        | 0.586        | 0.383        | 0.56         | 0.271        | 0.624        | 0.433  |  |
| UNIDENTIFICADO           | %m         | 1.216       | 0.908       | 0.872       | 0.465       | 0.486       | 0.333       | 0.547       | 0.387       | 0.309       | 0.658       | 0.746        | 0.51         | 0.691        | 0.662        | 0.744        | 0.76         | 0.738        | 0.768        | 0.735        | 0.773        | 0.732        | 0.769        | 0.761        | 0.765        | 0.755  |  |
| C12+                     | %m         | 2.302       | 2.036       | 2.003       | 1.995       | 2.032       | 1.935       | 1.938       | 1.913       | 1.854       | 1.953       | 1.788        | 1.911        | 1.978        | 1.907        | 1.861        | 1.946        | 2.076        | 1.867        | 2.036        | 2.009        | 1.978        | 1.78         | 1.88         | 1.812        | 1.747  |  |
| Sim-De ASTM D 3710       |            |             |             |             |             |             |             |             |             |             |             |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |        |  |
| 0%                       | %C         | 76.8        | 72.2        | 70.3        | 70.2        | 69.1        | 70.1        | 69.1        | 69.9        | 68.3        | 67.6        | 66.2         | 67.9         | 68.8         | 67.9         | 66.3         | 69           | 69.2         | 70           | 69.9         | 67.9         | 66.4         | 66.5         | 70.5         | 67.7         | 67     |  |
| 1%                       | %C         | 81.8        | 76.8        | 77.9        | 77.8        | 77.5        | 77.8        | 77.2        | 77.4        | 76.9        | 76.9        | 76.7         | 76.8         | 77.3         | 77.4         | 77.7         | 76.4         | 77.9         | 78.1         | 77.4         | 76.9         | 76.8         | 76.8         | 77.7         | 77.7         | 76     |  |
| 2%                       | %C         | 85.8        | 85          | 84.9        | 84.8        | 84.7        | 84.9        | 84.5        | 84.6        | 84.3        | 84.2        | 84           | 84.4         | 84.7         | 84.6         | 84.9         | 85.3         | 85           | 85           | 85.2         | 84.7         | 84.4         | 84.6         | 83.7         | 85           | 84     |  |
| 3%                       | %C         | 89.9        | 85.1        | 85.3        | 85.2        | 85.3        | 85.3        | 85          | 85.1        | 85          | 85.1        | 85.2         | 85.1         | 85.2         | 85.4         | 85.4         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 87.6         | 87.4   |  |
| 4%                       | %C         | 91.2        | 85.1        | 85.3        | 85.3        | 85.3        | 85.3        | 85.1        | 85.1        | 85          | 85          | 85.1         | 85.1         | 85.3         | 85.4         | 85.4         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.6         | 85.4   |  |
| 5%                       | %C         | 92.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3        | 90.3         | 90.3         | 90.2         | 90.2         | 90.4         | 90.6         | 90.5         | 90.5         | 90.7         | 90.3         | 90           | 89.9         | 89.3         | 90.4         | 89.4   |  |
| 10%                      | %C         | 99.4        | 97.2        | 96.8        | 96.8        | 94.9        | 96.6        | 96          | 96          | 94.2        | 93.7        | 93.4         | 94.2         | 94.4         | 94.3         | 95.1         | 97.4         | 95.5         | 95.8         | 96.8         | 96.8         | 94.3         | 95.4         | 93.2         | 97           | 94.6   |  |
| 15%                      | %C         | 104         | 100.3       | 100.6       | 100.6       | 100.2       | 100.5       | 99.9        | 100.2       | 99.6        | 99.3        | 99           | 99.8         | 100.5        | 100.9        | 101.4        | 100.9        | 101.4        | 101.2        | 100.8        | 100.1        | 100.7        | 99.2         | 101.2        | 99.2         | 100.1  |  |
| 20%                      | %C         | 112.9       | 108.9       | 109.2       | 109.1       | 108.9       | 109.1       | 108.7       | 108.9       | 108.5       | 108.2       | 108.5        | 108.3        | 108.8        | 108.5        | 109.1        | 109.4        | 109.2        | 109.2        | 109.3        | 108.8        | 108.4        | 107.3        | 108.8        | 108.8        | 108.1  |  |
| 25%                      | %C         | 116.7       | 110.2       | 110.6       | 110.5       | 110.5       | 110.5       | 110.3       | 110.4       | 110.2       | 110.2       | 110.2        | 110.8        | 110.6        | 110.9        | 110.6        | 110.9        | 110.6        | 110.9        | 110.2        | 110.2        | 109.9        | 109.7        | 110.3        | 109.6        |        |  |
| 30%                      | %C         | 127.1       | 116.8       | 116         | 117.5       | 116.9       | 117.5       | 116.2       | 116.9       | 116         | 116         | 116.8        | 116.1        | 117.1        | 116.8        | 117.9        | 116.6        | 116          | 116.1        | 116.8        | 117.7        | 116.5        | 116.2        | 116.3        | 116.5        | 116.9  |  |
| 35%                      | %C         | 137.3       | 127.1       | 127.6       | 127.3       | 127.1       | 127.3       | 126.6       | 127.1       | 126.6       | 126.6       | 126.6        | 127.2        | 127.2        | 127.2        | 127.2        | 126.5        | 127.9        | 126.5        | 127.9        | 126.1        | 127.2        | 126.9        | 127.7        | 126.2        | 126.7  |  |
| 40%                      | %C         | 140.4       | 136.4       | 136.8       | 136.7       | 136.7       | 136.7       | 136.4       | 136.6       | 136.4       | 136.4       | 136.4        | 136.6        | 136.6        | 136.7        | 136.8        | 137          | 137          | 137          | 137          | 136.3        | 136.5        | 136.1        | 136          | 136.4        |        |  |
| 45%                      | %C         | 144.7       | 137.8       | 138.1       | 138.1       | 138.1       | 138.1       | 137.9       | 137.9       | 137.9       | 137.9       | 137.9        | 137.9        | 137.9        | 138.1        | 138.2        | 138.2        | 138.2        | 138.2        | 138.2        | 137.7        | 137.8        | 137.3        | 137.4        | 137.6        |        |  |
| 50%                      | %C         | 159.3       | 141.4       | 142.1       | 141.8       | 141.6       | 141.9       | 140.8       | 141.5       | 140.9       | 141.1       | 141.1        | 141.2        | 141.8        | 141.8        | 142.2        | 142.6        | 142.4        | 142.4        | 142.5        | 141.6        | 141.5        | 141.4        | 140.8        | 141.8        |        |  |
| 55%                      | %C         | 165.9       | 150.6       | 153.6       | 151.7       | 151.2       | 151.8       | 148.7       | 151.1       | 149.7       | 150.6       | 150.4        | 151.1        | 151.9        | 151.7        | 152.5        | 154.8        | 154          | 154.6        | 154.2        | 151.3        | 151.7        | 152.9        | 150.8        | 154          |        |  |
| 60%                      | %C         | 172.2       | 161.7       | 162.3       | 162         | 162         | 162.1       | 161.6       | 161.9       | 161.7       | 161.7       | 161.7        | 161.7        | 161.9        | 162.1        | 162.2        | 162.6        | 162.5        | 162.5        | 162.5        |              |              |              |              |              |        |  |