

¿Puede el indol reemplazar parcialmente al H₂ en una reacción de hidrodesulfuración?

Laura Alejandra Castellanos Ramírez y Sebastián David Rojas Orozco

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingenieros Químicos

Director

Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Doctor en Ingeniería química

Codirector

Rodrigo Valderrama Zapata

Ingeniero químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingeniería Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

Este gran logro va dedicado primeramente a Dios por brindarme fuerzas en este camino recorrido, por brindarme sabiduría para lograr cada una de las metas planteadas.

A mi mamá Jenefry y a mi abuela Elieth por apoyarme y aconsejarme en cada uno de los momentos difíciles de este proceso, a mis hermanas Josshama y Jibeth por brindarme palabras de aliento para culminar esta etapa de mi vida, a mis tías Paula y Puloy quienes siempre me estuvieron apoyando.

A mis amigos, Karla, Luis, Carlos, Nicolas, Fabio y Jeison quienes me brindaron momentos de alegría en medio de las dificultades que se presentaban y me animaban a seguir adelante.

Al grupo CICAT por darme la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente con el desarrollo de este trabajo y permitirme conocer a gente maravillosa, en especial a Rodrigo quien fue más que un codirector, gracias por la paciencia y tus enseñanzas.

A marcos, Julieth y Michael por brindarme su conocimiento ante dudas que surgían a medida que avanzaba en este proyecto.

Gracias.

Sebastian David Rojas Orozco

Dedicatoria

A Dios, por ser mi guía constante y por regalarme cada nuevo amanecer, por la vida, el regalo más valioso que se nos puede dar, la oportunidad de sentir, aprender y crecer. Cada paso en este camino ha estado lleno de momentos que me han marcado, personas que han dejado huella y lecciones que me han convertido en lo que soy hoy

A uno de mis mayores pilares, mi familia, por su amor incondicional, mis papás, mis abuelos, mi hermano y mis tíos, que siempre están ahí, en especial a mi abuela Mery, la definición de amar y ser amada, gracias por cada llamada, risa, chisme y comida, porque cada momento junto a ella es el mejor momento que puedo tener

A mis amiguitas, Mari, Calvis, Sara y Lau, por siempre estar ahí, compartir y ser mi refugio, gracias a ustedes descubrí lo que es tener una conexión auténtica, algo profundamente valioso que siempre voy a recordar en mis pensamientos y mi corazón

Gracias totales

Laura Alejandra Castellanos Ramírez

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarnos la formación académica y humana que nos permitió llegar hasta este punto

A Rodrigo Valderrama, nuestro codirector, por su orientación, paciencia, dedicación, por compartir con nosotros sus conocimientos

Al director de tesis, Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano, por su valiosa guía, compromiso y apoyo a lo largo de este proceso

Al CICAT, por sus enseñanzas, por su apoyo y compañía

A los profesores de la carrera, gracias por cada enseñanza, cada reto, y cada consejo que contribuyó a nuestra formación

Tabla de Contenido

Introducción	13
1. Objetivos	16
2. Estado del arte	17
3. Metodología	20
3.1 Síntesis del catalizador	21
3.1.1 Pretratamiento del soporte del catalizador	21
3.1.2 Impregnación de molibdeno	21
3.1.3 Impregnación de Ni.....	22
3.2 Caracterización del catalizador	22
3.2.1 Propiedades texturales.....	22
3.2.2 Porcentaje de contenido de metales en el catalizador sintetizado	23
3.3 Ensayos catalíticos	23
3.3.2 Definición del intervalo de confianza del sistema de reacción	26
3.3.3 Definición de condiciones de operación	26
3.3.4 Evaluación de la influencia de la relación de presiones parciales de indol e hidrógeno en reacciones de HDS de DBT	27
4.1 Propiedades fisicoquímicas del catalizador.....	29
4.1.1 Propiedades texturales.....	29
4.1.2 Contenido metálico en el catalizador	31
4.2 Intervalo de confianza del sistema de reacción.....	31

4.3 Definición condiciones de operación	32
4.4 Influencia de las relaciones de presiones parciales de gases y reactivos de la carga líquida .	34
4.5 Análisis de la influencia de la relación de las presiones parciales de gases y reactivos de la carga líquida sobre las rutas de hidrodesulfuración del DBT.....	38
5. Conclusiones	44
Referencias	45
Apéndices	54

Lista de Tablas

Tabla 1. Variación de los niveles propuestos para la relación de las presiones parciales del H ₂ y N ₂ , y la relación de las presiones parciales de dibenzotiofeno e indol.....	29
Tabla 2. Propiedades texturales del soporte γ -Al ₂ O ₃ y 3 muestras del catalizador sintetizado NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	30
Tabla 3. Resultados del contenido metálico obtenidos por absorción atómica del catalizador sintetizado.....	31
Tabla 4. Resultados obtenidos para el análisis de la varianza (ANOVA) sobre la velocidad de formación de los productos de la HDS de DBT.....	36

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de Las rutas de reacción en la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno.....	15
Figura 2. Esquema de las etapas planteadas para el desarrollo del proyecto de investigación	20
Figura 3. Esquema del sistema de reacción.....	25
Figura 4. Representación esquemática del diseño experimental seleccionado para este trabajo ..	28
Figura 5. Propiedades texturales del soporte γ -Al ₂ O ₃ y el catalizador NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ . a) Isotermas de adsorción-desorción. b) Distribución de tamaño de poro.....	30
Figura 6. Resultados de set de reacción para intervalo de confianza del sistema de reacción.	32
Figura 7. Gráfica para evaluar la limitación del transporte de masa a través del criterio Madon-Boudart para el (a) primer y (b) segundo set de reacciones.	34
Figura 8. Efecto de la relación de las presiones parciales de gases (a) y de la relación de las presiones parciales de reactivos (b) sobre la velocidad de generación de productos de las HDS de DBT.....	37
Figura 9. Evaluación del efecto de: (a)la relación de las presiones parciales de reactivos y (b)la relación de las presiones parciales de gases sobre la velocidad de formación de bifenilo (ejes verticales de la izquierda), y de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno (ejes verticales de la derecha).....	40
Figura 10. Efecto de la (a) relación de las presiones parciales de los gases y (b) la relación de las presiones parciales de los reactivos en la velocidad de generación de los productos de la hidrogenación de indol	43

Lista de Apéndices

Apéndice A. Cálculos para la impregnación de molibdeno	54
Apéndice B. Cálculos para la impregnación de Ni	54
Apéndice C. Zona isotérmica del reactor	55
Apéndice D. Lavado de arena	55
Apéndice E. Calibración del cromatógrafo	56
Apéndice F. Resultados de ensayos catalíticos	58
Apéndice G. Resultados de ensayos catalíticos para determinar la confianza del sistema de reacción	59
Apéndice H. Resumen de resultados de las reacciones para descartar limitaciones por transferencia de masa	59

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Significado
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
F	Flujo Molar
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HIN	Indolina
HMA	Heptamolibdato de amonio
HYD	Hidrogenación
IND	Indol
NNH	Nitrato de níquel hexahidratado
PM	Peso molecular
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
X	Conversión
Y	Rendimiento

Resumen

Título: ¿Puede el indol reemplazar parcialmente al H₂ en una reacción de hidrodesulfuración?

Autor: Laura Alejandra Castellanos y Sebastián David Rojas Orozco

Palabras Clave: Hidrodesulfuración, Indol, Dibenzotiofeno, Donador de hidrógeno

Descripción: El elevado consumo de hidrógeno en procesos de hidrot ratamiento representa un desafío ambiental y económico, debido a la considerable huella de carbono asociada a su producción. Dado que la hidrodesulfuración es uno de los procesos de mayor demanda de H₂, resulta prioritario explorar estrategias que reduzcan su consumo. En este contexto, este trabajo evaluó el indol, un compuesto nitrogenado presente en el crudo, como potencial donador de hidrógeno en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, una molécula modelo resistente a la desulfuración. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de lecho fijo operado en modo diferencial, a una temperatura de 260 °C, presión total de 5000 kPa, velocidad espacial de 10521 mL/(g_{cat}·h), y se variaron las presiones parciales tanto del hidrógeno (de 42 a 4922 kPa) como del indol (de 0 a 7.52×10^{-2} kPa), los ensayos catalíticos se llevaron a cabo sobre un catalizador sintetizado tipo Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃.

Los resultados evidenciaron que el indol puede actuar como donador de hidrógeno en reacciones de hidrodesulfuración, dependiendo de la presión parcial de H₂ alimentada. A una presión de 42 kPa de H₂, la adición de indol no promovió la reacción y, por el contrario, redujo la velocidad de conversión, indicando que, en ausencia casi total de hidrógeno molecular, el indol no logra aportar suficiente hidrógeno activo en superficie. Sin embargo, a una presión de 2475 kPa, la co-alimentación de indol incrementó significativamente la velocidad de formación de productos de DBT, superando incluso la obtenida con 4922 kPa de H₂ sin indol, lo cual demuestra su capacidad de donar hidrógeno de forma efectiva bajo condiciones moderadas.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D., Ingeniero Químico, Codirector: Rodrigo Valderrama Zapata, Ingeniero Químico.

Abstract

Title: Can indole partially replace H₂ in a hydrodesulfurization reaction?*

Author(s): Laura Alejandra Castellanos y Sebastián David Rojas Orozco **

Key Words: Hydrodesulfurization, Indole, Dibenzothiophene, Hydrogen donor

Description: High consumption of hydrogen in hydrotreating processes represents a significant environmental and economic challenge, given the considerable carbon footprint associated with its production. Since hydrodesulfurization (HDS) is one of the processes with the highest H₂ demand, it is a priority to explore strategies to reduce its consumption. In this context, this work evaluated the potential of indole, a nitrogenous compound found in crude oil, as a hydrogen donor in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, a refractory model molecule. The catalytic tests were carried out in a fixed-bed reactor operating in differential mode at a temperature of 260 °C, a total pressure of 5000 kPa, and a space velocity of 10521 mL/(g_{cat}·h). The partial pressures of both hydrogen (from 42 to 4922 kPa) and indole (from 0 to 7.51×10⁻² kPa) were varied. These tests were conducted using a synthesized Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst.

Results showed that indole can act as a hydrogen donor in hydrodesulfurization reactions, depending on the partial pressure of the H₂ feed. At a H₂ pressure of 42 kPa, the addition of indole did not promote the reaction; on the contrary, it reduced the conversion rate, indicating that in the near-total absence of molecular hydrogen, indole fails to provide sufficient active surface hydrogen. However, at a pressure of 2475 kPa, co-feeding indole significantly increased the production rate of DBT's products, even surpassing the rate obtained with 4922 kPa of H₂ without indole. This demonstrates its capacity to effectively donate hydrogen under moderate conditions.

* Degree Work

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Advisor: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ph.D., Chemical Engineer, Co-advisor: Rodrigo Valderrama Zapata, Chemical Engineer.

Introducción

El aumento en las emisiones de gases de efecto invernadero como el CO₂, CH₄ y N₂O, ha sido observado desde la mitad del siglo XX y su influencia en el cambio climático está debidamente demostrada (Bhatti, y otros, 2024). Para el 2024 las emisiones de CO₂ aumentaron un 0.8% alcanzando un máximo histórico de 37.8 billones de toneladas de CO₂, según el último informe del Presupuesto Mundial de Carbono (Earth System Science Data, 2024). Este incremento contribuyó a una concentración de CO₂ atmosférica récord de 422.5 ppm en 2024 (IEA, 2025). Además, es importante resaltar que un porcentaje importante de las emisiones de este gas se deben a la producción de H₂ por reformado de gas natural con vapor de agua (IEA, 2019). Particularmente, se estima que por cada 1 kg de H₂ obtenido mediante el reformado convencional de gas natural, se generan más de 7 kg de CO₂ (Ayodele, Mohammad, Mustapa, & Ayodele, 2020). De hecho, para el 2023, la Agencia Internacional de Energía informó que se emitieron más de 920 Mt de CO₂, asociadas con la producción y uso de H₂ (IEA, 2024).

El hidrógeno es un insumo esencial en las refinerías, donde su mayor demanda se concentra en los procesos de hidrotratamiento (HDT). Este proceso es fundamental para mejorar la calidad de las fracciones líquidas del petróleo, facilitando la eliminación de heteroátomos como azufre (hidrodesulfuración - HDS) y nitrógeno (hidrodesnitrogenación - HDN) mediante la reacción con corrientes de H₂ a altas presiones (>3000 kPa) (Rodriguez & Ancheyta, 2004; Jimenez-Inocencio, 2007). Sin embargo, el consumo de H₂ en estas reacciones es tan alto que, para el 2022, se estimó que en las refinerías se usaron más de 41 Mt de H₂, las cuales generaron entre 240 y 380 Mt de CO₂ emitidas a la atmósfera (IEA, 2023).

Esta paradoja, en donde la producción de una molécula usada para la purificación de combustibles contribuye significativamente al problema de emisiones de gases de efecto

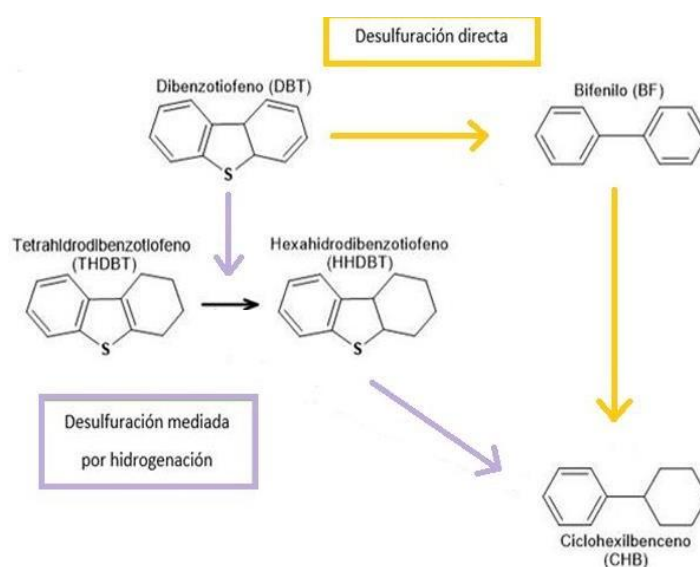
invernadero, exige la búsqueda de alternativas que disminuyan el consumo de H_2 . Una estrategia para mitigar este consumo en procesos como el HDT es el uso de moléculas donadoras de hidrógeno presentes en las corrientes de petróleo (Egorova, 2004). Esto último se basa en el hecho que algunos estudios han encontrado que moléculas presentes en las fracciones líquidas del petróleo podrían actuar como donadoras de hidrógeno, y, de este modo, reemplazarlo parcialmente en una reacción de hidrodesulfuración (Lavopa & Satterfield, 1998; Santiago-Guerrero, Elder-Bueno, Baldovino-Medrano, Morales-Valencia, & Rodriguez-Pereira, 2019; Monroy-García & Vargas-Montañez, 2021).

Para comprender y mejorar la hidrodesulfuración de combustibles, compuestos refractarios como el dibenzotiofeno (DBT) se utilizan a menudo como moléculas modelos debido a su baja reactividad que dificulta la eliminación del azufre durante el HDT (Díaz de León, Ramesh-Kumar, Antúnez-García, & Fuentes-Moyado, 2019; Egorova, 2004; Shafiq, Shafique, Akhter, Yang, & Hussain, 2020; Ariza, 2023). Como se muestra en la **Figura 1**, la HDS de DBT ocurre por medio de dos vías paralelas, las cuales se considera en la literatura que tienen lugar en dos tipos diferentes de sitios activos (Morales-Valencia, Castillo-Araiza, Giraldo, & Baldovino-Medrano, 2018; Egorova, 2004; Houalla, Nag, Sapre, Broderick, & Gates, 1978; Shafi & Hutchings, 2000), estas son denominadas rutas de desulfuración directa (DDS, por sus siglas en inglés – *Direct desulfurization*) que ocurre en los sitios activos coordinadamente insaturados (CUS, por sus siglas en inglés - *coordinatively unsaturated site*), en la que se obtiene como producto el compuesto desulfurado bifenilo (BF) más sulfuro de hidrógeno (Sharifvaghef, Yang, & Zheng, 2018; Ariza, 2023), y desulfuración mediada por hidrogenación (HYD, por sus siglas en inglés – *hydrogenation*), que ocurre en los sitios *brim* que son bordes saturados de azufre donde el DBT se adsorbe de forma planar (Sharifvaghef, Yang, & Zheng, 2018; Ariza, 2023), donde se da una

hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos del DBT, con lo que se obtienen tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), productos intermedios no desulfurados, de los cuales posteriormente se elimina el átomo de azufre en forma de H_2S para producir ciclohexilbenceno (CHB).

Figura 1.

Esquema de Las rutas de reacción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.



Nota: Figura adaptada de Morales-Valencia (2018).

Históricamente, los compuestos nitrogenados presentes en el crudo como el indol (IND) han sido considerados inhibidores de la HDS, debido a que compiten con el DBT por los mismos sitios activos del catalizador (Laredo, H, Cano, & Castillo, 2001; Xiujuan, y otros, 2017; Zepeda, y otros, 2016). Sin embargo, una serie de estudios han reportado un efecto promotor inesperado. Nagai, Sato y Aiba fueron de los primeros en observar que la acridina, un compuesto nitrogenado, promovía la conversión de DBT sobre catalizadores de Ni-Mo/ Al_2O_3 (Nagai, Sato, & Aiba, 1986). Más recientemente, Santiago-Guerrero y Elder-Bueno (2019) y Morales-Valencia y otros (2021) no solo confirmaron este efecto promotor con el indol en la HDS de DBT, sino que también

propusieron que este fenómeno pudiera deberse a la capacidad del indol para actuar como donador de hidrógeno. Sugiriendo que el indol, o una de sus formas hidrogenadas, podría aumentar la concentración de hidrógeno en la superficie del catalizador, facilitando las reacciones de la ruta DDS creando nuevas vacantes activas.

En este contexto, la hipótesis de la donación de hidrógeno por parte del indol sigue siendo especulativa y no ha sido demostrada de manera concluyente, por lo tanto, este trabajo buscó determinar si el indol, considerada como molécula donadora de hidrógeno (Morales-Valencia, y otros, 2021), puede reemplazar parcialmente al H_2 en reacciones de HDS de DBT sobre un catalizador de $Ni-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$. Para confirmar esta hipótesis, se realizaron reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de indol, en las cuales se analizó el efecto de la variación tanto de la presión parcial de indol como de hidrógeno sobre la actividad catalítica.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Analizar el efecto de la presión parcial de hidrógeno y la concentración de indol sobre la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando un catalizador $Ni-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$.

1.2 Objetivos específicos

Determinar las condiciones de temperatura, velocidad espacial y concentración relativa de indol bajo las cuales existe un efecto de promoción cinético de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Evaluar la influencia de la relación de presiones parciales de indol e hidrógeno bajo las cuales puede presentarse un efecto de promoción cinético del indol sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

2. Estado del arte

Las grandes cantidades de H₂ usadas en reacciones de hidrotratamiento, además de su impacto en la rentabilidad del proceso, las emisiones de CO₂ provocadas durante su producción y los problemas asociados a su almacenamiento y transporte, han hecho que se busquen alternativas para reducir el consumo de hidrógeno (Zou, Wolff, Anaby, Xie, & Milstein, 2019). En contraste, en los últimos años ha recibido un considerable interés de investigación el almacenamiento de hidrógeno en pequeños enlaces químicos de moléculas orgánicas (Zou, Wolff, Anaby, Xie, & Milstein, 2019; Mahendra & Qiang, 2012; Tarn, David, & Martin, 2009). Autores como Bourane y otros (2016) propusieron que una de las opciones para superar parte de los retos de suministro y almacenamiento de hidrógeno, sería mediante un par de reacciones catalíticas de deshidrogenación de materiales orgánicos saturados y su posterior hidrogenación hacia los correspondientes productos aromáticos, en donde el compuesto orgánico actuaría como el portador del hidrógeno. Los autores realizaron varios experimentos de la siguiente manera: (i) En un reactor por lotes usaron un catalizador de Rh/C para deshidrogenar pireno a 150 °C bajo una presión de hidrógeno de 160 kPa. (ii) Con un catalizador de Pt/C 10% p/p de metal y un reactor de película líquida deshidrogenaron decalina y metilciclohexano que operaba a 210 °C bajo presión atmosférica. Por último, (iii) en un reactor de lecho fijo y de membrana deshidrogenaron ciclohexano usando un catalizador Pt/-Al₂O₃ y Pt/C 5% p/p de metal, a 320 °C, presiones entre 100 y 400 kPa, con una co-alimentación de hidrógeno (5-20% en volumen), y encontraron que los cicloalcanos se destacan entre los compuestos evaluados como portadores de hidrógeno por sus propiedades físicas, toxicidad baja, un menor impacto ambiental en comparación con sus contrapartes aromáticas (benceno y tolueno), estabilidad y su costo competitivo, ya que son productos químicos

industriales disponibles a granel, lo que viabiliza económicamente el ciclo de hidrogenación-deshidrogenación. Sin embargo, la viabilidad económica de su uso está condicionada por su contenido de hidrógeno liberable, limitado a un máximo aproximado del 7.2% en peso. En cuanto a la deshidrogenación de estos compuestos orgánicos, los catalizadores de metales nobles soportados y los catalizadores mono o bimetálicos exhiben los rendimientos más prometedores en términos de actividad y selectividad (Bourane, Elanany, Pham, & Katikaneni, 2016).

Con lo anteriormente expuesto, se ha planteado como una probable opción el uso de moléculas que puedan actuar como donantes de hidrógeno en reacciones de HDT (Morales-Valencia, y otros, 2021; Yaseen & Chunxi, 2011; Li, Yu, & Enrique, 2002). En 2001, Wei Li, Sara Yu y Enrique Iglesia realizaron un estudio de trazadores isotópicos de deuterio sobre las vías de desulfurización del tiofeno utilizando propano o H_2 como co-reactantes, en las reacciones que se llevaron a cabo se utilizaron reactivos como D_2/C_4H_4S , C_3D_8/C_4H_4S , H_2/C_4H_4S , C_3D_8/C_4H_4S y se observó la contribución de cada compuesto en las vías de formación de H_2S durante la desulfurización del tiofeno. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lotes de recirculación a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ y 110 kPa , las tasas de recirculación se mantuvieron por encima de $4\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$, para asegurar conversiones bajas de propano y tiofeno por pasada ($<2\%$), cuando se alimentó D_2/C_4H_4S y C_3D_8/C_4H_4S se observó que el contenido de deuterio en el sulfuro de hidrógeno y en los hidrocarburos era mayor con C_3D_8/C_4H_4S que con D_2/C_4H_4S , lo que indicó que el propano es más efectivo que el dihidrógeno como fuente de hidrógeno para la reacción de desulfurización (Li, Yu, & Enrique, 2002). En 2011, Muhammad Yaseen y otros estudiaron el uso de moléculas donadoras de hidrógeno generadas *in situ* mediante el reformado con vapor de etanol en reacciones de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno, utilizando un reactor de autoclave discontinuo en ausencia total de H_2 externo con un catalizador Pd-Ni-Mo/ Al_2O_3 a una temperatura

de 380 °C, presión de 12000 kPa y un tiempo de reacción de 13 h. Se utilizaron 100 mL de contenido líquido que consistía en 88 mL de solución DBT (900 ppm DBT de solución de n-octano), 12 mL de mezcla de agua y etanol (9:3 %v/v) y 0.5 g de catalizador, logrando una conversión de dibenzotiofeno de hasta el 97% (Yaseen & Chunxi, 2011).

Considerando lo anterior, es interesante investigar el uso de moléculas donadoras de H₂ en reacciones de HDT, de hecho, estas moléculas donantes podrían estar contenidas en los cortes de petróleo alimentados a las unidades de hidrotratamiento (Lavopa & Satterfield, 1998). Por esta razón, recientemente Morales-Valencia y otros (2018, 2019, 2021), Santiago-Guerrero y Elder-Bueno (2019), Monroy-García y otros (2021) Vega-Franco y otros (2022), y Avendaño-Barón y otros (2022), analizaron la influencia de compuestos aromáticos (naftaleno, fluoreno y fenantreno), heteroarenos nitrogenados (indol y quinolina), y olefinas (2,5 dimetil-2,4-hexadieno) sobre la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los estudios se hicieron en un reactor de lecho fijo con un catalizador comercial NiMo/ γ -Al₂O₃ (*Procatalyse*). Se encontró que, a las condiciones de 260 °C, 5000 kPa y composición del alimento adecuada (DBT: 27 kPa e IND: 1.5 kPa) el indol tiene un efecto de promoción mayor sobre la hidrodesulfuración que las otras moléculas. Además, explicaron que esto puede deberse al aumento de hidrógeno en superficie del catalizador (Santiago-Guerrero, Elder-Bueno, Baldovino-Medrano, Morales-Valencia, & Rodriguez-Pereira, 2019). Dos años después, Morales-Valencia y otros (2021) propusieron nuevas hipótesis para explicar los efectos de promoción de los compuestos nitrogenados sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. En primer lugar, plantearon que los compuestos nitrogenados promueven la hidrodesulfuración a través de la desulfuración directa, puesto que su adsorción reduce la fuerza del enlace metal-azufre, facilitando así la formación de vacancias (Morales-Valencia, y otros, 2021). En una segunda hipótesis, argumentaron que el equilibrio hidrogenación-deshidrogenación

propio de las reacciones de hidrogenación conduce al suministro de hidrógeno activo superficial adicional, el cual es más efectivo para realizar la hidrosulfuración que el hidrógeno 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, y otros, 2021).

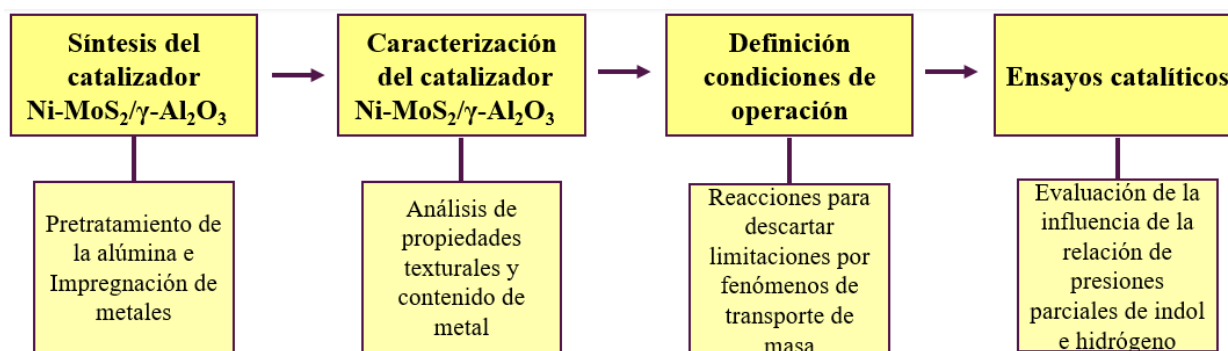
Por lo expuesto anteriormente, se ha observado que moléculas representativas a las presentes en los cortes del petróleo han promovido la conversión del dibenzotiofeno. En especial, se ha mostrado evidencia que el indol ha presentado mayor efecto promotor en la purificación del DBT específicamente por la ruta de desulfuración directa, lo que implica un menor consumo de hidrógeno. Por ende, en este trabajo se buscó determinar si el indol puede reemplazar parcialmente al H_2 en una reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno utilizando un catalizador de $Ni-MoS_2/\gamma-Al_2O_3$.

3. Metodología

La **Figura 2** presenta el esquema de la metodología experimental empleada para el desarrollo de esta investigación.

Figura 2.

Esquema de las etapas planteadas para el desarrollo del proyecto de investigación



3.1 Síntesis del catalizador

Para el desarrollo del trabajo de grado, se empleó con un catalizador Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃ basado en el comercial (*Procatalyse*). Este catalizador se sintetizó por el método de impregnación húmeda incipiente (Bahareh, Sonia, Umema, Rembert, & John, 2017). En este caso se usó nitrato de níquel hexahidratado (NNH, *Merck*, 99%) y heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA, *Merck*, 99%) como sales precursoras de níquel (Ni) y molibdeno (Mo), respectivamente. En trabajos realizados anteriormente, se ha evidenciado que la composición del catalizador comercial es 17% MoO₃ y 3% NiO (Morales-Valencia, y otros, 2021).

3.1.1 Pretratamiento del soporte del catalizador

El material usado como soporte para el catalizador fue alúmina en forma de pellets (γ-Al₂O₃, *Procatalyse*), la cual se maceró en un mortero y se tamizó para llevar a un tamaño de partícula entre 300 y 600 micrómetros. Posteriormente, se calcinó en un horno (*Thermoscientific*) estático a 550 °C por 8 horas, con una rampa de calcinación de 2 °C/min.

3.1.2 Impregnación de molibdeno

La impregnación de Mo sobre alúmina se llevó a cabo utilizando una solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O), preparada con agua desionizada (~0.055 μS/cm a 25 °C) obtenida del equipo OmniaPure xs basic (*Stakpure*), los cálculos realizados para esta impregnación se muestran en el **Apéndice A**. Para disolver el precursor de molibdeno, la mezcla se introdujo en un vaso de precipitado y se sometió a agitación constante a 60 °C utilizando un agitador magnético y una plancha de calentamiento. Una vez disuelto el precursor, la solución se adicionó gota a gota sobre el soporte y se fue revolviendo constantemente para homogenizar la impregnación. Luego se dejó reposar durante 24 horas a condiciones ambiente. Finalmente, la alúmina impregnada se secó en una estufa (*Thermoscientific*) a una

temperatura de 50–70 °C por 9 horas. Por último, el material obtenido (Mo/Al₂O₃), se llevó a un sistema de calcinación con un flujo continuo de aire de 100 mL/min y dos etapas de temperatura, la primera de 120 °C manteniéndola por 2 h, la segunda de 550 °C y se mantuvo por 6 h. Para ambas temperaturas se usó una rampa de calentamiento de 2 °C/min.

3.1.3 Impregnación de Ni

La impregnación de níquel se realizó siguiendo el paso a paso de la anterior impregnación, usando la respectiva sal precursora de Ni. El **Apéndice B** muestra los cálculos necesarios para realizar esta impregnación. Por último, el material obtenido se calcinó a las mismas condiciones anteriormente mencionadas para la impregnación de Mo.

3.2 Caracterización del catalizador

3.2.1 Propiedades texturales

La evaluación de las propiedades texturales de los materiales se realizó mediante la obtención de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196.7 °C, con un equipo 3FLEX™ (*Micromeritics*). Antes de cada prueba, se desgasificaron ~0.1500 g de muestra a 120 °C durante 2 h y luego a 300 °C durante 6 h, ambas temperaturas con una rampa de 2 °C/min, utilizando un equipo Vac Prep 061 (*Micromeritics*) con el que se trabajó a un vacío de $\sim 5 \times 10^{-3}$ kPa. Las mediciones fisisorción se llevaron a cabo en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre ~ 0.0026 y ~ 0.9900 , con un tiempo de equilibrio de 10 s. La distribución del tamaño de poro y el volumen de poro se estimaron mediante el método Barret-Joyner-Halenda – BJH – (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951). Por otro lado, la superficie específica de los materiales fue estimada utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller – BET – (S., Emmett, & Teller, 1938).

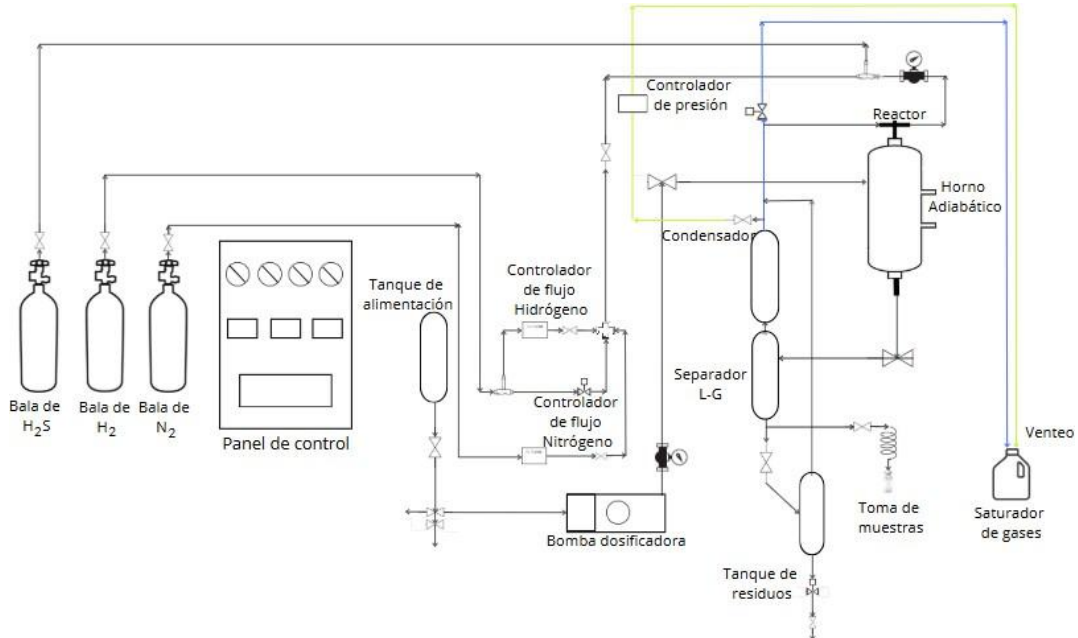
3.2.2 Porcentaje de contenido de metales en el catalizador sintetizado

Con el fin de obtener el porcentaje de contenido de metales impregnados en el catalizador sintetizado, se realizó un análisis de absorción atómica, llevado a cabo en el Laboratorio de Servicios Químicos, Minero-Metalúrgicos y Ambientales (GIMBA) de la Universidad Industrial de Santander, usando un equipo Agilent SPECTRA 240 S operando en modo llama. Previo al análisis, la muestra se sometió a un proceso de digestión ácida, el cual consistió en mezclar ~0.1000 g de catalizador en un vaso de precipitado de plástico. A continuación, se añadieron aproximadamente 0.75 mL de H₂SO₄ (Merck, 95-97%v/v), posteriormente, se añadieron cerca de 1 mL de HF (Merck, 40% v/v) a la solución, la cual se agitó manualmente y se calentó a 70 °C hasta obtener una mezcla homogénea. Finalmente, el contenido del vaso de precipitado se diluyó con agua desionizada hasta alcanzar un volumen total aproximado de 50 mL.

3.3 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos fueron llevados a cabo en el sistema de reacción CATATEST descrito en trabajos anteriores del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la UIS (Santiago-Guerrero, Elder-Bueno, Baldovino-Medrano, Morales-Valencia, & Rodríguez-Pereira, 2019; Monroy-García & Vargas-Montañez, 2021; Vega-Franco & Ardila-Vera, 2022). 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 cm³, conformado por ~0.0960 g de catalizador (NiMo/γ-Al₂O₃ sintetizado) diluido en arena de cuarzo lavada en ácido (ver **Apéndice D**), el diámetro de las partículas estuvo dentro del intervalo de 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, la masa de catalizador a usar fue secada estáticamente en un horno durante

1 hora a una temperatura de 90 °C para luego diluirlo en ~2.5316 g de arena de cuarzo y formar el lecho catalítico que se introdujo al reactor. Posteriormente, se realizó el secado del lecho catalítico con un flujo de 100 mL/min de N₂, se calentó a una rampa de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 120 °C y se mantuvo por 1 hora. Luego el catalizador se activó mediante una sulfuración con un flujo de mezcla de 15 mL/min de H₂S y 85 mL/min de H₂, mientras se calentaba a una rampa de 5 °C/min hasta 400 °C, temperatura a la cual se mantuvo durante 4 h. El secado y la sulfuración del catalizador se llevaron a cabo bajo presión atmosférica. Una vez finalizada la activación del catalizador, se alimentó la carga líquida a un flujo de 0.7 mL/min, se aumentó la presión del reactor a 5000 kPa y se redujo la temperatura para llevar a cabo las reacciones a 260 °C. Durante cada ensayo catalítico, se tomaron muestras del condensado de la salida del reactor cada hora. El criterio para definir el estado estable consistió en no observar cambios significativos en la suma de los rendimientos de los productos del DBT en cada reacción en al menos 3 muestras consecutivas. El análisis de los productos líquidos de reacción se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés, *Gas Chromatography*), en un cromatógrafo HP 6890 equipado con un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés, *Flame Ionization Detector*) y un inyector automático. Se usó una columna HP-5 (5% *Phenyl Methyl Siloxane*) y se empleó un flujo de 40 mL/min de H₂, un flujo de 30 mL/min de N₂ como gas de arrastre y un flujo de aire de 400 mL/min. En el **Apéndices E** se muestra la calibración del sistema de cromatografía.

Figura 3.*Esquema del sistema de reacción.*

3.3.1 Operación en modo diferencial

Para el desarrollo de este trabajo, se buscó operar el reactor bajo modo diferencial, cuyo criterio es que las conversiones del reactivo sean cercanas a cero, normalmente tomado para valores menores al (10%) (Christoffel & Paál, 1989). Considerando que la concentración del reactivo es constante y aproximadamente igual a la concentración de entrada al reactor, se asume que el sistema no tiene gradientes de concentración ni temperatura en el lecho catalítico y la velocidad de reacción se considera uniforme dentro del lecho, en consecuencia, el análisis cinético puede ser basado directamente de los flujos (FOGLER, 2006).

Al operar en modo diferencial y conocer la cantidad de catalizador usado, se puede calcular la velocidad de reacción por unidad de masa del catalizador (r_A). Por las consideraciones mencionadas anteriormente la ecuación de diseño del reactor quedaría similar a la ecuación de

diseño de un reactor de tanque continuamente agitado (CSTR, por sus siglas en inglés, *Continuous Stirred Tank Reactor*) (FOGLER, 2006) como se muestra a continuación en la **Ecuación 1**:

$$-r_A = \frac{F_E - F_S}{m_{Cat}} = \frac{F_E * X_{DBT}}{m_{Cat}} \left[\frac{mmol}{min \cdot g} \right] \quad (Ec. 1)$$

Donde:

$-r_A$ es la velocidad de reacción de A por unidad de masa del catalizador,

F_E es el flujo molar del reactivo A a la entrada al reactor,

F_S es el flujo molar del reactivo A a la salida del reactor, y

m_{Cat} es la masa en gramos del catalizador usado.

3.3.2 Definición del intervalo de confianza del sistema de reacción

Se realizó un set de 8 reacciones para asegurar un intervalo de confianza para la conversión de DBT, esto con el fin de observar el rango de desviación que puede tener el sistema de reacción. Adicionalmente, se examinaron los resultados arrojados por el cromatógrafo al momento de analizar las muestras obtenidas para comprender el comportamiento del equipo respecto a su límite de detección. Para esto, se realizaron ensayos catalíticos con los siguientes lechos catalíticos: NiMo/ γ -Al₂O₃ grado comercial (*Procatalyse*), NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado y γ -Al₂O₃, todos se diluyeron en arena de cuarzo para completar un volumen total de 2 cm³. Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a una temperatura de 260°C, una presión total del sistema de 5000 kPa, un flujo de carga líquida de 0.5 mL/min, una presión parcial de H₂ de 4922 kPa, una presión parcial de DBT de 1.36 kPa, 75.83 kPa de ciclohexano y 0.59 kPa de hexadecano y ~0.1500 g de catalizador.

3.3.3 Definición de condiciones de operación

Con el objetivo de descartar las limitaciones de los fenómenos de transferencia de masa y verificar que la naturaleza de la reacción sea cinética, se decidió aplicar el criterio de Madon-Boudart (Madon & Boudart, 1982). Para este criterio, la velocidad de reacción se mide en una serie

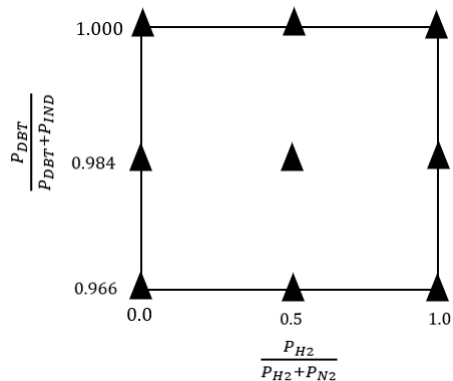
de pruebas a las mismas condiciones de reacción, pero con diferentes concentraciones de sitios activos y se construye un gráfico del logaritmo de la velocidad de reacción en función del logaritmo de la concentración de sitios activos. Si la pendiente obtenida es de ~ 1 se descartan las limitaciones por transferencia de masa (Madon & Boudart, 1982). En nuestro caso, dado que el catalizador contenía la misma concentración de sitios activos, se optó por cambiar la cantidad de masa del catalizador, modificación así la cantidad de sitios activos presentes en el lecho catalítico. En este sentido, se llevaron a cabo dos series de reacciones, en las cuales se varió la masa del catalizador en un rango de 0.0119 a 0.2018 g y se aplicó el criterio de Madon-Boudart. Posteriormente, para aumentar la velocidad espacial de 7515 mL/g_{cat}·h a 10521 mL/g_{cat}·h y reducir el tiempo de residencia en el reactor, se modificó el flujo de líquidos de 0.5 mL/min a 0.7 mL/min y el flujo de gases de 250 mL/min a 350 mL/min (flujos medidos a condiciones estándar de presión y temperatura). Las condiciones de reacción a las cuales se desarrollaron estas pruebas catalíticas fueron las mismas que las mencionadas en la sección anterior a excepción de la masa del catalizador y los flujos de los reactivos.

3.3.4 Evaluación de la influencia de la relación de presiones parciales de indol e hidrógeno en reacciones de HDS de DBT

Se realizaron pruebas para determinar el efecto de la relación de presiones parciales de indol e hidrógeno en reacciones de HDS de DBT, para esto, se planificó un diseño experimental ³² en el cual se varió la presión parcial del hidrógeno y la presión parcial del indol mediante relaciones de presiones parciales de los gases de entrada al sistema y la relación de reactivos en la carga líquida como se puede ver en la **Figura 4**. Además, para compensar la disminución del flujo de gases y mantener la relación carga líquida/flujo de gas se utilizó nitrógeno

Figura 4.

Representación esquemática del diseño experimental seleccionado para este trabajo



Donde:

P_{DBT} es la presión parcial de dibenzotiofeno, P_{IND} es la presión parcial del indol, P_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno, y P_{N_2} es la presión parcial del nitrógeno.

La relación de presiones parciales de los gases se varió en tres niveles, los cuales fueron 0.0 (aproximadamente), 0.5 y 1.0, los valores que tomaron las presiones parciales del hidrógeno y el nitrógeno se muestran en la **Tabla 1**. Al igual que se muestran la relación de las presiones parciales de los reactivos, que se varió en los siguientes tres niveles 0.966, 0.984 y 1.000, los valores que tomaron las presiones parciales del dibenzotiofeno y el indol se muestran también esta tabla.

Tabla 1.

Variación de los niveles propuestos para la relación de las presiones parciales del H₂ y N₂, y la relación de las presiones parciales de dibenzotiofeno e indol.

Nivel	Valor	Relación de las presiones parciales del H ₂ y N ₂		Valor	Relación de las presiones parciales de los reactivos	
		P _{N2} [kPa]	P _{H2} [kPa]		P _{DBT} [kPa]	P _{IND} [$\times 10^{-2}$ kPa]
-1	0.0	4880	42	0.966	1.36	7.51
0	0.5	2447	2475	0.984	1.36	3.47
1	1.0	0.00	4922	1.000	1.36	0.00

4. Resultados

4.1 Propiedades fisicoquímicas del catalizador

4.1.1 Propiedades texturales

Con base en las curvas adsorción-desorción de N₂ presentadas en la **Figura 5**, se logró clasificar las isothermas según la IUPAC como una isoterma tipo IV(a) con un bucle de histéresis tipo H2(b) (Baldovino-Medrano, Niño-Celis, & Isaacs Giraldo, 2023; Thommes, y otros, 2015), lo cual significa que tanto el catalizador como el soporte tienen características de un material mesoporoso y presencia de poros con cuello de botella o estructuras irregulares que dificultan la desorción del N₂ (Thommes, y otros, 2015), esto último en base al bucle de histéresis que presenta. Además, se observó que la cantidad de N₂ adsorbido disminuyó luego de impregnar la alúmina con los metales, también se observó una disminución en el área BET y el volumen de poro, lo cual se puede evidenciar en la **Tabla 3**, esta última muestra las propiedades texturales de las diferentes muestras del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃. Algunos autores como Tsai y otros han realizado estudios comparando los resultados de materiales mesoporosos antes y después de la impregnación, en dichos estudios se evidencia una disminución del N₂ adsorbido, área BET y del volumen de poro,

este cambio textural del material se atribuye a un posible bloqueo de los poros, lo que nos permite inferir que el metal ingresó en la red de poro del soporte generando un posible bloque de los poros de este mismo (Tsai, Lee, & Chiang, 2023; Rigby & Fletcher, 2004).

Tabla 2.

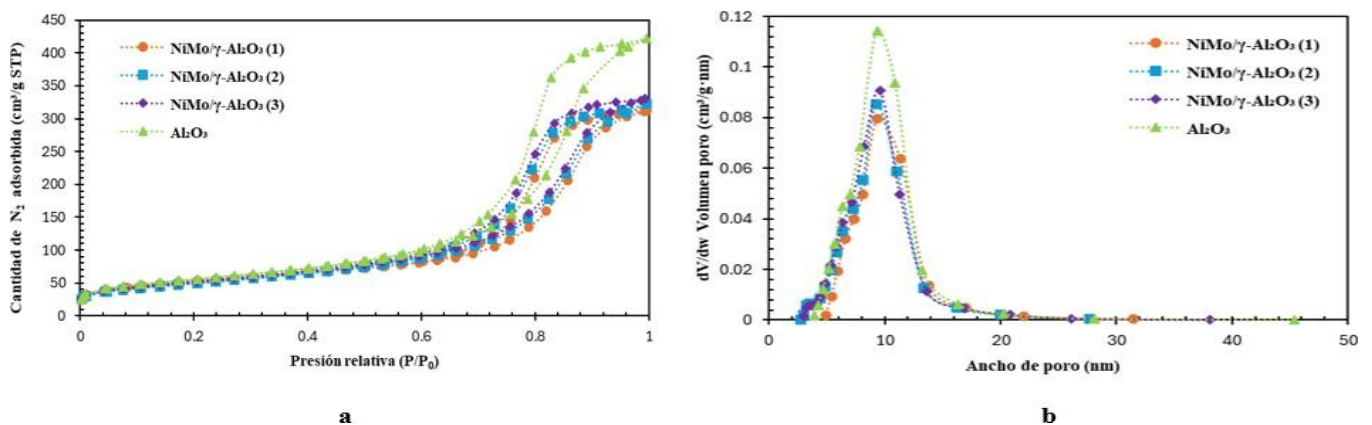
Propiedades texturales del soporte γ -Al₂O₃ y 3 muestras del catalizador sintetizado NiMo/ γ -Al₂O₃.

Material	Área BET [m ² /g]	Volumen poro [cm ³ /g]	Tamaño poro [nm]
γ -Al ₂ O ₃	199.2	0.64	9.3
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (1)	189.9	0.47	9.7
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (2)	175.4	0.48	8.9
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (3)	183.0	0.51	8.9

Por otro lado, la distribución de tamaño de poro y la forma de la histéresis del material antes y después de la impregnación no presenta cambios significativos, lo que podría atribuirse según la literatura a una buena dispersión de los metales en el soporte (Tsai, Lee, & Chiang, 2023; Zhang, Wang, Han, & Song, 2012).

Figura 5.

Propiedades texturales del soporte γ -Al₂O₃ y el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃. a) Isotermas de adsorción-desorción. b) Distribución de tamaño de poro.



4.1.2 Contenido metálico en el catalizador

Según los resultados obtenidos por la absorción atómica, se observó que el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado tiene porcentajes óxidos metálicos de 9.54% p/p para el MoO₃ y 2.64% p/p para el NiO. En la **Tabla 3** se muestra el promedio de los resultados obtenidos de 3 muestras analizadas del catalizador sintetizado con sus correspondientes desviaciones y la eficiencia de la impregnación que se realizó.

Tabla 3.

Resultados del contenido metálico obtenidos por absorción atómica del catalizador sintetizado

Metal	% metálico objetivo	% metálico obtenido	Eficiencia
HMA	17.00	9.54 ± 0.41	0.56
NNH	3.00	2.64 ± 0.21	0.88

Como se observa en la **Tabla 3**, la eficiencia de la impregnación del níquel es mayor que la eficiencia de la impregnación del molibdeno, por lo que podemos concluir que el níquel se impregnó de una mejor manera, el porcentaje metálico de molibdeno obtenido pudo haber sido consecuencia de una incompleta dilución del HMA debido a que se usó un relativamente bajo volumen de agua desionizada (~1.3 veces el volumen de poro del soporte) puesto que el tipo de impregnación realizada fue húmeda incipiente, en este tipo de impregnación se usa el volumen de agua justo para rellenar los poros del soporte (Mehrabadi, Eskandari, Khan, White, & Regalbuto, A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts, 2017).

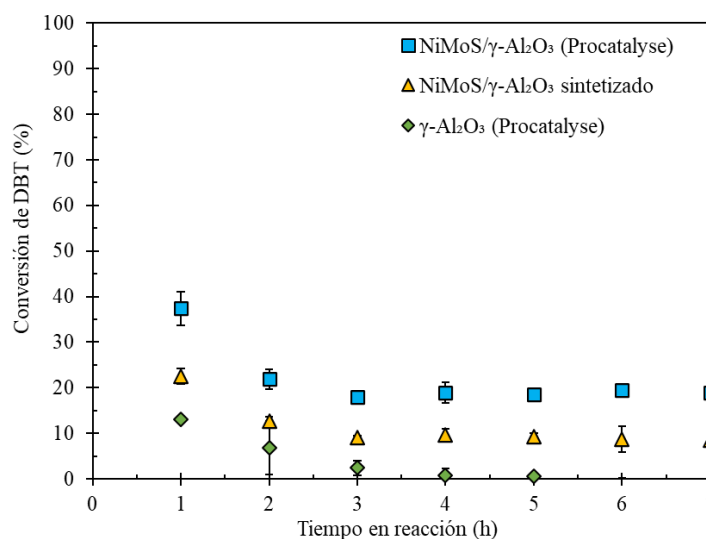
4.2 Intervalo de confianza del sistema de reacción

En la **Figura 6** se presenta el comportamiento de la conversión del DBT con respecto al tiempo en reacción. Como se aprecia en la figura, la reacción alcanzó la estabilidad a partir de la

3 hora, puesto que no se observó una variación significativa en los valores de conversión. Las barras de error asociadas a cada punto indican la desviación estándar de los datos. Los detalles en el **Apéndice G, Tabla 1G**, que presentan el promedio y las desviaciones medias de las últimas 3 horas para la conversión de DBT revelan que el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado exhibe una desviación mayor en la conversión que la alúmina y que el NiMo/ γ -Al₂O₃ comercial, en síntesis, se revela que el sistema con el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado opera con una desviación media asociada a la conversión de DBT de ± 1.47 . Sin embargo, para la desviación asociada para los rendimientos de los productos del DBT es menor para el catalizador sintetizado que para el comercial, lo cual demuestra mayor estabilidad de este catalizador en la formación de productos.

Figura 6

Resultados de set de reacción para intervalo de confianza del sistema de reacción.



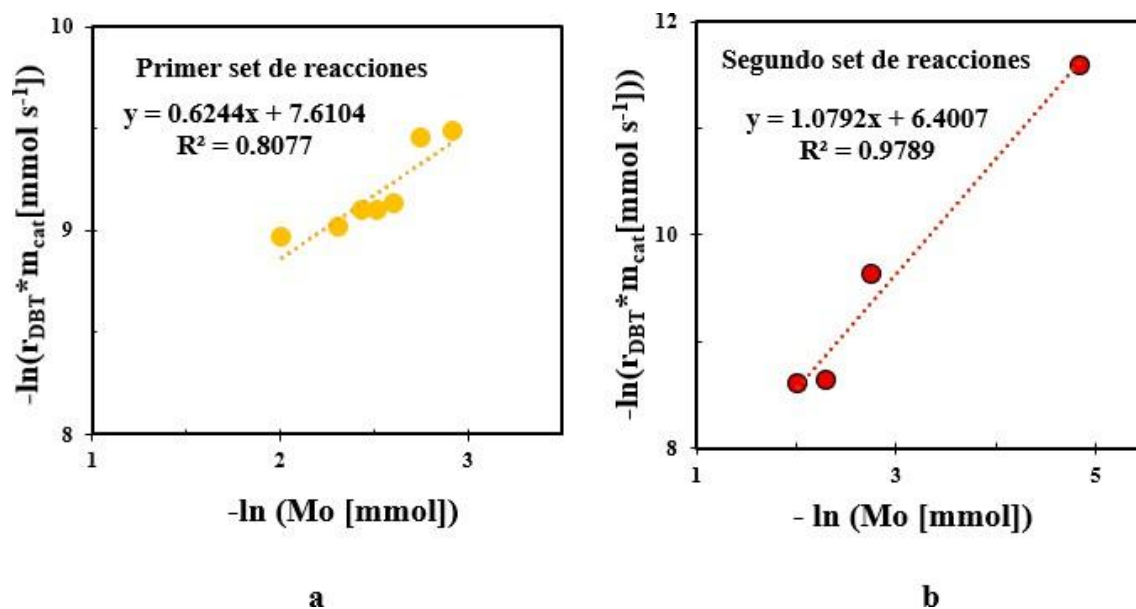
4.3 Definición condiciones de operación

En la **Figura 7** se muestran las gráficas de los resultados de las pruebas para determinar la presencia o no de limitaciones de transporte de masa según el criterio Madon-Boudart (Madon & Boudart, 1982). En general, estas pruebas mostraron que, bajo las condiciones de reacción

ejecutadas para el primer set de reacciones, existen limitaciones por transferencia de masa debido a que el valor de la pendiente es de 0.6244 (**Figura 7a**). Según este criterio, cuando la pendiente es 0.5 o menor existen efectos fuertes dados por la transferencia de masa, si está entre 0.5 y 1 (no inclusivo) las limitaciones por transferencia de masa son leves; y si la pendiente es de ~ 1 , las limitaciones de transferencia de masa están ausentes y, por lo tanto, las velocidades de reacción medidas reflejan verdaderamente la cinética intrínseca de la reacción catalítica (Madon & Boudart, 1982). En el caso de sistemas catalíticos heterogéneos, como el que se aborda en este trabajo, la velocidad de reacción global puede controlarse mediante diferentes variables, entre ellas, el flujo de reactivos. En el primer set de reacciones analizado, el flujo de reactivos pudo favorecer la formación de la película estancada, y, por esta razón, se decidió realizar un segundo set para el cual se aumentó el flujo de carga líquida e H_2 alimentados al sistema, manteniendo la relación carga líquida/hidrógeno, esto basados en el ajuste de condiciones que realizaron Caballero, Guerrero-Amaya y Baldovino-Medrano para eliminar las limitaciones de masa, en donde demostraron que en la esterificación de glicerol que la velocidad de agitación (análoga a los flujos en nuestro sistema) era un parámetro crítico para eliminar las limitaciones de transporte externo y poder así obtener datos cinéticos intrínsecos fiables (Caballero, Guerrero-Amaya, & Baldovino-Medrano, 2019). De esta manera, se diseñó un segundo set experimental con condiciones más rigurosas. Al aumentar el flujo de la carga líquida a 0.7 mL/min y el flujo de H_2 a 350 mL/min, se buscó incrementar la turbulencia y la velocidad de los fluidos. Esto tiene el efecto de aumentar la velocidad espacial a 10521 mL/ $g_{cat} \cdot h$ y reducir el tiempo de residencia en el reactor y la conversión de DBT, aumentando así la velocidad espacial. Como se observa en la **Figura 7b**, bajo estas nuevas condiciones, la pendiente obtenida es de 1.0792 este resultado confirma que las limitaciones de transferencia de masa se han eliminado o vuelto insignificantes.

Figura 7.

Gráfica para evaluar la limitación del transporte de masa a través del criterio Madon-Boudart para el (a) primer y (b) segundo set de reacciones.



4.4 Influencia de las relaciones de presiones parciales de gases y reactivos de la carga líquida

Para el análisis de la influencia de las relaciones de presiones parciales del hidrógeno y el indol se realizó una comparación entre el promedio de las velocidades de generación de los productos de la HDS del DBT (r_{PRO}) que se define a continuación en la **Ec. 2** y la relación de presiones parciales de los gases y los reactivos de la carga líquida. En la **Tabla F1** del **Apéndice F** se muestran los resultados obtenidos de los experimentos realizados, la velocidad de generación de los productos de la HDS de DBT se calculó en base a los rendimientos obtenidos del bifenilo, ciclohexilbenceno, tetrahidrobenzotiofeno, a esto se le conoce como extrapolación a cero conversiones, debido a que el sistema operó en modo diferencial (FOGLER, 2006).

$$r_{PRO} = \frac{F_{EDBT} * \sum Y_{PRO}}{m_{cat}} \left[\frac{mmol}{min\ g} \right] \quad (Ec. 2)$$

Donde:

r_{PRO} es la velocidad de generación de los productos por unidad de masa del catalizador,

F_{EDBT} es el flujo molar de DBT a la entrada del reactor,

$\sum Y_{PRO}$ es la sumatoria de los rendimientos de los productos de la HDS de DBT, y

m_{cat} es la masa en gramos del catalizador usado.

Para abordar varias preguntas que pueden surgir de los datos obtenidos del diseño experimental de este trabajo se implementaron las siguientes pruebas estadísticas: (i) Prueba de análisis de la varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés, *Analysis of Variance*) incluyendo la prueba de Turkey para la no aditividad (Turkey, 1949); es decir, interacciones entre los factores principales (relación de presiones parciales de gases y reactivos de carga líquida). (ii) Evaluación gráfica de los datos a partir de las gráficas de efectos principales, este tipo de gráficas representan el promedio de la variable de respuesta para cada nivel de la variable seleccionada, en el caso de este trabajo la variable de respuesta sería la velocidad de producción (r_{PRO}) y las variables seleccionadas serían las relaciones de las presiones parciales de gas y reactivo de carga líquida.

En la **Tabla 4** se presentan los resultados del análisis de la varianza, se aplicó el método de no aditividad de Turkey, este método permite verificar si el modelo ANOVA es adecuado, es decir, evalúa si los efectos de los factores se suman de forma simple o si hay algún tipo de interacción no lineal o interacción multiplicativa oculta (Baldovino, 2024; Turkey, 1949).

Tabla 4.

Resultados obtenidos para el análisis de la varianza (ANOVA) sobre la velocidad de formación de los productos de la HDS de DBT.

Factor	SC	v	SCP	F	Valor-P	Sign 99%
Relación de presiones parciales de reactivos	6.97	2	3.48	8.73	0.056	NO
Relación de presiones parciales de gases	62.30	2	31.15	78.02	0.002	SÍ
No aditividad	3.79	1	3.79	9.51	0.053	NO
residual	1.19	3	0.39			
Total	74.27	8	9.28			

Nota: SC: Suma de cuadrados, v: Grados de libertad, SCP: Suma de cuadrados promedio, F:

Valor del estadístico de Fisher, Sign: Significancia estadística del 99% de confiabilidad.

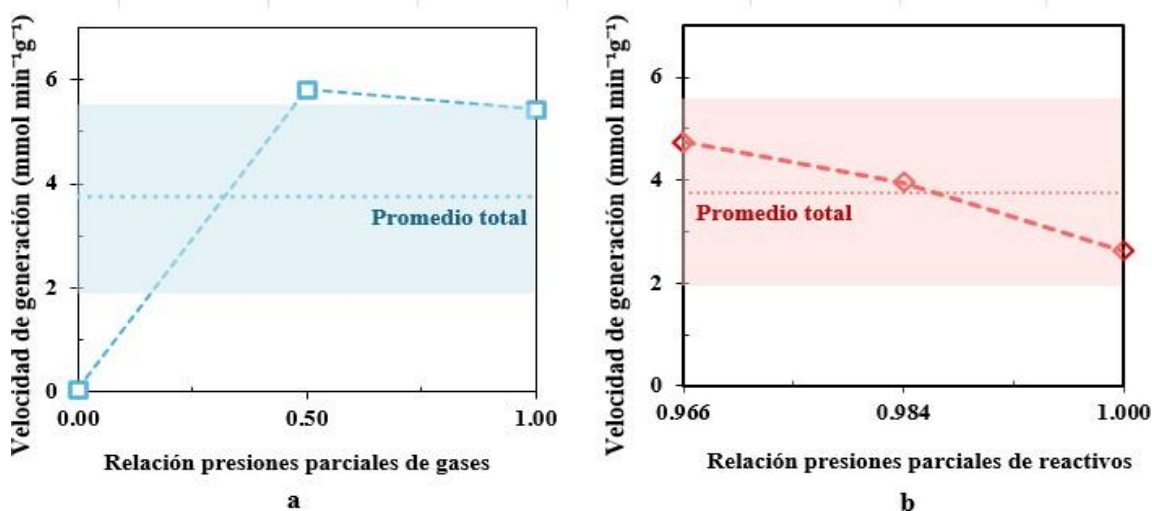
De los resultados de la **Tabla 4** se concluye que la relación de presiones parciales de reactivos y la interacción de los dos factores principales (Relación de presiones parciales de gases x Relación de presiones parciales de reactivos) no es estadísticamente significativo para la velocidad de generación de los productos de la HDS de DBT, en consecuencia, el modelo del ANOVA sí es adecuado y no hay evidencia de no aditividad, es decir, se pueden analizar los factores de forma independiente debido a que no hay ningún tipo de interacción multiplicativa (Baldovino, 2024; Turkey, 1949). Por último, se observa que la presión parcial de H₂ sí es estadísticamente significativa para la velocidad de producción de los productos de la HDS de DBT.

En la **Figura 8a** se observa una tendencia de aumento en la velocidad de formación de los productos del DBT al incrementar la cantidad de H₂ suministrado. Esta figura muestra que al tener

una relación de 0 (aproximada) se genera un efecto contraproducente en la generación de productos y que su velocidad de generación es insignificante, dado que los valores obtenidos son cercanos a cero, este efecto, particularmente para las reacciones en las cuales se alimenta indol, puede ser debido a que el indol está consumiendo más H_2 del que puede donar indicando una limitada capacidad de donación de hidrógeno en condiciones de casi ausencia de H_2 . Sin embargo, es interesante observar que a una relación de 0.5 de presiones parciales de los gases se da un incremento sustancial en la velocidad de formación de productos del DBT, alcanzando un valor promedio de $5.81 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para estas reacciones, en comparación con una tasa de generación de productos de $5.43 \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para las reacciones que se realizaron con valor de 1 de relación de presiones parciales, lo cual significa que para las condiciones de operación a las cuales se realizaron las reacciones, una relación parcial de gases $H_2/(H_2 + N_2)$ de 0.5 promueve una mayor generación de productos, indicando la posibilidad de disminuir el consumo de H_2 en este tipo de reacciones, y mantener la presión total del sistema con una compensación de N_2 suministrado.

Figura 8.

Efecto de la relación de las presiones parciales de gases (a) y de la relación de las presiones parciales de reactivos (b) sobre la velocidad de generación de productos de las HDS de DBT.



Por otra parte, en la **Figura 8b** se observa una tendencia decreciente de la velocidad de generación de los productos de la HDS de DBT a medida que disminuye la relación de las presiones parciales de los reactivos, es decir que a medida que se alimenta más indol hay mayor generación de producto de DBT. Según Morales-Valencia y otros, esta promoción puede ser debido a que la adsorción del compuesto nitrogenado debilita los enlaces metal-azufre del catalizador formando un grupo H-S y posteriormente un sitio activo CUS (Morales-Valencia, y otros, 2021), esta hipótesis puede ser respaldada por un estudio DFT que propuso un posible mecanismo de hidrogenación del indol, donde se observa la creación del grupo H-S (Xiaodong, y otros, 2021). También se corroboró la promoción del indol en reacciones de HDS de DBT postulada en trabajos anteriores del CICAT (Morales-Valencia, Castillo-Araiza, Giraldo, & Baldovino-Medrano, 2018; Santiago-Guerrero, Elder-Bueno, Baldovino-Medrano, Morales-Valencia, & Rodriguez-Pereira, 2019; Santiago-Guerrero, Elder-Bueno, Baldovino-Medrano, Morales-Valencia, & Rodriguez-Pereira, 2019) a una presión parcial de H₂ de 4922 kPa, donde la adición de indol produjo un aumento en la tasa de formación de los productos del dibenzotiofeno desde 2.6 hasta 4.7 mmol min⁻¹ g⁻¹.

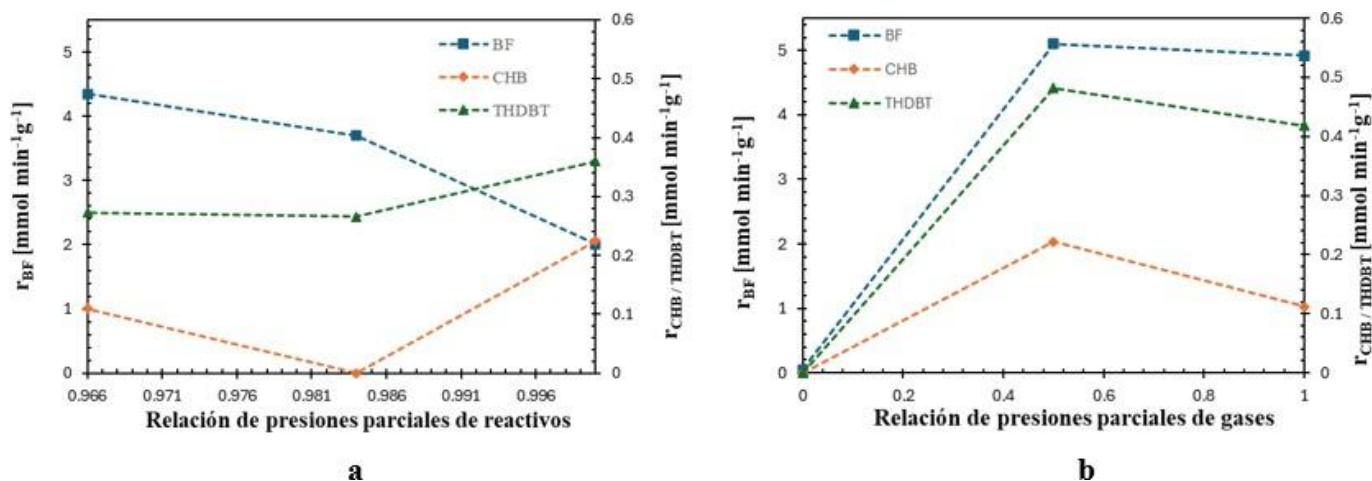
4.5 Análisis de la influencia de la relación de las presiones parciales de gases y reactivos de la carga líquida sobre las rutas de hidrodesulfuración del DBT.

Para el análisis de la influencia de las relaciones de presiones parciales se calculó la velocidad de generación de cada uno de los productos de la reacción de HDS de DBT y se promediaron. Cada punto contiene el promedio de tres velocidades de reacción, estos valores varían dependiendo si se está graficando contra la relación de presiones parciales de reactivos o la relación de presiones parciales de gases. De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 1F** del **Apéndice F**, el producto principal de la reacción es bifenilo -ruta DDS- en tanto que los

productos de la HYD (CHB y THDBT) fueron minoritarios. En la **Figura 9a** se observa que a medida que aumenta la relación de presiones parciales de reactivos (DBT e IND), es decir, aumenta la presencia de indol, se inhibe la desulfuración del DBT por la ruta directa y se va promoviendo la ruta de desulfuración por hidrogenación, de los productos de la desulfuración por hidrogenación. También se observa que la velocidad de generación del THDBT se estabiliza a medida que la relación de las presiones parciales de los reactivos disminuye, por el contrario, la velocidad de generación del CHB no se logra estabilizar, este resultado sugiere que el hidrógeno presente en la superficie del catalizador generado por el indol no es suficiente para hidrogenar el THDBT y convertirlo en CHB, debido a que no hay suficiente indol presente, este comportamiento se ha reportado anteriormente en la literatura (Rana, Al-Barood, Brouesli, Al-Hendi, & Mustafa, 2018; Chun-e, Yong-ming, Yun-qi, & Chen-guang, 2008; Xiujuan, y otros, 2017). Chun-e y otros afirman que cuando el DBT se hidrogena, debe haber por lo menos dos vacancias para adsorber la molécula de DBT a través del anillo de benceno en una unión plana, además, luego de la hidrogenación del anillo de pirrol del indol es probable que se adsorba en una conformación igualmente planar en el mismo tipo de sitio activo que el DBT, por lo que hay una competencia por el sitio activo. Sin embargo, la densidad de la nube electrónica del anillo del indol es mayor que la densidad de la nube del anillo del DBT, por lo que el indol puede adsorberse en los sitios catalíticos para la hidrogenación antes que la molécula de DBT por lo que la ruta de hidrogenación es bloqueada y en consecuencia la única ruta disponible para la HDS de DBT será la ruta de desulfuración directa por lo que se verá promovida (Chun-e, Yong-ming, Yun-qi, & Chen-guang, 2008).

Figura 9.

Evaluación del efecto de: (a) la relación de las presiones parciales de reactivos y (b) la relación de las presiones parciales de gases sobre la velocidad de formación de bifenilo (ejes verticales de la izquierda), y de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno (ejes verticales de la derecha).



Por otra parte, en la **Figura 9b** se observa el efecto de la relación de las presiones parciales de gases en la velocidad de generación de los productos obtenidos durante la HDS de DBT. Si bien al aumentar la relación parcial de los gases desde aproximadamente cero hasta 0.5, promueve las dos vías, lo cual es el hallazgo típico reportado en la literatura (Salazar, Schmidt, & Lauritsen, 2019; Morales-Valencia, Castillo-Araiza, Giraldo, & Baldovino-Medrano, 2018; Monroy-García & Vargas-Montañez, 2021; Santiago-Guerrero & Elder-Bueno, 2019), es importante tener en cuenta que: (i) a partir de esta relación de presiones parciales de hidrógeno y nitrógeno, la ruta de desulfuración directa del DBT parece inalterada, y (ii) al aumentar a 1 la relación de presiones parciales de los gases, es decir, cuando solo hay hidrógeno en el flujo gaseoso, las velocidades de generación de los productos por la ruta de hidrogenación disminuyen notoriamente para el CHB (aproximadamente a la mitad) y en menor medida para el THDBT.

Es importante tener en cuenta que los efectos no fueron causa de una compensación de selectividades, ya que los rendimientos hacia el producto de la desulfuración directa aumentaron independientemente al aumento de los rendimientos hacia los productos de la ruta de desulfuración mediada por hidrogenación. Este resultado sugiere la posibilidad de que el equilibrio hidrogenación-deshidrogenación propio de la reacción de hidrodeshidrogenación del indol conduce al suministro de hidrógeno activo superficial adicional que es más efectivo para realizar la hidrodeshidrogenación que el hidrógeno molecular alimentado al reactor, debido a que puede reaccionar directamente con un grupo -SH superficial, para formar y liberar H_2S , dejando así una nueva vacancia adicional disponible para la desulfuración (Morales-Valencia, y otros, 2021) y que bajo estas condiciones de operación (relación de presiones parciales de los gases igual a 0.5) se ve un efecto de promoción mayor en la velocidad de reacción para las dos rutas de HDS.

La variación de la presión parcial de H_2 ha sido una variable muy estudiada para las reacciones de hidrodeshidrogenación puesto que el hidrógeno desempeña múltiples roles en el proceso de las reacciones HDS, como la creación de vacantes de azufre, la ruptura del enlace C-S y la reacción de hidrogenación del anillo (Arora, Singh, Khan, Kunzru, & Sivakumar, 2025). Autores como Giraldo, Grange y Delmon, analizaron el efecto de la presión parcial del H_2 y el H_2S en la hidrodeshidrogenación del tiofeno y la hidrogenación de ciclohexeno, las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo con un flujo continuo, la temperatura de reacción fue de 300 °C y la presión total fue de 3000 kPa, la presión parcial de H_2 se varió de 2.2 MPa a 1.1 MPa reemplazando el 50% de H_2 por argón. La variación de la presión parcial del H_2 en este estudio muestra que al disminuir la presión parcial del H_2 disminuye la conversión del tiofeno. Esto concuerda con los datos obtenidos en este trabajo, donde en la **Figura 9** se observa que al disminuir el suministro de H_2 al sistema sin co-alimentar indol, disminuyó la velocidad total de formación de productos para

nuestras condiciones de operación. Sin embargo, al co-alimentar indol, las velocidades totales de producción obtenidas para presiones parciales de H_2 de 2475 kPa y 4972 kPa son similares y no tienen una disminución significativa, incluso, cuando se co-alimentó 2475 kPa de H_2 y 0.0347 kPa de indol se evidenció un aumento en la velocidad de reacción del DBT respecto a la velocidad de reacción con 4972 kPa de H_2 y sin indol. Lo anterior sugiere que la donación de H_2 que se da es característica de la presencia del indol. Por otro lado, como era de esperarse según lo encontrado por Morales-Valencia, Castillo-Araiza, Giraldo, y Baldovino-Medrano (2021) al realizar las pruebas en ausencia de H_2 , en nuestro caso 42 kPa de H_2 , la velocidad de reacción para las dos rutas se vio fuertemente inhibida, siendo completamente nula para la ruta HYD.

Por último y según lo observado, se puede concluir que, bajo las condiciones mencionadas, existe un efecto de promoción cinético y donación de hidrógeno por parte del indol al alimentar H_2 al sistema en menores proporciones y, por lo tanto, se podría reducir el consumo de esta molécula al ser parcialmente reemplazada por el indol.

4.6 Análisis de la influencia de las relaciones de presiones parciales de gases y reactivos de carga líquida en la hidrogenación (HDN) del indol

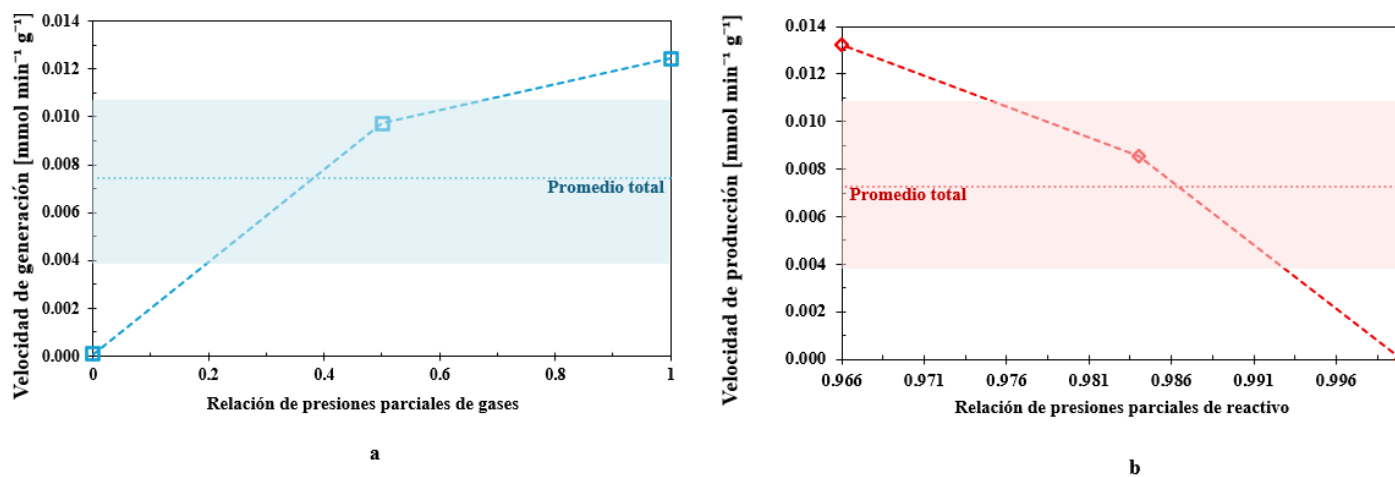
Por último, se analizó la influencia de las relaciones de las presiones parciales de gases y reactivos de la carga líquida en la hidrogenación de indol. Para este análisis se realizaron gráficos de efectos principales donde se graficó el promedio de las velocidades de generación de los productos de la hidrogenación del indol vs la relación de presiones parciales de gases y reactivos de la carga líquida.

En la **Figura 10** se observa que a medida que aumenta la relación de las presiones parciales de los gases y disminuye la relación de las presiones parciales de reactivo, la velocidad de generación de los productos de la hidrogenación de indol aumenta, esto concuerda con lo reportado

en la literatura en donde se evidencia que las reacciones de hidrogenación se ven promovidas al aumentar la presión de hidrógeno (Liping & limit, 1997; Olivé, Biyoco, Moulinas, & Geneste, 1985). De igual forma, en los resultados obtenidos por cromatografía, se encontró que el producto de la hidrogenación del indol presente en mayor proporción es la indolina. Lo cual fue reportado de igual manera por (Santiago-Guerrero, Elder-Bueno, Baldovino-Medrano, Morales-Valencia, & Rodriguez-Pereira, 2019; Morales-Valencia, y otros, 2021)

Figura 10.

Efecto de la (a) relación de las presiones parciales de los gases y (b) la relación de las presiones parciales de los reactivos en la velocidad de generación de los productos de la hidrogenación de indol.



Adicionalmente, se encontró la presencia de ortoetilalmina y etilciclohexeno, sin embargo, eran cantidades por debajo del límite de detección del cromatógrafo, por lo tanto, no se lograron cuantificar.

5. Conclusiones

El desarrollo de este trabajo permitió encontrar que, a 260 °C, 10521 mL/g_{cat}·h, relación de presión parcial de indol y DBT entre 0.966 y 1.000, y relación de presión parcial de hidrógeno y nitrógeno entre 0.5 y 1.0, la presencia de indol generó efectos de promoción en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno principalmente por la ruta de desulfuración directa, operando en un sistema en el que el reactor trabajaba en modo diferencial y sin presencia de gradientes de concentración. De igual forma, se encontró que el indol puede reemplazar parcialmente al hidrógeno molecular si el sistema opera a una relación de presiones parciales de N₂ e H₂ de 0.5 y 0.966 de relación de presiones parciales de DBT y IND, equivalente a las presiones parciales de 1.36 kPa DBT, 7.51×10⁻² kPa IND, 2475 kPa H₂ y 2447 kPa N₂. Este resultado podría indicar una notable mejora en la reducción del consumo de hidrógeno en las reacciones de hidrotratamiento en las refinerías, lo cual, a su vez, potencial e indirectamente ayudaría a mitigar la generación de gases de efecto invernadero como el CO₂.

Referencias

- Albazzaz, H., Marafí, A. M., Ma, X., & Ansari, T. (2017). Hydrodesulfurization kinetics of. *Energy and fuels*, 831–838.
- Ariza, M. (2023). Multiscale kinetic analysis of the direct desulfurization pathway of dibenzothiophene on CoMoS phase model. Bucaramanga, Colombia.
- Arora, S., Singh, R., Khan, R., Kunzru, D., & Sivakumar, S. (2025). Challenges and opportunities to design a highly active hydrodesulfurization catalyst: A comprehensive review. *Molecular Catalysis*.
- Avendaño-Barón, L., & Quintero-Quintero, E. (2022). Determinación de las condiciones necesarias para promover la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina sobre un catalizador comercial NiMo/ γ -Al₂O₃. *Universidad Industrial de Santander*.
- Ayodele, F., Mohammad, N., Mustapa, S., & Ayodele, B. (2020). An overview of economic analysis and environmental impacts of natural gas conversion technologies. *Sustain. mdpi*, <https://doi.org/10.3390/su122310148>.
- Bahareh, M., Sonia, E., Umema, K., Rembert, W., & John, R. (2017). A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. *Advances in Catalysis*.
- Baldovino, V. (2024). *Diseño de experimentos: una introducción pragmática*. Bucaramanga.
- Baldovino-Medrano, V. G., Niño-Celis, V., & Isaacs Giraldo, R. (2023). Systematic Analysis of the Nitrogen Adsorption–Desorption Isotherms Recorded for a Series of Materials Based on Microporous–Mesoporous Amorphous Aluminosilicates Using Classical Methods. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 68 (9), 2512-2528.

- Baldovino-Medrano, V., Eloy, P., Giraldo, S., Centeno, A., & Gaineaux, S. (2009). Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, 129-139.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Am. Chem. Soc.*
- Bhatti, U., Bhatti, M., Tang, H., Syam, M., Awwad, E., Sharaf, M., & Ghadi, Y. (2024). Global production patterns: Understanding the relationship between greenhouse gas emissions, agriculture greening and climate variability. *Environ Res*, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.118049>.
- Bourane, A., Elanany, M., Pham, T., & Katikaneni, S. (2016). An overview of organic liquid phase hydrogen carriers. *Int. J. Hydrogen Energy*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.167>.
- Caballero, K., Guerrero-Amaya, H., & Baldovino-Medrano, V. (2019). Revisiting glycerol esterification with acetic acid over Amberlyst-35 via statistically designed experiments: Overcoming transport limitations. *Chemical Engineering Science*, 91-104. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.003>.
- Cahyono, S. (2022). *Desing ans Analysis of Experiments*.
- Christoffel, E., & Paál, Z. (1989). Laboratory Reactors, Laboratory Studies of Heterogeneous Catalytic Processes. *Elsevier Science*, 218 - 237.
- Chun-e, X., Yong-ming, C., Yun-qi, L., & Chen-guang, L. (2008). Mutual influences of hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of indole over NiMoS/-Al₂O₃ catalyst. *FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 684-690.

- Díaz de León, J., Ramesh-Kumar, C., Antúnez-García, J., & Fuentes-Moyado, S. (2019). Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review. *Catalysts*.
- Earth System Science Data. (2024). *Global Carbon Budget 2024*. 10.5194/essd-15-5301-2024.
- Egorova, M. (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ Al₂O₃catalysts. *J. Catal*, 417–427.
- FOGLER, S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall Professional Technical Reference.
- Ghulam, Y., Muhammad, I., Tariq, M., & Syed, M. (2013). Quality and chemistry of crude oils . *Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 53-63.
- Giraldo de León, S., Grange, P., & Delmon, B. (1991). Effect of the hydrogen and hydrogen sulfide partial pressures in the hydrodesulfurisation of thiophene and hydrogenation of cyclohexene on rhodium-tungsten catalysts. *Applied Catalysis A*.
- Haukka, S., Lakomaa, E.-L., & Suntola, T. (1988). *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection*. Polonia: Elsevier Science B.V.
- Houalla, M., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., & Gates, B. C. (1978). Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃ γ -Al₂O₃: The . *AIChE J*, 24, 1015–1021.
- IEA . (2023). *Global Hydrogen Review 2023*. IEA , Paris. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>.
- IEA. (2019). *The Future of Hydrogen*. IEA, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.

- IEA. (2022). *Global Hydrogen Review 2022*. Paris. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>.
- IEA. (10 de 2024). Global Hydrogen Review . IEA, <https://www.iea.org/>. Obtenido de IEA: <https://www.iea.org/>
- IEA. (marzo de 2025). Obtenido de <https://www.iea.org/>
- Jimenez-Inocencio, F. (2007). Estudio, modelamiento y simulación de los procesos simultáneos de hidrodesulfurización (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesaromatización (HDA) en gasóleos de vacío.
- Kim, H., Lee, J., Koh, J. H., & Moon, S. H. (2004). Effect of fluorine addition on the poisoning of NiMo/Al₂O₃ catalysts by nitrogen compounds during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- Koj, J., Wulf, C., & Zapp, P. (2019). Environmental impacts of power-to-X systems-A review of technological and methodological choices in Life Cycle Assessments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 865-879.
- Kumar, D. P., Valavarasu, G., Rao, P., & Sriganesh, G. (2018). Reducing hydrogen consumption in diesel hydrotreating. *Digit. Refin. Prceossing, Oper. Maint*.
- Laredo, G., H, A. d., Cano, L., & Castillo, J. (2001). Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied catalysis A: General*, 103-112.
- Lavopa, V., & Satterfield, C. (1998). Response of dibenzothiophene hydrodesulfurization to presence of nitrogen compounds. *Chem. Eng. Commun*, 171–176.
- Li, W., Yu, S., & Enrique, I. (2002). Deuterium Isotopic Tracer Studies of Thiophene Desulfurization Pathways Using Propane or Dihydrogen as Co-reactant. *Journal of Catalysis*, 31-36.

- Liping, Z., & limit, O. (1997). Simultaneous HDN/HDS of Model Compounds over Ni-Mo Sulfide Catalysts . *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, 69-81.
- Madon, R., & Boudart, M. (1982). Experimental criterion for the absence of artifacts in. *Ind. Eng. Chem.*, 438 - 447.
- Mahendra, Y., & Qiang, X. (2012). Liquid-phase chemical hydrogen storage materials. *The Royal Society of Chemistry 2012*, 9698–9725.
- Mehrabadi, B., Eskandari, S., Khan, U., White, R., & Regalbuto, J. (2017). *A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts*. ELSEVIER.
- Mehrabadi, B., Eskandari, S., Khan, U., White, R., & Regalbuto, J. (2017). A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. *Advances in Catalysis*.
- Mohammad, F., Abdullah, A.-M., & Bassam, E.-A. (2005). Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels. *Fuel*.
- Monroy-García, P., & Vargas-Montañez, O. (2021). ¿Puede el naftaleno actuar como promotor de la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno? *Universidad Industrial de Santander* .
- Morales, E. (2019). *Analysis of inhibition effects on deep hydrodesulfurization using model reaction*. Bucaramanga: Universidad Industrial de santander.
- Morales, M. (2019). Analysis of inhibition effects on deep hydrodesulfurization using model reactions. Bucaramanga, Santander, Colombia.
- 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*, 3926-3942. doi: 10.1021/acscatal.8b00629.

- Morales-Valencia, E. M., Vargas-Montañez, O. J., Monroy-García, P. A., Avendaño-Barón, L. G., Quintero-Quintero, E. A., Elder-Bueno, C., . . . Baldovino-Medrano, V. G. (2021). Conditions for increasing the hydrodesulfurization of dibenzothiophene when co-feeding naphthalene, quinoline, and indole. *Journal of Catalysis*, 204-209. doi: 10.1016/j.jcat.2021.09.021.
- Morales-Valencia, M. (2019). Analysis of inhibition effects on deep hydrodesulfurization (Tesis de doctorado). *Universidad Industrial de Santander*.
- Morales-Valencia, M. (2019). Analysis of inhibition effects on deep hydrodesulfurization using model reactions.
- Nagai, M., Sato, T., & Aiba, A. (1986). Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMoAl₂O₃ catalysts and relation to gas-phase basicity. *Journal of Catalysis*, 52 - 58.
- Olivé, J., Biyoco, S., Moulinas, C., & Geneste, P. (1985). Hydroprocessing of indole and o-ethyl aniline over sulfided CoMo, NiMo and NiW catalysts . *Applied Catalysis*, 165-174.
- Rana, M., Al-Barood, A., Brouesli, R., Al-Hendi, A., & Mustafa, N. (2018). Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of middle distillate. *Fuel Processing Technology*, 170-178.
- Rigby, S., & Fletcher, R. (2004). Experimental Evidence for Pore Blocking as the Mechanism for Nitrogen Sorption Hysteresis in a Mesoporous Material. *J. Phys. Chem. B*, 4690-4695.
- Rodriguez, M., & Ancheyta, J. (2004). Modeling of Hydrodesulfurization (HDS), Hydrodenitrogenation (HDN), and the Hydrogenation of Aromatics (HDA) in a Vacuum Gas Oil Hydrotreater. *Energy & Fuels - ENERG FUEL*, <http://dx.doi.org/10.1021/ef030172s>.

- S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* .
- Salazar, N., Schmidt, S. B., & Lauritsen, S. B. (2019). Adsorption of nitrogenous inhibitor molecules on MoS₂ and CoMoS hydrodesulfurization catalysts particles investigated by scanning tunneling microscopy. *Journal of Catalysis*, 232 - 240.
- Sandoval-Bohórquez, V., Morales-Valencia, E. M., Castillo-Araiza, C., Ballesteros, L., & Baldovino, V. (2021). Kinetic Assessment of the Dry Reforming of Methane over a Ni–La₂O₃ Catalyst. *ACS Catalysis*. *ACS Catalysis*, 11478 - 11493. <http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.1c02631>.
- Santiago-Guerrero, A., & Elder-Bueno, C. (2019). Análisis de la Influencia del Indol sobre la Reacción de un Compuesto Refractario a la Hidrodesulfuración. *Universidad Industrial de Santander*.
- Santiago-Guerrero, A., Elder-Bueno, C., Baldovino-Medrano, V., Morales-Valencia, M., & Rodriguez-Pereira, J. (2019). Análisis de la Influencia del Indol sobre la Reacción de un Compuesto Refractario a la Hidrodesulfuración. *Universidad Industrial de Santander*.
- Shafi, R., & Hutchings, G. (2000). Hydrodesulfurization of Hindered Dibenzothiophenes: An Overview. *Catal. Today*, 59, 423–442.
- Shafiq, I., Shafique, S., Akhter, P., Yang, W., & Hussain, M. (2020). Recent developments in alumina supported hydrodesulfurization catalysts for the production of sulfur-free refinery products: A technical review. *Catalysis Reviews*.
- Shalini, A., Rupesh, S., Rashmi, K., Deepak, K., & Sri, S. (2025). Challenges and opportunities to design a highly active hydrodesulfurization . *Molecular Catalysis*.

- Sharifvaghef, S., Yang, B., & Zheng, Y. (2018). New insights on the role of H₂S and sulfur vacancies on dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS₂ edges. *Elsevier*, 164-173.
- Song, C., & Ma, X. (2003). New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 207-238. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6).
- Srivastava, C. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RCS Advances*, 759-783.
- Tarn, J., David, M., & Martin, W. (2009). Hydrogen generation from formic acid and alcohols using. *The Royal Society of Chemistry 2010*, 81-88.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). . *Pure and Applied Chemistry*, 87. 10.1515/pac-2014-1117.
- Tsai, J., Lee, T., & Chiang, H. (2023). Nitrogen Adsorption and Characteristics of Iron, Cobalt, and Nickel Oxides Impregnated on SBA-15 Mesoporous Silica. *Nanomaterials*.
- Turkey, J. (1949). One Degree of Freedom for Non-Additivity. *Biometrics*, 232-242.
- Vega-Franco, N., & Ardila-Vera, C. (2022). ¿Puede el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno promover las reacciones de hidrotreatmento? *Universidad Industrial de Santander*.
- Wang, B., Zheng, P., Fan, H., Meng, Q., Duan, A., Chen, Z., & Xu, C. (2020). Insights into the effect of solvent on dibenzothiophene hydrodesulfurization. *FUEL*, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119459>.
- Xiaodong, L., Sijia, D., Qiang, W., Yasong, Z., Pengfei, Z., & Zhusong, X. (2021). DFT insights in to the hydrodenitrogenation behavior differences between indole and quinoline. *Fuel*.

- Xiujuan, T., Yasong, Z., Qiang, W., Sijia, D., Wenwu, Z., Tingting, L., & Xiaohui, L. (2017). Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 401-407. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.055>.
- Yaseen, M., & Chunxi, L. (2011). Dibenzothiophene hydrodesulfurization using in situ generated hydrogen over Pd promoted alumina-based catalysts. *Fuel Process. Technol*, 624–630.
- Zannikos, F., Lois, E., & S, S. (1995). Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Processing Technology*, 35-45.
- Zepeda, T., Pawelec, B., Obeso-Estrella, R., Díaz de león, J., Fuentes, S., Nuñez, G., & Fierro, J. (2016). Competitive HDS and HDN reactions over NiMoS/HMS-Al catalysts: Diminishing of the inhibition of HDS reaction by support modification with P. *Applied Catalysis B: Environmental*, 569-579.
- Zhang, W., Wang, H., Han, J., & Song, Z. (2012). Multifunctional mesoporous materials with acid–base frameworks and ordered channels filled with ionic liquid: Synthesis, characterization and catalytic performance of Ti–Zr-SBA-15-IL. *Applied Surface Science*, 6158-6168.
- Zou, Y.-Q., Wolff, N., Anaby, A., Xie, Y., & Milstein, D. (2019). Ethylene glycol as an efficient and reversible. *Nature catalysis*, 415-422.

Apéndices

Apéndice A. Cálculos para la impregnación de molibdeno

A continuación, se presentan las ecuaciones para realizar la impregnación de Molibdeno, primero, se hallan los gramos de HMA para impregnar el soporte y se usa la Ecuación (A1):

$$g \text{ HMA} = g \text{ Mo} * \frac{1 \text{ mol Mo}}{95.96 \text{ g Mo}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} * \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} * \frac{100}{99} \quad (\text{Ec. A1})$$

$$g \text{ Mo} = g \text{ de MoO}_3 * \% \text{ Mo en MoO}_3 \quad (\text{Ec. A2})$$

Como se mencionó anteriormente la composición del catalizador es 17% MoO₃

$$17\% = \frac{g \text{ de MoO}_3}{g \text{ de MoO}_3 + g \text{ soporte del catalizador}} \quad (\text{Ec. A3})$$

$$\% \text{ Mo en MoO}_3 = \frac{PM_{\text{Mo}} * 100}{PM_{\text{MoO}_3}} \quad (\text{Ec. A4})$$

Por último, la ecuación para hallar el volumen de agua desionizada a usar es:

$$\text{Volumen H}_2\text{O desionizada} = \text{Masa del soporte} * \text{Volumen poro} * 30\% \text{ exceso H}_2\text{O} \quad (\text{Ec A5})$$

Apéndice B. Cálculos para la impregnación de Ni

La impregnación de níquel se realizó siguiendo el paso a paso de la anterior impregnación, se realizaron los siguientes cálculos para la impregnación de Ni:

$$g \text{ NNH} = g \text{ Ni} * \frac{1 \text{ mol Ni}}{95.96 \text{ g Ni}} * \frac{1 \text{ mol NNH}}{1 \text{ mol Ni}} * \frac{290.81 \text{ g NNH}}{1 \text{ mol NNH}} * \frac{100}{99} \quad (\text{Ec. A6})$$

$$g \text{ Ni} = g \text{ de NiO} * \% \text{ Ni en NiO} \quad (\text{Ec. A7})$$

Como se mencionó anteriormente la composición próxima del catalizador es 3% NiO

$$3\% = \frac{g \text{ de NiO}}{g \text{ de NiO} + g \text{ soporte del catalizador}} \quad (\text{Ec. A8})$$

$$\% \text{ Ni en NiO} = \frac{PM_{\text{Ni}} * 100}{PM_{\text{NiO}}} \quad (\text{Ec. A9})$$

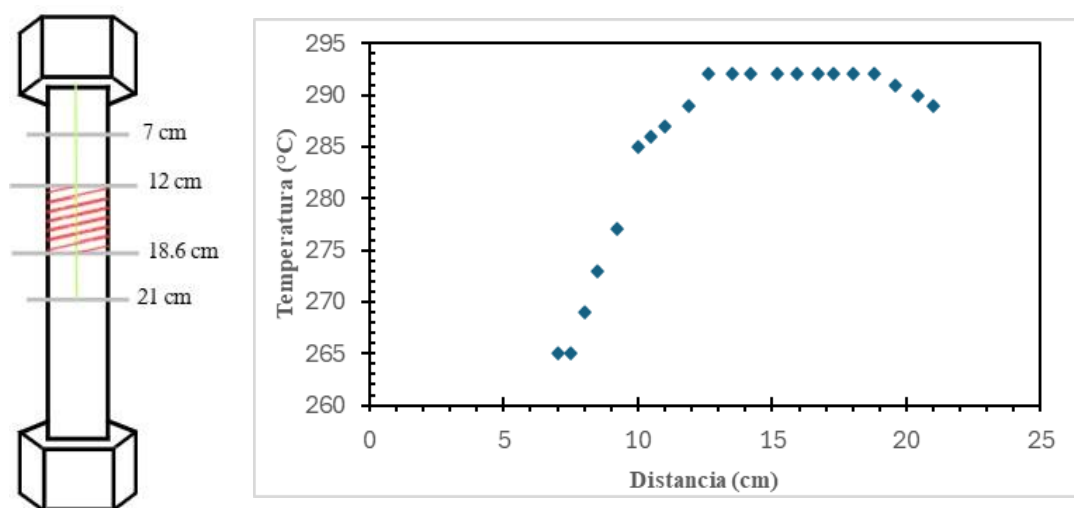
Apéndice C. Zona isotérmica del reactor

Para verificar que se trabaja en una zona donde la temperatura sea la misma a lo largo del lecho catalítico, se halló la zona isotérmica, para esto, se fija una temperatura en los controladores y se espera a que esta se estabilice, posteriormente, se realizan 21 marcas sobre el termopar de aproximadamente 0.5 cm de distancia, luego se introduce una por una por 5 minutos para saber la temperatura asociada a cada una de las marcas y se van registrando para posteriormente definir la región isotérmica.

La Figura C1 muestra un esquema de la zona isotérmica que se halló, en esta se muestra el termopar en verde y la zona isotérmica en rojo.

Figura C1.

Esquema de la zona isotérmica del reactor.



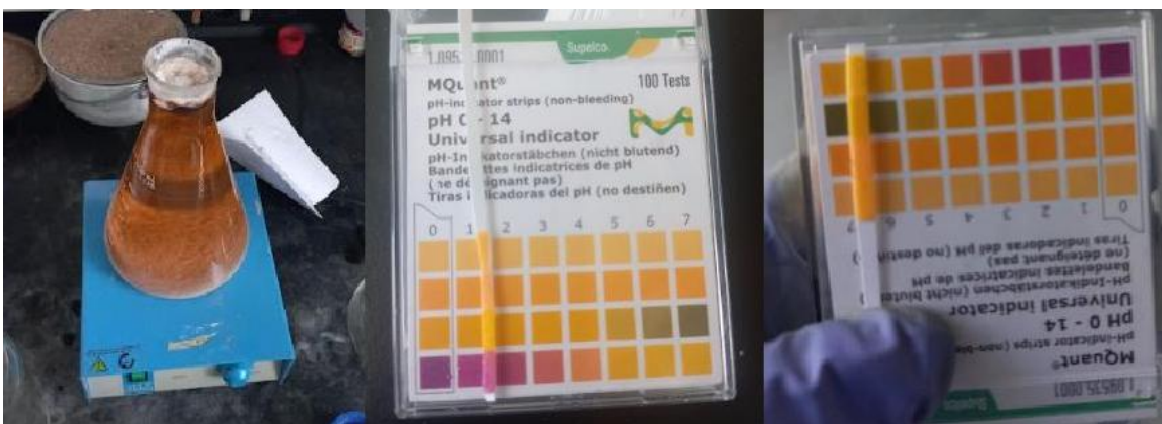
Apéndice D. Lavado de arena

A continuación, se enlistan los pasos a seguir que se usaron para lavar arena y un registro fotográfico de este procedimiento (Figura D1):

1. Pesar ~300 g de arena de cuarzo y lavar con agua para retirar el material orgánico (al menos 7 veces)
3. Preparar una solución al 5 M de HNO_3 (*Supelco*, 65% v/v) y H_2O tipo I
4. Dejar la arena de cuarzo en la solución por 24 horas
5. Pasado el tiempo, lavar la arena con agua hasta un pH de 6-7, posteriormente lavarla con agua tipo I hasta un pH de ~5
6. Secar a una temperatura de 90 °C por 24 horas
7. Calcinar a una temperatura de 600 °C por 6 horas, con una rampa de 2°C/min
8. Tamizar la arena para obtener el tamaño de partícula deseado

Figura D1.

Registro fotográfico del lavado de la arena.



Apéndice E. Calibración del cromatógrafo

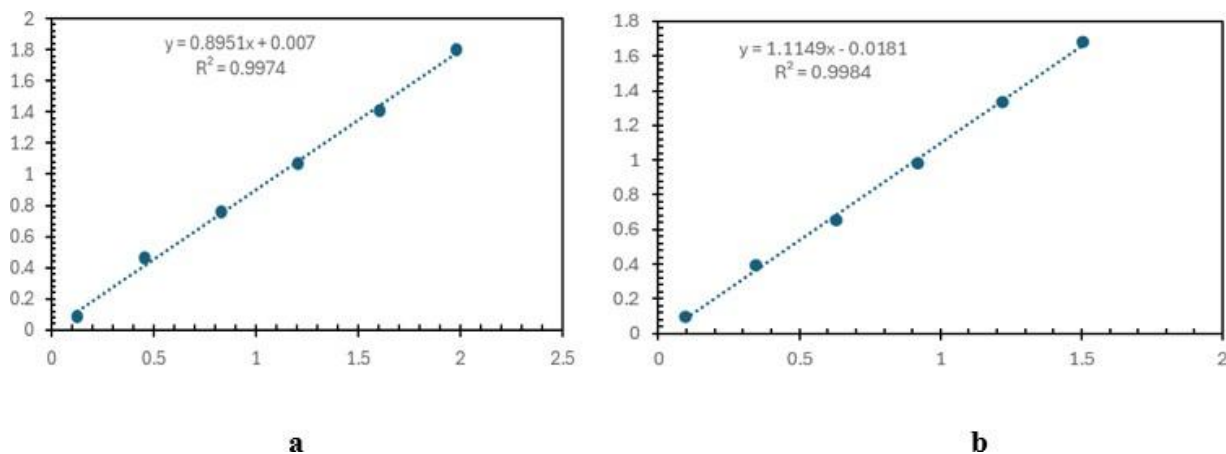
Se realizó una nueva calibración del cromatógrafo con el objetivo de tener datos más confiables, para esto se realizó una mezcla estándar con concentraciones conocidas que se dejó 1h y 30 min en agitación, las cuales fueron:

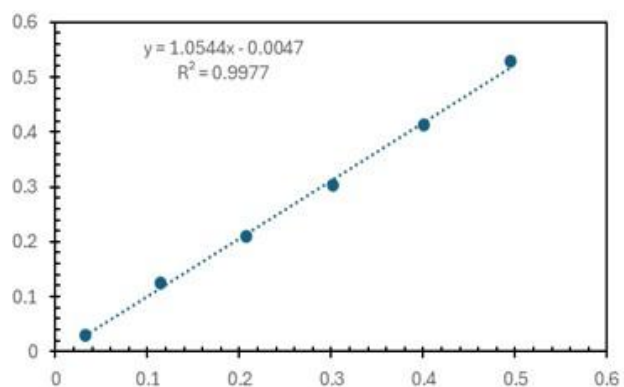
- DBT: 4 %

- Indol: 0.5 %
- Bifenilo: 3 %
- Ciclohexilbenceno: 1 %
- Indolina: 0.3 %
- Hexadecano: 2 %
- Ciclohexano: el restante para llegar a 100%

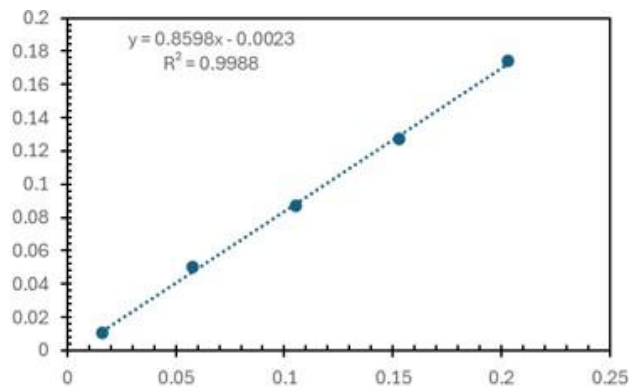
Por otro lado, se preparó una mezcla con composición Hexadecano 2 % y Ciclohexano 98 %, la cual se dejó agitando por 1 h. Después se tomaron muestras de cada una de estas mezclas en viales y posteriormente se realizaron 5 diluciones hasta llegar a una concentración de 0.25% de DBT, al realizar cada dilución se tomaron muestras de cada mezcla y se pasaron por cromatografía. Por último, se revisa el ajuste de cada compuesto en el cromatograma. El ajuste obtenido para los compuestos fue de 0.999 a excepción del indol y la indolina, los cuales tuvieron un ajuste del 0.97, por lo cual se decidió no tomar todos los puntos para hacer la calibración y dejar los que se ajustaran mejor a la línea de tendencia.

Figura 1E. Resultados de la calibración del cromatógrafo para el compuesto: a) DBT, b) Bifenilo, c) CHB, d) Indol y e) indolina

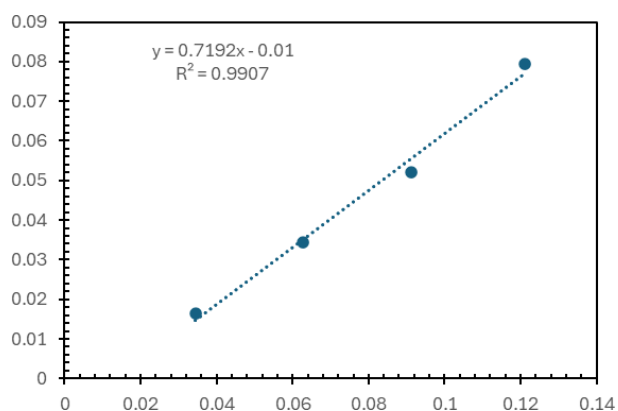




c



d



e

Apéndice F. Resultados de ensayos catalíticos

Tabla 1F.

Resultados de ensayos catalíticos

P_{DBT} (kPa)	P_{IND} (kPa) $\times 10^2$	P_{H_2} (kPa)	P_{N_2} (kPa)	X_{DBT} (%)	X_{IND} (%)	Λ (%)	Y_{BF} (%)	Y_{CHB} (%)	Y_{THDBT} (%)
1.36	0.00	4922	0.00	3.66	0.00	-	2.88	0.30	0.48
1.36	3.47	4922	0.00	5.35	28.13	46	5.05	0.00	0.31
1.36	7.51	4922	0.00	5.43	31.52	48	5.11	0.00	0.32
1.36	0.00	2475	2447	3.21	0.00	-	2.43	0.30	0.48
1.36	3.47	2475	2447	4.89	13.27	52	4.81	0.00	0.40
1.36	7.51	2475	2447	6.98	31.02	117	6.29	0.29	0.40

1.36 E ⁻²	0.00	0.42	4880	0.06	0.00	-	0.06	0.00	0.00
1.36 E ⁻²	3.47 E ⁻⁴	0.42	4880	0.03	0.00	-50	0.03	0.00	0.00
1.36 E ⁻²	7.51 E ⁻⁴	0.42	4880	0.04	0.00	-33	0.04	0.00	0.00

Apéndice G. Resultados de ensayos catalíticos para determinar la confianza del sistema de reacción

Tabla 1G.

Resultados del set de reacciones para determinar el intervalo de confianza del sistema de reacción

Catalizador/Material	X _{DBT} [%]	Y _{CHB} [%]	Y _{BP} [%]	Y _{THDBT} [%]	Error en el balance de carbono [%]
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃ (Procatalyse)	18.77 ±	0.63 ±	15.63	1.00 ±	1.48 ± 1.27
	0.73	0.15	± 0.73	0.22	
NiMoS/ γ -Al ₂ O ₃ sintetizado	9.06 ±	0.29 ±	8.3 ±	0.92 ±	-0.21 ± 0.99
	1.47	0.04	0.6	0.1	
γ -Al ₂ O ₃ (Procatalyse)	0.39 ±	0 ± 0	0.08 ±	0 ± 0	-0.48 ± 0.69
	1.37		0.08		

Apéndice H. Resumen de resultados de las reacciones para descartar limitaciones por transferencia de masa

Tabla 1H

Resumen de resultados de las reacciones para descartar limitaciones por transferencia de masa

Reacción	Masa del catalizador sintetizado [g]	X _{DBT} [%]	Y _{BF} [%]	Y _{CHB} [%]	Y _{THDBT} [%]	Error en el balance de carbono [%]	r [molMo s ⁻¹ g ⁻¹]
SET No. 1							
1	0.0813	5.81	4.95	0.33	0.53	-2.90	9.4 E ⁻⁴
2	0.0960	6.07	5.17	0.33	0.57	0.16	8.2 E ⁻⁴
3	0.1111	8.38	7.18	0.43	0.77	-0.71	9.8 E ⁻⁴
4	0.1218	8.51	7.00	0.54	0.97	-0.23	9.2 E ⁻⁴

5	0.1311	8.62	7.31	0.47	0.84	-0.10	8.6 E ⁻⁴
6	0.1498	9.36	8.04	0.5	0.82	0.19	8.1 E ⁻⁴
7	0.2018	9.86	8.17	0.65	1.04	1.62	6.3 E ⁻⁴
SET No. 2							
1	0.0119	0.51	0.51	0.00	0.00	3.20	7.8 E ⁻⁴
2	0.0959	3.66	2.88	0.30	0.48	-0.93	1.1 E ⁻³
3	0.1512	9.65	8.39	0.48	0.78	-0.56	9.1 E ⁻⁴
4	0.2015	10.17	8.88	0.46	0.83	-1.80	6.9 E ⁻⁴