

Determinación de las condiciones necesarias para promover la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina sobre un catalizador comercial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Lina Giseth Avendaño Barón y Eduard Arley Quintero Quintero

Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico

Modalidad de Investigación

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

Profesor

Codirector

Edgar Mauricio Morales Valencia

Ingeniero Químico. PhD.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ingenierías fisicoquímicas

Escuela de ingeniería química

Bucaramanga

2022

**Dedicatoria**

*A mis padres, por brindarme su apoyo, sacrificio, ejemplo y amor incondicional a lo largo de mi carrera universitaria.*

*A mi hija, por ser el motor de mi vida para lograr todos mis propósitos personales y profesionales.*

*A mis hermanos, por mostrarme el ejemplo de perseverancia, disciplina y gratitud.*

***LINA GISETH AVENDAÑO BARON***

**Dedicatoria**

*Dedico este trabajo a mis padres, hermana y hermano que me acompañaron y apoyaron durante este proceso, a mis amigos y demás familiares de los cuales siempre tuve una palabra de apoyo, agradezco a mis profesores que desde la academia me dieron un claro ejemplo de lo que es ser un profesional*

***EDUARD ARLEY QUINTERO QUINTERO***

### **Agradecimientos**

Expresamos nuestros agradecimientos al profesor Víctor Baldovino y al Doctor Mauricio Morales, por darnos la oportunidad de hacer parte del desarrollo de este proyecto de investigación, por su dirección, dedicación, apoyo, sugerencias y conocimiento que nos brindaron a lo largo de este proceso.

A cada uno de los docentes de la Universidad Industrial de Santander, que nos orientaron y educaron durante nuestra formación académica.

A los miembros del CICAT, por su colaboración y presta ayuda cuando los necesitamos.

**Tabla de contenido**

Introducción .....	12
1. Objetivos.....	17
1.1. Objetivo general.....	17
1.2. Objetivos específicos .....	17
2. Estado del arte.....	18
3. Metodología .....	20
3.1. Diseño experimental .....	20
3.2. Pruebas Catalíticas .....	21
3.2.1. <i>Esquema de las pruebas catalíticas</i> .....	22
3.3. Expresión matemática de los resultados .....	24
3.4. Análisis estadístico de los resultados experimentales.....	25
4. Resultados y discusión.....	26
4.1. Análisis de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en presencia de quinolina.....	26
4.2. Análisis estadístico.....	29
4.2.1. <i>Análisis de varianza de los resultados del diseño experimental:</i> .....	29
4.2.2. <i>Análisis de los efectos sobre las rutas de hidrodesulfuración</i> .....	31
4.2.3. <i>Análisis de superficies de respuesta</i> .....	33
4.2.4. <i>Análisis de la reactividad de la quinolina</i> .....	34
4.3. Discusión de resultados.....	36
5. Conclusiones .....	38
Referencias bibliográficas.....	39
Apéndices.....	43

**Lista de tablas**

**Tabla 1** *Conversión y rendimientos del bifenilo como producto de la hidrosulfuración ..... 27*

**Tabla 2** *Resultados ANOVA para el factor de promoción. .... 30*

## Lista de figuras

<b>Figura 1</b> <i>Rutas de reacción para la hidrosulfuración de dibenzotiofenos</i> .....	14
<b>Figura 2</b> <i>Esquema de reacción de la Quinolina</i> .....	16
<b>Figura 3</b> <i>Esquema geométrico del experimento diseñado estadísticamente</i> .....	20
<b>Figura 4</b> <i>Esquema del catatest donde se realizaron las pruebas catalíticas.</i> .....	21
<b>Figura 5</b> <i>Descripción de la metodología</i> .....	23
<b>Figura 6</b> <i>Efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de impacto</i> ....	29
<b>Figura 7</b> <i>Efecto principal de la variable de entrada sobre el factor impacto relacionado a rendimiento de bifenilo</i> .....	32
<b>Figura 8</b> <i>Superficie de respuesta</i> .....	34
<b>Figura 9</b> <i>Efecto principal de la concentración de dibenzotiofeno sobre la conversión de quinolina</i> .....	35

**Lista de apéndices**

<b>Apendice A</b> Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en ausencia de quinolina.....	43
<b>Apendice B</b> Graficas de interacciones entre los factores estudiados. ....	44
<b>Apendice C</b> Niveles naturales y codificados de los experimentos.....	49
<b>Apendice D</b> Análisis de residuales.....	50

## Lista de abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Significado</b>
BF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DHQ	Decohidroquinolina
ECH	Etilciclohexano
ECHE	Etilciclohexeno
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfuración
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HID	Hidrogenación
OEA	Ortoetilnilina
OECHA	Etilciclohexilamina
OPA	Opropilnilina
PB	Etilbenceno
PCH	Propilciclohexano
PCHA	Propilciclohexilamina
PCHE	Propilciclohexeno
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno

## Resumen

**Título:** Determinación de las condiciones necesarias para promover la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina sobre un catalizador comercial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>1</sup>

**Autores:** LINA GISETH AVENDAÑO BARON, EDUARD ARLEY QUINTERO QUINTERO\*\*

**Palabras clave:** Hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, quinolina, desulfuración directa, hidrogenación, promoción, inhibición.

### Descripción:

Debido a la demanda de combustibles limpios, se presta mucha atención a la reducción de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos presentes en las cargas de petróleo; teniendo en cuenta que la producción de crudo dulce de buena calidad está disminuyendo mientras que el crudo con mayor contenido de azufre está aumentando, lo que hace su procesamiento más exigente. Varios estudios que utilizan compuestos modelo evidencian que las moléculas que contienen nitrógeno y, en particular, los compuestos básicos como la quinolina podrían promover la remoción de azufre en los procesos de hidrodesulfuración. Por ello, este trabajo buscó determinar las condiciones necesarias para promover la desulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina utilizando un catalizador comercial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se llevaron a cabo experimentos diseñados estadísticamente a temperaturas entre 260 y 300°C, concentraciones de dibenzotiofeno entre 1,0 y 3,7% en peso y concentraciones de quinolina entre 0,14 y 0,52% en peso. Los resultados evidenciaron una promoción de la conversión de dibenzotiofeno, principalmente por la ruta de desulfuración directa. Este efecto fue más intenso a temperatura de 280°C y concentración de DBT de 2.2% en peso.

---

<sup>1</sup> Trabajo de grado

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

### Abstract

**Title:** Determination of the necessary conditions to promote the hydrodesulfurization of dibenzothiophene in the presence of quinoline on a NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial catalyst\*

**Authors:** LINA GISETH AVENDAÑO BARON, EDUARD ARLEY QUINTERO QUINTERO\*\*

**Keywords:** Hydrodesulfurization, dibenzothiophene, quinoline, direct desulfurization, hydrogenation, promotion, inhibition.

#### Description:

Due to the demand for clean fuels, much attention is currently being paid to the reduction of sulfur, nitrogen and aromatic compounds present in oil loads; taking into account that the production of good quality sweet crude oil is decreasing, while crude oil with higher sulfur content is increasing, which makes its processing more demanding. Several studies using model compounds show that nitrogen-containing molecules and, in particular, basic compounds such as quinoline could promote sulfur removal in hydrodesulfurization processes. Therefore, this work sought to determine the necessary conditions to promote dibenzothiophene desulfurization in the presence of quinoline using a commercial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Statistically designed experiments were carried out at temperatures between 260 and 300°C, dibenzothiophene concentrations between 1.0 and 3.7% [%w/w], and quinoline concentrations between 0.14 and 0.52% [%w/w]. The results evidenced a promotion of dibenzothiophene conversion, mainly through the direct desulfurization route. This effect was more intense at a temperature of 280°C and a DBT concentration of 2.2% [%w/w]

---

\*Degree Work

\*\* Physical chemist Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Chemical Engineer. PhD., Co-director Edgar Mauricio Morales Valencia, Chemical Engineer. PhD.

## Introducción

El sector del transporte es una de las mayores fuentes de contaminación atmosférica, su contribución se ubica entre un 25% y 75% del total de emisiones antropogénicas (IDEAM, 2019; Prado et al., 2017; Rojas, 2004) . Durante la combustión de combustibles fósiles se emiten diferentes gases contaminantes como los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ), los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), el ozono ( $\text{O}_3$ ), el monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV) y algunas formas gaseosas de metales (Morales-Valencia, 2019; Tao et al., 2017). Debido a su impacto negativo en la salud y el medio ambiente, los gobiernos han adoptado normas de emisión más estrictas que reducen la concentración máxima permitida de azufre, nitrógeno y aromáticos en los combustibles (Barbosa et al., 2014).

La legislación aplicada en Colombia; establecida en la ley 1205 de 2008, indica que el contenido de azufre en el diésel no puede ser mayor de 50 ppm, y se espera que para el año 2023, según la ley 1972 del 2019, el límite máximo permisible sea 10-15 ppm para dar lugar a los denominados combustibles de ultra bajo azufre. Sin embargo, la calidad del crudo a refinar es el principal problema que tiene la industria petrolera para cumplir con la norma (Ghani et al., 2015; J. García, F. Sánchez, E. Cruz , J. A. De los Reyes, 2010; Sámano et al., 2020) , ya que cuanto más pesado y agrio es el crudo, mayor es la concentración de contenido de azufre en el petróleo, y se hace más difícil tratarlo (Egorova & Prins, n.d.; Norvell & Levy, 1979; Rodriguez & Barrera, 2018).

El hidrotratamiento (HDT) es uno de los principales procesos de refinación. Es usado para remover azufre y nitrógeno de las corrientes de refinería y para reducir su peso molecular (Ghani et al., 2015). Durante esta etapa ocurren reacciones simultáneas de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización (Stanislaus et al., 2010). El azufre se elimina por

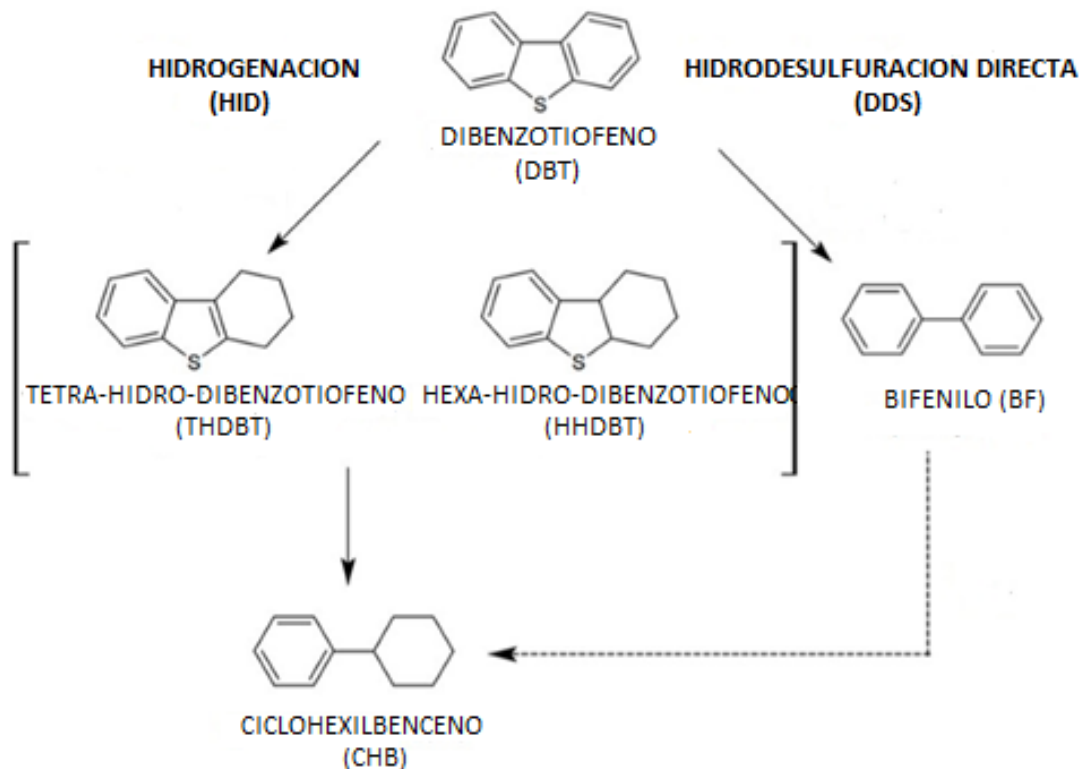
la reacción catalítica de hidrodesulfuración (HDS). Ésta consiste en la alimentación de diversas corrientes como gasóleo ligero primario y aceite cíclico primario a un reactor donde reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador soportado (J. García, F. Sánchez, E. Cruz, J. A. De los Reyes, 2010), logrando romper los enlaces carbono- azufre (C-S).

Entre los compuestos azufrados que se encuentran en los crudos se destacan los sulfuros, disulfuros, tioles, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos y dinaftotiofenos, siendo los dibenzotiofenos aquellos más comunes en el diésel y una de las moléculas más difíciles de desulfurar (Barbosa et al., 2014; Laredo, 2001; Mogica et al., 2012; Song & Ma, 2003). En adición, los dibenzotiofenos tienen que ser desulfurados en presencia de otras moléculas de diferente naturaleza que pueden inhibir el catalizador empleado (Laredo, 2001; Morales et al., 2018; H. Yang et al., 2004).

En el caso particular del dibenzotiofeno, éste reacciona a través de dos rutas principales (Egorova & Prins, 2004a), como se observa en la figura 1. En una de ellas se puede lograr la desulfuración de forma directa (DDS), lo que implica la eliminación directa del heteroátomo de azufre dando como producto bifenilo (BF). En la otra, llamada hidrogenación (HID), se lleva a cabo la hidrogenación de un anillo aromático antes de la eliminación del átomo de azufre, por tanto, se producen como intermediarios tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) antes de la ruptura del enlace C-S-C para producir ciclohexilbenceno (CHB) (Mogica et al., 2012; Morales et al., 2018).

**Figura 1**

*Rutas de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofenos*



*Nota:* Figura adaptada de Morales Valencia (2018)

Es importante tener en cuenta la presencia de especies inhibitoras que perjudican el proceso de desulfuración, como lo son los compuestos de nitrógeno. Entre estos se pueden resaltar la quinolina, el indol y el carbazol (Rodriguez & Barrera, 2018; H. Yang et al., 2004). Dichos compuestos se clasifican como no heterocíclicos y heterocíclicos (Norvell & Levy, 1979). Los heterocíclicos, generalmente, son fáciles de desnitrógenar por su alta reactividad y por sus propiedades ácido-base los dividen en compuestos básicos y débilmente ácidos. Los básicos son compuestos que tienen anillos de seis miembros con un par de electrones libres que no están involucrados en la nube electrónica del anillo, por lo tanto, estas moléculas se comportan como base de Lewis; entre ellos se encuentra la quinolina. Por el contrario, los débilmente ácidos son

compuestos con anillos de cinco miembros unidos a un hidrógeno donde el par de electrones extra del nitrógeno se encuentra en la nube electrónica del anillo, como es el caso de indoles y carbazoles (Valencia et al., 2012; Wiwel et al., 2010; S. H. Yang & Satterfield, 1983).

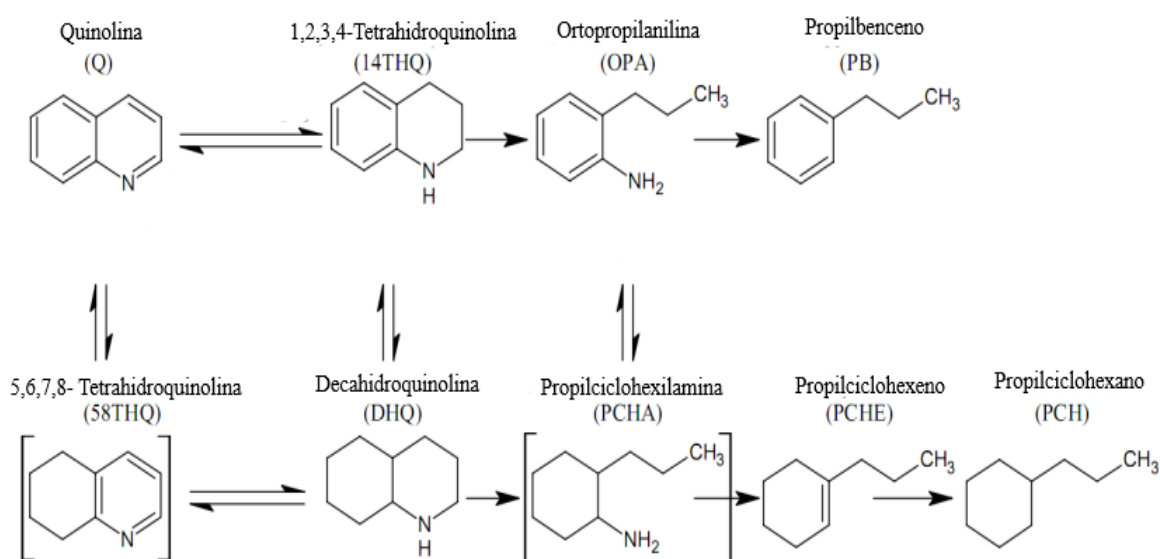
La figura 2 presenta la red de reacción propuesta para el hidrotreamiento de la quinolina. Se ha demostrado que las etapas de hidrogenación y deshidrogenación de la red son reversibles y están en equilibrio termodinámico (Morales-Valencia, 2019). Según el esquema, la quinolina se puede hidrogenar a través de dos vías. La primera es la hidrogenación del anillo aromático para producir 5,6,7,8-tetrahidroquinolina y la segunda es la hidrogenación del anillo nitrogenado para obtener 1,2,3,4-tetrahidroquinolina. La tetrahidroquinolina se puede transformar por hidrogenación para formar decahidroquinolina o por apertura del anillo (escisión  $C_{sp^3}$ -N) para obtener ortopropilnilina. A su vez, la ortopropilnilina puede ser convertida por desnitrogenación directa a través de la escisión del enlace  $C_{sp^2}$ -N para formar propilbenceno o por hidrogenación para formar propil-ciclohexilamina. La decahidroquinolina por su parte, se puede convertir en propil-ciclohexilamina para luego romper el enlace C-N y formar propilciclohexeno y propilciclohexano.

Los efectos de inhibición de los compuestos nitrogenados en la hidrodeshulfuración se atribuyen principalmente a la adsorción competitiva entre los compuestos de nitrógeno y las moléculas de azufre sobre los sitios activos del catalizador (Huirache et al., 2006; Rana et al., 2018; Rojas, 2004; Salazar et al., 2019). En varios estudios se ha mostrado que las moléculas que contienen nitrógeno y, en particular, los compuestos básicos como la quinolina predominan en la inhibición en la reacción de hidrodeshulfuración (Frag et al., 2014; Han et al., 2017; Huirache et al., 2006; Zeuthen et al., 2001). En contraparte, otros autores han reportado que los compuestos nitrogenados promueven la hidrodeshulfuración bajo ciertas condiciones de reacción (Egorova &

Prins, 2004b; Lavopa & Satterfield, 1988; Nagai, 1985). Así las cosas, es importante clarificar y determinar en qué condiciones se presentan efectos de promoción o de inhibición sobre la hidrodesulfuración.

## Figura 2

*Esquema de reacción de la Quinolina*



*Nota:* Figura adaptada de Morales Valencia (2018)

Por tanto, en este trabajo se propuso determinar las condiciones necesarias para promover la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina, analizando los efectos de la variación de las concentraciones de quinolina y DBT y la temperatura de reacción; sobre la reactividad catalítica.

## 1. Objetivos

### 1.1. Objetivo general

Analizar la reactividad y determinar las condiciones necesarias para promover la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina sobre un catalizador comercial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.2. Objetivos específicos

Evaluar los efectos de la variación de las concentraciones de quinolina y dibenzotiofeno y de la temperatura de reacción sobre la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Determinar las condiciones de reacción bajo las cuales la quinolina promueve la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y cómo se transforma la quinolina durante el proceso.

## 2. Estado del arte

Muchos trabajos recientes sobre el proceso de hidrodesulfuración han estado orientados a la caracterización y evaluación de los catalizadores, al estudio de la cinética de reacción y a su efectividad de desulfuración (Farag et al., 2014; Laredo, 2001; Morales et al., 2018; Rodriguez & Barrera, 2018; Tanimu & Alhooshani, 2019). En estas investigaciones se ha demostrado que el dibenzotiofeno es un compuesto azufrado adecuado para modelar la reactividad de la carga real (Laredo, 2001) y se han evaluado las interacciones entre algunos de los compuestos presentes en las fracciones de petróleo, con el fin de determinar la presencia de tales co-reactantes que promueven o inhiben la hidrodesulfuración. Sin embargo, diferentes autores discrepan sobre sus impactos y se encuentran varias contradicciones en estos informes, específicamente sobre cuál es la influencia de la quinolina en la reacción de desulfuración. Por ejemplo, (Farag et al., 2014) estudiaron la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina utilizando un catalizador  $\text{MoS}_2$ ; donde, los autores establecieron que la hidrodesulfuración predominó a través de la ruta de hidrogenación para dar ciclohexilbenceno. Encontraron que estaba completamente inhibida durante las etapas iniciales de la reacción cuando se añadía quinolina a la materia prima, y ésta persistió hasta que la quinolina se transformó a un nivel suficientemente bajo. De igual manera Mogica et al. (Mogica et al., 2012) consideraron que los efectos del solvente y del compuesto nitrogenado quinolina son inconvenientes para la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, y, por lo tanto, para el desempeño catalítico. Sugirieron que la pérdida de reactividad se debía a que la adsorción de la quinolina ocurre por la interacción del grupo amino básico con sitios ácidos de la superficie del catalizador, esto quiere decir, que los compuestos compiten directamente con el azufre por los mismos sitios activos. La mayoría de las investigaciones están de acuerdo en que los heterociclos de nitrógeno y hasta cierto punto los

compuestos aromáticos, se unen con más fuerza sobre los sitios catalíticos, lo que inhibe la hidrodesulfuración (Egorova & Prins, 2004b; Kim et al., 2004; Laredo, 2001; Monroy Garcia & Vargas Montañez, 2021).

Contrario a los estudios arriba reseñados, varios autores han informado que la adición de compuestos de nitrógeno puede promover la hidrodesulfuración. Por ejemplo, (Nagai, 1985) demostró que la presencia de un compuesto nitrogenado promueve la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a temperaturas de 260°C sobre catalizadores Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte, Lavopa & Satterfield y Nikul'shina reportaron una notable promoción cuando se tiene presencia de quinolina a baja temperatura. Finalmente, Egorova & Prins mostraron que la presencia de 2-metilpiridina y 2-metilpiperidina suprimían la ruta de hidrogenación e inhibían moderadamente la ruta de desulfuración directa, respectivamente, solo bajo condiciones de presión y concentración específicas en la reacción de desulfuración. Recientemente, Santiago & Elder reportaron que a 260°C y en presencia de un compuesto nitrogenado, la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se promueve, justificando que puede deberse al aumento de hidrógeno activado en la superficie del catalizador. Además, determinaron que la ruta de desulfuración directa se promueve de manera considerable sobre la ruta HID. Sin embargo, en la literatura abierta, estos informes han permanecido como una curiosidad en el campo, sin mayores investigaciones sistemáticas, a pesar de generar potenciales aplicaciones prácticas que permitirían optimizar la hidrodesulfuración simplemente modificando la composición de la alimentación (Morales-Valencia et al., 2021).

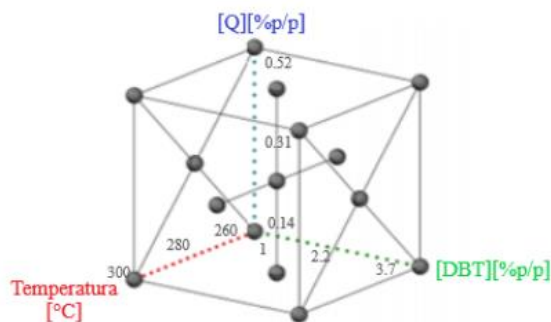
### 3. Metodología

#### 3.1. Diseño experimental

Para determinar las condiciones necesarias de promoción en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se abordó un diseño experimental  $2^3$  ampliado a central compuesto centrado en las caras. Este diseño se representa geoméricamente en la figura 3, es un cubo que consta de 15 combinaciones; 8 vértices, 6 centros de las caras y el centro del cubo (Montgomery, 2013). El diseño experimental permite analizar los efectos principales de cada variable de entrada y sus interacciones. En el caso de este trabajo, se analizaron los efectos de la variación de la temperatura de reacción a 260, 280 y 300°C, la concentración de dibenzotiofeno a 1.0, 2.2 y 3.7 %p/p, y la concentración de la quinolina a 0.14, 0.31 y 0.52% p /p. Para efectos de comparación, se analizó el comportamiento del dibenzotiofeno en la reacción de hidrodesulfuración a 300°C sin la presencia del compuesto nitrogenado quinolina.

#### Figura 3

*Esquema geométrico del experimento diseñado estadísticamente y que corresponde a un diseño factorial  $2^3$  compuesto centrado en las caras*

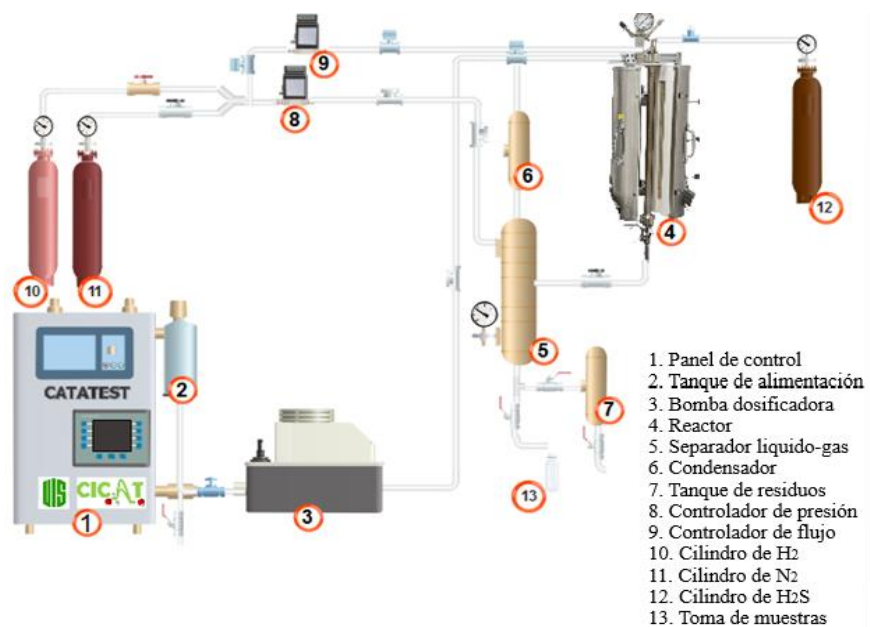


### 3.2. Pruebas Catalíticas

Los ensayos catalíticos se hicieron en un Catatest de hidrotratamiento descrito en trabajos anteriores del CICAT (Baldovino-Medrano et al., 2009; Morales-Valencia, 2019), el cual es un sistema de reacción de flujo continuo, dotado con un reactor de lecho empacado, controladores de flujo másico de gases, bomba dosificadora, separador líquido-gas de alta presión, absorbedor de H<sub>2</sub>S y sistemas de control de presión y temperatura. La figura 4 muestra el esquema del catatest. El reactor consta de un tubo de acero inoxidable de 15mm de diámetro, cuyo interior contiene fibra de vidrio, arena de cuarzo y un lecho catalítico con un volumen de 2 cm<sup>3</sup>, compuesto por ~0,1500 g de catalizador *Procatalyse* NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluido en arena de cuarzo, ambos con diámetro comprendido en el intervalo de 300-600 μm. En su interior se encuentra un termopar que permite la verificación de temperatura en la zona del lecho.

**Figura 4**

*Esquema del catatest donde se realizaron las pruebas catalíticas.*



Previo a cada reacción, el catalizador se secó in situ con un flujo de N<sub>2</sub> durante 1 h a 120°C. Luego, mediante el flujo de una mezcla gaseosa de 15% H<sub>2</sub>S y 85% H<sub>2</sub> a 400°C, se produjo la

activación del catalizador en un tiempo de 4 h. La presión fue de 1,01 bar y el flujo de los gases de 100 ml.min<sup>-1</sup> en ambas etapas.

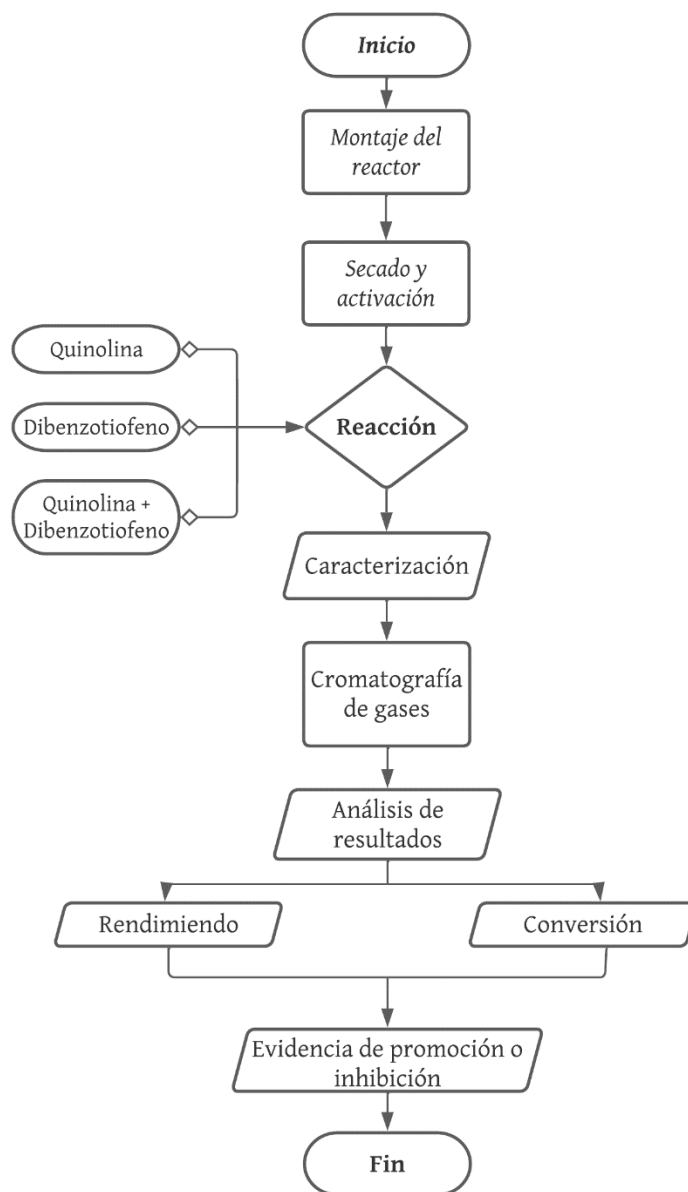
Una vez completada la etapa anterior, la carga líquida fue alimentada al reactor con flujo de 0,5 ml. min<sup>-1</sup>, con una presión de reacción de 50 bar y una variación de temperatura comprendida entre 260 y 300 °C. La alimentación de la carga líquida consistió en una mezcla de dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 98%), ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99,8%) como solvente, quinolina (Sigma-Aldrich, 98%) y 2 %p/p de hexadecano (Sigma-Aldrich, 98%) como estándar interno para los análisis de cromatografía.

A lo largo de cada prueba catalítica, se recogieron muestras de los productos líquidos cada hora, hasta alcanzar un estado estable, es decir, hasta que la variación de la conversión del dibenzotiofeno no fuera mayor al 5% en al menos tres muestras consecutivas.

Los productos líquidos se analizaron por cromatografía de gases (GC) en un cromatógrafo HP 6890 equipado con un detector FID y un inyector automático. Se usó una columna HP-1 (100m x 0,25mm x 0,5µm) en el GC y un programa de análisis similar al que se ha descrito en trabajos previos del CICAT (Baldovino-Medrano et al., 2009; Morales-Valencia, 2019).

### ***3.2.1. Esquema de las pruebas catalíticas***

La figura 5 muestra el esquema general de una prueba catalítica adoptada para la presente investigación.

**Figura 5***Descripción de la metodología*

### 3.3. Expresión matemática de los resultados

Los resultados de los ensayos catalíticos se denotaron en términos de la conversión (% $X_i$ ), el rendimiento (% $Y_j$ ) hacia los productos de reacción. Además, se definió un parámetro llamado factor impacto (% $\lambda$ ), mencionado en estudios previos (Morales-Valencia, 2019; Santiago & Elder, 2019), que mide cómo varían la conversión de dibenzotiofeno o el rendimiento hacia los productos de reacción con la presencia de quinolina. Las ecuaciones siguientes muestran cómo se calcularon las métricas arriba mencionadas:

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

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

$$\%\lambda = \frac{i_j^N - i_j}{i_j} * 100\% \quad (\text{Ec.3})$$

Donde,  $n_i$  representa las moles iniciales y finales, respectivamente, del reactivo  $i$  y  $n_j$  moles de producto  $j$ . En la definición del factor de impacto (% $\lambda$ ),  $i_j$  y  $i_j^N$  son la conversión de dibenzotiofeno o el rendimiento de un producto  $j$  en ausencia y presencia del compuesto nitrogenado, respectivamente (Morales-Valencia, 2019; Santiago & Elder, 2019).

### 3.4. Análisis estadístico de los resultados experimentales

Para analizar los efectos de la temperatura de reacción y las concentraciones de dibenzotiofeno y quinolina sobre el factor impacto, nos remitimos a la metodología establecida por Montgomery. Primero, se realizaron gráficas de efectos principales; se elaboraron haciendo un promedio de los factores de impacto de cada nivel de acuerdo con la variable de entrada, con un intervalo de confianza *t-Student* del 95% (en los gráficos esto se marcó con unas franjas horizontales discontinuas). Usando estos gráficos se consideró que la variable analizada tiene un efecto fuerte sobre el factor impacto cuando los promedios ilustrados sobrepasan los intervalos de confianza de referencia, de no ser así, se estimó que el efecto era débil (Santiago & Elder, 2019). Segundo, se realizó un análisis estadístico de los efectos de los factores del experimento mediante un análisis de varianza (ANOVA). Gracias a este último, se formuló un modelo estadístico para los resultados experimentales; para ello se usó el programa Desing-Expert. De igual manera, se examinaron los datos por medio de un diagrama de superficie de respuesta con niveles para cada variable con codificación asignada de -1, 0 y +1 a los niveles bajo, medio y alto respectivamente. Las variables naturales y codificadas se muestran en la tabla 1C del apéndice C. Considerando los factores del experimento, el modelo estadístico general fue:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (\text{Ec.4})$$

Donde,  $y$  es la variable respuesta (% $\lambda$ ); y  $x_1$ ,  $x_2$  y  $x_3$  son variables codificadas que representan las 3 variables de entrada del experimento y los parámetros  $\beta$  se conocen como factores de regresión. Para la estimación del modelo y la construcción de diagramas de superficie de respuesta se usó MATLAB.

#### 4. Resultados y discusión

En esta sección, se presenta un análisis de la influencia de la quinolina sobre la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, apoyado por un estudio estadístico; un análisis de varianza y residuales para determinar la confiabilidad del ANOVA. Adicional, se muestra el desarrollo de un modelo de superficie de respuesta para encontrar las condiciones donde la quinolina ejerce promoción o inhibición sobre la reacción de hidrodesulfuración. Por último, se hace un análisis de cómo la quinolina se transforma durante el proceso.

##### 4.1. Análisis de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno en presencia de quinolina.

Para analizar la influencia de la quinolina sobre la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en las reacciones de hidrodesulfuración sin la presencia del compuesto nitrogenado quinolina. Los valores obtenidos de conversión se presentan en la Tabla 1A del Apéndice A.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de las pruebas de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno; la conversión tanto del dibenzotiofeno como de la quinolina, el factor de impacto resultante y el rendimiento del producto principal bifenilo, bajo las diferentes condiciones de estudio (concentración de DBT, concentración de quinolina y temperatura de reacción).

**Tabla 1***Resultados de las pruebas de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno*

DBT [%p/p]	Quinolina [%p/p]	T [°C]	Relación S/N	%X DBT	%XQuin *	% λ	% Y <sub>BP</sub> **	% Y <sub>CHB</sub> ***	% Y <sub>THDBT</sub> ****
1	0,14	300	5,0	77,5	97,3	8,6	75,3	2,1	0,3
1	0,52	300	1,3	53,7	96,6	-27,4	52,5	0	0,0
1	0,31	280	2,2	32,9	96,2	-27,0	30,4	0	0,0
1	0,14	260	5,0	23,0	95,6	-42,2	21,9	0	0,0
1	0,52	260	1,3	29,4	94,6	-26,1	28,1	0	0,0
2,2	0,31	300	4,9	62,0	94,5	31,4	61,5	0	0,0
2,2	0,14	280	10,9	49,0	93,4	80,5	47,5	0	0,0
2,2	0,31	280	4,9	37,5	93,1	38,2	36,0	0	0,0
2,2	0,52	280	2,9	44,6	92,8	64,2	43,5	0	0,0
2,2	0,31	260	4,9	18,6	92,2	17,8	17,3	0	0,0
3,7	0,14	300	18,3	21,9	94,0	-17,7	20,3	0	0,0
3,7	0,52	300	4,9	15,0	93,2	-43,7	13,8	0	0,0
3,7	0,31	280	8,3	20,0	92,5	39,9	18,8	0	0,0
3,7	0,14	260	18,3	7,0	92,1	44,7	5,9	0	0,0
3,7	0,52	260	4,9	4,0	92,3	-16,9	3,3	0	0,0

*Nota:* \*quinolina, \*\* bifenilo, \*\*\*ciclohexilbenceno, \*\*\*\*tetrahidrodibenzotiofeno

El producto principal en todas las reacciones fue el bifenilo, esto demuestra que la ruta de DDS predominó. En este sentido, se detectaron cantidades mínimas tanto de tetrahidrodibenzotiofeno; intermediario en la reacción, como de ciclohexilbenceno; producto final de la vía de hidrogenación. Además, en los experimentos realizados, se presentan factores de impacto positivos y negativos, indicando que bajo ciertas condiciones la quinolina genera promoción en la reacción de hidrodesulfuración.

La figura 6a muestra el efecto de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor de impacto. La tendencia observada fue del tipo volcán. Así, se presentó una inhibición de la reacción a una concentración baja de dibenzotiofeno, -22.28%, y se produjo un máximo en el factor de impacto, 46.42%, para una concentración de dibenzotiofeno del 2.2%p/p. Esto corroboró que la quinolina puede tanto inhibir como promover la hidrodesulfuración. Los cambios observados se consideraron como fuertes; dada la comparación hecha con un intervalo de confianza *t-Student* del 95%.

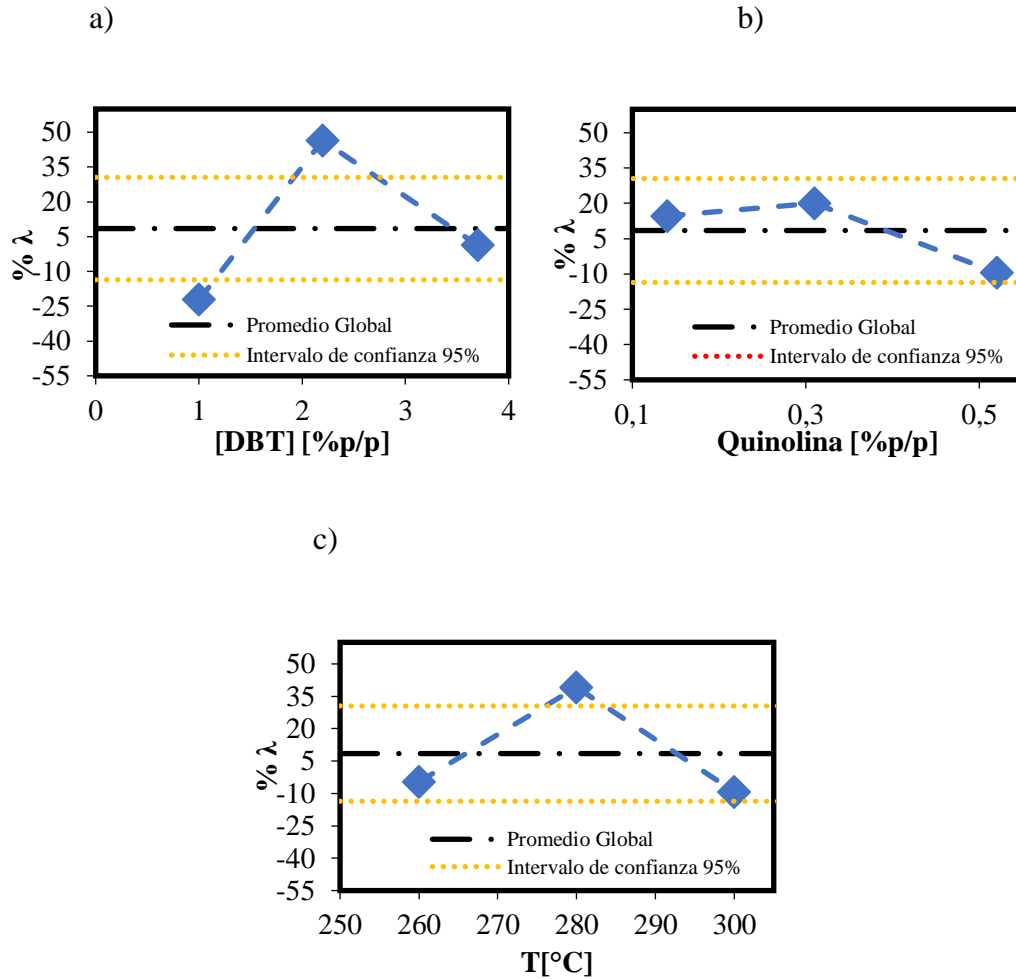
El efecto que ejerció la concentración de la quinolina sobre el factor de impacto se presenta en la figura 6b. Se vieron factores de promoción del 14.00 y 20.06% a concentraciones de quinolina de 0,14 y 0,31%p/p, respectivamente. Comparativamente, sin embargo, el efecto de la variación de la concentración de quinolina sobre el factor de impacto fue débil, a pesar de que para la máxima concentración de quinolina usada, 0,52%p/p, hubo inhibición,  $\% \lambda = -19.44$ .

Por otro lado, la figura 6c representa el efecto de la temperatura de reacción sobre el factor de impacto. Así como en el caso de la concentración de dibenzotiofeno, la tendencia registrada fue del tipo volcán con un máximo para el factor de impacto del 39.16% a 280°C. De otra manera, se registró una inhibición de la conversión del dibenzotiofeno para 260°C y 300°C, respectivamente. Esta tendencia volvió a ratificar que es posible tener efectos tanto de inhibición como de promoción. En general, el efecto de la temperatura se pudo considerar como fuerte.

**Figura 6**

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

*Concentración de dibenzotiofeno. b) Concentración de quinolina. c) Temperatura.*



## 4.2. Análisis estadístico

### 4.2.1. Análisis de varianza de los resultados del diseño experimental:

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos del ANOVA realizado sobre los resultados obtenidos para el factor de impacto. De acuerdo con el análisis, los factores con los efectos más fuertes fueron cuadráticos. Específicamente, el efecto del cuadrado de la concentración de dibenzotiofeno puro,  $[DBT]^2$ , tuvo un valor  $p = 0,017$  y el factor  $[Temperatura]^2$  tuvo un valor- $p$

= 0,0747. De esta manera, se infiere que el comportamiento tipo volcán del factor de impacto registrado en las gráficas de efectos principales obedece a efectos de curvatura cuadráticos en el modelo ANOVA. Así mismo, Además, de acuerdo con la ANOVA, la interacción de la concentración de dibenzotiofeno con la temperatura, [DBT]x[Temperatura], mostró el tercer efecto más fuerte valor  $p = 0,0814$  entre los factores evaluados. Los análisis anteriores se complementan con las gráficas de interacciones mostradas en las Figuras 3B y 4B del Apéndice B.

**Tabla 2**

*Resultados ANOVA para el factor de promoción.*

FACTOR	SS*	DF**	MS***	Valor F	Valor P	SE* ***	CFSS* ****
[DBT]	1385,33	1	1385,33	2,63	0,1659	no	6,22%
[Quinolina]	1466,52	1	1466,52	2,78	0,1562	no	6,59%
Temperatura	54,76	1	54,76	0,1039	0,7603	no	0,25%
[DBT]x[Quinolina]	619,52	1	619,52	1,18	0,3278	no	2,78%
[DBT]x[Temperatura]	2499,24	1	2499,24	4,74	0,0814	no	11,23%
[Quinolina]x[Tempera tura]	23,8	1	23,8	0,0452	0,8401	no	0,11%
[DBT]^2	6507,38	1	6507,38	12,34	0,017	Sí	29,23%
[Quinolina]^2	625,34	1	625,34	1,19	0,3258	no	2,81%
[Temperatura]^2	2658,81	1	2658,81	5,04	0,0747	no	11,94%
<b>Residual</b>	2636,11	5	527,22				
<b>Total</b>	22262,45	14					

*Nota:* \*Suma de cuadrados, \*\*Grados de libertad, \*\*\*Promedio de suma de cuadrados, \*\*\*\*Significancia estadística de confiabilidad, \*\*\*\*\*Contribución de cada factor a la SS\* Total; en porcentaje.

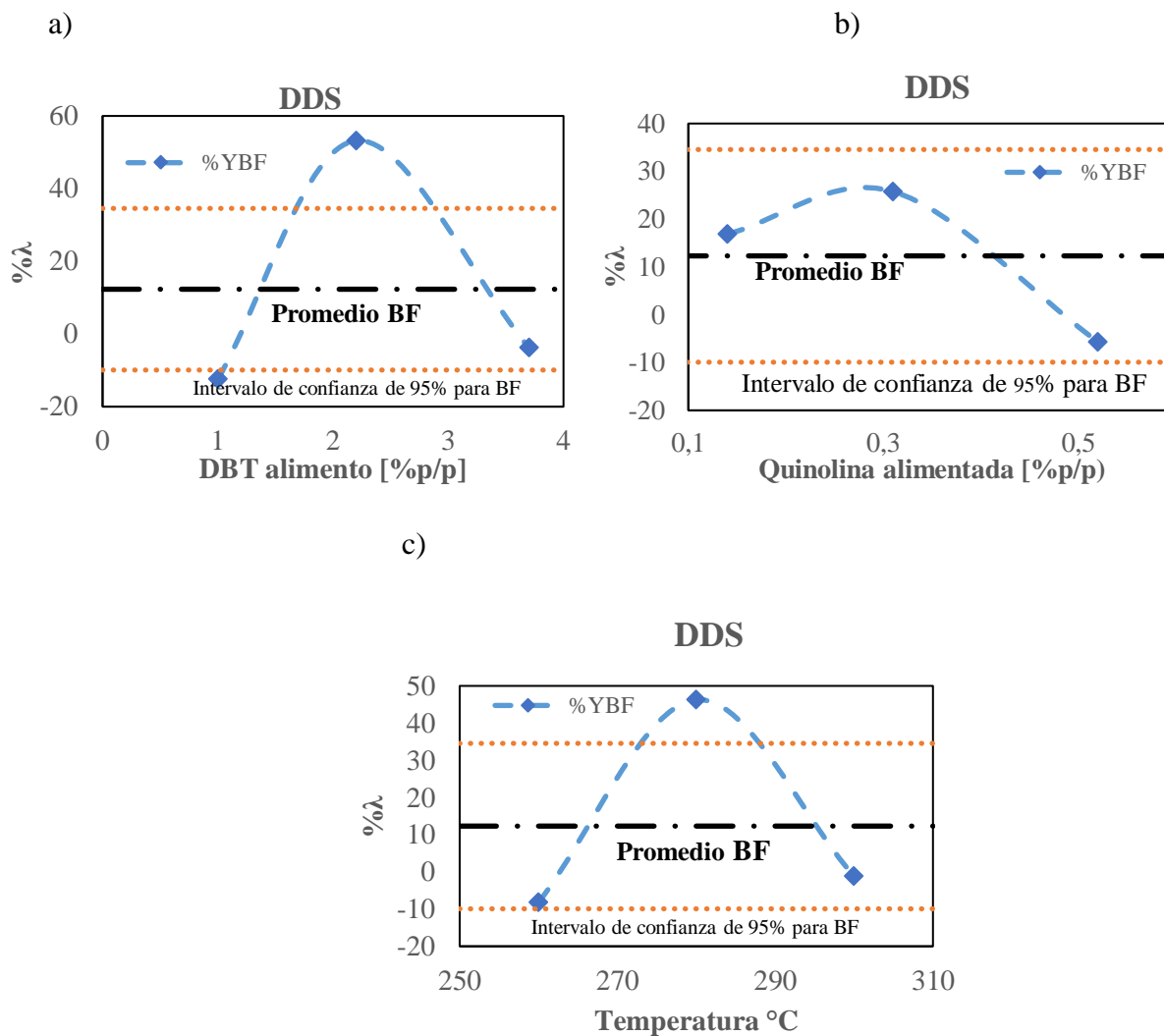
Dados los resultados obtenidos, como condición necesaria para validar las inferencias estadísticas de las variables estudiadas, se realizó una gráfica de normalidad para los residuales del modelo ANOVA, donde se observa que los residuales cumplen satisfactoriamente el supuesto de normalidad al producir una curva cercana a una línea recta, con el  $R^2$  de 0.95, como se puede observar en la figura 2D del apéndice D. Además, se realizaron graficas de residuales para la varianza de los datos con cada una de las variables de entrada, figura 3D del apéndice D, donde no se observa ningún patrón de desviación notable. De esta manera se confirmó que el ANOVA no estuvo influenciados por efectos asociados con la una correlación entre las variables de entrada del experimento.

#### ***4.2.2. Análisis de los efectos sobre las rutas de hidrosulfuración***

En la introducción, se mencionó que la desulfuración de dibenzotiofeno se desarrolla de acuerdo con dos rutas de reacción llamadas hidrosulfuración directa e hidrosulfuración mediante hidrogenación. Los resultados mostrados en la Tabla 1 evidenciaron que el producto predominante fue el bifenilo, el cual se produce por la ruta de desulfuración directa y se obtienen en su mayoría valores nulos de los productos mediados por la ruta de hidrogenación (ciclohexilbenceno y tetrahidrodibenzotofeno). Se presentan los gráficos de efectos principales para cada una de las variables de entrada del experimento sobre el factor impacto, el cual en este caso se estimó para el rendimiento hacia la ruta de desulfuración directa, figuras 7, 8 y 9.

**Figura 7**

Efecto principal de la variable de entrada sobre el factor impacto relacionado a rendimiento de bifenilo. a) concentración de dibenzotiofeno. b) concentración de quinolina. c) Temperatura



La figura 7a muestra un efecto positivo significativo sobre el factor impacto (53.2%) evaluado para la producción de bifenilo cuando la concentración de dibenzotiofeno fue 2.2 %p/p además de efectos de inhibición para las otras concentraciones. La figura 7b permitió ratificar que la presencia de quinolina no afectó significativamente el factor impacto para el rendimiento de

bifenilo, aun cuando se presentó una promoción de la producción de éste; específicamente, se obtuvieron factores de impacto de 16.9% y 25.8% cuando las concentraciones de quinolina fueron 1.1 y 0.32%p/p, respectivamente. En cuanto a los efectos de la temperatura, la figura 7c muestra que el efecto de promoción de la temperatura fue mayor para 280°C. De igual manera, la tendencia de la figura fue del tipo volcán; donde los extremos de temperatura estudiados llevaron a una inhibición en la producción de bifenilo. En general, Las tendencias de estos gráficos coincidieron con lo ya discutido para la conversión de dibenzotiofeno, por tanto, se puede decir que la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno estuvo ligada directamente a una promoción de la ruta de DDS.

#### **4.2.3. Análisis de superficies de respuesta**

Se desarrollo un análisis de los resultados experimentales mediante el método de superficie de respuesta para observar la evolución de los factores de impacto en función de los factores estudiados teniendo en cuenta los factores cuyo efecto estadístico se consideró significativo de acuerdo con los gráficos de efectos principales y análisis de varianza hechos previamente (Montgomery, 2013).

Para ello, se aplicó un modelo de regresión de segundo orden para el factor de impacto que representa el efecto de la presencia de quinolina sobre la conversión del dibenzotiofeno.

Después de hacer el proceso de regresión, el modelo obtenido fue:

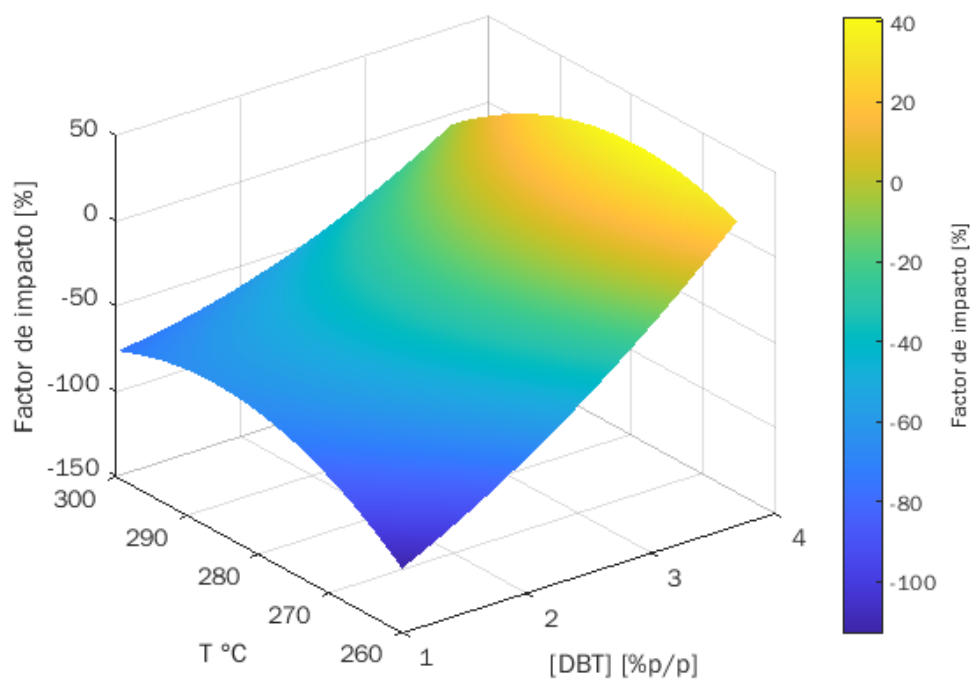
$$\% \lambda = 57,5 + 11,77x_1 - 2,34x_3 - 45,85x_1^2 - 27,7x_3^2 - 17,67x_1x_3 \quad (\text{Ec.5})$$

Donde,  $x_1$  corresponde a la concentración de dibenzotiofeno y  $x_3$  la temperatura de reacción. Los valores de  $x_2$  que corresponde a concentración de quinolina, así como las interacciones ente  $x_1$ - $x_2$  y  $x_2$ - $x_3$  y los factores cuadráticos  $x_2$ , no se tuvieron en cuenta ya que su efecto no es significativo según el análisis ANOVA, y se verifica en el análisis grafico mostrado en la figura 6b y 1B, 2B,5B,

6B del apéndice B. Para el modelo de la ecuación 5, se hizo el gráfico de la figura 8 con MATLAB R2020b. El gráfico muestra la curvatura predicha por los análisis estadísticos anteriores; donde, el efecto positivo más fuerte se encontró a temperatura de 280°C y concentración de Dibenzotiofeno de 3,7 [%p/p].

### Figura 8

*Superficie de respuesta*



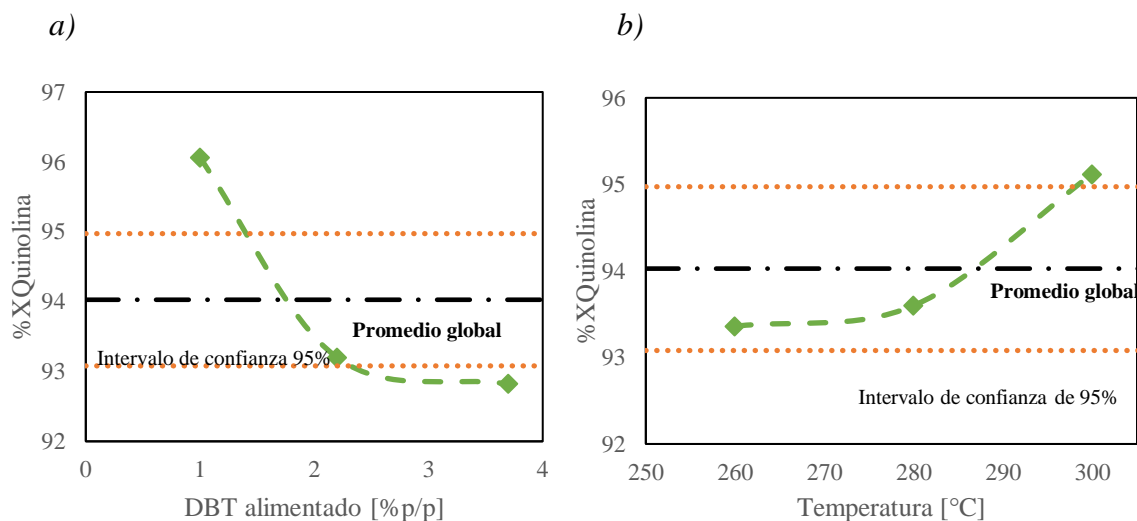
#### 4.2.4. Análisis de la reactividad de la quinolina

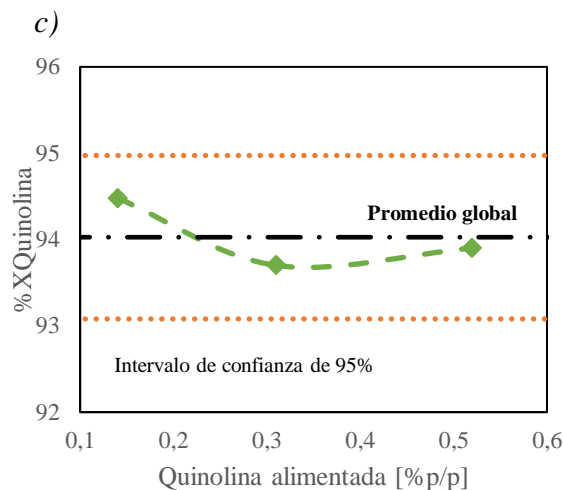
Las figuras 9a,9b y 9c presentan las gráficas de efectos principales para conocer la influencia de la concentración de dibenzotiofeno, temperatura de reacción y concentración de quinolina, respectivamente, sobre la conversión del compuesto nitrogenado.

Por un lado, la figura 9a muestra que la conversión de quinolina fue mayor cuando la concentración de dibenzotiofeno fue también menor. Luego, la conversión de quinolina disminuyó a medida que aumenta la concentración de dibenzotiofeno aumentó. Caso contrario ocurrió cuando aumentó la temperatura de reacción; aquí, la conversión de quinolina aumentó progresivamente, como se puede ver en la figura 9b. La tendencia de la conversión de quinolina se muestra en la figura 9c. Se observa que hubo una disminución de la conversión de quinolina con el aumento en su concentración de quinolina; sin embargo, no se evidenció un efecto significativo de esta variable sobre la conversión del nitrogenado.

### Figura 9

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





#### 4.3. Discusión de resultados

Según lo expuesto, existe una promoción de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno cuando se agregó quinolina al alimento de la reacción. Puntualmente, la temperatura tuvo un efecto en forma de volcán, donde el efecto positivo más fuerte de la quinolina sobre el factor impacto se encontró a 280°C. Así mismo, el efecto de la concentración de dibenzotiofeno sobre el factor impacto tuvo su máximo en el centro del diseño experimental, con concentración de dibenzotiofeno de 2.2% p/p.

El conjunto de los resultados presentados muestra que el camino de reacción que predomina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, cuando hay presencia de quinolina bajo las condiciones de reacción estudiadas, se produce a través de la vía de desulfuración directa; la cual conduce a la formación de bifenilo, y se inhibe de manera significativa por la ruta de hidrogenación (HID).

Considerando el conjunto de los resultados encontrados, se sugiere que el origen del efecto de promoción del dibenzotiofeno puede estar relacionado con la cobertura superficial de los diferentes reactivos (altas concentraciones de dibenzotiofeno y bajas temperaturas de reacción) y su influencia en los sitios catalíticos donde tiene lugar la desulfuración directa. Se contemplan

hipótesis donde: (1) el compuesto nitrogenado heterocíclico puede mejorar la hidrodeshidrosulfuración a través de la escisión directa del enlace C-S porque su adsorción reduce la fuerza del enlace metal-azufre vecino (energía de enlace del grupo S-H) de la superficie activa del Catalizador (Morales-Valencia, 2019). De hecho, Moses et al. propusieron el uso de la energía de enlace SH como descriptor de la tasa de hidrodeshidrosulfuración. (Rangarajan & Mavrikakis, 2015, 2017) calculó las energías de unión de diferentes compuestos que contienen nitrógeno y azufre y sugirió que la ubicación del pico de actividad de hidrodeshidrosulfuración en el gráfico volcánico correspondiente puede sufrir cambios sustanciales debido a la fuerza de unión de los compuestos de nitrógeno. Por otro lado, el efecto de tipo volcánico de la quinolina sobre la hidrodeshidrosulfuración del dibenzotiofeno puede deberse a una correlación hasta ahora desconocida entre la basicidad de Lewis de este compuesto y la acidez-basicidad de la fase catalítica y las condiciones de reacción. De este modo, (Bourane et al., 2016) menciona que la deshidrogenación de compuestos que contienen un heteroátomo dentro de un anillo de cinco miembros se ve favorecida en comparación con la que tiene un heteroátomo dentro de un anillo de seis miembros.

## 5. Conclusiones

Durante el estudio del efecto de la quinolina sobre la reactividad del dibenzotiofeno sobre un catalizador comercial sulfurado Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los efectos hallados durante los experimentos realizados indican que tanto la temperatura como la concentración de dibenzotiofeno tienen un efecto en forma de volcán sobre la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno en presencia de quinolina.

Dentro del rango de concentraciones y temperaturas estudiadas en este trabajo, se determinó que las condiciones necesarias para la promoción de la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en presencia de quinolina son a concentración de dibenzotiofeno de 2,2 %p/p, y temperatura de 280°C.

Se observó que la quinolina promueve la reacción a concentraciones bajas y presenta un efecto inhibitorio en la concentración de quinolina más alta estudiada, este resultado se adjudica a la afinidad de adsorción que tiene la quinolina sobre el catalizador utilizado. Así, cuando la concentración de quinolina es mayor, esta ocupa los sitios activos y en consecuencia inhibe la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno.

## Referencias bibliográficas

- Baldovino-Medrano, V. G., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S. A., & Centeno, A. (2009). Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 267(2), 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.004>
- Barbosa, A., Vega, A., & de Rio Amador, E. (2014). Mejoramiento De Combustibles . Una Revisión Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel . *Avances En Ciencias e Ingenieria*, 5(3), 37–60.
- Bourane, A., Elanany, M., Pham, T. v., & Katikaneni, S. P. (2016). An overview of organic liquid phase hydrogen carriers. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 41, Issue 48, pp. 23075–23091). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.167>
- Egorova, M., & Prins, R. (n.d.). *Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/-Al 2 O 3.*
- Egorova, M., & Prins, R. (2004a). Promotion effect of 2-methylpiperidine on the direct desulfurization of dibenzothiophene over NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Letters*, 92(3–4), 87–91. <https://doi.org/10.1023/b:catl.0000014344.37981.9c>
- Egorova, M., & Prins, R. (2004b). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2), 417–427. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.05.002>
- Farag, H., Kishida, M., & Al-Megren, H. (2014). Competitive hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrodenitrogenation of quinoline over unsupported MoS<sub>2</sub> catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 469, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.003>
- Ghani, S. A., Sarag, M. A. A., & Jadaa, W. A. (2015). Ultra deep hydrotreatment of iraqi vacuum gas oil using a modified catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 37(3), 283–290. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.643346>
- Han, W., Nie, H., Long, X., Li, M., Yang, Q., & Li, D. (2017). Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today*, 292, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.049>
- Huirache, R., Albiter, M., Paraguay, F., Lumbreras, J., Ornelas, C., & Martinez, R. (2006). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NO SOPORTADOS DE SULFUROS DE Ni, Mo Y W PARA LA HDS DE DBT SYNTHESIS. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 285–292.
- IDEAM. (2019). *Informe de estado de la calidad de aire en colombia 2018.*

- J. García, F. Sánchez, E. Cruz, J. A. De los Reyes, M. M.-. (2010). Efecto cinético de la inhibición de la quinolina en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno con un catalizador NiMoP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In *XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis* (Issue October 2014).
- Kim, H., Lee, J. J., Koh, J. H., & Moon, S. H. (2004). Effect of fluorine addition on the poisoning of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by nitrogen compounds during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 50(1), 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.10.012>
- Laredo, G. (2001). *Efecto De Los Compuestos Nitrogenados Característicos Del Diesel En La Velocidad De Hidrodesulfuración Del Dibenzotiofeno*.
- Lavopa, V., & Satterfield, C. N. (1988). Response of dibenzothiophene hydrodesulfurization to presence of nitrogen compounds. *Chemical Engineering Communications*, 70(1), 171–176. <https://doi.org/10.1080/00986448808940626>
- Mogica, J. C., Contreras, Z., & Guevara, A. (2012). EFECTOS DEL SOLVENTE Y DE INHIBICION DE LA QUINOLINA EN LA HIDRODESULFURACION DE DIBENZOTIOFENO. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(3), 447–453.
- Monroy Garcia, P. A., & Vargas Montañez, O. J. (2021). *¿Puede el naftaleno actuar como promotor de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno?* Universidad Industrial de Santander.
- Montgomery, D. (2013). *Design and analysis of experiments*.
- Morales, E. M., Castillo, C. O., Giraldo, S. A., & Baldovino, 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*.
- Morales-Valencia, E. M., Vargas-Montañez, O. J., Monroy-García, P. A., Avendaño-Barón, L. G., Quintero-Quintero, E. A., Elder-Bueno, C., Santiago-Guerrero, A. Y., & Baldovino-Medrano, V. G. (2021). Conditions for increasing the hydrodesulfurization of dibenzothiophene when co-feeding naphthalene, quinoline, and indole. *Journal of Catalysis*, 404, 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.09.021>
- Moses, P. G., Grabow, L. C., Fernandez, E. M., Hinnemann, B., Topsøe, H., Knudsen, K. G., & 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” NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for a Desulfurization Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24(3), 489–491.

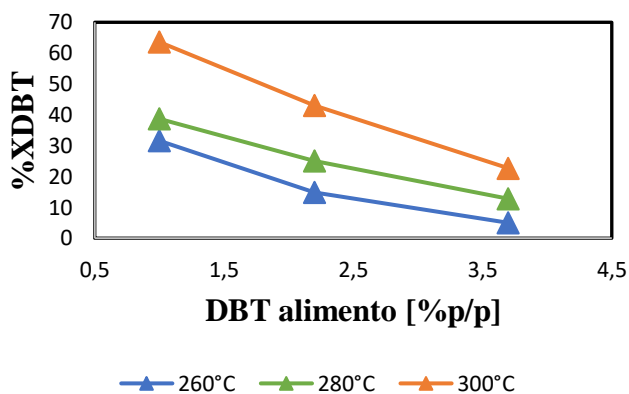
- Nikul'shina, M. S., Mozhaev, A. v., Lancelot, C., Blanchard, P., Lamonier, C., & Nikul'shin, P. A. (2019). Effect of Quinoline on Hydrodesulfurization and Hydrogenation on Bi- and Trimetallic NiMo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalysts. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 92(1), 105–112. <https://doi.org/10.1134/S10704272190100154>
- Norvell, N., & Levy, R. (1979). The organic chemistry of hydrodenitrogenation. *Journal of Catalysis*, 58(3), 485–488.
- Prado, G. H. C., Rao, Y., & de Klerk, A. (2017). Nitrogen removal from oil: A review. In *Energy and Fuels* (Vol. 31, Issue 1, pp. 14–36). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
- Rana, M. S., Al-Barood, A., Brouesli, R., Al-Hendi, A. W., & Mustafa, N. (2018). Effect of organic nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of middle distillate. *Fuel Processing Technology*, 177(April), 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.04.014>
- Rangarajan, S., & Mavrikakis, M. (2015). Adsorption of nitrogen- and sulfur-containing compounds on NiMoS for hydrotreating reactions: A DFT and vdW-corrected study. *AIChE Journal*, 61(12), 4036–4050. <https://doi.org/10.1002/aic.15025>
- Rangarajan, S., & Mavrikakis, M. (2017). On the Preferred Active Sites of Promoted MoS<sub>2</sub> for Hydrodesulfurization with Minimal Organonitrogen Inhibition. *ACS Catalysis*, 7(1), 501–509. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02735>
- Rodriguez, J., & Barrera, Y. (2018). *Efecto de los compuestos nitrogenados de diferente naturaleza sobre la hidrodeshulfuración del dibenzotiofeno*. <https://doi.org/10.20961/ge.v4i1.19180>
- Rojas, N. Y. (2004). Revisión de las emisiones de material particulado por la combustión de diesel y biodiesel. *Revista de Ingeniería*, 58–68.
- Salazar, N., Schmidt, S. B., & Lauritsen, J. v. (2019). Adsorption of nitrogenous inhibitor molecules on MoS<sub>2</sub> and CoMoS hydrodesulfurization catalysts particles investigated by scanning tunneling microscopy. *Journal of Catalysis*, 370, 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.014>
- Sámamo, V., Rana, M. S., & Ancheyta, J. (2020). An easy approach based on textural properties to evaluate catalyst deactivation during heavy oil hydrotreating. *Catalysis Communications*, 133. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105823>
- Santiago, A., & Elder, C. (2019). *Análisis de la influencia del indol sobre la reacción de un compuesto refractario a la hidrodeshulfuración* [Universidad Industrial de Santander]. <https://doi.org/10.1109/MTAS.2004.1371634>
- Song, C., & Ma, X. (2003). Parametric reflection and mode locking at phase-matched down conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, 207–238.

- Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, *153*(1–2), 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- Tanimu, A., & Alhooshani, K. (2019). Advanced Hydrodesulfurization Catalysts: A Review of Design and Synthesis. *Energy and Fuels*, *33*(4), 2810–2838. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>
- Tao, X., Zhou, Y., Wei, Q., Ding, S., Zhou, W., Liu, T., & Li, X. (2017). Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel*, *188*, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.055>
- Valencia, D., Klimova, T., & García-Cruz, I. (2012). Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils - An electronic description for hydrotreatment process. *Fuel*, *100*, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.011>
- Wiwel, P., Hinnemann, B., Hidalgo-Vivas, A., Zeuthen, P., Petersen, B. O., & Duss, J. O. (2010). Characterization and identification of the most refractory nitrogen compounds in hydroprocessed vacuum gas oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *49*(7), 3184–3193. <https://doi.org/10.1021/ie901473x>
- Yang, H., Chen, J., Fairbridge, C., Briker, Y., Zhu, Y. J., & Ring, Z. (2004). Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil. *Fuel Processing Technology*, *85*(12), 1415–1429. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.09.008>
- Yang, S. H., & Satterfield, C. N. (1983). Some effects of sulfiding of a NiMo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline. *Journal of Catalysis*, *81*(1), 168–178. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90155-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90155-0)
- Zeuthen, P., Knudsen, K. G., & Whitehurst, D. D. (2001). Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment. *Catalysis Today*, *65*(2–4), 307–314. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00566-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00566-6)

## Apéndices

**Apéndice A** Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en ausencia de quinolina.

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



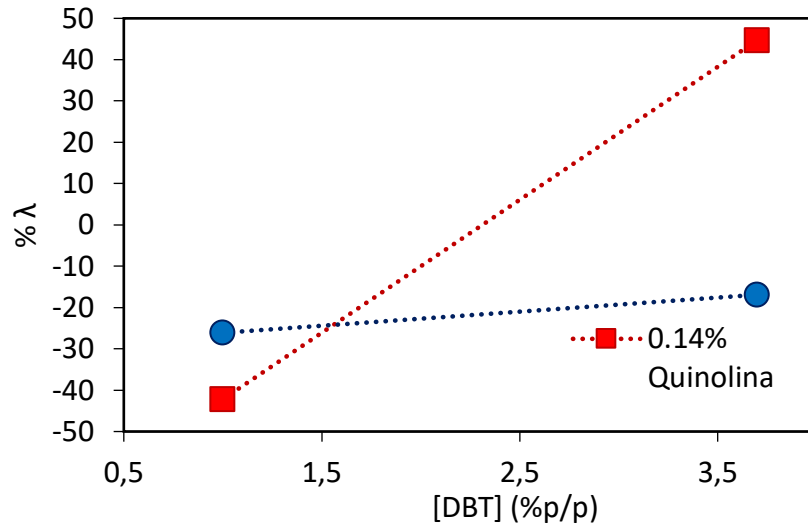
**Tabla A.** Resultados de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sin presencia del compuesto nitrogenado.

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

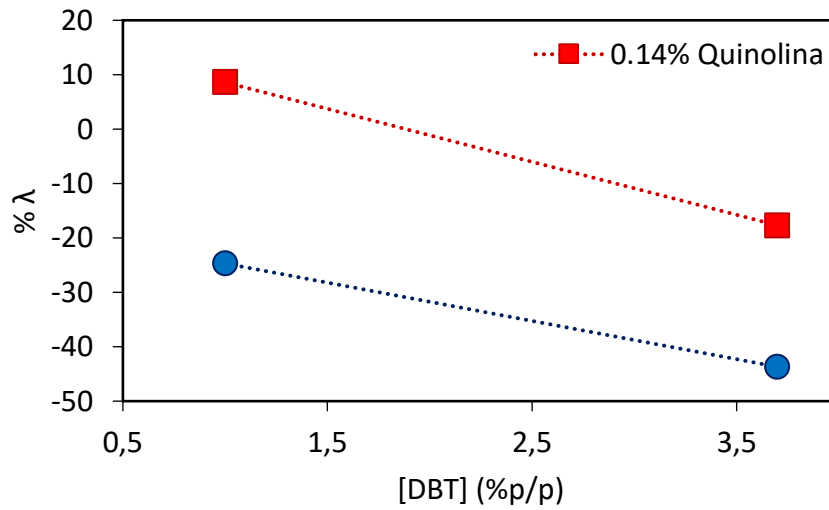
Apéndice B *Graficas de interacciones entre los factores estudiados.*

Figura 1B. *Interacciones entre %DBT y %Quinolina*

A) *%DBT x %Quinolina a Temperatura=260°C*

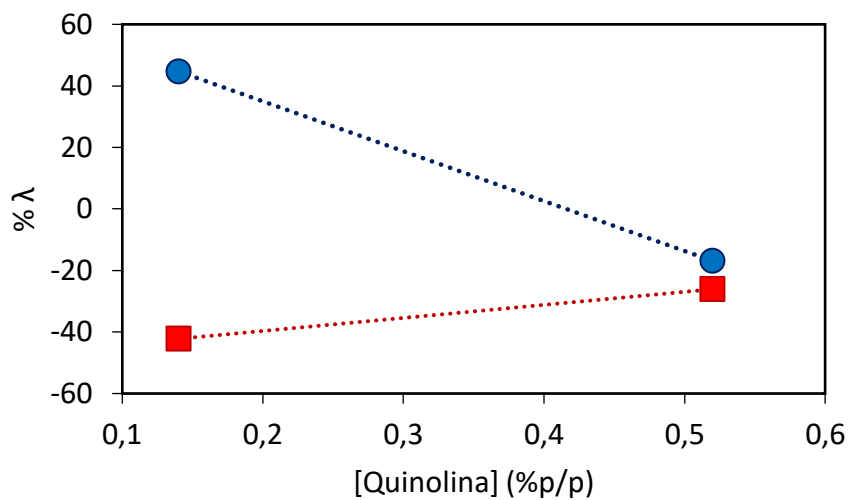


B) *%DBT x %Quinolina a Temperatura=300°C*

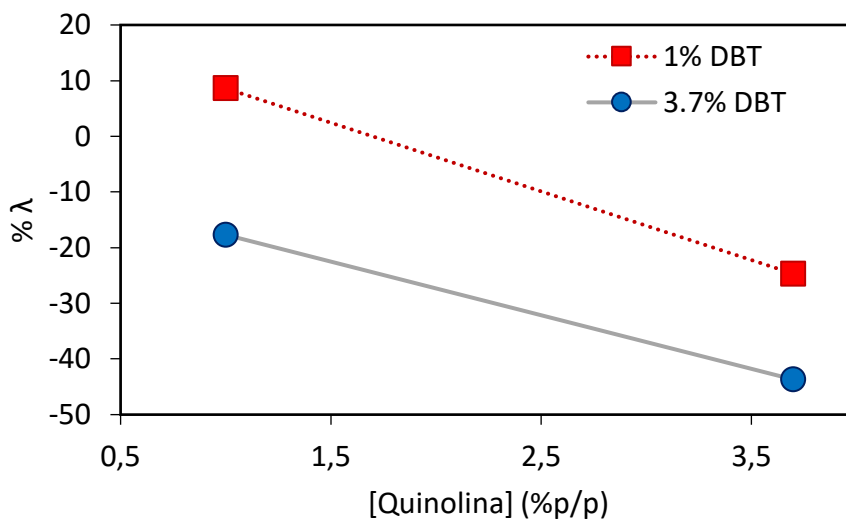


**Figura 2B.** Interacciones entre %Quinolina y %DBT

A) %Quinolina x %DBT a Temperatura=260°C

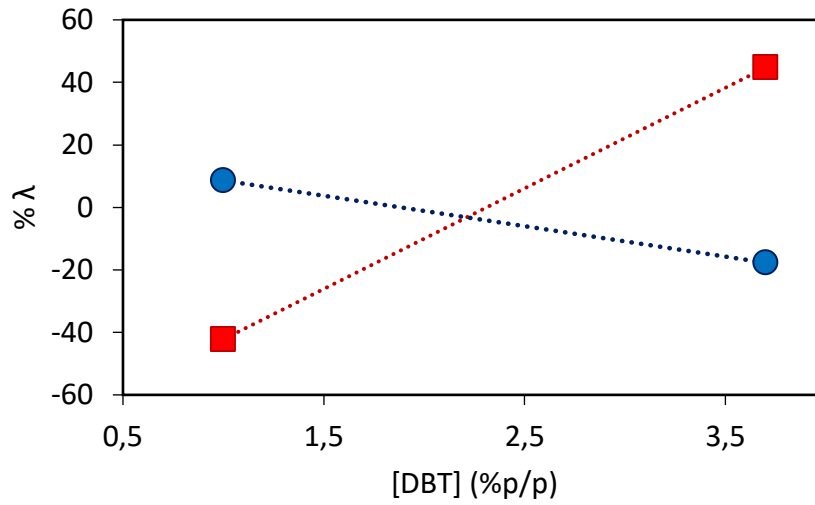


B) %Quinolina x %DBT a Temperatura=300°C

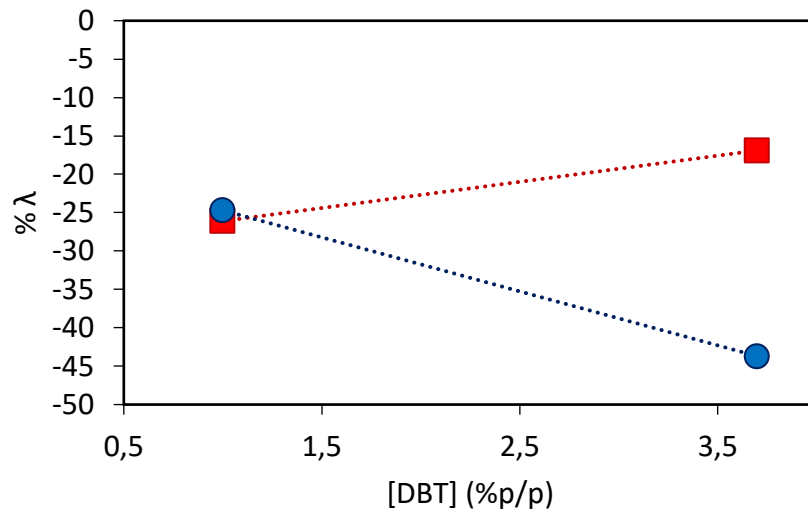


**Figura 3B.** *Interacciones entre %DBT y Temperatura*

A) *%DBT x Temperatura a %Quinolina= 0,14*

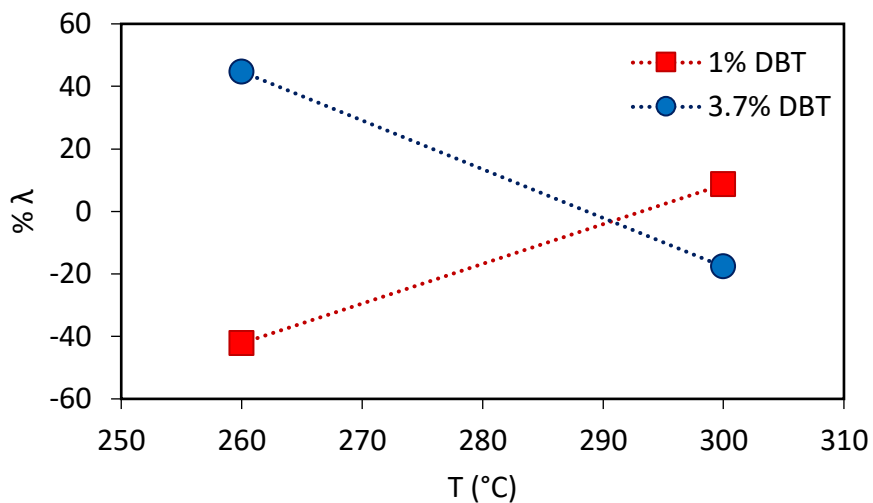


B) *%DBT x Temperatura a %Quinolina= 0,52*

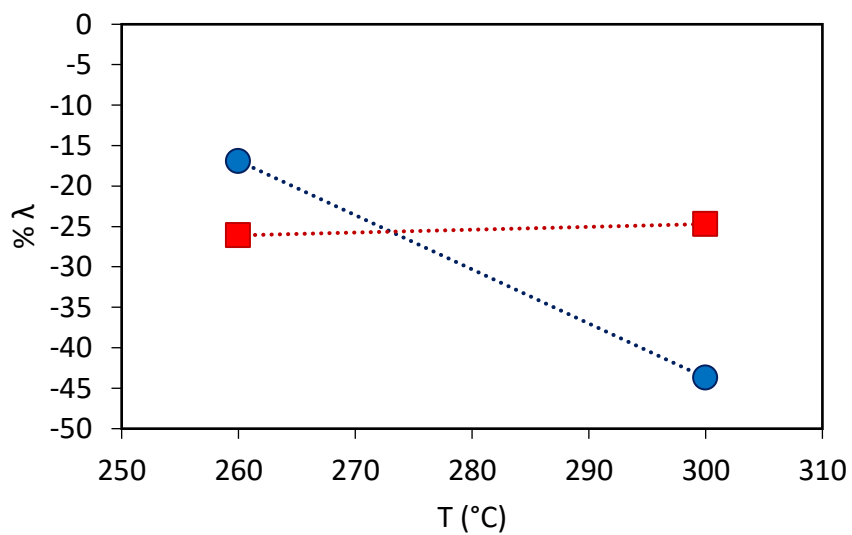


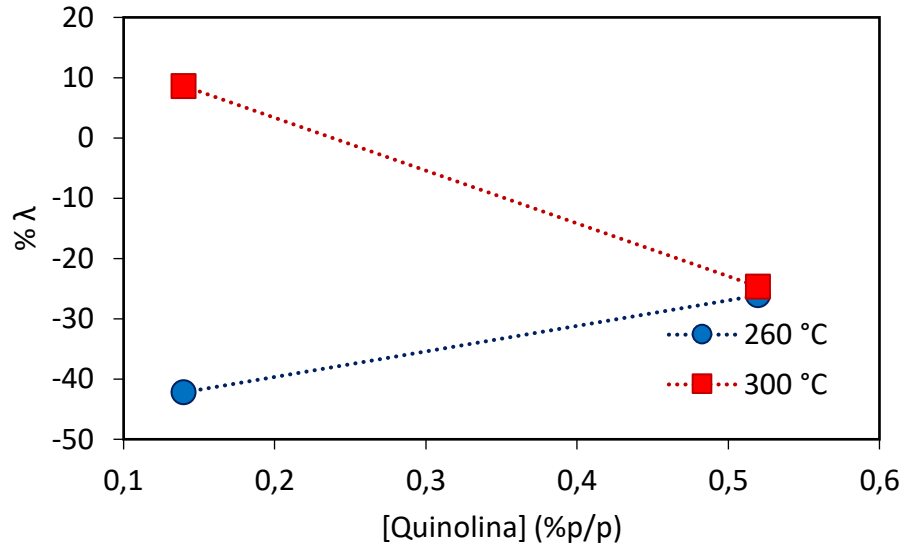
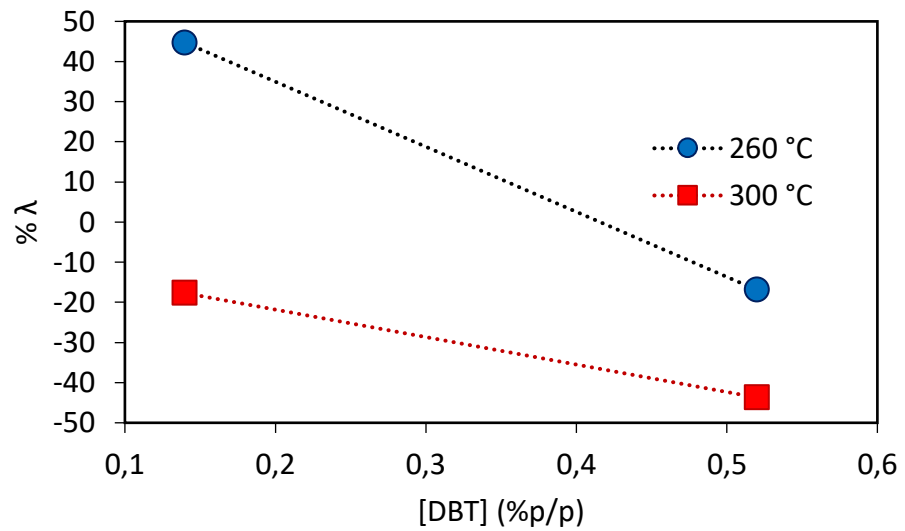
**Figura 4B.** *Interacciones entre Temperatura y %DBT.*

A) *Temperatura x %DBT a %Quinolina= 0,14*



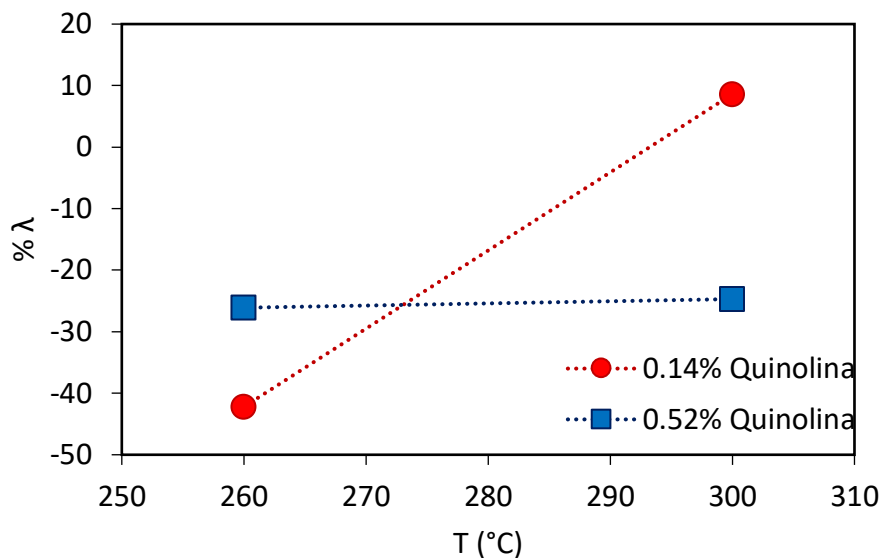
B) *Temperatura x %DBT a %Quinolina= 0,52*



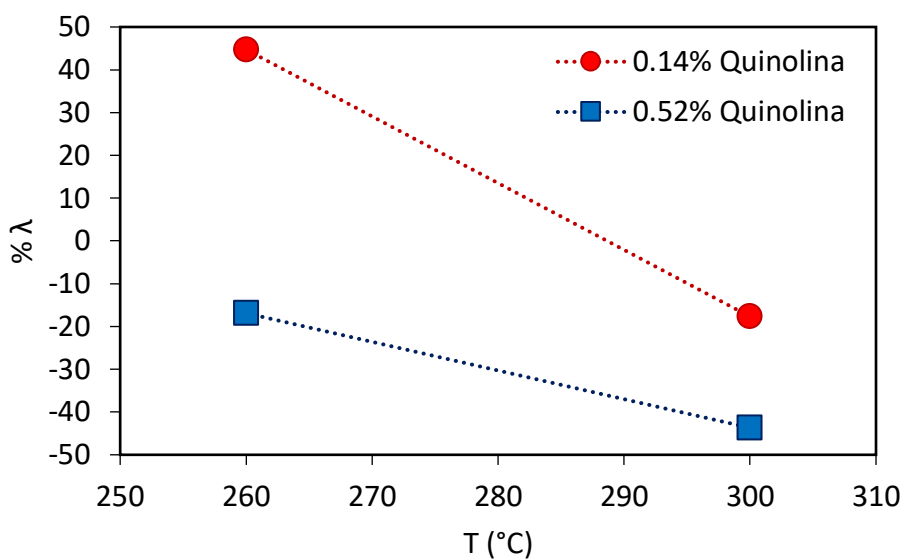
**Figura 5B.** *Interacciones entre %Quinolina y Temperatura.*A) *%Quinolina x Temperatura a %DBT=1*B) *%Quinolina x Temperatura a %DBT=3,7*

**Figura B6.** Interacciones entre Temperatura y %Quinolina.

A) Temperatura x %Quinolina a %DBT=1



Temperatura x %Quinolina a %DBT=3,7

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

Variables naturales			Variables codificadas			Factor de impacto [%λ]
DBT [%p/p]	Quin [%p/p]	Temperatura [°C]	DBT [%p/p]	Quin [%p/p]	Temperatura [°C]	
1	0,14	260	-1	-1	-1	-42,2
1	0,14	300	-1	-1	1	8,6
1	0,31	280	-1	0	0	-27
1	0,52	260	-1	1	-1	-26,1
1	0,52	300	-1	1	1	-24,7
2,2	0,14	280	0	-1	0	80,5
2,2	0,31	260	0	0	-1	17,8
3,7	0,52	300	1	1	1	-43,7
3,7	0,14	260	1	-1	-1	44,7
3,7	0,14	300	1	-1	1	-17,7
3,7	0,31	280	1	0	0	39,9
2,2	0,31	280	0	0	0	38,2
2,2	0,31	300	0	0	1	31,4
2,2	0,52	280	0	1	0	64,2
3,7	0,52	260	1	1	-1	-16,9

**Apéndice D** Análisis de residuales.

**Tabla 1D.** Prueba de normalidad de modelo matemático obtenido.

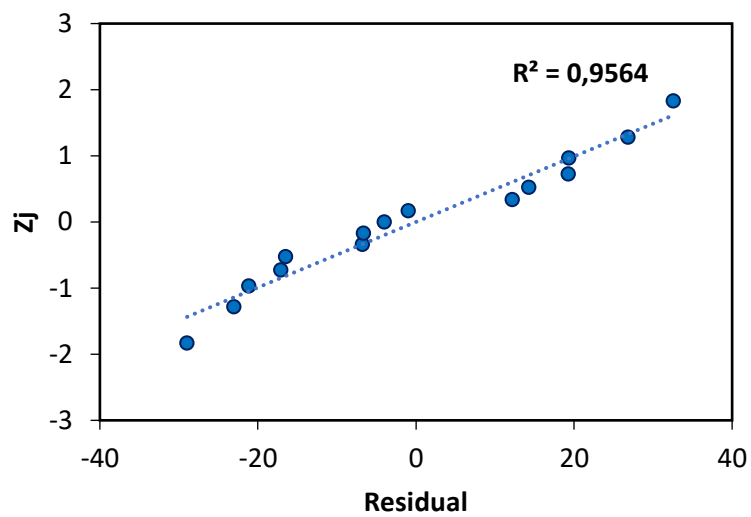
<i>Numero de experimento (i)</i>	<i>Valor residual (x)</i>	<i>(i-0.5)/n</i>	<i>Distribución normal estándar (Zi)</i>
1	-28,97	0,03	-1,83
2	-23,00	0,10	-1,28
3	-21,09	0,17	-0,97
4	-17,06	0,23	-0,73
5	-16,48	0,30	-0,52
6	-6,70	0,37	-0,34
7	-6,60	0,43	-0,17
8	-3,94	0,50	0,00
9	-0,95	0,57	0,17
10	12,22	0,63	0,34
11	14,34	0,70	0,52
12	19,30	0,77	0,73
13	19,41	0,83	0,97
14	26,88	0,90	1,28
15	32,64	0,97	1,83

**Tabla 2D.** *Tabla de residuales para cada variable.*

Valor residual	DBT [%p/p]	Quinolina [%p/p]	Temperatura [°C]
-1,0	1	0,14	260
-21,1	1	0,14	300
26,9	1	0,31	280
-17,1	1	0,52	260
12,2	1	0,52	300
-23,0	2,2	0,14	280
14,3	2,2	0,31	260
19,4	3,7	0,52	300
-29,0	3,7	0,14	260

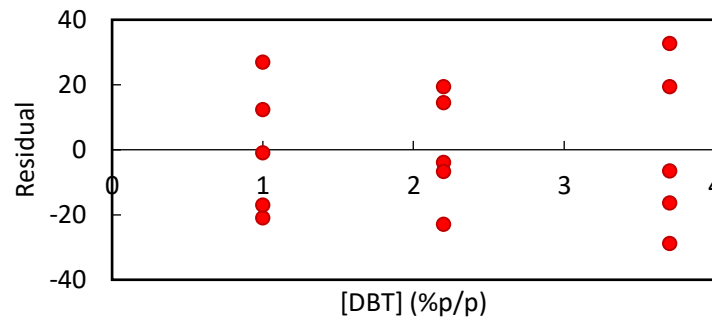
-6,6	3,7	0,14	300
-16,5	3,7	0,31	280
19,3	2,2	0,31	280
-3,9	2,2	0,31	300
-6,7	2,2	0,52	280
32,6	3,7	0,52	260

**Figura 2D.** Gráfico de normalidad: valores residuales vs la distribución normal estandarizada.

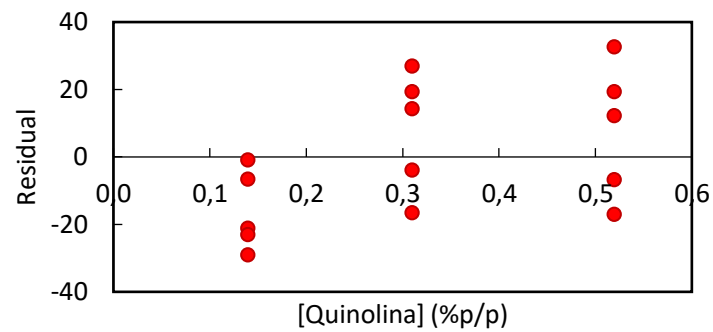


**Figura 3D.** Representación gráfica del valor residual con cada variable estudiada.

A) *DBT x Residual*



B) *Quinolina x Residual*



C) *Temperatura x Residual*

