

**Análisis de la Influencia del Indol sobre la Reacción de un Compuesto Refractario a la Hidrodesulfuración**

**Aide Yojana Santiago Guerrero  
Camila Elder Bueno**

**Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química**

**Director**

**Victor Gabriel Baldovino Medrano**

**Profesor Asistente**

**Co-directores**

**Edgar Mauricio Morales Valencia**

**Ingeniero Químico, Ph.D.**

**Jhonatan Rodriguez Pereira**

**Ingeniero Químico, M.Sc.**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Bucaramanga**

**2019**

### **Dedicatoria**

*Este gran logro va dedicado a Dios por haberme dado sabiduría y fuerza guiándome en el trayecto de mi vida.*

*A mis padres, Jahaira y Ciro por ser los pilares fundamentales de todo lo que soy, por brindarme su amor y apoyo incondicional en todo momento.*

*A mis hermanos, que representan mi mayor inspiración y el motor que siempre me permite seguir adelante sin importar los obstáculos.*

*A Edwin Rivera, mi compañero de vida y mejor amigo, por el cariño y fortaleza que me permitió vivir todo el proceso de mi carrera profesional con calma y amor.*

*A mis amigos y compañeros que me ayudaron de manera desinteresada, gracias por su ayuda y buena voluntad.*

*A todas las personas que aportaron su granito de arena para la culminación con éxito de esta etapa en mi formación profesional.*

**AIDE YOJANA SANTIAGO**

### **Dedicatoria**

*Este logro va dedicado a Dios por darme fuerza para continuar en este proceso.*

*A mis padres, Adriana y Oliver, por su amor, trabajo y sacrificio, gracias a ustedes he logrado llegar hasta aquí y convertirme en lo que soy. Ha sido un orgullo y privilegio ser su hija.*

*A mi abuelita Raquel y mi tía Margarita por ser mi gran apoyo, por los consejos y amor brindado a lo largo de toda mi vida.*

*A mis abuelitos, Nury y Samuel, a mis tíos Luis Fernando, Consuelo y a toda mi familia en general por haberme dado la oportunidad de formarme en esta prestigiosa universidad y haber sido mi apoyo durante este complicado proceso.*

*A Diego por estar siempre presente y por el apoyo moral a lo largo de esta etapa de mi vida. Y, por último, a mis compañeros y colegas por brindarme su apoyo y conocimiento a lo largo de este proceso.*

**CAMILA ELDER BUENO**

### **Agradecimientos**

Queremos expresar nuestro más sincero agradecimiento al profesor Victor Baldovino por su dirección, sus valiosas asesorías, enseñanzas y consejos que nos permitieron alcanzar el objetivo de esta investigación.

A nuestros codirectores Mauricio y Jonathan, por la disponibilidad que siempre tuvieron para ayudarnos, por su gran paciencia, orientación y apoyo durante todo este proceso.

A todos los miembros del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) por su colaboración y agradable compañía.

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), institución que nos forjó como profesionales a lo largo de estos años.

A la Escuela de Ingeniería Química y a todos los profesores que compartieron con nosotras sus conocimientos, enseñanzas y valores que nos inspiraron a ser mejores profesionales día a día.

## Contenido

|                                                                               | Pág. |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| Introducción.....                                                             | 16   |
| 1. Metodología.....                                                           | 21   |
| 2. Resultados.....                                                            | 24   |
| 2.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de indol. ....          | 24   |
| 2.1.1 Análisis estadístico.....                                               | 28   |
| 2.1.1.1 Análisis de varianza de los resultados del diseño experimental.....   | 28   |
| 2.1.1.2 Superficies de respuesta. ....                                        | 29   |
| 2.2 Análisis de los efectos del indol sobre las rutas de hidrodesulfuración.. | 32   |
| 2.3 Análisis de la ruta de hidrodesnitrogenación de indol. ....               | 38   |
| 2.4 Discusión de resultados.....                                              | 38   |
| 3. Conclusiones.....                                                          | 44   |
| Referencias bibliográficas .....                                              | 45   |
| Apéndices .....                                                               | 52   |

### Lista de figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <b>Pág.</b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Figura 1. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 18          |
| Figura 2. Diseño central compuesto centrado en las caras.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 21          |
| Figura 3. Esquema del proceso.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 23          |
| Figura 4. Efecto principal del dibenzotiofeno sobre el factor de promoción.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 26          |
| Figura 5. Efecto principal de la temperatura sobre el factor de promoción.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 27          |
| Figura 6. Efecto principal de la concentración de indol sobre el factor de promoción. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 27          |
| Figura 7. a) Superficie de respuesta: concentración de dibenzotiofeno-concentración de indol<br>(Temperatura en el nivel bajo). b) superficie de respuesta: concentración de indol-temperatura de<br>reacción (concentración de dibenzotiofeno en el nivel alto). c) superficie de respuesta:<br>concentración de dibenzotiofeno-temperatura (concentración de indol en el nivel bajo). ... | 31          |
| Figura 8. Efecto principal de dibenzotiofeno sobre el factor impacto relacionado a los<br>rendimientos de bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.....                                                                                                                                                                                                                       | 33          |
| Figura 9. Efecto principal de la temperatura sobre el factor impacto relacionado a los<br>rendimientos de bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.....                                                                                                                                                                                                                       | 34          |
| Figura 10. Efecto principal del indol sobre el factor impacto relacionado a los rendimientos de<br>bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno. ....                                                                                                                                                                                                                             | 35          |
| Figura 11. Esquema de reacción de la hidrodesnitrogenación del indol.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 36          |

Figura 12. a) Efecto de la concentración de indol en la conversión del indol, b) efecto de la concentración de dibenzotiofeno en la conversión del indol y c) Efecto de la temperatura en la conversión del indol.....37

Figura 13. Rendimientos de los productos de la hidrodesnitrogenación del indol .....38

Figura 14. Representación de la partícula modelo de NiMoS. Los átomos de Ni reemplazan los átomos de Mo en el borde metálico (borde Mo). Colores del esquema: rojo, níquel; Cian, Molibdeno; Amarillo, Azufre.l. ....40

Figura 15. Ilustración de la adsorción de dibenzotiofeno en las dos rutas de hidrodeshidrosulfuración. Los cuadros rojos representan las regiones de los centros de borde y los óvalos azules los sitios CUS. Colores del esquema: verde, níquel; Azul, Molibdeno; Amarillo, Azufre .....41

**Lista de tablas**

Pág.

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Rendimientos y selectividades para los productos de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno..... | 25 |
| Tabla 2. Resultados ANOVA para el factor de promoción. ....                                               | 28 |

**Lista de apéndices**

|                                                                                                                | Pág. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Apéndice A. Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en ausencia de indol. ....    | 52   |
| Apéndice B. Resultados de las reacciones de hidrodesnitrogenación de indol en presencia de dibenzotiofeno..... | 53   |
| Apéndice C. Gráficas de interacciones entre los factores. ....                                                 | 54   |
| Apéndice D. Niveles naturales y codificados de los tratamientos. ....                                          | 57   |
| Apéndice E. Residuales y valores observados y predichos del factor impacto. ....                               | 58   |

**Lista de abreviaturas**

| Abreviatura | Significado                       |
|-------------|-----------------------------------|
| BF          | Bifenilo                          |
| CHB         | Ciclohexilbenceno                 |
| CUS         | Sitios coordinados<br>insaturados |
| DBT         | Dibenzotiofeno                    |
| DDS         | Desulfuración directa             |
| ECH         | Etilciclohexano                   |
| ECHE        | Etilciclohexeno                   |
| HHDBT       | Hexahidrodibenzotiofeno           |
| HID         | Hidrogenación                     |
| HIN         | Indolina                          |
| OEA         | Ortoetilanilina                   |
| OECHA       | Etilciclohexilamina               |
| PB          | Etilbenceno                       |
| THDBT       | Tetrahidrodibenzotiofeno          |

## RESUMEN

**TÍTULO:** ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DEL INDOL SOBRE LA REACCIÓN DE UN COMPUESTO REFRACTARIO A LA HIDRODESULFURACIÓN\*.

**AUTORES:** CAMILA ELDER BUENO, AIDE YOJANA SANTIAGO GUERRERO\*\*.

**PALABRAS CLAVE:** Hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, indol, hidrogenación, desulfuración directa.

### DESCRIPCIÓN:

Debido a que nos enfrentamos a la extracción de crudos cada vez más pesados, se hace necesario tener un entendimiento claro de los factores que afectan la hidrodesulfuración de compuestos azufrados más recalcitrantes como los dibenzotiofenos, para reducir los contenidos de azufre y cumplir así con las regulaciones ambientales, disminuyendo de esta manera el impacto a la salud humana y al medio ambiente.

En este trabajo se analizó la influencia del compuesto nitrogenado indol sobre la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, utilizando un catalizador comercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las reacciones se realizaron variando la temperatura de operación entre 260°C y 300°C, y la concentración de dibenzotiofeno entre 1% p/p y 3,7 % p/p y de indol entre 0,28% p/p y 0,47% p/p. Los resultados mostraron que la presencia de indol genera una promoción en la conversión del dibenzotiofeno, especialmente sobre la ruta de desulfuración directa cuyo producto principal es el bifenilo, obteniendo promociones en sus rendimientos entre el 23% y 186%. La ruta de hidrogenación siempre se inhibió con la presencia del indol. Un análisis del efecto de la concentración de dibenzotiofeno y la temperatura de reacción evidenció una promoción de la reacción de hidrodesulfuración a altas concentraciones de dibenzotiofeno y bajas temperaturas, obteniendo promociones de hasta un 370,69 %.

---

\*Trabajo de grado.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Victor Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, Ph.D., Codirectores: Edgar Mauricio Morales Valencia, Ingeniero Químico, Ph.D.; Jhonatan Rodríguez Pereira, Ingeniero Químico, M. Sc.

**ABSTRACT**

**TITLE:** ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF INDOLE ON A REFRACTORY COMPOUND TO HYDRODESULFURIZATION\*.

**AUTHORS:** CAMILA ELDER BUENO, AIDE YOJANA SANTIAGO GUERRERO\*\*.

**KEYWORDS:** Hydrodesulfurization, dibenzothiophene, indole, hydrogenation, direct desulfurization.

**DESCRIPTION:**

Because we are faced with the extraction of increasingly heavy crudes, it is necessary to have a clear understanding of the factors that affect the hydrodesulfurization of sulfur compounds, such as dibenzothiophenes, to reduce the sulfur content and thus comply with regulations. environmental impacts, thereby reducing the impact on human health and the environment. In this work, the influence of the indole nitrogen compound on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction was analyzed, using a commercial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The reactions were performed by varying the operating temperature between 260 ° C and 300 ° C, and the concentration of dibenzothiophene 1% w / w and 3.7% w/w and indole between 0.28% w/w and 0.47% w/w. The results showed that the presence of indole generates a promotion in the conversion of dibenzothiophene, especially on the direct desulfurization route whose main product is biphenyl, obtaining promotions in its yields between 23% and 186%. The hydrogenation pathway was always inhibited with the presence of indole. An analysis of the effect of dibenzothiophene concentration and reaction temperature showed a promotion of the hydrodesulfurization reaction at high concentrations of dibenzothiophene and low temperatures, obtaining promotions of up to 370.69%.

---

\*Degree Work.

\*\*Physical-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Victor Baldovino Medrano, Chemical Engineer, Ph.D., Co-directors: Edgar Mauricio Morales Valencia, Chemical Engineer, Ph.D.; Jhonatan Rodríguez Pereira, Chemical Engineer, M. Sc.

### **Introducción**

En la actualidad, la industria petrolera se enfrenta a la extracción de crudos cada vez más pesados que contienen un mayor número de compuestos de azufre y nitrógeno de alto peso molecular y mayores temperaturas de ebullición (Laredo, De los Reyes, Cano & Castillo, 2001; Zeuthen, Knudsen & Whitehurst, 2001). El desafío es disminuir la concentración de estos compuestos en los combustibles, ya que durante la combustión que ocurre en los motores de los automóviles se emiten gases tipo NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> que generan un impacto negativo en la salud y el medio ambiente (Contreras, 2011). Es por esta razón que las regulaciones ambientales relacionadas con los combustibles, especialmente con los contenidos de S, N, O y metales pesados, son cada vez más estrictas. (Rana, Al-Barood, Brouesli, Al-Hendi & Mustafa, 2018; Parkash, 2003). En el caso del azufre, en algunos países ya se produce diésel de ultra bajo azufre; es decir, de menos de 10 ppm de S (Song, 2003). En Colombia, las normas actuales establecen que el diésel debe ser de menos de 50 ppm (Clews, 2016), pero, en el futuro, el país deberá cumplir con acuerdos internacionales que regulan la calidad de los combustibles. Esto es un desafío puesto que la producción de crudos pesados y extrapesados sobrepasa ya el 50% y se proyecta que seguirá aumentando en los años venideros (Rangel, Osorno, Ramirez, De Beout, González & Pabón, 2017).

El hidrotratamiento catalítico es uno de los procesos más importantes en la industria del petróleo (Barbosa, Vega & amador, 2014). Después de realizar la separación primaria en una unidad de destilación, las fracciones de petróleo destinadas a convertirse en combustibles deben purificarse mediante reacciones químicas para retirar los heteroátomos de azufre, nitrógeno, metales pesados y compuestos indeseados (Parkash, 2003). El hidrotratamiento se lleva a cabo

principalmente utilizando catalizadores soportados, en los cuales se diferencian dos componentes: el soporte y la fase activa. Los catalizadores comerciales usan 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. Algunos autores han mostrado que, como promotor, el níquel lleva a catalizadores más hidrogenantes y por ello aumenta la actividad en reacciones de hidrodesulfuración y hidrodesnitrogenación (Egorova & Prins, 2004c; Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010).

Durante el hidrotratamiento ocurren reacciones simultáneas de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización. (Stanislaus, *et al.*, 2010; Bandyopadhyay & Upadhyayula, 2018). Los estudios han demostrado que los compuestos azufrados se clasifican en dos grupos: alifáticos; entre los cuales están los mercaptanos, los sulfuros y disulfuros, y tiofénicos; tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos (DBTs). Los primeros están presentes en los cortes ligeros de petróleo, mientras que los segundos hacen parte de las fracciones más pesadas del crudo (Bej, Maity & Turuaga, 2004). Una de las moléculas más difíciles de desulfurar y más estudiada es el dibenzotiofeno, debido a su baja reactividad este es el principal compuesto azufrado en el diésel (menos de 500 ppm) (Song & Ma, 2003; Mogica, Contreras & Guevara, 2012).

El dibenzotiofeno reacciona a través de dos rutas principales: la desulfuración directa (DDS); en la que se obtiene como producto el compuesto desulfurado bifenilo (BF), y la desulfuración mediada por hidrogenación (HID); donde la molécula se hidrogena, en primer lugar, lo que lleva a productos intermedios no desulfurados como el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Posterior a esto, el átomo de azufre se remueve para formar

ciclohexilbenceno (CHB) (Kwak, Lee, Bae & Moon, 2001; Logadóttir *et al.*, 2006), como se puede observar en la figura 1.

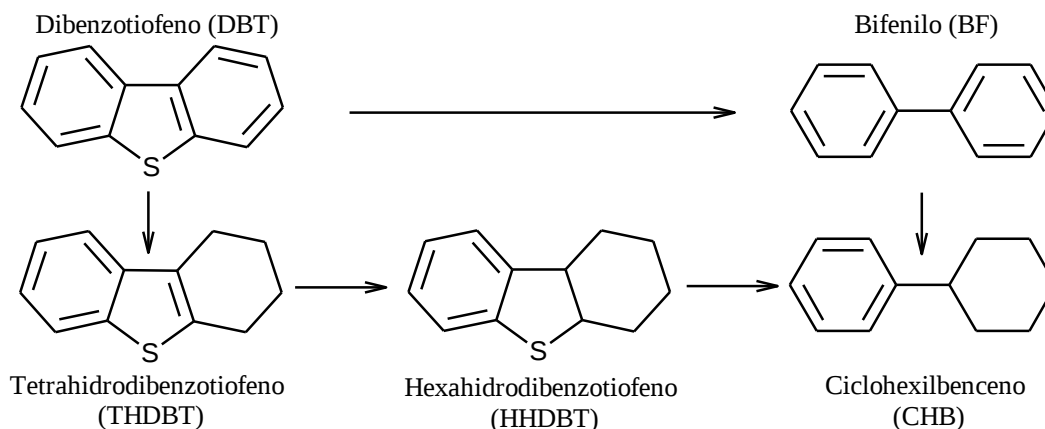


Figura 1. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (Morales, Castillo, Giraldo y Baldovino, 2018).

Para llegar a niveles cada vez más bajos de azufre, es importante comprender la influencia de diferentes especies que junto con el azufre se encuentran en los cortes de petróleo. Este es el caso de los compuestos nitrogenados, los cuales se clasifican en dos tipos: no heterocíclicos y heterocíclicos (Nelson & Levy, 1979; Moreau & Geneste, 1990; Valencia, Klimova, & García-Cruz, 2012). Los heterocíclicos se dividen en dos categorías de acuerdo con su estructura y la disponibilidad del par de electrones libres del nitrógeno: básicos y débilmente ácidos. Los básicos son compuestos que tienen anillos de seis miembros con un par de electrones libres que no están involucrados en la nube electrónica del anillo. Entre ellos se encuentran las quinolinas y las benzoquinolinas. Por el contrario, los débilmente ácidos son compuestos con anillos de cinco miembros unidos a un hidrógeno donde el par de electrones extra del nitrógeno se encuentra en la nube electrónica del anillo, como en el caso de indoles y carbazoles (Yang & Satterfield, 1983; Wiwel, *et al.* 2010; Valencia *et al.*, 2012). En general, el diésel contiene 0,01-0,05 % en peso de

nitrógeno, entre los cuales, los compuestos débilmente ácidos representan el 70% y el 30% restante son compuestos básicos (Kim, Lee, Koh & Moon, 2004; Laredo, Altamirano & De los Reyes, 2003).

Aún no ha podido esclarecerse el efecto real de los compuestos nitrogenados sobre la hidrodeshulfuración. En la literatura se encuentran tres postulados que reportan tendencias contradictorias. Como primer postulado, diversos autores informaron que los compuestos de naturaleza básica son inhibidores más fuertes para la hidrodeshulfuración que los débilmente ácidos. Kwak et al. (2001) estudiaron el efecto de la quinolina y el carbazol (compuestos de naturaleza básica y débilmente ácida, respectivamente) en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno, reportando que la hidrodeshulfuración no se ve afectada para concentraciones de compuestos nitrogenados menores de 500 ppm. Sin embargo, para concentraciones mayores (500-650 ppm), la quinolina ejerció un efecto inhibitor ligeramente mayor que el carbazol. De la misma forma, Tao et al. (2017) estudiaron la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina, usando como compuesto débilmente ácido el indol, y evidenciaron que la quinolina posee un efecto de inhibición más fuerte al compararse con el indol. En el segundo postulado, se plantea que el efecto inhibitor de las moléculas débilmente ácidas es más fuerte o similar al de las básicas. Laredo et al. (2001) informaron que el indol exhibía una inhibición más fuerte en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en comparación con la quinolina, incluso, para concentraciones bajas (5 ppm) el efecto de inhibición fue fuerte. Un informe adicional de este mismo grupo de investigación analizó el efecto del indol y sus productos de reacción; indolina y o-etilnilina (compuestos de naturaleza básica), sobre la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno. Se reportó un efecto inhibitor del indol ligeramente mayor que el de la indolina y el de la o-etilnilina. Finalmente, como tercer postulado, algunos autores han evidenciado que los

compuestos de naturaleza básica generan un efecto de promoción sobre la hidrodesulfuración. Nagai, Sato y Aiba (1986) reportaron que los compuestos nitrogenados producen una promoción de la conversión del dibenzotiofeno 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. Otros autores (Egorova y Prins 2004a) también evidenciaron promoción en la reacción de hidrodesulfuración sobre catalizadores Ni-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia del nitrogenado básico 2-metilpiperidina. Sin embargo, la 2-metilpiridina inhibió la hidrodesulfuración. Adicionalmente, se han reportado varios estudios sobre el efecto de los compuestos nitrogenados en las rutas de hidrodesulfuración. Con respecto a la ruta de hidrogenación, se ha determinado que se ve fuertemente afectada tanto en presencia de compuestos nitrogenados básicos como en presencia de compuestos débilmente ácidos (Ho & Qiao, 2010; Kwak *et al.*, 2001; Egorova & Prins., 2004d). Así mismo, estos autores encontraron que la ruta de desulfuración directa se ve inhibida. No obstante, también se ha reportado que la ruta de desulfuración directa se ve favorecida por un compuesto nitrogenado (Nagai *et al.*, 1986; LaVopa & Satterfield., 1988; Egorova & Prins, 2004a). Estos estudios tienen algunas condiciones experimentales en común: los experimentos se realizan en un reactor de flujo continuo, se emplea un compuesto nitrogenado de naturaleza básica y el catalizador es promovido por níquel.

Ante la falta de claridad explicada anteriormente, este trabajo buscó estudiar el efecto de la presencia de indol, nitrogenado ligeramente ácido, sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, así como el comportamiento de estas moléculas cuando se variaron las condiciones de concentración de los reactivos y la temperatura de reacción. El conocimiento de los efectos de este compuesto nitrogenado sobre la reactividad del dibenzotiofeno puede contribuir a mejorar los procesos de hidrodesulfuración en aras de obtener combustibles cada vez

más limpios. Para realizar los ensayos catalíticos fue empleado un catalizador comercial Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1. Metodología

El estudio de la influencia de las concentraciones de dibenzotiofeno e indol y la temperatura sobre la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se planificó siguiendo un diseño experimental 2<sup>3</sup> ampliado a central compuesto centrado en las caras (DDC). Geométricamente, este diseño es un cubo que consta de 15 combinaciones; 8 vértices, 6 centros de las caras y el centro del cubo (Montgomery, 2013). Las 15 combinaciones permiten analizar el efecto de cada variable y la interacción de 2 ó 3 factores. En la figura 2 se muestra el diseño de experimentos elegido.

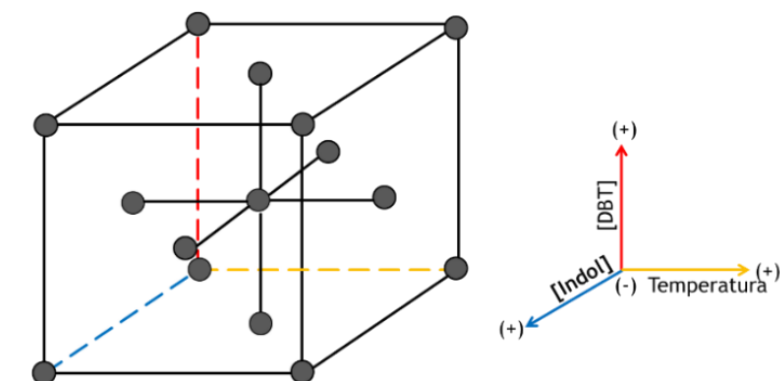


Figura 2. Diseño central compuesto centrado en las caras. Adaptado de (Montgomery, 2013)

Los ensayos catalíticos se realizaron en un Catatest de hidrotratamiento descrito en trabajos anteriores del CICAT (Morales, 2019; Baldovino-Medrano, Eloy, Giraldo, Centeno & Gaigneaux, 2009). El esquema del equipo se presenta en la figura 3. 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 (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, *Procatallyse*) diluido en arena de cuarzo. El diámetro de las partículas estuvo dentro del intervalo 300-600 μm. Además, el reactor contó con un termopar

para verificar la temperatura en la zona del lecho y fue operado al interior de un horno adiabático. Previo a cada reacción, los 0,15 g de catalizador fueron secados in situ con un flujo de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  durante 1 h a  $120^\circ\text{C}$ . Luego, el catalizador se activó mediante una sulfuración durante 4 h con un flujo de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de una mezcla gaseosa de 15%  $\text{H}_2\text{S}$  y 85%  $\text{H}_2$  a  $400^\circ\text{C}$ . El secado y la sulfuración del catalizador se llevaron a cabo bajo una presión de 1 bar. Una vez finalizada la activación del catalizador, se alimentó al reactor la carga líquida a una velocidad de  $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , se aumentó la presión del reactor a 50 bar y se redujo la temperatura para llevar a cabo las reacciones entre  $260$  y  $300^\circ\text{C}$ ; estas condiciones fueron escogidas para producir un ambiente típico de hidrotratamiento, bajo las mismas se ha descartado, previamente, la presencia de limitaciones difusionales (Becerra y Coronado, 2011 ;Giraldo y Centeno 2001; Morales, Baldovino, y Giraldo 2015 ; Morales, *et al.*, 2018). La alimentación de la carga líquida consistió en una mezcla de dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 98%), ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99,8%) como solvente, indol (Sigma-Aldrich, 99%) y 2 %p/p de hexadecano (Sigma-Aldrich, 98%) como estándar interno para los análisis de cromatografía.

Durante cada ensayo catalítico, se tomaron muestras de los productos líquidos cada hora hasta alcanzar un estado estable. El criterio para definir el estado estable consistió en no observar cambios significativos en la conversión del dibenzotiofeno en al menos 3 muestras consecutivas de los productos de reacción. El análisis de los productos líquidos de reacción se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de gases (GC), en un cromatógrafo HP 6890 equipado con un detector FID y un inyector automático. Se usó una columna HP-1 ( $100\text{m} \times 0,25\text{mm} \times 0,5\mu\text{m}$ ) y se empleó un flujo de  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$ , un flujo de  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de helio como gas de arrastre y un flujo de aire de  $400 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Los resultados de las pruebas catalíticas se expresaron mediante la estimación de los porcentajes de conversión ( $\%X_i$ ), los porcentajes de

rendimiento (%Y<sub>j</sub>) y los porcentajes de selectividad (%S<sub>j</sub>), definidos mediante las expresiones matemáticas (1), (2) y (3):

$$\%X_i = \frac{n_{i\text{inicial}} - n_{i\text{final}}}{n_{i\text{inicial}}} * 100\% \quad (1)$$

$$\%Y_j = \frac{n_j}{n_{i\text{inicial}}} * 100\% \quad (2)$$

$$\%S_j = \frac{n_j}{\sum n_j} * 100\% \quad (3)$$

Donde, n<sub>i</sub> representa las moles iniciales y finales, respectivamente, del reactivo i y n<sub>j</sub> moles de producto j.

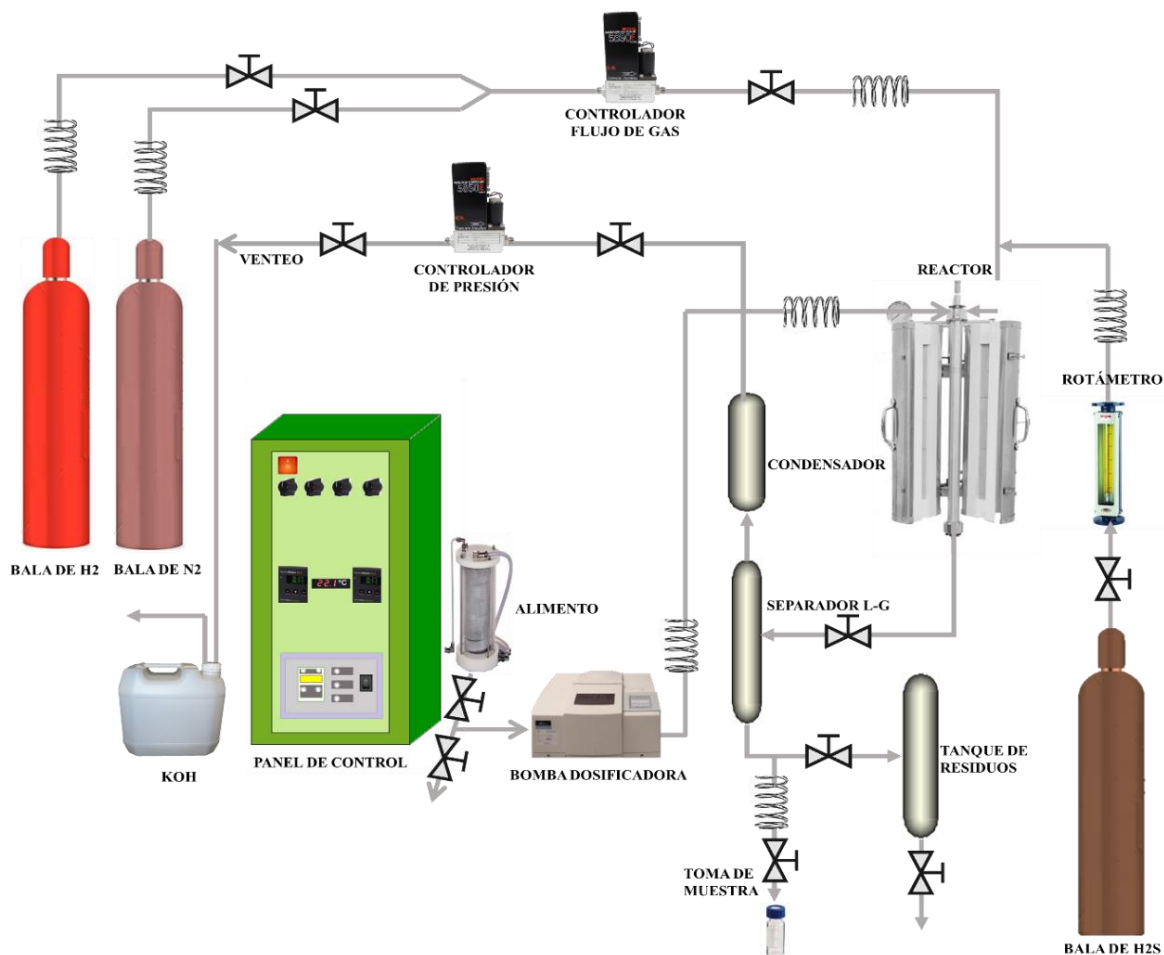


Figura 3. Esquema del proceso

## 2. Resultados

El análisis de los resultados obtenidos se divide en 4 partes: primero, se presenta un análisis de la influencia del indol sobre la reactividad del dibenzotiofeno. En esta parte, se presenta un análisis estadístico adicional; pruebas ANOVA y desarrollo de un modelo de superficie de respuesta, para analizar con más detalle la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia del indol. Segundo, se analiza el efecto del nitrogenado sobre las rutas de reacción del dibenzotiofeno. Tercero, se realiza un análisis de las variables estudiadas sobre la hidrodesnitrogenación del indol. Y, cuarto, se realiza una discusión de los resultados obtenidos.

### 2.1 Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en presencia de indol.

Con el objetivo de analizar la influencia del indol sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno se planteó una variable denominada factor impacto ( $\% \lambda$ ). El factor impacto (ecuación 4) muestra la variación en la conversión de dibenzotiofeno o la variación en los rendimientos de sus productos. Por su naturaleza, esta variable puede tomar valores positivos o negativos. Si el indol promueve la conversión de dibenzotiofeno o el rendimiento del producto  $j$ ,  $\% \lambda$  es positivo, pero si produce un efecto de inhibición,  $\% \lambda$  es negativo.

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

Donde  $\% \lambda$  es el factor impacto,  $i_j$  y  $i_j^N$  son la conversión de dibenzotiofeno o el rendimiento de  $j$  en ausencia y presencia del compuesto nitrogenado, respectivamente. Los valores de referencia para las reacciones sin presencia de indol se presentan en el apéndice A. Los

resultados de los experimentos realizados en presencia de indol se presentan en la Tabla 1 mostrada a continuación.

Tabla 1.

*Rendimientos y selectividades para los productos de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.*

| [DBT<br>%p/p] | [Indol<br>%p/p] | T<br>[°C] | Relación<br>S/N | %X <sub>DBT</sub> | %X <sub>Indol</sub> | (% $\lambda$ ) | %Y <sub>BP</sub> * | %Y <sub>CHB</sub> ** | %Y <sub>THDBT</sub> *** | %S <sub>BP</sub> | %S <sub>CHB</sub> | %S <sub>THDBT</sub> |
|---------------|-----------------|-----------|-----------------|-------------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------------|-------------------------|------------------|-------------------|---------------------|
| 1             | 0.13            | 300       | 4.9             | 82.2              | 41.8                | 15.3           | 73.6               | 2.9                  | 0.4                     | 95.7             | 3.8               | 0.5                 |
| 1             | 0.47            | 300       | 1.4             | 65.2              | 35.9                | -8.6           | 58.0               | 1.8                  | 0.6                     | 96.0             | 3.0               | 0.9                 |
| 1             | 0.28            | 280       | 2.3             | 56.7              | 31.7                | 25.8           | 55.1               | 1.6                  | 0.5                     | 96.3             | 2.8               | 0.9                 |
| 1             | 0.13            | 260       | 4.9             | 49.0              | 41.1                | 23.1           | 46.7               | 1.5                  | 0.6                     | 95.6             | 3.0               | 1.3                 |
| 1             | 0.47            | 260       | 1.4             | 38.5              | 33.3                | -3.2           | 37.0               | 1.5                  | 0.3                     | 95.2             | 3.9               | 0.9                 |
| 2.2           | 0.28            | 300       | 5.0             | 55.1              | 25.7                | 28.0           | 51.2               | 1.3                  | 0.6                     | 96.4             | 2.4               | 1.2                 |
| 2.2           | 0.13            | 280       | 10.8            | 44.5              | 35.0                | 77.1           | 39.3               | 0.9                  | 0.7                     | 96.1             | 2.3               | 1.6                 |
| 2.2           | 0.47            | 280       | 3.0             | 39.5              | 32.5                | 57.2           | 40.4               | 0.7                  | 0.5                     | 97.1             | 1.8               | 1.2                 |
| 2.2           | 0.28            | 280       | 5.0             | 42.6              | 32.8                | 69.3           | 38.9               | 0.8                  | 0.5                     | 96.8             | 1.9               | 1.3                 |
| 2.2           | 0.28            | 260       | 5.0             | 25.8              | 33.5                | 63.5           | 23.9               | 0.6                  | 0.4                     | 95.8             | 2.5               | 1.7                 |
| 3.7           | 0.13            | 300       | 18.1            | 54.0              | 37.0                | 102.9          | 50.4               | 1.6                  | 0.8                     | 95.6             | 2.9               | 1.4                 |
| 3.7           | 0.47            | 300       | 5.0             | 48.8              | 30.4                | 83.6           | 49.9               | 0.9                  | 1.0                     | 96.4             | 1.7               | 2.0                 |
| 3.7           | 0.28            | 280       | 8.4             | 33.4              | 28.7                | 133.9          | 30.9               | 0.6                  | 0.5                     | 96.4             | 1.9               | 1.7                 |
| 3.7           | 0.13            | 260       | 18.1            | 22.6              | 35.7                | 370.7          | 18.9               | 0.4                  | 0.6                     | 94.8             | 2.0               | 3.2                 |
| 3.7           | 0.47            | 260       | 5.0             | 17.0              | 29.2                | 252.6          | 15.1               | 0.4                  | 0.2                     | 96.0             | 2.6               | 1.4                 |

\*Bifenilo, \*\*ciclohexilbenceno, \*\*\*tetrahidrodibenzotiofeno

Para conocer la influencia que tiene cada una de las variables en estudio (concentración de dibenzotiofeno, temperatura y concentración de indol) sobre el factor impacto se plantean gráficas de efectos principales (Montgomery, 2013). Este tipo de gráficas representan el promedio de una variable respuesta (en este caso el factor impacto) para cada nivel de la variable seleccionada. Además, para determinar si el efecto de la variable de entrada del experimento sobre una variable respuesta dada es significativo, estas gráficas comparan los promedios de los resultados obtenidos para cada nivel de la variable de entrada con un intervalo de confianza del

95% (franja delimitada por los puntos azules) para el promedio de todos los experimentos realizados (línea suspensiva negra el cual ha sido llamado media general). Si los promedios graficados sobrepasan los intervalos de confianza de referencia, se dirá que la variable estudiada genera un efecto significativo sobre el factor impacto, de lo contrario, su efecto no sería significativo.

El efecto principal de la concentración del dibenzotiofeno sobre el factor impacto se presenta en la figura 4. El factor impacto fue siempre positivo y monótonamente creciente dentro de las condiciones experimentales estudiadas, esto implica que el indol siempre promovió la conversión del dibenzotiofeno. El incremento del factor impacto tuvo una tendencia aproximadamente lineal; por ejemplo, a una concentración de 3,7 %p/p, la conversión de dibenzotiofeno aumentó 188,9% mientras que a una concentración de 1 % p/p aumentó 10,5%,

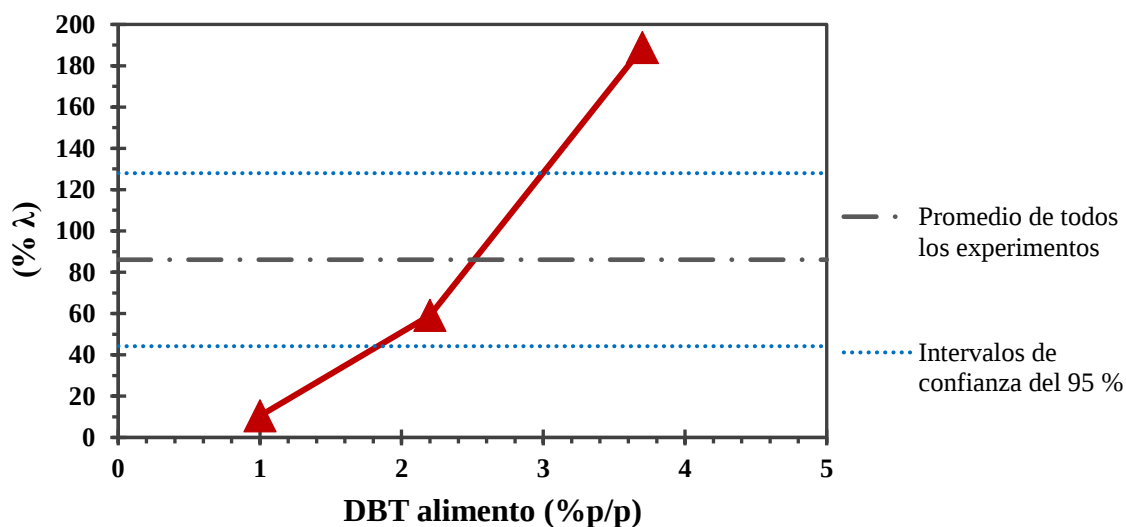


Figura 4. Efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de promoción.

La figura 5 presenta el gráfico de efectos principales para la temperatura de reacción. La tendencia observada demuestra que bajo las tres temperaturas estudiadas el indol siempre promovió la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Tal efecto de promoción fue mayor a bajas

temperaturas, y, tal como para la concentración de dibenzotiofeno, tuvo un comportamiento aproximadamente lineal; por ejemplo, a 260 °C la conversión de dibenzotiofeno aumentó 141%, mientras que a 300 °C aumentó 44%.

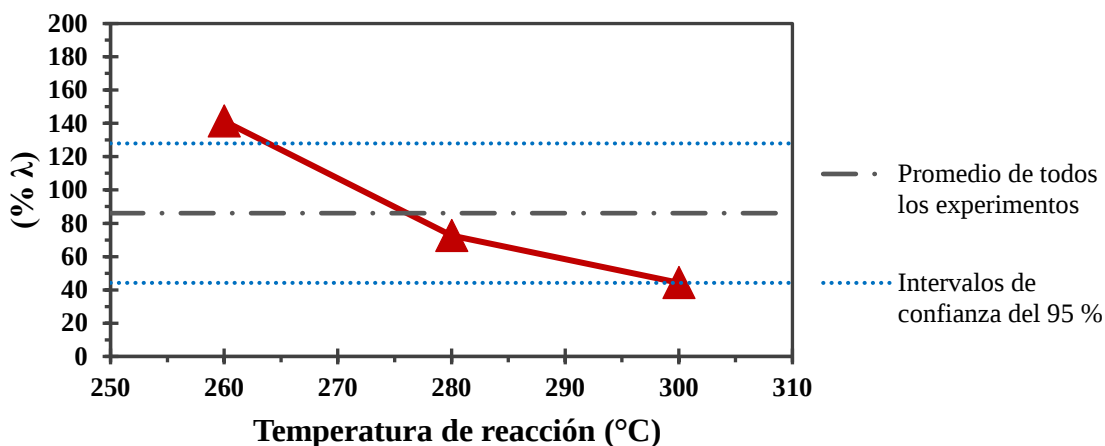


Figura 5. Efecto principal de la temperatura de reacción sobre el factor de promoción.

La figura 6 muestra el efecto de la concentración de indol sobre el factor impacto, todos los valores fueron positivos en un rango de 64 a 117%, confirmando así la presencia de un efecto de promoción debido al nitrogenado. Sin embargo, estos valores no sobrepasaron los límites del intervalo de confianza del 95% elaborado para la media de todos los experimentos. Esto implica que el efecto de promoción evidenciado no depende de la concentración del indol.

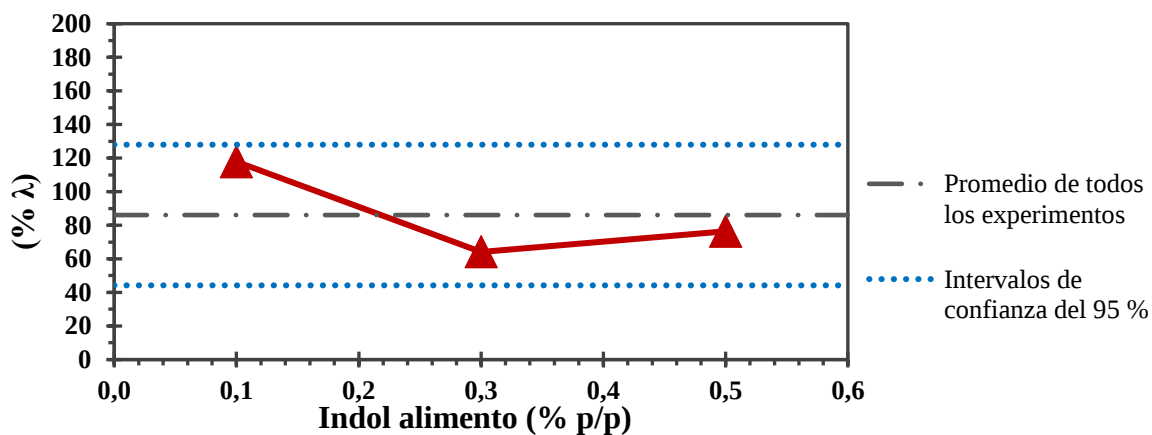


Figura 6. Efecto principal de la concentración de indol sobre el factor de promoción.

**2.1.1 Análisis estadístico.** A continuación, se presenta un análisis estadístico de las variables en estudio; concentración de dibenzotiofeno, concentración de indol y temperatura de reacción. El análisis estadístico presenta un diseño ANOVA y unas superficies de respuesta.

**2.1.1.1 Análisis de varianza de los resultados del diseño experimental.** Los resultados del análisis de varianza del diseño experimental implementado -Tabla 2- confirmaron las tendencias observadas en los gráficos de efectos principales. Así, solamente la concentración de dibenzotiofeno ( $F_0 = 24,7$ ) y la temperatura de reacción ( $F_0 = 7,3$ ) tuvieron un efecto significativo sobre el factor de impacto. Adicionalmente, para el efecto de las interacciones entre las variables, se obtuvo que sólo la interacción [DBT]×T ( $F_0 = 5,6$ ) ejerce un efecto significativo sobre el factor de impacto. Este resultado está de acuerdo con los gráficos de interacciones elaborados para el experimento, siguiendo la metodología propuesta por (Montgomery, 2013) y que se presentan en las Figuras 1a, 1b, 3a y 3b del apéndice C.

Tabla 2

*Resultados ANOVA para el factor de promoción.*

| Factor        | SS*      | %Contribución | v** | MS***   | F**** | Sign-(99%) <sup>§</sup> |
|---------------|----------|---------------|-----|---------|-------|-------------------------|
| [DBT]         | 99325.2  | 60.3          | 2   | 49662.6 | 24.7  | Sí                      |
| [indol]       | 5377.8   | 3.3           | 2   | 2688.9  | 1.3   | No                      |
| T             | 29457.8  | 17.9          | 2   | 14728.9 | 7.3   | Sí                      |
| [DBT]×[indol] | 950.9    | 0.6           | 2   | 475.5   | 0.2   | No                      |
| [DBT]×T       | 22411.5  | 13.6          | 2   | 11205.8 | 5.6   | Sí                      |
| [indol]×T     | 1283.2   | 0.8           | 2   | 641.6   | 0.3   | No                      |
| Error         | 6027.4   | 3.7           | 3   | 2009.1  |       |                         |
| Total         | 164833.9 |               | 15  |         |       |                         |

*Nota:* \*Sumas de cuadrados, \*\*grados de libertad, \*\*\*promedios de las sumas de cuadrados, \*\*\*\*Valor del estadístico de Fisher, <sup>§</sup>Significancia estadística al 99% de confiabilidad (Montgomery, 2013).

**2.1.1.2 Superficies de respuesta.** Para el análisis de los resultados cuantitativos se planteó la metodología de superficie de respuesta (MSR), la cual se aplicó junto a los experimentos factoriales, determinando de esta manera las variables que influenciaron el factor impacto (Montgomery, 2013).

Así, aplicando la MSR a un diseño factorial  $2^3$  ampliado a DDC, se evaluaron los efectos de las variables seleccionadas, concentración de dibenzotiofeno, concentración de indol y temperatura de reacción en el factor de impacto. Se establecieron 3 niveles para cada variable, codificados de la siguiente manera: -1 asignado al nivel más bajo, 0 al nivel medio y +1 al nivel más alto.

Los tratamientos se agruparon mediante la combinación de los 3 niveles de cada factor, esquematizados mediante un diseño central compuesto centrado en las caras dando un total de 15 tratamientos que se describen en la tabla 1 del apéndice D con los valores de sus variables naturales y codificadas, con estos datos se especificó un modelo matemático con el cuál se genera una curva que representa el efecto de los factores que optimizan las respuestas; por tanto, la ecuación que permite obtener el comportamiento de los datos obtenidos se define de la siguiente manera (Montgomery, 2013):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3$$

(5)

Donde,  $y$  es la variable respuesta;  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  son variables codificadas que representan los 3 factores estudiados y los parámetros  $\beta$  se conocen como factores de regresión.

De esta manera, el modelo de regresión de segundo orden que representa la variabilidad del factor de promoción esta dado por:

$$\% \lambda = 70.460 + 89,114x_1 - 20.769x_2 - 56,544x_3 + 8,055x_1^2 + 7.707x_1^2 + 18.033x_3^2 - 52,926x_1x_3 \quad (6)$$

Donde  $x_1$  corresponde la concentración de dibenzotiofeno;  $x_2$  la concentración de indol;  $x_3$  la temperatura de reacción. Los valores de las interacciones entre  $x_1$ - $x_2$  y  $x_2$ - $x_3$ , no se tomaron en cuenta ya que del análisis ANOVA se dedujo que su efecto no era significativo.

En la tabla 1 del apéndice E, se presentan las observaciones reales y predichas del factor impacto y los residuales. De la figura 1 del apéndice E, se observa que el patrón de comportamiento de la mayoría de los residuos no presenta desviación, teniendo muy pocos datos atípicos (tratamientos 3,4 y 14), además, en la figura 2 del apéndice E, se puede evidenciar que el modelo ajustado proporciona una aproximación adecuada del verdadero sistema, ya que hay una satisfactoria correlación entre los valores experimentales y los predichos, lo que es posible corroborar con el  $R^2$  que tomó un valor de 0,95.

Las figuras 7a, 7b y 7c se realizaron en el programa MATLAB R20 haciendo uso del modelo ajustado de la ecuación 6. Estas gráficas evidencian que los valores más altos del factor impacto se encuentran en las esquina superior derecha de cada una que corresponden a los niveles bajos de la temperatura y la concentración de indol y al nivel alto de la concentración en el alimento de dibenzotiofeno. Se observa que la figura 7b presenta una superficie de respuesta curva, lo que representa que el modelo contiene términos cuadráticos que son estadísticamente significativos, lo que explica la interacción que hay entre la temperatura y la concentración, además se evidencia que el cambio en la concentración de indol afecta muy poco la variación del factor impacto, a comparación de la temperatura y la concentración de dibenzotiofeno que presentan

cambios significativos. Lo anterior confirma, los resultados presentados en el análisis del ANOVA.

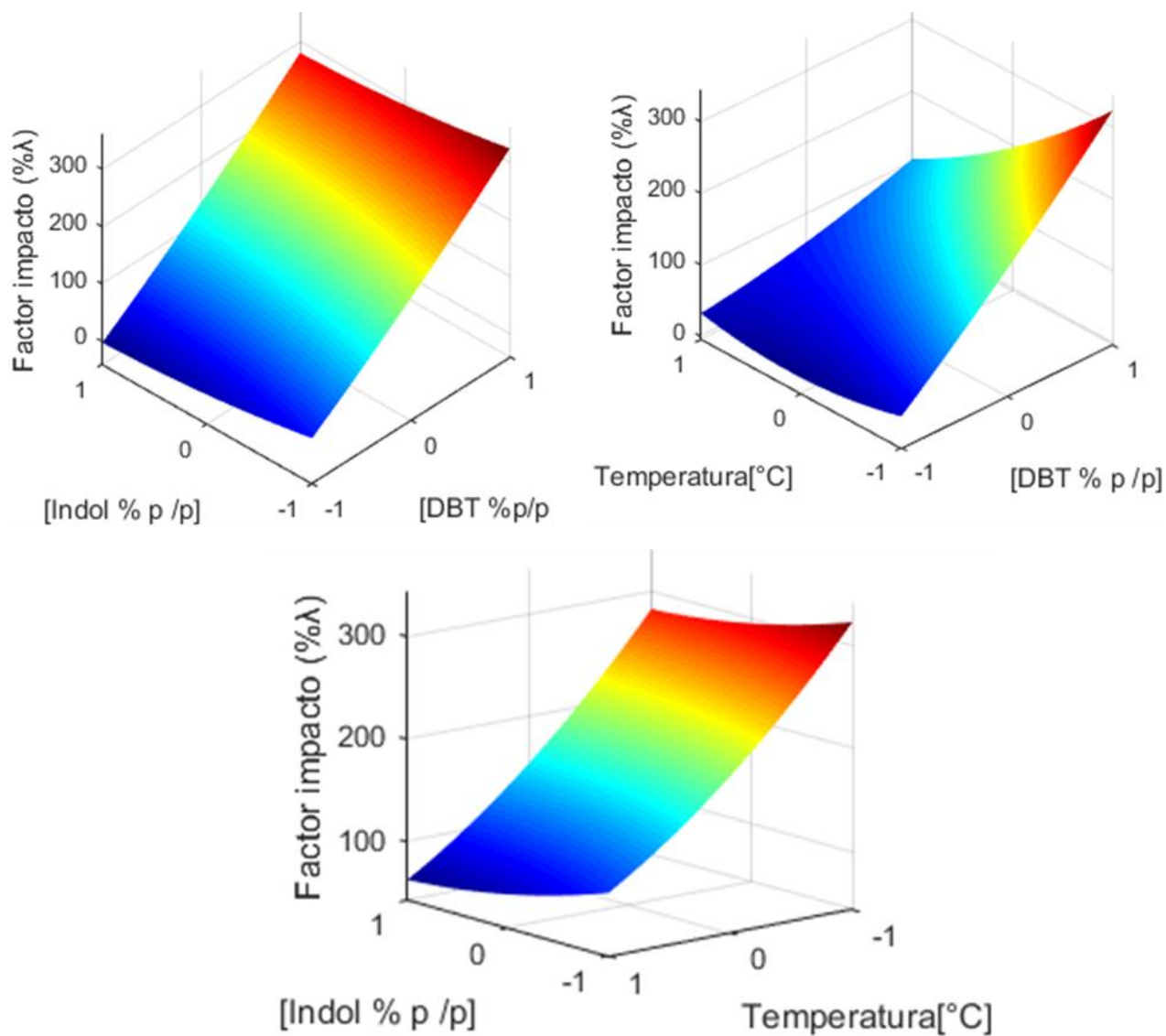


Figura 7. a) Superficie de respuesta: concentración de dibenzotiofeno-concentración de indol (Temperatura en el nivel bajo). b) superficie de respuesta: concentración de indol-temperatura de reacción (concentración de dibenzotiofeno en el nivel alto). c) superficie de respuesta: concentración de dibenzotiofeno-temperatura de reacción (concentración de indol en el nivel bajo).

## 2.2 Análisis de los efectos del indol sobre las rutas de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Como se mencionó en la introducción, el dibenzotiofeno puede reaccionar por dos rutas diferentes: la desulfuración directa y la desulfuración mediada por hidrogenación. La selectividad hacia estas rutas fue influenciada por la presencia de indol. De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 1, el bifenilo -ruta de desulfuración directa- fue el producto principal de reacción mientras que los productos de la ruta de desulfuración mediada por hidrogenación fueron minoritarios. Las figuras 8, 9 y 10 presentan los gráficos de efectos principales para el factor impacto definido para el rendimiento hacia la ruta de desulfuración directa y hacia la ruta por hidrogenación en función de las concentraciones del dibenzotiofeno y del indol y de la temperatura de reacción, respectivamente. En general, el factor impacto sobre el rendimiento hacia la ruta de desulfuración directa siempre fue positivo. Por tanto, el indol siempre promovió la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a través de esta ruta de reacción. La promoción de la ruta de desulfuración directa estuvo acompañada por una inhibición de la ruta de hidrogenación, como se observa en las figuras mencionadas. Sin embargo, es importante resaltar que estos efectos simultáneos no obedecieron a una simple compensación de selectividades, ya que los rendimientos hacia el producto de la desulfuración directa aumentaron mucho más allá de la disminución de los rendimientos hacia los productos de la ruta de desulfuración mediada por hidrogenación.

La figura 8 evidencia que el aumento en la concentración de dibenzotiofeno tuvo un efecto positivo, casi lineal, sobre el factor impacto del rendimiento de la ruta de desulfuración directa. Por ejemplo, para una concentración de dibenzotiofeno de 1% p/p hubo una promoción de 22%, mientras que, a una concentración de 3,7% p/p la promoción aumento al 186%. En esta figura también se observa el aumento en la concentración de dibenzotiofeno tuvo un efecto negativo

sobre la ruta mediada por la hidrogenación. Por ejemplo, a una concentración de 1% p/p el factor impacto del rendimiento del ciclohexilbenceno y del tetrahidrodibenzotiofeno, fue de -68% y -48%, respectivamente, mientras que a una concentración de 3,7% p/p fue de -154% y -158% respectivamente.

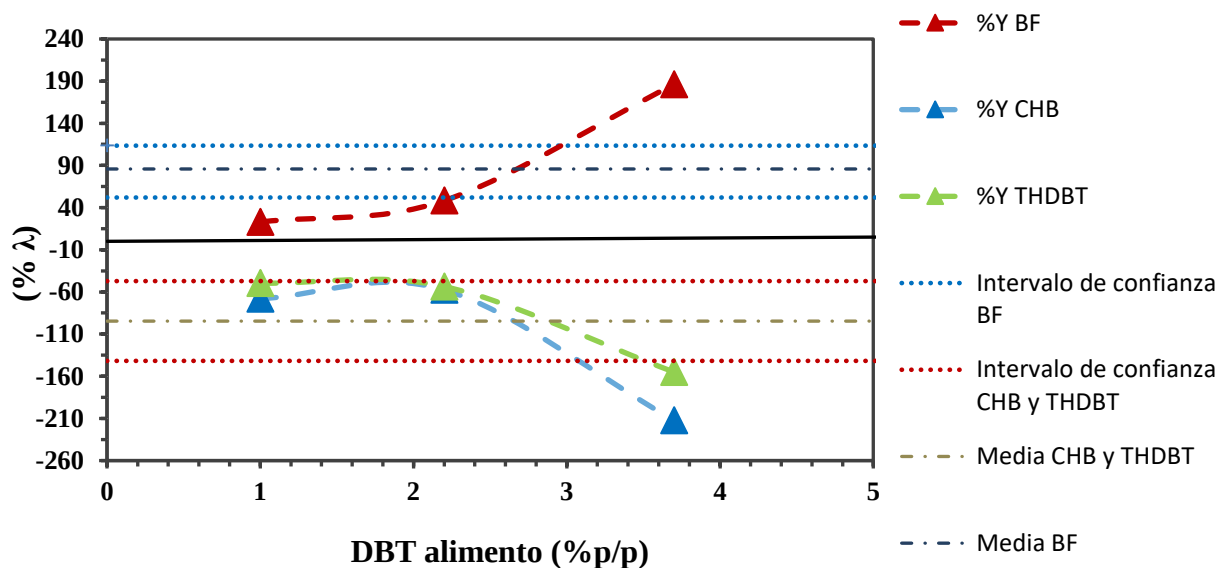


Figura 8. Efecto principal del dibenzotiofeno sobre el factor impacto relacionado a los rendimientos de bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.

La figura 9 evidencia que a bajas temperaturas se ve favorecida la promoción de la ruta de desulfuración directa, por ejemplo, a 260°C el factor impacto es 119%, mientras que, a 300°C, disminuye a 57%. Así mismo, se observa que a bajas temperaturas la inhibición de la hidrogenación es mayor, por ejemplo, con respecto al ciclohexilbenceno a 260°C el factor impacto es de -180%, mientras que a 300°C es de -55%, y con respecto al tetrahidrodibenzotiofeno a 260°C, el factor impacto es de 184%, mientras que a 300°C es de 26%.

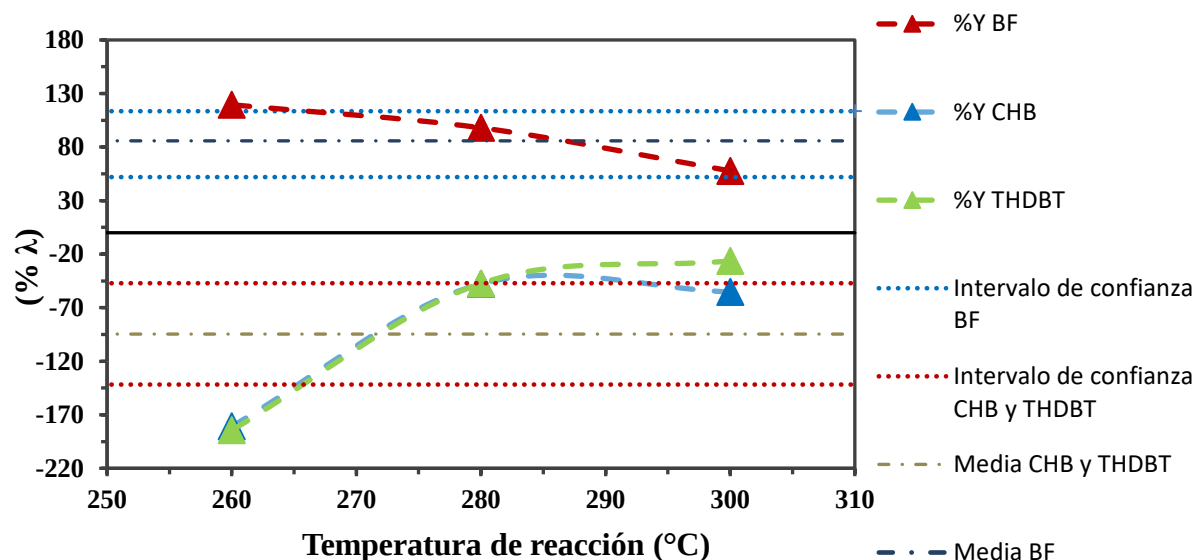


Figura 9. Efecto principal de la temperatura sobre el factor impacto relacionado a los rendimientos de bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.

En la figura 10, se puede observar que la presencia de indol promueve la ruta desulfuración directa, sin embargo, en las condiciones de operación seleccionadas, la variación de la concentración de indol no tiene una influencia significativa en dicha promoción. En esta figura también se observa, que la inhibición de la ruta de hidrogenación debido a la presencia de indol no depende de la concentración de indol.

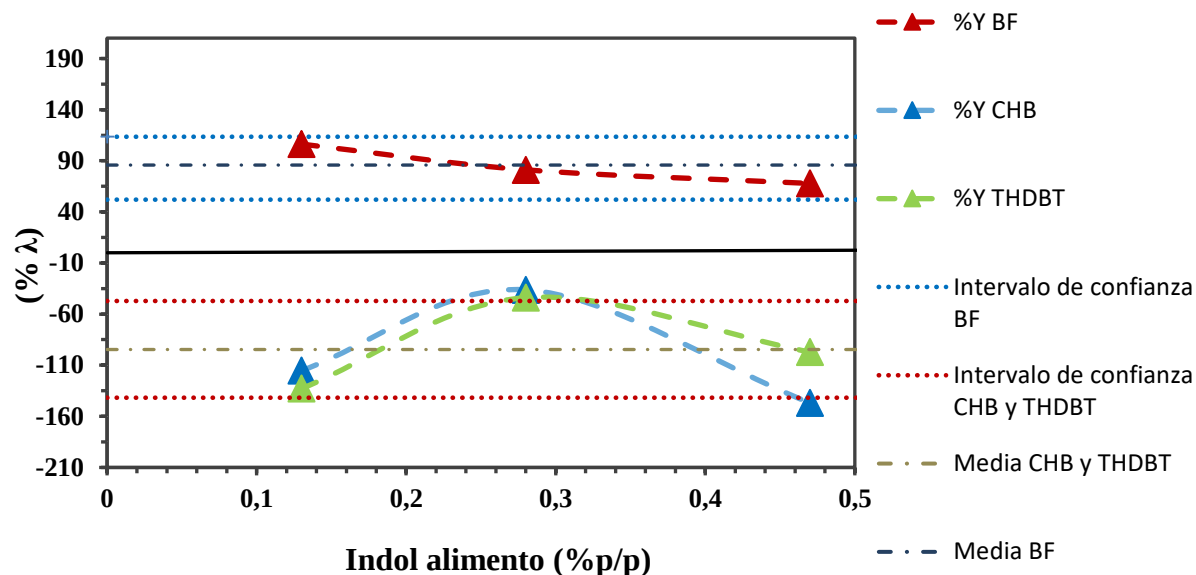


Figura 10. Efecto principal del indol sobre el factor impacto relacionado a los rendimientos de bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.

### 2.3 Análisis de la ruta de hidrodesnitrogenación de indol.

Por último, se analiza la reacción de hidrodesnitrogenación del compuesto indol en presencia de dibenzotiofeno. En la figura 11, se presenta el esquema de reacción propuesto en la literatura (Laredo *et al*, 2003). Como se observa, el indol se hidrogena principalmente hacia indolina (HIN), seguido a esto ocurre la ruptura del enlace C-N para producir la ortoetilnilina (OEA) que a su vez reacciona mediante dos rutas; la primera para producir etilbenceno (PB) y la segunda donde se producen dos productos intermedarios; etilciclohexilamina (OECHA) y etilciclohexeno (ECHE), para finalmente reaccionar a etilciclohexano (ECH) (Laredo *et al*. 2003).

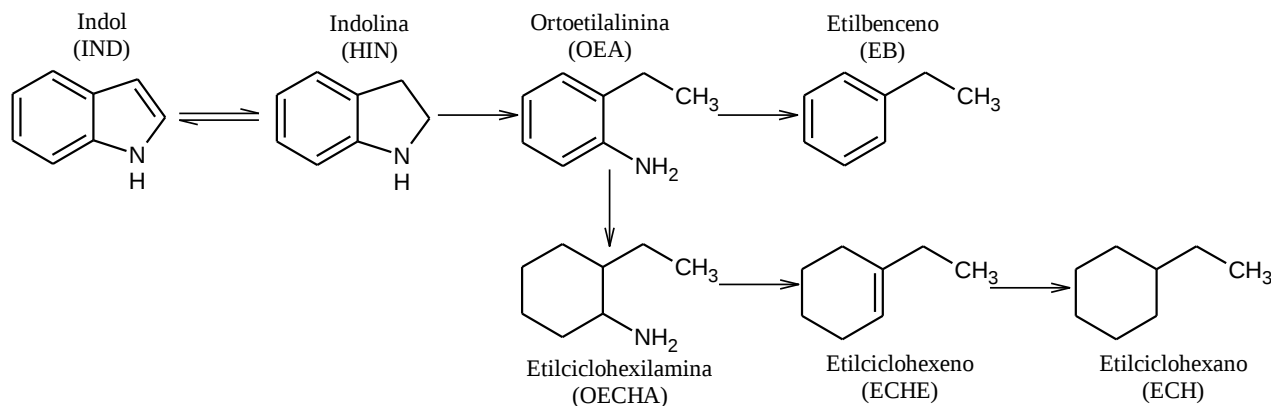


Figura 11. Esquema de reacción de la hidrogenación del indol (Laredo et al, 2003).

En las figuras 12a, 12b y 12c se presentan gráficas de efectos principales para conocer la influencia de la concentración de indol, concentración de dibenzotiofeno y temperatura, respectivamente, sobre la conversión del indol. La figura 12a evidencia que la conversión de indol disminuye con el aumento de la concentración de indol; por ejemplo, a una concentración de 0.13% la conversión fue de 38,1 %, mientras que a una concentración de 0,47% fue de 32,3%, teniendo un efecto significativo. Mientras que, en la figura 12b se observa que la concentración de dibenzotiofeno no tiene una variación significativa en la conversión del indol. En la figura 12c se evidencia que la temperatura tampoco genera variación en la conversión del indol. Xiang, Chai, Liu, y Liu (2008) indican que eso puede deberse al equilibrio químico entre el indol y la indolina.

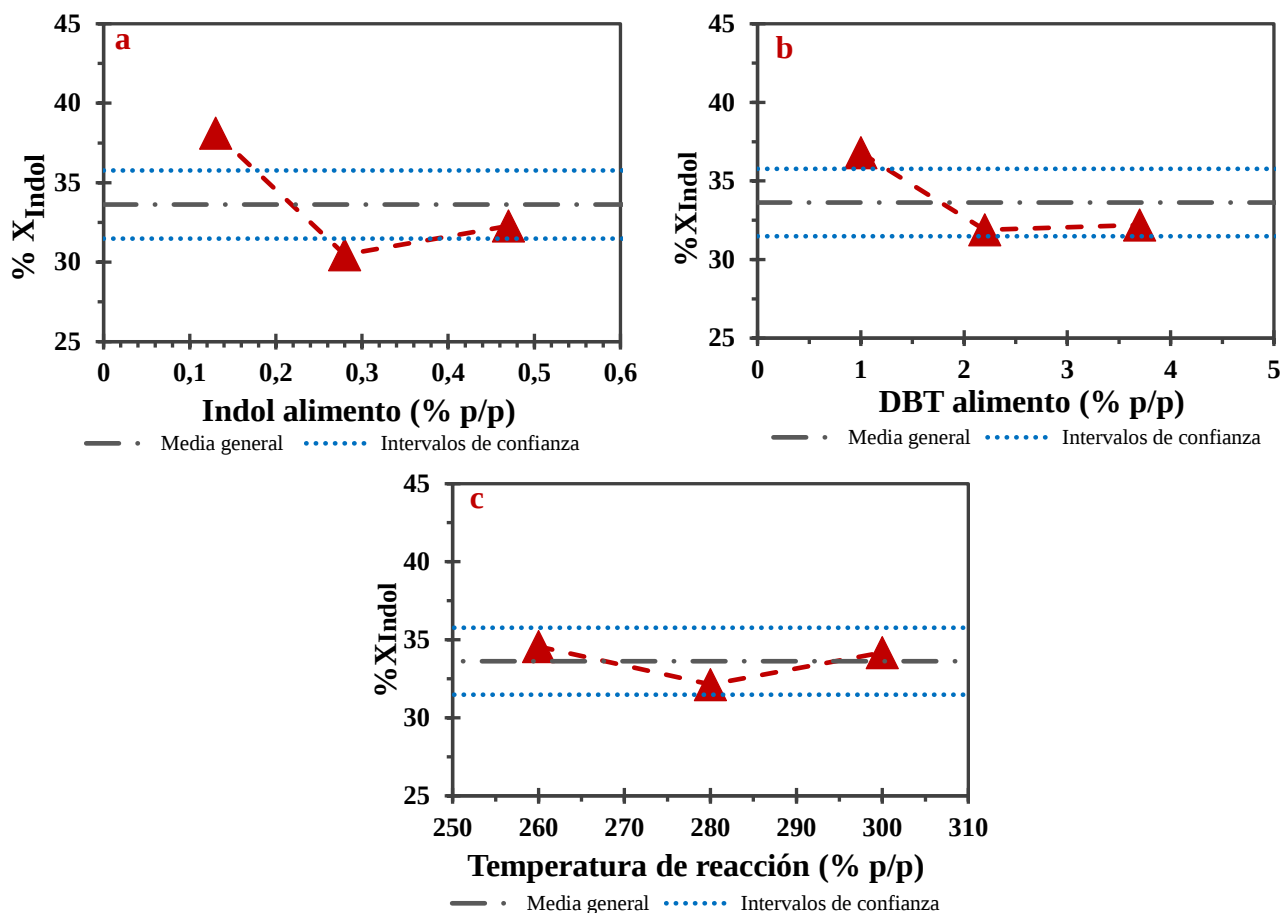


Figura 12. a) Efecto de la concentración de indol en la conversión del indol, b) efecto de la concentración de dibenzotiofeno en la conversión del indol y c) Efecto de la temperatura en la conversión del indol.

En la figura 13 se ilustran los rendimientos de los productos que primaron en la hidrogenación del indol, se observa que el producto principal es la indolina, con un rendimiento superior al 23%, mientras que el rendimiento de los demás productos tomo valores inferiores al 5%. Además, se observa que el aumento de la concentración de indol en la reacción de hidrogenación promueve la producción de indolina, mientras que la producción de la OEA y el ECHE se va inhibiendo, pero el efecto de su concentración no es significativo sobre el rendimiento. Sin embargo, Xiang *et al.* (2008) encontraron que en presencia de dibenzotiofeno al aumentar el contenido de nitrógeno se presentó una disminución de los productos ECH, ECHE y

OEA, mientras que la concentración relativa de HIN aumento, pero no dieron una justificación clara. Así mismo, Laredo *et al.* (2003) indicaron que la OEA y la HIN son productos básicos y dijeron que la predominancia de la indolina se debe a una fuerte adsorción inicial del compuesto de nitrogenado indol y una cinética de desorción lenta, más que a la hidrogenación de la especie no básica a las básicas.

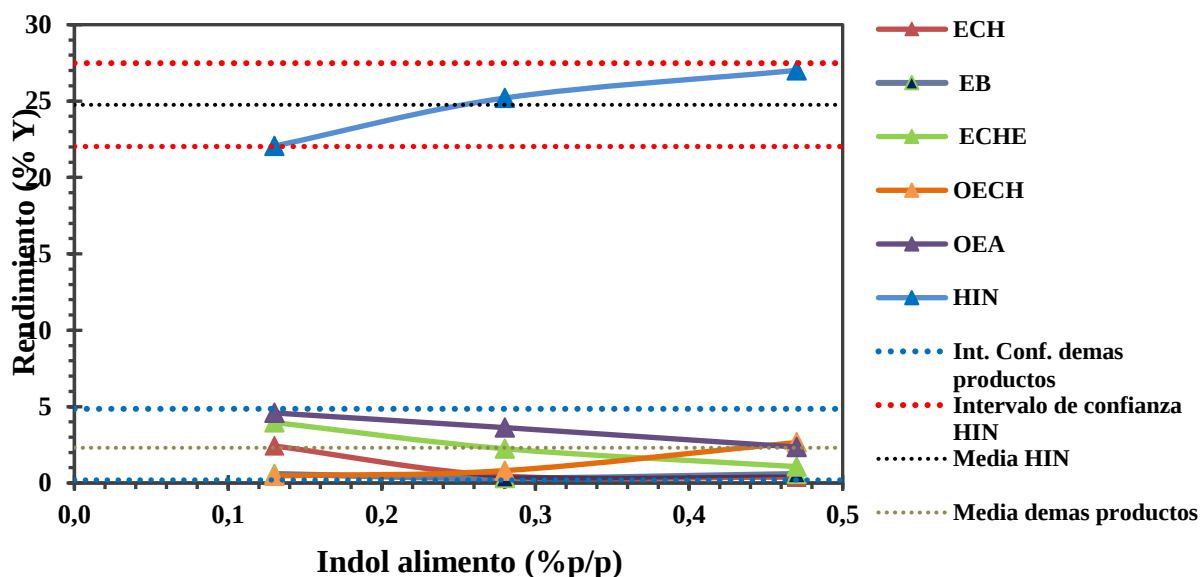


Figura 13. Rendimiento de los productos de la hidrodesnitrogenación del indol.

## 2.4 Discusión de resultados.

Bajo las condiciones de reacción estudiadas, el indol promovió siempre la conversión de dibenzotiofeno. El efecto promotor detectado estuvo influenciado por la concentración de dibenzotiofeno y por la temperatura. Además, la ruta de desulfuración directa también se vio beneficiada por la presencia de indol. Ambos efectos se evidenciaron en mayor medida a altas concentraciones de dibenzotiofeno y bajas temperaturas. No obstante, la ruta de hidrogenación se vio inhibida, siendo mayor dicha inhibición en las mismas condiciones mencionadas anteriormente (altas concentraciones de dibenzotiofeno y bajas temperaturas). Hasta donde

sabemos, estos resultados no han sido reportados antes en la literatura. Sin embargo, distintos autores han hablado del efecto de promoción en presencia de un nitrogenado básico (Nagai *et al.*, 1986; LaVopa & Satterfield., 1988; Egorova & Prins., 2004a), por lo tanto, para explicar porque ocurren los fenómenos mencionados, se optó por ignorar la división tradicional que hay entre moléculas básicas y débilmente ácidas.

Empezamos nuestra discusión entonces comentando los resultados reportados por LaVopa y Satterfield. (1988). Estos autores observaron que la promoción de la hidrodesulfuración por la presencia de compuestos nitrogenados se ve favorecida a bajas temperaturas. Ellos atribuyeron esta tendencia a cambios en las energías de adsorción de los compuestos sobre la superficie del catalizador. En efecto, ya que la adsorción sobre una superficie es casi siempre exotérmica, las constantes de equilibrio de adsorción disminuyen con la temperatura. Por lo tanto, la evidencia sugiere que el efecto de promoción debe estar relacionado con una mayor cobertura de la superficie del catalizador por parte de los reactivos de reacción. Esta interpretación se ve respaldada por el hecho de que a una mayor concentración de dibenzotiofeno también se mejoró la promoción. Sin embargo, para dar una explicación más clara del efecto de promoción se deben abordar y entender las hipótesis planteadas por distintos autores, esto hace necesario conocer primero acerca de la naturaleza del catalizador.

El catalizador utilizado consiste en partículas de sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) decoradas con níquel y dispersas sobre la alúmina. La naturaleza de los sitios activos aún no ha podido ser determinada con exactitud, pero varios autores han aceptado la hipótesis de que están ubicados a lo largo de la periferia de las partículas del catalizador y pueden involucrar los bordes de Mo y S de las partículas, así como las esquinas y los centros de borde (ver figura 14). En condiciones típicas de sulfuración, los átomos de níquel pueden sustituir parcial o totalmente a los átomos de

molibdeno del borde Mo para formar una fase mixta Ni-Mo-S que promueve la formación de sitios coordinados insaturados (CUS), que se forman por la eliminación de átomos de azufre en los bordes y esquinas debido a que se reduce la energía del enlace de azufre. (Rangarajan & Mavrikakis, 2016; Rangarajan & Mavrikakis. 2017; Lauritsen & Besenbacher, 2015; Ding, Jiang, Zhou& Wei, 2017).

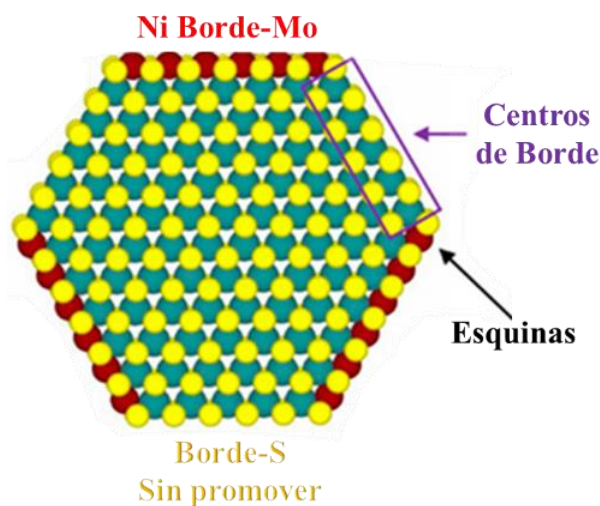


Figura 14. Representación de la partícula modelo de NiMoS. Los átomos de Ni reemplazan los átomos de Mo en el borde metálico (borde Mo). Colores del esquema: rojo, níquel; Cian, Molibdeno; Amarillo, Azufre. (Rangarajan & Mavrikakis, 2016)

Por otro lado, y en particular, se pueden tener en cuenta dos modos de adsorción para el dibenzotiofeno (modo  $\sigma$  y modo  $\pi$ ). La desulfuración directa del dibenzotiofeno se llevaría a cabo sobre los sitios CUS de las esquinas de la fase Ni-Mo-S a través de la adsorción perpendicular del átomo de azufre (modo de adsorción  $\sigma$ ), por lo que, sólo requeriría de una vacancia de azufre (Kabe, Qian & Ishihara, 1997). Por otro lado, la hidrogenación se realiza a través de la adsorción tipo  $\pi$  del dibenzotiofeno en una unión plana entre el anillo de benceno y el centro de borde, donde se generan los intermediarios parcialmente hidrogenados (tetrahidrodibenzotiofeno y hexahidrodibenzotiofeno), por lo que, para llevar a cabo esta ruta de

reacción se requerirán múltiples vacancias de azufre. Luego, el hexahidrodibenzotiofeno se desorbería para reaccionar en los sitios CUS en un modo de adsorción  $\sigma$  y así generar el rompimiento del enlace C-S-C para formar el producto final de la ruta de desulfuración mediada por hidrogenación: ciclohexilbenceno (Figura 15) (Baldovino-Medrano *et al.*, 2009).

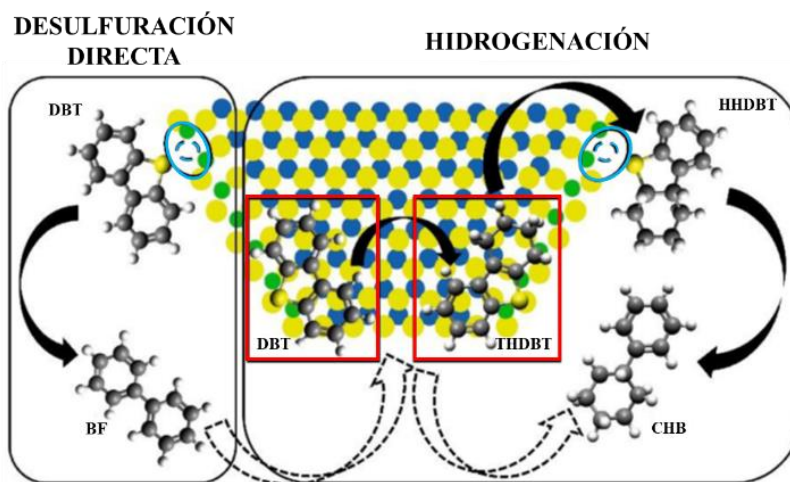


Figura 15. Ilustración de la adsorción de dibenzotiofeno en las dos rutas de hidrodesulfuración. Los cuadros rojos representan las regiones de los centros de borde y los óvalos azules los sitios CUS. Colores del esquema: verde, níquel; Azul, Molibdeno; Amarillo, Azufre. (Morales, 2019)

Teniendo en cuenta lo arriba expuesto, la primera hipótesis sobre la promoción de la hidrodesulfuración por compuestos nitrogenados fue planteada por Nagai *et al.* (1986). Los autores propusieron que los compuestos nitrogenados pueden reorganizar la estructura de la superficie de la fase Ni-Mo-S haciendo que el catalizador se vuelva más activo. Sin embargo, esta hipótesis nunca fue respaldada por evidencias experimentales. Años más tarde, Egorova y Prins (2004a) plantearon tres hipótesis para explicar los efectos de promoción aquí referidos. La primera hipótesis asume que la hidrogenación y la desulfuración directa se llevan a cabo en el mismo tipo de sitios activos, pero para conseguir la hidrogenación se necesita de múltiples vacancias. Sin embargo, Tuxen *et al.* (2012) realizaron un análisis por microscopía de túnel

(STM) donde observaron que las vacancias múltiples son extremadamente raras y que su formación no se favorece energéticamente. En concordancia algunos estudios teóricos proponen que el modo más estable de adsorción del dibenzotiofeno y de los compuestos nitrogenados es el modo  $\sigma$  (Rangarajan & Mavrikakis, 2015; Rangarajan & Mavrikakis, 2017). La segunda hipótesis explica que la adsorción del nitrogenado puede conducir a un aumento de la densidad de electrones en los átomos metálicos activos generando así un aumento en el número de vacancias de azufre en la superficie Ni-Mo-S. Finalmente, la tercera hipótesis plantea una interacción ácido-base entre el compuesto nitrogenado y el dibenzotiofeno. Sin embargo, esta hipótesis fue descartada por los mismos autores quienes consideraron que el nitrogenado adsorbido no está disponible para una interacción con el dibenzotiofeno. Teniendo en cuenta estos planteamientos, Morales (2019) propuso dos nuevas hipótesis para explicar los efectos de promoción de nitrogenados sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. En la primera, se plantea que los compuestos nitrogenados promueven la hidrodesulfuración a través de la desulfuración directa, ya que, su adsorción reduce la fuerza del enlace metal-azufre (energía en el enlace del grupo S-H) vecino en el catalizador, facilitando así la formación de vacancias tipo CUS. Para respaldar esta hipótesis, el autor se basó en algunos estudios que muestran una correlación entre la energía de unión del grupo S-H y la actividad en las reacciones de hidrodesulfuración (Permyakov, Solkan & Kogan, 2015; Sharifvaghefi, Yang & Zheng, 2018; Moses, et al. 2014). La segunda hipótesis argumenta que el equilibrio hidrogenación-deshidrogenación propio de las reacciones de hidrodesnitrogenación conduce al suministro de hidrógeno activo superficial adicional que es más efectivo para realizar la hidrodesulfuración que el hidrógeno molecular alimentado al reactor ya que puede reaccionar directamente con un grupo S-H superficial, para formar  $H_2S$ , dejando así una nueva vacancia adicional disponible para la desulfuración.

Por último, según lo presentado anteriormente, se concluye que, bajo las condiciones experimentales trabajadas, el indol ejerce un efecto de promoción en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Este efecto de promoción podría deberse a la formación de nuevos sitios activos, ya sea por la interacción del nitrogenado con los sitios vecinos, o sea producto del hidrogeno resultante de la hidrogenación-deshidrogenación del nitrogenado. Aún no se ha logrado definir con claridad el porqué de la promoción, pero si se permitió aclarar que la diferencia entre las moléculas nitrogenadas básicas y débilmente ácidas no es el motivo.

### 3. Conclusiones

- Bajo las condiciones de operación trabajadas, el indol siempre tuvo un efecto de promoción sobre el factor impacto. El efecto de promoción se favoreció a temperaturas bajas y altas concentraciones de dibenzotiofeno.
- Se determinó que el efecto de promoción del indol está ligado a un aumento en el número de sitios activos en los que se realiza la desulfuración directa.
- Las evidencias recolectadas sugieren que el efecto de promoción del indol puede deberse al aumento de la concentración de hidrógeno en superficie del catalizador o a la modificación de la fuerza de adsorción del grupo S-H provocando la creación de más vacantes de azufre.

### Referencias bibliográficas

- Baldovino-Medrano, V.G., Eloy, P., Giraldo, S.A., Centeno, A., & Gaigneaux, E.M., (2009). Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd–Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 267(2), 129-139.
- Bandyopadhyay R., & Upadhyayula, S., (2018). Thermodynamic analysis of diesel hydrotreating reactions. *Fuel*, 214, 314–321.
- Barbosa, A.L., Vega, A.F., & de Rio Amador, E., (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: Base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances en ciencias e ingeniería*, 5(3), 37-60.
- Becerra, E., & Coronado, C., (2011). Estudio de la inhibición por la presencia de aromáticos sobre la reacción de hidrodesulfuración de una carga simulada de diésel. (Tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Bej, S., Maity, S., & Turaga, U., (2004). Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst: A review of recent studies. *Energy and Fuels*, 18(5), 1227-1237.
- Clews, R.J., (2016). Fundamentals of the Petroleum Industry. *Project Finance for the International Petroleum Industry*, 83-99
- Contreras, C.A., (2011). El transporte y la contaminación atmosférica que este provoca. *Transporte Desarrollo y Medio Ambiente*, 31(1), 40–45.

- Ding, S., Jiang, S., Zhou, Y., Wei, Q., & Zhou, W., (2017). Catalytic characteristics of active corner sites in CoMoS nanostructure hydrodesulfurization – a mechanism study based on DFT 109 calculations. *Journal of Catalysis*. 345, 24–38.
- Egorova, M., & Prins, R., (2004a). Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Letters*, 92(3–4), 87–91.
- Egorova, M., & Prins, R., (2004b). Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2- methylpyridine and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis* 224(2), 278-287.
- Egorova, M., & Prins, R., (2004c). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* 225(2), 417-427.
- Egorova, M., & Prins, R., (2004d). Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2- methylpyridine. *Journal of Catalysis*, 221, 11–19.
- García, J., Orillan, F., Cruz, E., Morales, M., y De los reyes, J., (2010). Efecto cinético de la inhibición de la quinolina en la hidrodeshulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno con un catalizador NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conference: XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, Chile,1.
- Giraldo, S.A., Centeno, A., (2001). Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotratamiento de fracciones pesadas de crudos colombianos. Primera etapa: catalizadores para HDS y HID" Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotratamiento de fracciones pesadas de crudos colombianos. Primera etapa: catalizadores para HDS y HID. Bucaramanga, Colombia: publicaciones UIS.

- Ho, C., Qiao L., (2010). Competitive Adsorption of Nitrogen Species in HDS: Kinetic Characterization of Hydrogenation and Hydrogenolysis Sites. *J. Catal.* 269, 291–301.
- Kabe, T., Qian, W., & Ishihara, A., (1997). Elucidation of Hydrodesulfurization Mechanism Using 35S radioisotope Pulse Tracer Methods. *Catalysis Today*, 39, 3–12.
- Kim, H., Lee, J., Koh, J. H., & Moon, S. H., (2004). Effect of fluorine addition on the poisoning of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by nitrogen compounds during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(1), 17–24.
- Kwak, C., Lee, J.J., Bae, S.H., & Moon, S. H., (2001). Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(1), 59–68.
- Laredo, G.C., De los Reyes, H.J., Cano, D.J., & Castillo, J., (2001). Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 207(1-2), 103–112.
- Laredo, G.C., Altamirano, E., & De los Reyes, J.A., (2003). Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2. *Applied Catalysis A: General*, 243(2), 207–214.
- Lauritsen, J., & Besenbacher, f., (2015). Atom-resolved scanning tunneling microscopy investigations of molecular adsorption on MoS<sub>2</sub> and CoMoS hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*, 328, 49–58.

- LaVopa, V., & Satterfield, C.N., (1988). Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. *Journal of Catalysis* 110, 375–387. doi:10.1016/0021-9517(88)90328-4.
- Logadóttir, A., Moses, P.G, Hinnemann, B., Topsøe, N.-Y., Knudsen, K.G., Topsøe, H., & Nørskov, J.K., (2006). A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H<sub>2</sub>S on MoS<sub>2</sub>-based Catalysts. *Cliuatalysis Today*. 111(1-2), 44–51.
- Mogica, J., Contreras, Z., & Guevara, A., (2012). Efectos del solvente y de inhibición de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. *Revista mexicana de ingeniería química*, 11(3), 447-453.
- Montgomery, D., (2013). Design and analysis of experiments. Nueva York, Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc, 8va edición, 183-290.
- Morales, E.M, Baldovino, V.G., & Giraldo, S.A., (2015). Reactivity of olefins and inhibition effect on the hydrodesulfurization of a model FCC naphtha. *Fuel*. 153, 294-302.
- Morales, E.M., Giraldo, S.A., Baldovino, V.G., & Castillo, C.O., (2018). Kinetic assessment of the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and the hydrogenation of diverse polyaromatic structures. *ACS Catalysis*, 8(5), 3926–3942.
- Morales, E.M., (2019). Analysis of inhibition effects on deep hydrodesulfurization using model reactions (Tesis doctoral). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- Moreau, C., Geneste, P., (1990). Factors Affecting the Reactivity of Organic Model Compounds in Hydrotreating Reactions, in: Theor. Asp. Heterog. Catal., Springer Netherlands, Dordrecht, 256–310.
- Moses, P.G., Grabow, L.C., Fernandez, E.M., Hinnemann, B., Topsøe, K.G., Knudsen, K., & Nørskov, J.K., (2014). Trends in Hydrodesulfurization Catalysis Based on Realistic Surface Models. *Catalysis Letters*. 144, 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. doi:10.1016/0021-9517(86)90036-9.
- Nelson, N., & Levy, R.B., (1979). The organic chemistry of hydrodenitrogenation. *Journal Catalysis*, 58(3) 485–488.
- Parkash, S., (2003). Refining Processes Handbook. Amsterdam, Países Bajos: Gulf Professional Publishing.
- 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. *Kinetic and Catalysis* 56, 147–157.
- Rana, M.S, Al-Barood, A., Brouesli, R., Al-Hendi, A.W., & Mustafa, N., (2018). Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of middle distillate. *Fuel Processing Technology*, 177, 170–178.

- Rangarajan, S., & Mavrikakis, M., (2015) Adsorption of nitrogen- and sulfur-containing compounds on NiMoS for hydrotreating reactions: A DFT and vdW-corrected study. *AIChE Journal*. 61, 4036–4050.
- Rangarajan, S., & Mavrikakis, M., (2016) DFT insights into the competitive adsorption of sulfur and nitrogen-containing compounds and hydrocarbons on Co-promoted molybdenum sulfide catalysts. *ACS Catalysis*. 6, 2904–2917.
- Rangarajan, S. & Mavrikakis, M., (2017). On the preferred active sites of promoted MoS<sub>2</sub> for hydrodesulfurization with minimal organonitrogen inhibition. *ACS Catalysis*. 7, 501–509.
- Rangel, A., Osorno, J.F., Ramirez J.c., De Beout, J., González, J.L., Pabón, J.M., (2017). Geochemical assessment of the Colombian oils based on bulk petroleum properties and biomarker parameters. *Marine and Petroleum Geology*, 86, 1291-1309.
- Sharifvaghefi, S., Yang, B., & Zheng, Y. (2018). New insights on 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.
- Song, C., (2003) An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*. 86(1-4), 211–263.
- Song, C., & Ma, X., (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep Dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental*. 41(1-2), 207–238.

- Tao, X., Zhou, Y., Wei, Q., Ding, S., Zhou, W., Liu, T., & Li, X., (2017). Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel*, 188, 401–407.
- Tuxen, A.K., Füchtbauer, H.G., Temel, B., Hinnemann, B., Topsøe, H., Knudsen, K.G., Besenbacher, F., & Lauritsen, J.V., (2012). Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS<sub>2</sub> and Co–Mo–S hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 295, 146-154.
- Valencia, D., Klimova, T., García-Cruz I., (2012). Aromaticity of Five- and Six-Membered Heterocycles Present in Crude Oils – An Electronic Description for Hydrotreatment Process. *Fuel*, 100, 177-185
- Wiwel, P., Hinnemann, B., Hidalgo-Vivas, A., Zeuthen, P., Petersen, B.O., & Duus, J.O, (2010). Characterization and identification of the most refractory nitrogen compounds in hydroprocessed vacuum gas oil. *Industrial and engineering chemistry research*, 49(7), 3184–3193.
- Xiang, C., Chai, Y., Liu, Y., & Liu, C., (2008). Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of fuel chemistry and technology*, 36(6), 684-690.
- Yang, S.H., & Satterfield, C.N., (1983). Some effects of sulfiding of a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline. *Journal of Catalysis*, 81, 168–178.
- Zeuthen, P., Knudsen, K.G., & Whitehurst, D.D., (2001). Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catalysis Today*, 65, 307–314.

## Apéndices

### Apéndice A. Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en ausencia de indol

La figura 1 muestra el efecto de la concentración del dibenzotiofeno sobre su conversión ( $\%X_{\text{DBT}}$ ) a diferentes temperaturas.

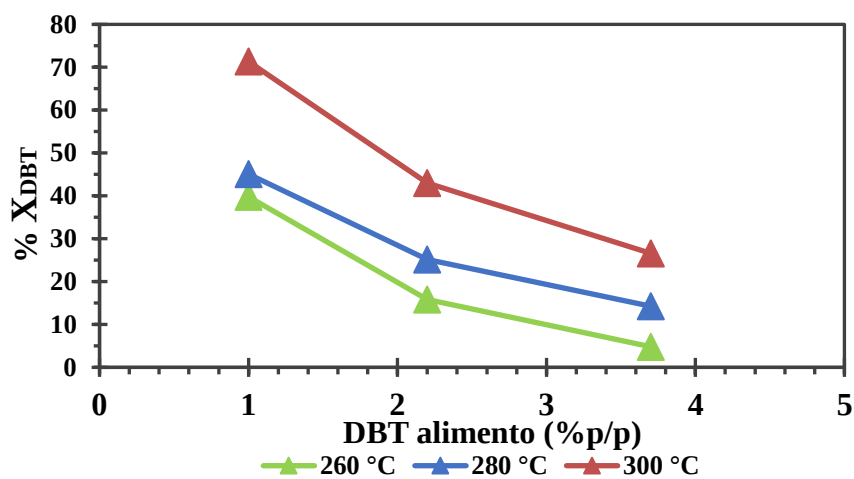


Figura 1. Conversión de dibenzotiofeno a diferentes concentraciones (1; 2,2 y 3,7) y temperaturas de reacción (260, 280 y 300 °C).

Tabla 1.

Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sin presencia del compuesto nitrogenado.

| [Carga DBT<br>%p/p] | Temperatura<br>[°C] | %Conversión<br>DBT (%X) | Rendimiento<br>BP (%Y) | Rendimiento<br>CHB (%Y) | Rendimiento<br>THDBT (%Y) | Selectividad BP<br>(%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                   |

**Apéndice B. Resultados de las reacciones de hidrodesnitrogenación de indol en presencia de dibenzotiofeno.**

Tabla 1

*Rendimientos de los productos de la hidrodesnitrogenación de indol.*

| [DBT %p/p] | [Indol %p/p] | T [°C] | %X <sub>Indol</sub> | %Y <sub>ECH</sub> | %Y <sub>EB</sub> | %Y <sub>ECHE</sub> | %Y <sub>OECH</sub> | %Y <sub>OEa</sub> | %Y <sub>HIN</sub> |
|------------|--------------|--------|---------------------|-------------------|------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| 1          | 0.13         | 300    | 41.82               | 8.20              | 2.97             | 6.59               | 0.00               | 7.09              | 14.14             |
| 1          | 0.47         | 300    | 35.94               | 0.83              | 0.72             | 1.82               | 1.04               | 2.48              | 19.76             |
| 1          | 0.28         | 280    | 31.74               | 0.00              | 0.00             | 1.64               | 1.34               | 2.48              | 26.31             |
| 1          | 0.13         | 260    | 41.12               | 0.00              | 0.00             | 0.00               | 0.00               | 0.00              | 28.21             |
| 1          | 0.47         | 260    | 33.34               | 0.00              | 1.23             | 0.00               | 0.37               | 0.92              | 33.00             |
| 2.2        | 0.28         | 300    | 25.68               | 1.23              | 0.96             | 4.73               | 0.96               | 5.61              | 24.41             |
| 2.2        | 0.13         | 280    | 34.99               | 0.00              | 0.00             | 4.41               | 1.69               | 3.17              | 17.75             |
| 2.2        | 0.47         | 280    | 32.47               | 0.00              | 0.00             | 0.46               | 0.90               | 2.01              | 28.26             |
| 2.2        | 0.28         | 280    | 32.83               | 0.00              | 0.00             | 2.55               | 0.42               | 4.21              | 21.08             |
| 2.2        | 0.28         | 260    | 33.47               | 0.00              | 0.00             | 0.00               | 1.08               | 1.49              | 33.69             |
| 3.7        | 0.13         | 300    | 36.99               | 3.94              | 0.00             | 8.84               | 0.00               | 10.09             | 16.83             |
| 3.7        | 0.47         | 300    | 30.45               | 1.07              | 1.01             | 3.09               | 6.82               | 5.17              | 20.73             |
| 3.7        | 0.28         | 280    | 28.66               | 1.08              | 0.59             | 2.29               | 0.26               | 4.34              | 20.51             |
| 3.7        | 0.13         | 260    | 35.72               | 0.00              | 0.00             | 0.00               | 0.64               | 2.58              | 33.35             |
| 3.7        | 0.47         | 260    | 29.19               | 0.00              | 0.00             | 0.00               | 4.14               | 1.18              | 33.31             |

## Apéndice C. Gráficas de interacciones entre los factores.

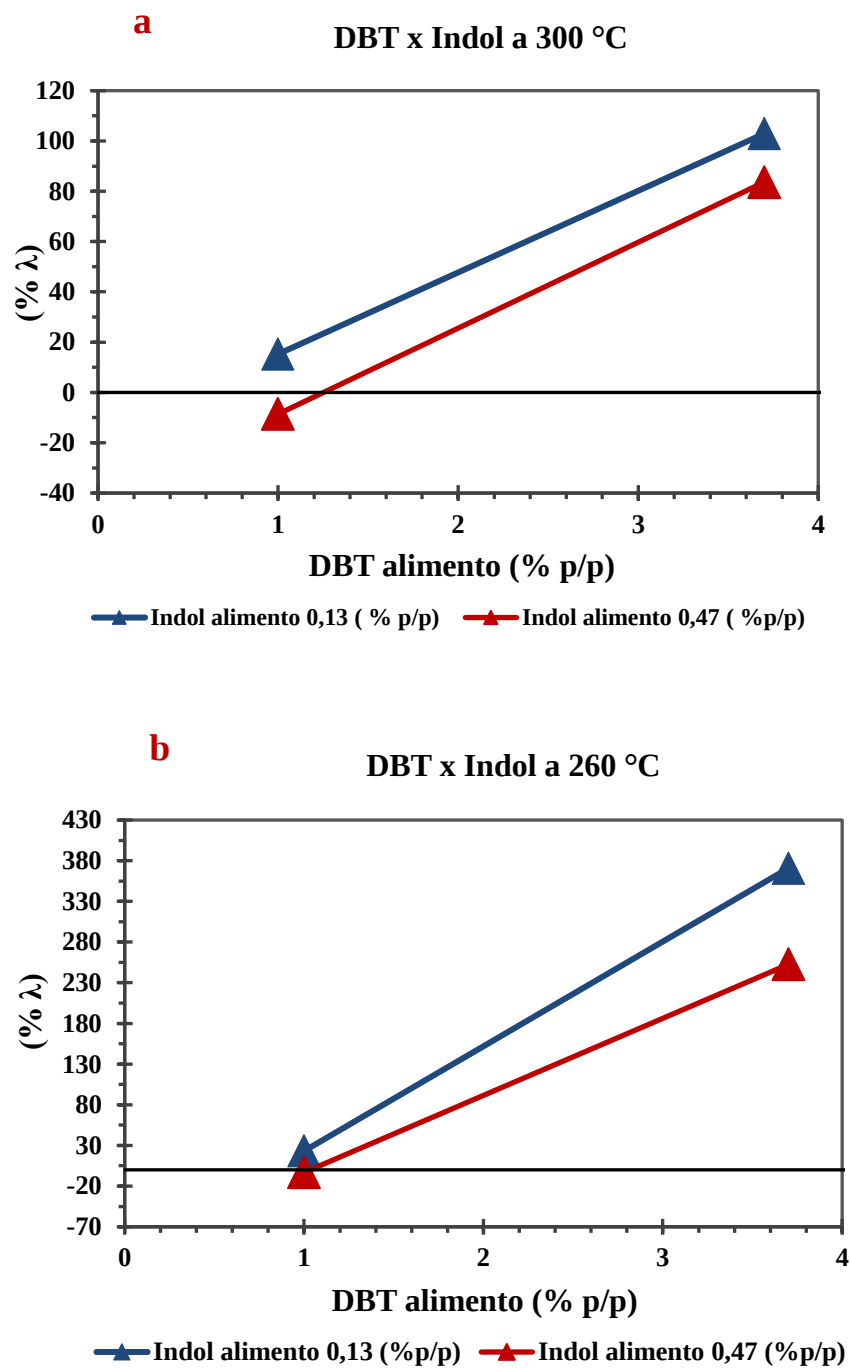


Figura 1. a) Interacción dibenzotiofeno x Indol a 300 °C b) Interacción dibenzotiofeno x Indol a 260 °C.

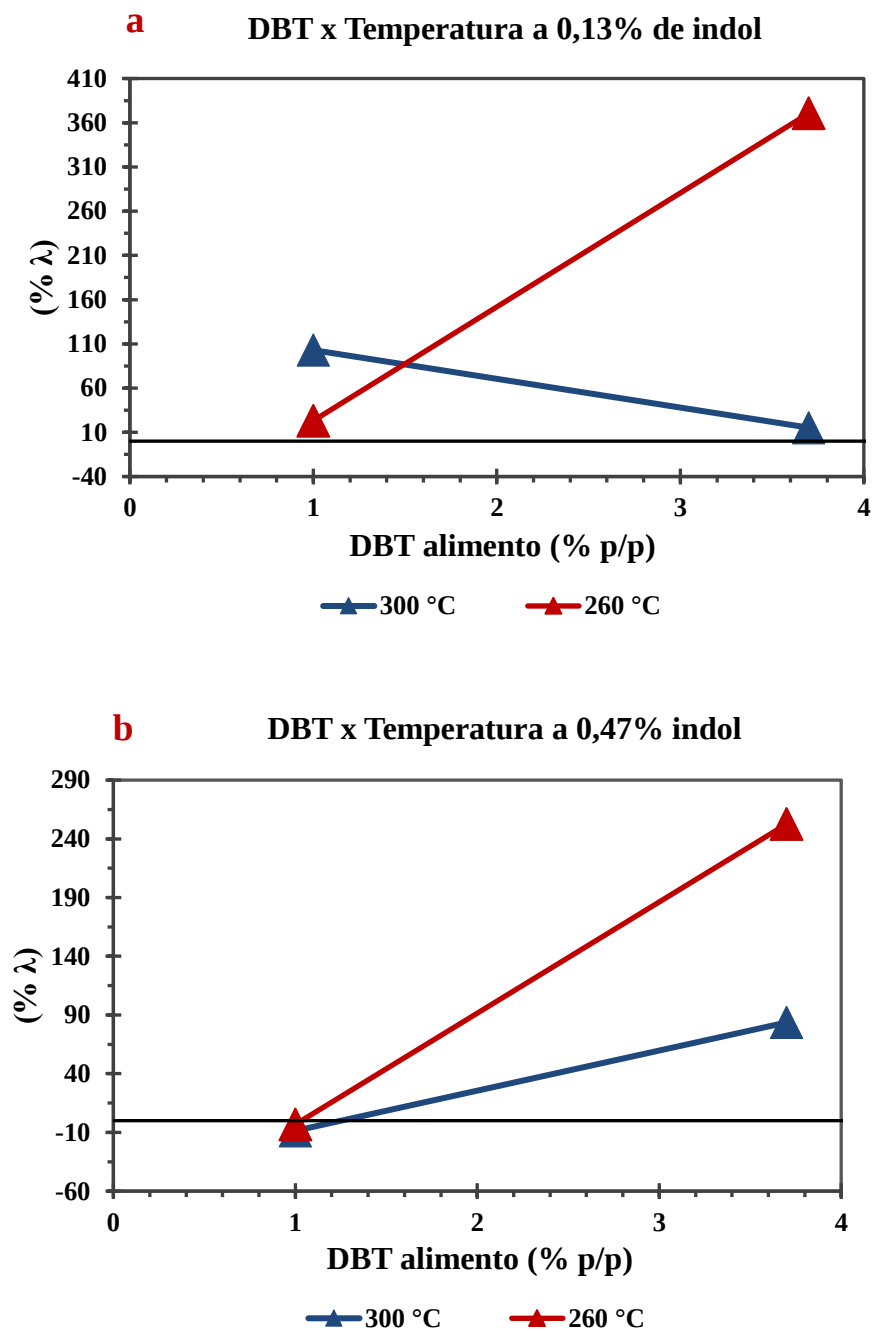


Figura 2. a) Interacción dibenzotiofeno x temperatura a una concentración de indol de 0,13 %p/p b) Interacción dibenzotiofeno x temperatura a una concentración de indol de 0,47%p/p.

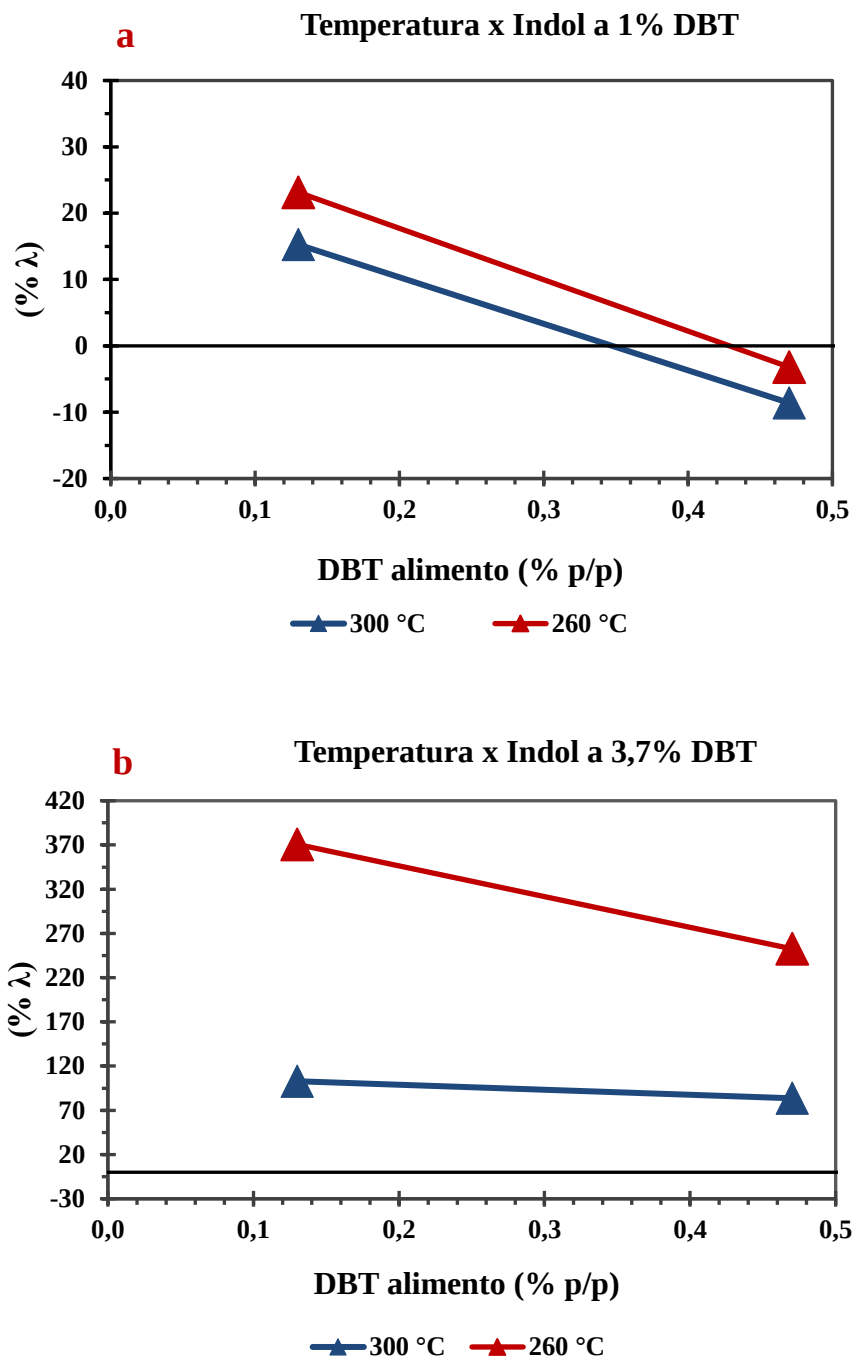


Figura 3. a) Interacción temperatura x indol a una concentración de dibenzotiofeno de 1 %p/p b) Interacción temperatura x Indol a una concentración de dibenzotiofeno de 0,47 %p/p.

**Apéndice D. Niveles naturales y codificados de los tratamientos.**

Tabla 1.

*Niveles naturales y codificados de los tratamientos.*

| Variables naturales |               |                  | Variables codificadas |              |                  | Factor de impacto<br>(% $\lambda$ ) |
|---------------------|---------------|------------------|-----------------------|--------------|------------------|-------------------------------------|
| [DBT %p/p]          | [Indol % p/p] | Temperatura [°C] | [DBT %p/p]            | [Indol %p/p] | Temperatura [°C] |                                     |
| 1                   | 0.13          | 260              | -1                    | -1           | -1               | 23.135                              |
| 1                   | 0.47          | 260              | -1                    | 1            | -1               | -3.197                              |
| 3.7                 | 0.13          | 260              | 1                     | -1           | -1               | 370.693                             |
| 3.7                 | 0.47          | 260              | 1                     | 1            | -1               | 252.566                             |
| 1                   | 0.13          | 300              | -1                    | -1           | 1                | 15.254                              |
| 1                   | 0.47          | 300              | -1                    | 1            | 1                | -8.603                              |
| 3.7                 | 0.13          | 300              | 1                     | -1           | 1                | 102.913                             |
| 3.7                 | 0.47          | 300              | 1                     | 1            | 1                | 83.630                              |
| 2.2                 | 0.28          | 260              | -0.11                 | -0.12        | 0                | 63.495                              |
| 1                   | 0.28          | 280              | -1                    | -0.12        | 0                | 25.753                              |
| 2.2                 | 0.13          | 280              | -0.11                 | -1           | 0                | 77.061                              |
| 2.2                 | 0.28          | 300              | -0.11                 | -0.12        | 1                | 28.047                              |
| 2.2                 | 0.47          | 280              | -0.11                 | 1            | 0                | 57.242                              |
| 3.7                 | 0.28          | 280              | 1                     | -0.12        | 0                | 133.943                             |
| 2.2                 | 0.28          | 280              | -0.11                 | -0.12        | 0                | 69.26                               |

**Apéndice E. Residuales y valores observados y predichos del factor impacto.**

Tabla 1.

*Valores observados y predichos del factor impacto.*

| Tratamiento | Factor de impacto observado Y | Factor de impacto predicho ( $\hat{Y}$ ) | Error residual ( $Y-\hat{Y}$ ) |
|-------------|-------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|
| 1           | 23.13                         | 39.53                                    | -16.39                         |
| 2           | -3.20                         | -2.01                                    | -1.19                          |
| 3           | 370.69                        | 323.61                                   | 47.08                          |
| 4           | 252.57                        | 282.07                                   | -29.50                         |
| 5           | 15.25                         | 32.29                                    | -17.04                         |
| 6           | -8.60                         | -9.25                                    | 0.64                           |
| 7           | 102.91                        | 104.67                                   | -1.75                          |
| 8           | 83.63                         | 63.13                                    | 20.50                          |
| 9           | 63.50                         | 63.36                                    | 0.14                           |
| 10          | 25.75                         | -8.00                                    | 33.75                          |
| 11          | 77.06                         | 89.23                                    | -12.17                         |
| 12          | 28.05                         | 30.67                                    | -2.62                          |
| 13          | 57.24                         | 47.69                                    | 9.55                           |
| 14          | 133.94                        | 170.23                                   | -36.29                         |
| 15          | 69.26                         | 63.36                                    | 5.91                           |

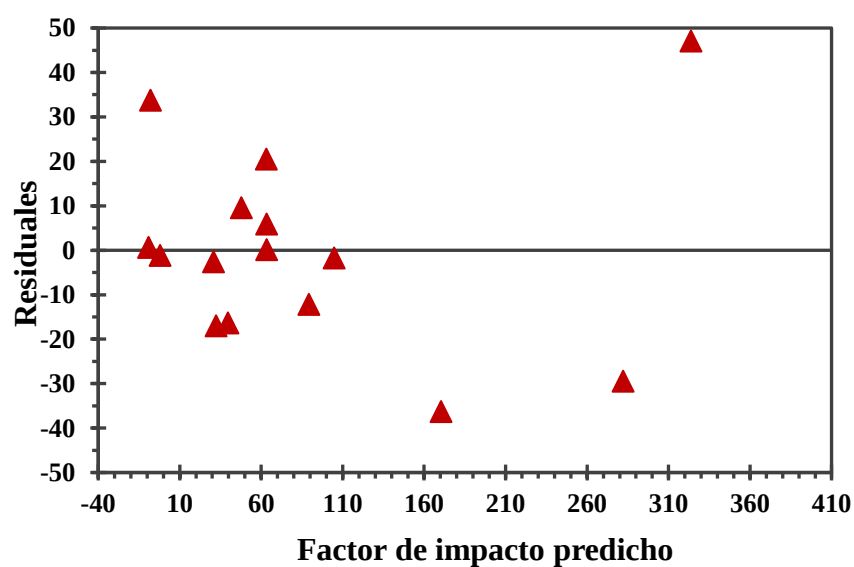


Figura 1. Residuales vs factor de impacto predicho.

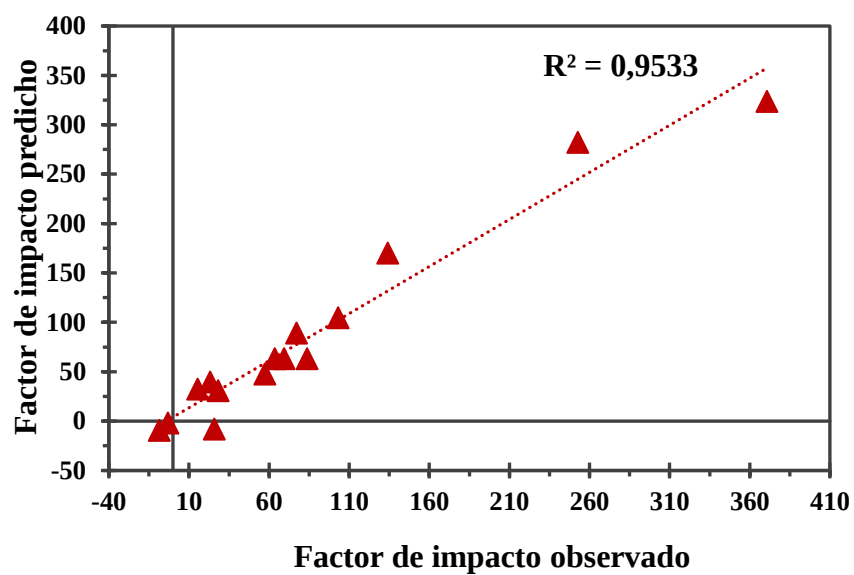


Figura 2. Factor de impacto predicho vs factor de impacto observado.