

Efecto de la modificación del soporte con níquel y la promoción con cobre en la reacción competitiva de Hidrosulfuración de Dibenzotiofeno e Hidrodesnitrogenación de Carbazol utilizando catalizadores CuMo-Ni/ γ -Al₂O₃

Effect of nickel support modification and copper promotion on the competitive reaction of Dibenzothiophene Hydrosulfuration and Carbazol hydrodesnitrogenation using CuMo-Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts

Ana Montaña Herazo⁽¹⁾, Félix Navarro Barraza⁽¹⁾, Esneyder Puello-Polo^{(2)*}

(1) Químico, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales

(2)* PhD Químico, docente investigador, Universidad del Atlántico, Grupo de Investigación en Oxi/Hidro-tratamiento Catalítico y Nuevos Materiales.

esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

Cite this article as: Ana Montaña Herazo, Felix Navarro Barraza, Esneyder Puello-Polo, "Efecto de la modificación del soporte con níquel y la promoción con cobre en la reacción competitiva de Hidrosulfuración de Dibenzotiofeno e Hidrodesnitrogenación de Carbazol utilizando catalizadores CuMo-Ni/ γ -Al₂O₃", Prospectiva, Vol. 21 N° 2 2023

Recibido: 6/11/2022 / Aceptado: 23/05/2023

<http://doi.org/10.15665/rp.v21i2.3095>

RESUMEN

Se evaluó el efecto de modificación del soporte con Ni y la promoción con Cu en la reacción competitiva de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) e hidrodesnitrogenación de carbazol (CBZ) utilizando catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y CuNiMo/ γ -Al₂O₃. Los catalizadores se caracterizaron fluorescencia de rayos X (FRX), área específica BET, FT-IR y determinación de sitios ácidos por titulación con n-Butilamina. El análisis FRX mostró coincidencias entre los valores nominales y experimentales con relaciones Mo/Cu = 6 y Cu/(Cu+Ni) = 0.65. Las áreas específicas estuvieron dentro del intervalo de 152 a 207 m²/g con diámetro de poro entre 5.3 y 5.5 nm (mesoporos). FT-IR exhibió bandas características de enlaces Mo-O terminales y tipo puente características de la estructura tipo Anderson; además de, vibraciones pertenecientes a enlaces Cu-O. El catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃ presentó más sitios ácidos que NiMo/ γ -Al₂O₃ (7.1 vs. 6.48 μ mol/m²). Independientemente del catalizador, la evaluación catalítica mostró un ajuste al modelo de pseudo-primer orden de la ecuación de Langmuir-Hinshelwood, con alta conversión hacia HDS en lugar de HDN, lo que resultó en una conversión HDN de carbazol por debajo del 4%.

Palabras claves: reacción competitiva, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, dibenzotiofeno, carbazol, polioxo-metalato tipo Anderson, CuNiMo.

ABSTRACT

The effect of modifying the support with Ni and promoting with Cu was evaluated in the competitive reaction of dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization and carbazole hydrodenitrogenation using NiMo/ γ -Al₂O₃ and CuNiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. The catalysts were characterized using X-ray fluorescence (XRF), BET specific surface area, FT-IR and determination of acidic sites by titration with n-butylamine. XRF analysis showed a coincidence between nominal and experimental values with Mo/Cu = 6 and Cu/(Cu+Ni) = 0.65. The specific surface areas were ranged from 152 to 207 m²/g with pore diameters between 5.3 and 5.5 nm (mesopores). FT-IR exhibited characteristic bands of terminal and bridging Mo-O bonds associated with the Anderson-type structure, as well as Cu-O bond vibrations. CuNiMo/ γ -Al₂O₃ presented more acidic sites than NiMo/ γ -Al₂O₃ (7.1 vs. 6.48 μ mol/m²). Regardless of the catalyst, the catalytic evaluation showed a fit to the pseudo-first-order model of the Langmuir-Hinshelwood equation, with high conversion towards HDS instead of HDN, resulting in a carbazole HDN conversion below 4%.

Keywords: competitive reaction, hydrodesulfurization, hydrodesnitrogenation, dibenzothiophene, carbazole, Anderson type polyoxometalate, CuNiMo.

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. El cambio climático causado principalmente por el consumo de combustible derivados del petróleo se ha convertido en una preocupación mundial. Las cargas ambientales por la producción de combustible y la etapa de refinación de petróleo es el punto crítico debido a su uso irracional [1,2]. En Colombia se extraen crudos de diversa calidad: ligeros, medianos y pesados, siendo esto dos últimos los más abundantes [3,4]. 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 [5]. Por lo tanto, es necesario tratar estos crudos pesados y remover estos compuestos nocivos y potencialmente contaminantes. El hidrotreamiento ha sido un paso fundamental en las refinerías de petróleo crudo durante décadas debido a su papel en la eliminación de heteroátomos de las materias primas del petróleo. Desde la década pasada se están haciendo grandes esfuerzos para desarrollar nuevos catalizadores para hidrotreamiento y diversos estudios han demostrado que la modificación del soporte, probar nuevas fases catalíticas y la adición de aditivos mejoran la dispersión de la fase activa, el grado de promoción y la interacción con el soporte y 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 [6,7,8,9]. Los compuestos que contienen cobre, aunque sean escasos sus estudios en hidrosulfuración (HDS) y hidrogenación (HDN) son catalíticamente activos en hidrotreamiento tales como las síntesis de metanol y la hidrogenación selectiva [10,11]. Huan Liu y Col. Sintetizaron una serie de catalizadores de níquel-cobre-molibdeno, probando su actividad catalítica en la reacción de hidrosulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno mostrando una alta actividad, siendo estos adecuados para la producción de diésel con ultra bajo contenido de azufre [12]. 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. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES Y PRECURSORES CATALÍTICOS

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

Se tomaron de cantidades apropiadas de nitrato de aluminio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck, 98.5%) y 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 agregó ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Merck, 99.5%) almidón ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, Merck, 99%) hasta que se formó un gel uniforme (la relación molar de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ fue 1 : 0.17 : 0.84 : 0.1) el gel se calentó a 90°C bajo agitación constante por 2 h. 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 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 [13,10].

2.1.2 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 [14, 15, 11].

2.1.3 Síntesis de catalizadores (NiMo/ γ -Al₂O₃ Y CuNiMo/ γ -Al₂O₃)

Ni/Al₂O₃ 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 [13].

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES DE NiMo/ γ -Al₂O₃ Y CuNiMo/ γ -Al₂O₃

Se realizaron diferentes técnicas de caracterización con el fin de determinar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos sintetizados:

2.2.1 Análisis elemental por 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.

2.2.2 Área específica BET (Brunauer-Emmett-Teller)

El estudio de área específica (S_{BET}) se realizó en un equipo (Micromeritics 3FLEX TM) mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), a partir de las mediciones de fisisorción de nitrógeno a 77

K. El área específica externa fue evaluada por el método t-plot. El área específica microporosa (S_{micro}) fue calculada por $S_{micro} = S_{BET} - S_{ext}$. Antes de las medidas, las muestras fueron desgasificadas en 573K por 16h en vacío de 10⁻⁶ mmHg y se realizó en un intervalo de presión relativa (P/P₀) desde 0.0025 hasta 0.95.

2.2.3 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La determinación de las vibraciones y estiramientos se utilizaron en 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.

2.2.4 Acidez superficial por titulación potenciométrica con n-Butilamina.

Para 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 μ L 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.

2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN HDN DE CARBAZOL Y HDS DE DI-BENZOTIOFENO (DBT).

El precursor catalítico se activó por sulfuración haciéndole pasar CS₂ (2%vol.)/n-heptano a un flujo de 0,33 mL/min e hidrogeno a 70 mL/min, durante 6h en un reactor de acero inoxidable de flujo continuo de lecho fijo a 350°C y presión atmosférica. El procedimiento que se utilizó para la evaluación catalítica simultanea de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y la hidrodesnitrogenación del carbazol fue el siguiente: se colocaron 80 mL de la mezcla reactiva constituida de 35 ppm de N y 350 ppm de S (carbazol y dibenzotiofeno), en una solución de decahidronaftaleno. Luego, se pesaron 0.20 g del catalizador y se agregó al reactor; el cual se purgó con N₂ y presurizó con H₂ a 500 psi. Seguidamente, se inició la agitación del reactor y el ciclo de calentamiento 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. El análisis de las muestras se efectuó para determinar la actividad catalítica y 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 comerciales Sigma-Aldrich para: Bifenilo 99%, ciclohexilbenceno 97%, tetrahidrodibenzotiofeno 97%, tetrahydrocarbazol 97%, dibenzotiofeno 98% y biciclohexilo 99%.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

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

La Tabla 1 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.

Tabla 1. Análisis elemental de los de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃
Table 1. Elemental analysis of the Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts.

Sólido	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	20	4.81	2.02	6	0.65
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	20	-	2.04	6	-	20	-	2.04	6	-

3.2 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 [18, 19]. La figura 1 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 [18-19].

Figura 1. Isotermas de absorción-desorción de N₂ de los catalizadores catalíticos: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃
Figure 1. N₂ adsorption-desorption isotherms of catalytic catalysts: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃.

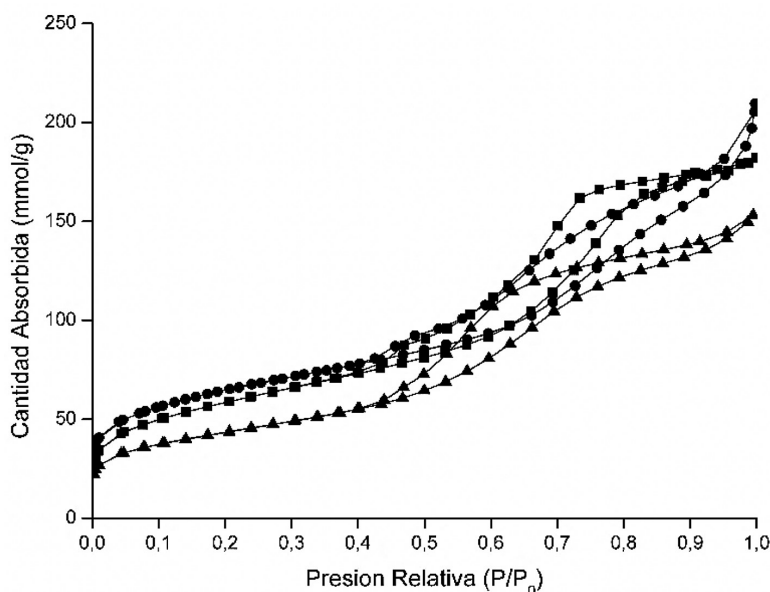
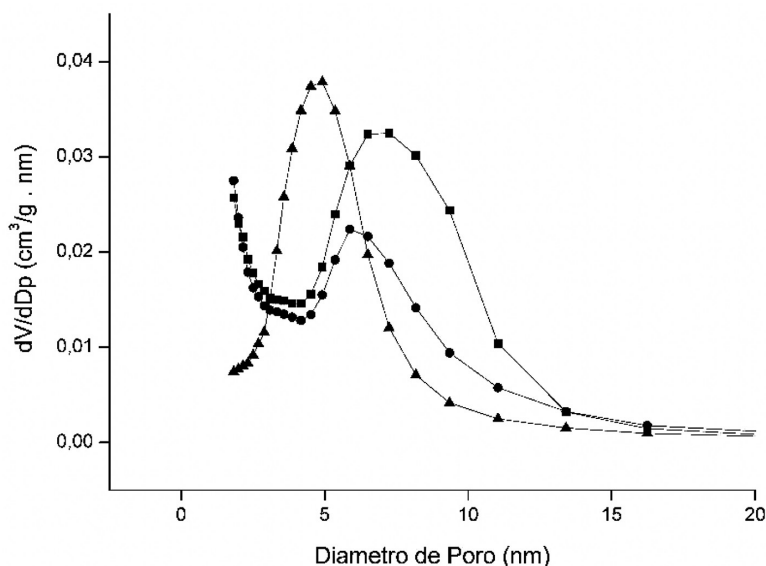


Figura 2. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores catalíticos: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃.
Figure 2. Pore size distribution of catalytic catalysts: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃.



En la Figura 2 y Tabla 2 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 [20,21].

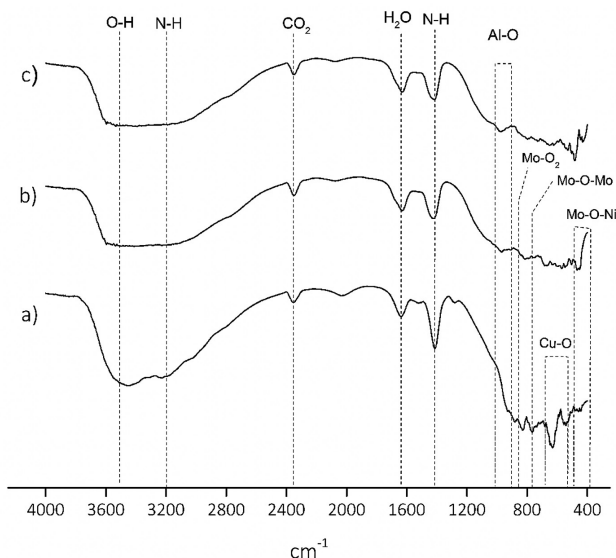
Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃
Table 2. Textural properties of Cu-Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts.

Sólido	SBET (m ² /g)	VT(cm ³ /g)	Dp (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

3.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En la Figura 3 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 [22-24]. En los espectros se observan en el rango entre 1000-800 cm⁻¹ los estiramientos simétricos y antisimétricos del enlace Mo-O dióxido 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 [25,26].

Figura 3. Espectros de FT-IR de: a) CuNiMo/ γ -Al₂O₃, b) NiMo/ γ -Al₂O₃, c) γ -Al₂O₃
 Figure 3. FT-IR spectra of: a) CuNiMo/ γ -Al₂O₃, b) NiMo/ γ -Al₂O₃, c) γ -Al₂O₃



3.4 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 [27]. En la Figura 4, 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. En la tabla 3 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 NiMo/ γ -Al₂O₃ menor al catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃. El catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ mostró mayor número de sitios ácidos totales con respecto al catalizador CuNiMo/ γ -Al₂O₃ a pesar de tener menor área específica [28,29].

Figura 4. Neutralización de puntos ácidos de catalizadores y alúmina: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃.
 Figure 4. Acid point neutralization of catalysts and alumina: (■) γ -Al₂O₃, (●) NiMo/ γ -Al₂O₃, (▲) CuNiMo/ γ -Al₂O₃.

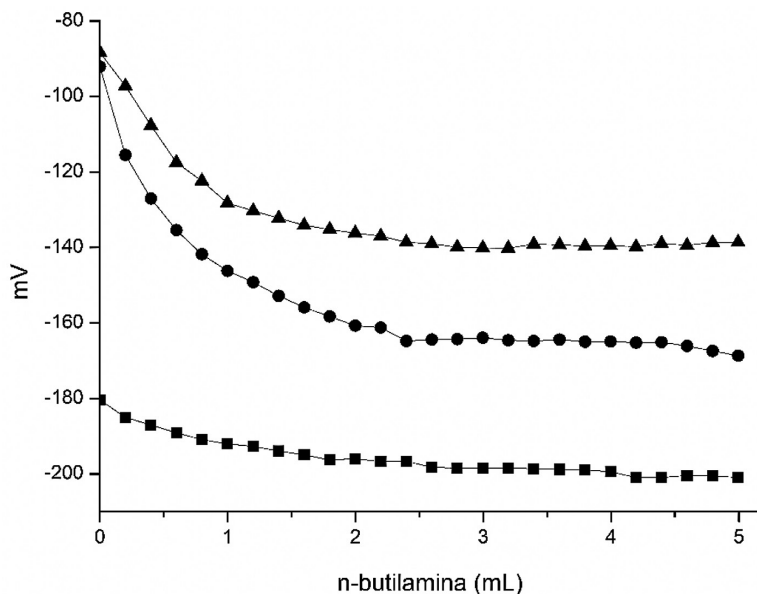


Tabla 3. Titulación potenciométrica con n-butilamina
Table 3. Potentiometric titration with n-butylamine

Sólido	m2/g	mmol n-but/g	μmol n-but/m2	E(mV)
γ-Al2O3	207	0.89	4.30	-180.4
NiMo/γ-Al2O3	162	1.05	6.48	-92.5
CuNiMo/γ-Al2O3	152	1.08	7.10	-88.3

n-but: n-butilamina

3.5 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 CBZ se calcularon utilizando por el método integral [18]. Las conversiones de dibenzotiofeno y carbazol mostraron un comportamiento de pseudo primer orden al graficar $\ln[(C_{DBT})_0/(C_{DBT})_t]$ y $\ln[(C_{CBZ})_0/(C_{CBZ})_t]$, respectivamente, tanto del catalizador CuNiMo/γ-Al₂O₃ como el catalizador de referencia NiMo/γ-Al₂O₃ en función del tiempo (Figura 5). 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 4. 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 [19, 20, 30, 31], ver ecuación 1:

$$r_{HDS} = K_{DBT} C_{DBT}, \quad (1).$$

Figura 5. Comportamiento de la reacción de pseudo primer orden del: a) HDS de DBT CuNiMo/γ-Al₂O₃, b) HDN de CBZ CuNiMo/γ-Al₂O₃, c) HDS de DBT NiMo/Al₂O₃, d) HDN de CBZ NiMo/Al₂O₃
Figura 5. Comportamiento de la reacción de pseudo primer orden del: a) HDS de DBT CuNiMo/γ-Al₂O₃, b) HDN de CBZ CuNiMo/γ-Al₂O₃, c) HDS de DBT NiMo/Al₂O₃, d) HDN de CBZ NiMo/Al₂O₃

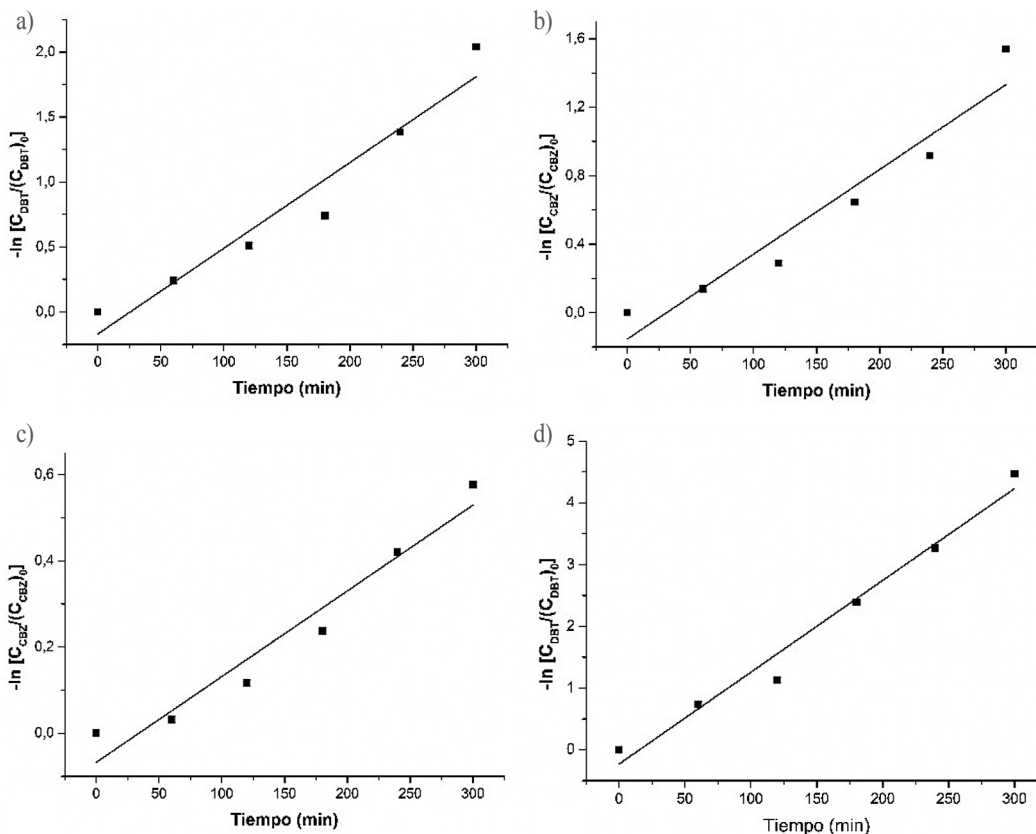
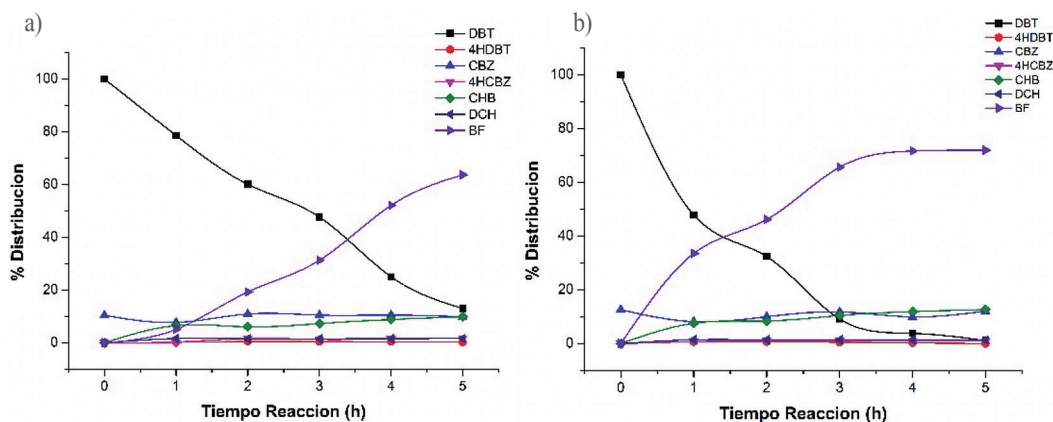


Tabla 4. Valores constantes reacción en la reacción de conversión de DBT y CBZ.
Table 4. Reaction constant values in the DBT and CBZ conversion reaction.

Catalizador	DBT		CBZ	
	R^2	k (min^{-1})	R^2	k (min^{-1})
$\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.94	6.6×10^{-3}	0.93	5×10^{-3}
$\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.98	14.9×10^{-3}	0.95	2×10^{-3}

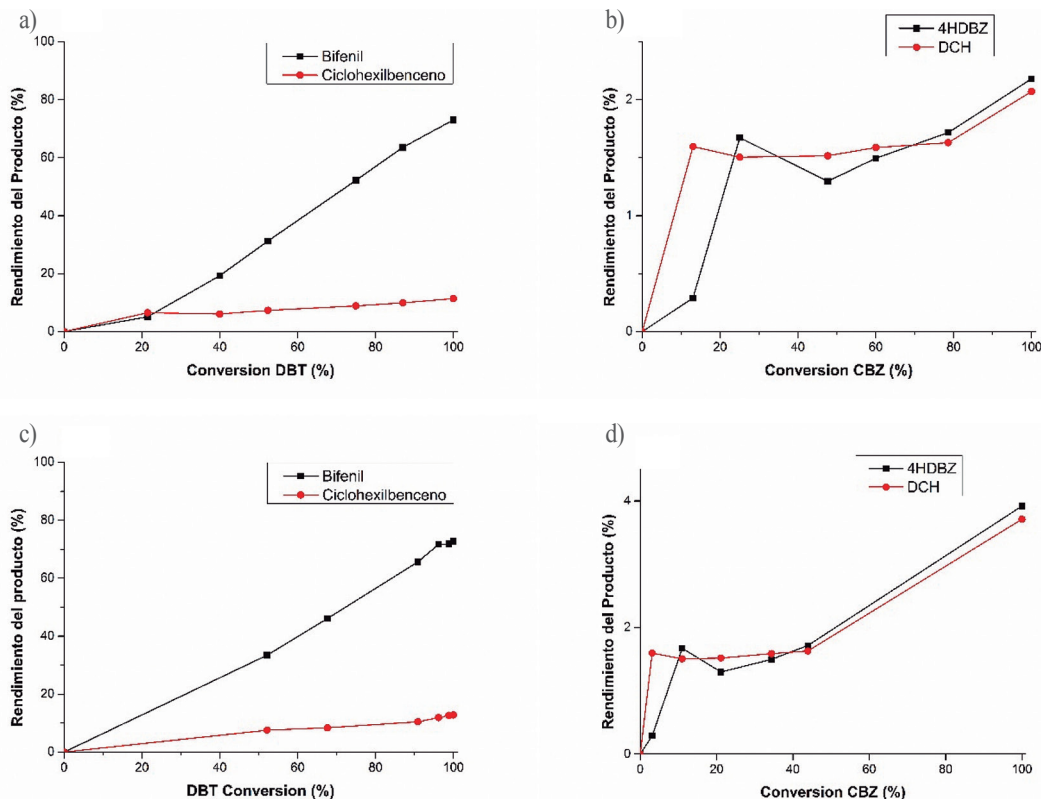
La distribución de los productos de dibenzotiofeno (DBT) para HDS y carbazol (CBZ) de HDN. Los catalizadores sintetizados fueron evaluados en la reacción HDS de DBT y HDN de CBZ en un reactor batch a 310 °C con hidrogeno y bajo una presión de 1000 psi. El catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se usó como referencia. En la Figura 6 se observa la transformación y distribución de los compuestos formados en función del tiempo. Para el catalizador $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como en el catalizador de referencia ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 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 6. Producto de distribución en la reacción competitiva HDS-HDN de dibenzotiofeno y carbazol: a) $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
Figure 6. Distribution product in the competitive HDS-HDN reaction of dibenzothiophene and carbazole: a) $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Esto sugiere que las reacciones se producen siguiendo la hidrogenólisis 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 [21]. Mientras tanto el carbazol hidrogena primero para producir tetrahexahidrocarbazol (4HCBZ) un segundo paso de reacción implica la hidrogenación para dar paso al diciclohexilo (DCH), pero en mucho menor medida que la transformación del DBT. Este aspecto se mejor reflejado en la Figura 7. 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 tetrahidrocarbazol, biciclohexano (BCH), ciclohexilbenceno o ciclohexilciclohexeno (CHCH) en el caso del carbazol. En la transformación del DBT el bifenilo (BF) tuvo un gran rendimiento tanto en el catalizador $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (73.03%) como en el de referencia $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (72.72%), en menor medida el ciclohexilbenceno (CHB) presentó un rendimiento parecido para los dos catalizadores $\text{CuNiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11.38%) y $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12.79%). Los productos de la conversión de carbazol presentaron bajos rendimientos que estuvieron por debajo del 4% para los dos catalizadores.

Figura 7. 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.
 Figure 7. Product yields as a function of DBT and CBZ conversion: a) and b) CuNiMo/ γ -Al₂O₃, c) and d) NiMo/ γ -Al₂O₃.



4. CONCLUSIONES

FRX mostró coincidencias entre los porcentajes nominales y experimentales, así como de las relaciones Mo/Ni= 6 y Cu/Cu+Ni= 0.65.

Todos los catalizadores presentaron isotermas tipo IV e histéresis tipo H2, característica de materiales mesoporoso con distribución de tamaño de poro que disminuyo con la presencia de tres metales por la impregnación de la fase tipo Anderson.

Los análisis FTIR de los catalizadores 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 (-100 < E_i < 0 mV), y con relación a su área específica CuNiMo/ γ -Al₂O₃ a pesar de tener menor área específica mostró mayor número de sitios ácidos totales con respecto al catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ (7.1 vs. 6.48 μ mol/m²).

La reacción HDN de carbazol y HDS de dibenzotiofeno mostró un comportamiento de pseudo-primer orden, basados en la ecuación de Langmuir-Hinshelwood. La distribución de productos de la reacción competitiva sigue la vía de hidrogenólisis, la cual tiene como producto mayoritario el bifenilo (BF), tanto para la reacción de HDS de DBT como para la reacción HDN de Carbazol (los productos de conversión de la reacción de HDN de Carbazol fueron por debajo del 4%).

5. 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] Liu, Y., Lu, S., Yan, X., Gao, S., Cui, X., & Cui, Z. (2020). Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China. *Journal of Cleaner Production*, 256, 120422.

- [3] Buitrago Pineda, F. A., Quevedo Caviedes, O. L., & Torres García, F. A. (2012). Prefactibilidad centro de investigación del crudo pesado CICP. Tesis pregrado, Universidad Ean.
- [4] Del Rio Amador, E., & Barbosa López, A. L. D. (2014). Síntesis y actividad de catalizadores basados en molibdato ferroso soportados en TiO₂ y carbón activo para remoción de azufre refractario en petróleo crudo. Tesis maestría, Universidad de Cartagena.
- [5] Chorkendorff, I., & Niemantsvedriet, J. W. (2017). Concepts of Modern Catalysis and Kinetics; WILEYVCH GmbH & Co.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] De Castro, R. G., Devers, E., Digne, M., Lamic-Humblot, A. F., Pirngruber, G. D., & Carrier, X. (2021). Surface-dependent activity of model CoMoS hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 403, 16-31.
- [9] Oliviero, L., Maugé, F., Afanasiev, P., Pedraza-Parra, C., & Geantet, C. (2021). Organic additives for hydrotreating catalysts: a review of main families and action mechanisms. *Catalysis Today*, 377, 3-16.
- [10] Zhao, Y. F., Yang, Y., Mims, C., Peden, C. H., Li, J., & Mei, D. (2021). 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.
- [11] Tao, X., Wang, G., Huang, L., Li, X., & Ye, Q. (2016). Effect of Cu–Mo Activities on the Ni–Cu–Mo/Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane. *Catalysis Letters*, 146(10), 2129-2138.
- [12] 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.
- [13] Jiménez, M. H. G. (2013). Catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal para hidrodesulfuración de naftas de coquización. Tesis maestría, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.
- [14] 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.
- [15] Topsøe, H. (2007). The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 322, 3-8.
- [16] Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET)”. En: *Progress in filtration and separation*, cp. 4, pp. 585-608. Academic Press.
- [17] Dudek, L. (2016). Pore size distribution in shale gas deposits based on adsorption isotherm analyses. *Nafta-Gaz*, 72(8), 603-609.
- [18] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-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 Re-port). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [19] 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.
- [20] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1-3), 207-219.
- [21] Kaneko, K. (1994). Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. *Journal of membrane science*, 96(1-2), 59-89.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Orlega-Zarzosa, G., Martínez, J. R., Domínguez-Espinos, O., & Ruiz, F. (2001). Incorporación de nanopartículas de especies de cobre en una matriz de sílica xerogel. *Investigación*, 47(1), 70-75.
- [26] 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 ex-cimer laser ablation”, *Journal of applied physics*, 72(8), 3765-3769.
- [27] 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.
- [28] Cid, R., & Pecchi, G. (1985). Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. *Applied catalysis*, 14(1-3), 15-21.
- [29] Pizzio LR, Blanco MN. (2003). Isoamyl acetate production catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀ on their partially substituted Cs or K salts. *Applied Catalysis A: General*, Gen. 255:265–277.
- [30] Cabello, C. I., Botto, I. L., & Thomas, H. J. (2000). Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis: 1. (NH₄)₂[CoMo₆O₂₄H₆]₂·7H₂O/γ-Al₂O₃ as alternative of Co-Mo/γ-Al₂O₃ hydrotreating catalysts”. *Applied Catalysis A: General*, 197(1), 79-86.
- [31] Grange, P., & Vanhaeren, X. (1997). Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catalysis today*, 36(4), 375-391.