

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE DIOLEFINAS Y
NAFTOLEFINAS SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN**

**ANGEL FERNANDO CHINCHILLA BACCA
WALTER FERNANDO TORREZ RAMÍREZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)
BUCARAMANGA**

2012

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE DIOLEFINAS Y
NAFTOLEFINAS SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN**

**ANGEL FERNANDO CHINCHILLA BACCA
WALTER FERNANDO TORREZ RAMÍREZ**

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

**Director
Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)
BUCARAMANGA**

2012



AGRADECIMIENTOS

Por siempre agradecemos a la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química, por su formación como profesionales íntegros y comprometidos con el bien de la comunidad.

A la profesora Sonia A. Giraldo Duarte por toda su comprensión, paciencia, orientación y apoyo en la realización de este trabajo. Gracias por enseñarnos de la mejor manera y con humildad el amor y compromiso por la investigación.

A él profesor Aristóbulo Centeno Q.E.P.D, por sus consejos y enseñanzas.

A los integrantes del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), que estuvieron presentes en la realización de este trabajo. Un especial agradecimiento a Jonatán Rodríguez por su colaboración en el manejo del catates. Al estudiante de Doctorado Mauricio Morales y al estudiante de Maestría Iván Mora por sus aportes para el correcto desarrollo de nuestro trabajo de investigación.

A todas las personas que de una u otra forma participaron en la realización de este trabajo.

La realización de esta investigación fue posible gracias a la financiación de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS a través del proyecto 5434.

A Dios por ser la suficiencia de mi vida, por su amor incondicional, su protección y por darme la sabiduría en cada una de las decisiones que han llenado mi ser de felicidad.

A mi Mamá por permitirme aprender de su ejemplo el amor, la dedicación, la responsabilidad, la honestidad, la entrega y solidaridad; nunca terminaría de escribir y agradecerle a Dios por tener el honor de llamar Madre y tener a mi lado a la persona a quien debo todo y en cuyos sacrificios se forjaron mis éxitos. Gracias por ser la mejor mamá del mundo.

A mis abuelos, mis hermanos Miguel y Yuleiny, tíos y primos por su apoyo en todas las fases de mi vida, por todos los buenos momentos vividos, por creer en mí y animarme a seguir adelante.

A mis amigos del colegio con quienes aprendí a verle el lado divertido a todas las situaciones que la vida nos repara. A todos mis compañeros de la universidad con los cuales tuve el gusto de compartir y aprender.

A Julián a quien considero un hermano y al cual estaré siempre agradecido por ser un ejemplo y apoyo incondicional; con quien espero contar siempre. A Cyndy y Clarita mis dos tesoros, mis grandes confidentes. A Fredy Steward y Walter por ser mis compañeros de estudio y mis grandes amigos, por esos días de estudio donde intentábamos arreglar el mundo. Gracias Fredy por nunca darme la espalda, por siempre poder contar con voz. A Katherine gracias por estar pendiente de mí, por sus consejos, por su amistad leal y ese ejemplo de Amor a Dios. A Yeye por su amistad, por compartir e iniciar tantas historias de interminables risas que junta a kt le daban esa alegría a cada paseo y encuentro de amigos. A Sandra por su amistad que supero los retos de la distancia. A Juanca por su amistad y apoyo. A Moniquilla gracias por tantas cosas en igual. Yaride este reto termina y empezaran otros, y sé que hay estarás.

A mi prima Magdely y Fany Lozano por su apoyo, por abrirme las puertas de su casa y estar dispuestas a colaborar siempre que lo necesité. A cada una de las personas que pasaron por mi vida en estos años y me brindaron su apoyo y colaboración.

Gracias al Señor Reymir Pabón y Sra. Teresa, al Ministerio The Way International, por guiarme en el conocimiento de la palabra de DIOS.

Angel.

En primer lugar a Yahweh, quien me ha permitido llegar hasta este momento tan especial.

A mi familia los cuales me han dado su apoyo incondicional en los momentos más importantes.

A los Roim Yoshua y Rosita, porque su maravillosa formación.

A mis amigos de la universidad por su apoyo en esta etapa de mi vida.

Walter

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
1.1 COMPUESTOS REPRESENTATIVOS PARA LA CARGA LÍQUIDA.....	20
1.2 ESQUEMAS DE REACCIÓN.....	21
1.3 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	23
1.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA	23
1.5 ENSAYOS CATALÍTICOS.....	25
1.6 EXPRESION DE RESULTADOS.	26
2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	28
2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	28
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	28
2.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA REACCIÓN	28
2.2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS OLEFINAS: NAFTOLEFINAS Y DIOLEFINAS.....	34
3. CONCLUSIONES.....	39
4. RECOMENDACIONES.....	40
5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	41
6. ANEXOS.....	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de reacción del Ciclohexeno.	21
Figura 2. Esquema de reacción del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.....	21
Figura 3. Esquema de reacción del 2MT.	22
Figura 4. Esquema del reactor tubular.	24
Figura 5. Comportamiento de la HDS en presencia de naftolefinas y diolefinas a alta y baja concentración en función de las temperaturas de reacción.....	29
Figura 6. Comportamiento de la reacción de hidrodesulfuración al variar la concentración de la carga en función de la temperatura.	30
Figura 7. Comportamiento de la hidrogenación del Ciclohexeno (CXENO) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.	32
Figura 8. Comportamiento de la hidrogenación del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (DIOL) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.	32
Figura 9. Comportamiento de la reacción de HDS para las reacción a altas concentraciones de naftolefinas y diolefina en mezcla e individualmente.	34
Figura 10. Comportamiento de la reacción de HIDO del ciclohexeno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno con variación de la temperatura en función de la concentración de las olefinas presentes en la carga.....	35
Figura 11. Rendimientos de productos de la reacción de HIDO de la diolefina (a): productos insaturados, (b): productos saturados.	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Moléculas modelo de la carga líquida.	20
Tabla 2. Variación de la concentración de olefinas en la carga de alimento para las reacciones de HDS y/o HIDO de una nafta FCC simulada, llevadas cabo a las temperaturas de 250, 270 y 280°C.	25

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Espectrograma de masas para reactivos y productos de reacción.	47
Anexo B. Esquema del Proceso de reacción en el catatest.	52
Anexo C. Conversiones experimentales promedio de HDS y HIDO.	53
Anexo D. Diseño de experimentos.	55

NOMENCLATURA

ECOPETROL	Empresa Colombiana de Petróleos
HDT	Hidrotratamiento
CA	Reacción con concentración alta de naftolefina (8%p/p)
CB	Reacción con concentración baja de naftolefina (3%p/p)
DA	Reacción con concentración alta de diolefina (3,2%p/p)
DB	Reacción con concentración baja de diolefina (1,2%p/p)
SO	Reacción sin olefinas
M1	Reacción con mezcla a concentración baja (1,2% diolefina y 3% naftolefina)
M2	Reacción con mezcla a concentración media (2% diolefina y 5% naftolefina)
M3	Reacción con mezcla a concentración alta (3,2% diolefina y 8% naftolefina)
HDS	Reacción de Hidrodesulfuración
HIDO	Reacción de Hidrogenación de Olefinas
CXENO	Ciclohexeno (naftolefina)
DIOL	2,5 dimetil 2,4 Hexadieno (diolefina)
%HIDO	Porcentaje de Hidrodesulfuración
2MTHT	2 Metiltetrahidrotiofeno
N ₂	Nitrógeno
mmHg	Milímetros de mercurio
Dp	Diámetro de Partícula
Vp	Volumen de poro
2MT	2 Metiltiofeno
FCC	Fluid Catalytic Craking
GC	Cromatografía de Gases
(CoMo/γ-Al ₂ O ₃)	Catalizador Cobalto-Molibdeno soportado en γ- Alúmina

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE DIOLEFINAS Y NAFTOLEFINAS SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN.*

AUTORES: ANGEL FERNANDO CHINCHILLA BACCA^{*} WALTER FERNANDO TORRES RAMÍREZ ^{**} .

PALABRAS CLAVES: HDS, HIDO, NAFTA, FCC, NAFTOLEFINA, DIOLEFINA.

Reducir los niveles de azufre en la nafta fcc es necesario para evitar problemas a la salud humana y medio ambiente, causados por la combustión de hidrocarburos azufrados. Por esta razón es importante entender los factores que afectan los procesos de hidrodesulfuración (HDS) necesarios para cumplir con los estándares de calidad y legales.

Este Proyecto estudia el efecto de interacción de Diolefinas (2,5-dimetil-2,4-Hexadieno) y Naftolefinas (Ciclohexeno) junto la molécula Azufrada (2 Metiltiofeno) así como el efecto de la temperatura sobre la Reacción de Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HIDO), empleando un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ para una carga modelo representativa de la Nafta FCC real producida en refinerías colombianas. Teniendo en cuenta la proporción de las olefinas encontradas en la caracterización de la nafta FCC real, se realizaron ensayos a tres concentraciones (Baja (4,2%), media (7), alta (11,2%)) a tres diferentes temperaturas de reacción (250, 270, 280 °C) seleccionadas por medio de ensayos preliminares.

Los resultados muestran una fuerte inhibición de la reacción de HDS en presencia de las Diolefinas y Naftolefinas, esta inhibición es aproximadamente constante para concentraciones de olefinas superiores a 3% p/p. No obstante la HIDO de la Diolefina se ven fuertemente disminuida en presencia de la Naftolefina, además la Naftolefina presenta una fuerte adsorción en el sitio activo de HIDO y HDS, generando una fuerte disminución en la HIDO de la Diolefina y la HDS del 2MT.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela Ingeniería Química. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Prof. Sonia A. Giraldo Duarte.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF TEMPERATURE AND CONCENTRATION OF DIOLFINS AND NAPHT OLEFINS ON HYDRODESULPHURIZATION REACTION.*

AUTHORS: ANGEL FERNANDO CHINCHILLA BACCA, WALTER FERNANDO TORRES RAMÍREZ **.

KEYWORDS: HDS, HYDO, NAPHTHA, FCC, NAPHT OLEFIN, DIOLEFIN.

Reducing the levels of sulfur in FCC naphtha is necessary to avoid problems to human health and the environment, caused by the combustion of sulfur containing hydrocarbons. Therefore is important to understand the factors that affect the processes of hydrodesulfurization (HDS) carried out to meet the legal and quality standards.

This project studied the effect the interaction between diolefins (2,5-dimethyl-2,4-hexadiene) and Napht olefins (cyclohexene) with a sulfure compund (2-methylthiophene) as well as the effect of the temperature on the reaction of hydrodesulfurization (HDS) and hydrogenation (HYD), employing a commercial Catalyst CoMo/ γ -Al₂O₃, for a charge model representative of Naphtha Real FCC produced in Colombian refineries. Taking into account the ratio of the olefins found in the characterization of the actual FCC naphtha, testing was done at three olefin concentrations Low (4,2%), Medium, (7%), High (11,2%) to three different reaction temperatures (250, 270 and 280 °C) selected by means of preliminary tests.

The results show a strong inhibition of HDS reaction in the presence of diolefins and Naphtolefins, this inhibition is approximately constant for olefin concentrations higher than 3% w/w. Nontheless the diolefin HYDO is greatly diminished in the presence of Naphtolefins, also the Naphtolefin presents a strong adsorption on the active HYDO and HDS site, generating a strong decrease in HYDO of diolefin and HDS of 2MT.

* Graduation Project Report

** Faculty of Physical and Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Centro de Investigaciones en Catálisis. Prof. Sonia A. Giraldo Duarte.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad las fracciones de petróleo provenientes de los yacimientos de crudos pesados han aumentado y presentan una composición diferente a las que comúnmente se habían venido tratando en las refinerías nacionales, lo que ha generado un aumento en los contenidos de azufre, aromáticos y otros compuestos no deseados en los combustibles, provocando un alto impacto ambiental y problemas a la salud humana. Uno de los principales retos de las industrias de refinación es reducir los niveles de contaminantes presentes en los combustibles fósiles, en especial los niveles de azufre. La actual legislación colombiana y la Empresa Colombiana de Petróleos, ECOPETROL, tienen como propósito para diciembre de 2012, disminuir la concentración de azufre, de tal manera que no sobrepase 300 ppm, teniendo como objetivo a futuro el cumplimiento de la legislación internacional que establece contenidos de azufre aún menores en el combustible [1,2,3,4].

En los últimos cinco años ECOPETROL ha ejecutado y puesto en marcha unidades de Hidrotratamiento (HDT) para diversas corrientes: nafta y diesel. El HDT constituye, entonces, uno de los elementos de la refinación más importantes por su eficiencia para manejar las cargas de composición compleja y a la vez lograr los estándares de calidad exigidos.

La nafta FCC (Fluid Catalytic Cracking) representa un 30% del total de la gasolina y aporta entre el (80-90) % del azufre total [11]. En el proceso de HDT se lleva a cabo la reacción de Hidrodesulfuración (HDS) de los compuestos azufrados presentes en ésta (tiofeno, sus alquil-derivados y benzotiofeno) pero se produce la hidrogenación de las olefinas (HIDO), compuestos insaturados que representa el 20-40% de la nafta de craqueo, lo que conduce a una disminución en el número de octano (RON), lo que a su vez significa una disminución en la calidad del producto [5, 14, 15,17]. En consecuencia, los catalizadores utilizados para la HDS

de la nafta FCC deben ser selectivos a una desulfuración profunda y evitar la hidrogenación de las olefinas, es decir, tener una alta selectividad (HDS/HIDO) [7, 17, 14,19].

Algunas investigaciones [11, 24, 25,26] han desarrollado distintos catalizadores que promueven la reacción de HDS, en las cuales, se han realizado modificaciones al catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para mejorar su rendimiento y comprender los fenómenos inherentes al proceso catalítico, de esta manera, obtener un mayor control en los procedimientos de refinación de la nafta FCC. Sin embargo, se ha encontrado que la composición de la carga, referida a la cantidad y tipo de olefinas, puede influir en la reacción de HDS de las moléculas tiofénicas, generando una inhibición que está asociada a la estructura de las olefinas [11,20, 21,22.23]. Por lo tanto, varios autores han estudiado el efecto de olefinas lineales y ramificadas sobre la HDS [23, 27, 28,29], teniendo en cuenta la relevancia que estas poseen dentro del contenido de olefinas en la nafta FCC [30,31]. También se ha estudiado la presencia de un sitio activo diferente para la HDS e HIDO en la superficie del catalizador [28].

Además de la presencia de olefinas ramificadas y lineales, se encuentran las naftolefinas y diolefinas, que son el porcentaje restante del total de olefinas dentro de la carga de nafta FCC [33]; a pesar de esto, es muy poca la información que se encuentra al respecto y no se conocen los efectos que puede generar la presencia de estos dos tipos de olefinas sobre la reacción de HDS y la selectividad del catalizador hacia la HIDO.

Adicionalmente el efecto de la temperatura sobre el proceso de HDT de las naftas es un parámetro que brinda información muy valiosa que le permitiría a la industria de la refinación en Colombia, obtener las condiciones de operación óptimas de los procesos y evitar altos costos de operación.

Esta investigación busca analizar el efecto de la presencia de naftolefinas y diolefinas sobre la reacción de HDS, al interactuar con el 2-metil-tiofeno, molécula representativa de los compuestos azufrados de la nafta FCC, teniendo en cuenta la influencia de la variación de la temperatura y la composición de la carga.

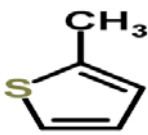
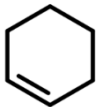
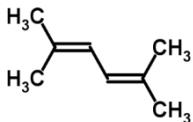
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los compuestos que hacen parte de la carga modelo y sus respectivos esquemas de reacción. Además presenta en este aparte una descripción del catalizador utilizado, el protocolo de reacción, secado y activación del catalizador y las diferentes reacciones realizadas para analizar el efecto de las naftolefinas y diolefinas sobre la reacción de HDS del 2MT, teniendo en cuenta la variación de la temperatura y la concentración de las olefinas en la carga modelo. Finalmente se muestra cómo se expresan los resultados.

1.1 COMPUESTOS REPRESENTATIVOS PARA LA CARGA LÍQUIDA

En la realización de la presente investigación se utilizó una carga líquida compuesta por las moléculas modelos representativas de diolefinas, naftolefinas y compuestos azufrados que se encuentran generalmente dentro de la carga real de nafta FCC [11, 13,18]. En la tabla 1 se muestran estas moléculas modelo con las cuales se estudiarán los efectos sobre la reacción de HDS.

Tabla 1. Moléculas modelo de la carga líquida.

Componente de la nafta FCC	Molécula modelo
Molécula azufrada	 2-metiltiofeno (2MT)
Naftolefina	 Ciclohexeno (CXENO)
Diolefina	 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (DIOL)

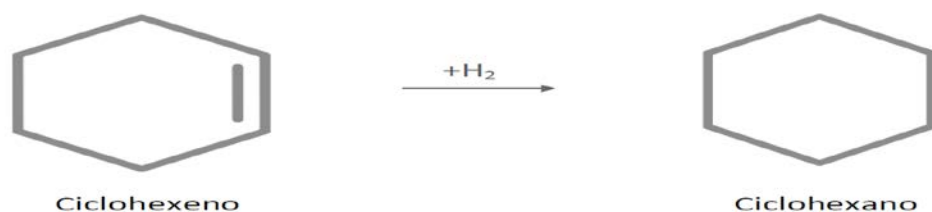
Fuente. Los autores.

1.2 ESQUEMAS DE REACCIÓN

Los productos de reacción de cada una de las moléculas modelo se basan en los estudios previos correspondientes a cada molécula, así: 2MT [16], Ciclohexeno [34] y Diolefina [35 y autores]. Para corroborar la información obtenida referente a los esquemas de reacción se hizo un análisis CG-masas a determinadas muestras de productos de algunas de las reacciones planteadas en la experimentación [Anexo A].

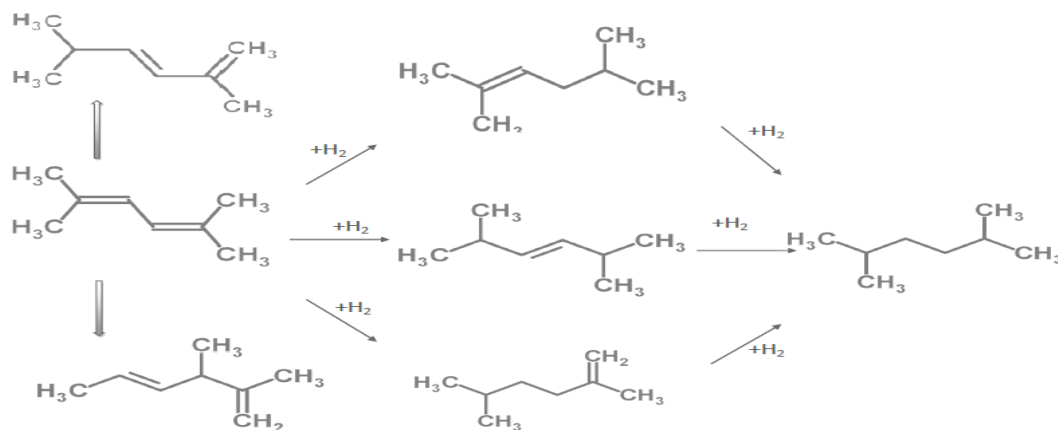
En la Figura 1 se presenta el esquema de reacción del ciclohexeno en el cual se puede ver que el único producto luego de la HIDO es el ciclohexano [34].

Figura 1. Esquema de reacción del Ciclohexeno.



Fuente. Tumuluri *et al.* [34].

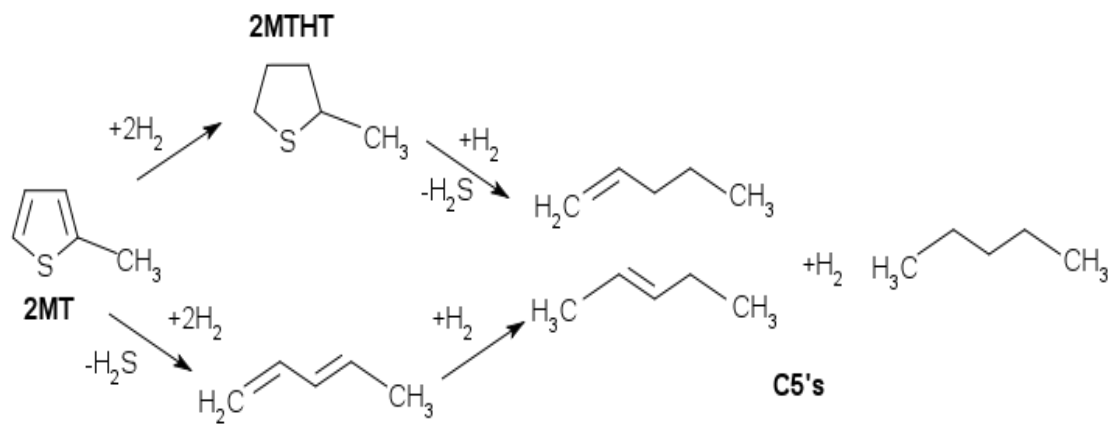
Figura 2. Esquema de reacción del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.



Fuente: H. Itatani *et al.* [35, Autores].

En la Figura 2 se observa las posibles reacciones para el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno donde ocurre una hidrogenación directa de la diolefina dando origen a la formación de 2,5-dimetil-1-hexeno, 2,5-dimetil-2-hexeno y de 2,5-dimetil-3-hexeno los cuales se pueden hidrogenar de nuevo para finalmente formar 2,5-dimetil-1-hexano. Adicionalmente, la diolefina puede sufrir una isomerización de doble enlace y estructural teniendo la posibilidad de formar 2,3-dimetil-1,4-hexadieno y 1,3-hexadieno 2,5-dimetil; estos isómeros sólo se presentan a bajas temperaturas debido posiblemente a la acidez del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ [16]. Termodinámicamente la reacción es más selectiva hacia la formación de 2,5-dimetil-2-hexeno [35]. Los productos de la diolefina tienen un alto número de octano pues es poca la cantidad de diolefina que se transforma a compuestos saturados.

Figura 3. Esquema de reacción del 2MT.



Fuente. Pérez-Martínez *et al* [16].

En la Figura 3 se puede observar las dos rutas de HDS que presenta el 2MT, una ruta hidrogenante donde se da origen al 2-metiltetrahidrotiofeno (2MTHT), el cual posteriormente se desulfura y da paso a la formación de 1-penteno. En la segunda ruta se presenta una desulfuración directa donde se forma 1,3 pentadieno, luego

este se hidrogena dando origen al 2-penteno. Finalmente los alquenos pueden saturarse para formar el n-pentano.

1.3 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

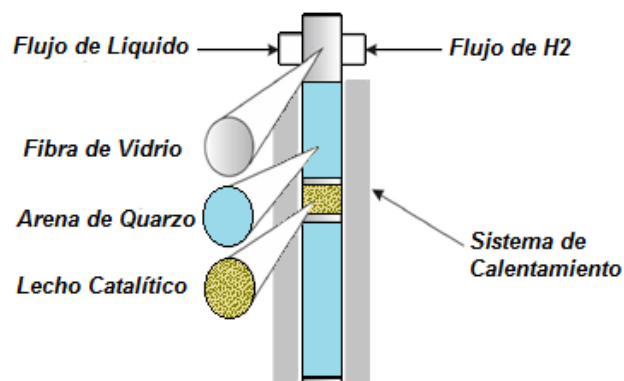
En el desarrollo del presente trabajo fue utilizado un catalizador comercial procatalyse Co-Mo soportado en γ -Alúmina (CoMo/ γ -Al₂O₃) al cual se le midieron las siguientes propiedades texturales: área superficial específica (As), volumen de poro (Vp) y diámetro de poro (Dp). Las propiedades texturales del catalizador se estimaron a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno. El equipo utilizado para determinar estas propiedades fue un NOVA 1200 de Quantachrome. Para realizar este análisis se pesaron 0,2 g de catalizador, luego se desgaseificó a presión de vacío de 10⁻³ mmHg durante 12 h a 373 K; por último se llevó la muestra al equipo en el cual el adsorbato utilizado fue N₂ a 77 K. Se calculó el área superficial específica (As) por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), y el diámetro de poro (Dp), volumen de poro (Vp) mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

1.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo (*catatest*), a alta presión y temperatura (Anexo B); la descripción detallada del sistema de reacción y el equipo se han reportado en estudios anteriores realizados en el CICAT [36].

El reactor tubular de acero se cargo con 0,3 g de catalizador con diámetro de partícula entre 0,3 –0,6 mm, el cual fue disuelto en arena de cuarzo (diámetro promedio de grano 0,89 mm) para alcanzar un volumen de lecho de 2cm³. En la Figura 4 podemos observar el esquema del reactor tubular donde se encuentra ubicado el lecho catalítico.

Figura 4. Esquema del reactor tubular.



Fuente. Los autores.

Secado y activación del catalizador.

Luego de ser ubicado el catalizador en el reactor, este fue secado utilizando un flujo de N₂ (Oxígenos de Colombia, grado 4.6) de 100 ml/min, con una rampla de calentamiento de 2 °C/min hasta 120 °C y se mantuvo por 1 h. Terminada la fase de secado se realizó la activación con 100 ml/min de una mezcla gaseosa 15%v H₂S y 85%v H₂ a presión atmosférica y 400°C durante 3 h. La temperatura fue alcanzada utilizando una rampla de calentamiento de 10 °C/min.

Al finalizar la activación, se llevó el reactor hasta la temperatura de reacción (250, 270 o 280 °C), bajo el flujo de la mezcla activante, que se cambió por H₂ al iniciar a presurizar el sistema hasta 1,7 MPa. Con el catalizador activado se procedió a dar inicio a la reacción, con un flujo de 20 ml/h (carga modelo de hidrocarburos), utilizando una relación volumétrica H₂/carga líquida de 500.

La composición estándar de la carga líquida utilizada fue seleccionada teniendo en cuenta las condiciones industriales en que se realiza el HDT de la naftas FCC [5,33]. Para todas las reacciones se utilizó el dodecano como estándar interno para los análisis cromatográficos y n-heptano como solvente.

La toma muestras líquidas de los productos de reacción se realizó cada hora, hasta alcanzar el estado estable. La composición de las muestras se analizó por cromatografía de gases. Para ello fue utilizado un cromatógrafo de gases HP 6890 GC, equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5 mm); para cada uno de los reactivos y productos de reacción se realizó la calibración con el método de estándar interno [37].

1.5 ENSAYOS CATALÍTICOS

Con el objetivo de analizar cuál es el efecto que genera la presencia de una molécula representativa de las naftolefina y diolefinas sobre la reacción de HDS se realizaron ensayos donde se mantuvo constante la concentración de 2MT en todas las reacciones y se varió la concentración de los dos tipos de olefinas (ciclohexeno: CXENO y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno: DIOL). Además la carga fue sometida a tres temperaturas (250, 270, 280 °C) para ver el efecto que tiene la temperatura sobre la conversión del 2MT.

Tabla 2. Variación de la concentración de olefinas en la carga de alimento para las reacciones de HDS y/o HIDO de una nafta FCC simulada, llevadas cabo a las temperaturas de 250, 270 y 280°C.

2MT (%p/p)	Concentración de Olefinas (%p/p)		Característica de la carga de alimento
	Naftolefina	Diolefina	
2	0	0	Sin olefinas (SO)
	3	0	Baja concentración de ciclohexeno (CB)
	8	0	Alta concentración de ciclohexeno (CA)
	0	1,2	Baja concentración de diolefina (DB)
	0	3,2	Alta concentración de diolefina (DA)
	3	1,2	Mezcla concentración baja (M1)
	5	2	Mezcla concentración media (M2)
	8	3,2	Mezcla concentración alta (M3)

Fuente. Los autores.

En la Tabla 2, los porcentajes que se indican surgen por la relación existente entre los componentes presentes en la nafta FCC [5, 13,33]. El 7% de olefinas en la carga modelo estándar varía por efecto de la presencia de más de un tipo de olefina, por lo cual en esta Investigación se varió la composición total, conservando como punto medio un 7% que es el estándar (concentración media), 4,2% (baja concentración) y un 11,2% (concentración alta).

Los valores de la temperatura se tomaron de acuerdo a ensayos previos donde se apreció un cambio en la conversión. Como punto de partida y referencia se tomaron valores de temperaturas que comúnmente son aplicados en la industria de la refinería y que se han utilizado en trabajos previos sobre HIDO de olefinas ramificadas y lineales, que son las moléculas restantes del *pool* de olefinas en la nafta FCC [18,32, 38].

1.6 EXPRESION DE RESULTADOS.

La actividad catalítica se expresa mediante la conversión de 2MT (%C_{2mt}), ciclohexeno (%C_{CXENO}) y 2,4-dimetil-2,5-hexadieno (%C_{DIOL}). Adicionalmente se calcularon los porcentajes de rendimientos de la diolefina hacia compuestos saturados (%Y_{sat}) e insaturados (%Y_{ins}) mediante la Ec.1.

$$Y_i [\%] = 100 * \frac{(moles\ i)}{(moles\ productos\ DIOL + moles\ DIOL)} \quad (Ec.1)$$

Donde:

i= Productos insaturados de la diolefina (2,5-dimetil-1-hexeno, 2,5-dimetil-2-hexeno y de 2,5-dimetil-3-hexeno) y productos saturados de la diolefina (formar 2,5-dimetil-1-hexano).

Se llamará en esta investigación HDS a la conversión del 2MT y HIDO a la conversión de las olefinas.

2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por adsorción-desorción de nitrógeno. Luego de acuerdo con los resultados obtenidos se analizó el efecto de la concentración de las dos olefinas: naftolefina y diolefina sobre la reacción de HDS al variar la temperatura y la concentración de éstas en la carga simulada de nafta FCC.

2.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Los resultados obtenidos del análisis textural del catalizador (CoMo/ γ -Al₂O₃) fueron: As=174 m²/g, Vp=0,46 cm³/g y Dp=106 Å.

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

En el anexo C se presentan las conversiones experimentales promedio de HDS y HIDO para todas las reacciones realizadas en la investigación.

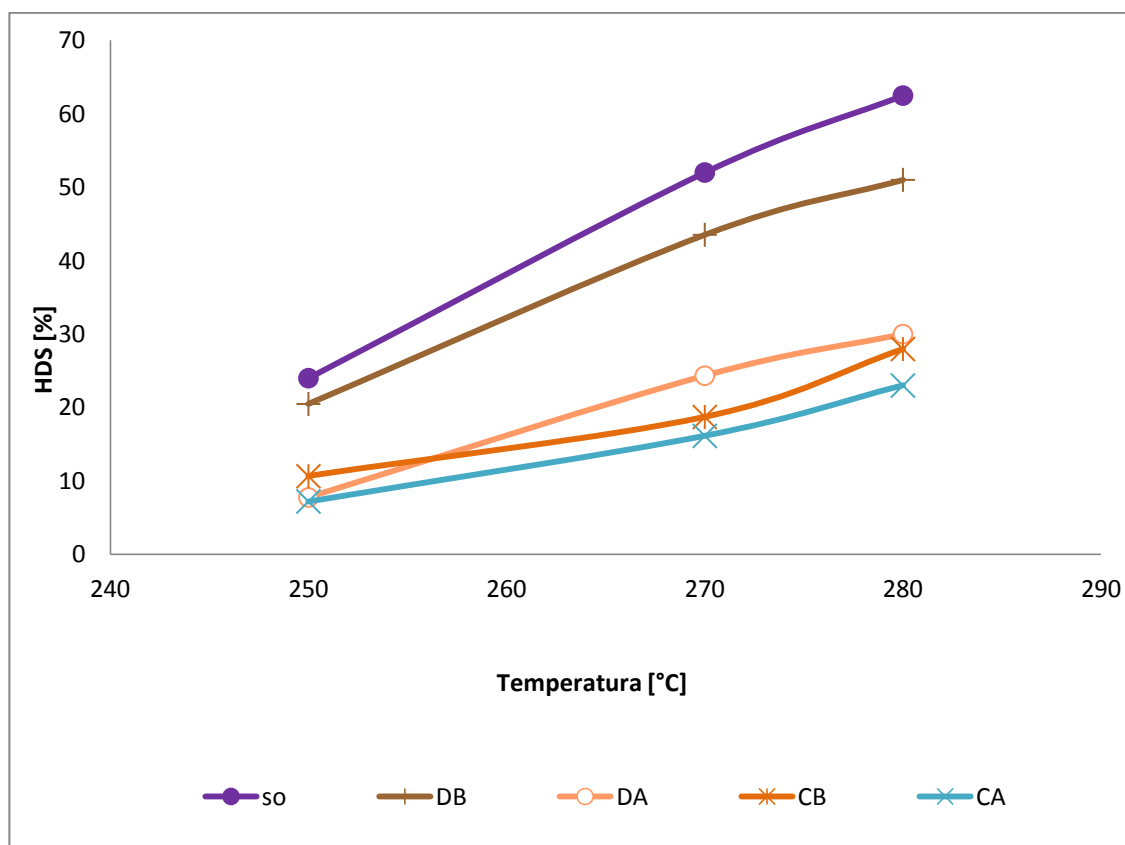
Como punto de inicio de la investigación se realizó una reacción sin la presencia de olefinas para analizar los valores máximos de conversión del 2MT bajo las condiciones de reacción establecidas para nuestra investigación.

2.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE LA REACCIÓN

En la Figura 5 se presenta el efecto sobre la reacción de HDS que genera la presencia individual de la naftolefina y la diolefina en concentración alta y baja al interaccionar con el 2MT. Se puede observar que a concentraciones cercanas del 3%p/p de olefinas el efecto de inhibición sobre la reacción de HDS es similar para ambas moléculas (diolefinas y naftolefinas). En adición a lo anterior, se puede ver que la diolefina a concentraciones de 1.2% p/p causa una inhibición significativamente menor en comparación de las demás reacciones. Hatanaka *et al*, estudiaron el efecto de inhibición de olefinas

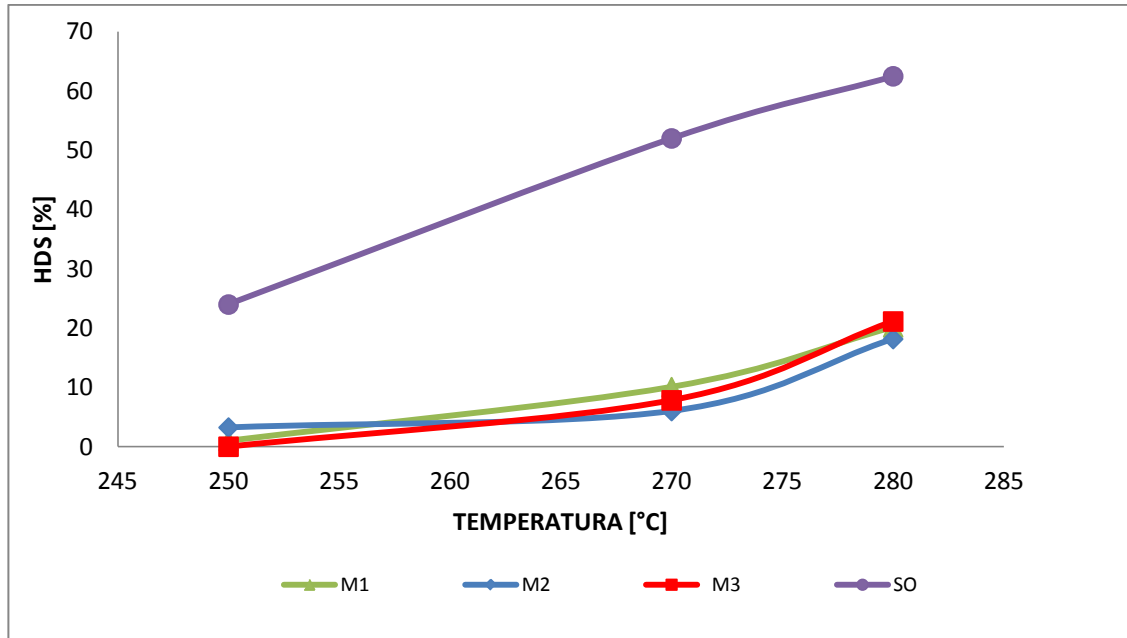
ramificadas y lineales sobre la conversión de la molécula azufrada tiofeno, donde encontraron una competencia por los sitios activos de HDS en la superficie de catalizador y una saturación de los mismos a altas concentraciones de olefinas [28]. En este trabajo se puede ver que también se presenta un efecto similar en la inhibición de la reacción de HDS debida a la competencia por los sitios activos entre las olefinas y 2MT. Una posible saturación de los sitios activos puede suceder al llegar a una concentración mayor al 3% p/p de olefinas.

Figura 5. Comportamiento de la HDS en presencia de naftolefinas y diolefinas a alta y baja concentración en función de las temperaturas de reacción.



Fuente: los autores.

Figura 6. Comportamiento de la reacción de hidrodesulfuración al variar la concentración de la carga en función de la temperatura.



Fuente: los autores.

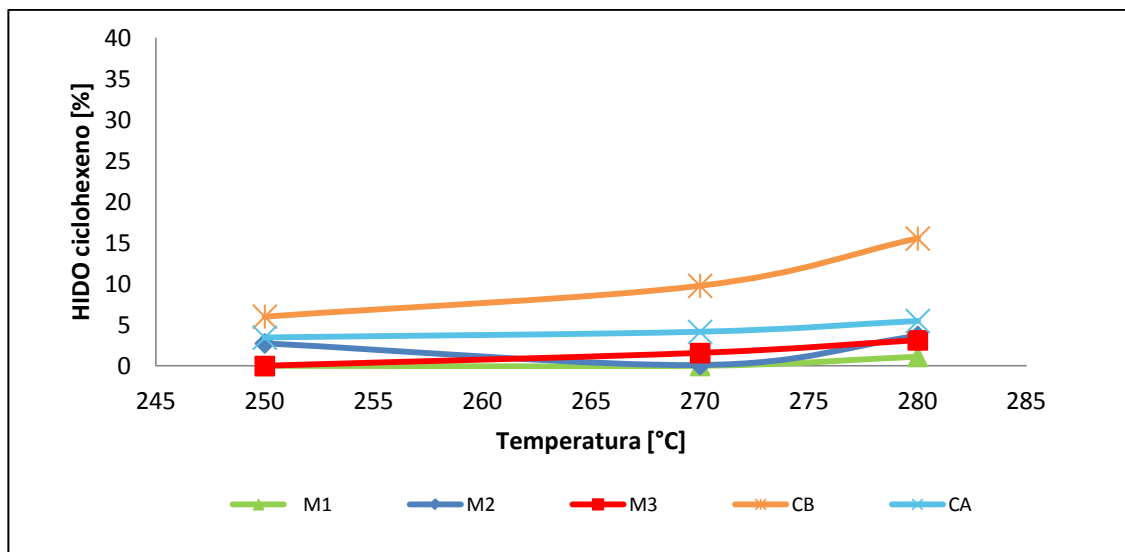
En la Figura 6 se presentan las conversiones experimentales de hidrodesulfuración al variar la concentración de la carga en función de la temperatura. Se observa que los valores experimentales máximos de HDS que se obtuvieron para la reacción sin olefinas (línea morada), tienen una relación directamente proporcional con la temperatura. Este resultado coincide con el reportado en otras investigaciones [6]. En cada una de las reacciones propuestas, independientemente de la mezcla (M1, M2, M3) es notable la fuerte inhibición que generan al estar juntas las diolefina y naftolefina sobre la reacción de HDS. Se debe recalcar que este efecto es independiente de la proporción en la que se encuentren en mezcla las olefinas debido a que se generan el mismo cambio significativo sobre la conversión del 2MT.

Es de notar la baja HDS que se presenta a la temperatura de 250° y 270°C comparada con la reportada en otras investigaciones donde se trabajó con olefinas ramificadas y lineales a las mismas condiciones [24,28]. Esto demuestra que a pesar de no influenciar la proporción en la que se encuentren las olefinas estudiadas dentro de la carga sobre la reacción de HDS, esta si se ve afectada por las propiedades individuales de cada olefina [11,6] mostrando una menor conversión del 2MT para la presencia de naftolefinas y diolefinas.

Algunas investigaciones proponen la presencia de un sitio activo para la HDS y otro para la HIDO de olefinas [6,28]. Además se ha reportado que el sitio de HDS puede actuar también como sitio de HIDO [40]. Teniendo en cuenta lo anterior y analizando la figura 6 se podría decir que las olefinas están interaccionando en ambos sitios activos en la superficie del catalizador dando como resultado una mayor HIDO y una disminución en la conversión del 2MT debido a la competencia por el sitio activo de HDS entre la molécula azufrada y las diolefinas.

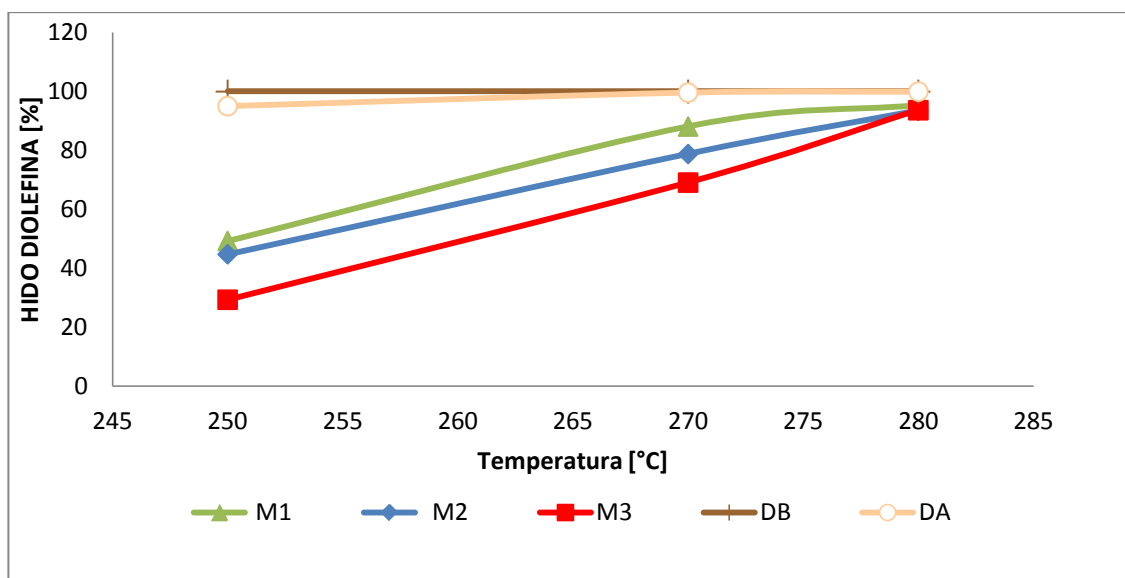
En las figuras 7 y 8 se presenta la conversión de cada olefina (HIDO) al interactuar con el 2MT. Es interesante apreciar el comportamiento de la reacción de HIDO, la cual es inherente a la conversión del 2MT y de esta manera poder apreciar la competencia por los sitios activos del catalizador.

Figura 7. Comportamiento de la hidrogenación del Ciclohexeno (CXENO) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.



Fuente: los autores.

Figura 8. Comportamiento de la hidrogenación del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (DIOL) en función de la temperatura para diferentes concentraciones.



Fuente: los autores.

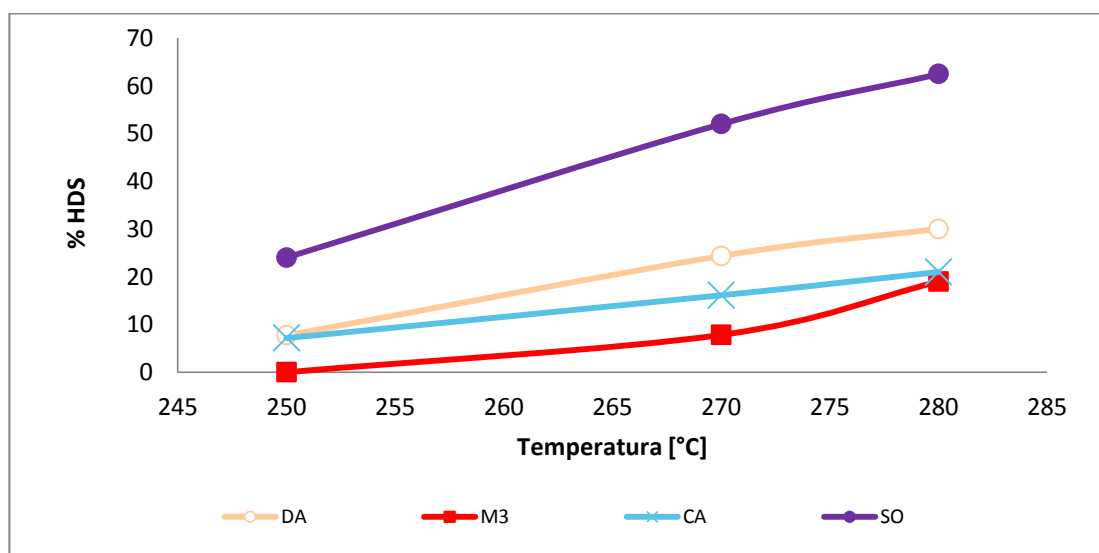
Al observar las Figura 7 y 8 en las cuales se muestra el comportamiento de la hidrogenación (%HIDO) del Ciclohexeno y el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (DIOL) tanto en mezcla (M1, M2, M3) e individualmente (CB, CA, DB, DA) se puede ver que al estar cada olefina sola la HIDO es mayor que cuando se encuentran las dos interaccionando en la misma mezcla. Se puede apreciar en la Figura (8) como la diolefina disminuye su hidrogenación cuando está en presencia de la naftolefina, en especial a temperaturas menores a 280°C. Esta disminución en la HIDO podría explicarse debido a la competencia por el sitio activo de hidrogenación entre las olefinas [28].

Teniendo en cuenta la Figura 7 en la que se puede apreciar como el ciclohexeno presenta una HIDO baja cuando se encuentra en mezcla con la diolefina y la Figura 5 en la que se observó como su presencia afecta significativamente la HDS del 2MT, complementan la idea de que el ciclohexeno está interaccionando también en el sitio activo de HDS del catalizador, es decir, se adsorbe fuertemente pero no reacciona, causando que el sitio activo permanezca ocupado, lo genera la inhibición de la HDS.

En la Figura 9 donde se presenta el comportamiento de la reacción de HDS para las concentraciones alta de diolefinas y naftolefinas en mezcla individualmente a las diferentes temperaturas de reacción; se aprecia que independiente de la temperatura la tendencia del grado de inhibición sobre la HDS siempre es: mezcla de olefinas > solo naftolefina > solo diolefina, lo que indica que la presencia de ambas olefinas genera un mayor efecto de inhibición sobre la reacción de HDS del 2MT, lo cual coincide con otros estudios donde a pesar de que se estudian otro tipo de diolefinas éstas también causan un efecto mayor para la HDS cuando se encuentran en mezcla [9,23, 42,]. Cabe resaltar la alta conversión que tiene la diolefina (figura 8); según la literatura esto se debe a su reactividad con la temperatura y la presencia de los 2 enlaces (-c=c-) [41], además se podría decir por los resultados anteriormente descritos que esta molécula es mas

afín a interactuar con los sitios activos de HIDO presentes en la superficie del catalizador.

Figura 9. Comportamiento de la reacción de HDS para las reacción a altas concentraciones de naftolefinas y diolefina en mezcla e individualmente.



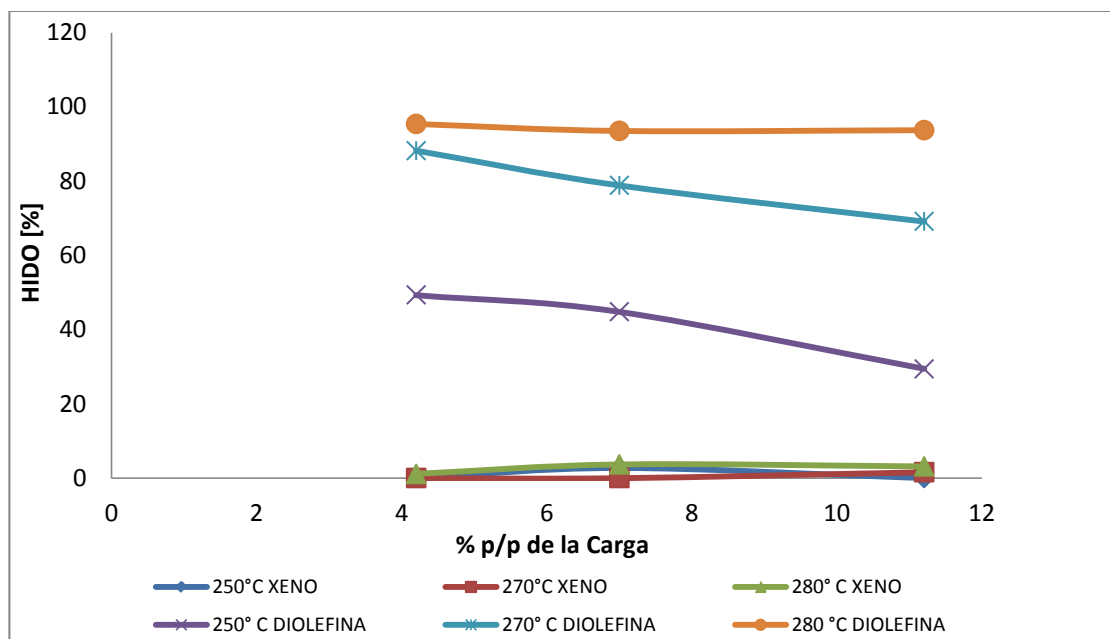
Fuente: los autores.

2.2.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS OLEFINAS: NAFTOLEFINAS Y DIOLEFINAS.

Los valores de HIDO de cada una de las olefina utilizadas en esta investigación y su efecto al interactuar con el 2MT reflejan la competencia por el sitio activo de hidrogenación y de HDS en la superficie del catalizador. En la Figura 10 se representa el comportamiento de HIDO del ciclohexeno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno con variación de la temperatura en función de la concentración de las olefinas presentes en la carga; se observa que la HIDO de la diolefina siempre es notablemente mayor a la HIDO de la naftolefina, notándose que esta última es casi insignificante debido a la baja conversión del ciclohexeno en ciclohexano único producto que se detectó por cromatografía de masas (anexo b). Este resultado es independiente de la

temperatura y de la cantidad de olefinas totales que hallan en la mezcla. Por el contrario, la conversión de la diolefina en su productos de reacción aumenta con la temperatura pero presenta una tendencia a la disminución en su conversión para concentraciones mayores del (4,2%) de olefinas totales dentro de la carga, siendo este comportamiento más notorio para las temperaturas inferiores a 280°C, lo que puede indicar una saturación de los sitios activos de hidrogenación por los que se compite en el catalizador, recordando que en cada mezcla de olefinas la mayor cantidad es ciclohexeno que según lo estudiado inhibe la reacción de la naftolefina.

Figura 10. Comportamiento de la reacción de HIDO del ciclohexeno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno con variación de la temperatura en función de la concentración de las olefinas presentes en la carga.



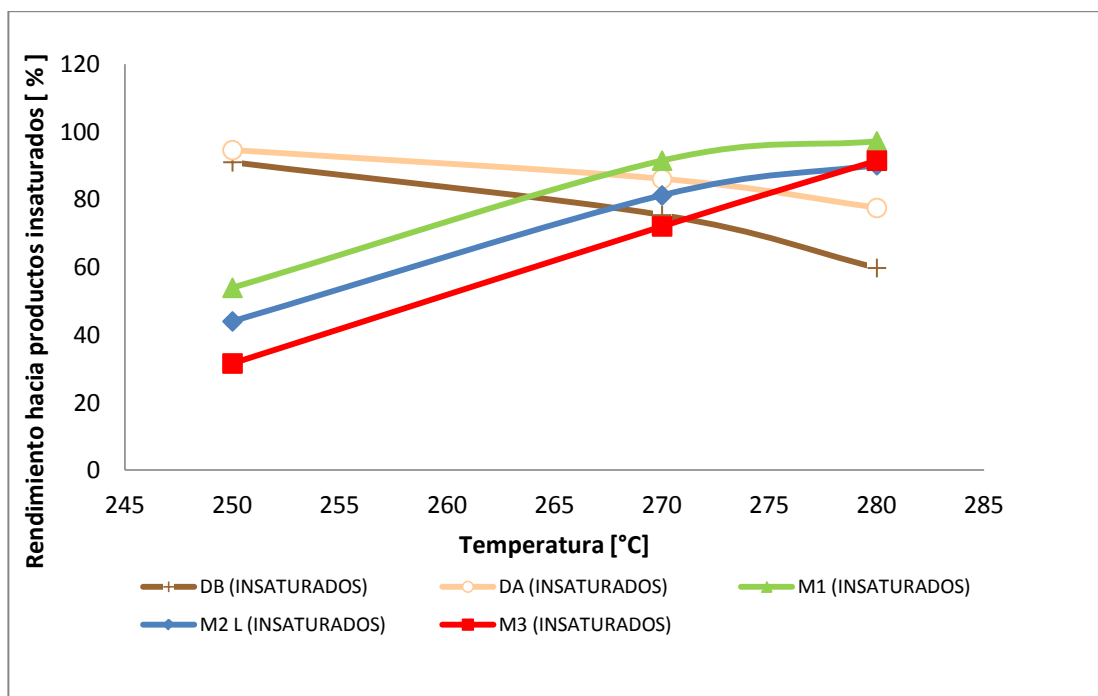
Fuente: los autores.

2.2.3 RENDIMIENTO DE LA REACCIÓN DE HIDO DE LA DIOLEFINA (2,5-dimetil-2,4-hexadieno).

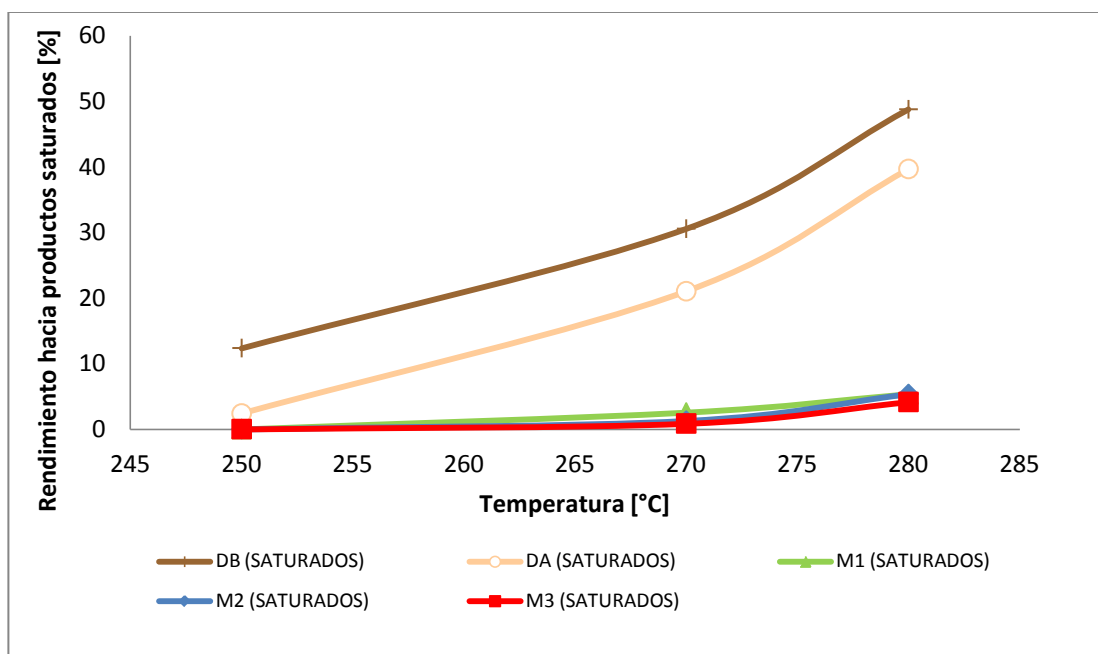
En la Figura 11(a) en la cual se presentan los rendimientos de productos de la reacción de HIDO de la diolefina a productos insaturados podemos apreciar que la diolefina al encontrarse sola a alta concentración (DA) produce un grado de conversión mayor hacia los productos insaturados (1-Hexeno, 2-Hexeno, 3-Hexeno) con respecto a la reacción a baja concentración (DB). Además, los resultados muestran que al aumentar la temperatura el rendimiento hacia productos insaturados disminuye, lo que sugiere según los resultados que el aumento de la temperatura contribuye a la saturación completa de la diolefina, siempre y cuando no haya presencia de ciclohexeno.

Por otra parte, la Figura 11(a) muestra que para las tres mezclas (M1, M2, M3) el rendimiento hacia productos insaturados es mayor y se incrementa con la temperatura, apreciándose un punto de convergencia (94%) de las tres mezclas hacia productos insaturados a la temperatura de 280°C.

Figura 11. Rendimientos de productos de la reacción de HIDO de la diolefina
 (a): productos insaturados, (b): productos saturados.



(a). Productos insaturados



(b) Productos saturados

Fuente: los autores.

En la figura 11 (b), se puede apreciar que en las diferentes mezclas la presencia de el ciclohexeno genera una notable disminución en el rendimiento hacia los productos saturados. Esto debido a que en mezcla la diolefina presenta una competencia con el ciclohexeno por los sitios activos de hidrogenación, lo que podría indicar que la molécula de la diolefina tiende a hidrogenarse una sola vez y salir del sitio de HIDO.

En resumen, se pueda resaltar que la hidrogenación de diolefinas en los sitios activos del catalizador tiene como producto primordial monoolefinas o insaturados, estas monoolefinas mantienen el nivel de octanaje dentro de la carga, lo que mantiene los estándares de calidad de la gasolina [6].

3. CONCLUSIONES

La reacción de HDS se ve directamente influenciadas por la presencia de diolefinas y naftolefinas, notándose que para concentraciones mayores al 3%p/p el efecto es independiente del tipo olefinas y la temperatura utilizada.

Al estar las olefinas (naftolefinas y diolefinas) en mezcla, la conversión del 2MT se ve fuertemente disminuida debido a la competencia por el sitio activo de HDS entre la molécula azufrada y las olefinas. Además, la hidrogenación de la diolefina se ve afectada por la presencia de la naftolefina lo que indica que también se presenta una competencia entre estas por el sitio de hidrogenación. El ciclohexeno se adsorbe pero no reacciona en los sitios activos de HDS y HIDO impidiendo la interacción del 2MT y diolefina en estos lugares.

La reacción de HDS se ve afectada por la estructura de cada olefina, notándose una mayor inhibición por parte de las diolefinas y naftolefinas en comparación con otros tipos de olefinas.

4. RECOMENDACIONES

Realizar ensayos con una carga modelo más cercana a la composición real de una nafta FCC, donde, estén presentes todos lo tipos de olefinas y de esta manera analizar el efecto sobre la HDS que genera la interacción entre los distintas clases de moléculas.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. EPA (U.S. Environmental Protection Agency), (Dallas, Texas, U.S.) [cita 16 de Agosto de 2010] <http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>.
2. C. Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultraclean gasoline, diesel fuel, jet fuel". En: Catal. Today. 86 (2003) 211.
3. E. Contreras, "Tratamiento para un mejor ambiente", Carta Petrolera, edición 116 (2007), www.ecopetrol.com.co.
4. E. Contreras, "Perder sí es ganar", Carta Petrolera, edición 118 (2008), www.ecopetrol.com.co.
5. D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, "HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium". En: Catal. 227 (2004) 436-447.
6. M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, "Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst". En: Applied Catalysis B: Environmental. 70 (2007) 542-547 .
7. F.A. Carey, Organic Chemistry, third ed., Mc Graw Hill, Madrid, 1999.
8. Y. Fan, J. Lu, G. Shi, H. Liu, X. Bao, "Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading". En: catalyst Today. 125 (2007) 220-228.

9. J. Hancsók, Z. Szoboszlai, T. Kasza, A. Holló, A. Thernesz, D. Kalló, "Selective desulfurization and denitrogenation of hydrocarbon mixtures rich in olefins ". En: *Catalysis Today*, 176 (2011) 177-181.
10. M. Badawi, L. Vivier, D. Duprez, "Kinetic study of olefin hydrogenation on Hydrotreating". En: *catalysts Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 320 (2012) 34-39.
11. S. Brunet, D. Meya, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, "On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review". En: *Appl. Catal. A*, 278 (2005) 143–172.
12. M. Mantilla, C. Galvis, "Efecto de la presencia de olefinas y la temperatura sobre la reacción de HDS del DBT", trabajo de grado Ingeniero químico, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. 2012.
13. F.W. Melpolder, R.A. Brown, W.S. Young, C.E. Headington, "Composition of naphtha from fluid catalytic cracking". En: *Ind. Eng. Chem.* 5 (1952) 1142.
14. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD), 1996.
15. P.O. Scokart, F.D. Declerck, R.E. Sempels, P.G. Rouxhet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 73 (1977) 359-371.
16. D. P. Martinez, "Influence of the acid-base properties of the CoMo supported catalysts on the olefins hydrogenation in HDS

environments”. Bucaramanga, (2010) p. 36, 44. Tesis (Doctorado), Escuela de Ingeniería Química, UIS.

17. S. Brunet, D. Mey, “On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review”. En : Applied Catalysis A: General 278 (2005) 143–172
18. R.C.C. Pereira, V.M.D. Pasa, “Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline”. En: Fuel 85 (2006) 1860–1865.
19. J.E. Herrera, D.E. Resasco, “Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst ”.En: Journal Catal. 221 (2004) 354-364.
20. C. Yin, C. Liu, “Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts”.En: Appl. Catal. A, 273 (2004) 177–184.
21. J. Valla , A. Lappas, I. Vasalos, C.W. Kuehler, N.J. Gudde, “Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline”.En: Appl. Catal. A, 276 (2004) 75–87.
22. Y. Guang-fu, W. Gang, G. Jin-sen, X. Chun-ming, “Coke formation and olefins conversion in FCC naphtha olefin reformulation at low reaction temperature”. En: Fuel, 35 (2007) 572-577.
23. M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, “Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst”. En: Appl. Catal. B, 70 (2007) 542–547.
24. D. Perez-Martinez, S. Giraldo, A. Centeno, “Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum

catalyst in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions". En: *Appl. Catal.* (2006) N_o 315. p.

25. C. Monterra, G. Magnacca, "A case of study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species". En: *Catal. Today.* (1996) N_o. 27. P. 497.
26. G. F. Froment, K.B. Bischoff, "Chemical reactor analysis and design", New York: Wiley, 1979.
27. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, "Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 3. Inhibiting Effects of Olefins on HDS of Alkyl (benzo) thiophenes Contained in Catalytic Cracked Gasoline". En: *Ind. Eng. Chem*, 36 (1997) 1519-1523.
28. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, "Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site". En. *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1997) 5110-5117.
29. A. Lappas, J. Valla, I. Vasalos, C. Kuehler, J. Francis, P. O'Connor, N. Gudde, "The effect of catalyst properties on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline". En: *Appl. Catal. A*, 262 (2004) 31-41.
30. J.M. Nagpal, G.C. Joshi, S.N. Rastogi, "Stability of cracked naphthas from thermal and catalytic processes and their additive response. Part II. Composition and effect of olefinic structures". En: *Fuel Vol* 74. 5 (1995) 720.

31. A.F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers, "Effect of H₂S partial pressure on the transformation of a model FCC gasoline olefin over unsupported molybdenum sulfide-based catalysts". En: Appl. Catal. A. 344 (2008) 198.
32. D. Pérez Martínez, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S. Giraldo, A. Centeno, "Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts". En: Appl. Catal. A. 390 (2010) 59.
33. Caracterización de nafta y diesel colombiano. Datos proporcionados por el ICP (Instituto Colombiano del Petróleo).
34. V.S. Tumuluri, M. S. Kemper, "Use of Raman Spectroscopy to Characterize Hydrogenation Reactions". En: Organic Process Research & Development 2006, 10, 927-933.
35. H. Itatani, J. C. Baila, "Selective Transition Metal Catalysts Complexed with Triphenyl Phosphine". En: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 11, No. 2, 1972.
36. S. Giraldo, A. Centeno, "Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotreatmento (HDT) de fracciones pesadas de crudos Colombianos. Primera etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HIDO)". UIS, (2001) 210.
37. D. Skoog, F. Holler, T. Nieman . "Principios de análisis instrumental" 5ª ed, Madrid-España: McGraw-Hill, 2001. 754p.

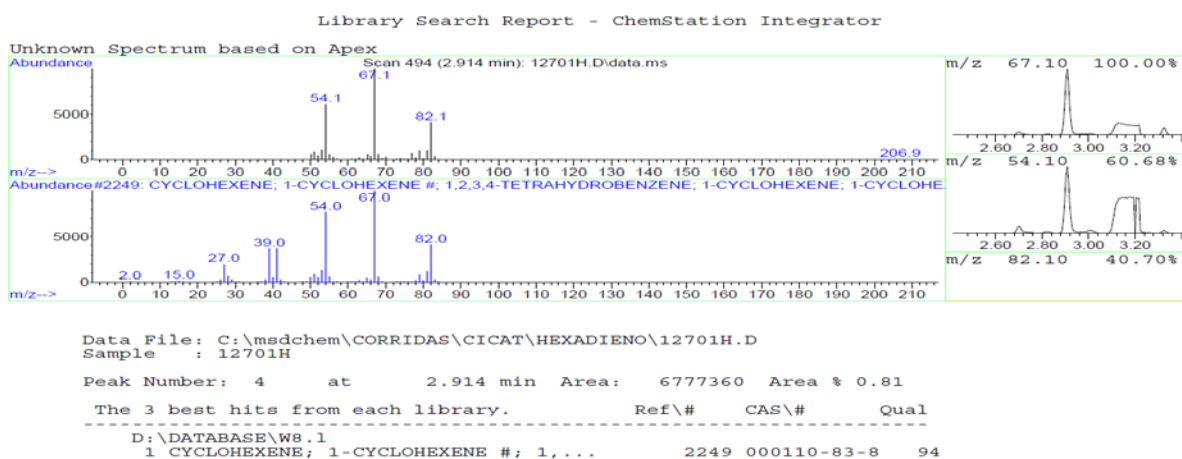
38. C. Bravo, G. Granados, "Estudio cinético del Hidrotratamiento de nafta de FCC sobre un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃". Bucaramanga, (2010) p. 40. Trabajo de grado, Escuela de Ingeniería Química, UIS.
39. V. Vanrysselberghe, G.F. Froment, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene on a CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Reaction network and kinetic". En: Ind. Eng. Chem. 35 (1996) 311.
40. S. Kasahara, Y.L. Shi, J. Zou, K. Yamada, "Effect of H₂S on Hydrodesulfurization Activity of Sulfided Co-Mo/ Al₂O₃". Sekiyu gakkaiishi 1994, 37, 194.
41. P. Vega-Merino, R. Ágeda-Rangel, A. García-López, C. Aguilar-Becerra, E. Camacho-Sánchez, L. Rodríguez-Otal, "Estudio de Saturación de diolefinas utilizando catalizador Ni-Mo parcialmente desactivado". En: Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ) 21(2): 110-114, 2006.
42. J. H. Gary, G E. Handwerk, "Hydrotreating", En: Petroleum Refining Technology and Economies. 4 ed. New York: Marcel Dekker Inc, 2011, p. 175-287.

6. ANEXOS

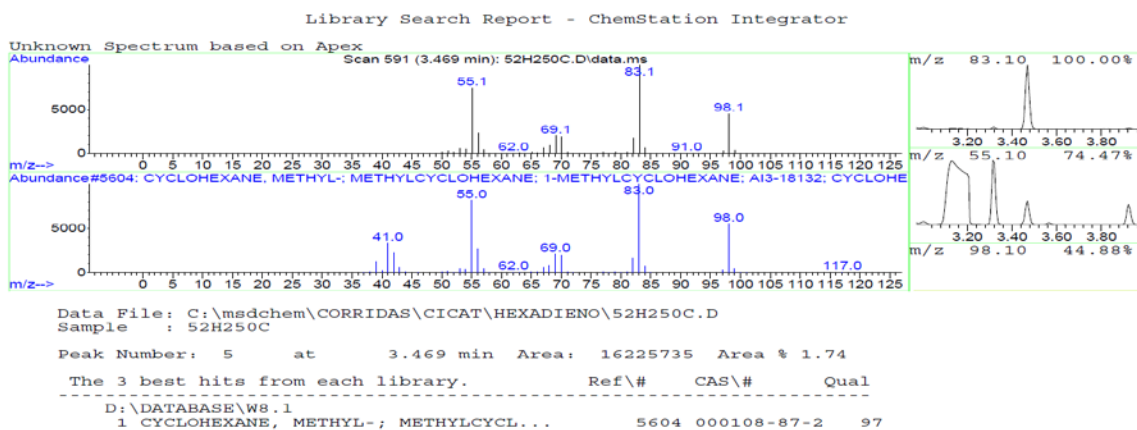
Anexo A. Espectrograma de masas para reactivos y productos de reacción.

En este aparte se presentan los espectrogramas de masas realizados a determinadas muestras de reacción para identificar posibles productos de reacción de las reacciones de HDS del 2mt y HIDO de la naftolefina y diolefina utilizadas como moléculas modelo.

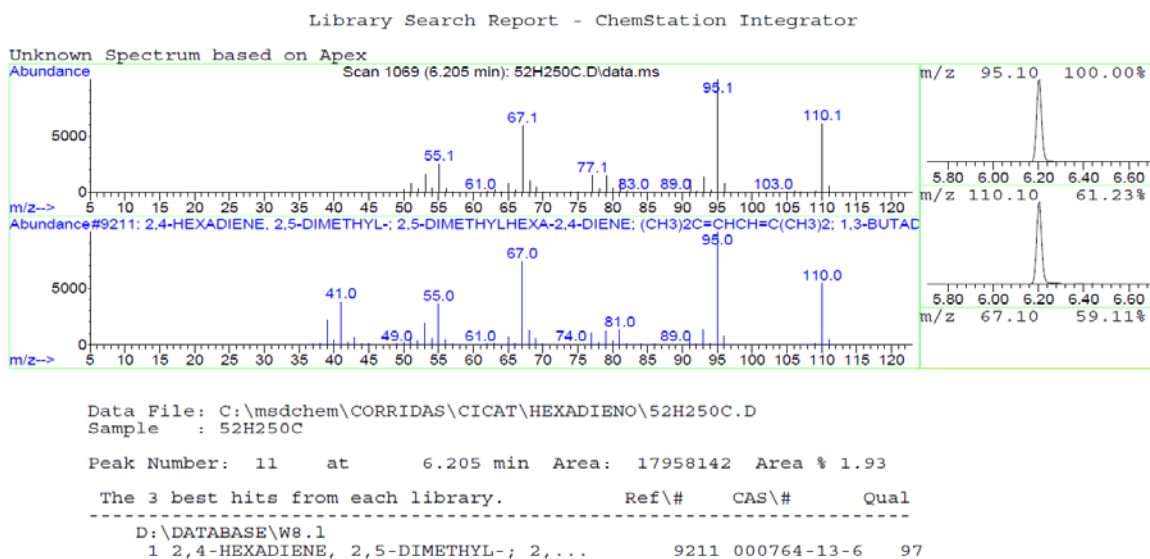
1. Espectrograma de masas para ciclohexeno: naftolefina



2. Espectrograma de masas para ciclohexano: producto de reacción de la hido del ciclohexeno.

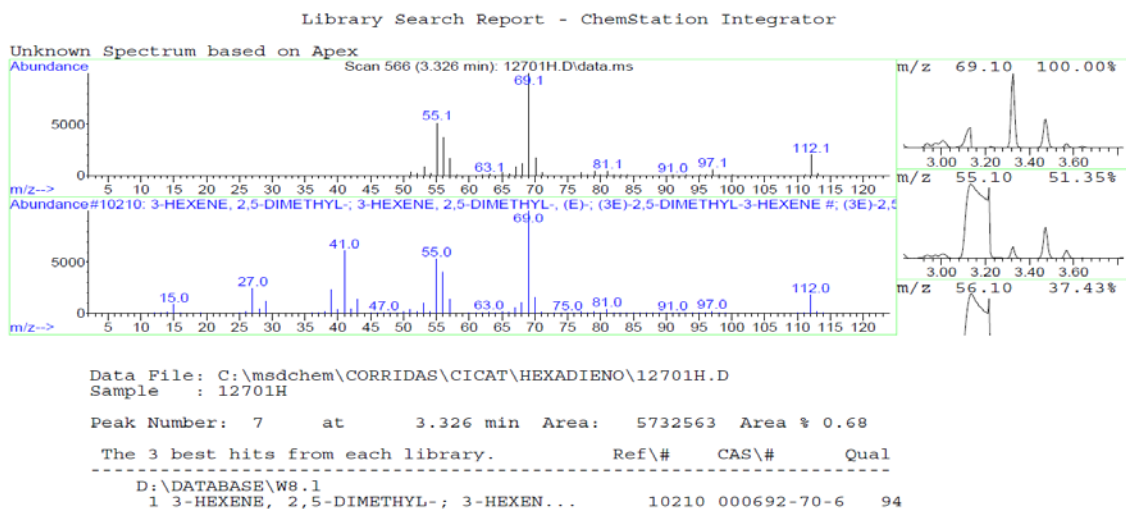


3. Espectrograma de masas para 2,5-dimetil -2,4-hexadieno: Diolefina.

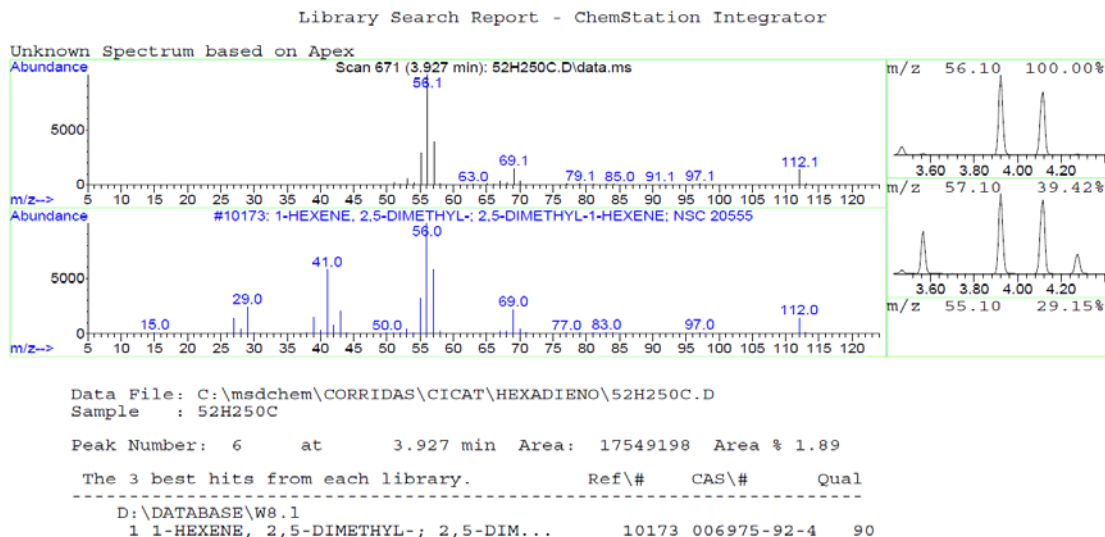


A continuación se reportan los espectrogramas de los productos de reacción para la HIDO de la diolefina

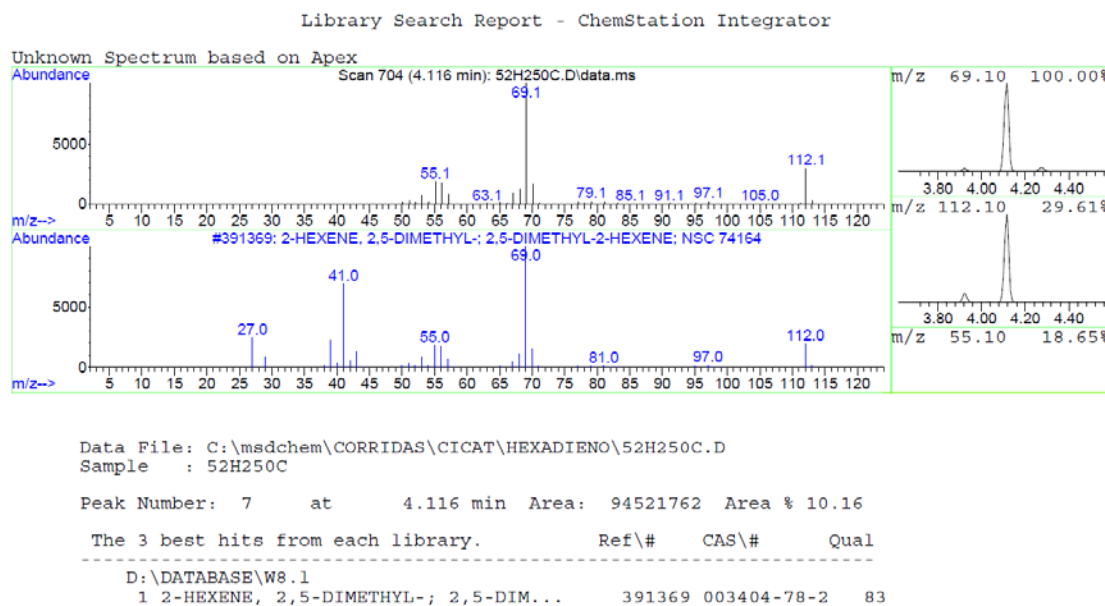
4. Espectrograma de masas para 2,5 dimetil-3-hexeno.



5. Espectrograma de masas para 2,5-dimetil -1-hexeno

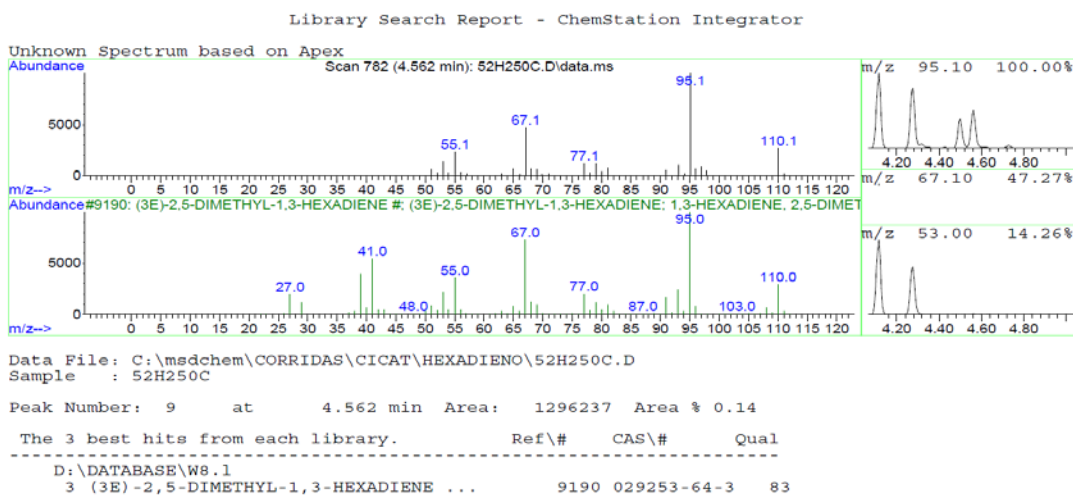


6. Espectrograma de masas para 2,5-dimetil -2-hexeno

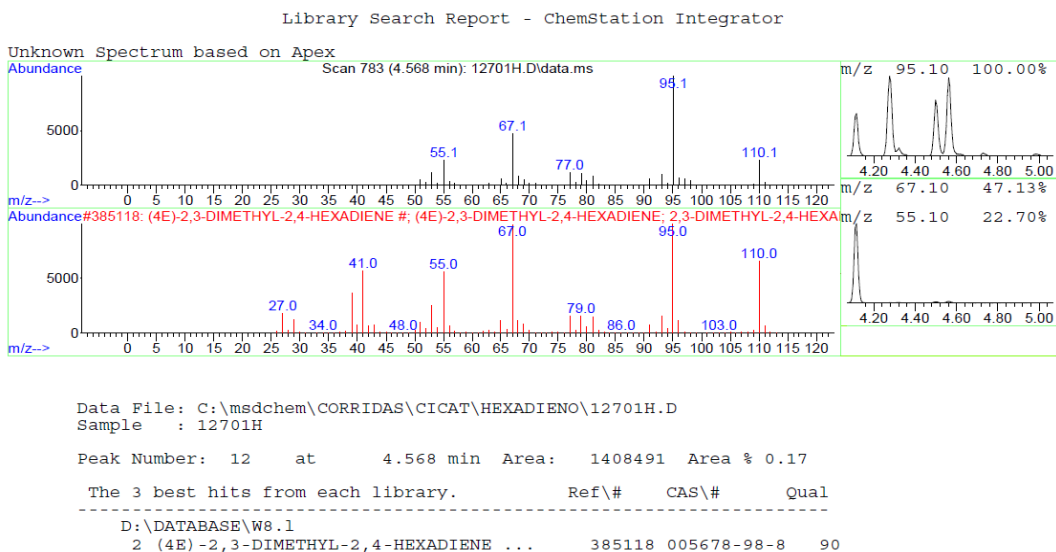


Los Espectrograma que se muestran a continuación corresponden a los compuestos que se forman por la isomerización de la diolefina.

7. Espectrograma de masas para: 2,5-dimetil -1,3-hexadieno



8. Espectrograma de masas para: 2,3 dimetil -2,4 hexadieno

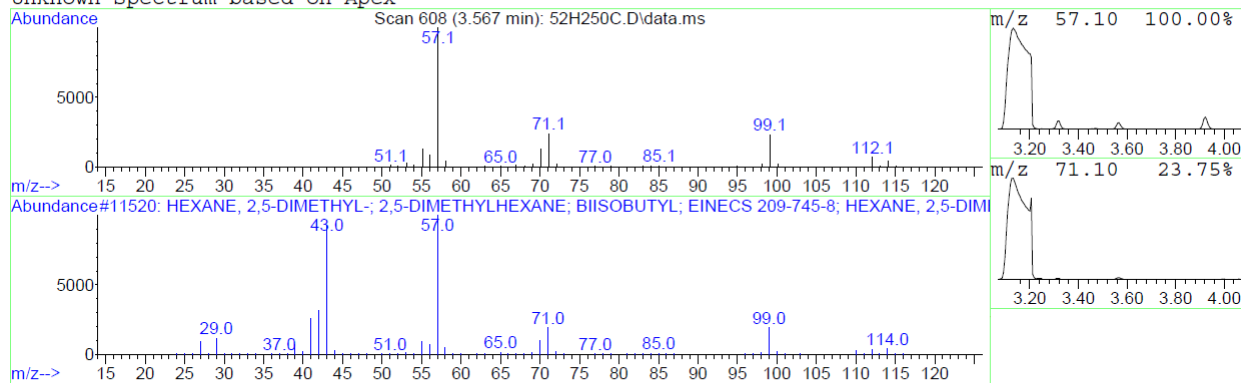


A continuación se presenta el espectrograma de masas para el producto saturado de la diolefina.

9. Espectrograma de masas para: 2,5 Dimetil -1 hexano

Library Search Report - ChemStation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex



Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\CICAT\HEXADIENO\52H250C.D
 Sample : 52H250C

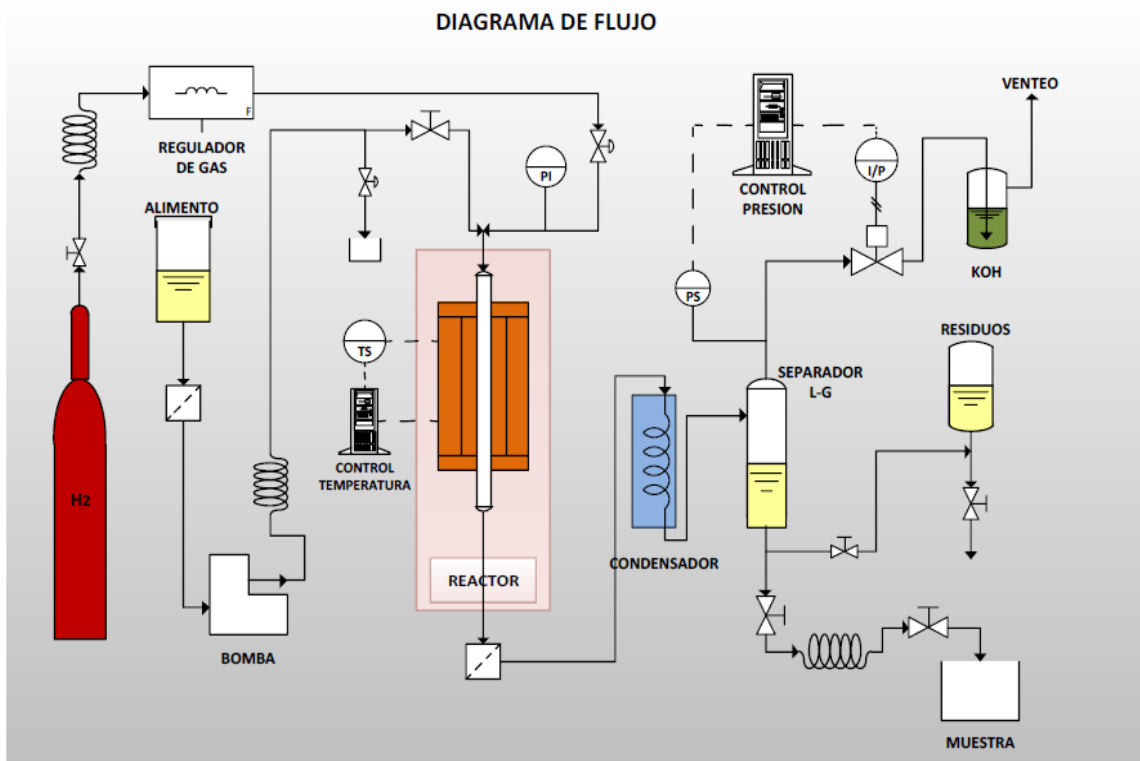
Peak Number: 6 at 3.567 min Area: 3526111 Area % 0.38

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 HEXANE, 2,5-DIMETHYL-; 2,5-DIMET...	11520	000592-13-2	91

Anexo B. Esquema del Proceso de reacción en el catatest.



Fuente: M. Mantilla *et al* [12].

Anexo C. Conversiones experimentales promedio de HDS y HIDO

A continuación se presenta la tabla de conversiones para las reacciones de HDS y HIDO, para las reacciones realizadas durante la investigación.

Tabla .Conversiones experimentales promedio de HDS y HIDO.

	Características de la Carga	Conversión	250	270	280
SO	Blanco de 2MT	C2MT	24	52	62
DB	2,0% 2MT 1.2% DIOL	CDIOL	100	100	100
		C2MT	20	44	51
DA	3.2% DIOL 2,0% 2MT	CDIOL	95	100	100
		C2MT	8	24	30
CB	3% CXENO 2% 2MT	CXENO	6	10	16
		C2MT	11	19	28
CA	8% CXENO 2% 2MT	CXENO	3	4	5
		C2MT	7	16	21
MB	Mezcla1 : 3% CXENO 1.2% DIOL 2%2MT	CXENO	0	0	1
		CDIOL	49	88	95
		C2MT	0	10	20
MM	Mezcla 2: 5% CXENO 2.0 % DIOL 2%2MT	CXENO	3	0	4
		CDIOL	45	79	93
		C2MT	3	6	18
MA	Mezcla 3: 8% XENO 3.2 % DIOL 2%2MT	CXENO	0	2	3
		CDIOL	29	69	94
		C2MT	0	8	21

Fuente: los autores.

Donde:

C_{2MT} : Conversión de HDS del 2MT.

C_{CXENO} : Conversión de HIDO de la naftolefina.

C_{DIOL} : Conversión de HIDO del diolefina.

Anexo D. Diseño de experimentos.

Pregunta de la investigación:

¿Es posible identificar si la conversión del 2MT aumenta o disminuye al haber interacción con concentraciones diferentes de Naftolefinas y diolefinas, y si existe un comportamiento similar al aumentar la temperatura? Con el fin de conocer este efecto se tomaron una concentración alta y una concentración baja para cada una de las olefinas en solo presencia de 2MT, además se tomaron 3 concentraciones (Alta, Media Y Baja) para la mezcla de olefinas. Para cada reacción se vario la temperatura así: 250°C, 270°C y 280°C.

Hipótesis:

Al emplear la concentración mayor de olefinas (7% en peso en relación a la carga), la conversión del 2MT disminuye, por tanto al aumentar la concentración de olefinas presentes en la carga la inhibición de la reacción de HDS será mayor.



Fuente: Los autores.

UA: Conversión del 2MT en la reacción de HDS siendo afectada por la presencia de olefinas, 2,5 Dimetil 2,4 hexadieno (DIOL) y Ciclohexeno (CXENO), a diferentes concentraciones.

Variables de entrada:

A continuación se presente una lista de las variables independientes junto con los parámetros involucrados en el proceso.

- Temperatura de reacción.
- Concentración de las olefinas dentro de la carga modelo
- Concentración de los reactivos en la carga (2MT: 2%; Dodecano: 2%, Solvente)
- Presión de Reacción (1,7MPa)
- Relación Hidrógeno/Carga Líquida (500 v/v)
- Flujo de la bomba (20ml/h)
- Tipo de catalizador (CoMo/Al₂O₃)
- Masa de catalizador (0,3g)
- Tamaño del lecho del reactor (1ml)
- Flujo de Nitrógeno en el secado del catalizador (100ml/min)
- Relación de H₂S/H en la activación del catalizador (15% v/v)
- Flujo de H₂ en durante la reacción (100ml/min)

Variables perturbadoras:

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

- Fallas eléctricas durante la reacción
- Obstrucciones en la tubería del equipo
- Contaminantes o sustancias indeseables dentro de la carga líquida

- Errores de observación y medición – factor humano.

Condiciones de operación:

Teniendo en cuenta cada una de las condiciones de operación además de las variables que se pretenden estudiar, se opta por un diseño de experimentos que involucre dos factores, ya que este analiza las variables individualmente, así como la interacción entre ellas. Para llevar a cabo esto se requiere la realización de varias repeticiones para cada una de las pruebas realizadas durante el proceso de investigación, pero lo anterior implica inconvenientes debido al tiempo que se necesita para llevar a cabo las reacciones y el costo de los reactivos que se van a utilizar.

Luego del análisis anterior sobre las variables, se presenta la matriz de experimentos desarrollada, junto con las pruebas de los blancos de olefinas para una concentración. Donde se busca hacer una exploración punto a punto del efecto sobre la reacción de HDS que generan cada olefina al encontrarse individualmente o en mezcla.

Tabla. Matriz de experimentos.

Temperatura	Concentración							
	S0	DB	DA	CB	CA	M1	M2	M3
250°C	1	1	1	1	1	1	1	1
270°C	1	1	1	1	1	1	1	1
280°C	1	1	1	1	1	1	1	1

Fuente. Los autores.

Donde:

S0: 2% 2 Metiltiofeno. 0% olefinas

D: 1,2 %w Diolefinas, 2% 2MT.

DA: 3,2% Diolefinas, 2% 2MT.

CB: 3% Naftolefinas, 2% 2MT.

CA: 8% Naftolefinas, 2% 2MT.

M1: 1,2% (Diolefinas), 3% (Naftolefinas), 2% 2MT.

M2: 2,0% (Diolefinas), 5% (Naftolefinas), 2% 2MT.

M3: 3,2% (Diolefinas), 8% (Naftolefinas), 2% 2MT.

En cada uno de los experimentos se realizaron las siguientes pruebas:

- Cromatografía de Gases de la carga líquida (Extraída del reactor cada hora)
- Evaluación de la conversión del 2 metiltiofeno (2MT) y de las olefinas empleadas mediante el uso de cromatografía de gases del producto obtenido en la reacción por medio de muestras líquidas tanto a la salida del reactor (Producto) como la entrada del reactor (alimento)
- Además para las mezclas se realizaron espectrometría de masas para asegurarnos de identificar a plenitud los productos de reacción.

Para comprobar la repetitividad y confiabilidad de las pruebas realizadas, se llevaron a cabo 2 repeticiones para 2 reacciones anteriormente propuestas, que a continuación se presentan:

Ensayos de repetitividad.

Temperatura	Concentración	
	S0	M1
250°C	1	1
270°C	1	1

280°C	1	1
-------	---	---

- Fuente. Los autores.

Variables de respuesta:

- Concentración en peso de 2MT a la salida del reactor, es decir el 2MT en el producto de la reacción.
- Concentración en peso de la Diolefina a la salida del reactor, es decir la Diolefina en el producto de la reacción.
- Concentración en peso de Naftolefina a la salida del reactor, es decir la Naftolefina en el producto de la reacción.
- Concentración de los productos de la molécula azufrada y los productos de las olefinas a la salida del reactor.

Con los datos obtenidos, se calcula la Hidrodesulfuración obtenida durante las reacciones y la Hidrogenación de cada una de las olefinas utilizadas.