

¿Puede el naftaleno actuar como promotor de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno?

Pablo Alexander Monroy García y Omar Jahir Vargas Montañez

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Ingeniero Químico. PhD.

Codirector

Edgar Mauricio Morales Valencia

Ingeniero Químico. PhD.

Universidad industrial de Santander

Facultad de ingenierías fisicoquímicas

Escuela de ingeniería química

Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios por haberme dado la sabiduría y fuerza para continuar en el proceso.

A mis padres, Pablo y Blanca, por brindarme su amor, dedicación, trabajo y sacrificio, gracias a su apoyo incondicional en cada una de mis decisiones, se ha logrado el objetivo.

A mi hermana, Eileen, por su paciencia, cariño y felicidad, que me motivaban cada día.

A mis abuelitas, Lucila y Josefina, a mis tíos, primos y cada miembro de mi familia que de una u otra manera aportaron un granito de arena para mi formación.

A ti abuelito, Pablo, por tus concejos, tus acciones y por enseñarme el valor de la familia, una gran persona, partiste al cielo al inicio de este largo camino, pero sé que me acompañaste en cada uno de mis obstáculos.

A mis amigos, por su camaradería, sus concejos, su ayuda y motivación en momentos difíciles, muchas gracias.

A mis compañeros por brindarme su tiempo y conocimientos a lo largo de mi formación profesional.

PABLO ALEXANDER MONROY GARCIA

Dedicatoria

A Dios nuestro creador por concederme la oportunidad de haber trabajado para lograr esta meta brindándome las habilidades, sabiduría y entendimiento.

A mi madre Adveni, por su cariño y acompañamiento en todo momento. Sin ella todos mis logros no hubieran sido posibles.

A mis abuelos Alix y Fructuoso quienes me formaron como persona, con buenos consejos de trabajo y dedicación.

A mi familia por el apoyo y confianza.

OMAR JAHIR VARGAS MONTAÑEZ

Agradecimientos

Expresamos nuestro más sincero agradecimiento al Doctor Mauricio Morales por su colaboración en nuestro proyecto, la disponibilidad, orientación y consejos durante el proceso.

Al profesor Víctor Baldovino por la dirección, confianza y asesoría que hicieron parte fundamental de la realización de este proyecto.

A cada uno de los docentes de la Universidad Industrial de Santander (UIS) que estuvieron involucrados en el desarrollo de nuestra formación académica.

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

A nuestros compañeros del Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, por su colaboración.

Tabla de contenido

	Pág.
Introducción.....	12
1.Estado del arte.....	15
2.Objetivos.....	17
2.1 Objetivo general.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3.Metodología.....	17
3.1 Diseño experimental.....	17
3.2 Expresión matemática de los resultados.....	19
3.3 Análisis estadístico de los resultados experimentales.....	20
4.Resultados y discusión.....	21
4.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	21
4.2.1 <i>Análisis de varianza de los resultados del diseño experimental.</i>	24
4.2.2 <i>Superficie de respuesta.</i>	26
4.2.3 <i>Efectos sobre las rutas de hidrodesulfuración.</i>	29
5.Conclusiones.....	37
Referencias bibliograficas.....	39
Apéndices.....	44

Lista de Tablas

Tabla 1. Conversión, rendimientos y selectividades de la reacción de hidrodesulfuración... 22
Tabla 2. Resultados ANOVA para el factor de impacto con los efectos significativos..... 24

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	13
Figura 2. Esquema de la reacción del naftaleno	14
Figura 3. Diseño central compuesto centrado en las caras.....	18
Figura 4. Efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de impacto relacionado. a) Concentración de DBT. b) Temperatura. c) Concentración de naftaleno.	23
Figura 5. Factor de impacto predicho vs factor de impacto observado	25
Figura 6. Superficie de respuesta: a) Concentración de DBT y temperatura (concentración de naftaleno en el nivel bajo). b) Concentración de DBT y temperatura (concentración de naftaleno en el nivel medio), c) Concentración de DBT y temperatura (concentración de naftaleno en el nivel alto).	27
Figura 7. Contorno de la superficie de respuesta.....	28
Figura 8. Ubicación del punto que optimiza el modelo sobre la superficie de respuesta. Punto rojo.	29
Figura 9. Efecto de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.	30
Figura 10. Efecto principal de la temperatura sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno..	31
Figura 11. Efecto principal de naftaleno sobre el factor de impacto: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno	32
Figura 12. Efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno sobre la conversión de naftaleno: a) Concentración de DBT. b) Temperatura. c) Concentración de naftaleno.....	33
Figura 13. Ilustración de absorción de dibenzotiofeno en las dos rutas de hidrodesulfuración.	34
Figura 14. Hidrogenación-deshidrogenación del naftaleno.....	36

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración sin la presencia del compuesto aromático.....	44
Apéndice B. Gráficas de interacciones entre los factores estudiados.	45
Apéndice C. Niveles naturales y codificados de los experimentos.....	48
Apéndice D. Residuales, valores observados y predichos del factor de impacto de acuerdo al modelo obtenido.....	49
Apéndice E. Hidrogenación-deshidrogenación naftaleno-tetralina	53

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Significado
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	desulfuración directa
HDS	hidrodesulfuración catalítica
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HID	Hidrogenación
MSR	método de superficie de respuesta
NAFT	Naftaleno
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno

Resumen

Título: ¿Puede el naftaleno actuar como promotor de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno?¹

Autores: PABLO ALEXANDER MONROY GARCIA, OMAR JAHIR VARGAS MONTAÑEZ**

Palabras clave: Hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, naftaleno, hidrogenación, desulfuración directa, promoción.

Descripción:

Ante la problemática actual que enfrenta la industria del petróleo de extracción de crudos pesados, se busca tener claridad sobre los factores que afectan los procesos de limpieza de combustibles, especialmente de la remoción de azufre en compuestos refractarios para darle cumplimiento a lo estipulado por regulaciones ambientales, y así contribuir con el medio ambiente y la salud humana. Este trabajo analizó la influencia de un compuesto aromático sobre el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno utilizando un catalizador comercial $Ni - MoS_2/\gamma-Al_2O_3$. Primero se evaluó el efecto de las condiciones de composición del alimento y temperatura con ayuda de mecanismos estadísticos para posteriormente modelar dicho efecto mediante una superficie de respuesta, y así llegar a condiciones en las cuales el proceso es más óptimo. Las reacciones se realizaron variando la concentración de dibenzotiofeno entre el 1 y 3,7 [%p/p], la temperatura de operación de 260 a 300°C y la concentración del agente aromático (Naftaleno) entre 0,14 y 0,51 [%p/p]. Los resultados evidenciaron que la presencia del naftaleno, generó una promoción de la conversión de dibenzotiofeno sobre las dos rutas de reacción con preferencia por la desulfuración directa. El efecto significativo más alto con respecto a la promoción tuvo lugar a bajas temperaturas y altas concentraciones de dibenzotiofeno.

¹ Trabajo de grado.

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano, ingeniero químico. Ph.D., Codirector Edgar Mauricio Morales Valencia, ingeniero químico, Ph.D.

Abstract

Title: Can naphthalene act as a promoter of dibenzothiophene hydrodesulfurization?*

Authors: PABLO ALEXANDER MONROY GARCIA, OMAR JAHIR VARGAS MONTAÑEZ**

Key words: Hydrodesulfurization, dibenzothiophene, naphthalene, hydrogenation, direct desulfurization, promotion.

Description:

In view of the current problems faced by the petroleum industry in the extraction of heavy crude oil, the aim is to have clarity on the factors that affect the fuel cleaning processes, especially the removal of sulfur in refractory compounds in order to comply with environmental regulations, and thus contribute to the environment and human health. This work analyzed the influence of an aromatic compound on the hydrodesulfurization process of dibenzothiophene using a commercial $Ni - MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. First, the effect of the feed composition and temperature conditions was evaluated with the aid of statistical mechanisms and then modeled by means of a response surface to arrive at conditions in which the process is more optimal. The reactions were carried out by varying the concentration of dibenzothiophene between 1 and 3.7 [% w/w], the operating temperature from 260 to 300°C and the concentration of the aromatic agent (Naphthalene) between 0.14 and 0.51 [% w/w]. The results showed that the presence of naphthalene promoted the conversion of dibenzothiophene over the two reaction routes with a preference for direct desulfurization. The highest significant effect with respect to the promotion took place at low temperatures and high concentrations of dibenzothiophene.

* Degree Work.

** Physical-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Victor Baldovino Medrano, Chemical Engineer, Ph.D., Co-director Edgar Mauricio Morales Valencia, Chemical Engineer, Ph.D.

Introducción

En la actualidad, la industria del petróleo se enfrenta a la extracción de crudo cada vez más pesado, el cual incluye típicamente altos niveles de azufre, nitrógeno y metales; como níquel, hierro y vanadio, además de ser rico en compuestos poliaromáticos condensados (Speight, 1996). El desafío en la industria de la refinación se centra en la producción de combustibles diésel, gasolina y derivados de dicho crudo con la menor concentración posible de azufre, por ser el principal contaminante (Agency, 2020). En Colombia, la ley 1205 de 2008 estipula que los niveles de azufre en el diésel deben estar por debajo de 50 ppm. No obstante, el país deberá cumplir con las normas internacionales que especifican que el diésel debe tener menos de 10 ppm de azufre. El principal proceso de eliminación de azufre en la refinería es la hidrodesulfuración catalítica (HDS). En ella, los hidrocarburos se mezclan con hidrógeno en presencia de un catalizador basado en sulfuros, a condiciones adecuadas de presión y temperatura, con el objetivo de romper los enlaces de carbono-azufre (C-S), convirtiendo tanto como sea posible el heteroátomo de azufre en H_2S , para así ser retirado (Rondón *et al.*, 2016).

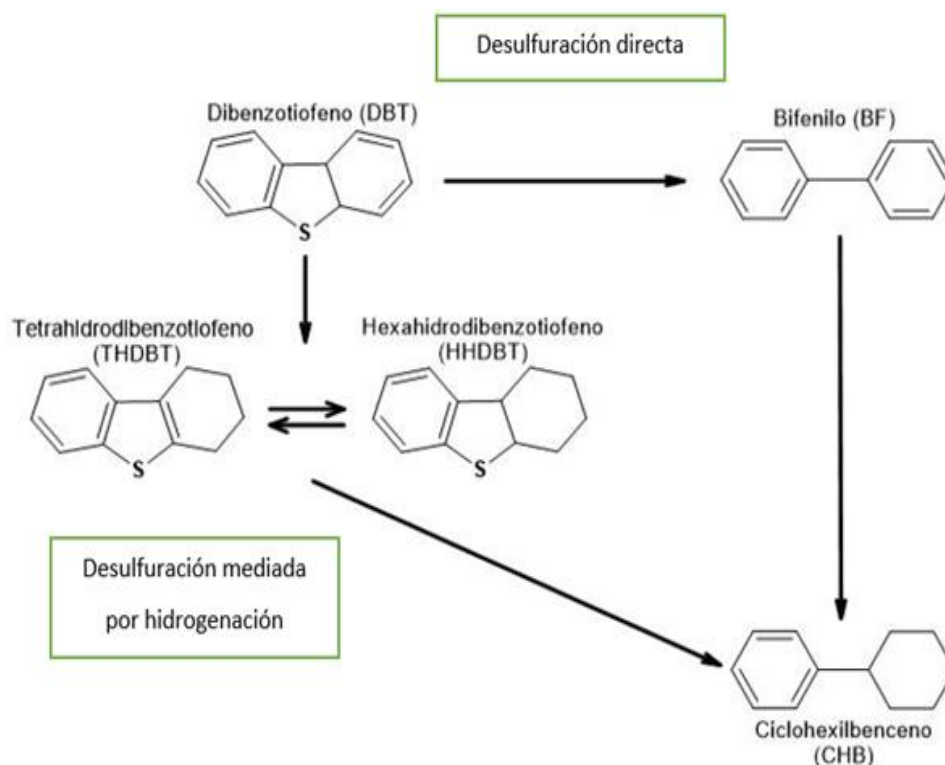
Un corte de diésel contiene una mezcla de moléculas de diferente naturaleza tales como: azufrados, compuestos mono, di, y poliaromáticos y compuestos nitrogenados que compiten por la adsorción en los sitios activos del catalizador (Albazzaz *et al.*, 2017, Egorova y Prins, 2004b, Weng *et al.*, 2020). 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) (Bej *et al.*, 2005).

Los dibenzotiofenos son moléculas difíciles de desulfurar, debido a que el azufre se encuentra entre dos anillos, lo que dificulta la adsorción de la molécula en los sitios activos que se encuentran en la superficie del catalizador (Barbosa *et al.*, 2014, Kwak *et al.*, 2000). Cómo lo ilustra la figura 1, este tipo de compuestos reacciona a través de dos rutas: la desulfuración directa (DDS), en la que se obtiene como producto el compuesto desulfurado bifenilo (BF); y

la desulfuración mediada por hidrogenación (HID) donde se da una hidrogenación preliminar de la molécula con lo que se obtienen productos intermedios no desulfurados como el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT), de los cuales se elimina el átomo de azufre posteriormente para producir ciclohexilbenceno (CHB).

Figura 1.

Esquema de la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno.



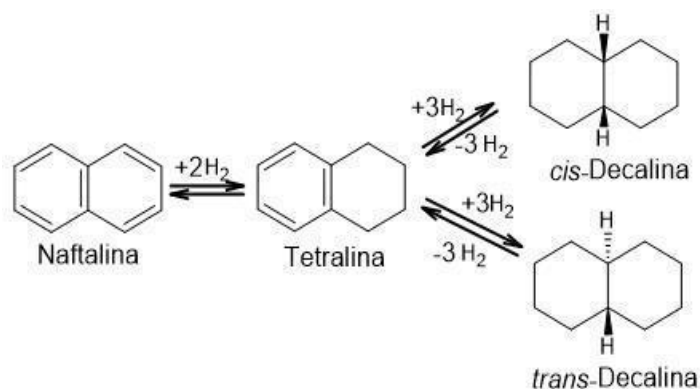
Nota: Figura adaptada de Morales-Valencia (2018).

Se ha considerado que las moléculas que acompañan a los azufrados inhiben la reacción de hidrodeshulfuración, debido a reacciones simultáneas (hidrodesaromatización, hidrodesnitrogenación, etc.) que saturan los sitios activos del catalizador (Baldovino-Medrano *et al.*, 2008, Farag *et al.*, 1999, Koltai *et al.*, 2002). En el caso de los compuestos nitrogenados, existe evidencia de que poseen un efecto inhibitorio fuerte sobre la hidrodeshulfuración comparado con los componentes aromáticos que tienen un efecto de inhibición leve (Song *et al.*, 2006). Sin embargo, se ha reportado que hay casos donde los nitrogenados pueden generar

un efecto de promoción, pero aún no se ha definido con claridad a qué pueda deberse este efecto. (Nagai *et al.*, 1986, Egorova y Prins., 2004a). Tomando en cuenta los resultados ambiguos reportados con nitrogenados, surge la duda de si los compuestos aromáticos como el naftaleno, que abundan en los cortes de diésel (Ramírez, *et al.*, 2012), puede también generar un efecto de promoción sobre la hidrodesulfuración. El naftaleno se hidrogena bajo las condiciones de reacción típicas del proceso siguiendo la ruta presentada en la Figura 2, de manera reversible, suscitando una incertidumbre, de que haya consumo o generación de hidrógeno en el sistema, que pueda favorecer o perjudicar el procedimiento de desulfuración.

Figura 2.

Esquema de la reacción del naftaleno



Nota: Figura adaptada de Ramírez (2012).

Por tanto, este trabajo buscó resolver la pregunta: ¿puede el naftaleno actuar como promotor de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno? Para responderla, se realizó un diseño de experimentos 2^3 ampliado a central compuesto centrado en las caras (DDC) buscando analizar si bajo diversas condiciones de temperatura y concentraciones de dibenzotiofeno y naftaleno se podía promover la conversión de dibenzotiofeno. Con los datos obtenidos, no solamente se determinó la existencia de una promoción, sino que se analizó el efecto de los factores experimentales involucrados sobre ésta. Posteriormente, se desarrolló un modelo de superficie de respuesta para describir el efecto de promoción en función de los factores experimentales con significancia estadística. Este modelo se optimizó en términos de hallar las

condiciones con el máximo efecto de promoción posible. El estudio se hizo con un catalizador comercial $Ni - MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ disponible en el CICAT-UIS y utilizado en estudios previos (Santiago y Elder, 2019)

1. Estado del arte

No se han reportado estudios relacionados sobre el efecto promotor de los compuestos aromáticos sobre la hidrodesulfuración. Sin embargo, algunos autores han realizado ciertas pruebas experimentales en presencia de componentes aromáticos evidenciando principalmente posibles efectos de inhibición. Es el caso de Banerjee (2011) y colaboradores, reportaron que los aromáticos inhiben las reacciones de hidrodesulfuración y que el grado de inhibición depende del tamaño de la molécula aromática. Así, cuanto mayor es el número de anillos aromáticos de la molécula, mayor será su constante de adsorción sobre los sitios activos del catalizador. Particularmente, esto ocurriría en los sitios de hidrogenación del catalizador. Whitehurst (1998) afirmaron que la saturación en anillos simples de compuestos aromáticos es cinéticamente muy lenta comparada con la acción que tiene el hidrógeno al interactuar con moléculas poliaromáticas, reportando un efecto inhibitorio debido a la competencia por los sitios activos. Esto podría deberse a que los electrones en el anillo aromático pueden polarizarse para tener carga negativa y adsorberse fuertemente sobre los sitios deficientes en electrones del catalizador (Beltramone *et al.*, 2008, Song *et al.*, 2006).

Egorova y Prins (2004a) investigaron el comportamiento del naftaleno frente a la HDS de DBT y concluyeron que este inhibe las dos rutas de hidrodesulfuración en la misma medida. Los autores explicaron que la hidrogenación de naftaleno puede darse tanto en sitios activos de DDS como de HID. Stanislaus (2010) llegaron a esta misma conclusión. Años después, Morales-Valencia (2018) reportaron que los compuestos aromáticos inhiben la HDS de DBT

y que esto está relacionado con el tamaño de la molécula. A pesar de los hallazgos antes mencionados, varios investigadores han reportado que compuestos aromáticos como el naftaleno no inhiben la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno cuando se usan catalizadores soportados basados en combinaciones Ni-Mo(W)S₂ (Yin *et al.*, 2019).

Por otro lado, se ha reportado que la adición de una molécula nitrogenada puede promover la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno. Nagai *et al.* evidenciaron que la presencia de un compuesto nitrogenado promueve la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno a temperaturas de 260°C sobre catalizadores Ni-MoS₂/Al₂O₃ (Nagai, 1985). Posteriormente, La Vopa y Satterfield (1988) observaron que a medida que aumentaba la temperatura, el efecto de la promoción presentado por la presencia de un compuesto nitrogenado disminuye. Además, Egorova y Prins (2004c) determinaron que la hidrodeshulfuración es promovida por compuestos nitrogenados bajo ciertas condiciones de reacción, concluyendo que la ruta de desulfuración directa presenta promoción mientras que había una inhibición fuerte de la ruta de HID. Por último, Santiago y Elder (2019) hallaron que la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno fue promovida por la presencia de un compuesto nitrogenado a temperaturas de 260 °C, y explicaron que esto puede deberse al aumento de hidrógeno en superficie del catalizador. Además, las autoras determinaron que la ruta de desulfuración directa se promueve de manera considerable sobre la ruta de HID.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Determinar en qué condiciones de reacción puede el naftaleno promover la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando un catalizador Ni-MoS₂/Al₂O₃.

2.2 Objetivos específicos

Evaluar el efecto de las condiciones de composición del alimento y temperatura sobre el efecto promotor del naftaleno sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

Modelar los efectos observados mediante una superficie de respuesta para maximizar el efecto promotor del naftaleno.

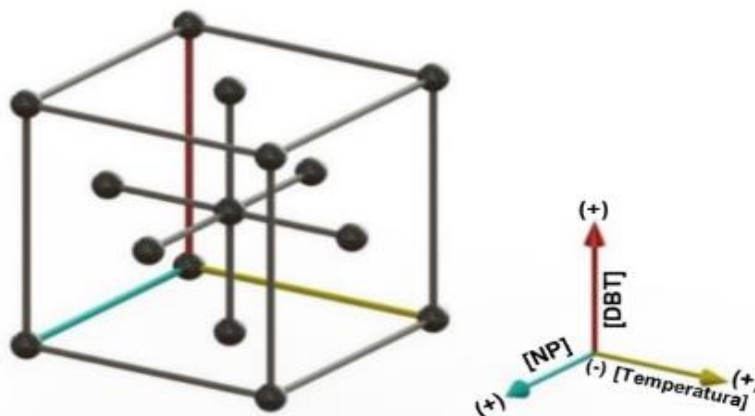
3. Metodología

3.1 Diseño experimental

Para evaluar el efecto del naftaleno, dibenzotiofeno y la temperatura, se siguió un diseño experimental 2³ 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 combinaciones permiten analizar el efecto de cada variable de entrada; concentración de naftaleno; concentración de dibenzotiofeno y temperatura de reacción. Así como las interacciones; dibenzotiofeno-temperatura; dibenzotiofeno-naftaleno y naftaleno-temperatura. En la figura 3 se muestra el diseño de experimentos elegido. Cada variable de entrada tiene tres niveles, concentración de dibenzotiofeno: 1; 2,2 y 3,7; [%p/p]. Concentración de naftaleno: 0,14;0,31 y 0,51; [%p/p], y la temperatura de reacción: 260;280 y 300; [°C].

Figura 3.

Diseño central compuesto centrado en las caras



Nota: Diseño del cubo adoptado de Montgomery (2013).

El estudio del efecto del naftaleno en la reacción de hidrodesulfuración se llevó a cabo en un reactor de lecho empacado con flujo continuo, ajustado a un equipo Cata-test, que contaba con controladores de flujo másico de gas, bomba dosificadora, separador de líquido-gas de alta presión, sistemas de control de presión y temperatura (Santiago y Elder, 2019). El reactor consta de un tubo de acero inoxidable de 15 mm de diámetro, cuyo interior se rellena con fibra de vidrio, arena de cuarzo y un lecho catalítico con un volumen de 2 cm^3 , conformado por 0,15 g de catalizador $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ (*Procatalyse*) diluido en arena de cuarzo. El diámetro de partícula del catalizador estuvo en el intervalo de 300-600 μm . Además, el reactor contó con un termopar que muestra la temperatura del lecho catalítico. Previo a cada reacción, el catalizador se secó in situ con un flujo de N_2 (100 mL min^{-1}) durante 1 h a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Al término de esta etapa, el catalizador se activó mediante sulfuración con una corriente de mezcla gaseosa con una composición de flujo de 15% H_2S y 85% H_2 a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. El sistema estuvo bajo una presión de 1,01 bar y un flujo de gases de 100 mL min^{-1} en el secado y la activación. Una vez finalizada la activación, se alimentó el reactor con la carga líquida a una velocidad de flujo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Para la reacción, se aumentó la presión hasta 50 bar, mientras que se subió la

temperatura del reactor hasta el valor fijado para cada prueba catalítica. En general, se probaron temperaturas de 260, 280 y 300°C; estas condiciones fueron escogidas para producir un ambiente típico de hidrotratamiento. La alimentación de la carga líquida consistió en mezclas de dibenzotiofeno con naftaleno diluidas con ciclohexano y con la adición de hexadecano como estándar interno para los análisis de cromatografía de los productos de reacción. Durante cada ensayo catalítico, se tomaron muestras de los productos líquidos cada hora hasta alcanzar un estado estable. Esto último se consideró que ocurría cuando la variación de la conversión de dibenzotiofeno no era mayor al 5%. Los productos líquidos fueron analizados por cromatografía de gases. El cromatógrafo que se utilizó para los análisis fue un HP 6890 equipado con un detector FID y un inyector automático. Se usó una columna de HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5 μ m) en el GC.

3.2 Expresión matemática de los resultados

Los resultados de los experimentos se expresaron en términos de la conversión (% X_i), el rendimiento (% Y_j) y la selectividad (% S_j) de los reactivos y se propuso una variable respuesta denominada el factor de impacto (% λ), la cual muestra la variación en la conversión de dibenzotiofeno con la presencia del naftaleno. Estas expresiones se muestran a continuación.

$$\%X_i = \frac{n_{i_{inicial}} - n_{i_{final}}}{n_{i_{inicial}}} * 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$\%Y_j = \frac{n_j}{n_{i_{inicial}}} * 100 \quad \text{Ec. 2}$$

$$\%S_j = \frac{n_j}{\sum n_j} * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

$$\%\lambda = \frac{i_j^{NAF} - i_j}{i_j} * 100\% \quad \text{Ec. 4}$$

Donde, n_i representa las moles iniciales y finales respectivamente del reactivo i y n_j moles del producto j . El factor de impacto (% λ), i_j y i_j^{NAF} son la conversión de dibenzotiofeno o el

rendimiento de j en presencia y ausencia de naftaleno, respectivamente (Santiago y Elder, 2019).

3.3 Análisis estadístico de los resultados experimentales

Para el análisis de los resultados cuantitativos se siguió la metodología adoptada por Montgomery (2013). Primero, se realizó gráficas de efectos principales; éstas se construyeron haciendo el promedio de los factores de impacto de cada nivel de acuerdo a la variable de entrada, para su comparación se realizó un intervalo de confianza del 95% (franjas horizontales discontinuas), y así, determinar si el efecto de la variable de entrada del experimento sobre la variable respuesta tiene un efecto significativo o no. Si los promedios sobrepasan los intervalos de confianza referidos, se afirmará que la variable considerada genera un efecto significativo sobre el factor de impacto, si no es así, su efecto no será significativo. Segundo, se realizó una prueba de análisis de varianza (ANOVA), la cual permite descubrir si los resultados son significativos de manera estadística; para su realización se usó el paquete de software estadístico Desing-expert. Tercero, se examinaron los datos por medio de un diagrama de superficie de respuesta, que estableció 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 valores de las variables naturales y codificadas para cada uno de los experimentos se muestran en la tabla 1C del apéndice C. Con estos datos se realizó el modelo matemático que generó una curva donde se representó el efecto de los factores que optimizan las respuestas. La ecuación que permite obtener el comportamiento de los datos obtenidos se define de la siguiente manera:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde, “ y ” es la variable respuesta ($\% \lambda$); x_1 , x_2 y x_3 son variables codificadas que representan los 3 factores estudiados y los parámetros β se conocen como factores de

regresión. Para la estimación del modelo y la construcción de los diagramas de superficie de respuesta se hizo uso del sistema de cómputo; MATLAB.

4. Resultados y discusión

A continuación, se presenta un análisis de la influencia del naftaleno sobre la reactividad del dibenzotiofeno, apoyado por un estudio estadístico; un análisis de varianza, y -residuales para determinar la confiabilidad del ANOVA. Además, se muestra el desarrollo de un modelo de superficie de respuesta para encontrar las condiciones óptimas, donde el naftaleno ejerció mayor promoción sobre la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. Seguido, se da un análisis del efecto del aromático sobre las rutas de reacción del dibenzotiofeno, y por último una discusión de resultados.

4.1 Hidrosulfuración de dibenzotiofeno

Para estudiar la influencia de naftaleno en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno, se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en las reacciones de hidrosulfuración en ausencia del compuesto aromático. Los valores obtenidos de conversión se presentan en la Tabla 1A del apéndice A. Conversión, rendimientos y selectividades de la reacción de hidrosulfuración.

Los resultados de las reacciones llevadas a cabo en presencia de naftaleno se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1.*Conversión, rendimientos y selectividades de la reacción de hidrodesulfuración.*

T [°C]	DBT [%p/p]	NAFT [%p/p]	Relación molar DBT/NAFT	X DBT	X NAFT*	%λ	Y BF**	Y CHB** *	Y THDBT* ***	S BF	S CHB	S THDBT
300	1	0,51	1,4	87,8	35,6	23,1	75,8	11,4	0,2	86,7	13,3	0,3
300	1	0,14	4,9	85,7	53,3	20,1	75,0	12,8	0,3	85,0	14,6	0,4
280	1	0,31	2,30	51,8	24,0	14,9	45,8	6,3	1,3	86,1	11,6	2,4
260	1	0,51	1,4	45,0	17,6	13,1	38,6	3,6	1,1	89,0	8,2	2,4
260	1	0,14	4,9	40,2	16,7	1,0	37,4	3,2	1,2	89,5	7,6	2,9
300	2,2	0,31	5,00	69,8	37,1	62,3	64,7	8,9	0,7	87,1	11,9	0,9
280	2,2	0,51	3,0	45,1	18,0	79,4	40,9	4,1	1,1	88,5	9,1	2,3
280	2,2	0,31	5,0	36,6	17,7	45,6	34,0	3,5	1,4	87,3	9,0	3,6
280	2,2	0,14	11,77	36,9	1,0	46,8	34,7	2,3	1,0	91,3	6,0	2,5
260	2,2	0,31	5,0	29,5	13,6	86,7	27,5	2,1	1,3	88,9	6,6	4,3
300	3,7	0,51	5,0	32,0	16,1	20,3	26,2	4,2	1,9	81,1	12,9	6,0
300	3,7	0,14	18,1	32,7	15,3	23,0	27,1	3,9	1,7	83	11,8	5,2
280	3,7	0,31	8,4	22,0	8,0	54,3	19,1	1,6	1,5	85,8	7,4	6,6
260	3,7	0,51	5,0	10,4	2,9	116,2	3,3	0,1	1,2	71,1	2,0	26,5
260	3,7	0,14	18,1	12,3	6,1	155,7	7,8	0,4	1,3	82,4	4,0	14,0

Nota: *naftaleno, **bifenilo, ***ciclohexilbenceno, ****tetrahidrodibenzotiofeno.

En general, en todos los experimentos realizados, el factor de impacto fue positivo, indicando que, bajo las condiciones de reacción estudiadas, el naftaleno siempre generó un efecto de promoción. La figura 4a presenta el efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno en la alimentación. Como es evidente a medida que se aumentó la concentración de DBT en el alimento, el factor de impacto aumento. Dos de los tres puntos referidos (1 y 3,7) %DBT dan un efecto significativo al ubicarse por fuera (efecto fuerte) y en el límite (efecto leve) del intervalo de confianza planteado con el tratamiento de datos obtenidos.

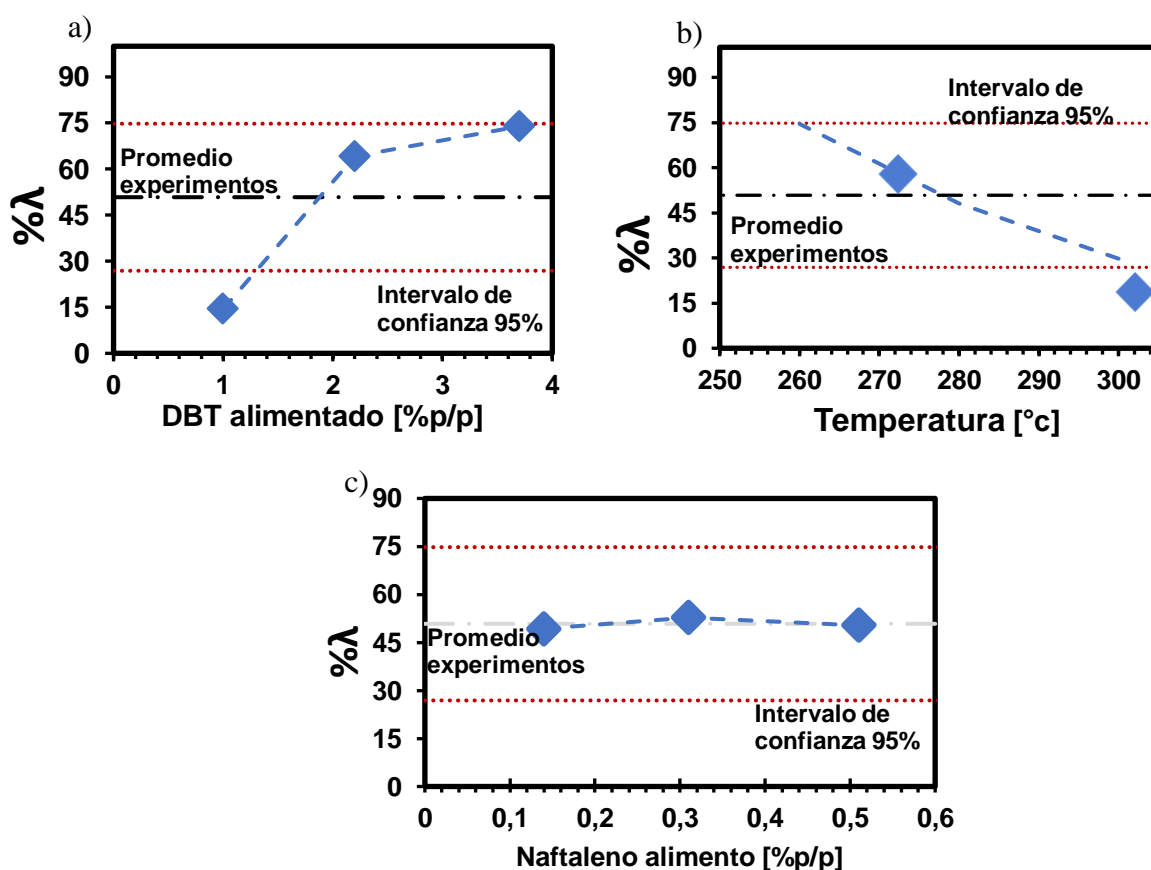
El efecto principal de la temperatura de reacción se presenta en la figura 4b, manifestando que el mayor efecto se produjo a menor temperatura, teniendo un

comportamiento decreciente lineal dentro del rango de temperaturas trabajado. Se puede determinar un efecto significativo leve por la proximidad al límite del intervalo de confianza en 260 °C y 300°. Por último, la figura 4c, evidencia que el efecto de la concentración de naftaleno sobre el factor impacto, fue positivo, confirmando la promoción debido a la presencia del aromático. Sin embargo, ninguno de estos valores sobrepasó los límites del intervalo de confianza.

Figura 4.

Efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de impacto relacionado.

a) Concentración de DBT. b) Temperatura. c) Concentración de naftaleno.



4.2 Análisis estadístico

4.2.1 Análisis de varianza de los resultados del diseño experimental.

Se confirmaron las tendencias observadas anteriormente en las gráficas de efectos principales con los resultados del análisis de varianza en el diseño experimental implementado, en la Tabla 2 se muestra aquellos factores que sí afectan nuestra variable respuesta λ . Ratificando el efecto significativo de la concentración de dibenzotiofeno y la temperatura de reacción sobre el factor de impacto, los valores de significancia valor $P=0,0033$ y valor $P=0,0108$ respectivamente, están dentro del error propuesto del 5%. Adicionalmente, se realizó un análisis para el posible efecto de las interacciones entre las variables siguiendo la metodología propuesta por Montgomery (2013) y se obtuvo que sólo la interacción de la temperatura y la concentración de dibenzotiofeno, $[T]*[DBT]$, con un valor $P=0,0038$ ejerce un efecto significativo sobre la variable respuesta. [Figuras 1B del Apéndice B.], también el factor puro $[DBT]^2$ con un valor $P=0,0652$, lo que infiere que el diseño puede presentar una curvatura, que ejerce un efecto significativo.

Tabla 2.

Resultados ANOVA para el factor de impacto con los efectos significativos

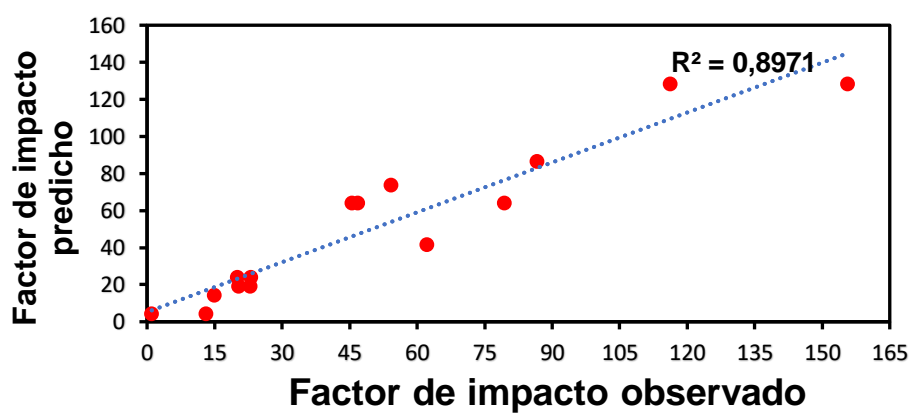
FACTOR	SS*	DF**	MS***	Valor F	Valor P	SE*****	CFSS*****
Temperatura	5013,12	1	5013,12	15,61	0,0108	sí	19,15
[DBT]	8838,73	1	8838,73	27,53	0,0033	sí	33,76
[Naft]	3,03	1	3,03	0,0094	0,9264	no	0,01
T x [DBT]	8301,16	1	8301,16	25,85	0,0038	sí	31,71
T x [Naft]	95,91	1	95,91	0,2987	0,6082	no	0,37
[DBT] x [Naft]	410,41	1	410,41	1,28	0,3095	no	1,57
[Temperatura] ²	475,22	1	475,22	1,48	0,2781	no	1,82
[DBT] ²	1779,38	1	1779,38	5,54	0,0652	sí	6,80
[NAFT] ²	12,38	1	12,38	0,0386	0,852	no	0,05
Residual	1605,43	5	321,09				
Total	26178,47						

Nota. *Suma de cuadrados, **Grados de libertad, ***Promedio de suma de cuadrados, ****significancia estadística 95% de confiabilidad, *****Contribución de cada factor a la SS* Total; en porcentaje

A continuación, se presenta el diagrama de comparativo de los factores predichos por el modelo de regresión (ec. 6) y lo factores observados de la experimentación, figura 5. Se observa que el modelo ajustado proporciona una aproximación adecuada del verdadero sistema, ya que hay una buena correlación entre los valores predichos y los experimentales, esto se corrobora con el R^2 que tomó un valor de 0,90 aproximadamente.

Figura 5.

Factor de impacto predicho vs factor de impacto observado



Seguido se realizó un gráfico para los residuales vs el factor predicho, figura 1D del apéndice D, donde se observa que entre cada uno de los residuos no se presenta un patrón de desviación considerable. También en la figura 2D del apéndice D, se evidencia que no hay una tendencia que pueda indicar que la varianza este cambiando dependiendo del experimento realizado. Además, se realizaron gráficas de residuales para cada uno de las variables de entrada, figura 3D del apéndice D, los cuales no presentan patrones extraños marcados. Con esto se confirma que el ANOVA realizado a los experimentos, es confiable. Para la realización de cada gráfico se siguieron los datos de la tabla 1D del Apéndice D.

4.2.2 Superficie de respuesta.

Se planteó el método de superficie de respuesta (MSR), el cual se aplicó a los experimentos factoriales, determinando de esta manera las variables que influenciaron que maximicen el factor impacto (Montgomery, 2013).

El modelo de regresión de segundo orden que representa la variabilidad del factor de promoción está dado por:

$$y = 64,16 - 22,39x_1 + 29,73x_2 - 32,2125x_1x_2 - 19,99x_2^2 \quad (\text{Ec. 6})$$

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

Los valores de x_3 la concentración de naftaleno, así como interacciones entre x_1 - x_3 y x_2 - x_3 y los factores puros cuadráticos, x_1 y x_3 , no se tomaron en cuenta ya que del análisis ANOVA infirió que su efecto no era significativo.

Las figuras 6a, 6b y 6c se realizaron en el programa MATLAB R2020b haciendo uso del modelo ajustado de la ecuación 6. En los gráficos evidenciamos que los valores más altos del factor impacto se encuentran en la esquina superior derecha de cada uno, que corresponden a los niveles bajos de temperatura y altos de la concentración de dibenzotiofeno. Cada una de estas gráficas presenta una superficie de respuesta curva; tipo silla de montar, lo que confirma que nuestro modelo contiene términos cuadráticos que son estadísticamente significativos, es el caso DBT^2 , por consiguiente, también se evidencia la interacción que hay entre la temperatura y la concentración de DBT. Además, se desarrolló la optimización de la superficie de respuesta para así obtener el máximo efecto de promoción posible. Dando como resultado los valores para las condiciones donde el factor de impacto sería el ideal son $x_1=0$ y $x_2=0,744$, como se observa en las figuras 7 y 8; el punto rojo, lo que sugiere que las condiciones óptimas

para el proceso en variables naturales son a temperatura de 280 °C y concentraciones de dibenzotiofeno entre 2,2 y 3,7 [%p/p].

Figura 6.

Superficie de respuesta: a) Concentración de DBT y temperatura (concentración de naftaleno en el nivel bajo). b) Concentración de DBT y temperatura (concentración de naftaleno en el nivel medio), c) Concentración de DBT y temperatura (concentración de naftaleno en el nivel alto).

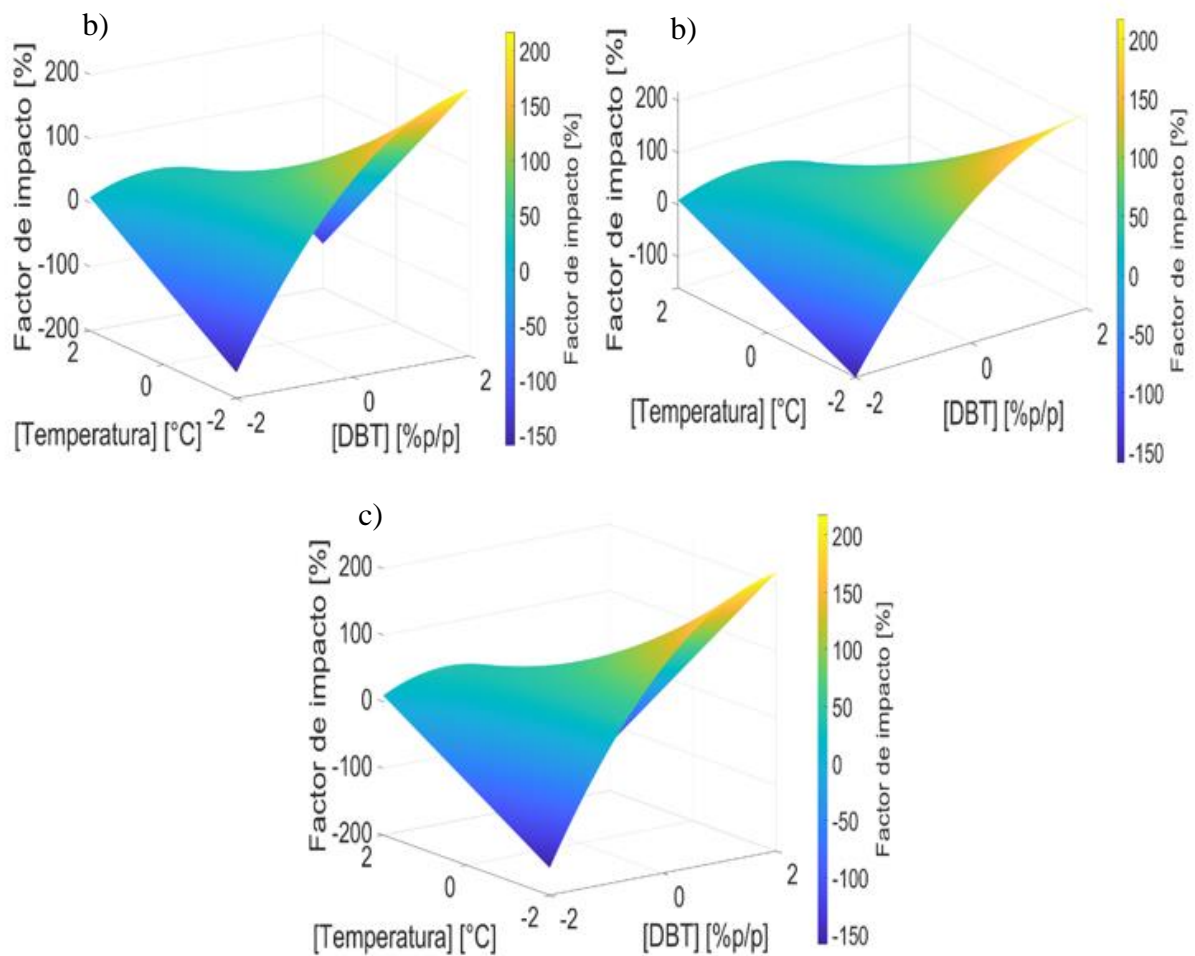


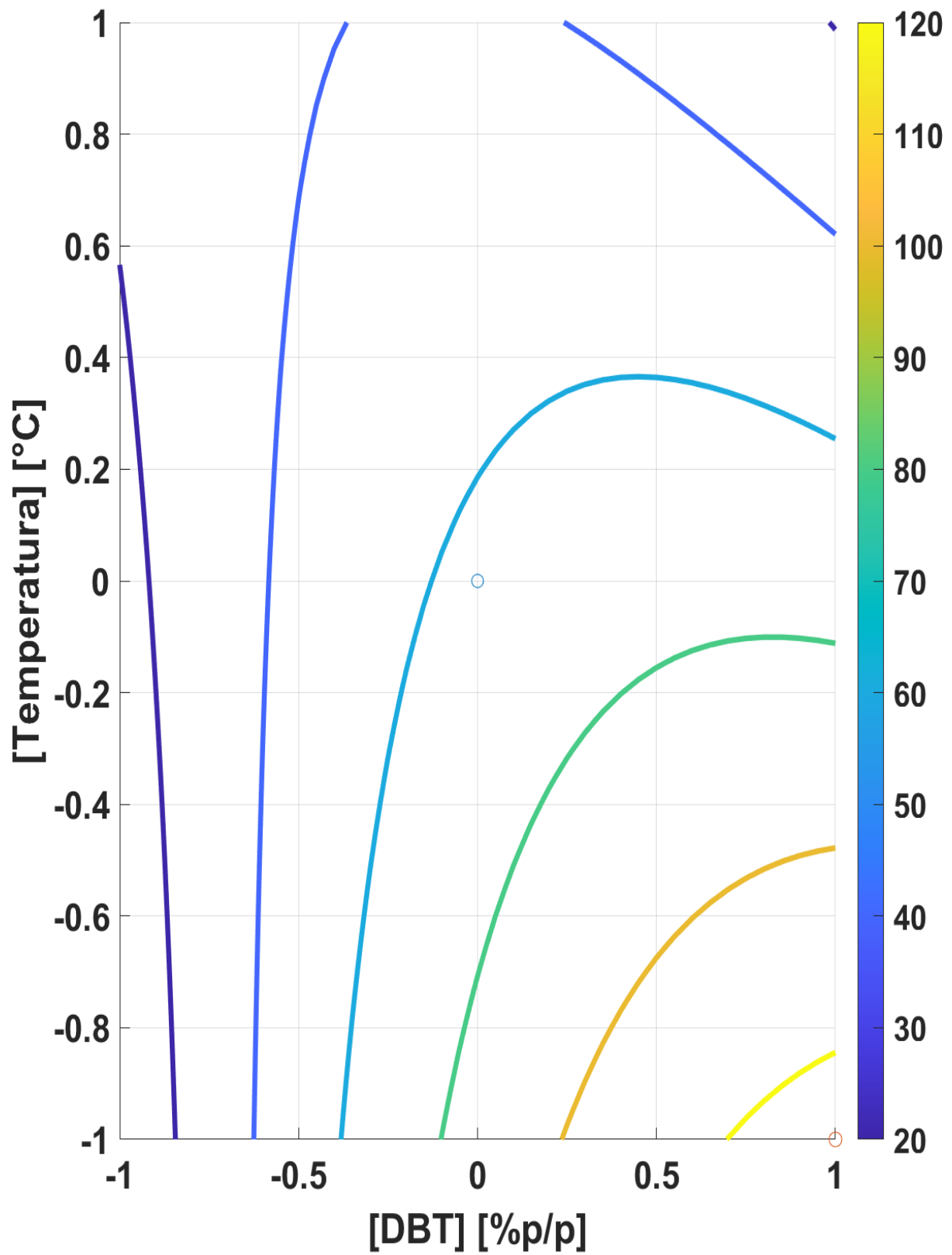
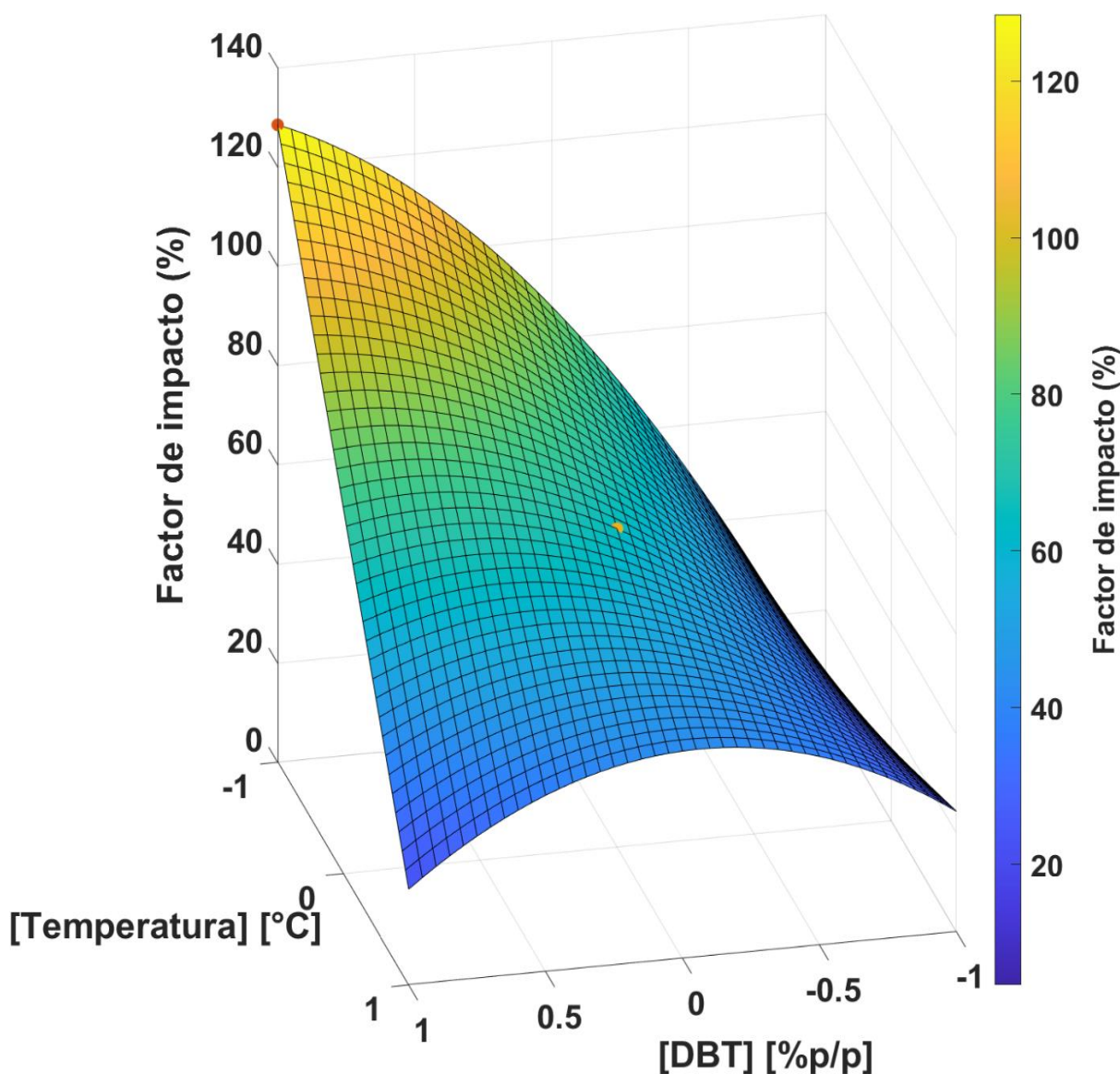
Figura 7.*Contorno de la superficie de respuesta.*

Figura 8.

Ubicación del punto que optimiza el modelo sobre la superficie de respuesta. Punto rojo.



4.2.3 Efectos sobre las rutas de hidrodesulfuración

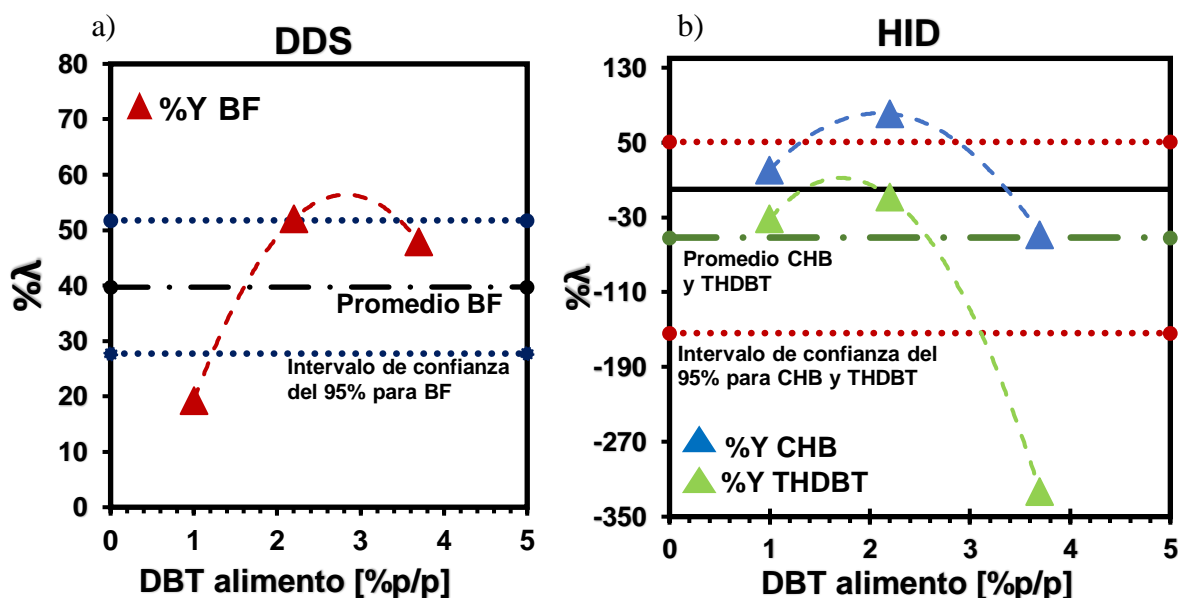
Como se indicó anteriormente, la reacción de desulfuración de dibenzotiofeno se lleva a cabo mediante dos rutas: desulfuración directa y la desulfuración mediada por hidrogenación, la selectividad hacía estas rutas fue influenciada por la presencia del naftaleno. De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 1, el producto principal de la reacción es bifenilo -ruta de DDS- en tanto que los productos de la HID fueron minoritarios. A continuación, se presentan los gráficos de efectos principales del factor de impacto definido para los productos de las rutas de HDS (bifenilo, ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno) en función de la

concentración de dibenzotiofeno, temperatura y concentración de naftaleno. La promoción de la ruta de desulfuración directa estuvo acompañada simultáneamente por una inhibición de la ruta de desulfuración mediada por hidrogenación. 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 de la disminución de los rendimientos hacia los productos de la ruta de desulfuración mediada por hidrogenación.

La figura 9a evidencia que el aumento de la concentración de dibenzotiofeno tuvo un efecto positivo sobre el factor de impacto del rendimiento de la ruta de desulfuración directa. La tendencia tuvo cierta similitud con lo acontecido en la evaluación de la conversión del DBT evidenciando una correlación entre la conversión de DBT y formación de bifenilo. Asimismo, se puede verificar el comportamiento de la ruta de hidrogenación que manifiesta cierto grado de promoción a bajas concentraciones de DBT como lo plantea la gráfica 9b.

Figura 9.

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

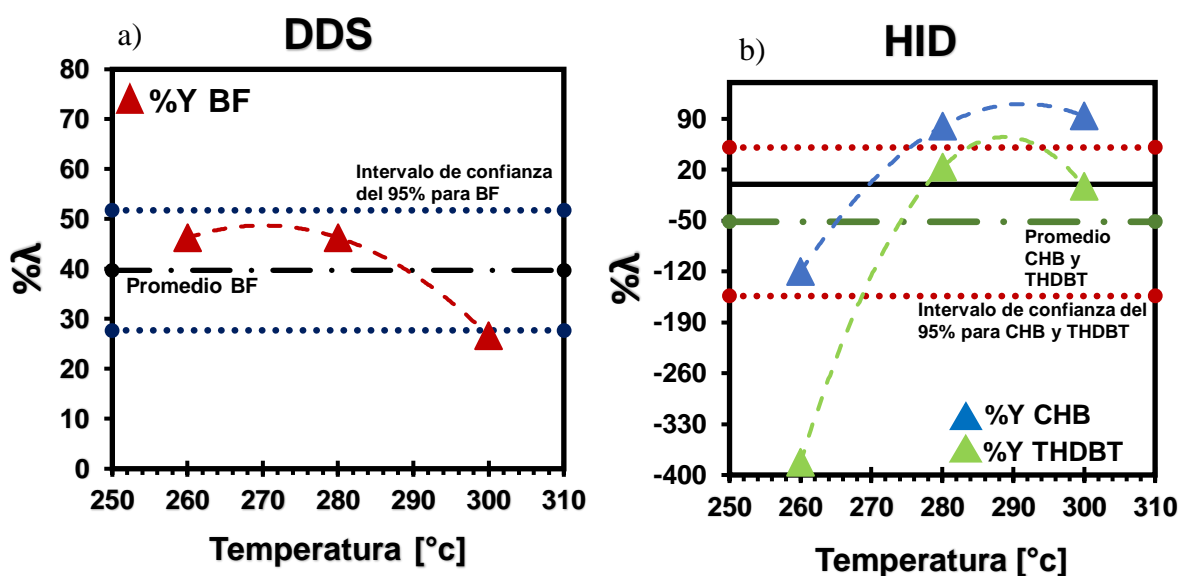


La figura 10a representa el efecto de la temperatura relacionado con el factor de impacto para el rendimiento del bifenilo, denotando que a bajas temperaturas se ve favorecida la

promoción de la ruta de desulfuración aportando un efecto leve para el proceso. En la ruta de hidrogenación se presenta cierto grado de promoción a la condición inversa (alta temperatura).

Figura 10.

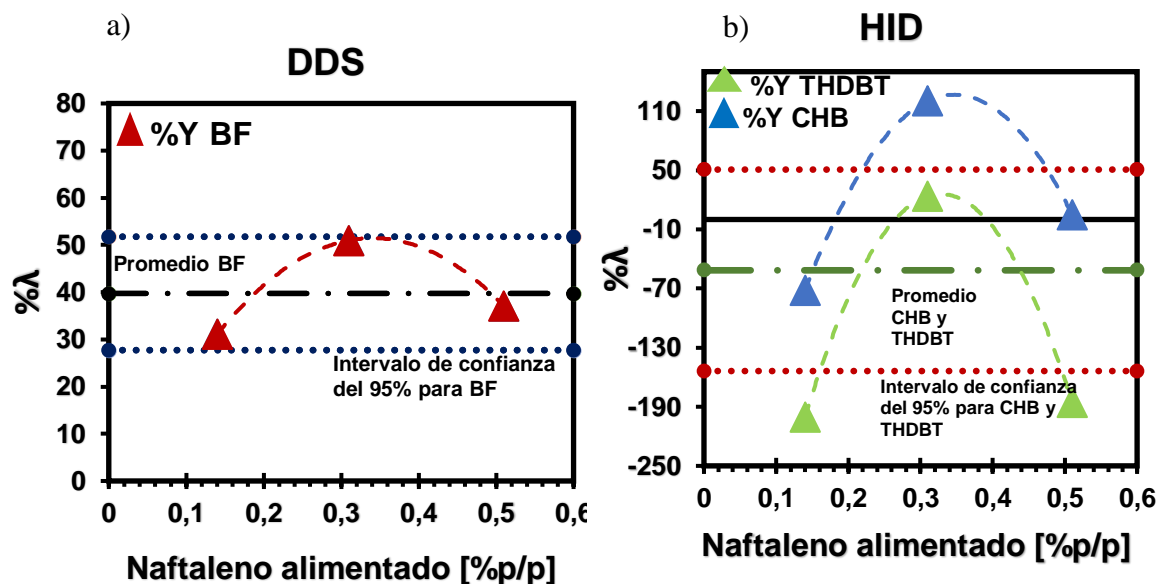
Efecto principal de la temperatura sobre el factor de impacto relacionado: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno.



En la figura 11a, se puede observar que la presencia de naftaleno, promueve la ruta de desulfuración directa, teniendo mayor efecto en el nivel medio de la variable de entrada. No obstante, para la desulfuración mediada por hidrogenación, se observa en los niveles superior e inferior, hubo una fuerte inhibición. Sin embargo, a las condiciones medias de la variable de entrada, existe un efecto de promoción, más notorio para el producto; ciclohexilbenceno.

Figura 11.

Efecto principal de naftaleno sobre el factor de impacto: a) rendimiento de bifenilo. b) rendimientos de ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotiofeno

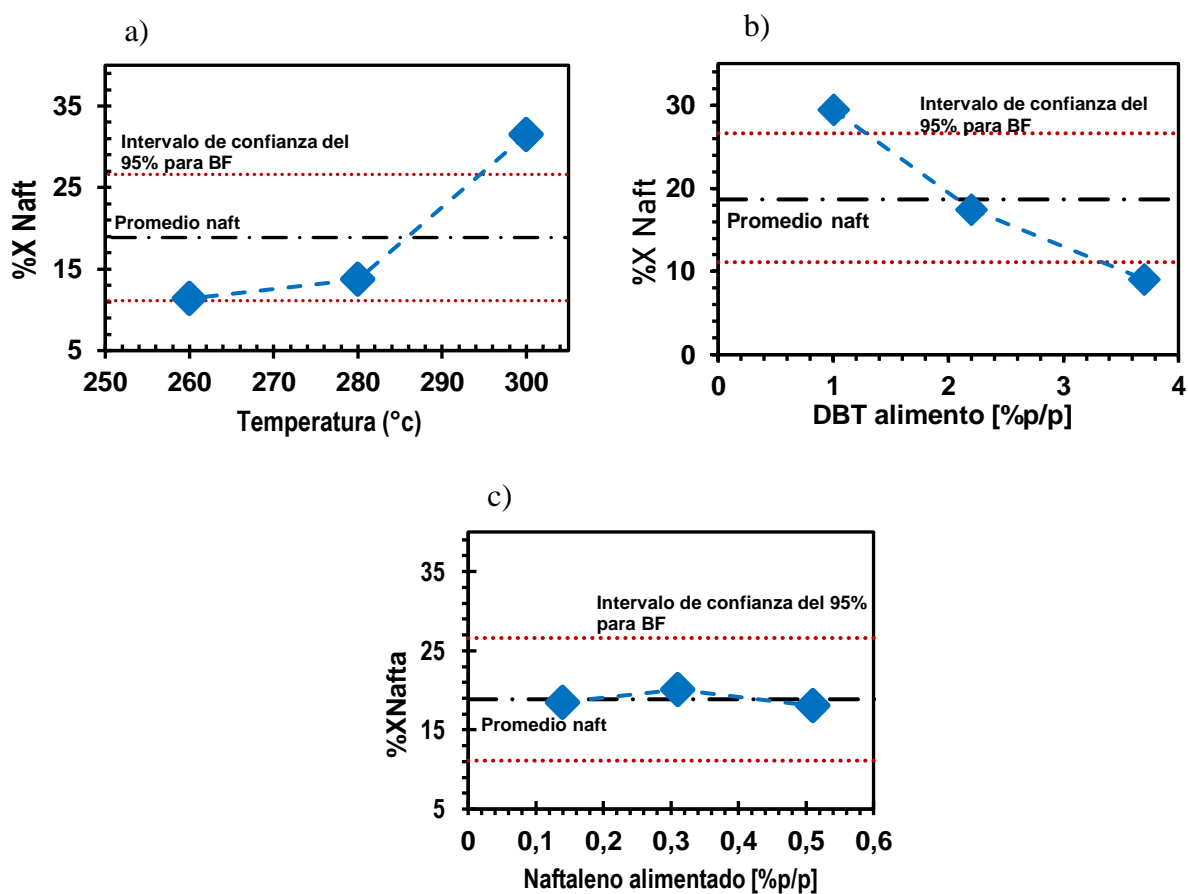


4.2.4 Efecto de la ruta de hidrogenación de naftaleno.

En las figuras 12a, 12b y 12c se presentan gráficas de efectos principales para conocer la influencia de la concentración de DBT, temperatura de reacción y concentración de naftaleno, respectivamente, sobre la conversión del agente aromático naftaleno. Se puede afirmar que la conversión de naftaleno, es contraria al efecto de promoción, cuando hay una menor conversión de naftaleno, se genera una mayor conversión de DBT. La tendencia sigue siendo similar a los resultados hasta ahora expuestos donde la temperatura de reacción y la concentración de DBT juegan un papel importante en la significancia del proceso.

Figura 12.

Efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno sobre la conversión de naftaleno: a) Concentración de DBT. b) Temperatura. c) Concentración de naftaleno.



4.3 Discusión de resultados

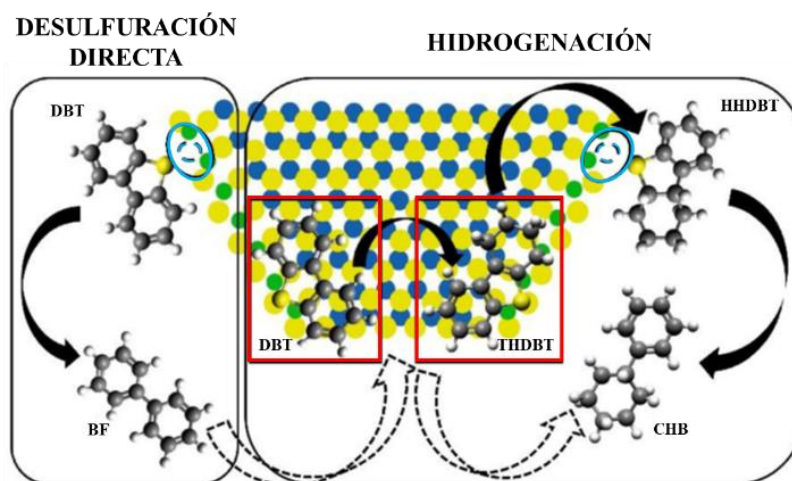
Bajo las condiciones de reacción estudiadas, la presencia de naftaleno promovió siempre la conversión de dibenzotiofeno. Tal efecto se vio reflejado de manera considerable a altas concentraciones de DBT y bajas temperaturas de reacción. Así mismo, la ruta de hidrodesulfuración directa se vio promovida por la presencia del naftaleno. Se evidenció que la ruta de hidrogenación también se vio favorecida bajo ciertas condiciones. Hasta donde conocemos, estos resultados no han sido reportados en la literatura.

Ante la ausencia de estudios propiamente dirigidos a la promoción de HDS por acción de compuestos aromáticos, iniciamos nuestra discusión basándonos en estudios de promoción de la hidrodesulfuración de compuestos azufrados que tienen resultados similares, y así poder

dar una posible hipótesis de nuestros resultados observados. Por ejemplo, La Vopa y Satterfield (1988) observaron que la promoción de la hidrosulfuración 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. Se deben tener en cuenta dos modos de adsorción para el dibenzotiofeno (modo σ y modo π). La desulfuración directa del dibenzotiofeno se llevaría a cabo a través de la adsorción perpendicular del átomo de azufre (modo de adsorción σ) (Kabe *et al.*, 1997). Por otro lado, la hidrogenación se realiza a través de la adsorción tipo π , donde se generan los intermediarios que requerirán múltiples vacancias de azufre. Luego, estos productos se desorberían para reaccionar en un modo de adsorción σ 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 13) (Baldovino-Medrano *et al.*, 2009).

Figura 13.

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



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. No obstante, Egorova y Prins (2004c) plantearon también dos hipótesis para explicar los resultados referidos aquí. 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 requiere de múltiples vacancias. La segunda expone que la adsorción de la molécula acompañante; para ellos el nitrogenado. Puede conducir a un aumento de densidad electrónica en los átomos metálicos activos generando un mayor número de vacancias de azufre en la superficie del catalizador.

Los anteriores autores investigaron el comportamiento del naftaleno frente a la HDS de DBT, evidenciando que la presencia del compuesto aromático inhibe la hidrodesulfuración en la misma medida para las dos rutas, puesto que, la hidrogenación de naftaleno se da en sitios activos de DDS y HID. Si bien, el resultado de esta investigación no fue propiamente de inhibición, las dos rutas demostraron promoción, aunque en la ruta de hidrogenación se obtuvo un efecto leve, ratificamos que la adsorción se puede dar en sitios σ y π de desulfuración directa o desulfuración mediada por hidrogenación, respectivamente.

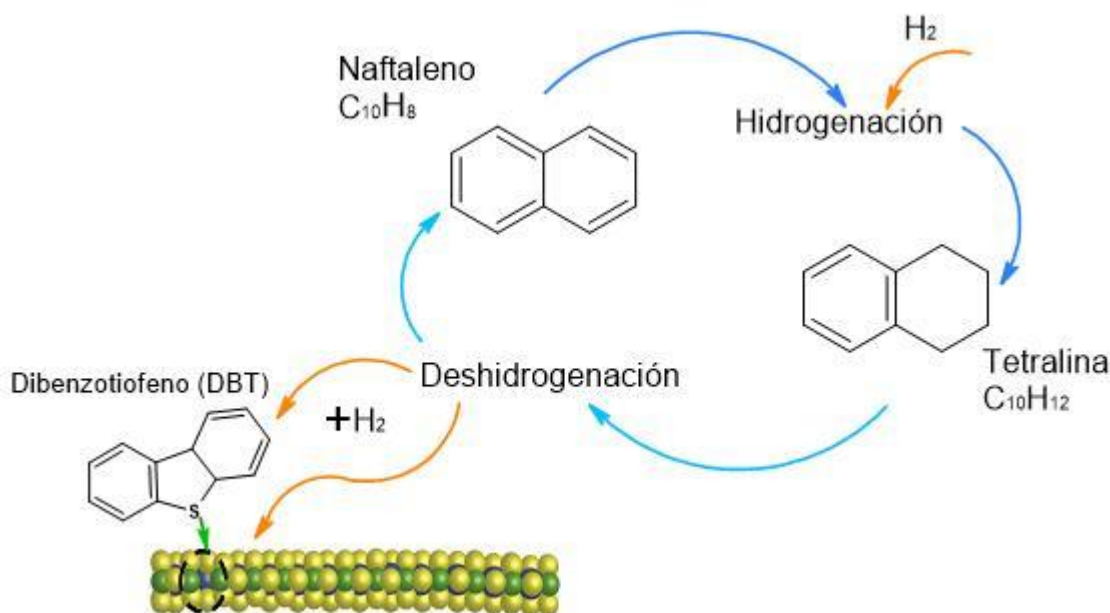
A partir de los planteamientos anteriormente mencionados, Morales-Valencia (2019) propuso nuevas hipótesis para explicar los efectos de promoción de nitrogenados sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Primero, planteó que los compuestos nitrogenados promueven la hidrodesulfuración a través de la desulfuración directa, ya que, su adsorción reduce la fuerza del enlace metal-azufre, refiriéndose a la energía de enlace del grupo S-H vecino en el catalizador, facilitando así la formación de vacancias. Para el respaldo de esta idea, el autor se basó en estudios que muestran una correlación entre la energía de unión del grupo S-H y la actividad en las reacciones de hidrodesulfuración (Permyakov *et al.*, 2015, Sharifvaghefi *et al.*, 2018, Moses *et al.*, 2014). En una segunda hipótesis, argumentó 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 (Morales-Valencia, 2019).

Para esta última hipótesis se quiso probar si realmente podría haber una transferencia de hidrógeno producto de la deshidrogenación de tetralina y observar si hay reacción de dibenzotiofeno; se realizó un experimento a las condiciones en que se presentó un efecto de promoción mayor, es decir, a $260^\circ C$ y concentración de DBT de 3,7% p/p usando naftaleno en una reacción y tetralina en otra. Lo anterior en ausencia de hidrogeno de reacción. La figura 1E del apéndice E evidencia que con presencia de naftaleno no hubo conversión de DBT, mientras que en presencia de tetralina figura 2E del apéndice E se observó una conversión en la primera hora de cerca del 15% de DBT y alrededor del 4% de tetralina; para las dos moléculas la conversión fue disminuyendo con el tiempo progresivamente. Lo que indica que aparentemente si hay una correlación entre la deshidrogenación de tetralina y conversión de DBT y que esta reacción reversible contribuye a la formación de hidrógenos activos que facilitan la reacción con el azufre, Figura 14.

Figura 14.

Hidrogenación-deshidrogenación del naftaleno.



Finalmente, según lo expuesto, se concluye que, bajo las condiciones referidas, el naftaleno ejerció un efecto de promoción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Este efecto puede asociarse a un aumento de hidrógenos superficiales en el catalizador, por acción de la reversibilidad de hidrogenación-deshidrogenación de naftaleno, lo que favorece la presencia de mayores sitios activos donde se efectúe el proceso de HDS. Además, el proceso tuvo preferencia por la ruta de desulfuración directa con un factor de promoción alto y comportamiento similar a la conversión de DBT, sin embargo, la ruta de hidrodesulfuración mediada por hidrogenación también fue promocionada en cierto nivel, y, por último, la concentración de dibenzotiofeno también jugó un papel importante, ya que, al tener mayor concentración, las oportunidades de encontrar un hidrogeno para que se efectuó la reacción sobre el catalizador son mayores.

5. Conclusiones

Bajo condiciones de operación propuestas para el trabajo, el naftaleno tuvo un efecto de promoción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Este efecto de promoción se vio favorecido a temperaturas bajas y altas concentraciones de dibenzotiofeno.

Se determinó el modelo y las superficies de respuesta que maximizan el efecto promotor del naftaleno, obteniendo que, las condiciones óptimas para el proceso son a temperatura de 260 °C y concentraciones de dibenzotiofeno entre 3,7 [%p/p].

A partir de la experimentación se propone que no existe un efecto inhibitorio en la HDS por acción del naftaleno presente en el proceso. La evidencia demuestra un efecto promotor en la conversión de DBT, fenómeno adjudicado al aumento de la concentración de hidrógenos en

la superficie del catalizador por acción de la reacción de deshidrogenación de la tetralina, que permitiría tener mayor probabilidad de que se efectúe la reacción de azufre.

Referencias bibliograficas

- Agency, E. E. chemicals. (2020). *Substance infocard*. Sulphur Dioxide.
- Albazzaz, H., Marafi, A. M., Ma, X., y Ansari, T. (2017). Hydrodesulfurization kinetics of middle distillates: A four-lumping model with consideration of nitrogen and aromatics inhibitions. *Energy and Fuels*, 31(1), 831–838. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02581>
- Baldovino-Medrano, V. G., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S. A., y Centeno, A. (2009). Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 267(2), 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.004>
- Baldovino-Medrano, V. G., Giraldo, S. A., y Centeno, A. (2008). The functionalities of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in simultaneous HDS and HDA reactions. *Fuel*, 87(10–11), 1917–1926. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.008>
- Banerjee, S., Mani, K., Leonard, L., y Kokayeff, P. (2011). Distillate Hydrotreating to Ultra-low-sulfur Diesel - the Impact of Aromatics. *Indian Chemical Engineer*, 53(3), 152–169. <https://doi.org/10.1080/00194506.2011.696372>
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., y Amador, E. de R. (2014). Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37–60.
- Bej, S. K., Maity, S. K., y Turaga, U. T. (2005). Catalyst : A Review of Recent Studies. *Energy & Fuels*, 18(5), 1227.
- Beltramone, A. R., Resasco, D. E., Alvarez, W. E., y Choudhary, T. V. (2008). Simultaneous hydrogenation of multiring aromatic compounds over NiMo catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(19), 7161–7166. <https://doi.org/10.1021/ie8004258>
- Egorova, M., y Prins, R. (2004a). Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and

- hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 224(2), 278–287. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.03.005>
- Egorova, M., y Prins, R. (2004b). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2), 417–427. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.002>
- Egorova, M., y Prins, R. (2004c). Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/ γ -Al₂O₃. *Catalysis Letters*, 92(3–4), 87–91. <https://doi.org/10.1023/b:catl.0000014344.37981.9c>
- Farag, H., Sakanishi, K., Mochida, I., y Whitehurst, D. D. (1999). Kinetic analyses and inhibition by naphthalene and H₂S in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst. *Energy and Fuels*, 13(2), 449–453. <https://doi.org/10.1021/ef980141a>
- Kabe, T., Qian, W., y Ishihara, A. (1997). Elucidation of hydrodesulfurization mechanism using ³⁵S radioisotope pulse tracer methods. *Catalysis Today*, 39(1–2), 3–12. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00083-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00083-7)
- Koltai, T., Macaud, M., Guevara, A., Schulz, E., Lemaire, M., Bacaud, R., y Vrinat, M. (2002). Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes. *Applied Catalysis A: General*, 231(1–2), 253–261. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00063-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00063-7)
- Kwak, C., Lee, J. J., Bae, J. S., Choi, K., y Moon, S. H. (2000). Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 200(1), 233–242. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00635-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00635-9)
- La Vopa, V., y Satterfield, C. N. (1988). Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by

nitrogen compounds. *Journal of Catalysis*, 110(2), 375–387.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90328-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90328-4)

Montgomery, D. (2013). Design and analysis of experiments. *John Wiley & Sons Inc.*

Morales-Valencia, E. M., Castillo-Araiza, C. O., Giraldo, S. A., y Baldovino-Medrano, V. G. (2018). Kinetic Assessment of the Simultaneous Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and the Hydrogenation of Diverse Polyaromatic Structures. *ACS Catalysis*, 8(5), 3926–3942. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00629>

Morales-Valencia, E. M. (2019). *Analysis of inhibition effects on deep hydrodesulfurization using model reactions* (Tesis de doctorado). Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

Moses, P. G., Grabow, L. C., Fernandez, E. M., Hinnemann, B., Topsøe, H., Knudsen, K. G., y Nørskov, J. K. (2014). Trends in hydrodesulfurization catalysis based on realistic surface models. *Catalysis Letters*, 144(8), 1425–1432. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1279-4>

Nagai, M. (1985). High activity and selectivity of a poisoned nickel-molybdenum/aluminum oxide catalyst for a desulfurization reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24(3), 489–491. <https://doi.org/10.1021/i300019a031>

Nagai, M., Sato, T., y Aiba, A. (1986). Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo Al₂O₃ catalysts and relation to gas-phase basicity. *Journal of Catalysis*, 97(1), 52–58. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90036-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90036-9)

Permyakov, E. A., Solkan, V. N., y Kogan, V. M. (2015). Role of SH groups and chemisorbed hydrogen in the formation of sulfur vacancies on an edge of a molybdenum disulfide crystallite. *Kinetics and Catalysis*, 56(2), 147–157. <https://doi.org/10.1134/S0023158415020081>

- Ramírez, M., Barajas, R., y Giraldo, S. (2012). Naphthalene as a model molecule to explain the mechanism of hydrodesulfurization over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Revista ION*, 25(2), 67–72.
- Rondón, J., Meléndez, H., Lugo, C., Del Castillo, H., y Imbert, F. (2016). Síntesis, caracterización y actividad catalítica de MoS₂/MCM-48 en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno. *Avances En Química*, 11(1), 35–45.
- Santiago y Elder. (2019). Análisis de la Influencia del Indol sobre la Reacción de un Compuesto Refractario a la Hidrodeshulfuración. In *Journal of Chemical Information and Modeling*. Universidad Industrial de Santander. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Sharifvaghefi, S., Yang, B., y Zheng, Y. (2018). New insights on the role of H₂S and sulfur vacancies on dibenzothiophene hydrodesulfurization over MoS₂ edges. *Applied Catalysis A: General*, 566, 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.05.033>
- Song, T., Zhang, Z., Chen, J., Ring, Z., Yang, H., y Zheng, Y. (2006). Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst. *Energy and Fuels*, 20(6), 2344–2349. <https://doi.org/10.1021/ef060199m>
- Speight, J. (1996). A review of: “Hydrotreating Catalysis Science and Technology.” *Fuel Science and Technology International*, 14(10), 1465–1465. <https://doi.org/10.1080/08843759608947653>
- Stanislaus, A., Marafi, A., y 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. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- Weng, X., Cao, L., Zhang, G., Chen, F., Zhao, L., Zhang, Y., Gao, J., y Xu, C. (2020). Ultradeep Hydrodesulfurization of Diesel: Mechanisms, Catalyst Design Strategies, and Challenges. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(49), 21261–21274.

<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04049>

Whitehurst, D. D., Isoda, T., y Mochida, I. (1998). Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds. *Advances in Catalysis*, 42(C), 345–471. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60631-8](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60631-8)

Yin, C., Zhang, H., Wu, T., Wu, Z., Li, K., Kong, Y., Dong, C., y Liu, C. (2019). Effect of naphthalene quinoline and H₂S on DBT hydrodesulfurization over unsupported NiMoW catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(12), 1983–1990. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0409-5>

Apéndices

Apéndice A. Resultados de las reacciones de hidrosulfuración sin la presencia del compuesto aromático.

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

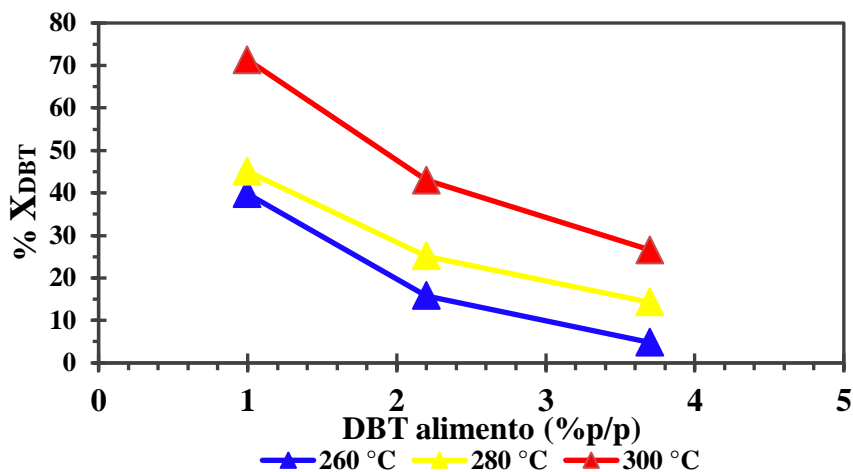


Figura 1A. Conversión de dibenzotiofeno a diferentes concentraciones (1; 2,2 y 3,7) y temperaturas de reacción (260, 280 y 300 °C).

Tabla 1A. Resultados de las reacciones de hidrosulfuración de dibenzotiofeno sin la presencia del compuesto aromático.

Carga DBT [%p/p]	Temperatura [°C]	Conversión DBT [%X]	Rendimiento BF [%Y]	Rendimiento CHB [%Y]	Rendimiento THDBT [%Y]	Selectividad BF [%S]
1	300	71.34	63.58	7.59	0.70	84.67
1	280	45.08	38.67	4.13	1.19	86.32
1	260	39.79	31.56	5.13	1.42	85.60
2.2	300	43.02	43.02	4.21	1.16	88.68
2.2	280	25.14	25.14	2.32	1.22	87.27
2.2	260	15.80	15.82	0.79	1.15	88.38
3.7	300	26.59	21.68	1.85	1.02	86.61
3.7	280	14.26	10.79	0.50	0.68	87.20
3.7	260	4.81	4.99	0.00	-0.16	87.98

Apéndice B. Gráficas de interacciones entre los factores estudiados.

A continuación, se presentan las gráficas de interacciones siguiendo las pautas por Montgomery para su interpretación (A=%DBT; B=%NAFT y C= Temperatura °C).

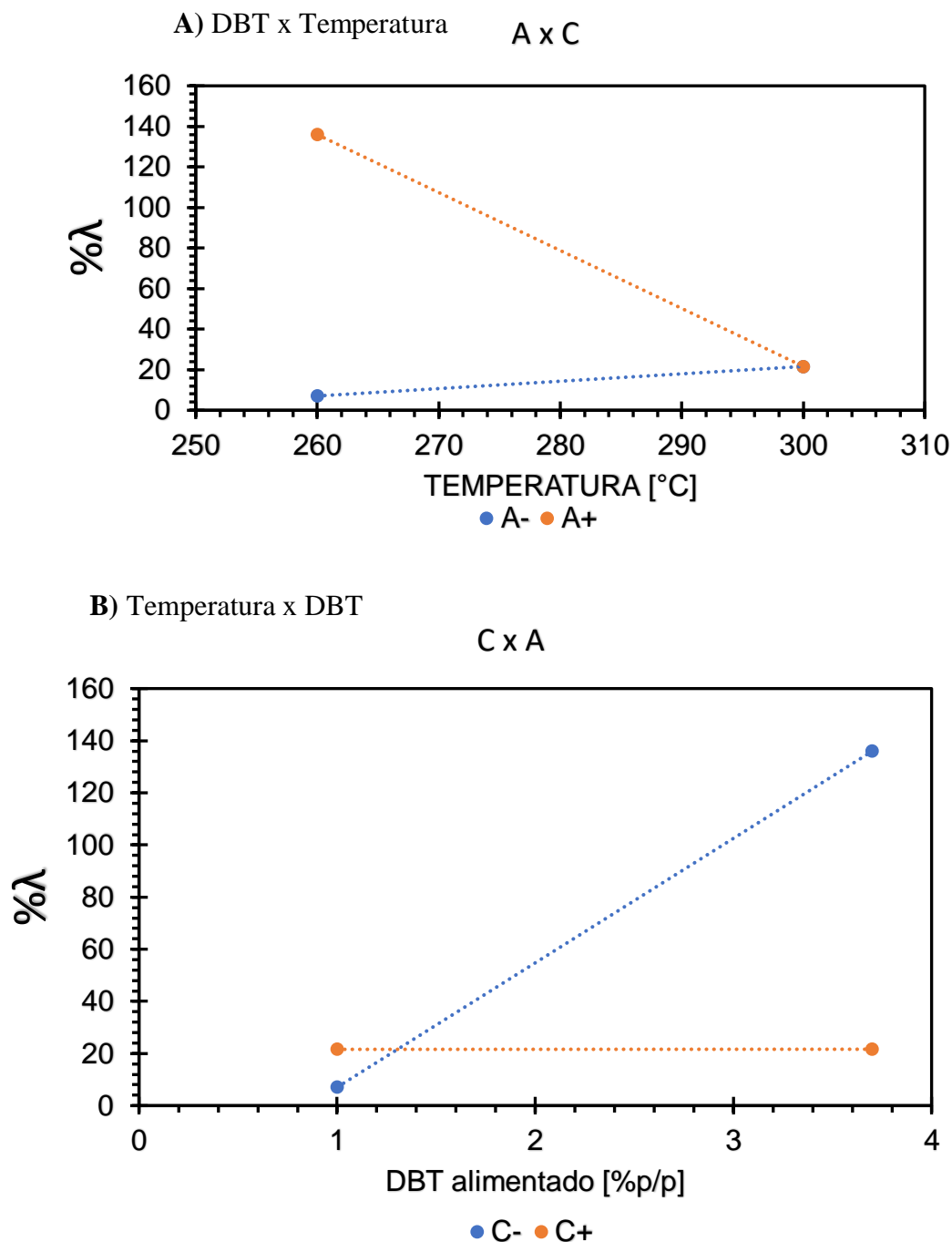


Figura 1B. A) Interacción dibenzotiofeno x temperatura. B) Interacción temperatura x dibenzotiofeno.

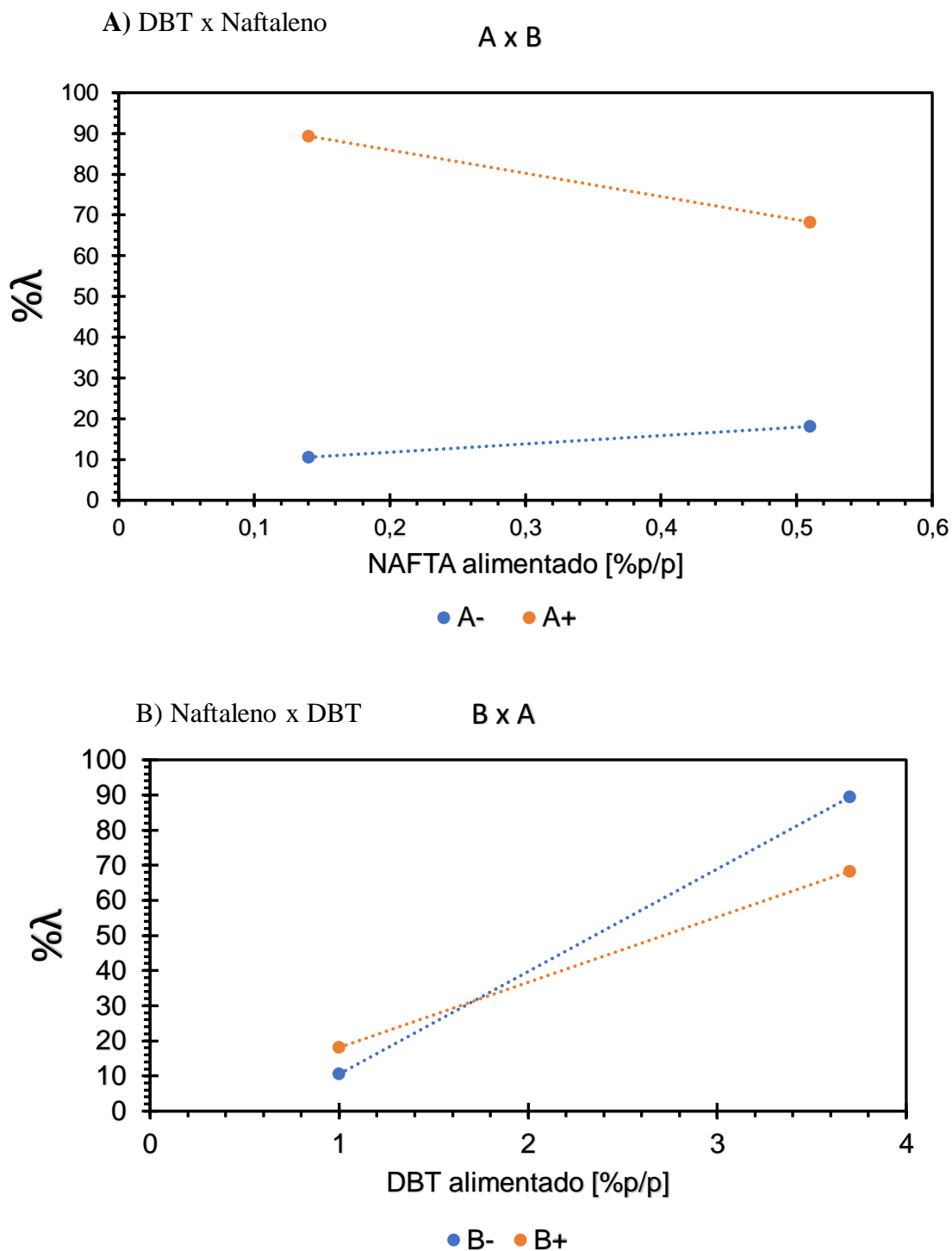


Figura 2B. A) Interacción dibenzotiofeno x naftaleno. B) Interacción naftaleno x dibenzotiofeno.

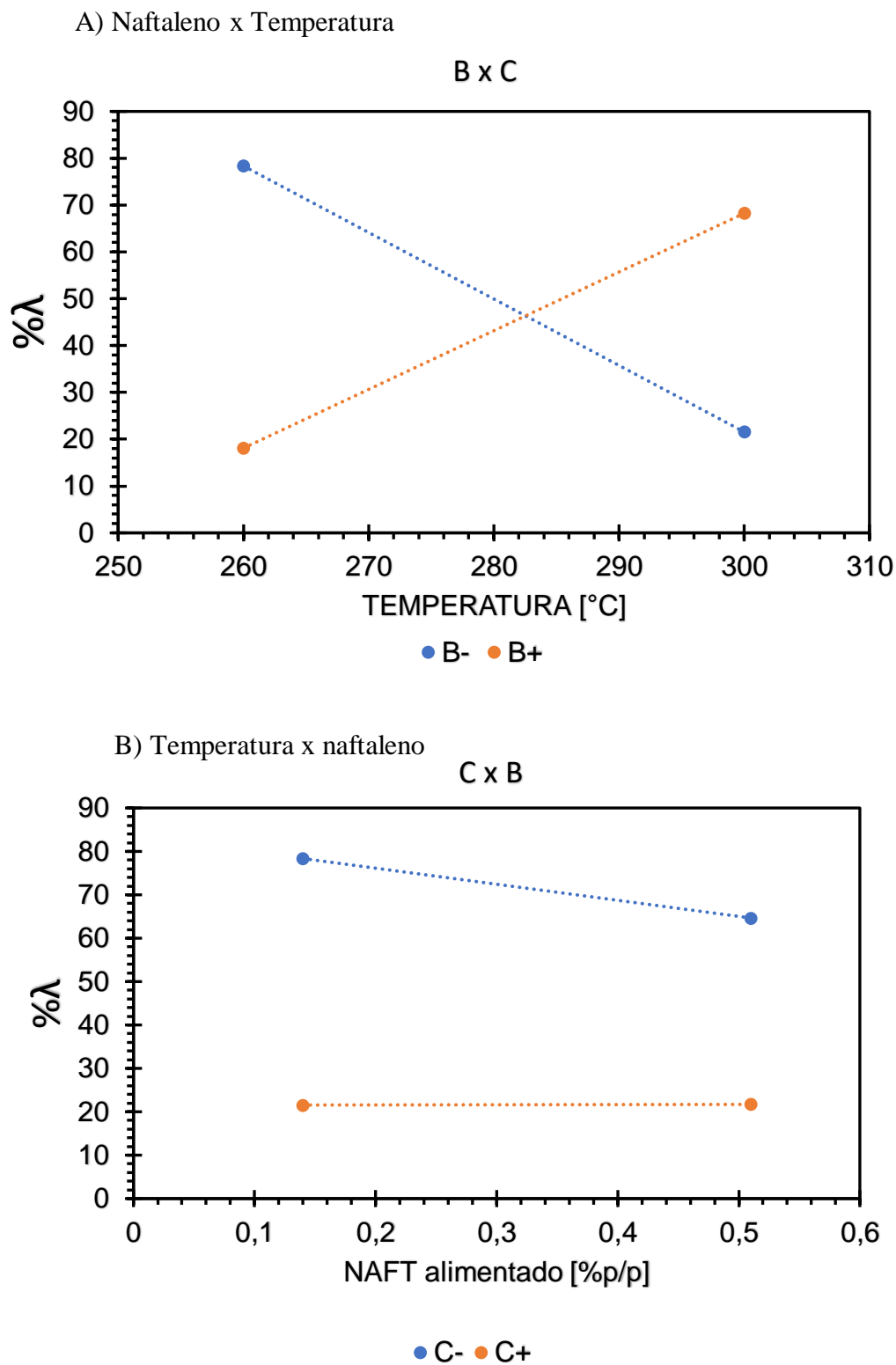


Figura 3B. A) Interacción naftaleno x temperatura. B) Interacción temperatura x naftaleno.

Apéndice C. Niveles naturales y codificados de los experimentos**Tabla 1C.** Niveles naturales y codificados de los experimentos.

Variables naturales			Variables codificadas			Factor de impacto [% λ]
DBT [%p/p]	NAFT [% p/p]	Temperatura [°C]	Temperatura [°C]	DBT [%p/p]	NAFT [%p/p]	
1	0,51	300	1	-1	1	23,1
1	0,14	300	1	-1	-1	20,1
1	0,31	280	0	-1	0	14,9
1	0,51	260	-1	-1	1	13,1
1	0,14	260	-1	-1	-1	1,0
2,2	0,31	300	1	0	0	62,3
2,2	0,51	280	0	0	1	79,4
2,2	0,31	280	0	0	0	45,6
2,2	0,14	280	0	0	-1	46,8
2,2	0,31	260	-1	0	0	86,7
3,7	0,51	300	1	1	1	20,3
3,7	0,14	300	1	1	-1	23,0
3,7	0,31	280	0	1	0	54,3
3,7	0,51	260	-1	1	1	116,2
3,7	0,14	260	-1	1	-1	155,7

Apéndice D. Residuales, valores observados y predichos del factor de impacto de acuerdo al modelo obtenido.

Tabla 1D. Valores observados y valores predichos por el modelo del factor de impacto

Tratamiento	Factor de impacto observado (Y)	Factor de impacto predicho (\check{Y})	Error residual ($Y-\check{Y}$)
1	23,07	24,26	-1,19
2	20,13	24,26	-4,13
3	14,91	14,44	0,47
4	13,09	4,62	8,48
5	1,03	4,62	-3,59
6	62,25	41,77	20,48
7	79,40	64,16	15,24
8	45,58	64,16	-18,58
9	46,78	64,16	-17,38
10	86,71	86,55	0,16
11	20,35	19,30	1,05
12	22,98	19,30	3,68
13	54,28	73,90	-19,62
14	116,22	128,50	-12,29
15	155,72	128,50	27,22

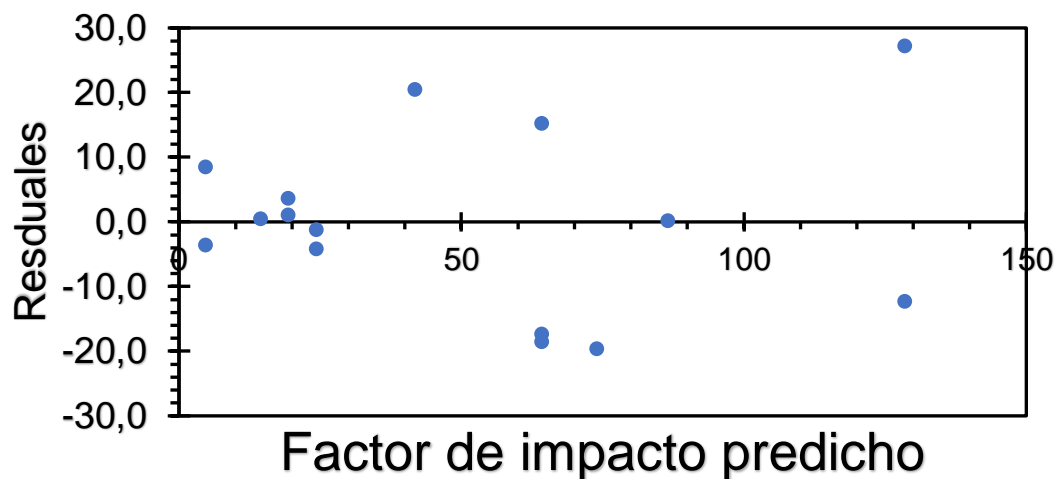


Figura 1D. Residuales vs factor de impacto predicho.

Tabla 2D. Orden de ejecución de los experimentos realizados en el trabajo.

Orden de ejecución	Experimento	Factor de impacto observado	Factor de impacto predicho por el modelo	$\hat{\epsilon}$ residual (Y-y)
1	3	14,9	14,4	0,5
2	6	62,3	41,8	20,5
3	7	46,8	64,2	-17,4
4	9	45,6	64,2	-18,6
5	10	86,7	86,6	0,1
6	14	155,7	128,5	27,2
7	1	20,1	24,3	-4,2
8	8	79,4	64,2	15,2
9	15	116,2	128,5	-12,3
10	12	20,3	19,3	1,0
11	5	13,1	4,6	8,5
12	2	23,1	24,3	-1,2
13	13	54,3	73,9	-19,6
14	11	23,0	19,3	3,7
15	4	1,0	4,6	-3,6

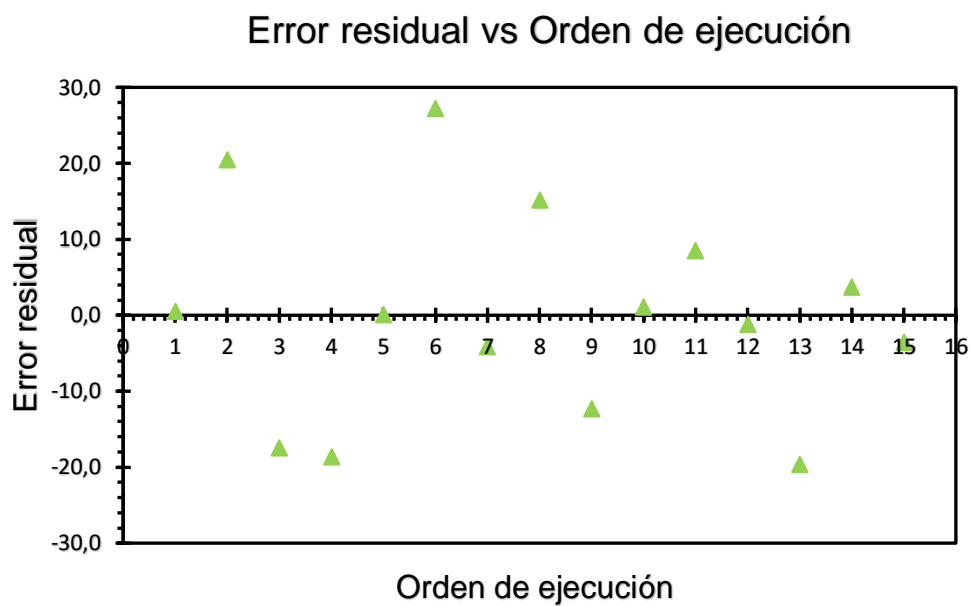


Figura 2D. Error residual respecto al orden de ejecución de los experimentos.

Tabla 3D. Residuales para cada experimento.

$\hat{\epsilon}_{ij}$	Temperatura	DBT	NAFT
-1,2	300	1	0,51
-4,1	300	1	0,14
0,5	280	1	0,31
8,5	260	1	0,51
-3,6	260	1	0,14
20,5	300	2,2	0,31
15,2	280	2,2	0,51
-18,6	280	2,2	0,31
-17,4	280	2,2	0,14
0,2	260	2,2	0,31
1,0	300	3,7	0,51
3,7	300	3,7	0,14
-19,6	280	3,7	0,31
-12,3	260	3,7	0,51
27,2	260	3,7	0,14

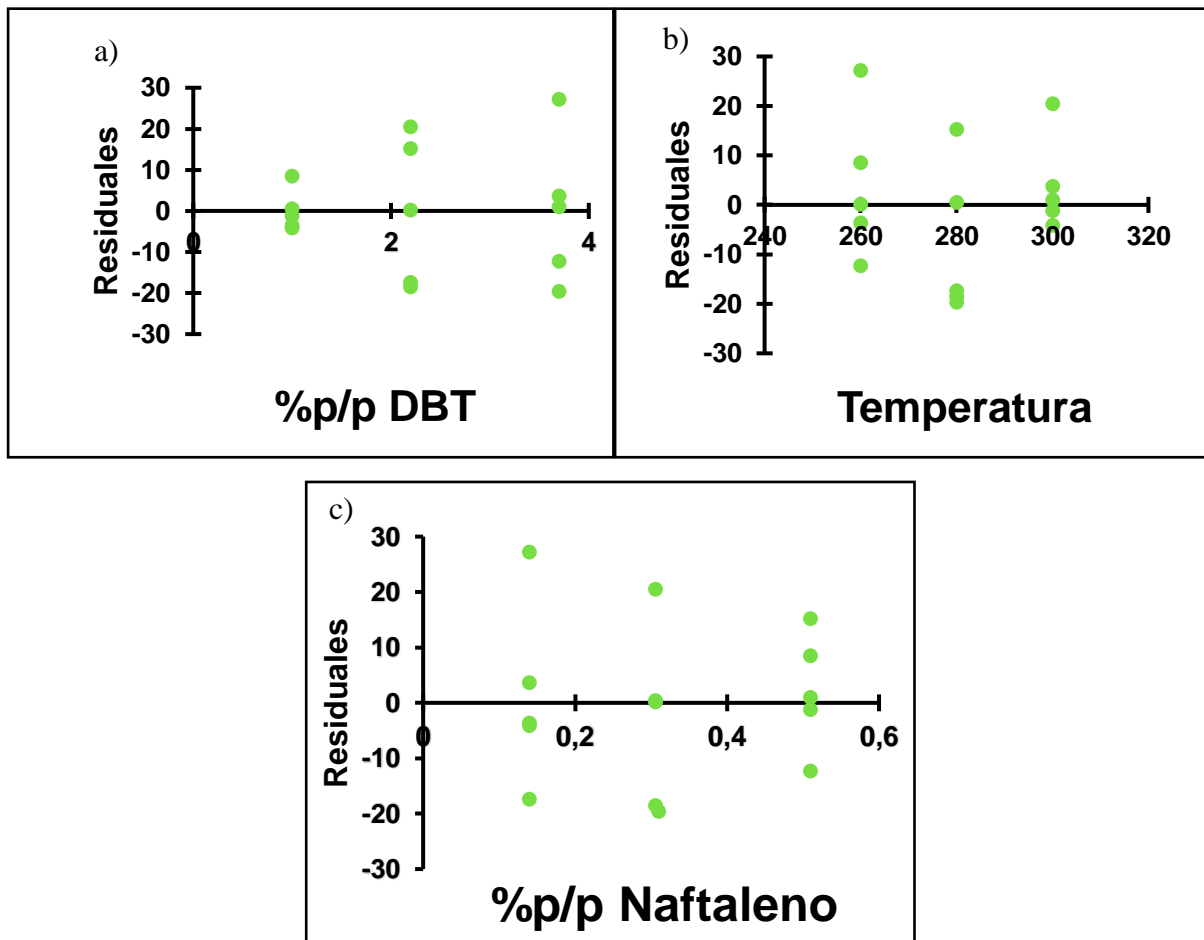


Figura 3D. a) residuales-naftaleno. b) residuales-DBT. c) residuales-temperatura.

Apéndice E. Hidrogenación-deshidrogenación naftaleno-tetralina

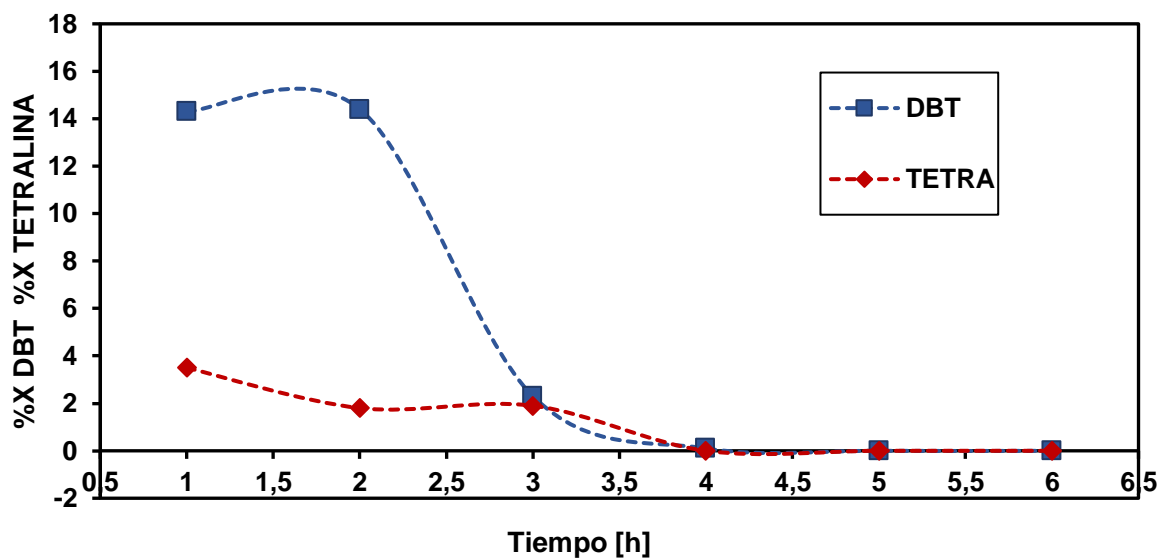


Figura 1E. %X DBT y %X tetralina vs tiempo de proceso.

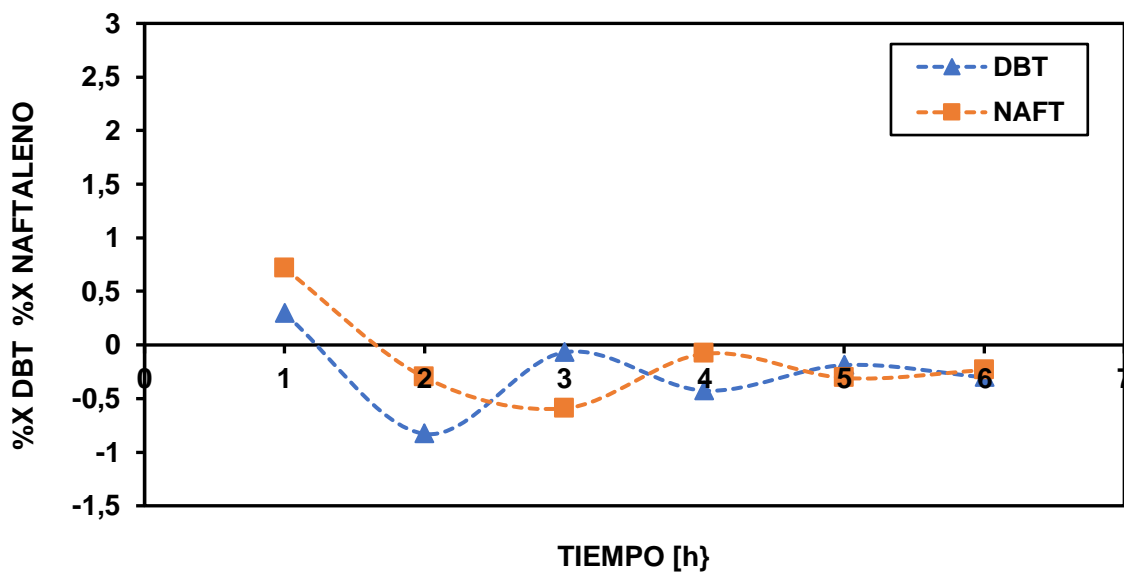


Figura 2E. %X DBT y %X naftaleno vs tiempo de proceso.