

**EFFECTO DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE DIFERENTE NATURALEZA
SOBRE LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO**

**YESITH FABIÁN BARRERA MENESES
JUAN FELIPE RODRÍGUEZ CASTRO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

**EFFECTO DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE DIFERENTE NATURALEZA
SOBRE LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO**

**YESITH FABIÁN BARRERA MENESES
JUAN FELIPE RODRÍGUEZ CASTRO**

**Trabajo presentado como requisito para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Directora:

**LUZ MARINA BALLESTEROS RUEDA
Ph.D. en Electroquímica, Ciencia y Tecnología**

Codirectores:

**VÍCTOR GABRIEL BALDOVINO MEDRANO
Ph.D. en Ingeniería Química**

**EDGAR MAURICIO MORALES VALENCIA
Ingeniero Químico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

A Dios por darme la vida, salud y fortaleza.

A mi madre por su amor incondicional, por inculcarme buenos valores y por acompañarme en todo momento.

A mi padre por ser mi ejemplo, por ser mi guía, por brindarme su confianza y enseñarme a que el trabajo duro trae grandes recompensas.

A mi hermana Deassy por permitirme compartir momentos especiales con ella y ser mi apoyo incondicional.

Yesith Fabián Barrera Meneses

A Dios por la vida, la salud y por todas sus bendiciones.

A mi madre por su apoyo, su amor incondicional, por creer en mí y ser el motor en mi vida.

A mi familia por su apoyo incondicional.

A mis amigos y compañeros que he conocido en este camino.

Juan Felipe Rodríguez Castro

AGRADECIMIENTOS

Nuestros más sinceros agradecimientos a la profesora Luz Marina Ballesteros Rueda por la confianza, colaboración y sus constantes enseñanzas.

Al profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano y al ingeniero Edgar Mauricio Morales por sus enseñanzas, orientación, paciencia y apoyo durante el transcurso de este proyecto.

A los miembros del Centro de Investigaciones en Catálisis, que nos acogieron como una familia y que de una u otra forma nos brindaron su apoyo.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la Escuela de Ingeniería Química por aportarnos los incalculables conocimientos en estos importantes años de aprendizaje.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA	21
1.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	21
1.1.1 Sistema de reacción	21
1.1.2 Ensayos catalíticos	22
1.1.3 Identificación de productos líquidos de reacción.....	23
1.1.4 Expresiones para la estimación de la actividad catalítica, el rendimiento y la selectividad.....	24
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS	25
2.1 HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO	25
2.2 HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS.	27
3. CONCLUSIONES	40
4. RECOMENDACIONES.....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	42
ANEXOS.....	48

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno	17
Figura 2. Llenado del reactor	21
Figura 3. Conversión de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a tres temperaturas y tres concentraciones de DBT	25
Figura 4. Conversión de la HDS a tres diferentes temperaturas de reacción (533, 553 y 573 K) a concentraciones de DBT= 3,0 %p/p, Q= 0,42 %p/p e I=0,38%p/p	28
Figura 5. Conversión de la HDS a tres diferentes temperaturas de reacción (533, 553 y 573 K) a concentraciones de DBT= 2,4 %p/p, Q= 0,34 %p/p e I=0,31%p/p	29
Figura 6. Conversión de la HDS a tres diferentes temperaturas de reacción (533, 553 y 573 K) a concentraciones de DBT= 1,7 %p/p, Q= 0,24 %p/p e I=0,22%p/p	30
Figura 7. Esquema de reacción de la hidrogenación de la quinolina	34
Figura 8. Esquema de reacción de la hidrogenación del indol.....	36
Figura 9. Cromatograma detallado de los productos de la reacción HDS de DBT en presencia de quinolina.	48
Figura 10. Cromatograma detallado de los productos de la reacción HDS de DBT en presencia de indol.....	51
Figura 11. Conversión de la hidrogenación de la quinolina a tres temperaturas y tres concentraciones de Q	57
Figura 12. Conversión de la hidrogenación del indol a tres temperaturas y tres concentraciones de I.....	57

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición del DBT y nitrogenados en el alimento.....	23
Tabla 2. Rendimiento de los productos de HDS del DBT en ausencia de compuestos nitrogenados.....	27
Tabla 3. Selectividades de los productos principales formados en las reacciones de HDS e hidrogenación de la quinolina e indol	33
Tabla 4. Selectividades de los productos de la HDS del DBT formados al variar la concentración del alimento y la temperatura de reacción en presencia de la quinolina	55
Tabla 5. Selectividades de los productos de la HDS del DBT formados al variar la concentración del alimento y la temperatura de reacción en presencia del indol ..	55
Tabla 6. Selectividades de los productos formados de la hidrogenación de la quinolina	56
Tabla 7. Selectividades de los productos formados de la hidrogenación del indol	56

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida de la reacción de HDS de DBT en presencia de quinolina.	48
Anexo B. Cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida de la reacción de HDS de DBT en presencia de indol.	51
Anexo C. Selectividades de los productos de la HDS del DBT en presencia de quinolina e indol.	55
Anexo D. Selectividades de los productos de las reacciones de hidrogenación de la quinolina e indol.	56
Anexo E. Conversiones de la quinolina e indol en la HDS del DBT.	57

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
1,4-THQ	1,2,3,4-tetrahydroquinolina
5,8-THQ	5,6,7,8-tetrahydroquinolina
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DHQ	Decahidroquinolina
HDA	Hidrodesaromatización
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrobenzotiofeno
HID	Hidrogenación
I	Indol
IND	Indolina
OEA	O-etilanilina
Q	Quinolina
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE DIFERENTE NATURALEZA SOBRE LA HIDRODESULFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO*.

AUTORES: YESITH FABIÁN BARRERA MENESES
JUAN FELIPE RODRÍGUEZ CASTRO**.

PALABRAS CLAVE: hidrodesulfuración, hidrogenación, dibenzotiofeno, quinolina, indol.

DESCRIPCIÓN:

Colombia ha adquirido a nivel internacional el compromiso de suministrar un combustible diésel con un contenido de azufre menor a 50 ppm desde el 2013. Una gran variedad de componentes azufrados se encuentra en el crudo del petróleo, los cuales se deben eliminar para la producción de combustibles más limpios, que reduzcan la concentración de azufre y de esta manera disminuir las emisiones de gases del tipo SO_x que se generan por la combustión.

En este trabajo se estudió la influencia de los compuestos nitrogenados quinolina e indol sobre las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), utilizando un catalizador comercial del tipo NiMo/ γ -Al₂O₃. La relación de moles de nitrógeno y azufre (N/S) se fijó en 0,2. Las reacciones se realizaron a tres temperaturas y tres tipos de concentraciones de DBT. Los resultados mostraron que, a concentraciones de 3,0 y 2,4%p/p de DBT y a las temperaturas de reacción utilizadas (533, 553 y 573 K), se presenta un aumento en la conversión del DBT en presencia de cada compuesto nitrogenado, generando una promoción en las reacciones de HDS. Es de notar que en todas las reacciones que se realizaron, la quinolina e indol favorecieron la vía de desulfuración directa (DDS) produciendo bifenilo, mientras que la ruta de hidrogenación (HID) de la hidrodesulfuración del DBT se inhibió, incluso en algunos casos completamente, lo que se le atribuye a una saturación de los sitios activos HID. Por lo tanto, los sitios de hidrogenación para moléculas que contienen N y S son los mismos, mientras que la ruptura del enlace C-S tiene lugar en un sitio activo diferente. Adicionalmente se observó que el efecto de la quinolina e indol sobre las rutas de reacción de HDS del dibenzotiofeno son similares en todas las temperaturas y concentraciones utilizadas.

* Trabajo de grado.

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Luz Marina Ballesteros Rueda, M.Sc., Ph.D., Codirectores: Víctor Gabriel Baldovino Medrano Ph.D., Ing. Edgar Mauricio Morales Valencia.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF NITROGENATED COMPOUNDS OF DIFFERENT NATURE ON THE HYDRODESULFURIZATION OF DIBENZOTHIOPHENE*.

AUTHORS: YESITH FABIÁN BARRERA MENESES
JUAN FELIPE RODRÍGUEZ CASTRO**.

KEYWORDS: hydrodesulfurization, hydrogenation, dibenzothiophene, quinoline, indole.

DESCRIPTION:

Colombia has acquired an international commitment to supply a diesel fuel with a sulphur content of lower than 50 ppm from 2013. A great variety of sulphur components are found in crude oil, which must be eliminated for fuel production cleaner, which reduce the concentration of sulphur to reduce the gas emissions the type SO_x that are generated by the combustion.

In this work the influence of the nitrogen compounds quinoline and indole on the hydrodesulfurization (HDS) reactions of dibenzothiophene (DBT) was studied, using a commercial catalyst of the NiMo/ γ -Al₂O₃ type. The ratio of moles of nitrogen and sulphur (N/S) was set at 0.2. The reactions were carried out at three temperatures and three types of DBT concentrations. The results showed that, at concentrations of 3,0 and 2,4%w/w of DBT and the reaction temperatures used (533, 553 and 573 K), there is an increase in the conversion of DBT in the presence of each compound nitrogen, generating a promotion in the HDS reactions. It is noteworthy that in all the reactions that were carried out, quinoline and indole favored the direct desulfurization route (DDS) producing biphenyl, while the hydrogenation route (HID) of the DBT hydrodesulfurization was inhibited, even in some cases completely, which is attributed to a saturation of the active HID sites. Therefore, the hydrogenation sites for molecules containing N and S are the same, while the cleavage of the C-S bond takes place at a different active site. Additionally, it was observed that the effects of quinoline and indole on the HDS reaction routes of dibenzothiophene are similar at all temperatures and concentrations used.

* Bachelor Thesis.

** Physical-chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Luz Marina Ballesteros Rueda, M.Sc., Ph.D., Co-directors: Víctor Gabriel Baldovino Medrano Ph.D., Edgar Mauricio Morales Valencia, B.Ch.E.

INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los crudos livianos de buena calidad hace que sea necesario recurrir a la explotación de crudos cada vez más pesados^{1 2}, los cuales presentan un aumento de compuestos no deseados³. El propósito del hidrotratamiento (HDT) es la remoción de heteroátomos, para esto se llevan a cabo reacciones como la hidrodesaromatización (HDA) para eliminar compuestos aromáticos, hidrodeshidrogenación (HDN) para remover el nitrógeno, hidrodeshidroxigenación (HDO) para eliminar oxígeno e hidrodeshidrosulfuración (HDS) para eliminar azufre^{4 5 6 7}.

El reto en la industria petrolera es disminuir los niveles de contaminantes presentes en los combustibles fósiles, en especial los niveles de azufre. Los crudos pesados contienen una mezcla compleja de una gran variedad de componentes azufrados⁸, que al estar presentes en la combustión de los automóviles, causan la corrosión de los motores y al mismo tiempo contaminan el ambiente con gases del tipo SOx^{9 10}

¹ GUPTA, Rajesh y GERA, Poonam. Process for the Upgradation of Petroleum Residue: Review. International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science, 2015. Vol. 03, p. 643-656

² SAHU, Ramakanta, et al. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. Vol. 27, p. 12-24

³ ALVEZ, G. et al. Hidrodeshidrosulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte. Boletín de la sociedad chilena de química, 2001. Vol. 46, p. 363-372

⁴ *Ibíd.*

⁵ MENOUFY, M.F. et al. A Comparative study on hydrocracking and hydrovisbreaking combination for heavy vacuum residue conversion. Fuel, 2014. Vol. 119, p. 106-110

⁶ MOREL, F. et al. Processes and Catalysts for Hydrocracking of Heavy Oil and Residues. Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions, 1997. Vol. 106, p. 1-16

⁷ BARBOSA, Aida; VEGA, Andrés y AMADOR, Eduardo. Hidrodeshidrosulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. Avances en ciencias e ingeniería, 2014. Vol. 5, p. 37-60

⁸ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre sulfidados NiMo/γ-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃, and Mo/γ-Al₂O₃ catalizadores. Journal of Catalysis, 2004. Vol. 225, p. 417-427

⁹ STANISLAUS, Antony; ABDULAZEEM, Marafi y RANA, Mohan. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catalysis Today, 2010. Vol. 153, p. 1-68

¹⁰ NAGAI, Masatoshi; SATO, Tohru y AIBA, Akira. Poisoning Effect of Nitrogen Compounds on Dibenzotiofeno Hidrodeshidrosulfuración sobre Sulfidados NiMo/Al₂O₃ Catalizadores y Relación con la Basicidad de Fase Gaseosa. Journal of Catalysis, 1986. Vol. 97, p. 52-58

¹¹. Por esta razón las legislaciones ambientales son más estrictas y en muchos países la regulación ambiental del límite de azufre en el combustible es de 10 ppm¹². Colombia ha adquirido a nivel internacional el compromiso de proveer un combustible diésel con un contenido máximo de azufre menor a 50 ppm¹³.

El dibenzotiofeno (DBT) se usa como compuesto modelo para HDS¹⁴, debido a que es el principal compuesto azufrado que permanece en el combustible diésel en el intervalo menor a 500 ppm¹⁵. El DBT reacciona a través de dos rutas, hidrodesulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HID)^{16 17 18 19 20} como se puede observar en la figura 1.

¹¹ WANG, Huamin y PRINS, Roel. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 2008. Vol. 258, p. 153-164

¹² EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

¹³ COLOMBIA, CONGRESO DE LA REPUBLICA DE COLOMBIA. Ley 1205 de 2008. [En línea]. (Recuperado el 30 Octubre 2017). Disponible en <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=31441>

¹⁴ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/γ-Al₂O₃. *Catalysis Letters*, 2004. Vol. 92, p. 87-91

¹⁵ AHMED, Khaja, et al. Simultaneous hydrodesulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene over CoMo/Al₂O₃ catalysts with different [Co/(Co + Mo)] ratios. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2011. Vol. 103, p. 113-123

¹⁶ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

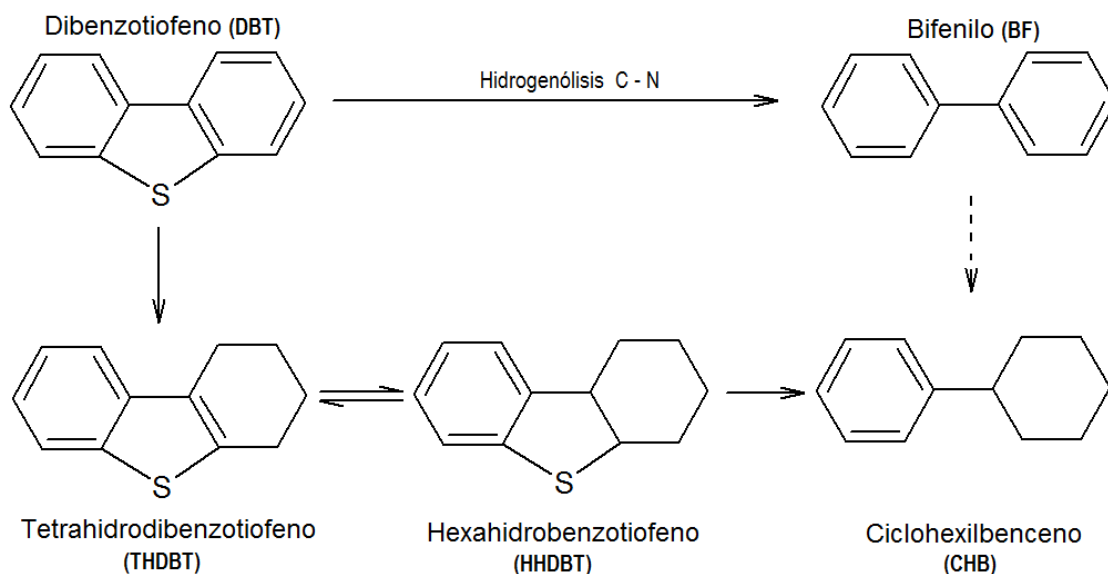
¹⁷ WANG, Huamin y PRINS, Roel. Op. Cit.

¹⁸ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

¹⁹ BALDOVINO MEDRANO, V.G; GIRALDO DUARTE, Sonia y CENTENO, Aristóbulo. Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009. Vol. 301, p. 127-133

²⁰ MOJICA BETANCOURT, J.C; CONTRERAS VALDEZ, Z. y GUEVARA LARA, A. Efectos del solvente y de inhibición de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. *Revista mexicana de ingeniería química*, 2012. Vol. 11, p. 447-453

Figura 1. Esquema de reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno



Fuente: BECERRA VERGARA, Eduar Antonio y CORONADO DELGADO, Camilo Andres. Estudio de la inhibición por la presencia de aromáticos sobre la reacción de hidrodesulfuración de una carga simulada de diésel. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2011. p. 1-46

La ruptura de los enlaces C-S de la molécula DBT, puede ocurrir por una ruta de hidrodesulfuración directa (DDS) llevando al compuesto desulfurado bifenilo (BF). En la vía HID, la molécula se hidrogena en primer lugar a intermedios no desulfurados, tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrobencotiofeno (HHDBT), posterior a esto el átomo de azufre se remueve para formar ciclohexilbenceno (CHB)

21 22 23 24

Los compuestos nitrogenados que se encuentran en los derivados del petróleo se clasifican en dos tipos: no heterocíclicos y heterocíclicos. Los primeros generalmente son fáciles de desnitrógenar por su alta reactividad²⁵. En los

²¹ WANG, Huamin y PRINS, Roel. Op. Cit.

²² EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

²³ BALDOVINO MEDRANO, V.G; GIRALDO DUARTE, Sonia y CENTENO, Aristóbulo. Op. Cit.

²⁴ WANG, Huamin y PRINS, Roel. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/c-Al₂O₃. Journal of Catalysis, 2009. Vol. 264, p. 31-43.

²⁵ PRINS, Roel. Catalytic Hydrodenitrogenation. Advances in Catalysis, 2001. Vol. 46, p. 399-464

compuestos heterocíclicos la eliminación del nitrógeno es más compleja, ya que se requiere primero la hidrogenación del anillo que contiene el átomo de nitrógeno, para posteriormente llevarse a cabo la separación del enlace C-N^{26 27}.

Los compuestos heterocíclicos se dividen en dos grupos: básicos y no básicos. Las moléculas de nitrógeno que tienen anillos piridínicos de seis miembros, como la quinolina se consideran de naturaleza básica y los compuestos no básicos son principalmente compuestos de anillos de cinco miembros, tales como indoles y carbazoles^{28 29 30}. Los nitrogenados básicos cuentan con un par de electrones libres que no están involucrados en la nube electrónica del anillo, lo cual les confiere características de bases fuertes, mientras que en los no básicos están unidos a un hidrógeno³¹.

Se ha estudiado el efecto que producen los compuestos nitrogenados sobre la hidrodesulfuración^{32 33 34 35 36 37 38 39}, pero su efecto no ha podido esclarecerse

²⁶ *Ibíd.*

²⁷ WIWEL, Peter, et al. Characterization and Identification of the most Refractory Nitrogen Compounds in Hydroprocessed Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010. Vol. 49, p. 3184–3193

²⁸ PRINS, Roel. *Op. Cit.*

²⁹ WIWEL, Peter, et al. *Op. Cit.*

³⁰ NAGAI, Masatoshi y MASUNAGA, Takashi. Hydrodenitrogenation of a mixture of basic and non-basic polynuclear aromatic nitrogen compounds. *Fuel*, 1988. Vol. 67, p. 771-774.

³¹ PRINS, Roel. *Op. Cit.*

³² NAGAI, Masatoshi; SATO, Tohru y AIBA, Akira. *Op. Cit.*

³³ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. *Op. Cit.*

³⁴ LIU, Zhengliang, et al. Effects of Nitrogen and Aromatics on Hydrodesulfurization of Light cycle Oil Predicted by a System Dynamics Model. *Energy & Fuels*, 2008. Vol. 22, p. 860–866

³⁵ LAREDO, Georgina C. et al. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 2001. Vol. 207, p. 103-112

³⁶ LAREDO, Georgina C; ALTAMIRANO, Efraín y DE LOS REYES, Antonio. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2. *Applied Catalysis A: General*, 2003. Vol. 243, p. 207-214

³⁷ GARCÍA MARTÍNEZ, J. C. et al. Efecto cinético de la inhibición de la quinolina sobre la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno con un catalizador NiMoP/Al₂O₃. XXII CICAT - Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010. pp. 1-8

³⁸ GARCÍA GUTIÉRREZ, José Luis, et al. Effect of nitrogen compounds in the hydrodesulfurization of straight-run gas oil using a CoMoP/g-Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 2014. Vol. 138, p. 98-103

³⁹ NAGAI, Masatoshi. The Promoting Effect of Acridine on Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over NiMo and CoMo Catalysts. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 1995. Vol. 38, p. 52-56

totalmente. Algunos autores como Tao *et al.*⁴⁰, García-Martínez *et al.*⁴¹, entre otros⁴²⁴³, observaron que los compuestos nitrogenados tanto básicos como no básicos inhiben fuertemente el proceso de hidrodesulfuración a través de la adsorción competitiva con moléculas azufradas en los sitios activos del catalizador.

Laredo *et al.*⁴⁴, estudiaron el efecto de la quinolina, indol y carbazol sobre la HDS del dibenzotiofeno como molécula modelo, y encontraron que el efecto inhibitor de los compuestos no básicos (indol y carbazol), era comparable al del compuesto básico (quinolina) mostrando una fuerte inhibición a concentraciones tan bajas como 5 ppm de nitrógeno. Caso contrario con otros autores como Tao *et al.*⁴⁵, donde mostraron que el efecto inhibitor de la quinolina era más fuerte que la del indol. En concordancia Kwak *et al.*⁴⁶, reportaron que el compuesto nitrogenado básico exhibe un efecto de inhibición más fuerte que el nitrogenado no básico.

Sin embargo, se han reportado resultados en los cuales no se presenta inhibición en la HDS⁴⁷⁴⁸ por parte de los compuestos nitrogenados, sino al contrario se observa un efecto de promoción. Nagai⁴⁹, reportó que los compuestos nitrogenados producen una promoción de la conversión del DBT sobre catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃ en presencia de acridina, pero no dio ninguna explicación. Adicionalmente, se han reportado varios estudios sobre el efecto de los compuestos nitrogenados en las rutas de reacción, desulfuración directa e hidrogenación en la hidrodesulfuración del DBT, lo que indica que la ruta HID se inhibe fuertemente,

⁴⁰ TAO, Xiujuan, et al. Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 2017. Vol. 188, p. 401–407

⁴¹ GARCÍA MARTÍNEZ, J. C. et al. Op. Cit.

⁴² LIU, Zhengliang, et al. Op. Cit.

⁴³ LAREDO, Georgina C. et al. Op. Cit.

⁴⁴ *Ibid.*

⁴⁵ TAO, Xiujuan, et al. Op. Cit.

⁴⁶ KWAK, Chan, et al. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001. Vol. 35, p. 59-68

⁴⁷ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

⁴⁸ NAGAI, Masatoshi. Op. Cit.

⁴⁹ *Ibid.*

mientras que la vía de DDS se ve levemente afectada^{50 51}. Quintero et al.⁵², reportaron que la vía de desulfuración directa predominó ya que obtuvo como único producto el bifenilo. Prins *et al.*⁵³, estudiaron el efecto de la promoción de 2-metilpiperidina en la desulfuración directa del dibenzotiofeno, encontraron un aumento de la ruta DDS en la hidrodesulfuración del DBT y sugirieron la hipótesis que un sitio activo HID puede transformarse en un sitio DDS, estos resultados se asemejan con los estudios realizados por Zhao et al.⁵⁴, en el cual el rendimiento del bifenilo aumentaba.

Con el propósito de contribuir al conocimiento del efecto de los compuestos nitrogenados sobre la reacción de hidrodesulfuración, el objetivo general de esta investigación fue analizar el efecto de la presencia de quinolina e indol al interaccionar con el dibenzotiofeno molécula representativa de los compuestos azufrados presentes en el diésel, teniendo en cuenta la influencia de la variación de la temperatura y la composición de la carga. Así mismo, se consideró los objetivos específicos de evaluar la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a diferentes concentraciones y temperaturas, y estudiar el efecto de la quinolina y el indol en reacciones independientes sobre la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. La comprensión de los efectos producidos por los compuestos nitrogenados puede contribuir a mejorar la hidrodesulfuración profunda lo que permitirá aportar a los nuevos desafíos en cuanto a la tecnología de producción de combustibles de bajo contenido de azufre en nuestro país.

⁵⁰ NAGAI, Masatoshi; SATO, Tohru y AIBA, Akira. Op. Cit.

⁵¹ GARCÍA GUTIÉRREZ, José Luis, et al.

⁵² QUINTERO, Mahiceth, et al. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores mono y bimetálicos (Mo; MoNi) soportados sobre mesoporoso MCM-41. Avances en Química, 2015. Vol. 10, p. 21-32

⁵³ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

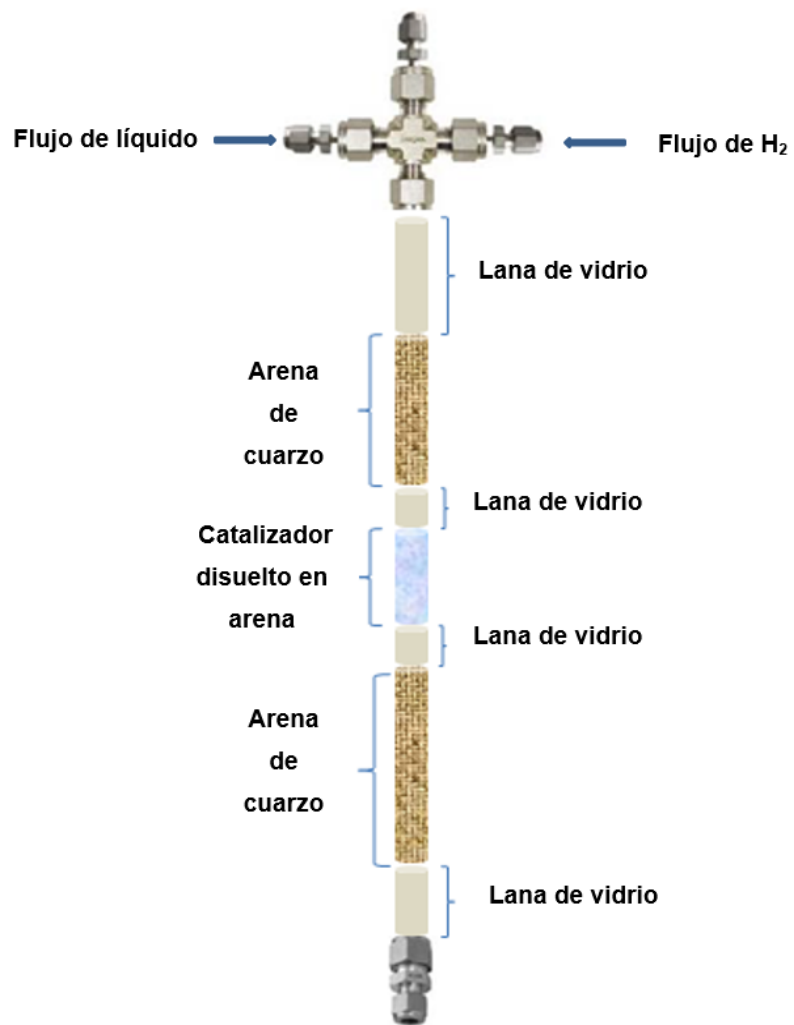
⁵⁴ ZHAO, Rui-yu, et al. Interaction between Ni promoter and Al₂O₃ support and its effect on the performance of NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst in hydrodesulphurization. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016. Vol. 44, p. 564-569

1. METODOLOGÍA

1.1 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

1.1.1 Sistema de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho empacado y flujo continuo como se muestra en la figura 2.

Figura 2. Llenado del reactor



El reactor tiene un diámetro de ½ pulgada y es totalmente fabricado en acero inoxidable, el cual permite trabajar a las condiciones de temperatura y presión utilizadas en la industria. Se rellena con fibra de vidrio, arena de cuarzo y el lecho catalítico, este último consta de 0,15 g de catalizador, diluidos en arena de cuarzo conformando un volumen de lecho de 2 cm³.

1.1.2 Ensayos catalíticos. El efecto de los compuestos nitrogenados en la reacción de HDS del DBT se evaluó teniendo en cuenta tres temperaturas diferentes (533, 553 y 573K) y la concentración de nitrogenados en tres clases de reacciones: (i) DBT en ausencia de nitrogenados, esto se hace para determinar los valores de referencia para los estudios que se realizarán con la presencia de las moléculas nitrogenadas. (ii) DBT en presencia de quinolina y (iii) DBT en presencia de indol. Las relaciones en moles de nitrógeno y azufre (N/S) se fijaron en 0,2.

En los ensayos catalíticos se empleó un catalizador comercial Procatalyse de NiMo/ γ -Al₂O₃, con 1,8 %p/p de Ni y 8 %p/p de Mo, tamizado para obtener un tamaño de partícula entre 0,3 y 0,6 mm. Para las pruebas catalíticas, se secaron 0,15 g de catalizador in situ bajo flujo de nitrógeno de 100 mL·min⁻¹, a presión atmosférica y temperatura de 393 K, durante 1 h. Posteriormente, el catalizador se sulfuró bajo un flujo de gas de 100 mL·min⁻¹, cuya composición es H₂S/H₂ (15/85 %v), a una temperatura de 673 K y presión atmosférica, durante 4 h.

Después de la sulfuración, las reacciones se llevaron a cabo a una presión de 50 bar, un flujo de carga líquida de 30 mL·h⁻¹ y la temperatura del reactor se redujo a la temperatura de reacción (533-573K). Se fijó una relación de H₂/carga líquida de 500 NL·L⁻¹ para todas las pruebas, estas condiciones fueron escogidas para producir un ambiente típico de HDT, el cual ha sido estudiado en trabajos anteriores

y se logró descartar la presencia de limitaciones difusionales^{55 56 57}. Las reacciones se llevaron a cabo hasta alcanzar el estado estable, en el cual se tomaron cinco muestras de los productos líquidos del reactor cada hora. El criterio para definir la obtención del estado estable fue obtener cambios en la conversión inferiores al 3% entre cada muestra.

Los reactivos utilizados fueron dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 98%), ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99,8%) como solvente, quinolina (Merck, 97%), indol (Sigma-Aldrich, 99%) y 2%p/p de hexadecano (Sigma-Aldrich, 98%) como estándar interno para los análisis de cromatografía. La tabla 1 muestra las composiciones de la carga líquida y las reacciones realizadas.

Tabla 1. Composición del DBT y nitrogenados en el alimento

Compuesto	Alimento* (%p/p)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
DBT	3,00	2,40	1,70	3,00	2,40	1,70	3,00	2,40	1,70
Quinolina	-	-	-	0,42	0,34	0,24	-	-	-
Indol	-	-	-	-	-	-	0,38	0,31	0,22

*Todas las reacciones se realizaron a tres temperaturas 533, 553 y 573 K

1.1.3 Identificación de productos líquidos de reacción. Los productos líquidos fueron analizados por cromatografía de gases (GC) y espectroscopia de masas GC (GC-MS). Los análisis de cromatografía de gases se llevaron a cabo con un cromatógrafo HP 6890 provisto de un detector de ionización de flama, un inyector automático y una columna capilar HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5µm). Además, en ambos casos, se empleó un flujo de 30 mL·min⁻¹ de helio analítico como gas de

⁵⁵ WIWEL, Peter, et al.

⁵⁶ BALDOVINO MEDRANO, V.G. et al. Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd–Pt/γ-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2009. Vol. 267, p. 129-139

⁵⁷ GIRALDO DUARTE, Sonia Azucena y CENTENO, Aristóbulo. Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos Colombianos, Primera etapa: Catalizadores para HDS y HID Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos Colombianos. Bucaramanga : UIS-CICAT, 2001

arrastre, un flujo de 40 mL·min⁻¹ de hidrógeno y un flujo de aire de 400 mL·min⁻¹. El método de cromatografía empleó una rampa de calentamiento de 5 K·min⁻¹ desde 363 K hasta 523 K. Finalmente, se realizó la cuantificación de los productos de reacción identificados haciendo uso de curvas de calibración para cada compuesto. El error experimental en el balance de masa se encontró por debajo de ± 8%.

1.1.4 Expresiones para la estimación de la actividad catalítica, el rendimiento y la selectividad. La actividad catalítica se expresa mediante los porcentajes de conversión (%X_i) y se calcularon mediante la ecuación 1, también se calcularon los porcentajes de los rendimientos (%Y_j) y selectividades (%S_j) de los productos mediante la ecuación 2 y 3, respectivamente.

$$\%X_i = \frac{n_i^{inicial} - n_i^{final}}{n_i^{inicial}} * 100 \quad (1)$$

donde, n_i representa las moles iniciales y finales respectivamente del reactivo.

$$\%Y_j = \frac{n_j}{n_i^{inicial}} * 100 \quad (2)$$

donde, n_j = moles del producto; $n_i^{inicial}$ = moles iniciales del reactivo.

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

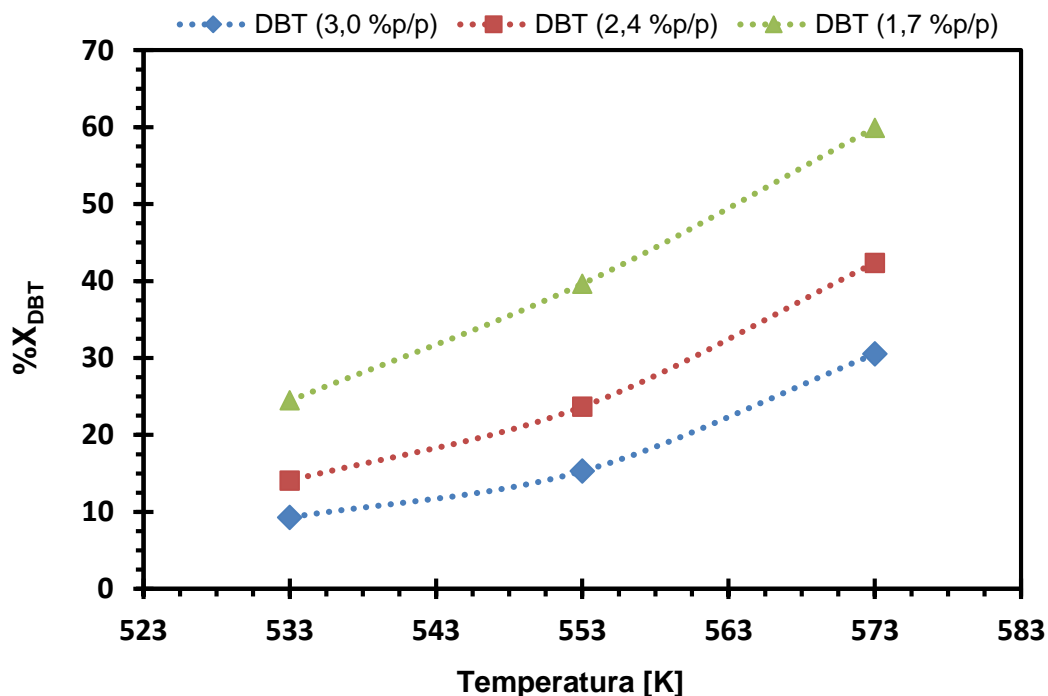
donde, n_j = moles del producto; $\sum n_j$ = suma de las moles de los productos.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

2.1 HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

Las reacciones de DBT en ausencia de nitrogenados se llevaron a cabo con el fin de obtener los valores de referencia de los estudios que se realizaron en presencia de las moléculas nitrogenadas (Quinolina e Indol). La figura 3 muestra el efecto de la temperatura de reacción y la concentración de dibenzotiofeno en el alimento, sobre la conversión del DBT ($\%X_{DBT}$).

Figura 3. Conversión de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a tres temperaturas y tres concentraciones de DBT



Se puede apreciar que la conversión de dibenzotiofeno aumenta a bajas concentraciones y altas temperaturas. En las tres concentraciones, se observa que

al elevar la temperatura la actividad catalítica fue mayor, esto es debido a la termodinámica exotérmica del proceso. A bajas temperaturas las reacciones disminuyen porque decrece la velocidad de desorción molecular, pero en la medida en que se aumenta la temperatura se incrementa la velocidad de la reacción⁵⁸. También se evidencia que conforme aumenta la concentración de DBT la conversión disminuye, esto puede deberse a que los sitios activos del catalizador se llenan rápidamente al entrar en contacto con mayor cantidad de DBT, estas moles no reaccionan porque los poros del catalizador se saturan causando una disminución de la conversión^{59 60}. Esto demuestra que la concentración del DBT y la temperatura tienen una influencia notoria en este tipo de reacciones. Este comportamiento se ha reportado en la literatura^{61 62 63 64}.

En la tabla 2 se presentan los rendimientos de los productos de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno, esta reacción ocurre en las vías de hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DDS), lo que estuvo de acuerdo con lo reportado en la literatura^{65 66 67 68}

⁵⁸ GARCÍA MARTÍNEZ, J. C. et al. Op. Cit.

⁵⁹ MOJICA BETANCOURT, J.C; CONTRERAS VALDEZ, Z. y GUEVARA LARA, A. Op. Cit.

⁶⁰ BECERRA VERGARA, Eduar Antonio y CORONADO DELGADO, Camilo Andres. Estudio de la inhibición por la presencia de aromáticos sobre la reacción de hidrodesulfuración de una carga simulada de diésel. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2011. p. 1-46.

⁶¹ BARBOSA, Aida; VEGA, Andrés y AMADOR, Eduardo. Op. Cit.

⁶² NAGAI, Masatoshi; SATO, Tohru y AIBA, Akira. Op. Cit.

⁶³ BALDOVINO MEDRANO, V.G. et al . Op. Cit.

⁶⁴ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. Journal of Catalysis, 2004. Vol. 221, p. 11-19

⁶⁵ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

⁶⁶ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. v

⁶⁷ BALDOVINO MEDRANO, V.G; GIRALDO DUARTE, Sonia y CENTENO, Aristóbulo. Op. Cit.

⁶⁸ MOJICA BETANCOURT, J.C; CONTRERAS VALDEZ, Z. y GUEVARA LARA, A. Op. Cit.

Tabla 2. Rendimiento de los productos de HDS del DBT en ausencia de compuestos nitrogenados

Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno				
DBT %p/p	Temperatura (K)	% Y- BF	% Y- CHB	% Y- THDBT
3,0	573	24,64	3,83	2,20
	553	12,78	1,53	2,33
	533	9,05	0,00	0,94
2,4	573	38,49	3,76	1,33
	553	21,37	1,82	1,56
	533	13,62	0,90	1,03
1,7	573	53,60	5,32	0,80
	553	39,68	1,92	0,95
	533	23,95	2,05	1,44

El principal producto fue bifenilo (BF) procedente de la desulfuración directa del dibenzotiofeno. La cantidad de bifenilo aumentó más del 100% en las tres concentraciones al cambiar la temperatura de 533 a 573 K. Asimismo se detectaron cantidades muy bajas de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB), intermedio y producto de la vía HID, respectivamente. Estos resultados indican que la ruta DDS es mucho más fácil que la ruta HID, ya que la cantidad de bifenilo es muy superior que la suma de tetrahidrodibenzotiofeno y ciclohexilbenceno producidos, lo que concuerda con lo reportado por Prins et al ⁶⁹

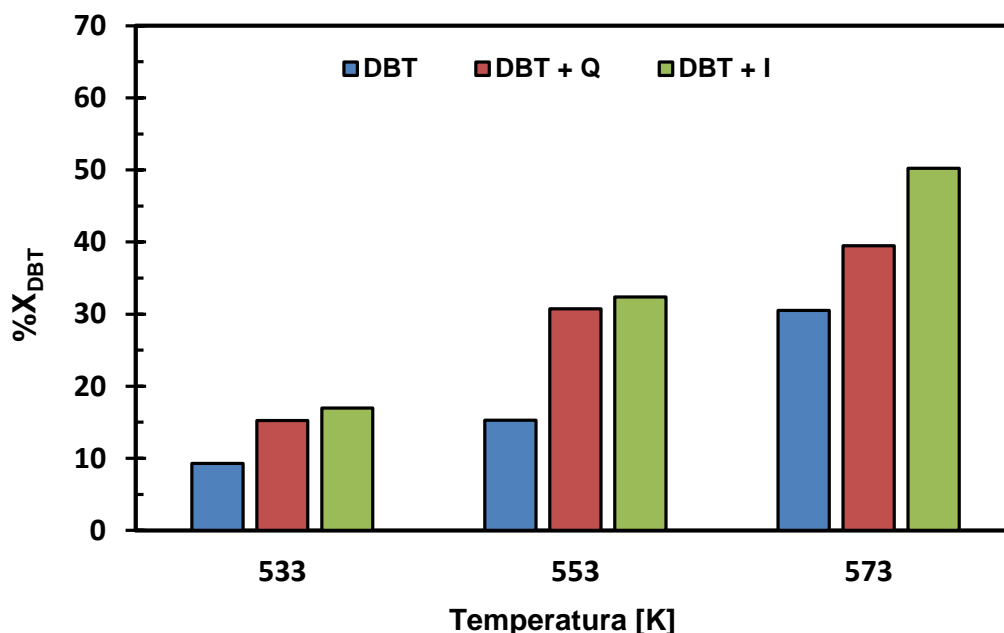
2.2 HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO EN PRESENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS.

En la figura 4 se presenta la conversión del DBT en las reacciones de hidrodesulfuración en presencia de los compuestos nitrogenados de quinolina (Q) e indol (I), en función de las temperaturas de reacción. En esta se observa un aumento

⁶⁹ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

en la conversión del DBT en presencia de cualquiera de los compuestos nitrogenados. Sin embargo, el indol comparado con la quinolina tiene un efecto mayor en ese aumento de la conversión del DBT, siendo más notorio a 573 K con un porcentaje de promoción del 65% respecto a la conversión solamente con el DBT como alimento en la reacción de HDS.

Figura 4. Conversión de la HDS a tres diferentes temperaturas de reacción (533, 553 y 573 K) a concentraciones de DBT= 3,0 %p/p, Q= 0,42 %p/p e I=0,38%p/p



Los porcentajes en peso de quinolina e indol se pueden observar en la tabla1, estos %p/p se establecieron de acuerdo a la relación en moles de nitrógeno y azufre (N/S) fijada 0,2. En la figura 5 se presentan los resultados de las conversiones de HDS de DBT en presencia de quinolina e indol al disminuir las concentraciones en el alimento de 3,0% al 2,4% de DBT. Se aprecia que la quinolina presenta una mayor promoción de la conversión del DBT que el indol a temperaturas de 553 y 573 K, Pero a la temperatura de 533 K los dos compuestos presentan una promoción de la

actividad de manera similar. En la figura 6 se muestra que la quinolina presenta una ligera inhibición en la conversión del DBT a todas las temperaturas, siendo más notoria a 573 K con un porcentaje de inhibición del 8%, mientras que las reacciones en presencia de indol existe una promoción del 17% a 533 K y una leve inhibición del 1 y 4% a las demás temperaturas, esto con un 1,7% de la concentración DBT en el alimento.

Figura 5. Conversión de la HDS a tres diferentes temperaturas de reacción (533, 553 y 573 K) a concentraciones de DBT= 2,4 %p/p, Q= 0,34 %p/p e I=0,31%p/p

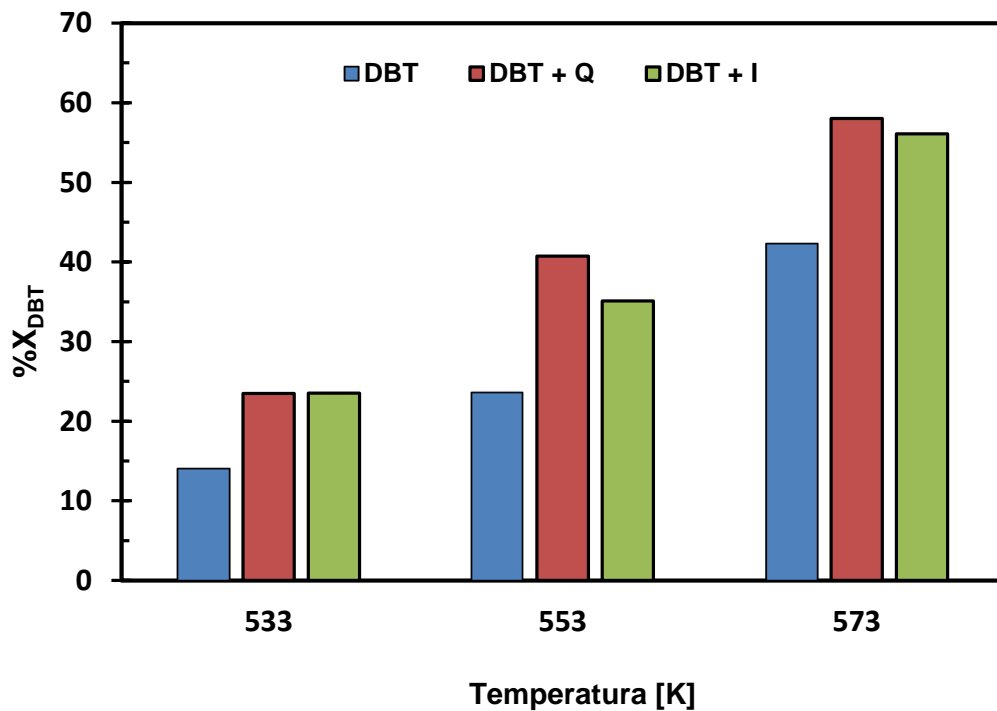
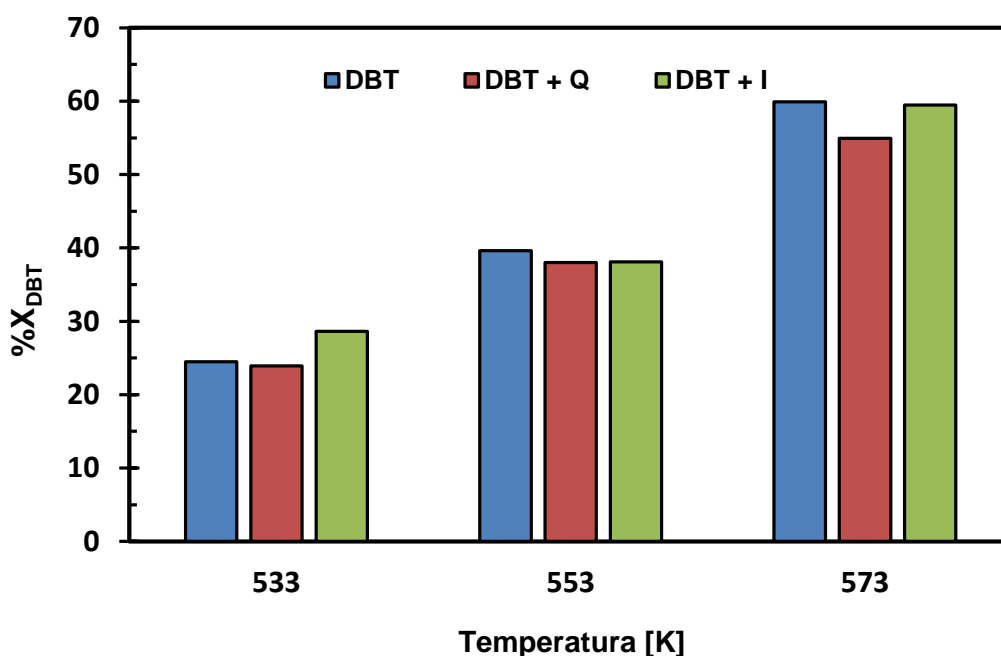


Figura 6. Conversión de la HDS a tres diferentes temperaturas de reacción (533, 553 y 573 K) a concentraciones de DBT= 1,7 %p/p, Q= 0,24 %p/p e I=0,22%p/p



En las Figuras 4, 5 y 6 se comparan los efectos de la quinolina y el indol sobre la HDS del dibenzotiofeno a diferentes temperaturas de reacción y concentración del alimento. Al aumentar la temperatura de las reacciones y la concentración de los compuestos nitrogenados en el alimento se incrementa la promoción de la conversión del DBT. Además, en estas figuras se evidencia que la quinolina y el indol presentan un comportamiento similar en la actividad de conversión del DBT.

La espectrometría de masas (ver Anexo A y B) reportaron que los productos principales de la HDN de la quinolina y el indol fueron: 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1,4-THQ) e indolina (IND) respectivamente, los cuales son productos de naturaleza básica. Con la producción de indolina se puede notar que de un reactivo no básico se produce un producto básico. Esto se debe a que el par de electrones que están unidos al átomo de hidrógeno quedan libres y no se involucran en la nube

electrónica del anillo, lo cual les confiere características de bases fuertes a los nitrogenados básicos⁷⁰. Este comportamiento es similar al encontrado por Nagai et al.⁷¹, y otros autores^{72 73 74 75}, donde reportaron que el efecto del indol y la quinolina sobre las reacciones de hidrodesulfuración eran comparables, debido a la transformación de especies no básicas en básicas como se comprobó en los resultados de la espectrometría de masa.

Los resultados obtenidos muestran que la conversión en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno es inhibida moderadamente a concentraciones bajas de quinolina e indol. Esta inhibición podría conducir a confirmar lo expuesto por Laredo *et al.*⁷⁶, que discute sobre la fuerte inhibición a concentraciones muy bajas de compuestos nitrogenados, por efectos de la adsorción competitiva generada por la similitud estructural (aromaticidad) entre el heterociclo de azufre y los compuestos de nitrógeno utilizados, sugieren que estos compuestos pueden interactuar con los sitios activos de la misma manera. Por consecuencia, existe una fuerte competencia entre las reacciones de hidrogenación de los anillos aromáticos del DBT y de los nitrogenados^{77 78 79 80 81 82}, produciendo una disminución de la conversión del DBT. Por tal razón la inhibición a bajas concentraciones se puede deber a que las moles de DBT no reaccionan, porque los sitios activos del catalizador se saturan con la

⁷⁰ PRINS, Roel. Op. Cit.

⁷¹ NAGAI, Masatoshi y MASUNAGA, Takashi. Op. Cit.

⁷² LAREDO, Georgina C. et al. Op. Cit.

⁷³ LAREDO, Georgina C; ALTAMIRANO, Efraín y DE LOS REYES, Antonio. Op. Cit.

⁷⁴ SATTERFIELD, La Vopa. poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitogen compounds. journal of catalysis, 1998. Vol. 110, p. 375-387

⁷⁵ ODEBUNMI, E. y OLLIS, D. Catalytic hydrodeoxygenation: III. Interactions between catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol and hydrodenitrogenation of indole. Journal of catalysis, 1983. Vol. 80, p. 76-89

⁷⁶ LAREDO, Georgina C. et al. Op. Cit.

⁷⁷ *Ibíd.*

⁷⁸ LAREDO, Georgina C; ALTAMIRANO, Efraín y DE LOS REYES, Antonio. Op. Cit.

⁷⁹ GARCÍA MARTÍNEZ, J. C. et al. Op. Cit.

⁸⁰ GARCÍA GUTIÉRREZ, José Luis, et al. Op. Cit.

⁸¹ NAGAI, Masatoshi. Op. Cit.

⁸² TAO, Xiujuan, et al. Op. Cit.

quinolina e indol y no dejan espacio para las moléculas de DBT, causando así la disminución de la conversión del dibenzotiofeno.

Las reacciones de DBT en ausencia de compuestos nitrogenados se llevaron a cabo con el fin de identificar los productos de la reacción de HDS por sí misma. Tal distribución de productos se representa esquemáticamente en la figura 1, donde el producto intermedio hexahidrobencotiofeno (HHDBT) no se detectó en las espectrometrías de masas de las reacciones (ver Anexo A y B). La tabla 3 muestra la selectividad para los productos principales de HDS del DBT en ausencia y presencia de quinolina e indol en función de la temperatura, debido a que la selectividad no se ve afectada significativamente por la variación de la concentración de los compuestos nitrogenados (ver Anexo C).

Se evidencia en la tabla 3 que el bifenilo es el producto principal de la HDS del DBT en ausencia y presencia de quinolina e indol. Cuando la temperatura de reacción en ausencia de nitrogenados aumentó de 533 a 573 K, la selectividad para el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) producto intermedio de la ruta HID disminuyó. Por el contrario el ciclohexilbenceno (CHB) aumentó al pasar de 4% a 10%, este aumento nos indica que a mayor temperatura la ruta HID en la HDS de DBT se ve levemente favorecida. Sin embargo, la selectividad del bifenilo es muy superior al CHB y THDBT en las tres temperaturas, lo que implica que la ruta de desulfuración directa (DDS) prima sobre la vía de hidrogenación (HID) en la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno. En particular, la selectividad del bifenilo aumentó hasta el 99% y 100% en presencia de indol y quinolina respectivamente. Mientras tanto, las selectividades de THDBT y CHB se ven fuertemente afectadas, esto indica que la presencia de quinolina e indol inhiben la ruta de hidrogenación del DBT.

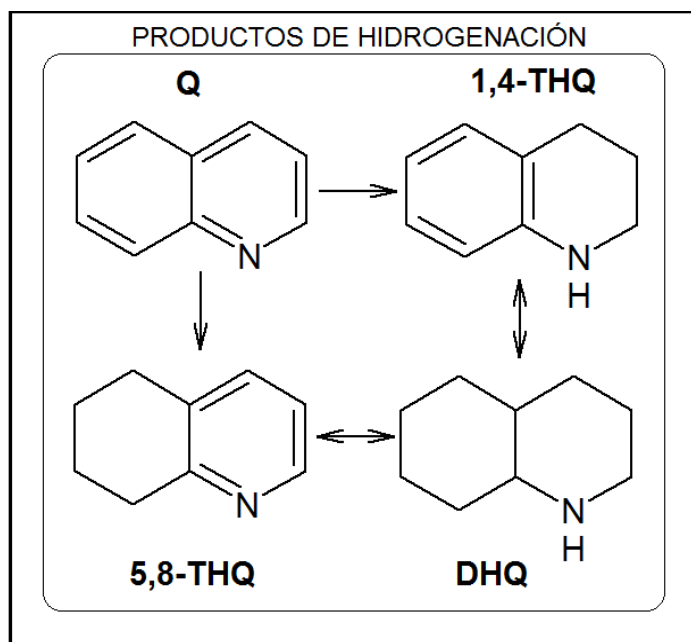
Tabla 3. Selectividades de los productos principales formados en las reacciones de HDS e hidrogenación de la quinolina e indol

533 K					
HDS	% S- BF	% S- CHB	% S- THDBT	% S- 1,4 THQ	% S- IND
DBT	89	4	7	0	0
DBT + Q	100	0	0	98	0
DBT + I	100	0	0	0	99
553 K					
DBT	85	8	7	0	0
DBT + Q	100	0	0	98	0
DBT + I	99	0	1	0	99
573 K					
DBT	86	10	4	0	0
DBT + Q	100	0	0	98	0
DBT + I	97	2	1	0	99

En la figura 7, se muestra el esquema de las reacciones de hidrogenación de la quinolina. La quinolina sigue dos rutas de hidrogenación: Por una vía se hidrogena para producir 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1,4-THQ), el cual fue el producto principal de estas reacciones, presentando selectividades del 98% (ver t). Por la otra vía de hidrogenación, se produce 5,6,7,8-tetrahydroquinolina (5,8-THQ), en las dos vías se pueden seguir hidrogenando y convertirse en decahydroquinolina (DHQ). Los productos DHQ y 5,8-THQ se formaron en cantidades muy mínimas con selectividades del 1% (ver Anexo D.), lo que concuerda con otras investigaciones realizadas⁸³. Los productos de desnitrógenación de la quinolina no se observaron en esta investigación, como se evidencia en los resultados de espectrometría de masas (ver Anexo A).

⁸³ LAREDO, Georgina C. et al. Op. Cit.

Figura 7. Esquema de reacción de la hidrogenación de la quinolina



Fuente: GARCÍA MARTÍNEZ, J. C. et al. Efecto cinético de la inhibición de la quinolina sobre la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno con un catalizador NiMoP/Al₂O₃. XXII CICAT - Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010. pp. 1-8

La quinolina presentó conversiones del 100% en la mayoría de las reacciones (ver Anexo E), esto implica que la quinolina podría ser fácilmente hidrogenada pero difícil de ser desnitrogenada⁸⁴, por lo que tiene la tendencia a inhibir completamente la ruta de hidrogenación (HID) del DBT para todas las concentraciones y temperaturas, dado que no se produce tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB) compuestos de la ruta HID. Por el contrario, en la tabla 3 se observa el aumento del bifenilo, siendo este el producto principal de las reacciones de HDS del dibenzotiofeno en este trabajo, concluyéndose así que los compuestos nitrogenados promueven la ruta de DDS. Estos efectos de la quinolina sobre las

⁸⁴ TAO, Xiujuan, et al. Op. Cit.

reacciones de HDS han sido reportados en la literatura ^{85 86 87 88}, explicados en gran medida por la adsorción competitiva sobre los sitios ácidos del catalizador, inhibiendo principalmente la ruta HID. De manera similar Kwak *et al.* ⁸⁹, estudiaron el efecto de la quinolina en el rendimiento de las reacciones de hidrodesulfuración del DBT, y encontraron que suprime el paso en la vía de hidrogenación. Quintero *et al.* ⁹⁰, también reportaron que la vía de desulfuración directa predominó ya que obtuvo como único producto de la hidrodesulfuración el bifenilo.

En la figura 8, se muestra el esquema de las reacciones observadas en la hidrogenación del indol. En la tabla 3 se observa que el indol se hidrogena principalmente a indolina, observándose una alta selectividad (99%) hacia indolina (IND) que es el producto principal de la reacción de hidrogenación del indol. El o-etilnilina (OEA) se produce muy poco y presenta una selectividad del 1% (ver Anexo D). Estos resultados también han sido reportados por Laredo *et al.* ^{91 92}, donde indicó que estos productos son básicos. Los productos de desnitrogenación del indol no se observaron en esta investigación (ver Anexo B).

⁸⁵ LAREDO, Georgina C. *et al.* Op. Cit.

⁸⁶ LAREDO, Georgina C; ALTAMIRANO, Efraín y DE LOS REYES, Antonio. Op. Cit.

⁸⁷ KWAK, Chan, *et al.* Op. Cit.

⁸⁸ FARAG, Hamdy; KISHIDA, Masahiro y AL-MEGREN, Hamid. Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2014. Vol. 469, p. 173-182

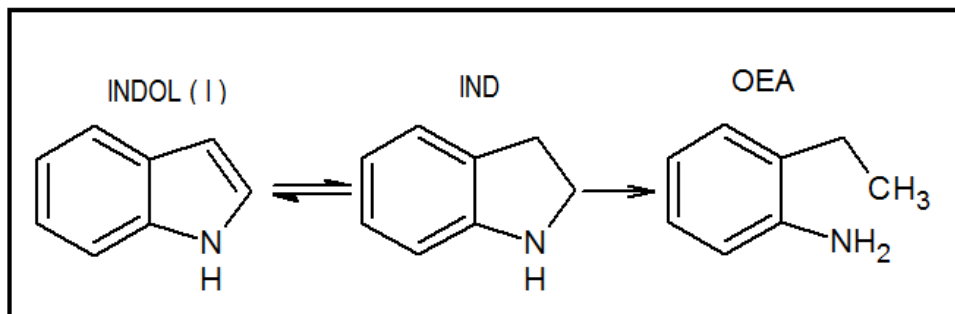
⁸⁹ KWAK, Chan, *et al.* Op. Cit.

⁹⁰ QUINTERO, Mahiceth, *et al.* Op. Cit.

⁹¹ LAREDO, Georgina C. *et al.* Op. Cit.

⁹² LAREDO, Georgina C; ALTAMIRANO, Efraín y DE LOS REYES, Antonio. Op. Cit.

Figura 8. Esquema de reacción de la hidrogenación del indol



Fuente: LAREDO, Georgina C; ALTAMIRANO, Efraín y DE LOS REYES, Antonio. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2. *Applied Catalysis A: General*, 2003. Vol. 243, p. 207-214

El indol presenta conversiones del 32% aproximadamente en todas las reacciones (ver Anexo E). En la tabla 3, se evidencia que en las reacciones de HDS del DBT, el nitrogenado no básico (indol) inhibe completamente la producción de ciclohexilbenceno (CHB) en todas las temperaturas y disminuye la producción de tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) obteniéndose selectividades del 1%. Estos resultados indican que el indol inhibe la ruta de hidrogenación (HID) y promueven la vía de desulfuración directa (DDS) del DBT, lo cual concuerda con la literatura⁹³.

Las reacciones de hidrodesulfuración procedieron preferentemente por la ruta DDS, debido a que en la HDS del DBT se presentó como producto principal el BF (ver tabla 3). La quinolina e indol, ocasionan que la HDN compita por los sitios activos HID del catalizador, debido a que el CHB y THDBT se suprimen. Betancourt et al.⁹⁴, Prins et al.⁹⁵, entre otros autores^{96 97}, sugieren que el comportamiento inhibitorio de la vía HID del catalizador es debido a una fuerte adsorción inicial del compuesto

⁹³ LAREDO, Georgina C. et al. Op. Cit.

⁹⁴ MOJICA BETANCOURT, J.C; CONTRERAS VALDEZ, Z. y GUEVARA LARA, A. Op. Cit.

⁹⁵ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

⁹⁶ LAREDO, Georgina C. et al. Op. Cit.

⁹⁷ GARCÍA MARTÍNEZ, J. C. et al. Op. Cit.

de nitrógeno en los sitios activos HID y una lenta desorción de los productos generados de la reacción de HDN.

Pocas investigaciones han reportado un efecto promotor de las moléculas de nitrógeno sobre la conversión en la HDS de DBT ⁹⁸ ⁹⁹. Los resultados obtenidos en este trabajo, evidencian que en las reacciones de HDS de DBT se mantuvo la misma tendencia en los dos compuestos nitrogenados sin importar que fuese básico o no básico (quinolina e indol), observándose una mayor promoción de la conversión del dibenzotiofeno con el aumento de la temperatura por la vía de la DDS. Además, este comportamiento también se pudo observar al aumentar la concentración de los nitrogenados en el alimento. Estos resultados nos permite inferir una hipótesis donde suponemos que existe una relación directa entre la concentración de los compuestos nitrogenados y la modificación de la superficie del catalizador, creando una mayor cantidad de sitios DDS y por ende aumentando la conversión del DBT, pero no se sabe a ciencia cierta cuál es la causa del efecto promotor de la quinolina e indol en la conversión del dibenzotiofeno y en la literatura aún no ha sido reportado una teoría justificada de este fenómeno, por lo que el tema sigue siendo objeto de debate y requiere más estudios en profundidad para confirmar tal hipótesis.

Prins et al. ¹⁰⁰, proponen una hipótesis sobre la mejora de la vía DDS en la HDS de DBT. Ellos sugieren que el aumento de la producción de bifenilo puede explicarse por la transformación de los sitios HID a sitios DDS, esta transformación ocurre debido a que un átomo de azufre que se encuentra unido a un átomo de níquel y uno de molibdeno puede eliminarse fácilmente creando una vacante, está vacante puede ser suficiente para llevarse a cabo la DDS del DBT. Sin embargo, cuando las moléculas de dibenzotiofeno siguen la ruta de hidrogenación necesitan más vacantes. Cuando los compuestos nitrogenados se adsorben en un sitio HID, que

⁹⁸ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

⁹⁹ NAGAI, Masatoshi. Op. Cit.

¹⁰⁰ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Op. Cit.

consta de varios átomos de metal libres de S dejan libre el átomo metálico vecino. Este átomo no está disponible para la hidrogenación del DBT, porque la hidrogenación necesita al menos dos sitios libres, pero está disponible para la adsorción por medio de la vía DDS¹⁰¹.

Se puede dar una explicación similar en términos de sitios activos de borde y de esquina. Donde se supone que los centros de borde son responsables de la ruta de DDS o de la adsorción perpendicular del reactivo, mientras que los sitios de esquina situados entre dos bordes tienen más espacio para la adsorción y pueden coordinar la molécula en un modo plano y realizar la ruta HID. Cuando el nitrogenado se adsorbe en un sitio HID, deja espacio disponible para el DDS. Esta hipótesis fue plantada por Kwak et al¹⁰² y Zhao et al¹⁰³.

Por su parte algunos autores ¹⁰⁴ ¹⁰⁵, hallaron que las moléculas que contienen N tienen una influencia negativa en ambas vías de HDS del DBT, donde inhibieron la vía DDS y casi bloquearon la vía HID completamente. En particular Nagai et al. ¹⁰⁶, han reportado el aumento en un producto, inducidos por la inhibición de otro producto, donde la producción de bifenilo no es el resultado de un efecto promotor de las moléculas que contienen N en la HDS del DBT, sino el resultado de un aumento debido a la saturación de la vía HID. Como resultado, la selectividad final de bifenilo puede ser 100% en lugar de 90%, sin embargo, en estas reacciones ocurre un efecto de inhibición en la conversión del dibenzotiofeno. Caso contrario ocurre en esta investigación donde el aumento de bifenilo si es el resultado de una promoción al igual que la conversión del DBT, donde la producción de BF en

¹⁰¹ Ibid.

¹⁰² KWAK, Chan, et al.

¹⁰³ ZHAO, Rui-yu, et al.

¹⁰⁴ KWAK, Chan, et al.

¹⁰⁵ EGOVORA, Marina y PRINS, Roel.

¹⁰⁶ NAGAI, Masatoshi y KABE, Toshiaki. Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: Effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis*, 1983. Vol. 81, p. 440-449

presencia de la quinolina e indol alcanza un porcentaje de aumento en muchos casos mayores al 60%.

3. CONCLUSIONES

Un análisis del efecto de la temperatura y la concentración de dibenzotiofeno en ausencia de nitrogenados, evidenció que a bajas concentraciones de DBT y altas temperaturas favorecen la conversión del DBT durante la reacción de HDS.

Se encontró que la quinolina e indol tienen un efecto favorable sobre la desulfuración directa del DBT, donde la producción de bifenilo alcanza un porcentaje de aumento en muchos casos mayores al 60%, sin embargo la ruta de hidrogenación de la reacción de la HDS del DBT se inhibe y en la mayoría de los casos la inhibición es completa.

Se pudo comprobar que las reacciones que se realizaron en presencia de quinolina e indol a altas concentraciones de estos compuestos presentan una promoción en la conversión del dibenzotiofeno por la vía DDS, mostrando que el efecto del compuesto básico es similar a la del compuesto no básico.

4. RECOMENDACIONES

Se propone realizar un estudio a concentraciones de DBT entre 1,7 y 2,4 %p/p, para determinar el punto de equilibrio entre la promoción y la inhibición en la conversión del dibenzotiofeno. Además, realizar unas pruebas de XPS del catalizador antes y después de usarlo, de esta manera poder vislumbrar si hay una promoción de sitios DDS o cambio en la configuración electrónica de la superficie del catalizador.

Finalmente, se propone hacer estudios con otros catalizadores para comparar si el comportamiento evidenciado en este trabajo para las rutas HID y DDS de la HDS del DBT es el mismo. Así mismo, para tener una mejor comprensión a la hora de sustentar la hipótesis de que los compuestos nitrogenados modifican la superficie electrónica de los catalizadores.

BIBLIOGRAFÍA

AHMED, Khaja, et al. Simultaneous hydrodesulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene over CoMo/Al₂O₃ catalysts with different [Co/(Co + Mo)] ratios. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2011. Vol. 103, p. 113-123.

ALVEZ, G. et al. Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte. Boletín de la sociedad chilena de química, 2001. Vol. 46, p. 363-372.

BALDOVINO MEDRANO, V.G. et al. Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd–Pt/γ-Al₂O₃ catalysts. Journal of Catalysis, 2009. Vol. 267, p. 129-139.

BALDOVINO MEDRANO, V.G; GIRALDO DUARTE, Sonia y CENTENO, Aristóbulo. Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009. Vol. 301, p. 127-133.

BARBOSA, Aida; VEGA, Andrés y AMADOR, Eduardo. Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. Avances en ciencias e ingeniería, 2014. Vol. 5, p. 37-60.

BECERRA VERGARA, Eduar Antonio y CORONADO DELGADO, Camilo Andres. Estudio de la inhibición por la presencia de aromáticos sobre la reacción de hidrodesulfuración de una carga simulada de diésel. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2011. p. 1-46.

COLOMBIA, CONGRESO DE LA REPUBLICA DE COLOMBIA. Ley 1205 de 2008. [En línea]. (Recuperado el 30 Octubre 2017). Disponible en <http://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=31441>.

EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2004. Vol. 225, p. 417-427.

EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Mutual influence of the HDS of dibenzothiophene and HDN of 2-methylpyridine. *Journal of Catalysis*, 2004. Vol. 221, p. 11-19.

EGOVORA, Marina y PRINS, Roel. Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/ γ -Al₂O₃. *Catalysis Letters*, 2004. Vol. 92, p. 87-91.

FARAG, Hamdy; KISHIDA, Masahiro y AL-MEGREN, Hamid. Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2014. Vol. 469, p. 173-182.

GARCÍA GUTIÉRREZ, José Luis, et al. Effect of nitrogen compounds in the hydrodesulfurization of straight-run gas oil using a CoMoP/g-Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 2014. Vol. 138, p. 98-103.

GARCÍA MARTÍNEZ, J. C. et al. Efecto cinético de la inhibición de la quinolina sobre la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno con un catalizador NiMoP/Al₂O₃. XXII CICAT - Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010. pp. 1-8.

GIRALDO DUARTE, Sonia Azucena y CENTENO, Aristóbulo. Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos Colombianos, Primera etapa: Catalizadores para HDS y HID Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos Colombianos. Bucaramanga : UIS-CICAT, 2001.

GUPTA, Rajesh y GERA, Poonam. Process for the Upgradation of Petroleum Residue: Review. International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science, 2015. Vol. 03, p. 643-656.

KWAK, Chan, et al. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene, and 4,6-dimethyldibenzothiophene. Applied Catalysis B: Environmental, 2001. Vol. 35, p. 59-68.

LAREDO, Georgina C. et al. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. Applied Catalysis A: General, 2001. Vol. 207, p. 103-112.

LAREDO, Georgina C; ALTAMIRANO, Efraín y DE LOS REYES, Antonio. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2. Applied Catalysis A: General, 2003. Vol. 243, p. 207-214.

LIU, Zhengliang, et al. Effects of Nitrogen and Aromatics on Hydrodesulfurization of Light cycle Oil Predicted by a System Dynamics Model. Energy & Fuels, 2008. Vol. 22, p. 860–866.

MENOUFY, M.F. et al. A Comparative study on hydrocracking and hydrovisbreaking combination for heavy vacuum residue conversion. Fuel, 2014. Vol. 119, p. 106-110.

MOJICA BETANCOURT, J.C; CONTRERAS VALDEZ, Z. y GUEVARA LARA, A. Efectos del solvente y de inhibición de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. *Revista mexicana de ingeniería química*, 2012. Vol. 11, p. 447-453.

MOREL, F. et al. Processes and Catalysts for Hydrocracking of Heavy Oil and Residues. *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, 1997. Vol. 106, p. 1-16.

NAGAI, Masatoshi y KABE, Toshiaki. Selectivity of molybdenum catalyst in hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrodeoxygenation: Effect of additives on dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Journal of Catalysis*, 1983. Vol. 81, p. 440-449.

NAGAI, Masatoshi y MASUNAGA, Takashi. Hydrodenitrogenation of a mixture of basic and non-basic polynuclear aromatic nitrogen compounds. *Fuel*, 1988. Vol. 67, p. 771-774.

NAGAI, Masatoshi. The Promoting Effect of Acridine on Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over NiMo and CoMo Catalysts. *Journal of The Japan Petroleum Institute*, 1995. Vol. 38, p. 52-56.

NAGAI, Masatoshi; SATO, Tohru y AIBA, Akira. Poisoning Effect of Nitrogen Compounds on Dibenzothiophene Hydrodesulfurization on Sulfided NiMo/Al₂O₃ Catalysts and Relation to Gas-Phase Basicity. *Journal of Catalysis*, 1986. Vol. 97, p. 52-58.

ODEBUNMI, E. y OLLIS, D. Catalytic hydrodeoxygenation: III. Interactions between catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol and hydrodenitrogenation of indole. *Journal of catalysis*, 1983. Vol. 80, p. 76-89.

PRINS, Roel. Catalytic Hydrodenitrogenation. *Advances in Catalysis*, 2001. Vol. 46, p. 399-464.

QUINTERO, Mahiceth, et al. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre catalizadores mono y bimetálicos (Mo; MoNi) soportados sobre mesoporoso MCM-41. *Avances en Química*, 2015. Vol. 10, p. 21-32.

SAHU, Ramakanta, et al. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015. Vol. 27, p. 12-24.

STANISLAUS, Antony; ABDULAZEEM, Marafi y RANA, Mohan. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 2010. Vol. 153, p. 1-68.

SATTERFIELD, La Vopa. poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. *Journal of Catalysis*, 1998. Vol. 110, p. 375-387.

TAO, Xiujuan, et al. Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 2017. Vol. 188, p. 401-407.

WANG, Huamin y PRINS, Roel. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo/γ-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 2008. Vol. 258, p. 153-164.

WANG, Huamin y PRINS, Roel. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/c-Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, 2009. Vol. 264, p. 31-43.

WIWEL, Peter, et al. Characterization and Identification of the most Refractory Nitrogen Compounds in Hydroprocessed Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010. Vol. 49, p. 3184–3193.

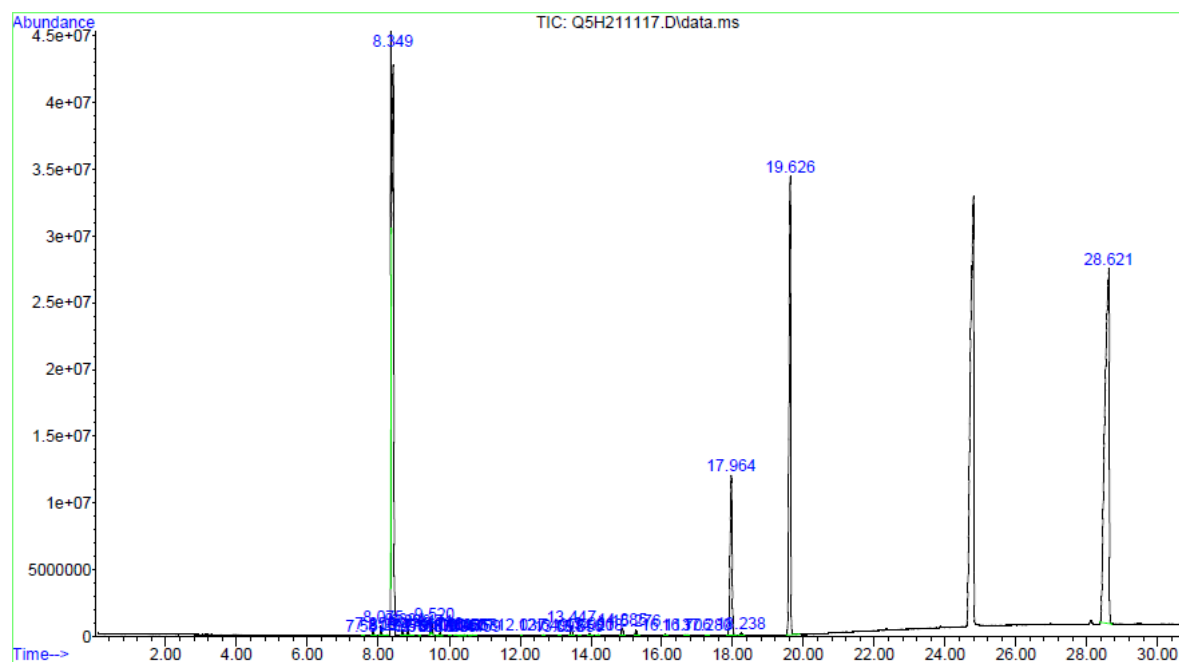
ZHAO, Rui-yu, et al. Interaction between Ni promoter and Al₂O₃ support and its effect on the performance of NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst in hydrodesulphurization. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016. Vol. 44, p. 564-569.

ANEXOS

Anexo A. Cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida de la reacción de HDS de DBT en presencia de quinolina.

La figura 9 muestra un cromatograma representativo de las reacciones HDS de DBT en presencia de quinolina. Los resultados del análisis permitieron la identificación de los reactivos y productos presentes en esta reacción. Se puede apreciar que los tiempos de retención de 8.35 min pertenece al ciclohexano (solvente), el 13.96 min al decahidroquinolina, el 16.71 min al 5,6,7,8-tetrahidroquinolina, el 17.96 min pertenece a 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 19.63 min al bifenilo y el 28.62 min al dibenzotiofeno (reactivo). Estos tiempos de retención son los productos de la reacción, los demás son impurezas.

Figura 9. Cromatograma detallado de los productos de la reacción HDS de DBT en presencia de quinolina.



- Tiempo de retención 8.35 min, ciclohexano (solvente).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\Q5H211117.D

Sample :

Peak Number: 5 at 8.349 min Area: 25463434 Area % 5.97

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1	2625	000763-29-1	93
2	393920	000110-82-7	81
3	2704	000110-82-7	81

- Tiempo de retención 13.96 min, decahidroquinolina (producto)

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\Q5H211117.D

Sample :

Peak Number: 27 at 13.961 min Area: 393886 Area % 0.09

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1	25401	000767-92-0	74
2	25400	002051-28-7	64
3	396106	014611-51-9	53

- Tiempo de retención 16.71 min, 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (producto).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\Q5H211117.D

Sample :

Peak Number: 32 at 16.706 min Area: 304518 Area % 0.07

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1	373501	104188-16-1	62
2	31554	000524-03-8	52
3	393117	037009-20-4	52

- Tiempo de retención 17.96 min, 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (producto).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\Q5H211117.D

Sample :

Peak Number: 34 at 17.964 min Area: 46490035 Area % 10.91

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 QUINOLINE, 1,2,3,4-TETRAHYDRO-; ...	21019	000635-46-1	97
2 QUINOLINE, 1,2,3,4-TETRAHYDRO-; ...	21020	000635-46-1	96
3 QUINOLINE, 5,6,7,8-TETRAHYDRO-; ...	384796	010500-57-9	94

- Tiempo de retención 19.63 min, bifenilo (producto).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\Q5H211117.D

Sample :

Peak Number: 36 at 19.626 min Area: 112617204 Area % 26.42

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 1,1'-BIPHENYL; PHENYLBENZENE; 1,...	39097	000092-52-4	81
2 NAPHTHALENE, 2-ETHENYL-; 2-VINYL...	39076	000827-54-3	76
3 1,1'-BIPHENYL; PHENYLBENZENE; 1,...	39098	000092-52-4	70

- Tiempo de retención 28.62 min, dibenzotiofeno (reactivo).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\Q5H211117.D

Sample :

Peak Number: 37 at 28.621 min Area: 228056245 Area % 53.51

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 DIBENZOTHIOPHENE; (1,1'-BIPHENYL...	67743	000132-65-0	93
2 DIBENZOTHIOPHENE; (1,1'-BIPHENYL...	67748	000132-65-0	93
3 DIBENZOTHIOPHENE; (1,1'-BIPHENYL...	67747	000132-65-0	91

Anexo B. Cromatograma obtenido del análisis de muestra líquida de la reacción de HDS de DBT en presencia de indol.

La figura 10 muestra un cromatograma representativo de las reacciones HDS de DBT en presencia del nitrogenado no básico (indol). Los resultados del análisis permitieron la identificación de los reactivos y productos presentes en esta reacción. Se puede apreciar que los tiempos de retención de 8.35 min pertenece al ciclohexano (solvente), el 12.99 min a la o-etilanilina, el 14.29 a la indolina, 16.14 min al indol (reactivo), 19.64 min al bifenilo, 24.92 min al hexadecano (estándar interno) y el 28.63 min al dibenzotiofeno (reactivo). Estos tiempos de retención son los productos y reactivos de la reacción, los demás son impurezas.

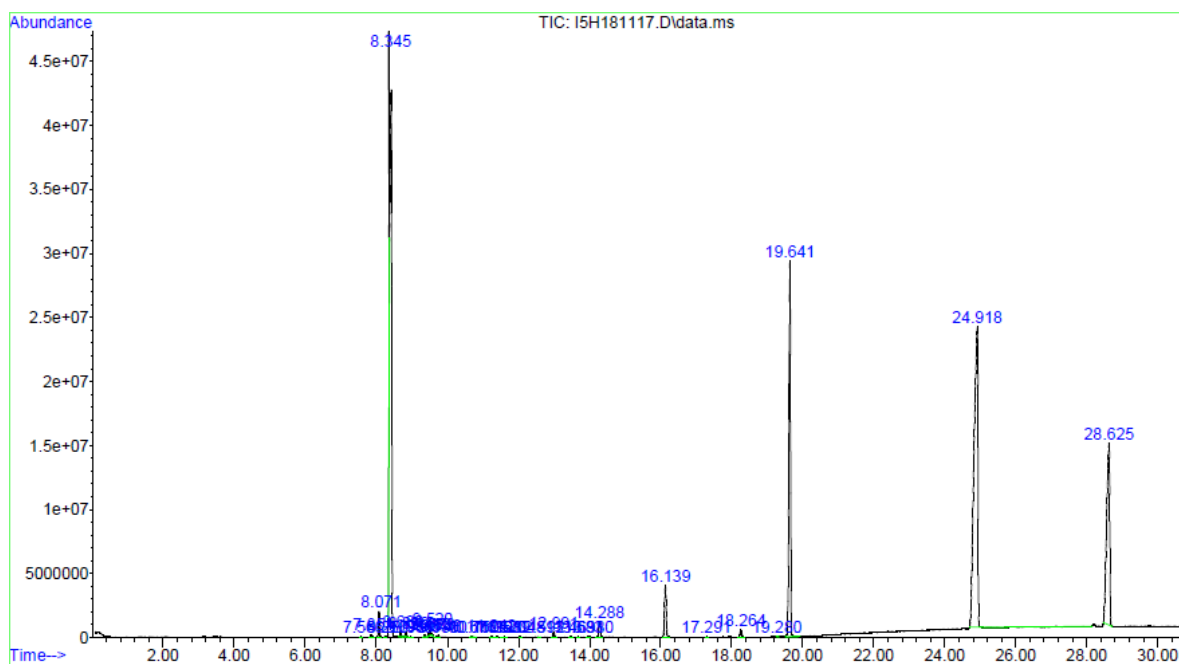


Figura 10. Cromatograma detallado de los productos de la reacción HDS de DBT en presencia de indol.

- Tiempo de retención 8.35 min, ciclohexano (solvente).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\I5H181117.D

Sample :

Peak Number: 5 at 8.345 min Area: 28083564 Area % 6.88

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 1-PENTENE, 2-METHYL-; 2-METHYLPE...	2625	000763-29-1	90
2 CYCLOHEXANE; AI3-08222; BENZENE,...	340608	000110-82-7	90
3 CYCLOHEXANE; AI3-08222; BENZENE,...	2704	000110-82-7	90

- Tiempo de retención 12.99 min, o-etilanilina (producto).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\I5H181117.D

Sample :

Peak Number: 24 at 12.991 min Area: 1037652 Area % 0.25

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 BENZENAMINE, 2-ETHYL-; 2-ETHYLAN...	14128	000578-54-1	95
2 BENZENAMINE, 2-ETHYL-; 2-ETHYLAN...	14129	000578-54-1	91
3 BENZENAMINE, 4-ETHYL-; 4-ETHYLAN...	14131	000589-16-2	91

- Tiempo de retención 14.29 min, indolina (producto).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\I5H181117.D

Sample :

Peak Number: 28 at 14.288 min Area: 3366220 Area % 0.83

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 1H-INDOLE, 2,3-DIHYDRO-; 2,3-DIH...	13493	000496-15-1	87
2 1H-INDOLE, 2,3-DIHYDRO-; 2,3-DIH...	13494	000496-15-1	87
3 1H-INDOLE, 2,3-DIHYDRO-; 2,3-DIH...	13491	000496-15-1	87

- Tiempo de retención 16.14 min, indol (reactivo).

```
Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\I5H181117.D
Sample   :

Peak Number: 29   at   16.139 min Area: 13518930 Area % 3.31

The 3 best hits from each library.          Ref\#    CAS\#    Qual
-----
D:\DATABASE\W8.1
1 1H-INDOLE; INDOLE; 1-AZAINdene; ...      12756 000120-72-9  97
2 1H-INDOLE; INDOLE; 1-AZAINdene; ...      12758 000120-72-9  91
3 1H-INDOLE; INDOLE; 1-AZAINdene; ...      12762 000120-72-9  91
```

- Tiempo de retención 19.64 min, bifenilo (producto).

```
Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\I5H181117.D
Sample   :

Peak Number: 33   at   19.641 min Area: 92521241 Area % 22.68

The 3 best hits from each library.          Ref\#    CAS\#    Qual
-----
D:\DATABASE\W8.1
1 1,1'-BIPHENYL; PHENYLBENZENE; 1,...      39092 000092-52-4  94
2 1,1'-BIPHENYL; PHENYLBENZENE; 1,...      39098 000092-52-4  93
3 1,1'-BIPHENYL; PHENYLBENZENE; 1,...      39097 000092-52-4  93
```

- Tiempo de retención 24.92 min, hexadecano (estándar interno).

```
Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\I5H181117.D
Sample   :

Peak Number: 34   at   24.918 min Area: 171712897 Area % 42.09

The 3 best hits from each library.          Ref\#    CAS\#    Qual
-----
D:\DATABASE\W8.1
1 HEXADECANE; HEXADECAN                     376677 000000-00-0  98
2 HEXADECANE; AI3-06522; BRN 17365...      114828 000544-76-3  96
3 HEXADECANE; AI3-06522; BRN 17365...      114819 000544-76-3  96
```

- Tiempo de retención 28.63 min, dibenzotiofeno (reactivo).

Data File: C:\msdchem\CORRIDAS\2017\CICAT\KFGOMEZ\I5H181117.D

Sample :

Peak Number: 35 at 28.625 min Area: 86361064 Area % 21.17

The 3 best hits from each library.

	Ref\#	CAS\#	Qual

D:\DATABASE\W8.1			
1 DIBENZOTHIOPHENE; (1,1'-BIPHENYL...	67743	000132-65-0	97
2 DIBENZO[B,D]THIOPHENE; DIPHENYLE...	359095	000132-65-0	97
3 DIBENZOTHIOPHENE; (1,1'-BIPHENYL...	67742	000132-65-0	96

Anexo C. Selectividades de los productos de la HDS del DBT en presencia de quinolina e indol.

Tabla 4. Selectividades de los productos de la HDS del DBT formados al variar la concentración del alimento y la temperatura de reacción en presencia de la quinolina

Hidrodesulfuración DBT + Q				
%p/p DBT	Temperatura (K)	% S- BF	% S- CHB	% S-THDBT
3,0	573	100	0	0
	553	100	0	0
	533	100	0	0
2,4	573	100	0	0
	553	100	0	0
	533	100	0	0
1,7	573	100	0	0
	553	100	0	0
	533	100	0	0

Tabla 5. Selectividades de los productos de la HDS del DBT formados al variar la concentración del alimento y la temperatura de reacción en presencia del indol

Hidrodesulfuración DBT + I				
%p/p DBT	Temperatura (K)	% S- BF	% S- CHB	% S-THDBT
3,0	573	97	2	1
	553	99	0	1
	533	100	0	0
2,4	573	97	2	1
	553	99	0	1
	533	100	0	0
1,7	573	97	2	1
	553	100	0	0
	533	100	0	0

Anexo D. Selectividades de los productos de las reacciones de hidrogenación de la quinolina e indol.

Tabla 6. Selectividades de los productos formados de la hidrogenación de la quinolina

%p/p DBT	Temperatura (K)	%S- 1,4 THQ	%S- 5,8 THQ	%S- DQH
3,0	573	98	1	1
	553	98	1	1
	533	98	1	1
2,4	573	98	1	1
	553	98	1	1
	533	98	1	1
1,7	573	98	1	1
	553	98	1	1
	533	98	1	1

Tabla 7. Selectividades de los productos formados de la hidrogenación del indol

%p/p DBT	Temperatura (K)	%S- IND	%S- OEA
3,0	573	99	1
	553	99	1
	533	99	1
2,4	573	99	1
	553	99	1
	533	99	1
1,7	573	99	1
	553	99	1
	533	99	1

Anexo E. Conversiones de la quinolina e indol en la HDS del DBT

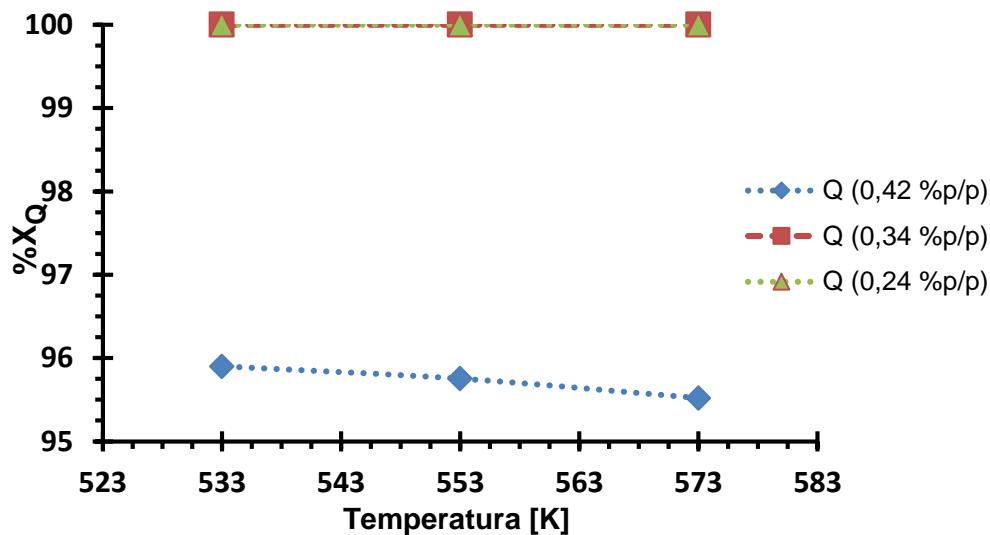


Figura 11. Conversión de la hidrogenación de la quinolina a tres temperaturas y tres concentraciones de Q

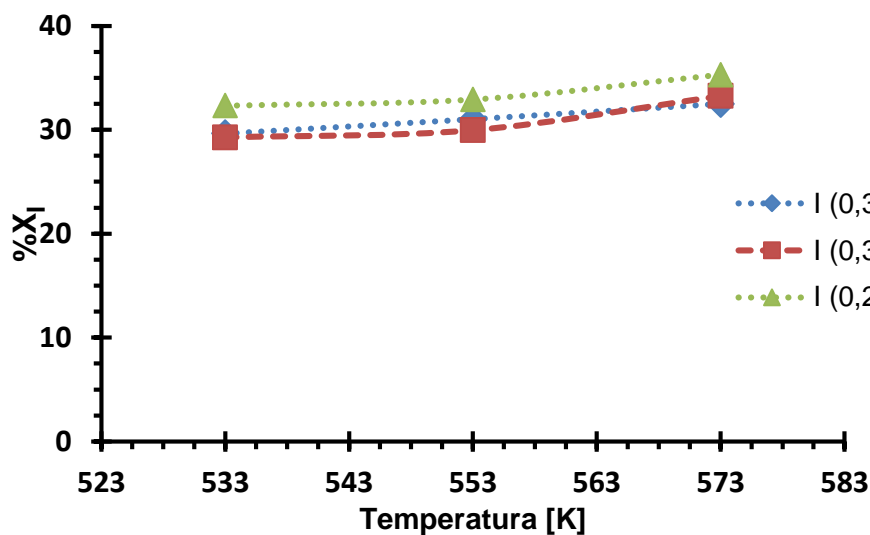


Figura 12. Conversión de la hidrogenación del indol a tres temperaturas y tres concentraciones de I