

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE OLEFINAS Y LA TEMPERATURA SOBRE
REACCIONES DE HDS DE DBT**

**EDGAR CAMILO GALVIS PACHECO
MIGUEL ÁNGEL MANTILLA MARTÍNEZ**

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

2012

**EFFECTO DE LA PRESENCIA DE OLEFINAS Y LA TEMPERATURA SOBRE
REACCIONES DE HDS DE DBT**

**EDGAR CAMILO GALVIS PACHECO
MIGUEL ÁNGEL MANTILLA MARTÍNEZ**

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

**Director
Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)
BUCARAMANGA
2012**

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sinceros agradecimientos a:

El profesor Aristóbulo Centeno (QEPD) por sus incomprensibles frases y enseñanzas, a las cuales, el tiempo mismo les va dando significado.

A la profesora Sonia Giraldo por su alegría, dedicación e inagotable paciencia. Su empeño en la dirección de este trabajo y en momentos cruciales nos enseñó que se debe afrontar la vida con valentía.

Al Doctor Víctor Baldovino y al Ingeniero Mauricio Morales por su desinteresado apoyo y su colaboración en la parte científica y técnica de este proyecto.

A la Universidad Industrial de Santander y a todos los profesores que en mayor o menor proporción nos transmitieron grandes enseñanzas científicas y humanas.

Este trabajo de grado fue desarrollado dentro del marco del proyecto “ Determinación de condiciones de hidrotreatmento de diesel proveniente de fracciones pesadas: Estudio de la influencia de la composición” . Código 5435 financiado por la Vicerrectoría de investigaciones y Extensiones de la UIS.

“A mi Dios todito le debo, a mi Dios la dicha le debo”.

*Grandes personas han dejado huella en mi vida, dulces y amargas situaciones
han forjado mi carácter.*

*Mi mamá y su inagotable amor de madre, aguerrida guerrera de la vida
que día a día le demuestra al mundo lo valiosa que es su sonrisa.*

*Mi papá, viejo amigo, consejos, regaños y camaradería, que nunca falte en la
vida su voz estricta entrecortada por la risa.*

*Mis hermanos Felipe y Laura, todas las risas, peleas y tristezas compartidas.
Los momentos en los que no estuve y en los que estuve demasiado; la vida
misma se encarga de iluminar nuestras metas, nosotros, de perseguirlas.*

*Pablo Salamanca, mi otro hermano, que en la distancia y desde su agotadora
lucha, da contundentes lecciones de lo que es luchar por la vida, en una guerra
cruel e injusta derrota a su enemigo con la fuerza que muchos aparentan, pero
que pocos tienen realmente.*

*Mis Tíos, Tías y primos, su fe, a pesar de las serias dudas que se generaban, fue
fundamental en la culminación de esta etapa de mi vida.*

*Mis compañeros de clase, quienes recorriendo el mismo camino se
convirtieron en verdaderos amigos, Juan, Miguel, Sayana, Sonía y Yurie, a
ustedes les adeudo una amistad sincera y toneladas de turmequé, ahora
entiendo que la risa es el lenguaje del alma y en la distancia siempre escuchare
sus voces.*

*Se pueden cruzar mares y montañas y llegar a un mismo punto, la diferencia
se hace en cómo se afronta cada circunstancia y de lo feliz que se logra ser en
esa trayectoria.*

EDGAR CAMILO GALVIS PACHECO

*A Dios, sencillamente implícito en cada uno de los motivos de esta hoja de
dedicatorias*

*A mis queridos viejos, Raquel y Jaime, a Juan, Jaime y Genny mis
hermanos, y a Panchita. Por su apoyo, por sus esfuerzos, porque su amor
incondicional siempre me ha impulsado, porque juntos hemos aprendido a
construir la historia que queremos vivir.*

*A Cecilia Villamizar, mi otra madre, y a los demás profesores del Col. San
Juan de Girón, por su apoyo incondicional.*

*Sonia, Ariana, Sayana, Juan y Camilo. Juntos tomamos nuestras historias
personales, la calidad de persona que somos, nuestras alegrías y nuestros
defectos, lo mezclamos con un poco de termo, de opus y fenómenos, y con
unas cuantas copas lo pusimos todo en un reactor batch por 5 años.
El resultado no está en un libro, ya hace parte de lo que somos.*

*Al Cura Freddy, por la amistad que nos une, Juntos cantamos con el alma
El Padrenuestro de los Mártires para tomar alientos y seguir
construyendo Un Mundo Mejor*

MIGUEL ÁNGEL MANTILLA MARTÍNEZ

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	16
1. ESTADO DEL ARTE.....	19
1.1 Reactividad de compuestos sulfurados sobre catalizadores comerciales de Hidrotratamiento.....	19
1.2 Catalizadores comerciales de HDT.....	21
1.3 Efectos de inhibición de la HDS.....	22
2. METODOLOGÍA.....	23
2.1 <i>Desarrollo experimental</i>	23
2.1.1 Catalizador seleccionado.....	23
2.1.2 Sistema de reacción.....	23
2.1.3 Secado y activación del catalizador.....	25
2.1.4 Ensayos catalíticos.....	25
2.2 Expresión de resultados.....	27
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	30
HDS de dibenzotiofeno.....	30
HDS de DBT en presencia de ciclohexeno.....	32
HDS de DBT en presencia de 1-dodeceno.....	34
HDS de DBT en presencia de ciclohexeno y 1-dodeceno.....	36
4. CONCLUSIONES.....	38

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 a) Variación de la demanda global de combustibles fósiles en años recientes, b) Variación de la demanda Nacional de combustibles fósiles en años recientes.	17
Fig. 2 Mecanismos de reacción del 4,6-DMDBT en HDS.....	20
Fig. 3 Dificultad estérica del 4,6 DMDBT al contacto con la fase activa del catalizador.	20
Fig. 4 Esquema del proceso.....	24
Fig. 5 Esquema del reactor	25
Fig. 6 Constantes cinéticas total y de las rutas de HID y DDS para la transformación del DBT,.....	31
Fig. 7 Efecto de la temperatura sobre la selectividad hacia CHB y BF en la HDS de DBT.....	31
Fig. 8 Diagrama de Arrhenius par la reacción de DBT sin olefinas.	32
Fig. 9 Actividad relativa de desulfuración en función del contenido de ciclohexeno. ..	33
Fig. 10 Efecto de la composición de ciclohexeno sobre la selectividad hacia CHB y BF.	34
Fig. 11 Actividad relativa como función del contenido de 1-dodeceno.....	35
Fig. 12 Efecto de la composición de 1-dodeceno sobre la selectividad hacia CHB y BF.	36
Fig. 13 Actividad relativa de desulfuración en función del contenido relativo de ciclohexeno.....	37
Fig. 14 Efecto de la composición relativa de ciclohexeno sobre la selectividad hacia CHB y BF.....	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Composiciones de las cargas modelo	26
Tabla 2 Composiciones de las cargas modelo de mezclas de olefinas.....	277

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE HDS DE DBT EN AUSENCIA DE OLEFINAS.....	44
ANEXO 2: RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE HDS DE DBT EN PRESENCIA DE CICLOHEXENO.....	45
ANEXO 3: RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE HDS DE DBT EN PRESENCIA DE MEZCLAS DE CICLOHEXENOY DODECENO	46

RESUMEN

TITULO: EFECTO DE LA PRESENCIA DE OLEFINAS Y LA TEMPERATURA SOBRE REACCIONES DE HDS DE DBT*

AUTORES: EDGAR CAMILO GALVIS PACHECO, MIGUEL ÁNGEL MANTILLA MARTÍNEZ**

PALABRAS CLAVES: HDS, DBT, OLEFINAS, 1-DODECENO, CICLOHEXENO

DESCRIPCIÓN:

La reducción de los altos contenidos de azufre en el diésel se hace necesaria debido a los graves riesgos a la salud humana y al medio ambiente que implican la combustión de hidrocarburos azufrados. De esta manera se hace necesario el entendimiento de los factores que pueden afectar los procesos de hidrodesulfuración (HDS) llevados a cabo para cumplir con los estándares técnicos y legales.

Con el objetivo de entender el papel que juegan las olefinas provenientes de procesos de FCC y coquización en la HDS de diésel, se analizó el efecto de la temperatura de operación y la concentración de olefinas representativas de estos cortes en el hidrotreamiento de diésel, con el fin de encontrar la influencia de estos factores en la HDS de compuestos sulfurados presentes en destilados medios. Ciclohexeno y 1 dodeceno fueron seleccionados como compuestos olefínicos modelo, y el DBT fue escogido como compuesto representativo de la fracción sulfurada. La temperatura de operación se varió en tres niveles, 300 320 y 340°C

La desulfuración total del DBT fue afectada por la presencia de 1-dodeceno y ciclohexeno en la corriente de alimentación, sin embargo, la selectividad hacia cada una de las rutas no fue influenciada por la hidrogenación de las olefinas. La temperatura mejoró la actividad catalítica sin alterar la selectividad HID/DDS en las reacciones con y sin olefinas.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Director: Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado (Q.E.P.D), Codirector: Prof. Sonia A. Giraldo.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF OLEFINS PRESENCE AND TEMPERATURE OVER HDS REACTIONS OF DBT*.

AUTHORS: EDGAR CAMILO GALVIS PACHECO, MIGUEL ÁNGEL MANTILLA MARTÍNEZ**

KEYWORDS: HDS, DBT, OLEFINS, 1-DODECENE, CYCLOHEXENE

DESCRIPTION:

The reduction of the high sulfur content in diesel is needed due to the serious risks to the human health and the environment involving the combustion of sulfur containing hydrocarbons. Thus it becomes necessary to understand the factors that may affect the processes of hydrodesulfurization (HDS) carried out to meet legal and technical standards.

Aiming of understanding the involvement of olefins coming from coker and FCC processes in the hydrodesulfurization (HDS) of diesel fuel, effect of operating temperature and olefins concentration in diesel fuel's hydrotreatment was analyzed in order to find an influence of these factors in the HDS of sulfur compounds present in middle distillates loads. As model compounds of olefinic content, 1-dodecene and cyclohexene were selected, dibenzothiophene was selected as representative compound of sulfur fraction, operating temperature was varied in three levels, 300, 320 y 340 °C. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor (CATATEST CICAT UIS) using commercial catalyst NiMo/γAl₂O₃.

Total desulfurization of DBT was affected by the presence of 1-dodecene and cyclohexene in the feedstock stream but selectivity of each reaction pathway was not influenced despite olefins hydrogenation. Temperature enhanced catalytic activity without altering the HYD/DDS selectivity in both with or without olefin content reactions.

* Degree Work

** Physical-chemical Engineering Faculty, chemical Engineering Department, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Director: Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado (R.I.P.), Codirector: Prof. Sonia A. Giraldo.

INTRODUCCIÓN

La dependencia energética en el uso de combustibles fósiles, sumada a la situación ambiental actual, impone grandes retos a la ciencia e ingeniería de la refinación del petróleo. Actualmente las refinerías encaran la necesidad de poder manejar crudos más pesados con mayor contenido de contaminantes, y aprovechar al máximo la materia prima, de manera que puedan ofrecer al mercado combustibles de calidad, en balance con el beneficio económico.

La purificación de los combustibles comerciales se lleva a cabo con el fin de mitigar el impacto ambiental asociado a su uso cumpliendo con los estándares de calidad establecidos. El uso de combustibles ricos en azufre es responsable de: riesgos para la salud humana, alteración de los ecosistemas y daño en los motores [1], por esta razón, la reducción del contenido de azufre es de gran importancia.

Debido a su alta eficiencia energética, la demanda por combustible tipo diésel se ha incrementado en los últimos años, tanto a nivel global como nacional (ver Fig. 1) [1,2,3]. Por esta razón, el mejoramiento de los procesos concernientes a su producción es de gran relevancia para la industria de la refinación del petróleo. El diésel es el producto de la mezcla de varias corrientes de refinación, usualmente, diésel atmosférico, aceite liviano de ciclo (ALC), diésel de hidrocraqueo y diésel de coquización [4,1,5,6]. Estas cargas contienen grandes cantidades de compuestos sulfurados, aromáticos, nitrogenados, y olefínicos [1,5,7,8,9,10,11,12]. Debido a la dificultad para purificarlas, fuentes para la obtención de diésel como el ALC se han dejado de usar para su producción, resultando en un impacto económico negativo en la operación de la refinería [5,6].

A nivel mundial varios países han dado grandes pasos en la reducción del contenido de azufre. EE.UU, Japón y varios países de la unión europea, producen diésel con una concentración inferior a 10 ppm de azufre (conocido como: Ultra-low sulfur diesel) [1]. En el caso concreto de Colombia, la ley 1205 de 2008 obliga

a que a partir del 31 de diciembre de 2012 el combustible diésel que se comercializa en el territorio nacional tenga un contenido máximo de 50 ppm de azufre [13].

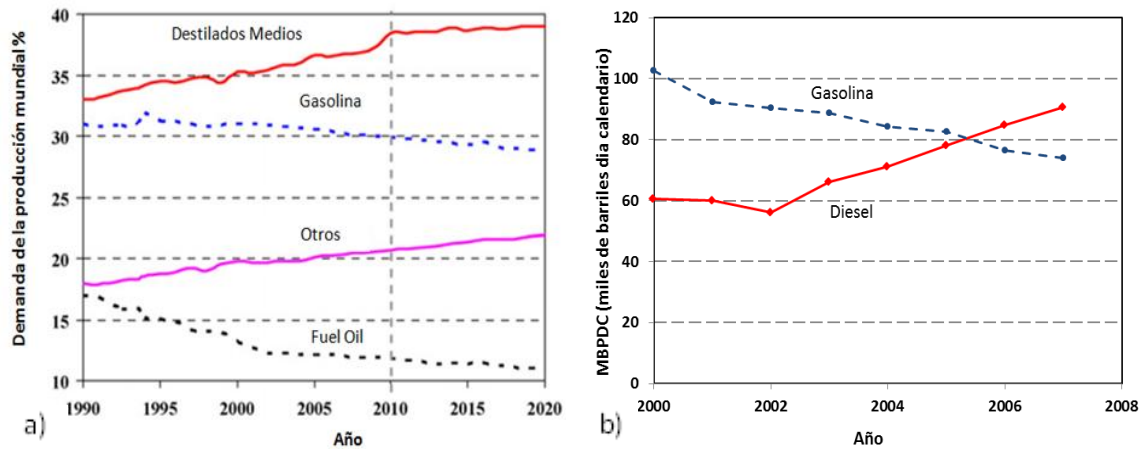


Fig. 1 a) Variación de la demanda global de combustibles fósiles en años recientes, fuente: [1].
 b) Variación de la demanda nacional de combustibles fósiles en años recientes, datos recopilados de Ecopetrol S.A. [3].

Alrededor del mundo, numerosas tecnologías se han estudiado y desarrollado para realizar los procesos de purificación, sin embargo, el hidrotratamiento (HDT) es hasta ahora la alternativa más viable desde un punto de vista operativo y económico [1,2]. El HDT de hidrocarburos es empleado industrialmente para la remoción de heteroátomos como: azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y diferentes metales (MM), presentes naturalmente en combinación química con los hidrocarburos [4,1]. En este proceso, mediante el uso de catalizadores metálicos y de altas presiones parciales de hidrógeno (H_2), tienen lugar diferentes reacciones simultaneas: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrógenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM), hidrodearomatización (HDA) e hidrogenación de olefinas (HIDO) [4,1].

La influencia de compuestos aromáticos, nitrogenados y de H_2S sobre la HDS de compuestos azufrados en el diésel ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, la información disponible acerca de los efectos asociados a la presencia de compuestos olefínicos es escasa. En la gasolina, el contenido de olefinas está directamente ligado a la calidad del producto final; las naftas de craqueo, pirolisis y coquización tienen altos contenidos de olefinas, razón por la cual su influencia en el HDT de nafta ha sido extensamente estudiada [4,14,15,16]. Caso contrario ocurre con el diésel en donde el contenido de compuestos olefínicos es de menor relevancia para su calidad, comparado con otros compuestos presentes en este. Las olefinas presentes en las cargas de diésel que llegan a las unidades de HDT provienen tanto de la materia prima como de los diversos cambios químicos que se dan en el proceso de refinación; corrientes como el ALC pueden contener niveles hasta del 10% de alquenos [17,8,18].

En el desarrollo de este trabajo, se investigó el efecto asociado a la presencia de compuestos olefínicos y la temperatura de operación sobre las reacciones de hidrodesulfuración de una carga modelo de combustible tipo diésel.

Diversos autores sugieren la existencia de dos clases de sitios activos en el catalizador, los cuales se relacionan con la extracción del azufre por hidrogenación o por desulfuración directa del compuesto sulfurado. En base a esto se plantea la siguiente hipótesis: La presencia de compuestos olefínicos en la carga afectaría la HDS al interactuar con la superficie del catalizador, pero debido a su naturaleza insaturada, estas moléculas tendrían una mayor influencia sobre la ruta de hidrogenación del compuesto sulfurado debido a una competencia por los sitios activos de hidrogenación.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1 Reactividad de compuestos sulfurados sobre catalizadores comerciales de Hidrotratamiento.

La fracción de compuestos sulfurados presentes en los cortes pesados de petróleo está constituida principalmente de alquilbenzotiofenos y dibenzotiofenos. En las plantas clásicas de HDT se logra reducir el contenido de azufre hasta 300 – 500 ppm mediante el uso de catalizadores convencionales NiMo y CoMo soportados en gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [4,1,19]. En este punto se encuentran fuertes limitantes naturales y operacionales para lograr los estándares establecidos, ya que compuestos como los Alquil-derivados dibenzotiofenos, especialmente el 4,6-dimetildibenzotifeno (4,6 DMDBT) y su familia, los dibenzotiofenos beta-sustituidos ($\beta\text{-DBT}$) [1, 19,20,21], son altamente refractarios a la HDS.

Houalla *et al* [22] presentaron un mecanismo de reacción para el DBT sobre catalizadores sulfurados que es ampliamente aceptado, el cual comprende la remoción del heteroátomo de azufre (S) a través de dos rutas paralelas: la desulfuración directa (DDS) y la hidrogenación (HID) (Ver Fig. 2). La DDS comprende la ruptura de los enlaces C-S, previa interacción del átomo de azufre con la fase activa del catalizador, mientras la HID comprende una previa saturación de uno de los anillos bencénicos seguida de la desulfuración [1,21,22, 40].

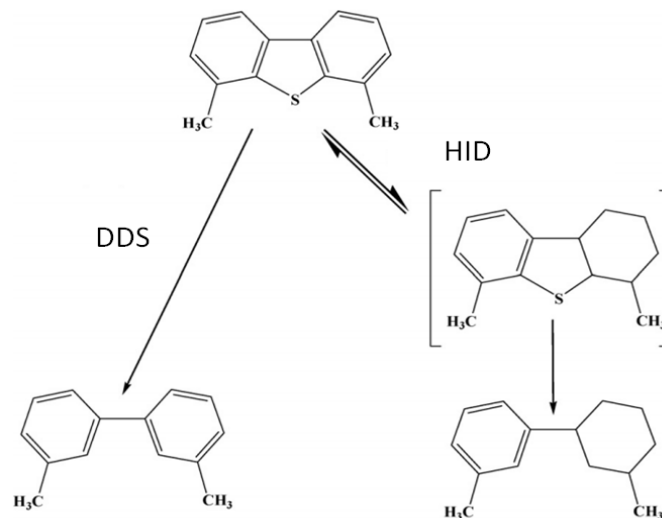
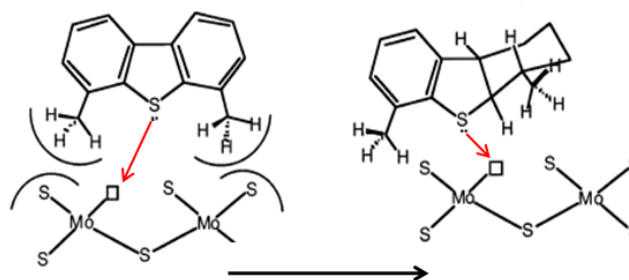


Fig. 2 Mecanismos de reacción del 4,6-DMDBT en HDS, fuente: [1].

Las familias de compuestos tipo dibenzotiofeno reaccionan por las dos rutas descritas anteriormente. Como consecuencia de la dificultad estérica impuesta por los grupos alquil, las moléculas β -DBT presentan una reactividad muy baja hacia la ruta de DDS. Al hidrogenar uno de los anillos bencénicos, la molécula adquiere mayor flexibilidad y de esta forma, se facilita la interacción del átomo de azufre con la superficie del catalizador como se ilustra en la Fig. 3 [19]. Por esta razón, es de gran importancia conocer el papel que desempeñan otras moléculas sobre la ruta HID de los compuestos tipo DBT.



Tras la Hidrogenación de uno de los anillos bencénicos.

Fig. 3 Dificultad estérica del 4,6 DMDBT al contacto con la fase activa del catalizador, fuente: [19].

1.2 Catalizadores comerciales de HDT.

El HDT catalítico se lleva a cabo mediante el uso de catalizadores soportados, en los cuales se diferencian dos componentes, estos son: el soporte y la fase activa. En los catalizadores comerciales el soporte más comúnmente usado es la gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mientras que la fase activa consta generalmente de sulfuro de molibdeno (MoS_2), promovido con níquel o cobalto dando origen a catalizadores bimetálicos NiMo o CoMo e incluso trimetálicos NiCoMo [4,1,23,24].

Diferentes trabajos alrededor del mundo muestran cómo la adición de Ni o Co a un catalizador con fase activa compuesta únicamente por Mo, aumenta la capacidad de desempeño del catalizador en reacciones de HDS, HDA, HDN. En particular, el catalizador NiMo muestra una mayor actividad en todas las reacciones mencionadas. Además es sabido que el Ni y el Co, haciendo parte de la fase activa del catalizador, actúan como promotores aumentando la capacidad de desulfuración mediante el aumento en la actividad hacia las dos rutas de transformación de los DBTs [1,11,25,26]. Especialmente se conoce que el Ni, como promotor, comparado con el Co, es más selectivo hacia la ruta de HID de los dibenzotiofenos [11,25o], los cuales son los principales compuestos a desulfurar en los gasóleos precursores del diésel [1,7,27].

Las diferencias en la selectividad de HID y DDS de los DBTs, en función del tipo de catalizador, sugiere la existencia de sitios activos diferenciados para la hidrogenación y la extracción directa del átomo de azufre en moléculas como el DBT y el 4,6 DMDBT. Al estudiar el efecto de inhibición de moléculas nitrogenadas y del H_2S sobre la HDS de DBT y 4,6DMDBT se puede observar diferentes niveles de inhibición sobre cada una de las rutas, lo cual apoya la hipótesis de la coexistencia de dos clases de sitios activos en la fase activa del catalizador [1,11,23,25]

1.3 Efectos de inhibición de la HDS.

En la operación de la refinería, fuentes para la producción de diésel como el aceite liviano de ciclo y el diésel de coquización presentan altos contenidos de compuestos aromáticos, metálicos, nitrogenados y olefínicos, los cuales pueden ser inhibidores de las reacciones de desulfuración [4,10,27,11]. Los efectos inhibidores de estos compuestos se han estudiado por separado y en mezcla, con el fin de buscar información que permita la comprensión de los aportes individuales y/o grupales sobre la reactividad de compuestos sulfurados en las cargas reales.

La hidrogenación de olefinas presentes en la nafta ha sido ampliamente estudiada sobre catalizadores de HDT, debido a la relación proporcional entre el contenido de olefinas y el índice de octano de la gasolina [28, 29, 30, 31, 14,15]. Hatanaka *et. al.* muestran una disminución de la remoción del azufre en reacciones de HDS de tiofenos en presencia de diversas olefinas características de la nafta de FCC sobre catalizadores CoMo [29,30]. Sin embargo, en cuanto a la presencia de olefinas en el combustible tipo diésel y su importancia en el hidrotratamiento existe poca información disponible. Vrinat *et. al.* estudiaron el efecto del ciclohexeno en la HDS del 4,6DMDBT sobre NiMo/ γ -Al₂O₃ y encontraron una disminución en la desulfuración total, sin mostrar claramente un efecto sobre la selectividad [10].

2. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la importancia de la revisión bibliográfica, el tipo de catalizador seleccionado, una descripción general del sistema de reacción, la información referente a los protocolos de secado y activación del catalizador, una descripción detalla de los ensayos catalíticos y las definiciones necesarias para la expresión y el análisis de los resultados.

2.1 *Desarrollo experimental.*

2.1.1 Catalizador seleccionado

Para el desarrollo del presente trabajo, se utilizó un catalizador comercial NiMo/ γ -Al₂O₃ de Procatalyse con área superficial (As) = 150 [m²/g], volumen de poro (Vp) = 0.42 [cm³/g] y diámetro de poro (Dp) = 11.2 [nm]. Estas propiedades texturales se estimaron por isotermas de adsorción-desorción de N₂ en un equipo NOVA 1200 Quantachrome. El software del equipo estima el área superficial específica (As) mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), y el diámetro de poro (Dp) y volumen de poro (Vp) mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Para su uso en los ensayos catalíticos, el catalizador fue macerado y tamizado hasta un tamaño de partícula entre 0,3 y 0,6 mm.

2.1.2 Sistema de reacción.

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un sistema de reacción equipado principalmente con: un reactor de lecho fijo, una bomba dosificadora de desplazamiento positivo (Eldex laboratorios modelo: PN 1018 AA-100-S) que puede ajustarse micrométricamente, un controlador de flujo másico de gases Marca Brooks TR5850, que asegura el flujo de hidrógeno, un separador líquido-gas a alta presión, un absorbedor de H₂S que usa KOH_(ac) como absorbente y sistemas de control de presión y temperatura. El reactor consiste, en un tubo de acero inoxidable 316SS (Swagelok) de 36 cm de longitud y ½ pulgadas de diámetro, calentado por un horno eléctrico de 33 cm con cuatro zonas de calentamiento controladas independientemente. El lecho catalítico contiene 0.3 g

de catalizador diluido en 2 ml de arena de cuarzo y está ubicado a 26 cm de la entrada de los reactivos para asegurar operación isotérmica. La descripción detallada del sistema de reacción y las pruebas preliminares se puede encontrar en trabajos anteriores del CICAT [32]. En las figuras 4 y 5 se observa el diagrama de flujo del sistema y los detalles del reactor de lecho empacado. Las condiciones de tamaño de partícula del catalizador y velocidad de flujo (30 mL/H de líquido y 15 LN/h de H₂) que aseguran la ausencia de limitaciones difusionales internas y externas, han sido determinadas para este equipo como es mostrado por Giraldo y Centeno [32].

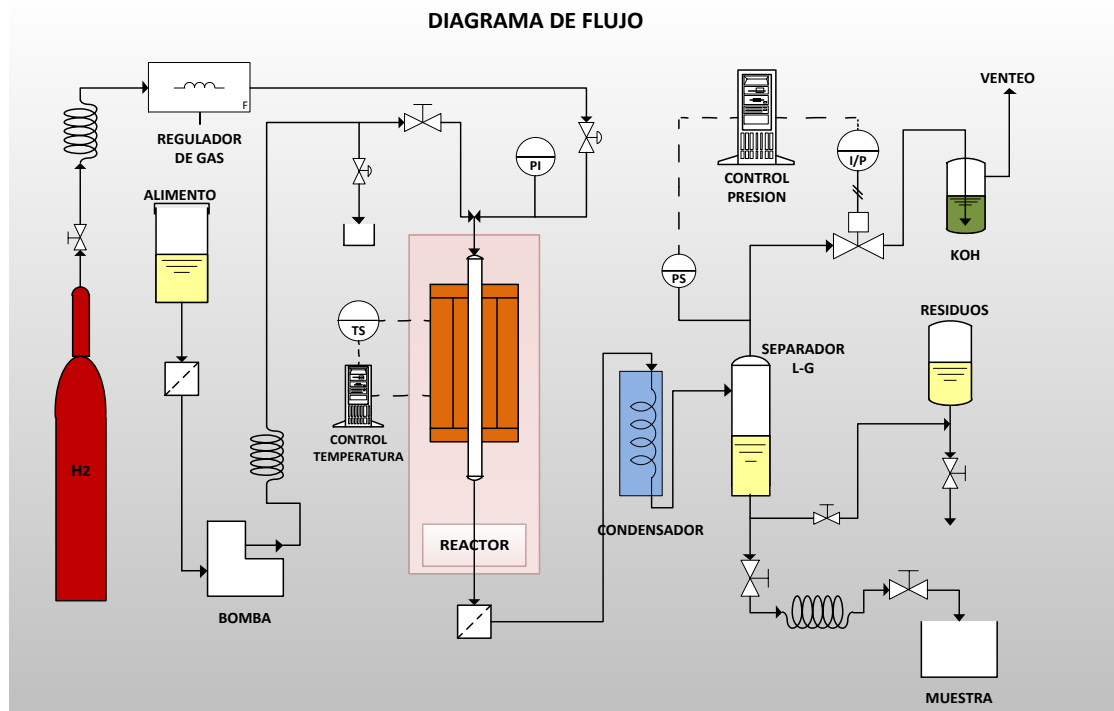


Fig. 4 Esquema del proceso, fuente: Los Autores.

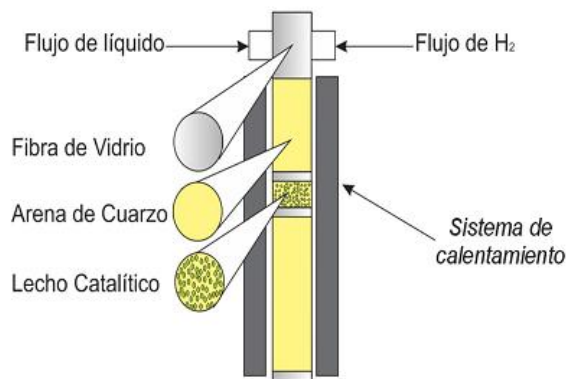


Fig. 5 Esquema del reactor [33]

2.1.3 Secado y activación del catalizador

El catalizador fue secado in situ con un flujo de 100 mL/h de N₂ a una temperatura de 120 °C durante 1h. Después de esto fue activado durante 4h con un flujo de 100 mL/h de una mezcla gaseosa 15% H₂S y 85% H₂ a 400 °C y presión atmosférica. Una vez finalizado el procedimiento de activación, el sistema fue llevado hasta la temperatura de operación bajo la mezcla activante.

2.1.4 Ensayos catalíticos

Con el fin de observar el efecto de dos olefinas, una cíclica y otra lineal, sobre la HDS de DBT se llevaron a cabo cuatro tipos de ensayos:

- HDS de DBT en ausencia de olefinas.
- HDS de DBT en presencia de ciclohexeno.
- HDS de DBT en presencia de 1-dodeceno.
- HDS de DBT en presencia de mezclas de ciclohexeno y 1-dodeceno.

Las reacciones se llevaron a cabo a una presión de 5 MPa y a tres temperaturas: 300, 320 y 340°C. El procedimiento general fue el siguiente: Luego de la activación del catalizador, se establecieron los flujos de líquido y H₂, posteriormente se presurizó el sistema. Una vez alcanzadas las condiciones de

reacción (300°C y 5MPa) se tomaron muestras de los productos cada hora. El estado estable de la reacción fue alcanzado a las 4 h de operación, teniendo como criterio de estabilidad la obtención de tres medidas consecutivas similares en conversión tras el análisis cromatográfico. Una vez alcanzado el estado estable a 300°C se aumentó la temperatura hasta 320°C y se procedió a la toma de muestras de igual manera hasta alcanzar un nuevo estado estacionario. A continuación se aumentó la temperatura hasta 340°C y se procedió de igual forma.

Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo *HP 6890* equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100m×0.25mm×0.5µm); para cada uno de los reactivos y productos de reacción se realizó la calibración con el método de estándar interno [34].

Para los ensayos catalíticos se utilizó Dibenzotiofeno (Merck 98%) como compuesto representativo de los DBTs [19,35], ciclohexeno (Aldrich 99%), como olefina cíclica [10,36], 1-dodeceno (Aldrich 95%) como olefina lineal [36,18], ciclohexano (grado comercial del Instituto Colombiano del Petróleo ICP) como solvente y hexadecano (J.T Backer 99%) como estándar interno para la cromatografía [32]. Las composiciones de las cargas alimentadas en cada uno de los ensayos se presentan en la Tabla 1

Tabla 1 Composiciones de las cargas modelo

CARGA	DBT (% p/p)	Ciclohexeno (% p/p)	1-Dodeceno (% p/p)	Ciclohexano (% p/p)	n-hexadecano (% p/p)
Solo DBT	2.0	--	--	96.0	2.0
DBT + ciclohexeno	2.0	2.0	--	94.0	2.0
	2.0	6.0	--	90.0	2.0
	2.0	10.0	--	86.0	2.0
DBT + dodeceno	2.0	--	2.0	94.0	2.0
	2.0	--	6.0	90.0	2.0
	2.0	--	10.0	86.0	2.0
DBT + ciclohexeno + dodeceno	2.0	1.5	4.5	90.0	2.0
	2.0	3.0	3.0	90.0	2.0
	2.0	4.5	1.5	90.0	2.0

Para las reacciones de HDS de DBT en presencia de diferentes mezclas de olefinas, se realizaron tres ensayos en los cuales se varió la cantidad de ciclohexeno y 1-dodeceno, de modo que la suma de sus concentraciones se mantuviera constante en 6%. A fin de comparar los resultados, se define un contenido relativo de ciclohexeno como:

$$x_{CHX} = \frac{\% \text{ ciclohexeno}}{\% \text{ ciclohexeno} + \% 1 - \text{dodeceno}}$$

En la Tabla 2, se detallan las composiciones de las mezclas y se vuelve a tener en cuenta las reacciones de 6% de 1-dodeceno y 6% de ciclohexeno, por corresponder a los valores 0 y 1 de x_{CHX} respectivamente.

Tabla 2 Composiciones de las cargas modelo de mezclas de olefinas

x_{CHX}	DBT (% p/p)	Ciclohexeno (% p/p)	1-Dodeceno (% p/p)	Ciclohexano (% p/p)	n-hexadecano (% p/p)
0	2.0	--	6.0	90.0	2.0
0.25	2.0	1.5	4.5	90.0	2.0
0.5	2.0	3.0	3.0	90.0	2.0
0.75	2.0	4.5	1.5	90.0	2.0
1	2.0	6.0	--	90.0	2.0

2.2 Expresión de resultados.

Numerosos estudios han demostrado que la compleja cinética de la HDS de DBT sobre catalizadores CoMo y NiMo, puede representarse adecuadamente mediante el uso de un modelo de pseudo-primer orden [37,25,27,38]. La evaluación de la actividad catalítica se expresa mediante el cálculo de la constante cinética de pseudo-primer orden de la desulfuración total (k_{TOT}) de la Ec. 1.

$$r_{DBT} = k_{TOT}[DBT] \quad (1)$$

Donde r_{DBT} representa la velocidad de reacción del DBT y $[DBT]$ la concentración de DBT en moles/litro.

El sistema de reacción antes descrito se modela mediante el balance molar de un reactor de lecho empacado. Del desarrollo del balance molar para el DBT, la constante cinética queda expresada como lo muestra la Ec.2.

$$k_{TOT} = -\frac{Q}{W} \ln(1 - X_{DBT}) \quad (2)$$

Donde Q es el flujo volumétrico de operación establecido previamente en 0.03L/h [32] y W es la cantidad de catalizador, 0.3 g, esta cantidad se determinó en ensayos previos de tal manera que se obtuviera una conversión que permitiera el análisis de los resultados, X_{DBT} es la conversión total del DBT.

Para la reacción de HDS de DBT en ausencia de olefinas se calculó la energía de activación a partir de los valores de las constantes cinéticas mediante la linearización de la ecuación de Arrhenius (Ec. 3 [39]). Este parámetro permite comparar los resultados obtenidos en este estudio con los resultados de otros autores.

$$\ln(k_{TOT}) = \left(\frac{-E_A}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right) + \ln(Ao) \quad (3)$$

Donde E_A es la energía de activación aparente, R es la constante universal de los gases, Ao es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius y T es la temperatura de operación de cada ensayo.

Para observar los efectos de inhibición de las olefinas sobre la HDS de DBT, se define la actividad relativa, k' (Ec. 4), como la relación entre la k_{TOT}^i de la HDS de cualquier reacción, y la constante cinética de la reacción del DBT sin olefinas, k_{TOT}^0 ,

$$k' = \frac{k_{TOT}^i}{k_{TOT}^0} \quad (4)$$

Con el objetivo de observar el comportamiento de las rutas de reacción (HID o DDS) ante las variables estudiadas, (tipo y composición de olefinas y temperatura de reacción) se calculan las constantes cinéticas de cada ruta multiplicando la constante de velocidad total k_{TOT} por la selectividad hacia cada producto como se expresa en las Ec. 5 y 6 respectivamente.

$$k_{HID} = S_{HID} * k_{TOT} \quad (5)$$

$$k_{DDS} = S_{DDS} * k_{TOT} \quad (6)$$

Donde la selectividad hacia la HID (S_{HID}) de DBT se calcula con la Ec.7.

$$S_{HID} = \frac{\text{moles de CHB producidos}}{\text{moles de DBT que reaccionaron}} \quad (7)$$

Y S_{DDS} , la selectividad hacia la DDS de DBT se expresa cómo:

$$S_{DDS} = \frac{\text{moles de BF producidos}}{\text{moles de DBT que reaccionaron}} \quad (8)$$

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

HDS de dibenzotiofeno

En las pruebas de HDS de DBT en ausencia de olefinas se encontró que el DBT fue transformado en CHB y BF, como productos de la HID y la DDS respectivamente, mientras que los posibles intermediarios de la ruta de HID i.e. tetrahydro y hexahidro-dibenzotiofeno, no fueron detectados en este ni en ninguno de los experimentos. En la Fig. 6 se muestran las constantes cinéticas k_{TOT} , k_{HID} y k_{DDS} para el DBT en función de la temperatura. Como se muestra en la figura la transformación del DBT a las condiciones estudiadas, procede principalmente por la vía de la DDS. Se observó un aumento en los valores de las constantes cinéticas con el aumento de la temperatura hasta 330°C. De 330 a 340°C aparentemente no existe aumento en el valor de la constante cinética, esto es porque a partir de 330°C se alcanzan valores en la conversión cercanos al 100% (ver **Anexo 1.**) Aunque es bien sabido que el aumento de la temperatura implica un aumento en la velocidad de reacción, sobre 330°C no es posible medir este cambio en la cinética, porque no es posible medir el cambio en la conversión. En la Fig 7 se presenta la selectividad hacia CHB (S_{HID}) y BF (S_{DDS}) en función de la temperatura. En la figura se observa que la temperatura no tuvo un efecto sobre la selectividad a las condiciones estudiadas, porque como se puede ver, S_{HID} y S_{DDS} se mantienen prácticamente constantes con el aumento de la temperatura. Estas observaciones indican que el aumento en la temperatura influye sobre la capacidad de desulfuración del catalizador independientemente de la ruta.

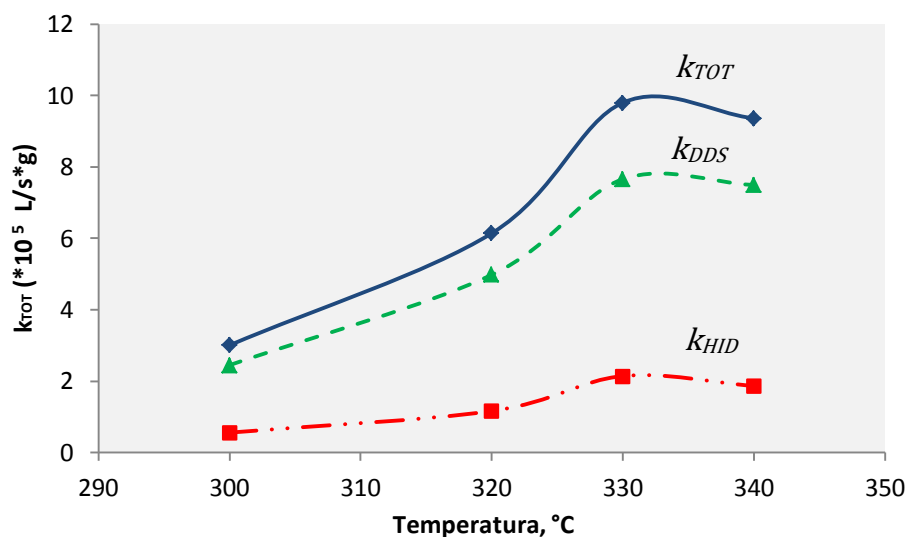


Fig. 6 Constantes cinéticas total y de las rutas de HID y DDS para la transformación del DBT, Condiciones: 50 Mpa, 30 mL/h de líquido, 15 LN/h de H2

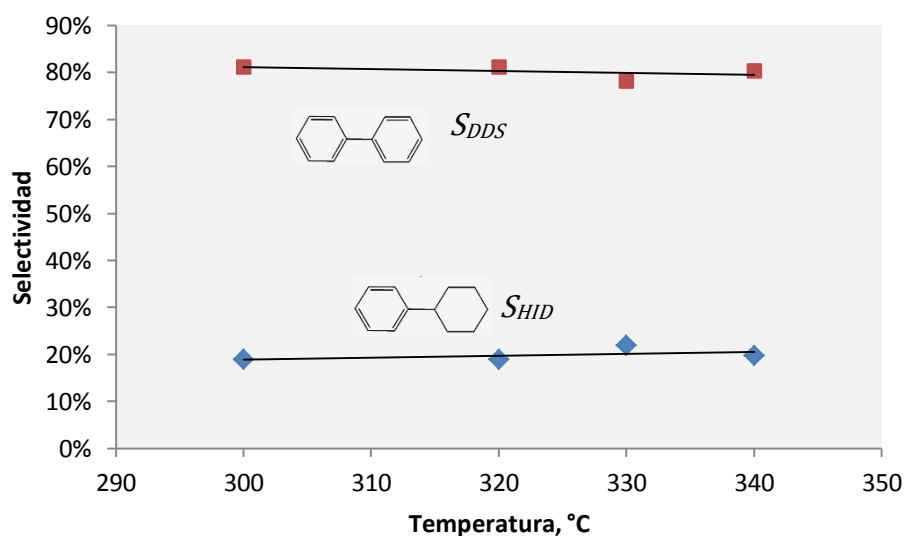


Fig. 7 Efecto de la temperatura sobre la selectividad hacia CHB y BF en la HDS de DBT. Condiciones: 50 MPa, 30 mL/h de líquido, 15 LN/h de H2

Para la evaluación de la energía de activación aparente (E_A) se consideraron los valores de k_{TOT} a 300, 320 y 330°C y no a 340°C porque a partir de 330°C no se puede medir el cambio en la cinética de la reacción a las condiciones estudiadas.

En la Fig 8 se presenta el diagrama de Arrhenius para el DBT. A partir de la pendiente de la gráfica y mediante el uso de la Ec. (3) se encontró el valor de E_A en 108 KJ/mol . Este resultado coincide con los valores reportados por otros autores: 129 KJ/mol [38], 109 KJ/mol [37] y 115 KJ/mol [27].

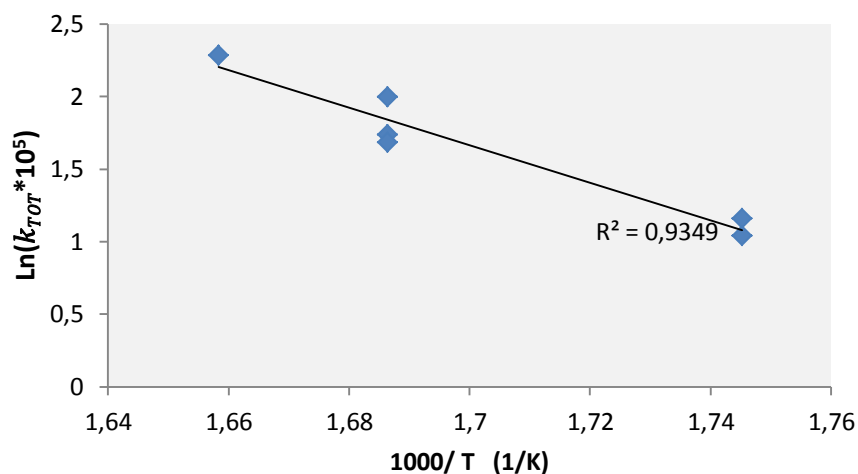


Fig. 8 Diagrama de Arrhenius par la reacción de DBT sin olefinas.

HDS de DBT en presencia de ciclohexeno.

En este tipo de reacción la conversión del DBT procede por las mismas dos vías de desulfuración, produciendo BF y CHB; mientras que el ciclohexeno es hidrogenado hacia ciclohexano y en el análisis cromatográfico no se encontró ningún otro producto diferente al de su hidrogenación. En todas las reacciones la conversión del ciclohexeno estuvo entre el 81 y 100% como se puede ver en el Anexo 2.

En la Fig. 9 se presenta la actividad relativa, k' , en función del contenido de ciclohexeno, en esta figura se puede observar que la adición de ciclohexeno a la carga disminuyó la actividad de desulfuración. Se encontró que la inhibición sobre la HDS de DBT para cualquier concentración de la olefina está entre el 10 y el

16% con respecto a la reacción sin olefinas. El aumento de la temperatura de reacción no mostró ningún efecto sobre el cambio en k' , ya que para cada concentración de ciclohexeno, el efecto de inhibición fue aproximadamente el mismo para las tres temperaturas.

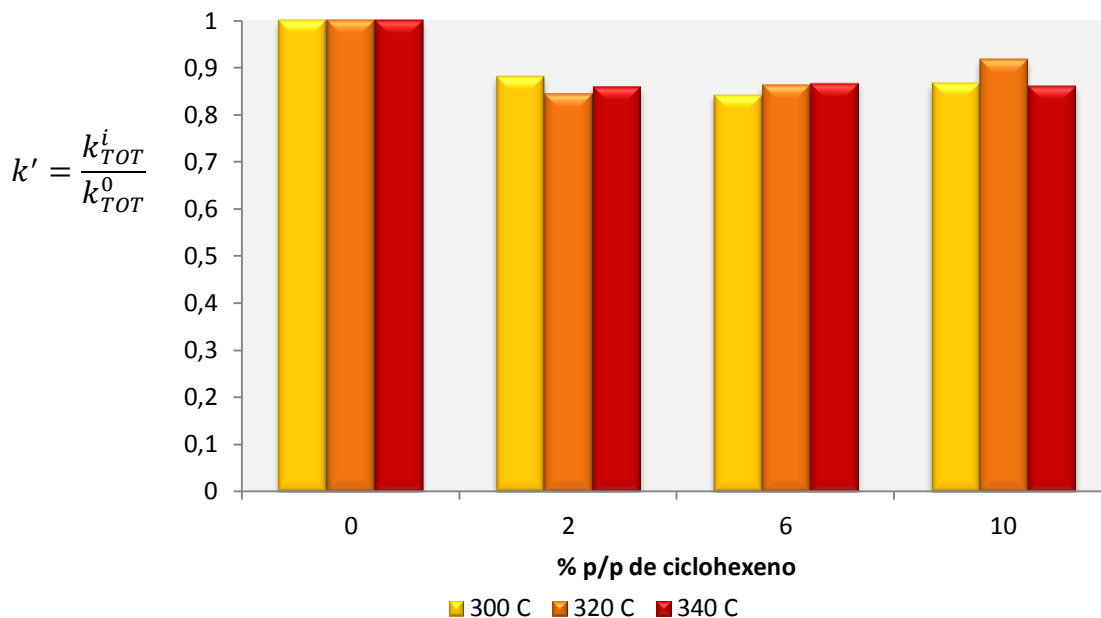


Fig. 9 Actividad relativa de desulfuración en función del contenido de ciclohexeno. Condiciones: P=50MPa, T= 300°C, 320°C y 340°C

Un análisis de cada una de las vías de reacción del DBT mediante la estimación de sus constantes cinéticas (Tabla A2 ver Anexo 2) permite observar que la reacción paralela de hidrogenación de ciclohexeno afecta las dos rutas de transformación del DBT, HID y DDS, lo cual también ha sido observado para el ciclohexeno por M. Vrinat et al. [10]. Este último y otros autores [1, 11, 25,] han observado que ambas rutas de reacción de los DBTs también pueden ser afectadas por la presencia de sustancias aromáticas, nitrogenadas y el H_2S . En la Fig. 10 se presentan las selectividades en función del contenido de ciclohexeno. En la figura se observa que S_{HID} y S_{DDS} no muestran una variación apreciable debido a la concentración de ciclohexeno en la carga. De igual manera no se

puede atribuir un cambio en la selectividad asociado al aumento en la temperatura, porque como se puede observar en la gráfica, para cualquier concentración de ciclohexeno los puntos que representan diferentes temperaturas son similares.

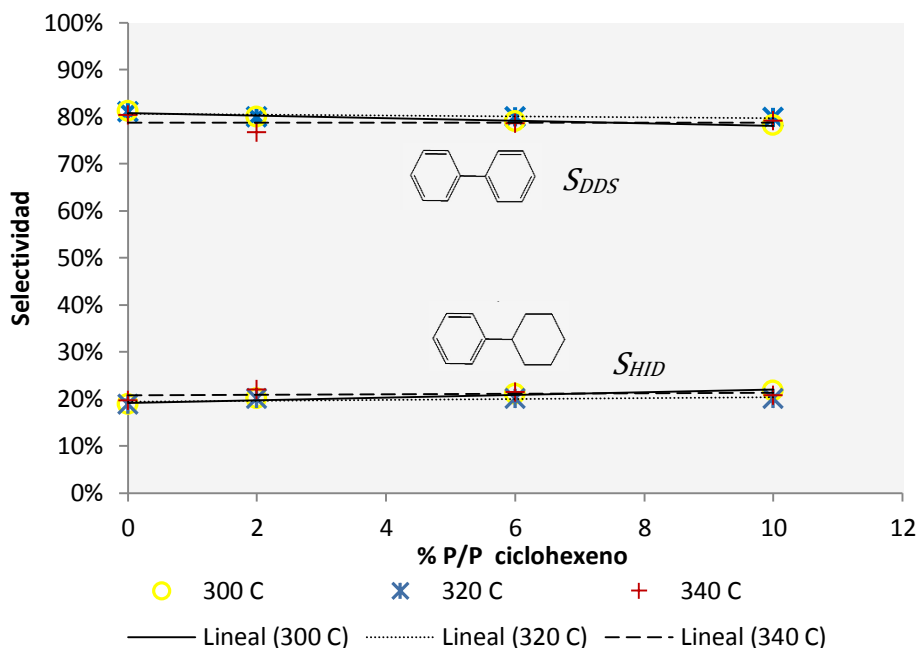


Fig. 10 Efecto de la composición de ciclohexeno sobre la selectividad hacia CHB y BF.
Condiciones: P=50MPa, T= 300°C, 320°C y 340°C

HDS de DBT en presencia de 1-dodeceno.

En este tipo de reacciones, mientras el DBT es transformado en CHB y BF, el dodeceno es hidrogenado a n-dodecano. Ningún otro producto asociado a la transformación de 1-dodeceno fue detectado en el análisis cromatográfico. En la totalidad de los ensayos en los cuales se adiciono 1-dodeceno a la carga, su conversión fue del 100%

En la Fig. 11 se presenta la actividad relativa, k' , en función del contenido de dodeceno. La reacción simultánea de hidrogenación del 1-dodeceno mostró tener un efecto de inhibición sobre la actividad de HDS. La magnitud de este efecto no

puede relacionarse con el aumento en el la concentración de 1-dodeceno mediante una tendencia. En el nivel intermedio de 1-dodeceno (6%) la actividad relativa de HDS difiere con la reacción base alrededor del 5 al 10%, mientras que para los niveles bajo y alto (2 y 10% de 1-dodeceno) la actividad relativa alcanza valores entre 0.7 y 0.9 lo que implica inhibiciones hasta del 30% respecto a la reacción sin olefinas. La falta de una tendencia de la inhibición con la concentración de 1-dodeceno debe asociarse a un posible error experimental en la reacción con 2% de dodeceno. Además cómo se verá en los resultados de 6% de mezclas de olefinas, los resultados son muy similares a 6% de dodeceno. Por otra parte en la Fig. 11. Para 6 y 10% de dodeceno se puede observar que el aumento de la temperatura no introdujo un cambio significativo en el grado de inhibición causado por la hidrogenación del dodeceno.

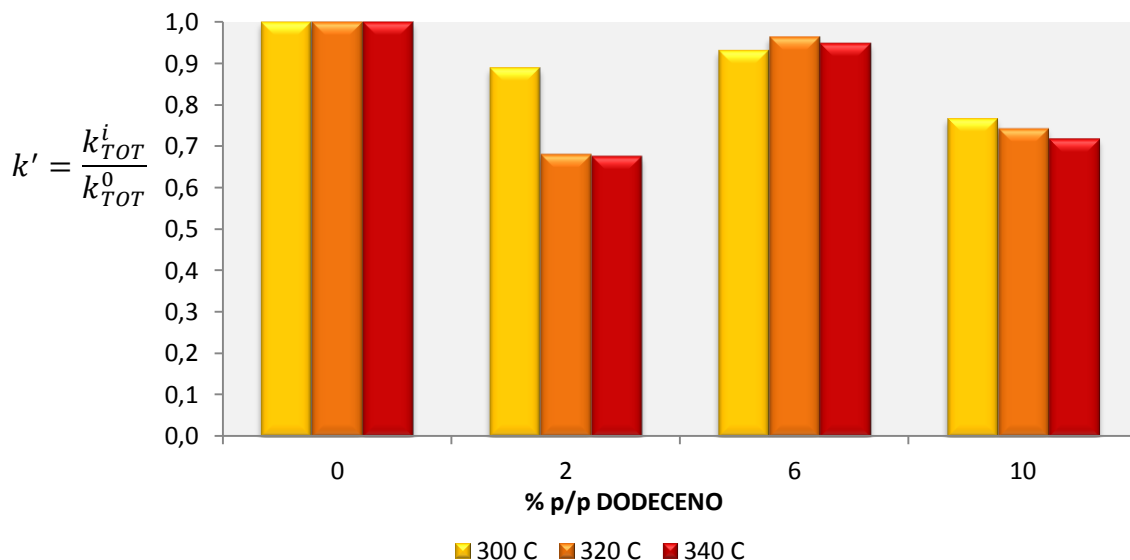


Fig. 11 Actividad relativa como función del contenido de 1-dodeceno. Condiciones: P=50MPa, T= 300°C, 320°C y 340°C

La Fig 12 presenta los resultados de selectividad de las dos rutas de HDS del DBT como función del contenido de 1-dodeceno. En ésta se evidencia, al igual que en

el caso del ciclohexeno, que el aumento de la temperatura no introduce un cambio notable a las selectividades hacia CHB y BF. En cuanto al efecto del contenido de 1-dodeceno sobre la selectividad, se observa que no existe una variación en S_{HID} y S_{DDS} asociado al aumento en la concentración de olefina.

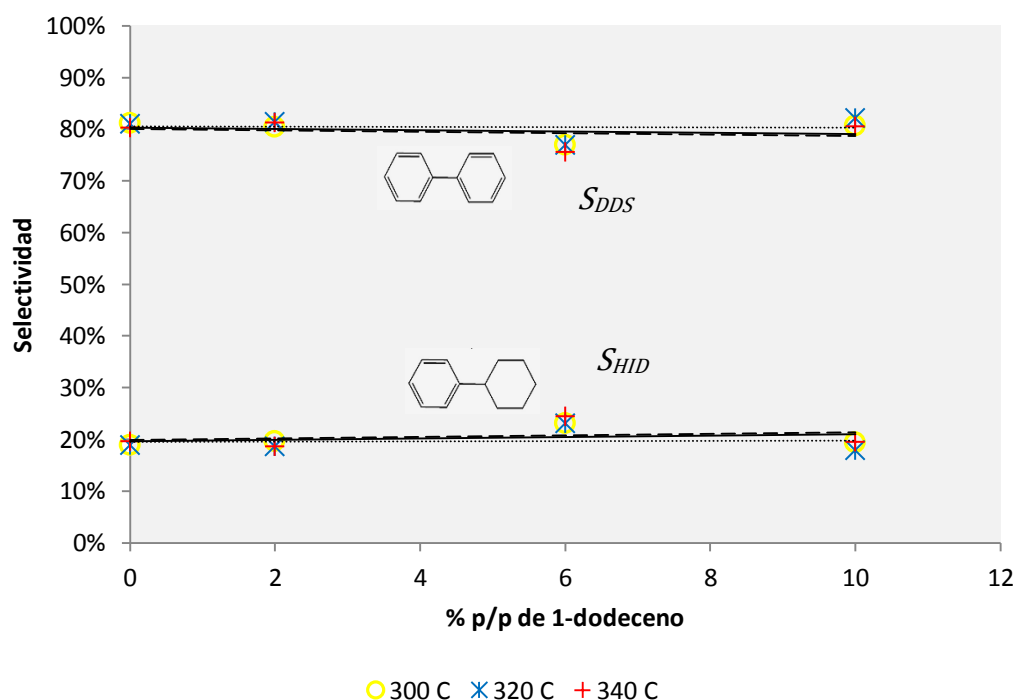


Fig. 12 Efecto de la composición de 1-dodeceno sobre la selectividad hacia CHB y BF.
Condiciones: P=50MPa, T= 300°C, 320°C y 340°C

HDS de DBT en presencia de ciclohexeno y 1-dodeceno.

En la Fig. 13 se presenta la actividad relativa, k' , en función del contenido relativo de ciclohexeno (x_{CHX}). En la gráfica se observa que el ciclohexeno causó un mayor aporte a la disminución de la actividad relativa pues esta disminuye con el aumento de x_{CHX} . Esto puede deberse a que para igual cantidad de masa de ciclohexeno y de 1-dodeceno, el ciclohexeno representa un mayor número de moléculas interactuando con la superficie del catalizador. La Fig. 14 muestra las selectividades de HID y DDS como función del contenido relativo de ciclohexeno. La selectividad hacia CHB y hacia BF no cambia significativamente a medida que el contenido relativo de ciclohexeno aumenta, (ver tabla A3.1, Anexo 3) es decir

que en estos experimentos las selectividades tiene igual distribución sin importar el tipo de olefina.

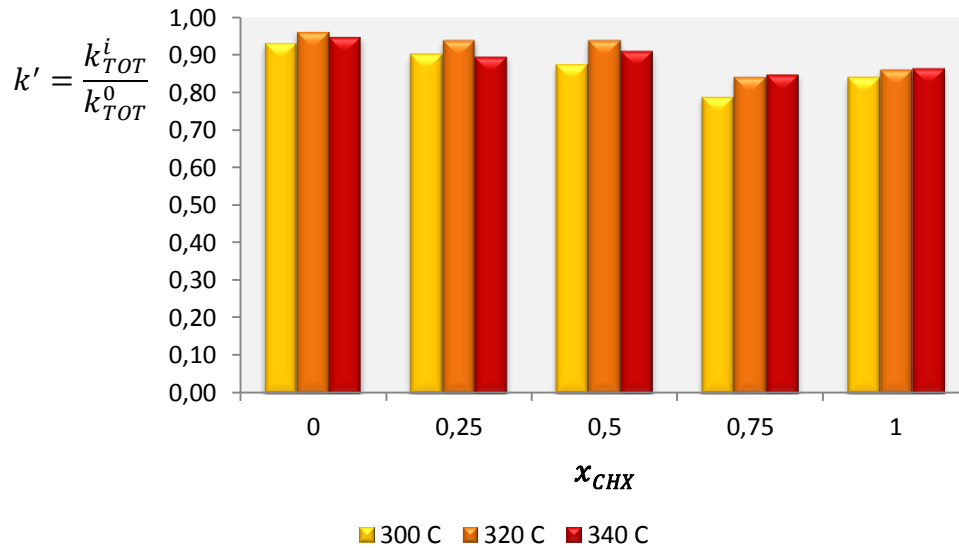


Fig. 13 Actividad relativa de desulfuración en función del contenido relativo de ciclohexeno. Condiciones: Concentración de olefinas=6%, P=50MPa, T= 300°C, 320°C y 340°C

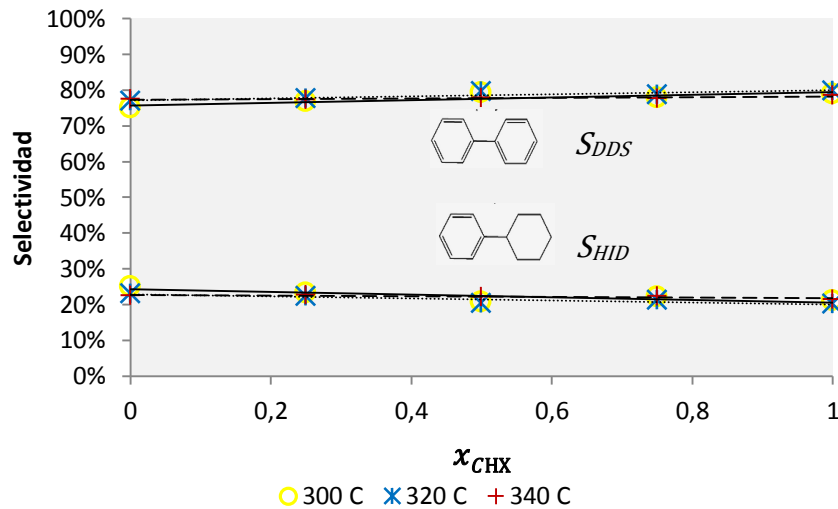


Fig. 14 Efecto de la composición relativa de ciclohexeno sobre la selectividad hacia CHB y BF. Condiciones: Contenido total de olefinas= 6%, P=50MPa, T= 300°C, 320°C y 340°C

4. CONCLUSIONES

La presencia de olefinas en la carga inhibe la actividad de desulfuración del DBT, sin embargo, la magnitud de esta inhibición permanece constante con el aumento en la temperatura, el tipo de olefina y el aumento en su concentración bajo las condiciones estudiadas.

La selectividad hacia HID y DDS de DBT permanece constante con respecto a la temperatura de reacción, la concentración y el tipo de olefina, por lo tanto, la temperatura y el tipo de olefinas afectan en la misma proporción ambas rutas de HDS.

REFERENCIAS

- [1] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana, *Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production*, *Catalysis Today* 153 (2010) 1–68.
- [2] R. G. Leliveld, S. E. Eijsbouts. *How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation*. *Catalysis Today* 130 (2008) 183-189.
- [3] Cifras volumétricas operativas de la Industria Petrolera en Colombia [online]: [consultado el 31 de diciembre de 2011], disponible en internet: <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=101&conID=37737>
- [4] James H. Gary, Glenn E. Handwerk, *Hydrotreating*, en: *Petroleum Refining Technology and Economics*. 4 ed. New York: Marcel Dekker Inc, 2001, p. 175-187
- [5] I. V. Babich, J. A. Moulijn. “*Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*”. *Fuel* 82 (2003) 607–63.
- [6] Zhengliang Liu, Ying Zheng, Weizhi Wang, Qikai Zhang, Lufei Jia. *Simulation of hydrotreating of light cycle oil with a system dynamics model*. *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 209–22.
- [7] G. F. Froment, G.A. Depauw, V. Vanrysselberghe. Kinetics of the catalytic removal of the sulphur components from the Light cycle Oil of a catalytic cracking unit. *Hydrotreatment and Hydrocracking of oil fractions* 83-97.
- [8] Wieland Wachea, Leonid Datsevicha, Andreas Jess, Gerhard Neumann. *Improved deep desulphurization of middle distillates by a two-phase reactor with pre-saturator*. *Fuel* 85 (2006) 1483–1493.

- [9] M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. *Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly Unreactive Aromatic Sulfur Compounds*. *Journal of Catalysis* 193 (2000), 255–263.
- [10] M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez. *New trends in the concept of catalytic sites over sulfided catalysts*. *Catalysis Today* 107(2005)570–577
- [11] M. Egorova, R. Prins. *Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine*. *J. Catal.* 221(2004)11–19.
- [12] F. van Looij, P. van der Laan, W.H. J. Stork, D. J. DiCamillo, J. Swain. *Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel*. *Applied Catalysis A: General* 170 (1998) 1-12
- [13] COLOMBIA. CONGRESO DE LA REPÚBLICA. Ley 1205 (14, Julio, 2008). Por medio de la cual se mejora la calidad de vida a través de la calidad del diesel y se dictan otras disposiciones. *Diario Oficial No. 47.050 de 14 de julio de 2008*
- [14] M. Badawi, L. Vivier, D. Duprez. *Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 320 (2010) 34–39
- [15] J. Hancsók, Z. Szoboszlai, T. Kasza, A. Holló, A. Thernesz, D. Kalló. *Selective desulfurization and denitrogenation of hydrocarbon mixtures rich in olefins*. *Catalysis Today*, 176 (2011) 177-181
- [16] M. Tob, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura. *Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst*. *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 542-547.
- [17] Light Cycle Oil (LCO) material safety data sheet, Houston Refining-Liondellbasell company [online]: [consultado el 3 de febrero de 2011], disponible en internet: http://www.lyondellbasell.com/techlit/techlit/refining/REV-AP2050_LIGHT_CYCLE_OIL_LCO.pdf

- [18] C. Schmitz, L. Datsevitch, A. Jess. *Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator*. Chemical Engineering Science. 59 (2004) 2821-2829
- [19] Shyamal K. Bej, Samir K. Maity, Uday T. Turaga. *Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies*. Energy & Fuel 18 (2004) 1225-1237.
- [20] Xiaoliang Ma., Kinya Sakanishi, Isao Mochida. *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel*. Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994), 218-222.
- [21] H. Wang, R. Prins. *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃*. Journal of Catalysis. 264 (2009) 31-43.
- [22] M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick and B. C. Gates; *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The reaction network*; AIChE J. 24 (1978) p. 1015.
- [23] Portafolio de productos Haldor Topsøe [online][consultada en enero de 2012.] disponible en internet: <http://www.topsoe.com/products/CatalystPortfolio.aspx>
- [24] Portafolio de catalizadores Axens [online] [consultada en enero de 2012.] disponible en internet: <http://www.axens.net/our-offer/by-products/catalysts-and-adsorbents/catalysts.html>
- [25] Marina Egorova, Roel Prins. *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalyst*. Journal of Catalysis 225 (2004) 417-427.
- [26] J. Kibsgaard, A. Tuxen, K. G. Knudsen, M. Brorson, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts*, Journal of Catalysis 272 (2010) 195–203.

- [27] Tao Song, Zisheng Zhang, Jinwen Chen, Zbigniew Ring ,Hong Yang, Ying Zheng. Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene over NiMo/ Al₂O₃ catalyst. *Energy & Fuel* (2006) 2344-2349.
- [28] M. Bremaud, L. Vivier , G. Perot, V. Harle, C. Bouchy. *Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts Promotion effect on the activity and on the involvement of H₂S in the reaction.* *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 44–50.
- [29] Hatanaka S., M. Yamada, O. Sadakane, *Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 1. Inhibiting Effects of Olefins on HDS of Alkyl(benzo)thiophenes Contained in Catalytic Cracked Gasoline*, *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1997) 1519-1523.
- [30] Hatanaka S., M. Yamada, O. Sadakane, *Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site*, *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1997) 5110-5117.
- [31] M. Badawi , L. Vivier , G. Pérot , D. Duprez. *Promoting effect of cobalt and nickel on the activity of hydrotreating catalysts in hydrogenation and isomerization of olefins.* *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 293 (2008) 53–58
- [32] Giraldo D. Sonia A. y Centeno H. Aristóbulo. *Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de fracciones pesadas de crudos Colombianos. Primera etapa: catalizadores para el hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación (HID)*, Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Julio de 2010, informe final proyecto COLCIENCIAS 1102-08-271-94.

- [33] E. Becerra, C. Coronado, *estudio de la inhibición por la presencia de aromáticos sobre la reacción de hidrodeshulfuración de una carga simulada de Diésel*, trabajo de grado Ingeniero químico, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, 2010. 21p.
- [34] Skoog D, Holler F, Nieman T, “Principios de análisis instrumental” 5a ed. Madrid-España.: McGraw-Hill, 2001. 754p.
- [35] V.G. Baldovino , S. Giraldo, A. Centeno. *The functionalities of Pt-Mo catalyst in hydrotreatment reactions*. Fuel 89 (2010) 1012 – 1018
- [36] Roberto C. Santanaa, Phuong T. Doa, Malee Santikunaporna, Walter E. Alvarezb, Joshua D. Taylorc, Edward L. Sughrueb, Daniel E. Resasco, *Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels*. Fuel 85 (2006) 643–656.
- [37] Toshiaki Kabe, Yasuo Aoyama, Danhong Wang, Qin Zhang. *Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6 Dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalyst*. Applied Catalysis A: General 209 (2001) 237-247
- [38] Leonidas E. Kallinikos, Andreas Jess, Nikos G. Papayannakos. *Kinetic study and H₂S effect on refractory DBTs desulfurization in heavy gasoil*. Journal of Catalysis 269 (2010) 169-178.
- [39] Octave Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3ª ed., México.: Limusa Wiley, 2004.
- [40] R. Shafi, G. J. Hutchings. *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*, Catalysis Today 59 (2000) 423–442.

**ANEXO 1: RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE HDS DE DBT EN
AUSENCIA DE OLEFINAS**

Tabla A1. Conversión, rendimientos, selectividades y constantes cinéticas para las reacciones de HDS de DBT en ausencia de oléfinas

T °C	X _{DBT}	Y _{CHB} *	Y _{BF} **	S _{HID}	S _{DDS}	k _{TOTAL} ×10 ⁵	k _{HID} ×10 ⁵	k _{DDS} ×10 ⁵
300	0,68	0,10	0,59	0,14	0,86	3,19	0,45	2,74
320	0,87	0,12	0,75	0,14	0,86	5,67	0,80	4,86
340	0,96	0,14	0,82	0,15	0,85	8,85	1,32	7,53
320	0,93	0,18	0,75	0,20	0,80	7,37	1,46	5,91
330	0,97	0,21	0,76	0,22	0,78	9,80	2,14	7,66
300	0,64	0,15	0,49	0,24	0,76	2,82	0,67	2,16
320	0,86	0,20	0,66	0,23	0,77	5,39	1,23	4,16
340	0,97	0,24	0,73	0,24	0,76	9,87	2,41	7,46

* Rendimiento hacia CHB = $Y_{CHB} = \frac{\text{moles de CHB producidas}}{\text{moles de DBT alimentadas}}$

** Rendimiento hacia BF = $Y_{BF} = \frac{\text{moles de BF producidas}}{\text{moles de DBT alimentadas}}$

**ANEXO 2: RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE HDS DE DBT EN
PRESENCIA DE CICLOHEXENO**

Tabla A2 Constantes de reacción de pseudo-primer orden, para las reacciones de DBT en presencia de ciclohexeno y conversiones de ciclohexeno

T °C	$k \left(\frac{L}{s \cdot g_{cat}} \right)$	REACCIÓN SIN OLEFINAS	2 % CICLOHEXENO	6 % CICLOHEXENO	10 % CICLOHEXENO
300	k_{TOT}	2,82	2,48	2,37	2,44
	k_{DDS}	2,15	1,98	1,87	1,91
	k_{HID}	0,67	0,50	0,50	0,53
	$X_{ciclohexeno}$	--	81,66%	83,01%	86,58%
320	k_{TOT}	5,38	4,55	4,64	4,94
	k_{DDS}	4,16	3,52	3,71	3,94
	k_{HID}	1,23	1,03	0,93	1,00
	$X_{ciclohexeno}$	--	86,35%	91,40%	93,78%
340	k_{TOT}	9,86	8,47	8,53	8,48
	k_{DDS}	7,45	6,50	6,71	6,72
	k_{HID}	2,40	1,97	1,82	1,77
	$X_{ciclohexeno}$	--	100,00%	94,60%	96,39%

**ANEXO 3: RESULTADOS DE LAS REACCIONES DE HDS DE DBT EN
PRESENCIA DE MEZCLAS DE CICLOHEXENOY DODECENO**

Tabla A3.1. Selectividades hacia CHB y BF en la HDS de DBT en presencia de mezclas de olefinas

x_{CHX}	S_{HID} % 300 °C	S_{DDS} % 300 °C	S_{HID} % 320 °C	S_{DDS} % 320 °C	S_{HID} % 340 °C	S_{DDS} % 340 °C
0	24,98%	75,02%	23,12%	76,88%	22,44%	77,56%
0.25	23,30%	76,70%	22,27%	77,73%	22,75%	77,25%
0.5	20,70%	79,30%	20,37%	79,63%	22,05%	77,95%
0.75	22,05%	77,95%	21,18%	78,82%	22,34%	77,66%
1	21,00%	79,00%	20,10%	79,90%	21,39%	78,61%