

¿Puede el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promover las reacciones de hidrotratamiento?

Nicolás Andrés Vega Franco y Cristian Mauricio Ardila Vera

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Dr. en Ingeniería Química

Codirector

Fernando Martínez Ortega

Dr. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2022

**Dedicatoria**

*Principalmente a mis padres, Nidia Franco y Juan Vega, por su amor incondicional, por todas las enseñanzas y valores inculcados desde temprana edad. Me siento agradecido de tenerlos como padres y amigos.*

*A mi prima-hermana Cami, que la adoro con el alma y ha sido una persona incondicional a lo largo de mi vida, gracias, por tanto.*

*A mis hermanos y familiares que han estado en todo este proceso y nunca han dejado de apoyarme, ayudarme y guiarme.*

*A mis amigos y hermanos de otra madre: Anderson, Brayan, Cristian, Edwin y Mafe. Sin ellos no hubiese apreciado la vida universitaria y mi vida misma de la forma en la que lo hago ahorita.*

*A Maria F, por toda la ayuda y amor que me brindó durante toda esta etapa universitaria, siempre estarán en mí todos los momentos vividos y siempre estaré ahí.*

*A cada profesor que tuve la oportunidad de encontrarme en el camino y aprender de ellos, gracias a todas las enseñanzas soy quien soy y me llena de satisfacción.*

*A la vida misma por permitirme vivirla, por permitirme aprender y conocer temas que solía ignorar, por todo aquello que aún no conozco y estoy por conocer, por dejarme disfrutar de todas las personas antes mencionadas, en esta fracción de tiempo apreciada como vida.*

***Nicolas Andres Vega Franco***

### Dedicatoria

*A Dios por darme la oportunidad de estudiar esta maravillosa carrera universitaria y permitirme experimentar y aprender acerca del mundo de la ciencia y la investigación*

*A mis padres, Ana y Mario, que siempre me apoyaron desde el primer momento y fueron mi soporte para poder continuar con la cabeza en alto a pesar de las caídas, además de que fueron quienes me financiaron el estudio durante todos estos años.*

*A mi hermano Mario Alexander porque siempre fue un modelo a seguir, y una fuente de inspiración.*

***Cristian Mauricio Ardila Vera***

### **Agradecimientos**

Manifestamos nuestros más sinceros agradecimientos al Doctor Mauricio Morales Valencia, a Omar Jahir Vargas Montañez y Rodrigo Valderrama por su colaboración, orientación y consejos a lo largo del proyecto.

Al profesor Víctor Baldovino por su confianza, dirección, asesoría y por permitirnos pertenecer al proyecto, acciones que fueron determinantes para la realización del presente trabajo de investigación.

Al profesor Fernando Martínez por su codirección, guía y amplia enseñanza en el ámbito científico.

A todos los docentes de la Universidad Industrial de Santander (UIS) que hasta el momento nos aportaron su grano de arena, para formarnos como impecables profesionales e hicieron de nosotros unas mejores personas.

A la Agencia Nacional de Hidrocarburos y MINCIENCIAS por promover la investigación con el apoyo económico en el marco del proyecto 110284769842 del cual hace parte esta investigación

A cada uno de nuestros compañeros del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), por su colaboración y amabilidad.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
1. Planteamiento del problema .....	13
2. Marco conceptual .....	15
3. Estado del arte .....	20
3.1 Reactividad de las olefinas .....	20
3.2 Efecto promotor sobre la HDS .....	21
4. Objetivos .....	24
4.1 Objetivo general .....	24
4.2 Objetivos específicos .....	24
5. Metodología .....	24
5.1 Diseño experimental .....	24
6. Resultados y discusión .....	28
6.1 Análisis de la conversión de dibenzotiofeno .....	29
6.2 Análisis de la selectividad de la reacción .....	35
6.3 Análisis de la reactividad de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno .....	38
6.4 Discusión de resultados .....	39
7. Conclusiones .....	44
Referencias Bibliográficas .....	45
Apéndices .....	50

### Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Condiciones de temperatura de reacción y concentraciones en %p/p de cada compuesto.....	28
Tabla 2. Conversiones, factores de impacto, rendimientos y selectividades de la reacción de hidrodesulfuración. ....	29
Tabla 3. Resultados ANOVA para el factor de impacto con los efectos significativos.....	32

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Esquema de la reacción de hidrodesulfuración del DBT .....	18
Figura 2. Esquema de la reacción de hidrogenación-deshidrogenación del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.....	23
Figura 3. Diseño central compuesto centrado en las caras .....	25
Figura 4. Gráficas de efectos principales para evaluar los efectos del factor de impacto: a) concentración de DBT [p/p], b) concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno [p/p] y c) temperatura [°C].....	31
Figura 5. Factores de impacto predichos vs Factores de impacto observados. ....	33
Figura 6. Superficie de respuesta: a) concentración de DBT, temperatura y concentración de diolefina en nivel bajo; b) concentración de DBT, temperatura y concentración de diolefina en nivel medio; c) concentración de DBT, temperatura y concentración de diolefina en nivel alto..	34
Figura 7. Efecto de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno .....	36
Figura 8. Efecto de la concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno .....	37
Figura 9. Efecto de la temperatura de reacción sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.....	38

Figura 10. Porcentaje de conversión de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno vs efectos principales sobre la reacción de hidrodesulfuración: a) Concentración de DBT, b) Concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno en el alimento, c) Temperatura. ....39

Figura 11. Ilustración de absorción de dibenzotiofeno en las dos rutas de hidrodesulfuración. ...41

**Lista de Apéndices**

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Tablas y Figuras .....	50

### Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Significado
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DIO	Diolefina
HDS	Hidrodesulfuración
HHDBT	Hexahidroxidibenzotiofeno
HID	Hidrogenación
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno

---

## Resumen

**Título:** ¿Puede el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promover las reacciones de hidrotratamiento?\*

**Autores:** Nicolás Andrés Vega Franco, Cristian Mauricio Ardila Vera \*\*

**Palabras clave:** Hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, hidrogenación, desulfuración directa, promoción, inhibición.

### Descripción:

Actualmente, la industria del petróleo está cada vez más comprometida con el reto de mejorar los cortes del crudo para cumplir con reglamentaciones internacionales, lo que ha llevado a realizar extensas investigaciones sobre los distintos factores que afectan los procesos de limpieza en combustibles. De esta forma, la hidrodesulfuración, proceso de remoción de compuestos azufrados en compuestos refractarios, ha sido muy importante para mitigar el impacto ambiental y a la salud humana. En el presente trabajo de investigación, se analizó la influencia de una diolefina (2,5-dimetil-2,4-hexadieno) sobre la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno utilizando un catalizador comercial de Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Procatalyse*) diluido en arena de cuarzo. Primeramente, se evaluó los efectos de la temperatura y la composición del alimento mediante mecanismos estadísticos para luego modelar este efecto sobre una superficie de respuesta, con el fin de encontrar las condiciones óptimas a las que se podría efectuar el proceso. Los experimentos se realizaron variando la temperatura entre los 260°C y 300°C, las concentraciones de dibenzotiofeno entre 1-3.7 [%p/p] y las concentraciones de la diolefina entre 0.12-0.44 [%p/p]. Los resultados ostentan que la presencia de la diolefina, promovió la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Dicha promoción se efectuó bajo las dos rutas de desulfuración, sin embargo, se inclinó más por la desulfuración directa. El mayor efecto de promoción se obtuvo a concentraciones altas de dibenzotiofeno y bajas temperaturas de reacción.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ciencias Escuela de Química Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano Dr. en Ingeniería Química Codirector Fernando Martínez Ortega Ingeniero de Software

### Abstract

**Title:** Can 2,5-dimetil-2,4-dihexene promote hydrotreating reactions?\*

**Authors:** Nicolás Andrés Vega Franco, Cristian Mauricio Ardila Vera \*\*

**Key Words:** Hydrodesulfurization, dibenzothiophene, 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene, hydrogenation, direct desulfurization, promotion, inhibition.

#### Description:

Currently, the oil industry is increasingly engaged in the challenge of improving crude oil cuts to fulfill international regulations, which has led to extensive research on the different factors that affect the cleaning processes in fuels, in this way, hydrodesulfurization, a process of removal of sulfur compounds in refractory compounds, has been very important to mitigate the environmental and human health impact. In the present research work, the influence of a diolefin (2,5-dimethyl-2,4-hexadiene) on the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene was analyzed using a commercial Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (Procatalyse) diluted in quartz sand. First, the effect of temperature and feed composition was evaluated using statistical mechanisms and then this effect was modeled on a response surface to find the optimum conditions at which the process is carried out. Experiments were conducted by varying temperature conditions between 260°C and 300°C, dibenzothiophene concentrations were between 1-3.7 [% w/w] and diolefin concentrations between 0.12-0.44 [% w/w]. The results show that the presence of diolefin promoted the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene. This promotion was carried out under both desulfurization routes, however, it was more inclined to direct desulfurization. The greatest promotion effect was obtained at high dibenzothiophene concentrations and low reaction temperatures.

---

\* Project of grade

\*\* Facultad de Ciencias Escuela de Química Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano Dr. en Ingeniería Química Codirector Fernando Martínez Ortega Ingeniero de Software

## **1. Planteamiento del problema**

El diésel es probablemente uno de los combustibles de mayor importancia en la industria, usado en medios de transporte y maquinaria, los motores de diésel son un 25-40% más eficientes que los motores de gasolina (Stanislaus *et al.*, 2010). Sin embargo, las emisiones de gases tipo SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>, generadas durante la combustión del diésel, son altamente perjudiciales para la salud y el medio ambiente (Stanislaus *et al.*, 2010, Zhang *et al.*, 2009). También, el azufre es una de las principales causas del hollín en el diésel. El hollín es el causante del color negro de los gases de escape y, en países como el nuestro, uno de los principales contribuyentes a la contaminación atmosférica. En muchos países del mundo, se han introducido reglamentos ambientales rigurosos para reducir el contenido de azufre del combustible diésel a valores entre 10 y 15 ppm y a éste se le llama diésel de nivel ultra bajo en azufre (ULSD). Este último ha generado un enorme interés en la comunidad científica de todo el mundo, ya que es una muy buena alternativa para reducir las emisiones de material particulado y mejorar la calidad del aire (Phirun *et al.*, 2005, Sydbom *et al.*, 2001). En Colombia, la Ley 1712 del 2014 estipula que, a partir del 1° de enero de 2023, el contenido de azufre en el diésel deberá ser entre 10 y 15 ppm, y, para el 1° de diciembre del 2025, no deberá superar los 10 ppm (Ley 1712., 2014). La hidrodesulfuración (HDS) catalítica es el proceso químico primordial en la refinería para la remoción de azufre (Stanislaus *et al.*, 2010). En esta, los hidrocarburos se mezclan con hidrógeno en presencia de un catalizador bajo las condiciones adecuadas de presión y temperatura. El resultado es el rompimiento de los enlaces azufre-carbono de las estructuras aromáticas azufradas del diésel, y la obtención de hidrocarburos y H<sub>2</sub>S. Entre las estructuras azufradas presentes en el diésel, el dibenzotiofeno (DBT), sirve como

estándar representativo para la investigación, ya que tiene el menor efecto estérico en comparación a azufrados alquil substituidos como el 4,6-DMDBT; su estructura consta de dos anillos de benceno fusionados a un anillo central de tiofeno. (Barbosa *et al.*, 2014)

El uso de moléculas donadoras de hidrógeno se ha implementado en los últimos años en la industria petrolera para los procesos de hidrotratamiento. Los donantes de hidrógeno deben ser capaces de liberar hidrógeno en estado activado al medio de reacción a la temperatura y presión empleadas. Para asegurar el funcionamiento del donante de hidrógeno de manera cíclica, la reacción de hidrogenación-deshidrogenación debe ser casi reversible, es decir, debe utilizarse a una temperatura en la que se establezca la coexistencia de cantidades cuantitativas de reactivos y productos. Para una reacción dada, la reversibilidad se sitúa a una temperatura en la que la constante de equilibrio es aproximadamente 1, lo que implica que el logaritmo natural de la constante de equilibrio debe estar alrededor de cero. (Alemán-Vásquez *et al.*, 2016, Hart *et al.*, 2015)

En estudios realizados por el Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) de la Universidad Industrial de Santander, se encontró que una molécula como el indol, capaz de donar hidrógeno, promueve la reacción de hidrodeshidrosulfuración del dibenzotiofeno (Elder y Santiago, 2019). En este trabajo de investigación, se plantea como hipótesis que las reacciones de hidrodeshidrosulfuración pueden ser promovidas debido al equilibrio de hidrogenación-deshidrogenación de hidrocarburos insaturados, que compiten por los sitios activos del catalizador y que generan especies de hidrógeno activado sobre la superficie del catalizador. En este sentido, se plantea corroborar esta hipótesis mediante la realización de pruebas catalíticas de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno en presencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.

En particular, el trabajo de investigación buscó responder la pregunta: ¿Puede el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promover la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno? Y, si la promueve, ¿qué productos de reacción se ven favorecidos por el efecto promotor? Para esto, se evaluó la reactividad de dibenzotiofeno en presencia de la olefina bajo distintas condiciones de reacción: temperaturas entre 260 °C y 300 °C, concentraciones de reactivos: 2,5-dimetil-2,4-hexadieno entre 0,13 y 0,47 %p/p y DBT entre 1 y 3,7 %p/p. Se usó un catalizador comercial  $Ni-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$  (Procatalyse) disponible en el CICAT-UIS. Los experimentos se diseñaron estadísticamente para estudiar el efecto del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno y desarrollar un modelo de superficie de respuesta que describa los resultados obtenidos. Posteriormente, se optimizaron las condiciones de reacción en función de la promoción de la reacción de hidrodesulfuración.

## **2. Marco conceptual**

Los combustibles diésel contienen una compleja mezcla de hidrocarburos con distintos pesos moleculares y puntos de ebullición, están compuestos principalmente de parafinas y aromáticos junto con pequeñas proporciones de compuestos orgánicos nitrogenados y azufrados (Babich *et al.*, 2003, Macaud *et al.*, 2000). El azufre presente en el diésel es una gran fuente de la contaminación atmosférica (Phirun *et al.*, 2005). Durante la combustión de los motores diésel, los compuestos azufrados se queman para formar óxidos  $SO_x$  y partículas de sulfato, mientras que los compuestos nitrogenados son oxidados a óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) (Sydbom *et al.*, 2001). Las emisiones de escape contienen  $SO_x$ ,  $NO_x$ , CO,  $CO_2$ , material particulado e hidrocarburos no

quemados (HC). El material particulado emitido por un motor diésel es un potente agente cancerígeno y consiste en tres componentes primarios: un núcleo carbonoso, una fracción orgánica soluble (SOF) y una mezcla de SO<sub>x</sub> y agua. (Zhang *et al.*, 2009, Phirun *et al.*, 2005, Sydbom *et al.*, 2001, Shah *et al.*, 2004)

El hidrotratamiento catalítico es uno de los procesos de hidrogenación con mayor relevancia en la industria de la refinación, desde el punto de vista operativo y económico. Se utiliza para eliminar más del 90% de los contaminantes de las fracciones del crudo (Van Looij *et al.*, 1998). Mediante el uso de catalizadores y altas presiones parciales de hidrógeno, durante el proceso tienen lugar diferentes reacciones simultáneas: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesaromatización (HDA) e hidrogenación de olefinas. En el reactor se emplean catalizadores soportados que constan de dos componentes: el soporte y la fase activa. Los catalizadores comerciales usan normalmente como soporte gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y como fase activa sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) promovido con níquel o cobalto (James *et al.*, 2001). En la HDS la materia prima se purga y se mezcla con hidrógeno, se precalienta en un horno a 260-430°C y luego se lleva a una presión de hasta 2.1M Pa a través de un reactor catalítico de lecho fijo. En el reactor, los compuestos de azufre y nitrógeno de la materia prima se convierten en H<sub>2</sub>S y NH<sub>3</sub>. Los productos de la reacción salen del reactor luego de enfriarse a baja temperatura y entran en un separador de líquido/gas. El gas rico en hidrógeno de la separación a alta presión se recicla para combinarlo con el alimento, y la corriente de gas a baja presión rica en H<sub>2</sub>S se envía a una unidad de tratamiento de gas donde se elimina el H<sub>2</sub>S. El gas limpio es entonces adecuado como combustible para los hornos de las refinerías. Para alcanzar una desulfuración ultra profunda de los combustibles diésel, es crucial comprender los tipos de compuestos de azufre presentes en los mismos, su reactividad, las vías de

reacción, la cinética y el mecanismo de HDS profundo y los factores que influyen en la reactividad, incluidos los efectos de inhibición (Stanislaus *et al.*, 2010).

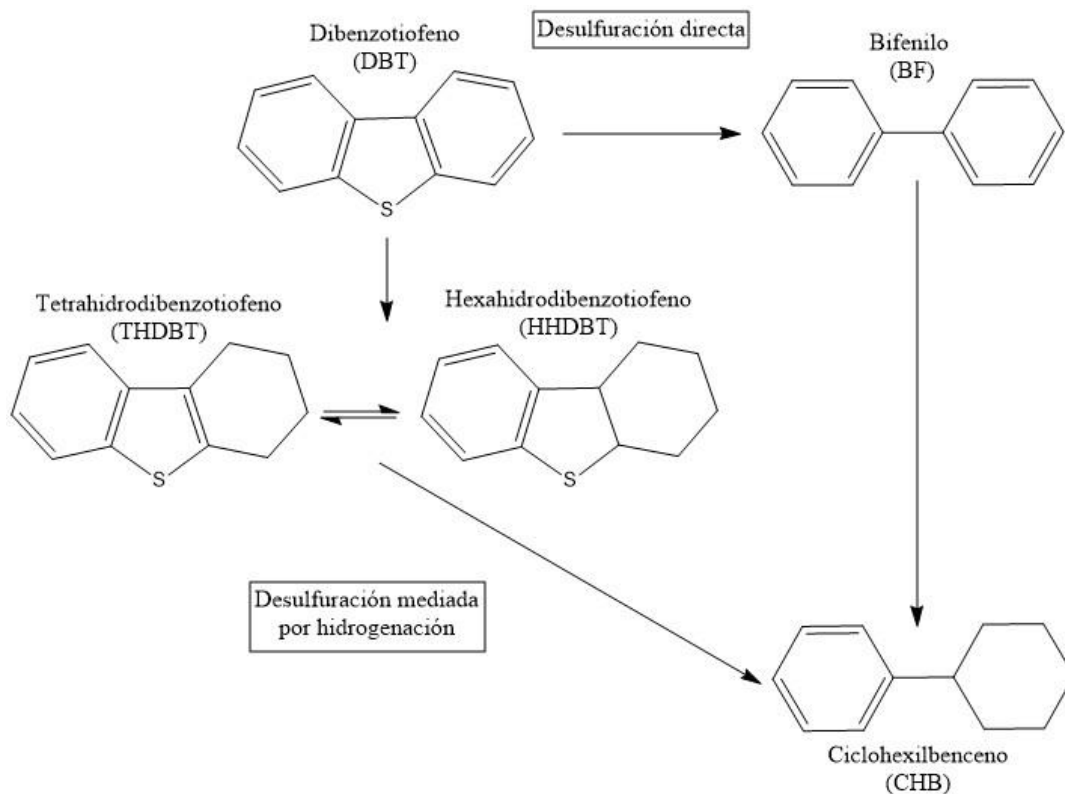
Los estudios demuestran que los compuestos azufrados se clasifican en: alifáticos, tales como los mercaptanos, los sulfuros y disulfuros; y tiofenos como el benzotiofeno y dibenzotiofenos (DBT). Los primeros se encuentran en las fracciones más ligeras del crudo, mientras que los últimos son compuestos de crudos mucho más pesados. En la producción de diésel, una de las moléculas más estudiadas y más difícil de desulfurar es el dibenzotiofeno, el cual, tradicionalmente, se considera que reacciona a través de dos rutas: la desulfuración directa (DDS), en la que el producto desulfurado resultante es el bifenilo; y la desulfuración mediada por hidrogenación (HID), en la que ocurre una hidrogenación preliminar de la molécula y se obtienen intermediarios no desulfurados como el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), a los cuales se les elimina el átomo de azufre posteriormente para obtener ciclohexilbenceno, como se puede observar en la figura 1 (Morales-Valencia *et al.*, 2018).

La influencia de los compuestos nitrogenados, aromáticos y H<sub>2</sub>S sobre la reacción de HDS de compuestos azufrados en el diésel ha sido ampliamente evaluada. Sin embargo, la información acerca de los efectos que posee la presencia de olefinas en la carga de alimentación es escasa y confusa. En la gasolina, el contenido de olefinas está asociado con la calidad del producto final; las naftas de craqueo, pirolisis y coquización tienen altos contenidos de olefinas, por lo cual su influencia en el HDT de nafta ha sido ampliamente estudiada. En el diésel, ocurre lo contrario, el contenido de compuestos olefínicos es de menor relevancia para su calidad, comparado con otros compuestos presentes en éste. 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 aceite liviano de ciclo (ALC) pueden contener niveles hasta del 10% de alquenos (Galvis y Mantilla., 2012).

**Figura 1.**

*Esquema de la reacción de hidrodesulfuración del DBT*



*Nota.* Tomado de; Morales-Valencia *et al.* (2018).

Por otra parte, a través de los años se han venido desarrollando nuevas tecnologías que permiten una mejor extracción del crudo pesado (Shah *et al.*, 2010). El uso de donadores de hidrógeno ha jugado un papel importante en la industria petrolera, ya que permite mejorar sus características y promover las reacciones de hidroconversión (Alemán-Vásquez *et al.*, 2016, Hart *et al.*, 2015, Zhao *et al.*, 2008). Un compuesto donador de hidrógeno libera hidrógeno en un estado

activado al medio de reacción a una temperatura y presión determinada (Alemán-Vásquez *et al.*, 2016). En un primer enfoque, el donador suministra el hidrógeno al medio de reacción por deshidrogenación y permanece en su forma deshidrogenada como subproducto. Esta descripción corresponde a los donantes aplicados en ausencia de hidrógeno gaseoso. Por otro lado, tan pronto como los donadores liberan el hidrógeno, se vuelven a su forma hidrogenada, ya que captan el hidrógeno molecular presente en la reacción. En este segundo enfoque, mediante procesos cíclicos de hidrogenación-deshidrogenación, es posible el suministro de hidrógeno por parte de los donadores. Ambos enfoques proporcionan hidrógeno activado y como consecuencia las reacciones de hidrogenación aumentan (Alemán-Vásquez *et al.*, 2016). Para asegurar el suministro de hidrógeno de forma cíclica, la reacción de hidrogenación-deshidrogenación debe ser reversible, es decir, debe usarse una temperatura en la que coexistan cantidades cuantitativas de los reactivos y productos. El mecanismo de transferencia de hidrógeno por parte de los donadores no está bien definido. En términos de electronegatividad, el hidrógeno ocupa una posición central entre todos los elementos de la tabla periódica (Alemán-Vásquez *et al.*, 2016). El hidrógeno tiene un valor de 2.1 en la escala de Pauling, se encuentra en dicha escala entre el flúor (4.0) y algunos metales (0.9-1.5). Por lo tanto, en reacciones que implican transferencia de hidrógeno, puede aparecer en forma de protón, átomo o hidruro, dependiendo de los reactivos y condiciones (Alemán-Vásquez *et al.*, 2016). El hidrógeno atómico es un poderoso agente reductor, pero fácilmente se dimeriza a hidrógeno molecular poco útil, por lo que hay varias formas de crear las condiciones adecuadas para que el hidrógeno atómico sea generado o bien sea transferido por una molécula donadora a un sustrato aceptor. Virtualmente, cualquier compuesto orgánico con bajo potencial de oxidación es un donador de hidrógeno. El bajo potencial de oxidación permite la transferencia de hidrógeno del donante al sustrato en condiciones de reacción suaves. La elección del donante se basa en la

naturaleza de la reacción, su disponibilidad y su solubilidad en el medio de reacción. De esta forma, los alcoholes, la hidracina, las olefinas cíclicas y los aromáticos, se han utilizado como donadores de hidrógeno en la hidrogenación por transferencia a otros grupos funcionales. (Alemán-Vásquez *et al.*, 2016, Zhao *et al.*, 2008 )

### **3. Estado del arte**

A continuación, se hará una breve descripción de la reactividad de las olefinas y del efecto promotor que poseen algunos compuestos sobre la reacción de HDS:

#### **3.1 Reactividad de las olefinas**

La reactividad 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 (Badawi *et al.*, 2010, Hancsóok *et al.*, 2011, Toba *et al.*, 2007). Sin embargo, la influencia de la estructura de las olefinas y su reactividad bajo las condiciones de la HDS aún es debatida. *Badawi et al* (Badawi *et al.*, 2010) estudiaron la hidrogenación de olefinas sobre catalizadores del tipo Co-MoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-MoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para el catalizador Co-MoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, concluyeron que “la olefina con el mayor efecto estérico es menos adsorbida que las otras”. Por otro lado, para Ni-MoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportaron que la estructura de la olefina no tenía influencia en la reactividad. *Toba et al* (2007). y *Liu et al* (2014). encontraron que los grupos metilo enlazados a

carbonos olefínicos limitan la adsorción de las olefinas sobre los sitios activos del catalizador e influyen en la hidrogenación de la olefina. *Hanataka y Yamada (1997)*, estudiaron el efecto de inhibición del ciclohexeno, 1-hexeno, 1-octeno y 2,4,4-trimetil-2-penteno sobre la HDS de tiofeno con  $\text{Co-MoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  como catalizador. Ellos postularon que la fuerza del efecto inhibitorio no depende de los efectos estéricos de la olefina, pero sí depende de la fuerza de interacción con los sitios activos del catalizador. *Morales et al (2015)* evaluaron el efecto inhibitorio del 1-octeno, ciclohexeno, 2,4,4-trimetilpenteno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno en la HDS de 2-metiltiofeno en nafta, con un catalizador  $\text{CoMo-S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los autores concluyeron que en general todas las olefinas presentaron efectos inhibitorios sobre la HDS. Sin embargo, las olefinas sustituidas tuvieron un efecto inhibitorio más débil. En el mismo ámbito, en el CICAT, se desarrolló el proyecto de grado titulado “efecto de la presencia de olefinas y la temperatura sobre reacciones de HDS de DBT” (*Galvis y Mantilla., 2012*), donde se evaluó la reactividad de ciclohexeno, 1-dodeceno, ciclohexano y hexadecano, en una carga de diésel y utilizaron un catalizador de  $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los autores concluyeron que la presencia de las olefinas inhibe débilmente la HDS de 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.

### **3.2 Efecto promotor sobre la HDS**

Si bien es cierto que la HDS se ve inhibida por algunos compuestos presentes en el crudo, también se ha encontrado que algunas moléculas poseen la capacidad de promover la reacción. Por ejemplo, se observó que los aromáticos (*Ho et al., 2014*), en un rango de temperatura entre  $385^\circ\text{C}$  –  $425^\circ\text{C}$  y una presión de 51.7 bar en un reactor tubular de acero inoxidable de flujo continuo

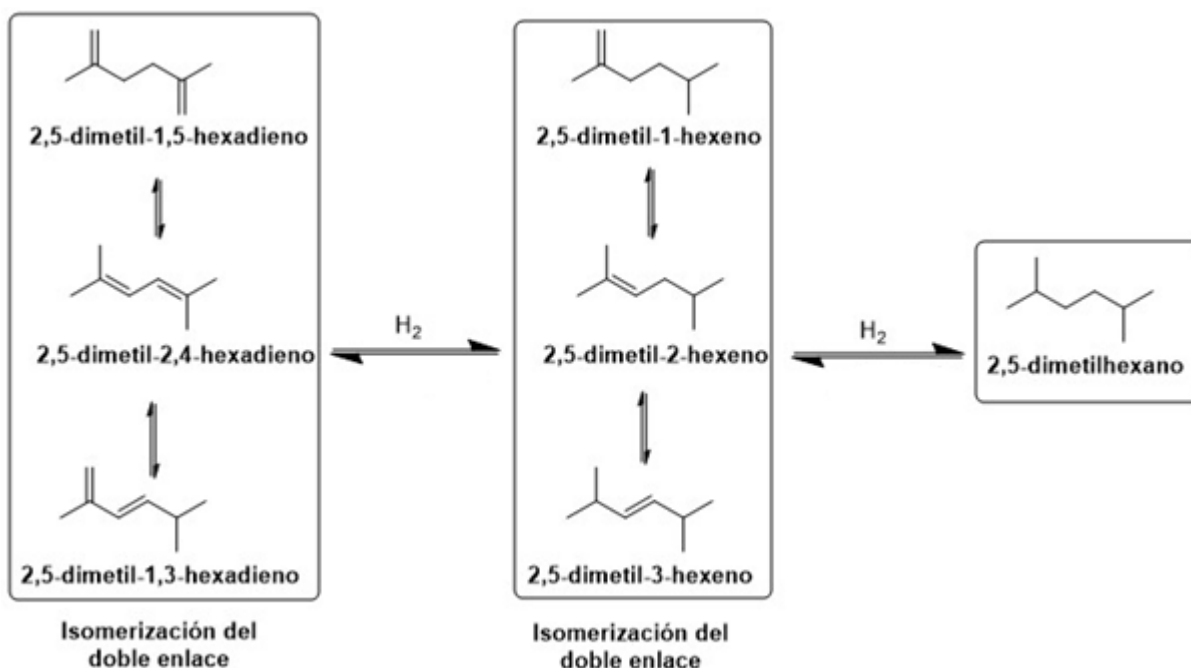
promovían la reacción. De la misma forma, *Morales et al* (2018) encontraron que el naftaleno (olefina cíclica) podría actuar como promotor de la HDS de DBT cuando el proceso se lleva a cabo entre 260 y 300°C, a una presión de 50 bar y concentración de naftaleno entre 2-6 p/p% en un reactor de flujo continuo de lecho fijo. Por otro lado, se han encontrado compuestos nitrogenados capaces de promover la HDS. *Nagai y colaboradores* (1986), reportaron que los compuestos nitrogenados producen una promoción de la conversión del DBT sobre catalizadores Ni-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-WS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de acridina. De la misma forma, en el CICAT se desarrolló el proyecto de grado titulado “Análisis de la influencia del indol sobre la reacción de un compuesto refractario a la hidrodesulfuración” (Elder y Santiago. 2019), donde se encontró que el indol promovió la reacción de HDS del DBT con un factor de impacto del rendimiento de la ruta de desulfuración directa en un 22-186%. Las condiciones de reacción fueron: 260-300 °C, concentración de DBT entre 1,0 y 3.7 %p/p y concentración de indol entre 0.28-0.47 %p/p. Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo continuo de lecho fijo y se empleó Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. Este trabajo planteó una hipótesis sobre la explicación del efecto promotor, que se debe a la formación de nuevos sitios activos, ya sea por la interacción del compuesto nitrogenado con los sitios vecinos, o por la producción de hidrógeno activo resultante de la hidrogenación-deshidrogenación del compuesto.

En vista de lo anteriormente mencionado, aún restaría por establecer si es posible que las olefinas podrían promover una reacción de HDS. El presente trabajo de grado se realizó bajo la hipótesis de que las reacciones de HDS pueden ser promovidas a causa del equilibrio de hidrogenación-deshidrogenación de hidrocarburos insaturados que compiten por los sitios activos del catalizador y que generan especies de hidrógeno activado sobre la superficie del catalizador. La molécula 2,5-dimetil-2,4-hexadieno posee la importancia necesaria para ser elegida entre un

centenar de olefinas presentes en el crudo, puesto que, por sus enlaces conjugados, esta molécula es capaz de deslocalizar sus electrones a través de su cadena carbonada como se puede apreciar en la figura 2, por lo que es probable que pueda proveer hidrógeno activo para la promoción de la HDS del DBT.

**Figura 2.**

*Esquema de la reacción de hidrogenación-deshidrogenación del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.*



*Nota.* Tomado de: Morales-Valencia *et al.* (2015)

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Determinar si el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno puede promover la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

### 4.2 Objetivos específicos

Evaluar la reactividad del dibenzotiofeno en presencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno cambiando la temperatura y las concentraciones de dibenzotiofeno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.

Analizar bajo qué condiciones puede el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promover la reacción de HDS.

## 5. Metodología

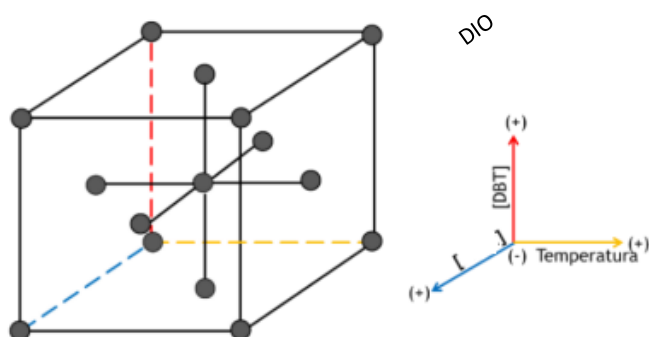
### 5.1 Diseño experimental

La evaluación de los efectos de los factores implicados en el estudio realizado se hizo implementando un diseño experimental  $2^3$  ampliado a central compuesto centrado en las caras

(DDC). Geométricamente, el diseño es un cubo que consta de 15 combinaciones; 8 vértices, 6 centros de las caras y el centro del cubo. Estas combinaciones permiten analizar el efecto de cada variable y la interacción de 2 o 3 factores. En la siguiente figura se muestra el diseño de experimentos elegido. (Montgomery., 2013)

**Figura 3.**

*Diseño central compuesto centrado en las caras*



*Nota.* Tomado de: Montgomery. (2013).

El estudio del efecto de la olefina en la reacción de hidrodesulfuración se llevó a cabo en un Cataest de hidrotratamiento descrito en previos trabajos del CICAT (Elder y Santiago., 2019, Morales *et al.*, 2021). El reactor se constituye de un tubo de acero inoxidable de 1,27 cm de diámetro, cuyo interior se rellena con fibra de vidrio, arena de cuarzo y un lecho catalítico con un volumen de 2 cm<sup>3</sup>, conformado por 0,15 g de catalizador Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (*Procatalyse*), diluido en arena de cuarzo. El diámetro de las partículas estuvo dentro del intervalo 300 y 600 μm. Además, el reactor contó con un termopar para verificar la temperatura en la zona del lecho y se operó al interior de un horno adiabático. Antes de cada reacción, el catalizador se secó in situ con un flujo de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 h a 120 °C. Posterior a esto, el catalizador se activó mediante sulfuración con una corriente de mezcla gaseosa con una composición de flujo

de 15% H<sub>2</sub>S y 85 % H<sub>2</sub> a 400°C. El sistema estuvo bajo una presión de 1 atm y un flujo de gases de 100 mL min<sup>-1</sup> durante el secado y la activación. Luego de la etapa de activación, se alimentó el reactor con la carga líquida a una velocidad de flujo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>, para la reacción se aumentó la presión hasta 50 bar y la temperatura se varió entre 260 y 300 °C. La alimentación de la carga líquida consistió en una mezcla de dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 98%) como compuesto azufrado; la olefina 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (Sigma-Aldrich, 96%), ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99,8%) como solvente y hexadecano (Sigma-Aldrich, 98%) como estándar interno para los análisis de cromatografía.

En la tabla 1 se presentan las concentraciones y temperaturas a las cuáles se desarrollaron las reacciones. Las temperaturas se establecieron de acuerdo con estudios previos en el CICAT (Elder y Santiago, 2019). Para la preparación de la carga del alimento se tuvieron en cuenta las concentraciones en porcentaje peso a peso (%p/p) de cada sustancia. La concentración de DBT se estableció según un intervalo de concentraciones de compuestos azufrados cercano a una carga real de un corte de diesel (Phirun *et al.*, 2005). El porcentaje peso a peso de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno se determinó según la cantidad de olefinas presentes en un corte de FCC nafta (Morales-Valencia *et al.*, 2015). La concentración del hexadecano en todas las reacciones fue del 2%p/p y la cantidad restante fue del solvente ciclohexano. En un vaso de precipitado se prepararon 200g de la carga del alimento, se agregaron las cantidades requeridas de cada compuesto, teniendo en cuenta la adición de las sustancias más volátiles al final. Se dejaron en agitación alrededor de 15 min para asegurar una mezcla completa de los compuestos y, por último, se llevó al equipo. Durante cada ensayo catalítico se tomaron muestras de los productos líquidos cada hora hasta alcanzar un estado estable. Esto fue cuando la variación de la conversión de dibenzotiofeno no fue mayor al 5%. Los productos líquidos fueron analizados por cromatografía de gases acoplada a un

espectrómetro de masas (GC-MS). Se usó un cromatógrafo HP 6890 equipado con un detector FID y un inyector automático para los análisis. Se usó una columna de HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5  $\mu$ m) en el GC. En ambos casos, se empleó un flujo de 40 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, un flujo de 30 mL min<sup>-1</sup> de He como gas de arrastre y un flujo de aire de 400 mL min<sup>-1</sup>.

Los resultados de las pruebas catalíticas se expresaron mediante la estimación de los porcentajes de conversión (%Xi), los porcentajes de rendimiento (%Yj) y los porcentajes de selectividad (%Sj), definidos mediante las expresiones matemáticas (1), (2) y (3):

$$\%Xi = \frac{n_{i_{inicial}} - n_{i_{final}}}{n_{i_{inicial}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\%Yj = \frac{n_j}{n_{inicial}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\%Sj = \frac{n_j}{\sum n_j} \times 100\% \quad (3)$$

Donde  $n_i$  representa las moles iniciales y finales respectivamente del reactivo  $i$  y  $n_j$  moles del producto  $j$ .

$$\%\lambda = \frac{i_j^N - i_j}{i_j} \times 100\% \quad (4)$$

Por otro lado, como una métrica para evaluar el efecto promotor o inhibitorio de la olefina sobre la reactividad del DBT se empleó un factor de impacto (% $\lambda$ ) (4), que compara la conversión del DBT o el rendimiento de los productos de reacción en presencia de la olefina con lo obtenido en su ausencia. Donde  $i_j$  es la conversión de dibenzotiofeno en ausencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, y  $i_j^N$  es la conversión de dibenzotiofeno en presencia de la diolefina.

**Tabla 1.**

*Condiciones de temperatura de reacción y concentraciones en %p/p de cada compuesto.*

<b>DBT</b> [%p/p]	<b>Diolefina</b> [%p/p]	<b>Hexadecano</b> [%p/p]	<b>Ciclohexano</b> [%p/p]	<b>T</b> [°C]
1	0.12	2	96.88	300
1	0.43	2	96.57	300
1	0.26	2	96.74	280
1	0.12	2	96.88	260
1	0.43	2	96.57	260
2.2	0.26	2	95.54	300
2.2	0.12	2	95.68	280
2.2	0.44	2	95.36	280
2.2	0.26	2	95.54	280
2.2	0.26	2	95.54	260
3.7	0.12	2	94.18	300
3.7	0.44	2	93.86	300
3.7	0.26	2	94.04	280
3.7	0.12	2	94.18	260
3.7	0.44	2	93.86	260

## 6. Resultados y discusión

En esta sección se presenta un análisis de la influencia del 2,5-dimetil-2,4-dihexeno sobre la reactividad del dibenzotiofeno, apoyado por un estudio estadístico; un análisis de varianza, y residuales para determinar la confiabilidad del ANOVA. Posteriormente, se muestra el modelo de superficie de respuesta derivado de los resultados de los experimentos, con el fin de encontrar las condiciones óptimas a las cuales el 2,5-dimetil-2,4-dihexeno ejerció mayor efecto promotor sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Por último, se provee un análisis del efecto de la diolefina sobre las rutas de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

### 6.1 Análisis de la conversión de dibenzotiofeno

Para analizar la influencia del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno sobre la reacción, se utilizó como blanco la reacción de hidrodesulfuración en ausencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno. A continuación, se presenta, en la tabla 2, los resultados obtenidos de la reacción en presencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.

Los valores positivos de la variable factor de impacto ( $\% \lambda$ ) indican que hay un efecto promotor sobre la reacción de hidrodesulfuración, en contraste, los valores negativos muestran que hay un efecto inhibitorio sobre la reacción. La figura 4 representa los efectos de la concentración de DBT (a), concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno (b), la temperatura (c) sobre la reacción de hidrodesulfuración. En general, la mayoría de los experimentos realizados, tuvieron un factor de impacto positivo, bajo las condiciones de reacción estudiadas. Así, el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno tuvo un efecto promotor sobre la reacción de hidrodesulfuración, a excepción de los experimentos realizados con 1% [p/p] DBT. Bajo esta concentración, se evidenció un efecto inhibitorio. Sin embargo, en general, el efecto de la concentración de DBT sobre el factor de impacto fue creciente y fuerte porque sobrepasó el intervalo de confianza del 95 % para los experimentos.

**Tabla 2.**

*Conversiones, factores de impacto, rendimientos y selectividades de la reacción de hidrodesulfuración.*

T [°C]	DBT* [%p/p]	DIO** [%p/p]	Relación molar DBT/DIO	X DBT	X DIO	$\% \lambda$	Y BF****	Y CHB*****	Y THDBT *****	S BF	S CHB	S THDBT
300	1	0,12	4,90	56,8	46,7	-20,4	52,0	4,6	0,7	90,9	7,9	1,1
300	1	0,43	1,40	81,6	75,3	14,4	68	11	0,4	85,7	13,7	0,4
280	1	0,26	2,30	12,1	26,1	-73,2	15,0	0,8	1,0	89,5	4,7	5,8

T [°C]	DBT* [%p/p]	DIO** [%p/p]	Relación molar DBT/DIO	X DBT	X DIO	%λ	Y BF****	Y CHB*****	Y THDBT *****	S BF	S CHB	S THDBT
260	1	0,43	1,40	39,3	54,9	-1,2	32,0	2,4	1,1	93,3	6,7	3,1
260	1	0,12	4,90	35,9	31,3	-9,8	34,0	2,7	1,7	92,5	7,4	4,4
300	2,2	0,26	5	53,7	49,5	24,8	47,0	4,1	1,7	89,0	7,9	3,3
280	2,2	0,26	5	30,7	39,8	22,1	31,0	1,7	5,0	94,9	4,4	12,0
280	2,2	0,12	10,80	34,6	39,5	37,6	30,0	2,6	1,0	91,9	7,9	4,3
280	2,2	0,44	3	32	79,2	27,3	27	2,6	1,3	86,4	8,2	4,2
260	2,2	0,26	5	21,5	23,7	36,1	26,0	2,1	1,2	88,6	7,3	4,1
300	3,7	0,12	18,1	37,9	46,7	42,5	33	3,9	1,1	87,1	10,1	2,8
300	3,7	0,44	5	32,2	47,8	21,1	26,0	3,4	1,6	84,8	12,1	4,2
280	3,7	0,26	8,4	20,2	31,2	41,7	19	1,2	1,1	89	5,7	5,2
260	3,7	0,44	5	9,7	97,4	101,7	5	0,1	11,7	98,1	1,5	18,1
260	3,7	0,12	18,1	9,5	33,7	97,5	9	0,3	0,7	89,3	3,2	7,4

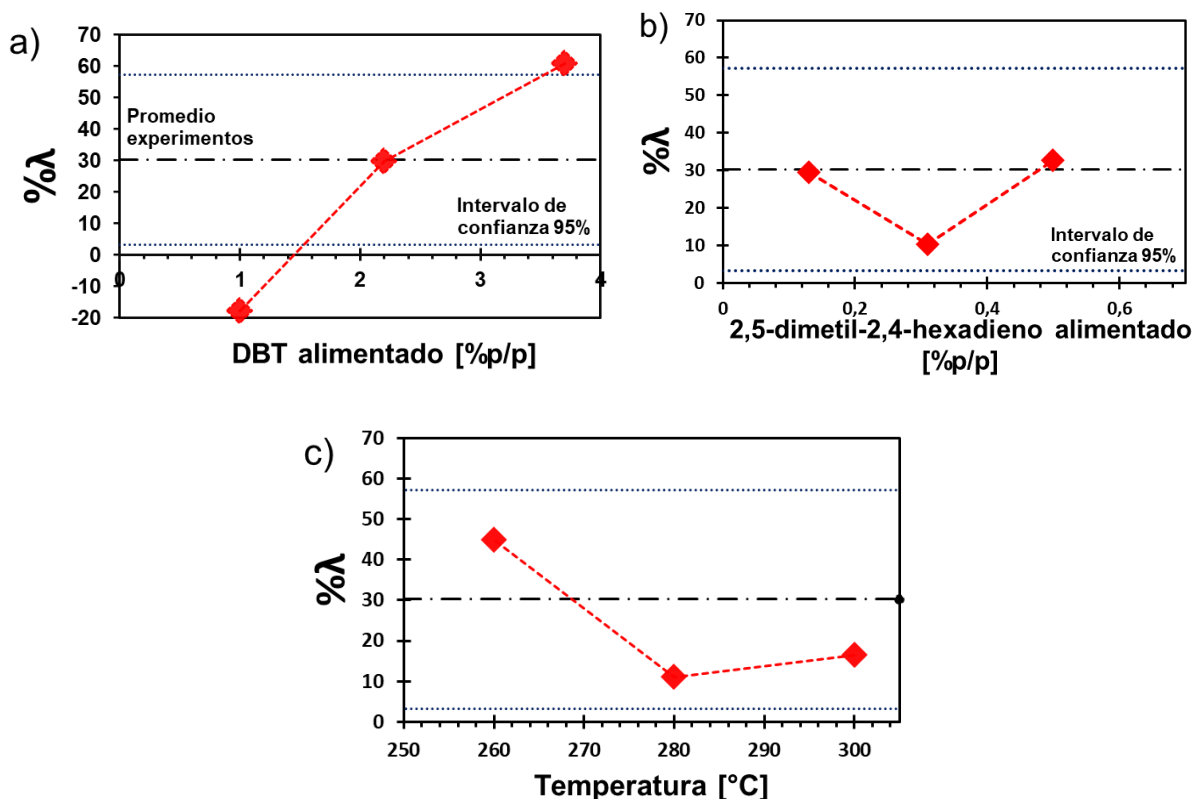
Nota: \*Dibenzotiofeno, \*\*Diolefina, \*\*\*Bifenilo, \*\*\*\*Ciclohexilbenceno,

\*\*\*\*\*tetrahidrodibenzotiofeno.

En la figura 4b, se evidencia que el efecto de la concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno sobre el factor de impacto, siempre fue positivo, confirmando la promoción debido a la presencia de la diolefina. Sin embargo, el cambio en el factor de impacto no se asoció directamente con la concentración de la diolefina al efecto promotor sobre la reacción ya que ningún valor sobrepasó los límites del intervalo de confianza del 95% establecido. Por último, la figura 4c, muestra que a menor temperatura hubo un mayor efecto de promoción, teniendo la gráfica un comportamiento decreciente, aun así, este efecto no fue lo suficientemente fuerte para superar el intervalo de confianza elaborado.

**Figura 4.**

Gráficas de efectos principales para evaluar los efectos del factor de impacto: a) concentración de DBT [p/p], b) concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno [p/p] y c) temperatura [°C].



Las tendencias observadas en las gráficas de los efectos principales se corroboraron con los resultados del análisis de varianza en el diseño experimental empleado. La Tabla 3 resalta aquellos factores del experimento que afectaron el  $\% \lambda$ . El ANOVA confirma el efecto significativo de la concentración del dibenzotiofeno y la temperatura de reacción sobre el factor de impacto. Los valores de significancia fueron  $P=0,0010$  y  $P=0,0479$  respectivamente. Además, se implementó un análisis para el posible efecto de las interacciones entre las variables a partir de la metodología propuesta por Montgomery (2013), y se obtuvo que solo la interacción entre la concentración del dibenzotiofeno [DBT] y la temperatura [T], con un valor  $P=0,0361$ , ejerció un

efecto significativo sobre la variable de respuesta. Finalmente, el factor de concentración de dibenzotiofeno al cuadrado, [DBT]<sup>2</sup> con un valor P=0,0447, permitió inferir que la curvatura del diseño también ejerce un efecto significativo.

**Tabla 3.**

*Resultados ANOVA para el factor de impacto con los efectos significativos.*

<b>Factor</b>	<b>SS*</b>	<b>DF**</b>	<b>MS***</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor P</b>	<b>SE*****</b>	<b>CFSS*****</b>
[DBT]	14814,61	1	14814,61	47,37	0,0010	si	57,56
[Dio]	39,45	1	39,45	0,1261	0,7370	no	0,15
Temperatura	2124,5	1	2124,5	6,79	0,0479	si	8,25
[DBT] x [Dio]	579,41	1	579,41	1,85	0,2316	no	2,25
[DBT] x T	2529,97	1	2529,97	8,09	0,0361	si	9,83
[Dio] x T	0,3794	1	0,3794	0,0012	0,9736	no	0,0015
[DBT] <sup>2</sup>	2219,87	1	2219,87	7,1	0,0447	si	8,62
[Dio] <sup>2</sup>	1223,38	1	1223,38	3,91	0,1049	no	4,75
[Temperatura] <sup>2</sup>	1177,99	1	1177,99	3,77	0,1100	no	4,58
Residual	1563,81	5	312,76				
Total	25738,52						

*Nota.* \*Suma de cuadrados, \*\*Grados de Libertad, \*\*\*Promedio de suma de cuadrados,

\*\*\*\*significancia estadística 95% de confiabilidad, \*\*\*\*\*Contribución de cada factor a la SS\*

Total; en porcentaje.

Con base en los resultados obtenidos, se planteó el siguiente modelo de superficie de respuesta para el factor de impacto:

$$\% \lambda = -305,99 + 246,43x_1 + 0,82x_2 - 0,66x_1x_2 - 7,01x_1^2n \quad (5)$$

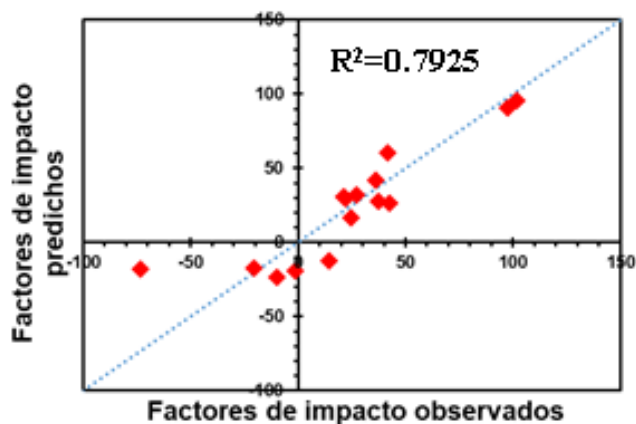
Donde,  $x_1$  corresponde a la concentración de dibenzotiofeno y  $x_2$  a la temperatura de reacción.

Los valores de  $x_3$ , la concentración de 2,5-dimetil-2,4-dihexeno, así como las interacciones  $x_1 - x_3$  y  $x_2 - x_3$ , y los otros factores cuadráticos puros, no se tuvieron en cuenta ya que del análisis del ANOVA se infirió que su efecto no fue significativo.

La figura 5 presenta un diagrama comparativo de los factores predichos por el modelo de regresión (5) y los factores observados de la experimentación, donde se observa que el modelo ajustado proporciona una aproximación apropiada del verdadero sistema, ya que los valores predichos se correlacionan y el  $R^2$  es aproximadamente 0,8 que se considera bueno estadísticamente.

**Figura 5.**

*Factores de impacto predichos vs Factores de impacto observados.*

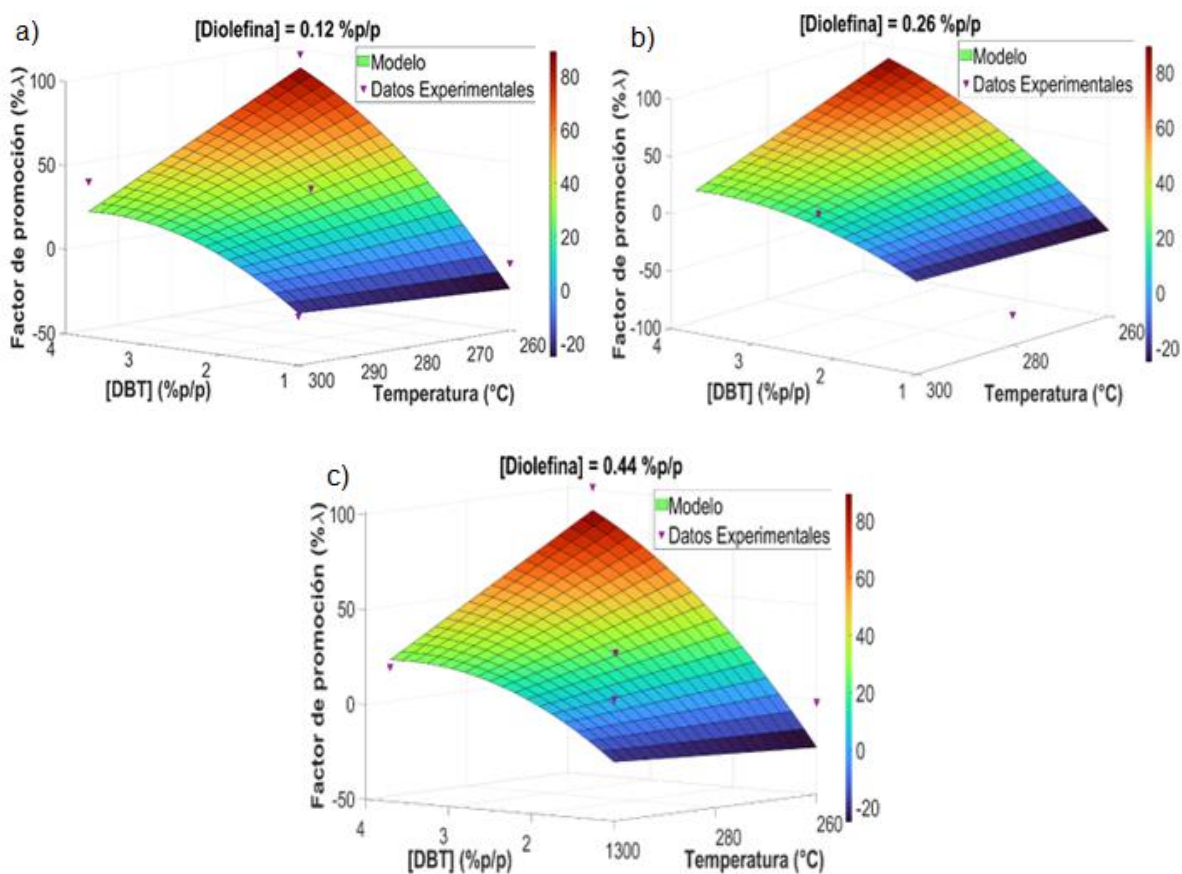


La figura 6 muestra las superficies de respuesta realizadas en el programa MATLAB haciendo uso del modelo ajustado de la ecuación presentada. En los gráficos se evidencia que los valores más altos del factor de impacto se encuentran en la esquina superior derecha de las gráficas, estos corresponden a bajas temperaturas y altas concentraciones de dibenzotiofeno. Cada una de estas gráficas presentan una superficie de respuesta curva; casi parabólica, lo que confirma que el

modelo contiene términos cuadráticos que son estadísticamente significativos, como el caso del factor  $[DBT]^2$ . Además, se evidencia la interacción existente entre la temperatura y la concentración de dibenzotiofeno.

**Figura 6.**

*Superficie de respuesta: a) concentración de DBT, temperatura y concentración de diolefina en nivel bajo; b) concentración de DBT, temperatura y concentración de diolefina en nivel medio; c) concentración de DBT, temperatura y concentración de diolefina en nivel alto.*



Considerando los resultados anteriores se puede considerar que las condiciones óptimas para el factor de impacto fueron: 260 °C de temperatura, concentración de DBT 3,7% [p/p] y concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno 0,12% [p/p].

## **6.2 Análisis de la selectividad de la reacción**

Como se dijo, la desulfuración del dibenzotiofeno se lleva a cabo por desulfuración directa (DDS) y desulfuración mediada por hidrogenación (HID). La selectividad hacia estas rutas fue mediada por la presencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno. De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 2, el producto principal de la reacción fue el bifenilo, el cual se obtiene mediante la ruta de DDS. Por otro lado, los productos de la ruta de HID fueron minoritarios. Cabe resaltar que los efectos obtenidos no fueron causa de una compensación de selectividades, pues los rendimientos hacia el bifenilo aumentaron independientemente de la disminución de los rendimientos hacia el ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.

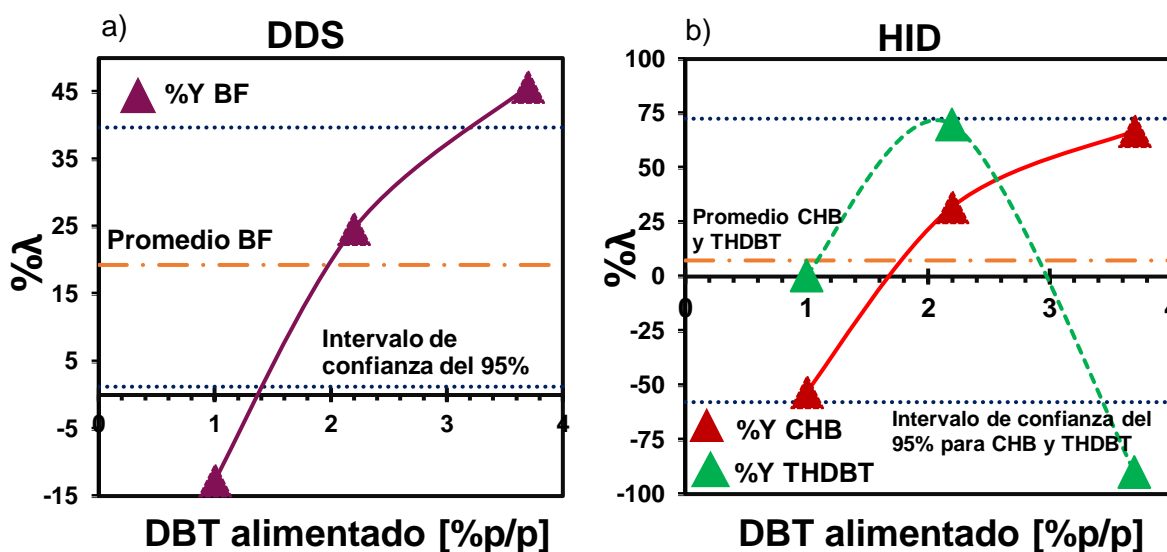
A continuación, se presentan los gráficos de efectos principales del factor de impacto definido para los productos de ambas rutas en función de la concentración de DBT, temperatura y concentración de diolefina en el alimento. La promoción de la ruta de desulfuración directa presentó simultáneamente la inhibición de la ruta alterna.

El efecto de la concentración de la olefina sobre el factor de impacto fue del tipo volcán donde hubo un máximo para el valor de concentración de olefina intermedio. La figura 7a evidenció que el aumento de la concentración de dibenzotiofeno tuvo un efecto positivo y fuerte sobre el factor de impacto del rendimiento de la ruta de desulfuración directa. En general, hubo una correlación entre la conversión de DBT y la formación de bifenilo. Por otro lado, la

concentración de DBT no tuvo un efecto un efecto suficientemente fuerte sobre la ruta HID como para sobrepasar el intervalo de confianza del 95% tomado como referencia, ver la figura 7b.

**Figura 7.**

*Efecto de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno*

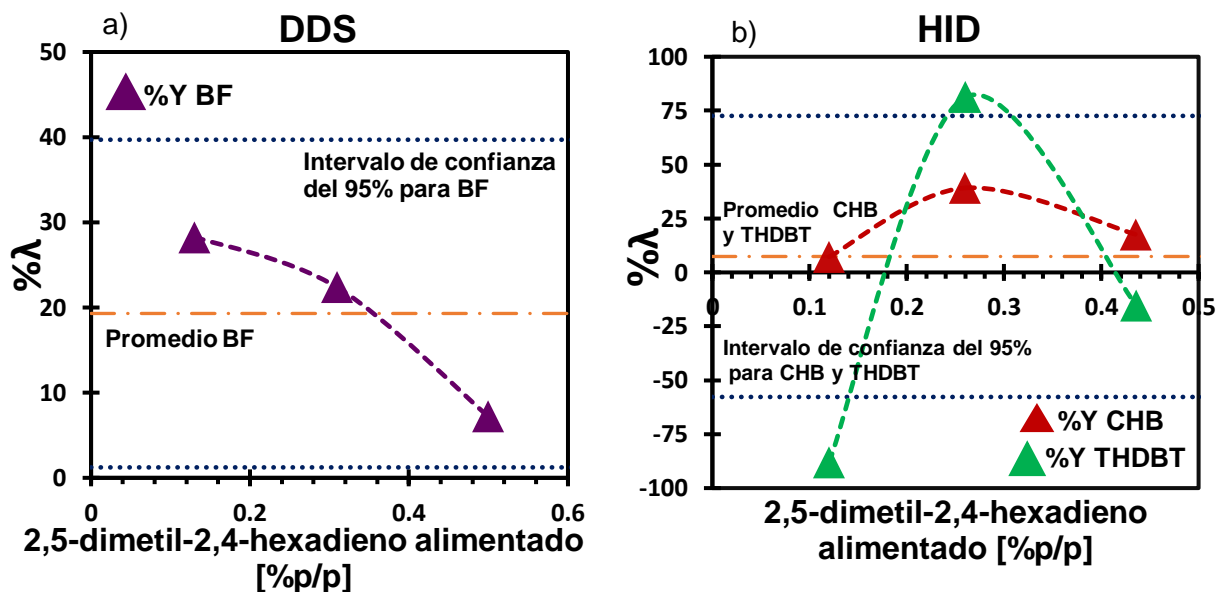


La figura 8a, muestra que el efecto de la concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno sobre la hidrodesulfuración directa fue decreciente, pero no lo suficientemente fuerte para superar el intervalo de confianza, teniendo mayor efecto cuando la concentración de la diolefina en el alimento es un valor bajo. Por otro lado la figura 8b muestra que para la desulfuración mediada por hidrogenación, a concentraciones inferiores, hubo una fuerte inhibición de la ruta.

Figura 8.

Efecto de la concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno sobre el factor de impacto relacionado:

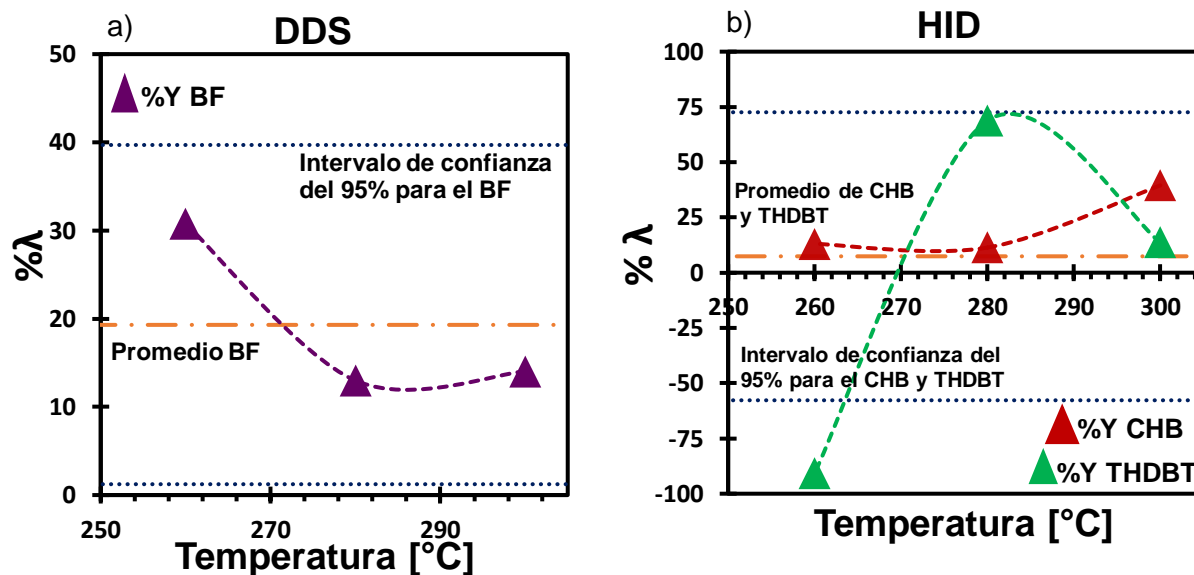
a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno



Finalmente las figuras 9a y 9b, muestran que los efectos de la temperatura sobre el factor de impacto sobre DDS y HID fueron similares a los que se vieron para la concentración de diolefina, se promueve la ruta de desulfuración directa, y el efecto es mayor para temperaturas bajas.

**Figura 9.**

Efecto de la temperatura de reacción sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.

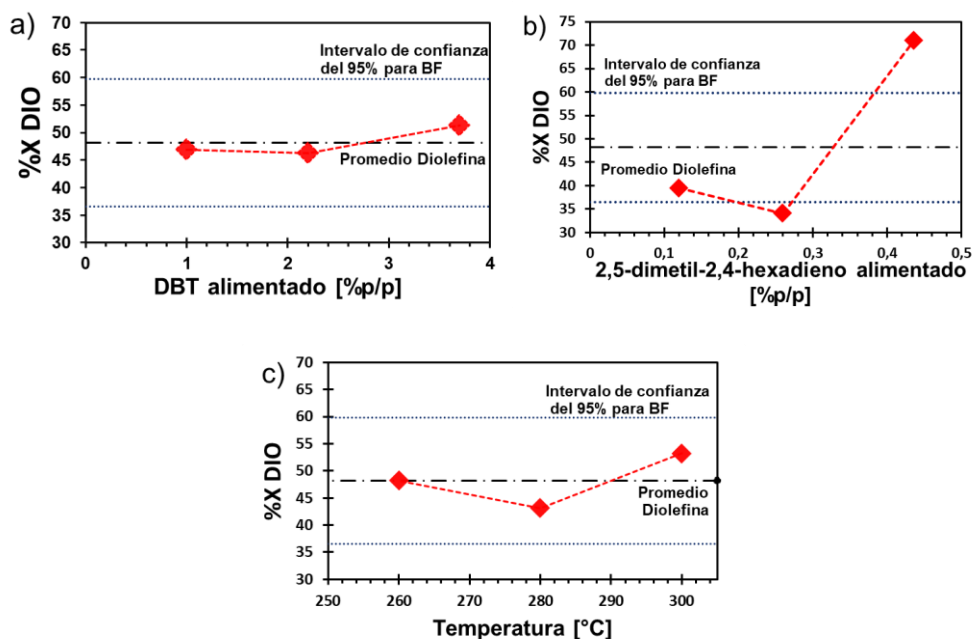


### 6.3 Análisis de la reactividad de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno

La figura 10 muestra las gráficas de efectos principales para conocer la influencia de la concentración de DBT (a), concentración de diolefina (b) y temperatura de reacción (c), sobre la conversión de la diolefina. De estas gráficas se puede inferir que la conversión de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno no se vio afectada significativamente por la concentración de DBT en el alimento, ni por el aumento o disminución de la temperatura. Por otro lado, el incremento de la concentración de la diolefina tuvo un efecto notable sobre su conversión, principalmente cuando el valor es 0.43 %p/p, es decir, a mayor concentración de diolefina en el alimento, mayor fue su conversión. Sin embargo, se mantuvo que el aumento de la concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno no tuvo efecto significativo sobre la conversión de dibenzotiofeno.

**Figura 10.**

Porcentaje de conversión de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno vs efectos principales sobre la reacción de hidrodesulfuración: a) Concentración de DBT, b) Concentración de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno en el alimento, c) Temperatura.



#### 6.4 Discusión de resultados

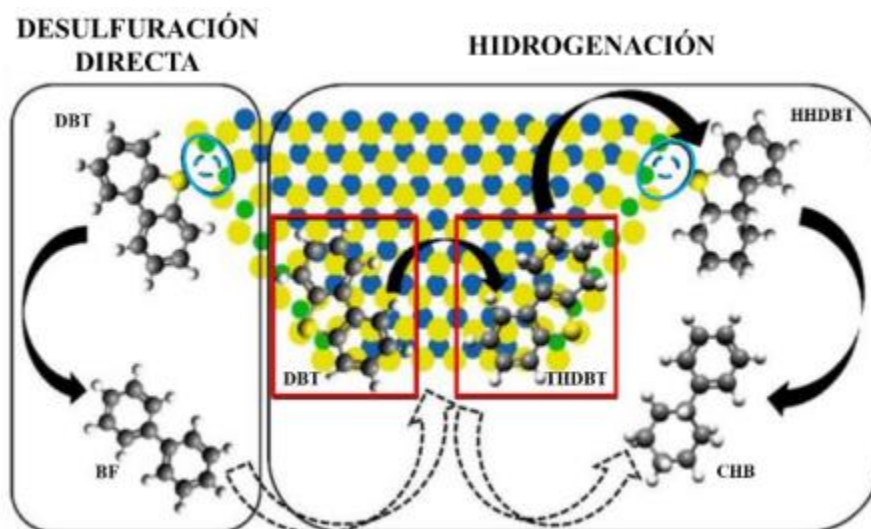
La presencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promovió la conversión del dibenzotiofeno, bajo casi todas las condiciones de reacción estudiadas. Tal efecto se pudo evidenciar principalmente a temperaturas bajas de reacción y altas concentraciones de dibenzotiofeno. Por el contrario, a bajas concentraciones de dibenzotiofeno se notó un efecto inhibitorio sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. De la misma forma, la ruta de hidrodesulfuración directa se vio promovida por la presencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno a altas concentraciones de DBT e inhibida a bajas concentraciones de DBT. La ruta de hidrodesulfuración por hidrogenación

también presentó promoción bajo ciertas condiciones de reacción. Estos resultados no han sido reportados hasta el momento en la literatura.

Debido a la ausencia de información sobre la promoción de HDS mediada por la presencia de compuestos del tipo diolefina, se iniciará a continuación una discusión basada en estudios de promoción de la hidrodesulfuración de compuestos azufrados que tienen resultados semejantes, y así poder dar una posible explicación de los resultados obtenidos. En una investigación, La Vopa y Satterfield (1988) observaron que la promoción de la hidrodesulfuración por la presencia de compuestos nitrogenados se ve favorecida a bajas temperaturas. En dicho estudio, se atribuyó esta tendencia a cambios en las energías de adsorción de los compuestos sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, se deben considerar dos modos de adsorción para el dibenzotiofeno (modo  $\sigma$  y modo  $\pi$ ). La desulfuración directa del dibenzotiofeno se efectuaría a través de la adsorción perpendicular del átomo de azufre (modo  $\sigma$ ) (Kabe *et al.*, 1997). Por otro lado, la ruta de hidrogenación se lleva a cabo a través de la adsorción tipo  $\pi$ , donde se forman los intermediarios que requerirán múltiples vacancias de azufre. Posteriormente, estos productos se desorberían para reaccionar en un modo de adsorción  $\sigma$  y así efectuar el rompimiento del enlace C-S-C para generar el producto final de la ruta de desulfuración mediada por hidrogenación: ciclohexilbenceno (figura 11) (Baldovino-Metrano *et al.*, 2009).

**Figura 11.**

*Ilustración de absorción de dibenzotiofeno en las dos rutas de hidrosulfuración.*



Por ende, la evidencia propone que el efecto de promoción debe estar estrechamente relacionado con una mayor cobertura de la superficie del catalizador por parte de los reactantes. Esto se ve soportado por el hecho de que a una mayor concentración de dibenzotiofeno se mejoró la promoción. Sin embargo, Egorova y Prins (2004) propusieron también dos suposiciones para explicar los resultados mencionados aquí. La primera conjetura infiere que la hidrogenación y la desulfuración se llevan a cabo en el mismo tipo de sitios activos, pero para efectuar la hidrogenación se necesitan de múltiples vacancias. La segunda hipótesis manifiesta que la adsorción de la molécula agregada, para ellos el compuesto nitrogenado, puede llevar a un aumento de densidad electrónica en los átomos metálicos activos generando un mayor número de vacancias de azufre en la superficie del catalizador. Los anteriores autores también investigaron el comportamiento del naftaleno sobre la HDS de DBT, evidenciando que la presencia del compuesto aromático inhibe la hidrosulfuración en la misma medida para las dos rutas, ya que, la hidrogenación del naftaleno se da en sitios activos de DDS y HID. Por otra parte, en un estudio

elaborado en el CICAT con esta misma molécula (Monroy y Vargas, 2021), el resultado no fue propiamente de inhibición, en las dos rutas se evidenció promoción, aunque en la ruta de hidrogenación se obtuvo un efecto leve, se ratificó que la adsorción puede darse en sitios  $\sigma$  y  $\pi$  de desulfuración directa o desulfuración mediada por hidrogenación, respectivamente. De la misma forma, (Morales-Valencia *et al.*, 2015), realizaron un estudio de la reactividad de algunas olefinas sobre la hidrodeshidrosulfuración en un modelo de nafta FCC, entre estas el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, donde se evidenció que este compuesto inhibía la hidrodeshidrosulfuración. De manera similar a la anterior investigación expuesta, en el presente trabajo de investigación se pudo ver que esta diolefina promovió la HDS en las dos rutas, verificando así la adsorción en los sitios  $\sigma$  y  $\pi$ .

Teniendo en cuenta los planteamientos anteriormente mencionados, Morales-Valencia (2019) sugirió nuevas hipótesis para explicar los efectos de promoción por la presencia de compuestos nitrogenados sobre la hidrodeshidrosulfuración del dibenzotiofeno. Primeramente, propuso que los compuestos nitrogenados promueven la desulfuración directa, porque su adsorción reduce la fuerza del enlace metal-azufre, aludiendo a la energía de enlace del grupo S-H vecino en el catalizador, facilitando así la formación de vacancias. Para el respaldo de esta hipótesis, el autor se apoyó en estudios que muestran una correlación entre la energía de unión del grupo S-H y la actividad en las reacciones de hidrodeshidrosulfuración (Permyakov *et al.*, 2015, Sharifvaghefi *et al.*, 2018, Moses *et al.*, 2014). Como segunda hipótesis, propuso que el equilibrio hidrogenación-deshidrogenación propio de las reacciones de hidrodeshidrosulfuración conduce al suministro de hidrógeno activo superficial adicional que es más efectivo para realizar la hidrodeshidrosulfuración que el hidrogeno molecular alimentado al reactor, debido a que puede reaccionar directamente con un grupo S-H superficial, para formar  $H_2S$ , dejando así una nueva vacancia adicional disponible para la desulfuración (Morales-Valencia, 2019).

Para soportar esta última hipótesis se realizó un experimento para probar si pudiese existir una transferencia de hidrogeno producto de la deshidrogenación de tetralina, y así observar si el dibenzotiofeno reacciona, dicho experimento se realizó a las condiciones en las que se presentó mayor efecto, es decir, a 260°C y una concentración de 3,7%p/p del DBT usando naftaleno y tetralina en reacciones individuales. Lo anterior en ausencia de hidrogeno de reacción. En la figura 1 del apéndice se evidencia que en presencia del naftaleno no hubo conversión de DBT. Sin embargo, en la figura 2 se observó que hubo conversión en la primera hora cerca del 15% de DBT y cerca al 4% de tetralina; posteriormente la conversión para ambas moléculas fue disminuyendo con el tiempo. Lo anterior indicó que probablemente sí hay una correlación entre la deshidrogenación de tetralina y la conversión de DBT, además que esta reacción reversible aporta a la formación de hidrógenos activos que favorecen la reacción con el azufre. (Monroy y Vargas, 2021)

Por último, teniendo en cuenta la evidencia anteriormente mencionada, se puede concluir que, bajo las condiciones mencionadas, el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promovió la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno. Dicho efecto puede relacionarse a un aumento de hidrógenos superficiales en el catalizador, por acción de la reversibilidad de la reacción de hidrogenación-deshidrogenación de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, lo cual ayuda a que haya mayor cantidad de sitios activos donde se efectúa el proceso de HDS. Adicionalmente, la reacción se inclinó por la ruta de desulfuración directa con un factor de promoción mayor y un comportamiento semejante a la conversión de DBT, aunque, la ruta de hidrogenación también fue promovida en menor proporción. Cabe destacar, que la concentración de dibenzotiofeno desempeñó un papel importante, ya que, al haber una mayor concentración, fueron más altas las posibilidades de encontrar un hidrogeno para efectuar la reacción sobre el catalizador.

## 7. Conclusiones

El 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promovió la reacción de hidrosulfuración del dibenzotiofeno a las condiciones de reacción propuestas en el presente trabajo de investigación.

Las bajas temperaturas de reacción y altas concentraciones de dibenzotiofeno favorecieron el efecto promotor sobre la reacción.

Se determinó que las condiciones de reacción donde el modelo y la superficie de respuesta muestran que se maximizó el efecto promotor del 2,5-dimetil-2,4-hexadieno fue a 260°C y concentración de DBT 3,7% p/p.

Teniendo en cuenta el trabajo experimental se propone que no existe un efecto inhibitorio en la HDS asociado directamente a la presencia de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno. Los resultados demuestran un efecto promotor en la conversión de DBT, fenómeno asociado a una mayor concentración de hidrógenos en la superficie del catalizador debido a la reacción de deshidrogenación de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno, que al parecer hace posible que se efectúe la reacción del azufre.

### Referencias Bibliográficas

- Alemán-Vázquez, L. O., Torres-Mancera, P., Ancheyta, J., & Ramírez-Salgado, J. (2016). Use of Hydrogen Donors for Partial Upgrading of Heavy Petroleum. *Energy & Fuels*, 30(11), 9050-9060. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01656>
- Babich, I. V. & Moulijn J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 82, 2003, 607-63.
- Badawi, M.; Vivier, L. & Duprez. D. (2010) Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 320, 34-39.
- Barbosa, A. L.; Vega, A. F. & Amador, N. de R. (2014) "Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel," *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 5, no. 3, pp. 37–60.
- Fang, D.; Wang, G.; Sheng, Q.; Ge, S.; Gao, C. & Gao, J. (2019). Preparation of hydrogen donor solvent for asphaltenes efficient liquid-phase conversion via heavy cycle oil selective hydrogenation. *Fuel*, 257, 115886. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115886>
- Galvis Pacheco, E. & Mantilla Martinez, M. (2012). *Efecto de la presencia de olefinas y la temperatura sobre reacciones de HDS de DBT* (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- Hancsók, J.; Szoboszlai, Z.; Holló, T. A.; Thernesz, A. & Kalló D. (2011). Selective desulphurization and denitrogenation of hydrocarbon mixtures rich in olefins. *Catalysis Today*, 176, 177-181.
- Hart, A.; Lewis, C.; White, T.; Greaves, M. & Wood, J. (2015). Effect of cyclohexane as hydrogen-donor in ultradispersed catalytic upgrading of heavy oil. *Fuel Processing Technology*, 138, 724-733.

- Hatanaka S; Yamada M. (1997) Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site. *Ind Eng Chem Res*; 36: 5110–7.
- Ho, T. C.; Cheng, J. C. & Woo E. H. S. (2014) Company, and R. U. S. A. Data, “Catalyst Performance with 100 % Basrah Resid,” vol. 2, no. 12,.
- James H., G.; Handwerk, G. E. (2001) *Hydrotreating, en: Petroleum Refining Technology and Economics*. 4 ed. New York: Marcel Dekker Inc, p. 175-187.
- La Vopa, V. & Satterfield, C. N. (1988). Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. *Journal of Catalysis*, 110(2), 375-387.
- Ley 1972 (2019). Diario Oficial de la República de Colombia, Bogotá, Colombia, 18 de Julio de 2019.
- Liu B; Chai Y; Li Y; Wang A; Liu Y. & Liu C. (2014) Kinetic investigation of the effect of H<sub>2</sub>S in the hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel*; 123:43–51.
- Macaud, M.; Milenkovic, A.; Schulz, E.; Lemaire, M. & Vrinat. M. (2000) Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes: Evidence of Highly Unreactive Aromatic Sulfur Compounds. *Journal of Catalysis* 193, 255-263.
- Monroy García, P. A., Vargas Montañez, O. J. (2021). *¿Puede el naftaleno actuar como promotor de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno?* (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia.
- Montgomery, D (2013). *Design and analysis of experiments*. New york: John Wiley & Sons Inc,
- Morales, E. M., (2019). *Analysis of inhibition effects on deep hydrodesulfurization using model reactions* (Tesis doctoral). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- Morales-Valencia, E. M., Baldovino-Medrano, V. G., & Giraldo, S. A. (2015). Reactivity of olefins and inhibition effect on the hydrodesulfurization of a model FCC naphtha. *Fuel*, 153, 294-302. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.003>
- Morales-Valencia, E. M., Castillo-Araiza, C. O., Giraldo, S. A., & Baldovino-Medrano, V. G. (2018) Kinetic Assessment of the Simultaneous Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and the Hydrogenation of Diverse Polyaromatic Structures. *ACS Catalysis*, 8(5), 3926-3942.
- Morales-Valencia, E. M.; Vargas-Montañez, O. J.; Monroy-García, P. A.; Avendaño-Barón, L. G.; Quintero-Quintero, E. A.; Elder-Bueno, C.; Santiago-Guerrero, A. Y. & Baldovino-Medrano, V. G. (2021). Conditions for increasing the hydrodesulfurization of dibenzothiophene when co-feeding naphthalene, quinoline, and indole. *Journal of Catalysis*, 404, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.09.021>
- Moses, P. G.; Grabow, L. C.; Fernandez, E. M.; Hinnemann, B.; Topsøe, H.; Knudsen, K. G. & Norskov, J. K. (2014). Trends in hydrodesulfurization catalysis based on realistic surface models. *Catalysis Letters* (8), 1425-1432.
- Nagai, M.; Sato, T. & Aiba, A. (1986). Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and relation to gas-phase basicity. *Journal Catalysis* 97, 52-58.
- Permyakov, E. A.; Solkan, V. N. & Kogan, V. M. (2015). Role of SH groups and chemisorbed hydrogen in the formation of sulfur vacancies on an edge of a molybdenum disulfide crystallite. *Kinetics and Catalysis*, 56(2), 147-157.

- Phirun, S.; Tim, K. ; Liang, F. & Jai. K. S. The effect of diesel fuel sulfur content on particulate matter emission for a non-road diesel generator, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55 (2005) 993.
- Santiago Guerrero, A. & Elder Bueno, C. (2019). *Análisis de la influencia del indol sobre la reacción de un compuesto refractario a la Hidrodesulfuración* (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga.
- Shah, A.; Fishwick, R.P.; Wood, J.; Leeke, G.A.; Rigby, S.P. & Greaves, M. (2010) A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading, *Energy Environ. Sci.* 3 700–714.
- Shah, S.D. Cocker, D.R. Miller, W.J. & Norbeck, J.M. (2004) Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines, *Environ. Sci. Technol.* 38, 2544.
- Sharifvaghefi, S.; Yang, B. & Zheng, Y. (2018). New insights in the role of H<sub>2</sub>S and sulfur vacancies on dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> edges. *Applied Catalysis A: General*, 566, 164-173.
- Stanislaus, A. ; Marafi, A. & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153(1-2), 1-68.
- Sydbom, A.; Blomber, A.; Parnia, S.; Stenfors, N.; Sandstrom, T. & Dahlen, S.-E. (2001) Health effects of diesel exhaust emissions, *Eur. Respir. J.* 17 733.
- Toba, M.; Miki, Y.; Matsui, T. & Harada, M. Y. (2007) Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 542-547.

Van Looij, F.; Van Der Laan, P.; Stork, W. H. J.; DiCamillo, D. J. & Swain, J. (1998) Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, no. 1, pp. 1–12, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00028-3.

Zhang, J.; He, K.; Ge, Y. & Shi, X. (2009) Influence of fuel sulfur on the characterization of PM10 from a diesel engine, *Fuel* 88 504.

Zhao, Y.; Gray, M. R.; Wei, F. (2008) *Catal. Lett.*, 125, 69–75.

Apéndices

Apéndice A. Tablas y Figuras

Tabla 1.

Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sin la presencia de la diolefina.

Carga DBT [%p/p]	Temperatura [°C]	Conversión DBT [%X]	Rendimiento BF [%Y]	Rendimiento CHB [%Y]	Rendimiento THDBT [%Y]	Selectividad BF [%S]
1	300	71,34	63,58	7,59	0,70	84,67
1	280	45,08	38,67	4,13	1,19	86,32
1	260	39,79	31,56	5,13	1,42	85,60
2,2	300	43,02	43,02	4,21	1,16	88,68
2,2	280	25,14	25,14	2,32	1,22	87,27
2,2	260	15,80	15,82	0,79	1,15	88,38
3,7	300	26,59	21,68	1,85	1,02	86,61
3,7	280	14,26	10,79	0,50	0,68	87,20
3,7	260	4,81	4,99	0,00	-0,16	87,98

Figura 1.

%X DBT y %X tetralina vs tiempo de proceso.

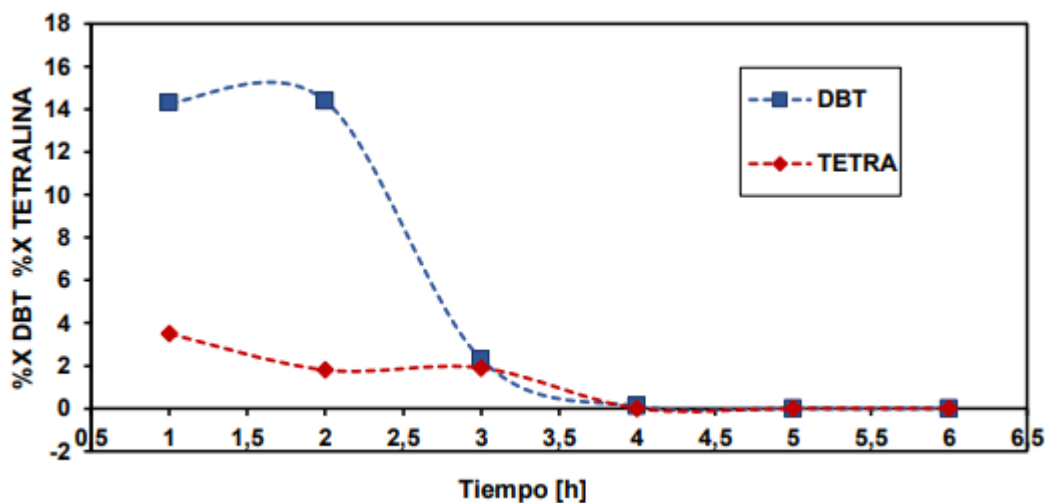


Figura 2.

*%X DBT y %X naftaleno vs tiempo de proceso.*

