

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Autor1

Puerto Colombia, 18 de abril de 2022

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Ciudad

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **ANA EDUVIGES MONTAÑO HERAZO.**, identificado(a) con **C.C. No. 1140844162** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON NIQUEL Y LA PROMOCIÓN CON COBRE EN LA REACCIÓN COMPETITIVA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO E HIDRODESINITROGENACIÓN DE CARBAZOL UTILIZANDO CATALIZADORES CuMo-Ni/γ-Al₂O₃** presentado y aprobado en el año **2020** como requisito para optar al título Profesional de **QUIMICA**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,



ANA EDUVIGES MONTAÑO HERAZO.

C.C. No. 1140844162 de BARRANQUILLA

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Autor2

Puerto Colombia, 18 de abril de 2022

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Ciudad

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **FELIX JOSE NAVARRO BARRAZA**, identificado con **C.C. No. 1045228160** de **LURUACO**, autor del trabajo de grado titulado **EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON NIQUEL Y LA PROMOCIÓN CON COBRE EN LA REACCIÓN COMPETITIVA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO E HIDRODESINITROGENACIÓN DE CARBAZOL UTILIZANDO CATALIZADORES CuMo-Ni/γ-AI2O3** presentado y aprobado en el año **2020** como requisito para optar al título Profesional de **QUIMICO**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,



FELIX JOSE NAVARRO BARRAZA.

C.C. No. 1045228160 de LURUACO



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

Puerto Colombia, **18 de abril de 2022**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON NIQUEL Y LA PROMOCIÓN CON COBRE EN LA REACCIÓN COMPETITIVA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO E HIDRODESINITROGENACIÓN DE CARBAZOL UTILIZANDO CATALIZADORES CuMo-Ni/γ-Al ₂ O ₃
Programa académico:	QUIMICA

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	ANA EDUVIGES MONTAÑO HERAZO						
Documento de Identificación:	CC	X	CE	PA	Número:	1140844162	
Nacionalidad:	COLOMBIANA			Lugar de residencia:	SOLEDAD		
Dirección de residencia:	TV1A4 DG 68c-29 TORRE 12 APTO 102						
Teléfono:	3342771			Celular:	3107640589		

Firma de Autor 2:							
Nombres y Apellidos:	FELIX JOSE NAVARRO BARRAZA						
Documento de Identificación:	CC	X	CE	PA	Número:	1045228160	
Nacionalidad:	COLOMBIANA			Lugar de residencia:	SABANALARGA		
Dirección de residencia:	Cra 30 A # 26-25						
Teléfono:	3008088			Celular:	3006713873		



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-111

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON NIQUEL Y LA PROMOCIÓN CON COBRE EN LA REACCIÓN COMPETITIVA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO E HIDRODESINITROGENACIÓN DE CARBAZOL UTILIZANDO CATALIZADORES CuMo-Ni/γ-Al₂O₃
AUTOR(A) (ES)	ANA EDUVIGES MONTAÑO HERAZO FELIXJOSE NAVARRO BARRAZA
DIRECTOR (A)	ESNEYDER PUELLO POLO
CO-DIRECTOR (A)	NO APLICA
JURADOS	MARIA LILIANA OSPINA CASTRO MONICA AYALA GOMEZ
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TITULO DE	QUIMICO
PROGRAMA	QUÍMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BÁSICAS
SEDE INSTITUCIONAL	SEDE NORTE
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2020
NÚMERO DE PÁGINAS	47.
TIPO DE ILUSTRACIONES	Tablas, gráficas
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOCIMIENTO	NO APLICA



**EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON NIQUEL Y LA PROMOCIÓN CON
COBRE EN LA REACCIÓN COMPETITIVA DE HIDRODESULFURACIÓN DE
DIBENZOTIOFENO E HIDRODESINITROGENACIÓN DE CARBAZOL UTILIZANDO
CATALIZADORES CuMo-Ni/ γ -Al₂O₃**

**ANA EDUVIGES MONTAÑO HERAZO
FELIX JOSE NAVARRO BARRAZA**

**UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
PUERTO COLOMBIA
2020**



**EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON NIQUEL Y LA PROMOCIÓN CON
COBRE EN LA REACCIÓN COMPETITIVA DE HIDRODESULFURACIÓN DE
DIBENZOTIOFENO E HIDRODESINITROGENACIÓN DE CARBAZOL UTILIZANDO
CATALIZADORES CuMo-Ni/ γ -Al₂O₃**

**ANA EDUVIGES MONTAÑO HERAZO
FELIX JOSE NAVARRO BARRAZA**

DIRECTOR: ESNEIDER PUELLO POLO Ph.D

**UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
PUERTO COLOMBIA
2020**

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema del proceso de hidrotratamiento.....	11
Figura 4. Heteropolioxometalatos Tipo Anderson.....	22
Figura 5. Modelo Rim-edge, Brim.....	23
Figura 6. Isotermas de absorción-desorción de N ₂ de los catalizadores catalíticos: (■) γ -Al ₂ O ₃ , (●) NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , (▲) CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃	31
Figura 7. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores catalíticos: (■) γ -Al ₂ O ₃ , (●) NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , (▲) CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃	31
Figura 8. Espectros de FT-IR de: a) CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , b) NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , c) γ -Al ₂ O ₃	33
Figura 9. Neutralización de puntos ácidos de catalizadores y alúmina: (■) γ -Al ₂ O ₃ , (●) NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , (▲) CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃	34

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación del petróleo según la densidad y grado API.....	10
Tabla 2. Clasificación de subprocesos de hidrotratamiento catalítico.....	12
Tabla 5. Análisis elemental de los de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	30
Tabla 6. Propiedades texturales de los de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	32
Tabla 7. Titulación potenciométrica con n-butilamina.	34
Tabla 8. Valores constantes de reacción en la reacción de conversión de DBT y CBZ.	36

CONTENIDO

	Pag.
1. INTRODUCCIÓN.....	8
2. MARCO TEÓRICO	9
2.1. El petróleo	9
2.2. Hidrotratamiento.....	10
2.3. Hidrodesulfuración (HDS)	12
2.3.1. Compuestos sulfurados del petróleo	13
2.3.2. Vías de desulfuración del dibenzotiofeno (DBT).....	14
2.4. Hidrodesnitrogenación (HDN)	15
2.4.1. Compuestos nitrogenados del petróleo	15
2.4.2. Vías para la desnitrogenación de carbazol.....	18
2.5. Comportamiento entre dibenzotiofeno y carbazol en procesos de hidrotratamiento.	19
2.6. Heteropolioxometalatos tipo Anderson.....	21
2.7. Modelos Rim y Brim	22
2.8. Antecedentes	23
3. METODOLOGÍA.....	26
3.1. Síntesis del precursor catalítico	26
3.1.1. Preparación de γ -Al ₂ O ₃ mesoporosa y modificada con Ni (Ni/Al ₂ O ₃). 26	
3.1.2. Síntesis de heteropolioxomolibdatos de cobre-molibdeno tipo Anderson (NH ₄) ₄ [CuMo ₆ O ₂₄ H ₆]•5H ₂ O	26
3.1.3. Síntesis de catalizadores (NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃)	26
3.2. Caracterización de los catalizadores catalíticos	27
3.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	27
3.2.2. Propiedades Texturales de los catalizadores catalíticos NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃	27
3.2.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).	27
3.2.4. Titulación potenciométrica con n-butilamina.....	28
3.3. Evaluación catalítica en la reacción HDN de carbazol y HDS de dibenzotiofeno (DBT).	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	30

4.1. Análisis elemental de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	30
4.2. Propiedades Texturales de los catalizadores NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃ y γ -Al ₂ O ₃	30
4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	32
4.4. Determinación de acidez superficial.....	33
4.5. Evaluación catalítica en la reacción HDN de Carbazol y HDS de Dibenzotiofeno (DBT).....	35
5. CONCLUSIONES	39
6. RECOMENDACIONES.....	40
7. REFERENCIAS	41

RESUMEN

Se evaluó el efecto de la modificación del soporte con níquel y la promoción con cobre en la reacción competitiva de hidrosulfuración (HDS) de dibenzotiofeno en presencia de carbazol (CBZ) utilizando catalizadores Cu-NiMo/ γ -Al₂O₃. Se sintetizaron catalizadores de cobre y níquel soportados sobre alúmina utilizando el método de coprecipitación. Los catalizadores se caracterizaron por fluorescencia de rayos X (FRX), propiedades texturales (área específica BET, distribución del diámetro de poro y volumen de poro), espectroscopia infrarroja FT-IR y titulación potenciométrica para determinar la cantidad de sitios ácidos. Posteriormente, se evaluó la actividad catalítica en la reacción HDS de dibenzotiofeno (DBT) en presencia de carbazol. FRX mostró coincidencias entre los valores nominales y experimentales de las relaciones Mo/Ni y Cu/Cu+Ni así como de los porcentajes de cobre, níquel y molibdeno. Las áreas específicas estuvieron dentro del intervalo 152 a 207 m²/g con una distribución de diámetro de poro de 5.3 a 5.5 nm (mesoporos). Los análisis de FT-IR mostraron estiramientos simétricos y asimétricos de enlaces Mo-O terminales entre 1000-800 cm⁻¹ y vibraciones de enlaces puente Mo-O-Mo entre 750-550 cm⁻¹ característicos de polioxometalatos tipo Anderson y vibraciones pertenecientes a enlaces Cu-O entre 528-420 cm⁻¹. La titulación potenciométrica con n-Butilamina reveló que el soporte presenta acidez muy débil, mientras que los catalizadores acidez débil con una mayor proporción de sitios para el sólido con Cu. La evaluación catalítica de la HDS de DBT en presencia de carbazol mostró un comportamiento de pseudoprimer orden con productos de la reacción de conversión de HDN de carbazol por debajo del 4% con respecto a la HDS de dibenzotiofeno.

Palabras clave: hidrosulfuración, hidrosnitrogenación, dibenzotiofeno, carbazol, promotor Cu.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es una de las principales fuentes de energía para la civilización en la era moderna. Su uso ha permitido la industrialización y el crecimiento económico de los países a nivel global. No obstante, su uso también ha generado efectos nocivos sobre el medio ambiente debido a su uso irracional [1]. En Colombia se extraen crudos de diversa calidad: ligeros, medianos y pesados, siendo esto dos últimos los más abundantes [2,3]. Estos tipos de crudos generan problemas ambientales, ya que contienen compuestos de azufre y nitrógeno que son los causantes de la lluvia ácida tras su combustión, generando corrosión sobre materiales; también, trazas de metales pesados presentes en el crudo, causan envenenamiento a los catalizadores utilizados en los procesos de refinación, generándole un desafío a la industria petrolera, debido a que las fracciones de crudo pesado requieren el uso de técnicas más avanzadas para su refinamiento [4]. Por lo tanto, es necesario tratar estos crudos pesados y remover estos compuestos nocivos y potencialmente contaminantes. Desde la década pasada se están haciendo grandes esfuerzos para desarrollar nuevos catalizadores para hidrotratamiento y diversos estudios han demostrado que la modificación del soporte y probar nuevas fases catalíticas son una excelente alternativa para aumentar el rendimiento catalítico, el cual depende en gran medida de su estructura superficial y esta a su vez del método de preparación [5,6]. Los compuestos que contienen cobre, aunque sean escasos sus estudios en hidrodesulfuración (HDS) y hidrodesnitrogenación (HDN) son catalíticamente activos en hidrotratamiento tales como las síntesis de metanol y la hidrogenación selectiva [7,8]. Huan Liu y Col. Sintetizaron una serie de catalizadores de níquel-cobre-molibdeno, probando su actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno mostrando una alta actividad, siendo estos adecuados para la producción de diésel con ultra bajo contenido de azufre [9]. Por lo citado anteriormente, en el presente trabajo de investigación se planteó la síntesis de un catalizador $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para evaluar la influencia de la modificación del soporte con níquel y la promoción con cobre sobre la actividad catalítica de HDS y HDN de dibenzotiofeno y carbazol.

2. MARCO TEÓRICO

Debido a la creciente demanda energética y agotamiento de crudo liviano en los últimos años, la industria petrolera ha optado por el refinamiento de fracciones de crudo pesado que tienen una mayor concentración de residuos de vacío y aflátenos, así como mayor proporción de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales [10,11]. Es por ello, que los procesos catalíticos de hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN) utilizados ampliamente en las refinerías para disminuir las cargas de azufre y nitrógeno en los combustibles han venido enfrentando ciertos desafíos en cuanto a cargas de petróleo a tratar para obtener gasolina, diésel y otros destilados de mayor valor comercial [12].

2.1. El petróleo

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, agua, sedimentos y sales. Generalmente se utiliza la palabra “crudo” para denominar el petróleo sin refinar. El crudo varía de un yacimiento petrolífero a otro en cuanto a la composición y el color, el cual puede ir de un líquido amarillo pálido de baja viscosidad hasta uno pesado de color negro. Los hidrocarburos contienen una composición media de 85% C, 12 % H, 3% (S+O+N) y pequeñas cantidades de compuestos que contienen metales como el hierro, níquel, cromo, vanadio y cobalto [13,14]. Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro, incluso dentro de un mismo yacimiento. En general el petróleo crudo no es energéticamente eficiente por lo que es necesario separarlo en diferentes fracciones que constituyen los diferentes tipos de combustibles que se pueden agrupar en [15]:

- Hidrocarburos insaturados,
- Compuestos aromáticos y poliaromáticos,
- Resinas,
- Naftalenos.

El petróleo se encuentra clasificado de acuerdo con su densidad y grado, según el Instituto Americano de Petróleo (API), tal como se muestra en la Tabla 1. Al estar compuesto principalmente por moléculas hidrocarbonadas la densidad del crudo disminuirá cuando la relación atómica H/C aumente. La densidad de los crudos se encuentra entre 0.78 y 1.0 [16,17].

Tabla 1. Clasificación del petróleo según la densidad y grado API

Clasificación	Petróleo	API (grados)	Densidad(g/cm ³)
Petróleo convencional	condensado	> 50	<0.780
	Ligero	29.999-50	0.876-0.780
Petróleo no convencional	Medio	19.999-30	0.934-0.877
	Pesado	9.999-20	1.0-0.935
	Extrapesado	0-10	> 1.0

2.2. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías, debido al constante aumento en el uso de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros. El proceso consiste en la adición de hidrógeno para inducir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos o remover elementos como azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, etc. En esta clasificación se incluyen los procesos cuyo objetivo es eliminar las impurezas y mejorar la carga que luego será alimentada a otros procesos; un ejemplo de estos son el pretratamiento de la alimentación a la reformación catalítica, y el pretratamiento a la carga de hidrocrqueo y craqueo catalítico. Igualmente, existen tipos de procesos en los que la remoción de los contaminantes se lleva a cabo con el fin de mejorar la calidad de los productos terminados como diésel, querosén, residuales, aceites lubricantes, entre otros. Otro objetivo estaría en la conversión de compuestos a otros en el mismo intervalo de temperatura de ebullición, como en el hidrotratamiento de la gasolina para convertir olefinas en parafinas; o la conversión de fracciones a otras de menor punto de ebullición como el hidrocrqueo de residuos para producir destilados medianos y livianos, el hidrocrqueo de gasóleos para producir diésel y gasolina, y el hidrocrqueo de

nafta para obtener propano y butano. El hidrotratamiento se realiza en un reactor químico, a alta temperatura y presión, utilizando un catalizador solido que cuenta con un sistema de purga, horno, separadores etc. (Figura 1) [18,19]. Generalmente las corrientes de petróleo en una refinería son tratadas con hidrogeno y ha cobrado mayor importancia a nivel mundial porque, además de mejorar la calidad de dichas fracciones, incrementa la producción de gasolina y la rentabilidad de ésta. El interés en el proceso se mantiene en auge debido a la necesidad de eliminar los contaminantes para cumplimiento de las normas ambientales cuando los productos se emplean como combustibles [20].

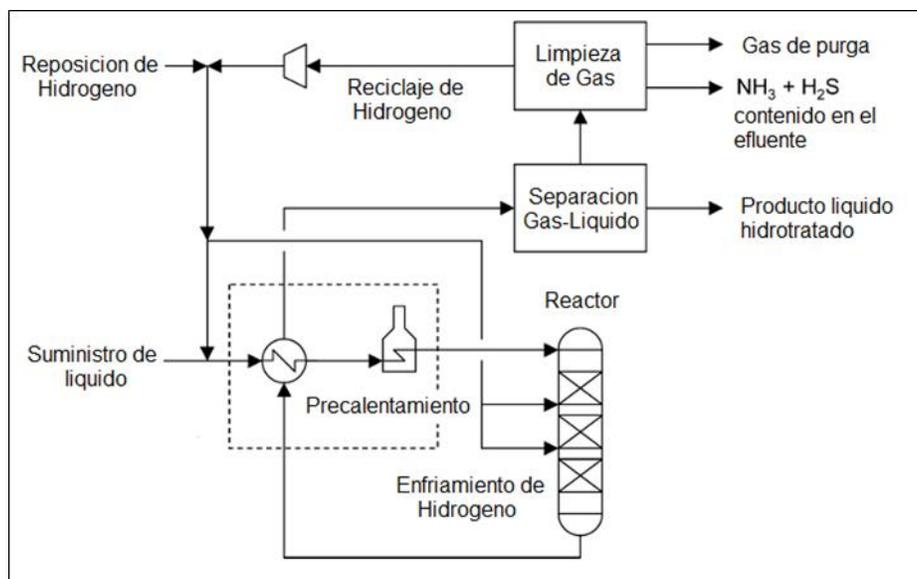


Figura 1. Esquema del proceso de hidrotratamiento [19].

En el proceso de hidrotratamiento, se hace referencia a dos grupos. Uno de ellos es la hidroconversión (capacidad de transformar la estructura de las moléculas orgánicas que convierten los crudos pesados en productos livianos) y la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo (purificación) [21]. Entre las reacciones que involucra el hidrotratamiento encontramos procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos oleofínicos (HID), reacciones de ruptura catalítica o hidrocrackeo

(HCQ) [22,23]. En dichos tratamientos pueden efectuarse los siguientes subprocesos (Tabla 2.):

Tabla 2. Clasificación de subprocesos de hidrotratamiento catalítico.

SUBPROCESO	TRATAMIENTO
Hidrodesulfuración (HDS)	Conduce la remoción de azufre y compuestos del petróleo mediante su conversión a H ₂ S y a productos de hidrocarburos.
Hidrodesnitrogenación (HDN)	Remoción de nitrógeno de una molécula orgánica nitrogenada.
Hidrodesoxigenación (HDO)	Remoción de oxígeno de una molécula oxigenada.
Hidrodesmetalización (HDM)	Remoción de metales de una molécula orgánica que contenga algún metal.
Hidrogenación (HID)	Conversión de compuestos insaturados.
Hidrocraqueo (HCQ)	Rompimiento de una molécula orgánica larga en otra más corta.

2.3. Hidrodesulfuración (HDS)

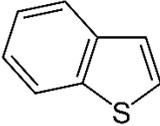
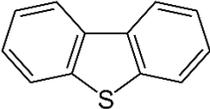
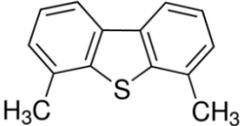
La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso químico catalítico cuyo objetivo es la eliminación de azufre que se encuentra en los crudos o productos refinados del petróleo. El HDS catalítico del petróleo crudo y las corrientes de refinería realizadas a temperatura elevada y presión parcial de hidrógeno convierten los compuestos organosulfurados en sulfuro de hidrógeno (H₂S) e hidrocarburos. El azufre se encuentra formando gran cantidad de compuestos orgánicos que varían dependiendo del origen del crudo. La reactividad de los compuestos organosulfurados varía ampliamente según su estructura y el entorno del átomo de azufre. De los compuestos presentes en éste, los aromáticos azufrados son conocidos como refractarios lo que causa cierta resistencia a la remoción. El

proceso de HDS tiene buenos rendimientos en la remoción de tioles, sulfuros y sulfuros cíclicos, pero en menor medida en tiofenos [24,25].

2.3.1. Compuestos sulfurados del petróleo

Los crudos del petróleo contienen una mezcla variada de compuestos con azufre, siendo este uno de los principales elementos que genera problemas de contaminación en la medida que el petróleo es más pesado, su grado API va disminuyendo y su contenido de contaminantes, principalmente los compuestos sulfurados, tienden a aumentar. En general, los compuestos con contenido de azufre que son cíclicos son más difíciles de hidrogenar que los compuestos de cadena abierta y dentro de los compuestos con contenido de azufre que son cíclicos, cuanto mayor sea el número de anillos que están presentes, tanto mayor será la dificultad para romper los enlaces de carbono-azufre. Además de la presencia de óxidos de azufre en los gases de combustión de combustibles fósiles, también se encuentran otros componentes ambientalmente perjudiciales que pueden estar presentes debido a una combustión incompleta, y partículas carbonosas que a menudo contienen hidrocarburos aromáticos policíclicos, compuestos metálicos, materiales orgánicos oxigenados y otros materiales potencialmente tóxicos. El contenido de azufre en el petróleo varía, pero mayoritariamente se encuentra entre el 1% y 4% p/p. Algunos de estos compuestos se resumen en la Tabla 3 [26,27].

Tabla 3. Compuestos azufrados contenidos en el petróleo.

compuesto	Formula	Estructura
Tiofeno	C_4H_4S	
Benzotiofeno	C_8H_6S	
Dibenzotiofeno	$C_{12}H_8S$	
4,6-Dimetilbenzotiofeno	$C_{14}H_{12}S$	

2.3.2. Vías de desulfuración del dibenzotiofeno (DBT)

Se han publicado distintos trabajos acerca de las vías de desulfuración de DBT, entre los que se resalta el trabajo de Houalla y col. Estos autores proponen un mecanismo de reacción de dos vías esquematizado en la Figura 2. En la primera vía se produce por una hidrogenación del DBT para producir simultáneamente 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno y 1,2,3,4,10,11-hexahidrotiofeno, y posteriormente una hidrólisis C-S para obtener ciclohexilbenceno. En la segunda vía ocurre primeramente una hidrólisis selectiva de enlaces C-S para producir bifenil, seguida de una hidrogenación para producir consecutivamente ciclohexifenil y biciclohexil. Aquí se evidencia la probable formación de o-feniltiofenol durante la formación de bifenil. No obstante, se observa que la vía uno no es muy susceptible a ocurrir por las entalpías de reacción [28,29].

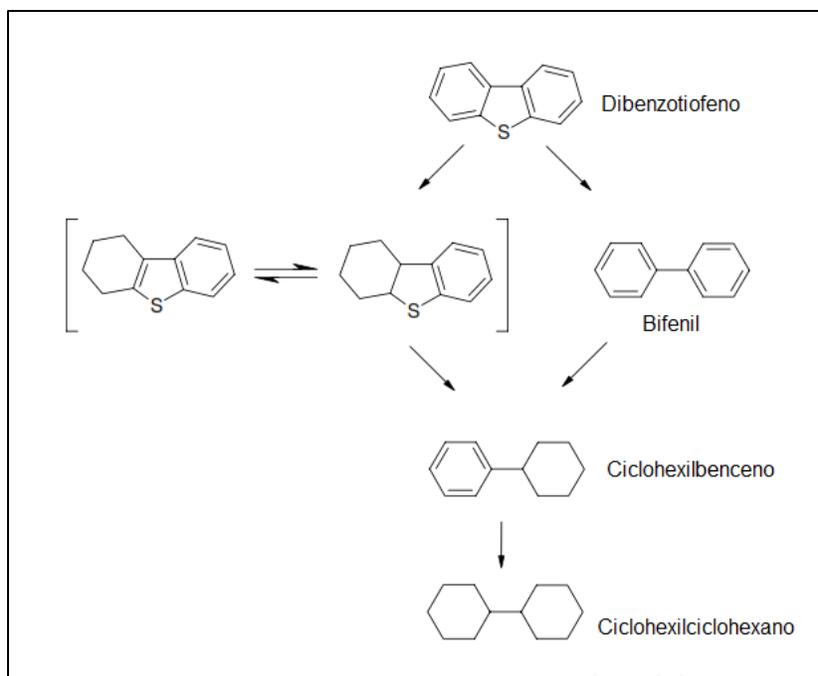


Figura 2. Vía para la desulfuración de dibenzotiofeno [28].

2.4. Hidrodesnitrogenación (HDN)

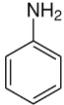
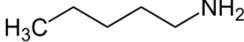
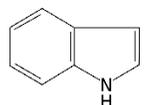
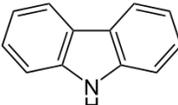
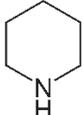
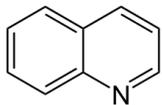
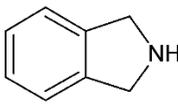
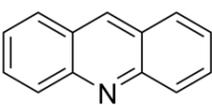
La hidrodesnitrogenación catalítica (HDN) es un proceso en el cual los compuestos organonitrógenados se eliminan de las materias primas hidrocarbonadas para producir combustibles líquidos procesables, estables y aceptables para el medio ambiente. Cuando se combina con la hidrodesulfuración (HDS), este proceso se conoce comúnmente como "hidrotratamiento", que es una parte integral de la refinación del petróleo. Durante mucho tiempo se conoce que la HDN es más difícil que la HDS, la HDN ha sido históricamente de poca preocupación para los refinadores debido a las cantidades comparativamente pequeñas de compuestos de nitrógeno presentes en las existencias convencionales de petróleo. Sin embargo, esta situación ha cambiado debido a la creciente necesidad de procesar existencias pesadas y de baja calidad, que son ricas en compuestos de nitrógeno altamente refractarios [30,31].

2.4.1. Compuestos nitrogenados del petróleo

El conocimiento de los tipos, cantidades y comportamiento químico de los compuestos que contienen nitrógeno presente en las fracciones de petróleo y

líquidos sintéticos es importante para el desarrollo de catalizadores mejorados y técnicas de procesamiento para su eliminación. Los compuestos de nitrógeno que se encuentran en el petróleo o aceites sintéticos generalmente se dividen en dos tipos: heterociclos y no heterociclos. Este último comprende anilinas y aminas alifáticas. Los compuestos de nitrógeno heterocíclicos se dividen en dos grupos: los que tienen un anillo piridínico de seis miembros y los que tienen un anillo pirrólico de cinco miembros [32]. Estos dos grupos de heterociclos de nitrógeno, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 3, tienen diferentes configuraciones electrónicas. En los heteroaromáticos de nitrógeno de cinco miembros, el par extra de electrones en nitrógeno, que representa la basicidad habitual de los compuestos de nitrógeno, está involucrado en la nube Pi (π) del anillo y, por lo tanto, no está disponible para interactuar con los ácidos. En este sentido, este tipo de compuesto puede considerarse formalmente no básico. La basicidad de los compuestos de nitrógeno les permite interactuar con los centros ácidos en la superficie del catalizador de dos maneras: Pueden aceptar protones de superficie (acidez Brønsted) o donar electrones desapareados a sitios deficientes en electrones superficiales (acidez de Lewis) [33,34].

Tabla 4. Compuestos nitrogenados contenidos en el petróleo

Compuesto	Formula	Estructura
Compuestos no Heterociclos		
Anilina	$C_6H_5NH_2$	
Pentamilina	$C_5H_{11}NH_2$	
Compuestos Heterociclos no básicos		
Pirrol	C_4H_5N	
Indol	C_8H_7N	
Carbazol	$C_{12}H_9N$	
Compuestos Heterociclos básicos		
Piridina	C_5H_5N	
Quinolina	C_9H_7N	
Indolina	C_8H_9N	
Acridina	$C_{13}H_9N$	

2.4.2. Vías para la desnitrogenación de carbazol

La investigación realizada en torno a la HDN de carbazol se encuentra todavía muy limitada y el material disponible carece de profundidad, ya que generalmente ha sido utilizado como prueba de actividad para caracterizar catalizadores y no como un fin. No obstante, los vacíos encontrados en la HDN de carbazol se pueden cubrir con resultados obtenidos en otras moléculas similares, teniendo en mente las reservas que cada caso implica. Nagai y col. proponen una vía para la HDN de carbazol que se representa en el Figura 3 [35].

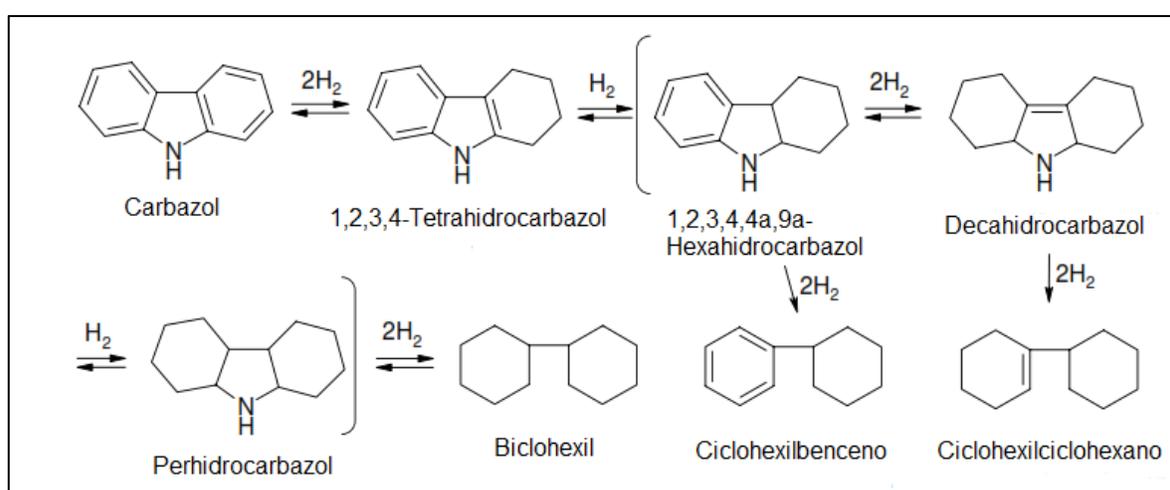


Figura 3. Vía para la desnitrogenación de carbazol [35].

En la vía propuesta se puede observar que el carbazol reacciona primero de manera reversible por la vía de hidrogenación de uno de los anillos bencénicos para producir tetrahidrocarbazol (THC), éste a su vez produce reversiblemente y de manera rápida otros compuestos hidrogenados como son el hexahidrocarbazol (HHC), decahidrocarbazol (DHC) y perhidrocarbazol (PHC). El paso posterior a la hidrogenación es la hidrogenólisis de los compuestos hidrogenados para producir ciclohexilbenceno (CHB), ciclohexilciclohexeno (CHH) y biciclohexil (BCH) respectivamente. La transformación química que sucede primero es la hidrogenación y no la hidrogenólisis como sucede en la HDS de DBT. El bifenil (BF) es una molécula insaturada aromática que, como era de esperarse, no se produce en la HDN de carbazol debido a que es producto de una hidrogenólisis directa, hecho que no se ha reportado. Nagai y colaboradores mediante otro

trabajo de HDN de carbazol encontraron que la presencia de los compuestos hidrogenados intermedios depende en gran medida de las condiciones de reacción y el catalizador utilizado, ya que en sus experimentos sólo encontraron al THC como producto hidrogenado y al BCH y CHB como productos desnitrogenados [36].

2.5. Comportamiento entre dibenzotiofeno y carbazol en procesos de hidrotratamiento.

Habitualmente, los compuestos de nitrógeno básicos se han considerado inhibidores más fuertes para las reacciones de HDS que los no básicos. Sin embargo, se ha observado una fuerte inhibición de estas reacciones por compuestos nitrogenados no básicos, ya sea debido a reacciones de hidrogenación (HYD) que ocurren durante este proceso, que conducen a la formación de especies básicas, o a una fuerte adsorción de los compuestos no básicos sobre la superficie de soporte. Laredo y col reportaron la fuerte inhibición de los efectos del dibenzotiofeno en las reacciones de HDS [35, 37,38].

Típicamente, los catalizadores de hidroprocesamiento contienen componentes metálicos activos del Grupo VI y/o del Grupo VIII soportados sobre un óxido refractario poroso tal como alúmina, alúmina-sílice, sílice, zeolitas, titania, zirconia, boria, magnesia y sus combinaciones. Dichos catalizadores a menudo se preparan combinando los metales activos con el soporte. Los soportes, que contienen componentes metálicos, generalmente se secan y se calcinan a temperaturas que varían de aproximadamente 370°C a 600°C para eliminar cualquier disolvente y convertir los metales en la forma de óxido. Los catalizadores de óxidos de metal calcinados se activan normalmente por contacto con un compuesto que contiene azufre [39].

Actualmente las investigaciones en cuanto a catalizadores para hidrotratamiento se enfocan en los sulfuros de metales formando la fase activa para mejorar la selectividad y actividad. Dentro de las posibilidades para preparar catalizadores más activos se encuentra [40,41]:

- Ruta de síntesis: realizando modificaciones en la parte experimental, en cuanto al método de impregnación, calcinación y temperatura de calcinación, entre otros.
- Naturaleza de la fase activa: utilizando aditivos para modificarla generalmente fósforo, metales nobles, nitruros, entre otros o variando la cantidad de la fase activa.
- Modificación o cambio del soporte: la modificación o reemplazo del soporte para mejorar la dispersión de la fase activa; modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de Ni útil en el catalizador y reducir la desactivación por la formación de depósitos de coque.

Existen reportes de catalizadores de níquel-cobre-molibdeno, modificando la fase activa obteniendo nuevas propiedades fisicoquímicas y catalíticas. Estos catalizadores de cobre-níquel-molibdeno se prepararon por el método de precipitación química; utilizando heptamolibdato de amonio y cantidades requeridas de nitrato de níquel y nitrato de cobre con la relación molar deseada, y amoniaco acuoso, precipitando un sólido verde claro distintivo [42]. Este precursor se mezcló con alúmina con el peso relación de precursor/alúmina de 75/25, y se secaron a 100°C durante 12 h y calcinadas a 350°C por 4 h. Las mediciones de la actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de micro autoclave. Se eligió 4,6-DMDBT como componente representativo para la reacción HDS. El catalizador sulfurado se hizo a partir del precursor cargando con 2,0 g de precursor de catalizador de níquel-cobre-molibdeno y de CS₂ en disolvente de éter de petróleo (intervalo de temperatura de 90-120°C). Antes de la reacción de sulfuración, el reactor se purgó con hidrógeno de alta pureza ajustando la presión de hidrógeno a 3,0 MPa a temperatura ambiente. El reactor se calentó luego a una velocidad de aumento de 3 °C/min hasta alcanzar 320°C, a 700 rpm. Después de 6 h de sulfuración, se añadió el 4,6-DMDBT al reactor, y las reacciones de hidrodesulfuración se llevaron a cabo a 8,0 MPa y 315°C durante 3 h. Luego, los productos se enfriaron a temperatura ambiente y se analizaron por cromatografía [9]. En las reacciones HDS de 4,6-DMDBT sobre los catalizadores de níquel-cobre-molibdeno se detectaron cinco productos principales, incluyendo tetrahydro-

4,6-dimetildibenzotiofeno (TH-DMDBT) y hexahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (HH-DMDBT), intermediarios de 4,6-DMDBT en las reacciones HDS, 3,3-dimetilbifenilo (DMBP) producido a través de la ruta de desulfuración directa (DDS), y metilciclohexiltolueno (MCHT) y 3,3-dimetilbicyclohexilo (DMBCH), productos hidrogenados de ruta de hidrogenación (HYD). Se ha reportado que el catalizador Cu₁₀Mo₁₀ exhibe HDS pobre habilidad hacia 4,6-DMDBT, con una conversión de solo 1.1%, y el producto de desulfuración detectado fue muy bajo (0.3%), comparado con un catalizador Ni₁₀Mo₁₀ de referencia que mostró una mayor capacidad de hidrogenación. Se produjeron intermedios parcialmente más hidrogenados TH-DMDBT y HH-DMDBT en el catalizador Ni₁₀Mo₁₀ que en los otros catalizadores. El catalizador NiCuMo exhibió una alta capacidad HDS hacia 4,6-DMDBT, con una conversión del 80.3%, y se detectaron más productos de desulfuración (69.6%) [9, 43].

2.6. Heteropolioxometalatos tipo Anderson

Los Polioxometalatos (POM's) o polianiones forman una familia de iones minerales condensados en forma de isopolianiones ([M_mO_y]ⁿ⁻) y heteropolianiones ([X_xM_mO_y]ⁿ⁻). Los polioxometalatos consisten en tres o más oxoaniones de metales de transición unidos a través de oxígenos que se comparten, que forman redes tridimensionales condensadas, se encuentran formados estructuralmente por octaedros Mo₆ compartiendo aristas o vértices, unidos por puentes oxígeno [44].

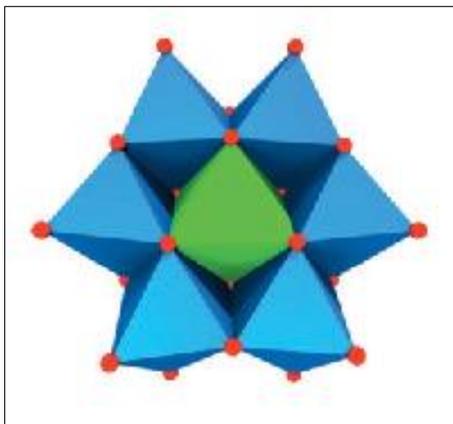


Figura 2. Heteropolioxometalatos Tipo Anderson.

Los heteropolioxometalatos tipo Anderson se basan en un arreglo de siete octaedros que comparten aristas. Su estructura $[XMo_6O_{24}H_6]_n^-$, fue propuesta por primera vez por Anderson en el año de 1937, donde la describía como una estructura plana, sin embargo, estudios posteriores mostraron que esta estructura en realidad no era planar. Numerosos átomos centrales pueden formar la estructura de Anderson, cationes trivalentes tales como Te, Cr, Co, Al, Fe, Ga y cationes divalentes tales como Cu, Zn y Ni. Los heteropolioxoaniones de Mo han atraído mucho la atención en el área de las reacciones catalíticas, por mostrar ventajas sobre otros sistemas, debido a sus características estructurales (disposición ordenada de elementos metálicos que asegura la uniformidad en la deposición, propiedades redox y ácida asociados a la presencia de heteroátomos, la disponibilidad de sitios de diferente reactividad en la estructura, estabilidad y preservación de la estructura en solución, buena solubilidad, relación metálica definida, etc.)[40,45].

2.7. Modelos Rim y Brim

Daage y Chianelli propusieron un modelo estructural llamado como modelo “Rim-Edge” (borde-orilla) donde se describe al MoS_2 como un conjunto de discos apilados como se observa en la Figura 5. Este modelo postula que hay distintos tipos de sitios. El perímetro de la capa superior e inferior se considera “Rim” (borde) y los perímetros de los bloques intercalados entre ellos son el “Edge” (orilla). El plano basal de los cristales de MoS_2 es catalíticamente inactivo, por lo

que la actividad en el proceso de HDS está asociada con los sitios localizados en las terminaciones de los cristales.[46]. La hidrogenólisis puede ocurrir en los bordes y las orillas, mientras que la hidrogenación se limita a la región de los bordes. Las vacantes de azufre en las orillas de MoS₂ se identifican como sitios de adsorción para S, N y compuestos aromáticos [47]. Un tipo alternativo de sitio activo fue propuesto por Topsøe, el MoS₂, denominado “Brim”, de carácter metálico por el enriquecimiento electrónico del sulfuro, que se considera adsorbe y activa incluso grandes moléculas S, N y aromáticas, ya que el impedimento estérico es pequeño comparado con los sitios de “Edge”[48].

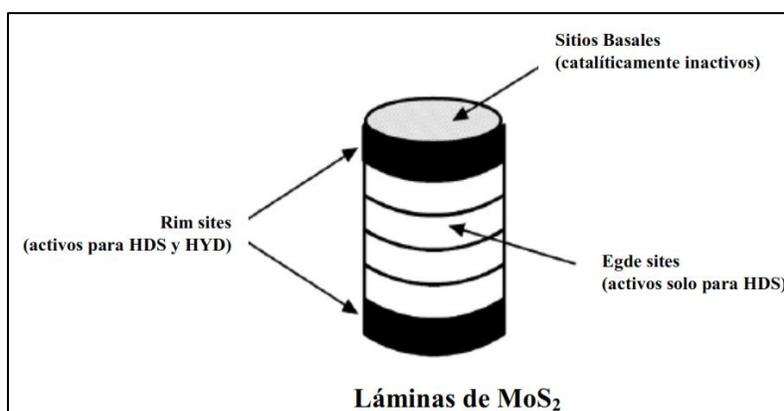


Figura 3. Modelo Rim-edge, Brim.

El modelo propuesto por Topsoe, BRIM propone que la base de las láminas de MoS₂ son responsables de la actividad hacia la hidrogenación. también asume que ocurre en el plano basal, el cual es considerado como inactivo catalíticamente y que los sitios de hidrogenación no son vacancias de S sino sitios de exceso de azufre. A medida que se aumenta el grado de apilamiento los sitios de hidrogenación disminuyen [49].

2.8. Antecedentes

Los compuestos que contienen cobre son catalíticamente activos para los procesos de hidrogenación, como la síntesis de metanol y la hidrogenación selectiva [50,51]. Petitjean y colaboradores utilizaron un catalizador de óxido metálico poroso (PMO), derivados de catalizadores de tipo hidrotalcita, dopado con cobre (Cu-PMO) para la hidrogenación de alquenos y proporcionaron una

alternativa a las reducciones catalizadas por metales nobles. Por lo tanto, el dopaje de cobre en compuestos derivados de hidrotalcita se utilizaron como una estrategia para una amplia gama de métodos de reducción selectiva e hidrogenación de alquenos [52]. La hidrogenación de furfural en fase vapor se investigó sobre cobre soportado en sílice (SBA-15). Estos catalizadores SBA-Cu, fueron activos en la hidrogenación de furfural al alcohol furfurílico donde la interacción Cu-soporte fue mayor para la carga intermedia de cobre (15% en peso) [53]. A pesar, del uso de catalizadores a base de cobre para procesos de hidrogenación, han sido pocos los trabajos sobre el cobre en catalizadores en HDT y aunado al trabajo de Harris y Chianelli donde concluyeron que la introducción de Cu en MoS₂ no soportado actuaba como un veneno, debido a que el Cu disminuía la densidad de electrones sobre el Mo, lo que conducía a la oxidación de Mo en MoS₂ y por ende a una baja actividad catalítica [54]. Sin embargo, estudios de Kibsgaard y col. mostraron la formación de estructuras tipo M-Mo-S (M= Ni, Fe, Co, Cu), que están relacionadas con la alta actividad en HDS y HDN. Otro estudio realizado por Hernández y col. revelaron que iones Cu²⁺ son adsorbentes eficientes para la eliminación de azufre, porque forman complejos π con anillos aromáticos tiofénicos como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados, dando buenos resultados de actividad catalítica para HDS similares a los del níquel [55, 56]. Huan y col. Prepararon una serie de catalizadores catalíticos de níquel-cobre-molibdeno a través del método de precipitación química, probando su actividad catalítica en la reacción de desulfuración de 4,6- dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) donde los resultados mostraron una alta actividad de estos, siendo estos adecuados para la producción de diésel con ultra bajo contenido de azufre [9]. Una de las estrategias que se utilizan para mejorar las propiedades del catalizador en HDS y HDN es la modificación del soporte, utilizando diversos aditivos, con el fin de mejorar las propiedades de la fase activa [57, 58]. Se ha reportado una correlación entre la acidez y la actividad en hidrotratamiento para catalizadores de níquel con CoMo/Al₂O₃ y un efecto beneficioso sobre la acidez y la dispersión de los metales tras la adición [59]. En este sentido, se ha reportado que, la modificación de la alúmina con níquel cambia sus propiedades y acidez por

la formación de agregados de aluminatos de níquel, dando lugar a mejoras en la selectividad de los catalizadores en algunas reacciones. Como los parámetros de celosía, así como los radios iónicos de níquel y cobre son muy cercanos, se puede esperar que se puedan preparar compuestos de níquel-cobre-molibdeno tipo Anderson, que podrían tener nuevas propiedades fisicoquímicas y catalíticas [58,59].

Teniendo en cuenta lo anterior, los catalizadores con cobre-molibdeno soportados en alúmina modificada con níquel pueden ser una alternativa para los procesos de hidrodesulfuración e hidrogenación de dibenzotiofeno y carbazol respectivamente.

3. METODOLOGÍA

3.1. Síntesis del precursor catalítico

3.1.1. Preparación de γ - Al_2O_3 mesoporosa y modificada con Ni ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Para obtención de la alúmina se tomaron 58,86 g de nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, 98,5%) y 10 g urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Merck, 99,5%) se disolvieron en agua desionizada bajo agitación constante y pH entre 5-6, y luego se agregaron 5,88 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, Merck, 99,5%) y 49,4 g de almidón ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, Merck, 99%) hasta que se formó un gel uniforme (la relación molar de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ es 1 : 0.17 : 0.84 : 0.1) el gel se calentó a 90°C bajo agitación constante por 2 h [23]. Seguidamente, se secó a 150°C por 12 h y se calcinó a 550°C por 6 h. Para la síntesis de $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4 %p/p Ni) se impregna a exceso de volumen de poro con 3 g de alúmina (Al_2O_3) a 50°C y bajo agitación hasta eliminación del solvente por evaporación. Finalmente, los sólidos obtenidos se secaron a 110°C por 12 h y calcinados a 500°C por 6 h [49,50].

3.1.2. Síntesis de heteropolioxomolibdatos de cobre-molibdeno tipo

Anderson $(\text{NH}_4)_4[\text{CuMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

La síntesis de la fase tipo Anderson se llevó a cabo por precipitación de soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99%) y nitrato de cobre hexahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99,5%) con una relación molar $\text{Mo}/\text{Cu} = 6$, a temperatura ambiente con pH entre 5 Y 6. Por último, el sólido obtenido se filtró y lavo con agua destilada, para luego secarlo a 105°C por 12 h [12, 47,51].

3.1.3. Síntesis de catalizadores ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

3 g de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron con una solución de fase Anderson de CuMo (20 % p/p Mo) a exceso de volumen de poro a 60°C con agitación constante hasta eliminación del solvente por evaporación. Finalmente, el sólido obtenido se secó a 105°C por 12 h [49].

3.2. Caracterización de los catalizadores catalíticos

Las muestras preparadas se caracterizarán utilizando los siguientes análisis:

3.2.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).

Las muestras para analizar sin dilución sobre base de cera espectrométrica de la marca Merck, fueron llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por minuto. De este modo, se obtuvieron cuatro pastillas prensadas de 36 mm de diámetro. El análisis se realizó con el software SemiQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 200ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos.

3.2.2. Propiedades Texturales de los catalizadores catalíticos NiMo/ γ -Al₂O₃, CuNiMo/ γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃

Con este análisis se determinará el área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de los catalizadores. Se procederá a la desgasificación a 300°C y presión de vacío de 6 Pa de las muestras en un equipo Vac Prep 061. La captura de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K se realizará en un equipo 3FLEXTM (Micromeritics). Las áreas superficiales de las muestras se calcularán mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el volumen de microporos (V micro) se evaluarán mediante el método t-plot, el volumen de mesoporos (V meso) será estimado por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y el volumen total (V total) es la sumatoria del volumen de microporos y volumen de mesoporos. Los ensayos se realizarán en un intervalo de presión relativa (P/P₀) desde 0.0025 hasta 0.95 y el análisis de los datos se harán en el software 3FLEX V.3.02 incorporado al equipo empleado en las medidas.

3.2.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Esta técnica permitirá determinar los grupos funcionales que están presentes en los catalizadores oxídicos, se utilizará un espectrofotómetro con transformada de

Fourier (Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1), empleando un rango de barrido entre 400 y 4000 cm^{-1} utilizando pastillas de KBr.

3.2.4. Titulación potenciométrica con n-butilamina.

Permitió determinar la cantidad de sitios ácidos y fuerza ácida de los catalizadores y soportes, se utilizó un pH-metro (LAQUA-HORIBA scientific) y un electrodo (pH/ION/ COND-METER- F-74 BW), (Water quality meter) además se agregó 200 μL de una solución de n-butilamina (0,1 N) y 0,10 g de sólido en 50 mL de acetonitrilo puro. Posteriormente se mantuvo en agitación por 3 horas, finalmente se realizó las respectivas valoraciones potenciométricas.

3.3. Evaluación catalítica en la reacción HDN de carbazol y HDS de dibenzotiofeno (DBT).

El precursor catalítico se activó por sulfuración haciéndole pasar CS_2 (2%vol)/n-heptano a un flujo de 0,33 mL/min e hidrogeno a 70 mL/min, durante 6h en un reactor de flujo continuo de lecho fijo a 350°C y presión atmosférica.

El procedimiento que se utilizó para la evaluación simultanea de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y la hidrodesnitrogenación del carbazol fue el siguiente:

1. Se colocaron 80 mL de la mezcla reactiva (35 ppm de N y 350 ppm de S, contenidos en la molécula de carbazol y dibenzotiofeno en una solución de decahidronaftaleno, respectivamente).
2. Se pesaron 0.20 g del catalizador activado y se agregó al reactor.
3. Luego de haber agregado el catalizador, se purgo el reactor con N_2 y se presurizó con H_2 , hasta alcanzar 500 psi.
4. Se inició la agitación del reactor y el ciclo de calentamiento, simultáneamente, hasta alcanzar 300°C y 1000 psi. La reacción se llevó a cabo por 5 horas tomando muestras a 0, 60, 120, 180, 240 y 300 minutos.

5. Luego, el análisis de las muestras se efectuó para determinar la actividad catalítica. Los productos de reacción se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases (SHIMADZU GC-2014), equipado con una columna BP5 (5% Phenyl/95% Dimethyl Polysiloxane, Length: 30m-ID: 0.25mm- Film: 0.25um) y un detector de ionización a la llama FID, utilizando estándares marca sigma-aldrich para: Bifenilo 99%, ciclohexilbenceno 97%, tetrahidrodibenzotiofeno 97%, tetrahydrocarbazol 97%, dibenzotiofeno 98% y biciclohexil 99%.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Análisis elemental de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

La Tabla 5 muestra el análisis elemental de los de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. En esta tabla se relacionan los datos teóricos y los obtenidos experimentalmente por medio de fluorescencia de rayos X (FRX), los cuales dejan ver diferencias entre los porcentajes nominales y experimentales que podrían estar relacionados con la manera como se llevó a cabo la síntesis. Sin embargo, las relaciones Mo/Ni y Cu/Cu+Ni presentaron coincidencias entre las experimentales y las establecidas para la síntesis de estos catalizadores.

SOLIDO	Nominal %(p/p)					Experimental %(p/p)				
	Mo	Cu	Ni	Mo/Ni	Cu/(Cu+Ni)	Mo	Cu	Ni	Mo/Ni	Cu/(Cu+Ni)
CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃	20	4.81	2.02	6	0.65	21.9	5.1	1.9	6.9	0.62
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	20	-	2.04	6	-	20.2		2.3	5.3	-

Tabla 3. Análisis elemental de los de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃.

4.2. Propiedades Texturales de los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃, CuNiMo/ γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃.

Las áreas específicas, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores fueron determinadas por el método Brunauer-Emmet Teller (BET) y el método Barret-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente [60, 61]. La figura 6 muestra las isotermas de absorción de catalizadores y del soporte, los cuales presentan isotermas tipo IV según clasificación de la IUPAC para materiales mesoporos, y con una histéresis tipo H2 atribuida a poros de forma de cuello de botella [62-64].

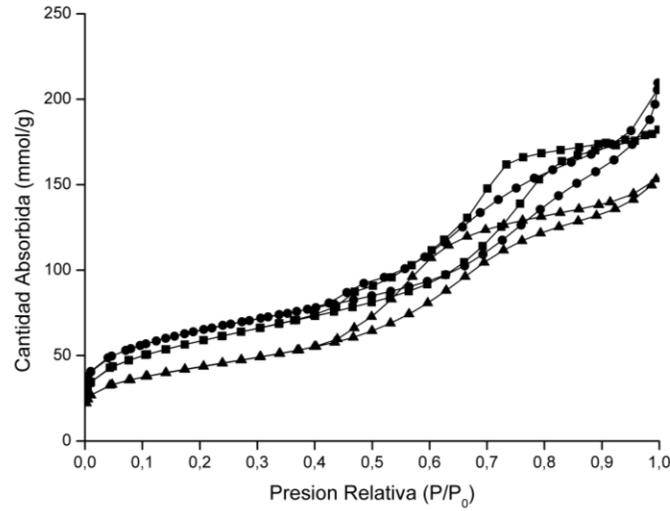


Figura 4. Isothermas de absorción-desorción de N₂ de los catalizadores catalíticos: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃

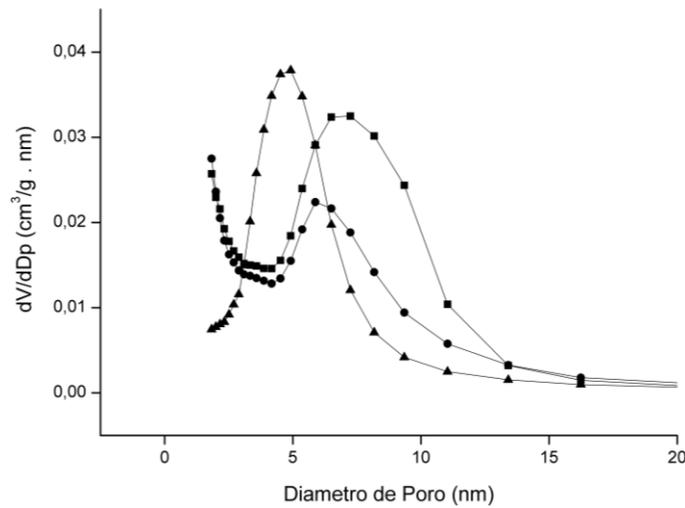


Figura 5. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores catalíticos: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃.

En la Figura 6 y Tabla 6 se observa la distribución de tamaño de poro, volumen y área específica de los catalizadores y el soporte, donde se aprecia la disminución del diámetro de poro de los catalizadores con relación al soporte de 6,0 nm a 5,3 nm, este hecho está relacionado con la carga metálica agregada al soporte cuando se impregna la fase tipo Anderson de cobre y el níquel, la cual iría al interior de los poros del soporte, lo cual tendría un efecto en las áreas específicas

y volúmenes de poros para los catalizadores y el soporte, variando de 152 m²/g a 207 m²/g y 0,21 cm³/g a 0,27 cm³/g respectivamente [64,65].

Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

Sólido	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	D _p (nm)
γ -Al ₂ O ₃	207	0.27	5.3
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	162	0.26	6.0
CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃	152	0.21	5.5

4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 8 se representan los espectros de FT-IR de los catalizadores de níquel, cobre y el soporte alúmina identificados como a), b) y c) respectivamente. Se observa que todos los espectros comparten bandas alrededor de 3600-3400 cm⁻¹ que corresponden a los estiramientos de los enlaces O-H de la alúmina, así como modos de tensión entre 1000-900 cm⁻¹ del enlace Al-O. Dos bandas entre 3300-3000 cm⁻¹ y 1500-1300 cm⁻¹ asociados respectivamente a estiramientos y flexiones del enlace N-H, del grupo NH₄⁺. Además se aprecian bandas a 1700-1600 cm⁻¹ procedentes de las flexiones del enlace O-H, procedente de las aguas de cristalización. La aparición de bandas entre 3370-2270 cm⁻¹ se debe a CO₂ ambiental, durante la medición [66, 67, 68]. En los espectros se observan en el rango entre 1000-800 cm⁻¹ los estiramientos simétricos y antisimétricos del enlace Mo-O dioxo terminal. Entre 750-550 cm⁻¹ se aprecia las vibraciones de las uniones puente Mo-O-Mo de los óxidos de los polioxomolibdatos. A 450 cm⁻¹ se observan vibraciones del enlace tipo puente Mo-O-Ni y a 528-420 cm⁻¹ modos vibracionales pertenecientes a enlaces Cu-O del catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃ [69,70].

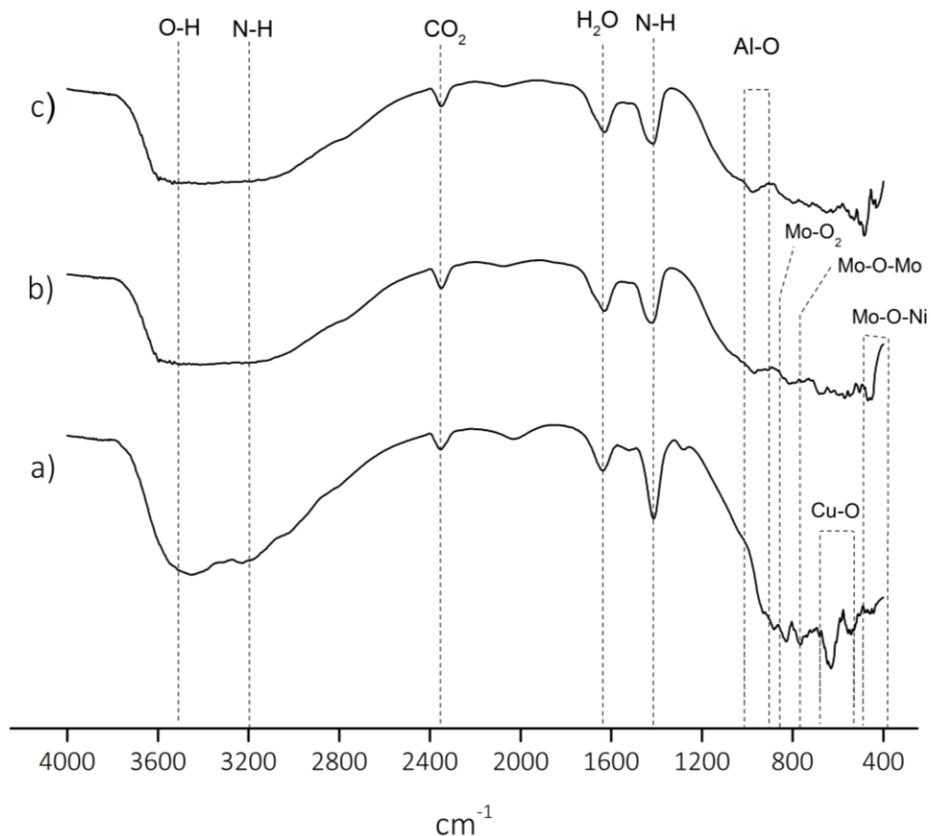


Figura 6. Espectros de FT-IR de: a) CuNiMo/ γ -Al₂O₃, b) NiMo/ γ -Al₂O₃, c) γ -Al₂O₃.

4.4. Determinación de acidez superficial

Se determinó la acidez superficial de los catalizadores preparados mediante valoración potenciométrica con n-butilamina. Con el fin de estimar la cantidad de sitios ácidos y su fuerza acida relativa [71]. En la Figura 9, se aprecia la formación de un plateau que indica el final de la titulación y nos proporciona el número total de sitios ácidos que presenta cada sólido. Además, la fuerza acida se clasifica según su potencial inicial en sitios muy fuertes $E_i > 100$ mV, sitios fuertes $0 < E_i < 100$ mV, sitios débiles $-100 < E_i < 0$ mV y sitios muy débiles $E_i < -100$ mV.

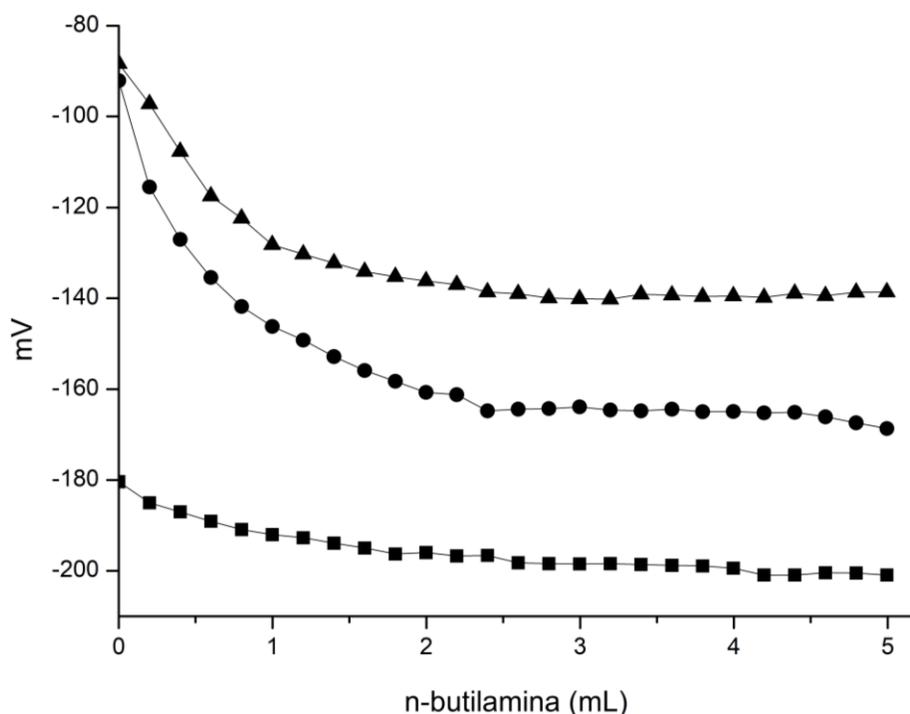


Figura 7. Neutralización de puntos ácidos de catalizadores y alúmina: (■) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En La tabla 7 se muestran los valores de los potenciales iniciales de los sólidos, así como la cantidad de sitios ácidos totales. Se observa que el soporte presenta acidez muy débil, mientras que los catalizadores acidez débil, siendo el potencial del catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menor al catalizador $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El catalizador de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró mayor número de sitios ácidos totales con respecto al catalizador $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a pesar de tener menor área específica [72,73].

Tabla 5. Titulación potenciométrica con n-butilamina.

Solido	m^2/g	mmol n-but/g	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	E(mV)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	207	0.89	4.30	-180.4
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	162	1.05	6.48	-92.5
$\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	152	1.08	7.10	-88.3

4.5. Evaluación catalítica en la reacción HDN de Carbazol y HDS de Dibenzotiofeno (DBT)

La hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno DBT y las constantes de la velocidad de HDN de carbazol basadas en la velocidad de DBT y la desaparición de carbazol se calcularon utilizando por el método integral [62]. Las conversiones de dibenzotiofeno y carbazol mostraron un comportamiento de pseudo primer orden al graficar $\ln [(C_{DBT})/(C_{DBT})_0]$ y $[(C_{CBZ})/(C_{CBZ})_0]$, respectivamente, tanto del catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃ como el catalizador de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃ en función del tiempo (Figura 10) [41]. La pendiente y el coeficiente de correlación se calcularon mediante ajuste de mínimos cuadrados, los valores de las constantes y el de R² se observan en la Tabla 8. Basándose en la desaparición del DBT en HDS y el CBZ en HDN estos tienen un comportamiento de pseudo primer orden. Las ecuaciones cinéticas fueron establecidas por la simplificación descrita por Laredo (2004) basada en una ecuación Langmuir-Hinshelwood reportada por Vrinat y Ho y Sobel [44, 41, 63,64]:

$$r_{HDS} = K_{DBT}C_{DBT}$$

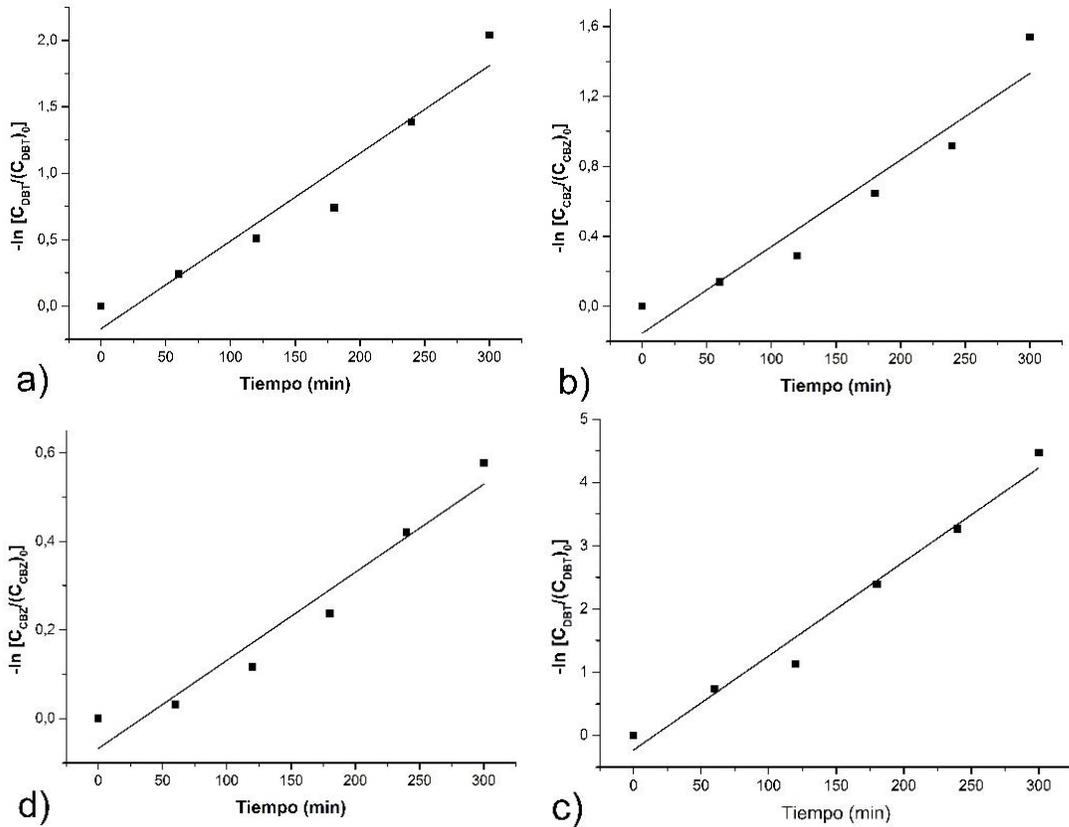


Figura 10. Comportamiento de la reacción de sudo primer orden del: a) HDS de DBT CuNiMo/ γ -Al₂O₃, b) HDN de CBZ CuNiMo/ γ -Al₂O₃c) HDS de DBT NiMo/Al₂O₃ d) HDN de CBZ NiMo/Al₂O₃

Tabla 6. Valores constantes reacción en la reacción de conversión de DBT y CBZ.

	DBT		CBZ	
Catalizador	R ²	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)
CuNiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.94	6.6*10 ⁻³	0.93	5*10 ⁻³
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	0.98	14.9*10 ⁻³	0.95	2*10 ⁻³

La distribución de los productos de dibenzotiofeno (DBT) para HDS y carbazol (CBZ) de HDN. Los catalizadores sintetizados fueron evaluados en la reacción HDS de DBT y HDN de CBZ en un reactor batch a 310 °C con hidrogeno y bajo una presión de 1000 psi. El catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ se usó como referencia. En la Figura 11. Se observa la transformación y distribución de los compuestos

formados en función del tiempo. Para el catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃ como en el catalizador de referencia (NiMo/ γ -Al₂O₃) los valores de conversión se hacen bajos siendo el bifenilo (BF) el que posee una mayor cantidad de conversión, seguido del ciclohexilbenceno (CHB) en mucha menor medida.

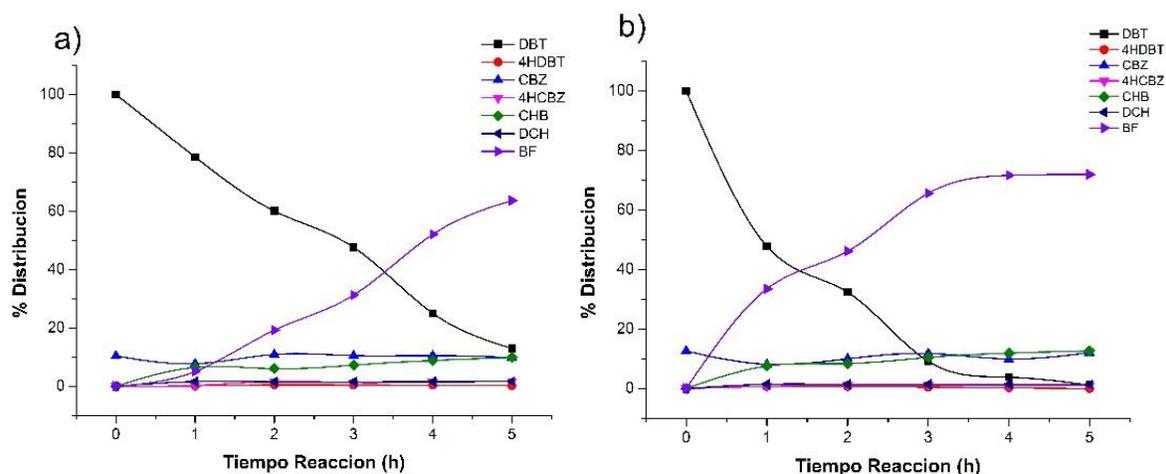


Figura 11. Producto de distribución en la reacción competitiva HDS HDN de dibenzotiofeno y carbazol: a) CuNiMo/ γ -Al₂O₃ b) NiMo/ γ -Al₂O₃.

Esto sugiere que las reacciones se producen siguiendo la hidrogenolisis del esquema de reacción donde se observa la ruptura del enlace C-S para dar lugar al bifenilo (BF) como producto principal y el ciclohexilbenceno (CHB) como producto minoritario [65]. Mientras tanto el carbazol hidrogena primero para producir tetrahexahidrocarbazol (4HCBZ) un segundo paso de reacción implica la hidrogenación para dar paso al diciclohexil (DCH), pero en mucho menor medida que la transformación del DBT. Este aspecto se mejor reflejado en la Figura 12. Donde se aprecia el rendimiento de cada producto a medida que el DBT y el CBZ se van convirtiendo. El rendimiento del producto se define como la relación entre la concentración molar de los productos y la concentración molar inicial del compuesto original. Bifenilo o ciclohexilbenceno (CHBz) en el caso del DBT y tetrahydrocarbazol, biciclohexano (BCH), ciclohexilbenceno o ciclohexilciclohexeno (CHCH) en el caso del carbazol. En la transformación del DBT el bifenil (BF) tuvo un gran rendimiento tanto en el catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃ (73.03%) como en el de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃ (72.72%), en menor medida el ciclohexilbenceno

(CHB) presento un rendimiento parecido para los dos catalizadores CuNiMo/ γ -Al₂O₃ (11.38%) y NiMo/ γ -Al₂O₃ (12.79%). Los productos de la conversión de carbazol presentaron bajos rendimientos que estuvieron por debajo del 4% para los dos catalizadores.

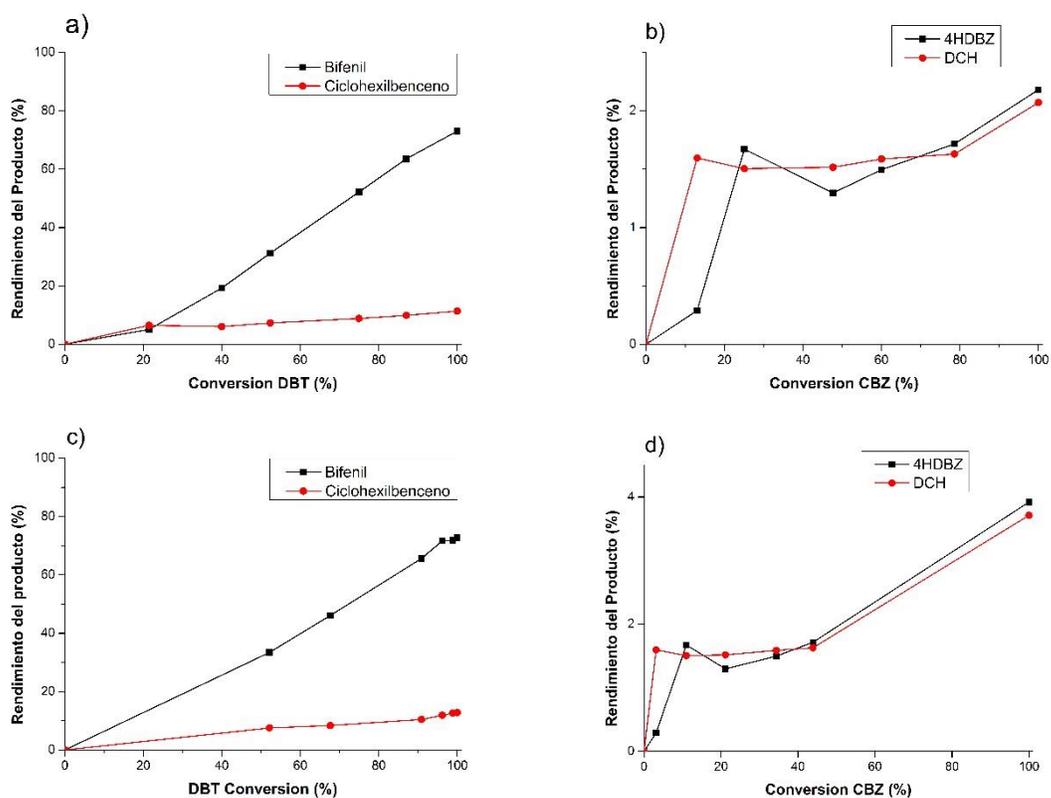


Figura 12. Rendimiento de los productos en función de la conversión de DBT y CBZ: a) y b) CuNiMo/ γ -Al₂O₃, c) y d) NiMo/ γ -Al₂O₃.

5. CONCLUSIONES

- La fluorescencia de rayos X (FRX) dejaron ver coincidencias entre los porcentajes nominales y experimentales, así como de las relaciones Mo/Ni y Cu/Cu+Ni.
- Todos los catalizadores presentaron isoterma tipo IV e histéresis tipo H2, característica de los materiales mesoporoso, y una distribución de tamaño de poro que disminuyo, con relación al soporte.
- Los análisis FT-IR de los catalizadores obtenidos mostraron vibraciones características de los estiramientos simétricos y antisimétricos de los enlaces Mo-O y Mo-O-Mo y los modos vibracionales de los enlaces Mo-O-Ni del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ y los enlaces Cu-O del catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃.
- La determinación de acidez superficial mostró que el soporte y los catalizadores presentaron acidez débil y a pesar de tener menor área específica el catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃ mostró mayor número de sitios ácidos totales con respecto al catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃.
- La reacción HDN de carbazol y HDS de dibenzotiofeno mostró un comportamiento de pseudoprimer orden, siguiendo el camino de hidrogenólisis con producto mayoritario Bifenil (BF).
- Los productos de conversión de la reacción de HDN de Carbazol fueron por debajo del 4% con respecto a la HDS de DBT.

6. RECOMENDACIONES

1. Estudios de temperatura programada de desorción de piridina (TPD) para determinar que sitios son ácidos Lewis o Brönsted en los soportes.
2. Obtener información acerca de la composición atómica de la muestra que constituyen la superficie del catalizador utilizando la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
3. Hacer variaciones de la cantidad de carbazol para observar tendencias de inhibición de compuestos nitrogenados sobre la HDS.

8. REFERENCIAS

- [1] Bentley, R. W., Mannan, S. A., & Wheeler, S. J. (2007). Assessing the date of the global oil peak: the need to use 2P reserves. *Energy policy*, 35(12), 6364-6382.
- [2] Buitrago Pineda, F. A., Quevedo Caviedes, O. L., & Torres García, F. A. (2012). Pre factibilidad centro de investigación del crudo pesado CICP (Bachelor's thesis, Universidad Ean).
- [3] Del Rio Amador, E., & Barbosa López, A. L. D. (2014). Síntesis y actividad de catalizadores basados en molibdato ferroso soportados en TiO_2 y carbón activo para remoción de azufre refractario en petróleo crudo (Doctoral dissertation, Universidad de Cartagena).
- [4] Chorkendorff, I., & Niemantsvedriet, J. W. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; WILEYVCH GmbH & Co
- [5] Zhang, L., Long, X., Li, D., & Gao, X. (2011). Study on high-performance unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst. *Catalysis Communications*, 12(11), 927-931.
- [6] Ferdous, D., Bakhshi, N. N., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2007). Synthesis, characterization and performance of NiMo catalysts supported on titania modified alumina for the hydroprocessing of different gas oils derived from Athabasca bitumen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1-2), 118-128.
- [7] Zhao, Y. F., Yang, Y., Mims, C., Peden, C. H., Li, J., & Mei, D. (2011). Insight into methanol synthesis from CO_2 hydrogenation on Cu (1 1 1): complex reaction network and the effects of H_2O . *Journal of catalysis*, 281(2), 199-211.
- [8] Tao, X., Wang, G., Huang, L., Li, X., & Ye, Q. (2016). Effect of Cu–Mo Activities on the Ni–Cu–Mo/Al₂O₃ Catalyst for CO_2 Reforming of Methane. *Catalysis Letters*, 146(10), 2129-2138.
- [9] Liu, H., Yin, C., Li, H., Liu, B., Li, X., Chai, Y., & Liu, C. (2014). Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of nickel–copper–molybdenum catalysts for the production of ultra-low sulfur diesel. *Fuel*, 129, 138-146.
- [10] Melo-Banda, J. A., Dominguez, J. M., & Sandoval-Robles, G. (2000). Hydrotreating of heavy vacuum gas oil on unsupported and supported Mo-, W-, Nb-nitrides. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 130, pp. 2843-2848). Elsevier.
- [11] Ogunlaja, A. S., Khene, S., Antunes, E., Nyokong, T., Torto, N., & Tshentu, Z. R. (2013). The development of catalytic oxovanadium (IV)-containing microspheres for the oxidation of various organosulfur compounds. *Applied Catalysis A: General*, 462, 157-167.

- [12] Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review☆. *Fuel*, 82(6), 607-631.
- [13] Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press.
- [14] Speight, J. G. (2016). *Handbook of petroleum refining*. CRC press.
- [15] Selley, R. C. (1998). *Elements of petroleum geology*. Gulf Professional Publishing.
- [16] Demirbas, A., Alidrisi, H., & Balubaid, M. A. (2015). API gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil. *Petroleum Science and Technology*, 33(1), 93-101.
- [17] Al-Dahhan, W. H., & Mahmood, S. M. (2019). Classification of Crude Oils and its Fractions on the Basis of Paraffinic, Naphthenic and Aromatics. *Al-Nahrain Journal of Science*, 22(3), 35-42.
- [18] Ortuño, Á. V. (1999). *Introducción a la química industrial*. Reverté.
- [19] Sotelo, D. S. (2000). Beneficios del proceso de hidrotratamientos de gasóleos de carga a FCC. *Revista del Centro de Investigación. Universidad La Salle*, 4(14), 37-46.
- [20] Hernández, A. P., Polo, E. P., & Uribe, C. D. D. (2017). Influencia del Ce en la hidrodesulfuración de tiofeno utilizando catalizadores catalíticos de heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson soportados sobre alúmina/Influence of Ce in the thiophene hydrodesulfurization using catalytic precursor of alumina. *Prospectiva*, 15(1), 74-82.
- [21] Alfredo, H. R., Alejandro, S. T. V., Guillermo, S. Á., & de los Reyes Heredia, J. A. PROYECTO TERMINAL PARA OBTENER EL GRADO DE: LICENCIADO EN INGENIERIA QUIMICA ANÁLISIS DE OPCIONES PARA LA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN DIESEL PROVENIENTE DEL CRUDO MAYA: DESULFURACIÓN OXIDATIVA.
- [22] Grange, P., & Vanhaeren, X. (1997). Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catalysis today*, 36(4), 375-391.
- [23] Plantenga, F. L., & Leliveld, R. G. (2003). Sulfur in fuels: more stringent sulfur specifications for fuels are driving innovation. *Applied catalysis. A, General*, 248(1-2), 1-7.
- [24] Schuman, S. C., & Shalit, H. (1971). Hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews*, 4(1), 245-318.
- [25] Grange, P. (1980). Catalytic hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 21(1), 135-181.

- [26] Calderón-Magdaleno, M. Á., Mendoza-Nieto, J. A., & Klimova, T. E. (2014). Effect of the amount of citric acid used in the preparation of NiMo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds. *Catalysis Today*, 220, 78-88.
- [27] Santos, A. R., & Silva, R. J. (2008). Análisis del consumo de coque de petróleo en algunos sectores industriales. *Información tecnológica*, 19(2), 93-101.
- [28] Landau, M. V., Berger, D., & Herskowitz, M. (1996). Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: fundamental study of routes to deep desulfurization. *Journal of Catalysis*, 159(1), 236-245.
- [29] Valencia, D., Pena, L., & García-Cruz, I. (2012). Reaction mechanism of hydrogenation and direct desulfurization routes of dibenzothiophene-like compounds: A density functional theory study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(22), 3599-3605.
- [30] Ogunlaja, A. S., & Alade, O. S. (2018). Catalysed oxidation of quinoline in model fuel and the selective extraction of quinoline-N-oxide with imidazoline-based ionic liquids. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27(2), 159-168.
- [31] Katzer, J. R., & Sivasubramanian, R. (1979). Process and catalyst needs for hydrodenitrogenation. *Catalysis Reviews*, 20(2), 155-208.
- [32] Sun, M., Nelson, A. E., & Adjaye, J. (2004). Correlating the electronic properties and HDN reactivities of organonitrogen compounds: an ab initio DFT study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 222(1-2), 243-251.
- [33] Furimsky, E., & Massoth, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52(4), 381-495.
- [34] Prado, G. H., Rao, Y., & de Klerk, A. (2017). Nitrogen removal from oil: a review. *Energy & Fuels*, 31(1), 14-36.
- [35] Nagai, M., Goto, Y., Irisawa, A., & Omi, S. (2000). Catalytic activity and surface properties of nitrided molybdena-alumina for carbazole hydrodenitrogenation. *Journal of catalysis*, 191(1), 128-137.
- [36] Szymańska, A., Lewandowski, M., Sayag, C., & Djéga-Mariadassou, G. (2003). Kinetic study of the hydrodenitrogenation of carbazole over bulk molybdenum carbide. *Journal of Catalysis*, 218(1), 24-31.
- [37] Laredo S, G. C., De los Reyes H, J. A., Luis Cano D, J., & Jesús Castillo M, J. (2001). Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A, General*, 207(1-2), 103-112.

- [38] Laredo, G. C., Montesinos, A., & De los Reyes, J. A. (2004). Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process. *Applied Catalysis A: General*, 265(2), 171-183.
- [39] Suarez, M. I. G. (2005). Segunda etapa de hidrotreatmento catalitico de gasoleos del petroleo maya empleando catalizadores CoMo y NiMo soportados.
- [40] Topsøe, H. (2007). The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 322, 3-8.
- [41] Grange, P., & Vanhaeren, X. (1997). Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catalysis today*, 36(4), 375-391.
- [42] Yin, C., Zhao, L., Bai, Z., Liu, H., Liu, Y., & Liu, C. (2013). A novel porous ammonium nickel molybdate as the catalyst precursor towards deep hydrodesulfurization of gas oil. *Fuel*, 107, 873-878.
- [43] Egorova, M., & Prins, R. (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 225(2), 417-427.
- [44] Cabello, C. I., Botto, I. L., & Thomas, H. J. (2000). Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis:: 1.(NH₄)₃ [CoMo₆O₂₄H₆]· 7H₂O/ γ -Al₂O₃ as alternative of Co-Mo/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), 79-86.
- [45] Nikulshin, P., Mozhaev, A., Lancelot, C., Blanchard, P., Payen, E., & Lamonier, C. (2016). Hydroprocessing catalysts based on transition metal sulfides prepared from Anderson and dimeric Co₂Mo₁₀-heteropolyanions. A review. *Comptes Rendus Chimie*, 19(10), 1276-1285.
- [46] Daage, M., & Chianelli, R. R. (1994). Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the "rim-edge" model. *Journal of Catalysis*, 149(2), 414-427.
- [47] Topsøe, H. (2007). The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 322, 3-8.
- [48] Daage, M., Chianelli, R. R., & Ruppert, A. F. (1993). Structure-Function Relations in Layered Transition Metal Sulfide Catalysts. *New Frontiers in Catalysis - Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, 19-24 July 1992*, 571–584. doi:10.1016/s0167-2991(08)64039-2
- [49] Jiménez, M. H. G. (2013). Catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal para hidrodeshulfuración de naftas de coquización.
- [50] Zhao, Y. F., Yang, Y., Mims, C., Peden, C. H., Li, J., & Mei, D. (2011). Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu (1 1 1): complex reaction network and the effects of H₂O. *Journal of Catalysis*, 281(2), 199-211.

- [51] Tao, X., Wang, G., Huang, L., Li, X., & Ye, Q. Effect of Cu–Mo Activities on the Ni– Cu–Mo/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane. *Catalysis Letters*, 146(10), (2016), 2129-2138.
- [52] Petitjean, L., Gagne, R., Beach, E. S., Xiao, D., & Anastas, P. T. (2016). Highly selective hydrogenation and hydrogenolysis using a copper-doped porous metal oxide catalyst. *Green Chemistry*, 18(1), 150-156.
- [53] Vargas-Hernández, D., Rubio-Caballero, J. M., Santamaría-González, J., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J. M., Pérez-Cruz, M. A., & Maireles-Torres, P. (2014). Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383, 106-113.
- [52] Harris, S., & Chianelli, R. R. (1986). Catalysis by transition metal sulfides: A theoretical and experimental study of the relation between the synergic systems and the binary transition metal sulfides. *Journal of Catalysis*, 98(1), 17-31.
- [53] Kibsgaard, J., Tuxen, A., Knudsen, K. G., Brorson, M., Topsøe, H., Lægsgaard, E., & Besenbacher, F. (2010). Comparative atomic-scale analysis of promotional effects by late 3d-transition metals in MoS₂ hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 272(2), 195-203.
- [54] Hernández-Maldonado, A. J., & Yang, R. T. (2003). Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π complexation with Cu (I)– Y and Ag– Y zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(1), 123-129.
- [55] Dacquin, J. P., Dhainaut, J., Duprez, D., Royer, S., Lee, A. F., & Wilson, K. (2009). An efficient route to highly organized, tunable macroporous– mesoporous alumina. *Journal of the American Chemical Society*, 131(36), 12896-12897.
- [56] Guevara-Lara, A., Bacaud, R., & Vrinat, M. (2007). Highly active NiMo/TiO₂– Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 328(2), 99-108.
- [57] Yang, R., Li, X., Wu, J., Zhang, X., & Zhang, Z. (2010). The difference in hydrogenation performance between Ni-in-Al₂O₃ and Ni-on-Al₂O₃ for hydrotreating of crude 2-ethylhexanol. *Korean journal of chemical engineering*, 27(1), 55-61.
- [58] Palcheva, R., KALUŽA, L., Spojakina, A., JIRÁTOVÁ, K., & Tyuliev, G. (2012). NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts from ni heteropolyoxomolybdate and effect of alumina modification by b, co, or ni. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(4-6), 952-961.
- [59] El Khadiri, A., & Astier, M. P. (1997). Characterisation by test reactions of nickel-copper-molybdenum catalysts prepared by reduction of well-defined complex precursors. *Applied Catalysis A: General*, 163(1-2), 177-186.

- [60] Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). In *Progress in filtration and separation* (pp. 585-608). Academic Press.
- [61] Dudek, L. (2016). Pore size distribution in shale gas deposits based on adsorption isotherm analyses. *Nafta-Gaz*, 72(8), 603-609.
- [62] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [63] Rouquerol, J., Rodríguez-Reinoso, F., Sing, K. S. W., & Unger, K. K. (1994). Correlation of single and prediction of multicomponent adsorption equilibria at high pore filling degrees. *Characterization of Porous Solids III*, 87, 99.
- [64] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3), 207-219.
- [65] Kaneko, K. (1994). Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. *Journal of membrane science*, 96(1-2), 59-89.
- [66] Polo, E. P., Baños, M. R., & Fals, J. F. (2018). Catalizadores catalíticos de polioxometalatos tipo Anderson-Evans de FeMo, CoMo y NiMo soportados sobre zeolita β para la hidrodesulfuración de tiofeno. *Prospectiva*, 16(1), 34-40.
- [67] Yadav, A. K., & Bhattacharyya, S. (2020). A new approach for the fabrication of porous alumina beads using acid leachate of kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 293, 109795.
- [68] Yang, W., Li, C., Tian, S., Liu, L., & Liao, Q. (2020). Influence of synthesis variables of a sol-gel process on the properties of mesoporous alumina and their fluoride adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122499.
- [69] Orlega-Zarzosa, G., Martinez, J. R., Dominguez-Espinos, O., & Ruiz, F. (2001). Incorporación de nanopartículas de especies de cobre en una matriz de sílica xerogel. *INVESTIGACIÓN*, 47(1), 70-75.
- [70] Ogale, S. B., Bilurkar, P. G., Mate, N., Kanetkar, S. M., Parikh, N., & Patnaik, B. (1992). Deposition of copper oxide thin films on different substrates by pulsed excimer laser ablation. *Journal of applied physics*, 72(8), 3765-3769.
- [71] Benhmid, A., Edbey, K., Bukhzam, A., Alhowari, H., Mekhemer, G. A. H., & Zaki, M. I. (2018). Surface Acidity of the Supported Molybdenum oxide Catalysts Probed by Potentiometric Titration of n-butylamine. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 1-7.
- [72] Cid, R., & Pecchi, G. (1985). Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysis. *Applied catalysis*, 14(1-3), 15-21.

[73] Alamilla, R. G., & Andrade, S. R. (2016). Determinación de Acidez Superficial en Materiales Sólidos Mediante Titulación Potenciométrica con n-Butilamina
Determination of superficial acidity in solid materials by potentiometric titration with n-Butylamine. *Naturaleza y Tecnología*, (10).