

**EXPLORACIÓN Y ANÁLISIS SUPERFICIAL DE CO-CATALIZADORES EN
REACCIONES DE HIDROCRAQUEO EN FASE DISPERSA DEL FONDO DE UN
CRUDO PESADO COLOMBIANO**

LUDWING ENRIQUE GOMEZ VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2018

**EXPLORACIÓN Y ANÁLISIS SUPERFICIAL DE CO-CATALIZADORES EN
REACCIONES DE HIDROCRAQUEO EN FASE DISPERSA DEL FONDO DE UN
CRUDO PESADO COLOMBIANO**

LUDWING ENRIQUE GOMEZ VARGAS

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR

**Víctor Gabriel Baldovino Medrano
Ingeniero Químico, PhD**

CO-DIRECTOR

**David de Jesús Pérez Martínez
Ingeniero Químico, PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

A Diana por compartir su vida conmigo y apoyarme en todos los instantes de la mía, te amo.

A mis padres por su apoyo incondicional y darme la mano para caminar, correr y levantarme en la vida.

A mis hermanos porque siempre confiaron en mí deseándome solo lo mejor.

A mis suegros y cuñada por darme esperanza sin importar el panorama.

AGRADECIMIENTOS

Al CICAT y al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por permitirme realizar mi trabajo de maestría en el Convenio de Cooperación UIS-ICP 5219040 “Aplicación de la metodología de análisis superficial de XPS para fortalecer y fomentar la investigación e innovación en el sector de la industria de los hidrocarburos”.

A mis directores Víctor Baldovino y David de Jesús Pérez por su dedicación, paciencia y guía durante el desarrollo de mi trabajo de grado.

Al personal del CICAT que me brindaron su ayuda en todas las etapas de este proceso, Sergio Rincón y Wendy Mancipe. A mis compañeros de tesis por compartir esta experiencia conmigo, Álvaro, Jhonatan, Yhitzak, Liseth, María Mercedes, Angélica y Naydu.

A los compañeros del ICP que me ayudaron y estuvieron para darme ánimo, Alexander Guzmán, Carlos González, Héctor Picón, Carlos Martínez, Haydee Quiroga, Cesar Mahecha, Luis Almanza, Judith Santa, July Vivas y Tania Chanagá. Al personal de plantas piloto y laboratorios por su ayuda, Jesús Castro, Leonel Abreu, Maribel Castañeda, Yustina Rodríguez, Beatriz Murcia, Bibiana Ramírez y José Aristóbulo.

A mis amigos Kelly Navas, Giovanni Olarte y José Agudelo por su apoyo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION.....	15
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
1.1 CARACTERIZACIÓN DE CO-CATALIZADORES	21
1.2 ENSAYOS CATALÍTICOS.....	23
1.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO SÓLIDO DE REACCIÓN	26
2. HIDROCRAQUEO DEL FONDO DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO EMPLEANDO MOLIBDENO DISPERSO COMO CATALIZADOR Y SOLIDOS ACIDOS COMO CO-CATALIZADORES.....	29
2.1 ZEOLITAS Y SU EVALUACIÓN CATALITICA	30
2.1.1 Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas.....	30
2.1.2 Reactividad..	32
2.1.3 Selectividad hacia gases y coque.....	36
2.1.4 Selectividad hacia productos líquidos.....	38
2.1.5 Calidad del producto líquido.	41
2.1.6 Caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos.	44
2.2 AMBERLITAS Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	53
2.2.1 Propiedades fisicoquímicas de las amberlitas..	53
2.2.2 Reactividad..	58
2.2.3 Selectividad hacia gases y coque.....	61
2.2.4 Selectividad hacia productos líquidos.....	64
2.2.5 Calidad del producto líquido..	68

2.2.6	Caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos.....	71
3.	CONCLUSIONES.....	77
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
	BIBLIOGRAFIA	86
	ANEXOS	94

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla.1. Caracterización del fondo de vacío, VGO y carga (calculada)	24
Tabla.2. Caracterización de las zeolitas (ZSM5, MOR y Y)	32
Tabla.3. Cuantificación elemental por XPS del coque recuperado de los ensayos catalíticos, empleando molibdeno disperso con zeolita Y.	48
Tabla.4. Caracterización de las amberlitas AMB15, AMB35, AMB36.	54
Tabla.5. Resultados análisis termogravimétrico de las amberlitas. (Flujo de N ₂)	55
Tabla.6. Cuantificación elemental por XPS de las muestras de AMB15 tratadas térmicamente a las condiciones de reacción.	56
Tabla.7. Cuantificación elemental por XPS del coque recuperado de los ensayos catalíticos empleando molibdeno disperso con AMB15.	73

LISTA DE FIGURAS

pág.

- Figura.1. Conversión del fondo de vacío en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas). 33
- Figura 2. Rendimientos de coque, gases, líquidos y consumo de hidrógeno, en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), MOR (b) y Y (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolitas). 35
- Figura 3. Selectividad hacia gases (a) y coque (b), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas). 38
- Figura 4. Selectividad hacia VGO (a), destilados (b) y nafta (c), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas). 40
- Figura 5. Concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) del producto líquido, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas). 43
- Figura 6. Contenido (mg) de molibdeno (a) y vanadio (b) en el coque recuperado de los ensayos catalíticos, en función de la temperatura, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolita Y). 46
- Figura 7. Relación Mo/V en la superficie del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolita Y). 48
- Figura 8. Espectros XPS de las regiones C 1s (a) y S 2p (b) del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolita Y). 50

- Figura 9. Fotografías de amberlitas antes y después del análisis termogravimétrico: AMB35 (380°C) (a), AMB35 (420°C) (b), AMB36 (380°C) (c) AMB36 (420°C) (d) y AMB15 (380°C) (e). 56
- Figura 10. Espectros XPS de las regiones C 1s (a), S 2p (b) y O1s (c) de la AMB15 tratada térmicamente. 58
- Figura 11. Conversión del fondo de vacío, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas). 59
- Figura 12. Rendimientos de coque, gases, líquidos y consumo de hidrógeno, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con amberlitas: AMB15 (a), AMB35 (b) y AMB36 (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p amberlitas). 61
- Figura 13. Selectividad hacia gases (a) y coque (b), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas). 64
- Figura 14. Selectividad hacia VGO (a), destilados (b) y nafta (c), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas). 67
- Figura 15. Concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) del producto líquido, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas). 70
- Figura 16. Contenido (mg) de molibdeno (a) y vanadio (b) en el coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o AMB15). 72
- Figura 17. Relación Mo/V en la superficie del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o AMB15). 74
- Figura 18. Espectros XPS de las regiones C1s (a) y S2p (b) del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p AMB15). 75

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Evaluación catalítica molibdeno disperso y arena.	94
Anexo B. Evaluación preliminar de zeolitas como co-catalizadores a 420°C para el hidrocrqueo en fase dispersa del fondo de un crudo pesado colombiano.	114
Anexo C. Rendimientos de productos líquidos empleando molibdeno disperso con zeolitas y molibdeno disperso con amberlitas.	119
Anexo D. Caracterización de las zeolitas por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.	122
Anexo E. Caracterización de las amberlitas por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.	125
Anexo F. Espectros XPS del coque recuperado de las reacciones.	128
Anexo G. Cuantificación de Fe, Ni y Mo por ICP-OES del coque recuperado de las reacciones.	136
Anexo H. Análisis termogravimétrico (TGA) de las amberlitas.	138

RESUMEN

TÍTULO: EXPLORACIÓN Y ANÁLISIS SUPERFICIAL DE CO-CATALIZADORES EN REACCIONES DE HIDROCRAQUEO EN FASE DISPERSA DEL FONDO DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO.*

Autor: LUDWING ENRIQUE GOMEZ VARGAS**

Palabras claves: Hidrocraqueo fase dispersa, fondo de vacío, zeolitas, amberlitas, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Se evaluaron zeolitas y amberlitas como co-catalizadores ácidos en reacciones de hidrocraqueo en fase dispersa del fondo de un crudo pesado colombiano usando como catalizador disperso sulfuro de molibdeno (MoS_2). El objetivo principal fue determinar el efecto sobre el desempeño de la reacción en términos de conversión, rendimientos y selectividad, buscando incrementar el rendimiento de productos líquidos convertidos ($<525^\circ\text{C}$), gasóleo de vacío, destilados medios y nafta, sin incrementar la formación de coque. Tres temperaturas de reacción fueron empleadas, 380 , 400 y 420°C , se determinaron las diferentes fracciones presentes en el producto líquido, se determinó la concentración del molibdeno y el vanadio tanto de forma másica como en superficie del producto sólido. Se encontró que es posible incrementar el rendimiento de productos líquidos convertidos a 380°C , con un incremento en la selectividad hacia nafta y una reducción en la selectividad hacia coque al emplear amberlitas. Con las zeolitas se obtuvo una reducción en el rendimiento de productos líquidos en todo el rango de temperatura, con un consecuente incremento en la selectividad de subproductos, gases y coque. A diferencia de las amberlitas, la presencia de microporos en las zeolitas favoreció el incremento en la selectividad hacia subproductos. Por otra parte, se estableció que la temperatura es un factor limitante en el uso de co-catalizadores sólidos, a 420°C se obtuvo un incremento en la selectividad hacia coque, mostrando que los sólidos actúan como una semilla incrementando la formación de este subproducto. Por último, se encontró que la presencia de los co-catalizadores sólidos favorece la segregación del MoS_2 entre la fase líquida y sólida durante la reacción, reduciendo la concentración relativa (Mo/V) en la superficie del producto sólido, esto indica un efecto adicional y diferente de la presencia de sitios ácidos de los co-catalizadores.

* Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Director: Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Co-director: David de Jesús Pérez Martínez, Dr.

ABSTRACT

TITLE: EXPLORATION AND SURFACE ANALYSIS OF CO-CATALYSTS IN SLURRY-PHASE HYDROCRACKING REACTIONS OF THE VACUUM BOTTOM OF A COLOMBIAN HEAVY CRUDE OIL.*

Autor: LUDWING ENRIQUE GOMEZ VARGAS**

Keywords: Slurry phase hydrocracking, vacuum bottom, zeolites, amberlyst, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Zeolites and amberlyst were evaluated as acidic co-catalysts in slurry phase hydrocracking reactions of the vacuum bottom of a Colombian heavy crude oil using molybdenum sulphide (MoS_2) as the dispersed catalyst. The main objective was to determine the effect on the performance of the reaction in terms of conversion, yields and selectivity, seeking to increase the yield of converted liquid products ($<525^\circ\text{C}$), vacuum gas oil, middle distillates and naphtha, without increasing the formation of coke. Three reaction temperatures were used, 380, 400 and 420 $^\circ\text{C}$, the different fractions present into the liquid product were determined, the concentration of molybdenum and vanadium was determined both mass and on the surface of the solid product. It was found that it is possible to increase the yield of converted liquid products at 380 $^\circ\text{C}$, with an increase in the selectivity towards naphtha and a reduction in the selectivity towards coke when amberlyst were used. With the zeolites, a reduction in the yield of liquid products was obtained throughout the temperature range, with a consequent increase in the selectivity of by-products, gases and coke. Unlike the amberlyst, the presence of micropores in the zeolites favored the increase in selectivity towards by-products. On the other hand, it was established that the temperature is a limiting factor in the use of solid co-catalysts, at 420 $^\circ\text{C}$ an increase in the selectivity towards coke was obtained, showing that the solids act as a seed increasing the formation of this by-product. Finally, it was found that the presence of solid co-catalysts favors the segregation of MoS_2 between the liquid and solid phase during the reaction, reducing the relative concentration (Mo/V) on the surface of the solid product, this indicates an effect additional and different of the presence of acid sites on the co-catalysts.

* M.Sc. Chemical Engineering Research Work

** Physical-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Chemical Engineering Magister. Director: Prof. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Co-director: David de Jesús Pérez Martínez, PhD.

INTRODUCCION

El continuo incremento en la demanda mundial de energía representa un aumento en el consumo de todos los combustibles modernos. El crecimiento de la demanda de energía para el 2040 se estima que sea del 30% de acuerdo a la Agencia Internacional de Energía [1]. Este pronóstico dice que alrededor del 60% del total de la inversión en el sector de la energía será destinada a la extracción y distribución de petróleo, gas y carbón [1]. Por lo tanto, el petróleo seguirá siendo una de las principales fuentes de energía en las décadas venideras. Lo anterior debe llevar a incrementar la eficiencia en la transformación del petróleo en combustibles para el transporte. Esta tarea es un desafío, porque la mayor cantidad de reservas de petróleo son crudos pesados y extrapesados los cuales son particularmente difíciles de procesar, debido a que tienen una alta tendencia a la formación de residuos y coque [2].

Algunos de los crudos colombianos se podrían ubicar dentro de los más pesados en el mundo, y cerca del 60% de la producción nacional corresponde a este tipo de crudos pesados [3]. Por lo tanto, abordar la transformación de crudos pesados constituye una necesidad para el país. Diversas tecnologías de mejoramiento han sido propuestas [4–7]. Dentro de estas, el hidrocraqueo en fase dispersa (*slurry*) puede incrementar la producción de combustibles líquidos de una forma eficiente superando las limitaciones de las demás tecnologías [8]. Esta tecnología se fundamenta en el rompimiento térmico de enlaces carbono-carbono, mecanismo de radicales libres, de las fracciones más pesadas del crudo con una hidrogenación simultánea o secuencial en presencia de un catalizador disperso en la carga [7], a condiciones de presión y temperatura alrededor de 13.8 MPa y 400 °C, respectivamente.

Los catalizadores propuestos para el hidrocrqueo en fase dispersa se basan en precursores metálicos que abarcan desde compuestos orgánicos e inorgánicos solubles en agua y/o hidrocarburos, hasta sólidos finamente molidos que contienen un metal activo [4–7, 9–11]. Los precursores se dispersan en la carga de reacción y son generalmente activados *in-situ*, para formar los respectivos sulfuros metálicos, que son la fase activa del catalizador [12]. Dentro de los metales utilizados se encuentran cobalto, níquel, hierro y molibdeno, este último siendo el de mayor uso debido a su alta actividad [13]. La fase activa del catalizador, por ejemplo sulfuro de molibdeno (MoS_2), promueve la hidrogenación de la carga haciéndola más reactiva para el craqueo térmico, además, promueve la remoción de heteroátomos y favorece la reducción del rendimiento de coque [9].

Durante el hidrocrqueo en fase dispersa, se presentan distintas reacciones dentro de las cuales se pueden mencionar: la remoción de azufre, oxígeno y nitrógeno de la carga mediante reacciones de hidrogenólisis, las cuales generan gases (H_2S , H_2O , y NH_3); la remoción de metales por hidrogenólisis en forma de sulfuros a partir de compuestos tipo porfirinas; hidrogenación de olefinas, aromáticos y poliaromáticos. Estos últimos pueden estar acompañados de la apertura del anillo nafténico, luego de la hidrogenación, mediante reacciones de hidrodeciclización y dealquilación logrando fracciones de hidrocarburos más pequeñas que pueden contener anillos aromáticos y nafténicos, así como cadenas de olefinas y parafinas. Adicionalmente, las parafinas pueden ser craqueadas térmicamente para obtener fracciones más pequeñas de parafinas y olefinas, que a su vez pueden ser hidrogenadas, en conjunto estas reacciones se conocen como hidrocrqueo [11]. La formación de coque se da por reacciones secundarias a medida que el craqueo térmico ocurre, siendo el principal problema en el proceso. El hidrocrqueo de cargas industriales es complejo, debido a la presencia de compuestos aromáticos polinucleares como los asfaltenos que tienen un fuerte efecto en la formación de coque [14].

Adicionalmente al uso de catalizadores dispersos, se ha reportado que el reciclado de coque con sulfuro de molibdeno, que está depositado sobre la superficie del coque, reduce el rendimiento hacia coque en el hidrocraqueo en fase dispersa comparado con el uso de sulfuro de molibdeno solo [15]. En la misma línea, la adición de coque en el fondo de vacío, previamente a la reacción usando molibdeno disperso, también llevó a la reducción en el rendimiento de coque [16, 17]. Los reportes anteriores indican que la adición de un sólido inerte puede modificar el desempeño durante el hidrocraqueo en fase dispersa.

Algunos autores han propuesto el empleo de catalizadores solubles en conjunto con sólidos de carácter ácido tales como arcillas, zeolitas y catalizadores de craqueo fluidizado (FCC), en el proceso de hidrocraqueo en fase dispersa [18, 19]. Se reporta que el uso de estos sólidos ácidos como co-catalizadores puede mejorar la producción de productos líquidos sin incrementar o reduciendo la formación de coque, así como proteger al sólido ácido de una rápida desactivación por la acción conjunta con el catalizador disperso [2, 19]. De este grupo de sólidos ácidos, se pueden destacar las zeolitas por su capacidad de incrementar los rendimientos hacia nafta en procesos de refinación [20, 21]. Con las zeolitas se puede ver incrementada la actividad; por el aporte de reacciones de craqueo catalítico mediante la formación de carbocationes, que sería adicional al craqueo térmico; y la selectividad de forma puede incrementar el rendimiento hacia nafta [21]. En general, la actividad y selectividad de las zeolitas están influenciadas por sus propiedades texturales y ácidas [21]. El incremento en el rendimiento hacia nafta podría ser importante en el esquema actual de dilución de crudos en Colombia, mediante el cual se importan grandes cantidades de nafta para diluir crudos pesados y extrapesados en proporciones que pueden estar entre 18 y 38 %v/v [22, 23].

Como otra alternativa, se ha evaluado el uso de catalizadores dispersos en combinación con ácido sulfúrico como co-catalizador homogéneo [24]. Este sistema presentó mayor conversión del fondo de vacío y mayor rendimiento hacia productos líquidos en comparación con el uso de un co-catalizador heterogéneo de Ni-Mo soportado en γ -alúmina. Este efecto es similar al previamente presentado con la adición de sólidos de carácter ácido, por lo cual, en busca de un catalizador heterogéneo similar en funcionalidad al ácido sulfúrico, se propone el empleo de amberlitas que son resinas poliméricas fuertemente ácidas que se emplean para el intercambio iónico y catálisis heterogénea de diferentes reacciones orgánicas [25–27]. La estructura de las amberlitas está compuesta por un co-polímero de estireno y divinilbenceno con la función del ácido sulfónico [28]. Esta estructura aromática tiene similitud con la estructura poliaromática que puede presentar el coque [29]. De tal forma que, el uso de las amberlitas podría tener semejanzas con el efecto del empleo del coque junto con sulfuro de molibdeno, en cuanto a la reducción en la formación de coque mencionada previamente [15–17]. Adicionalmente, el uso de un catalizador heterogéneo favorece su separación luego de la reacción, y en este caso en particular, previene posibles problemas de corrosión [30].

En cuanto al efecto de la temperatura sobre el hidrocraqueo en fase dispersa, se ha reportado [31], que el incremento de la temperatura de reacción conlleva a un incremento en la conversión del fondo de vacío y de los asfaltenos, así como incrementos en los rendimientos de nafta, gases y sólidos (coque). Además, se observó una reducción en el rendimiento de líquidos, especialmente los más pesados, como el VGO. Lo anterior se atribuyó a un dominio del proceso térmico al incrementar la temperatura de reacción, mientras que a menor temperatura la presencia del catalizador favoreció la producción de líquidos disminuyendo la producción de gases [31]. Por otro lado, el efecto de la variación de la temperatura en los sistemas catalíticos empleando sólidos ya sean ácidos o no, no ha sido

reportado en la literatura y los efectos descritos anteriormente con los sólidos son puntuales.

Con base en lo anterior, este trabajo de maestría, enmarcado en el convenio de cooperación UIS-ICP 5219040 “Aplicación de la metodología de análisis superficial de XPS para fortalecer y fomentar la investigación e innovación en el sector de la industria de los hidrocarburos”, tuvo como objetivo general determinar el efecto de diversos materiales ácidos usados como co-catalizadores en el hidrocraqueo en fase dispersa del fondo de un crudo pesado colombiano. Específicamente, se estudió el uso de zeolitas y amberlitas en reacciones de hidrocraqueo usando molibdeno disperso (MoS_2) como catalizador, así como un sólido inerte (arena) como blanco. Esto teniendo en cuenta que la adición de sólidos podría afectar el desempeño del hidrocraqueo en fase dispersa. Adicionalmente, se planteó establecer el efecto de la temperatura en los sistemas catalíticos con zeolitas y amberlitas, considerando que los efectos previamente reportados con co-catalizadores ácidos son puntuales. Por último, mediante un análisis de la superficie de los productos sólidos de la reacción se identificaron posibles causas del comportamiento catalítico.

Para lograr lo anterior, como primer paso se evaluó el uso de molibdeno disperso (MoS_2) como catalizador. Luego, se realizó la evaluación de la arena junto con el molibdeno disperso (MoS_2), para determinar posibles variaciones en la reactividad y selectividad, y establecer un blanco para las reacciones con zeolitas y amberlitas. Posteriormente, se realizaron las evaluaciones de los co-catalizadores. De forma preliminar, se evaluaron diversas zeolitas comerciales de las cuales se eligieron las tres que tuvieron los mejores desempeños en la reacción. Para las amberlitas, también se evaluaron tres de las disponibles en el mercado. Se caracterizaron las propiedades texturales de los co-catalizadores así como su acidez para determinar su influencia sobre el desempeño de las reacciones.

Finalmente, muestras seleccionadas de coque recuperado de los ensayos catalíticos fueron analizadas para determinar la concentración másica y en superficie de metales. Esto se realizó especialmente para el vanadio y el molibdeno; el principal metal contaminante y el catalizador empleado, respetivamente, para determinar posibles relaciones con el comportamiento catalítico.

La discusión de resultados se presenta en un capítulo dividido en dos secciones: zeolitas y su evaluación catalítica, y amberlitas y su evaluación catalítica. En la primera sección, se discutieron los resultados concernientes a la caracterización de las zeolitas, los ensayos catalíticos: reactividad y selectividad hacia subproductos, gases, coque, productos líquidos, VGO, destilados y nafta; calidad del producto líquido; y, caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos. En esta sección, se describieron los efectos del uso de las zeolitas junto con el molibdeno disperso, durante el hidrocraqueo del fondo de vacío. En la segunda sección, se discutieron los resultados concernientes a la caracterización y evaluación de las amberlitas en el hidrocraqueo del fondo de vacío. Esta sección es análoga a la primera sección con las zeolitas, e incluye los mismos apartes de caracterización, reactividad, selectividad y caracterización de los productos líquidos y sólidos. Por último, se presenta un capítulo con las conclusiones obtenidas de la evaluación de los co-catalizadores ácidos en el mejoramiento del fondo de vacío de un crudo extrapesado colombiano.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales empleados

Se utilizó arena Ottawa (99% cuarzo) de la empresa Soltech para las reacciones de referencia. Las tres zeolitas utilizadas: ZSM5, MOR y Y, son de la empresa Zeolyst International con referencias CBV-2314, CBV-21A y CBV-780, respectivamente. Las tres amberlitas empleadas son de la empresa Rohm and Hass con referencias Amberlyst-15Dry (AMB15), Amberlyst-35dry (AMB35) y Amberlyst-36Dry (AMB36).

1.1 CARACTERIZACIÓN DE CO-CATALIZADORES

Textura y porosidad

Las propiedades texturales de las zeolitas fueron determinadas mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K medidas en un equipo 3FLEXTM de Micromeritics en un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre 1×10^{-7} y 0.999 usando celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato (Micromeritics) y varillas de vidrio (fillers rods). Para los experimentos, alrededor de 0.1 g de cada muestra fueron desgasificados bajo vacío (0.5 mbar) por no menos de 12 h a 300°C usando un equipo Vac Prep 061 (Micromeritics). Modelos NLDFIT (Non-Local Density Functional Theory), de la librería del software del analizador 3Flex fueron empleados para determinar la porosidad de las muestras. Un modelo de poros cilíndricos [32] fue usado para la caracterización de los microporos ($< 20 \text{ \AA}$), mientras que un modelo de poros tipo rendija [33] fue usado para caracterizar los mesoporos (20-500 \AA) y macroporos ($> 500 \text{ \AA}$). Por otro lado, las propiedades texturales de las tres amberlitas, a diferencia de las zeolitas, fueron determinadas usando alrededor de 0.2 g, sin el empleo de varillas de vidrio, desgasificadas por no menos de 2 h a 120°C y las isotermas se determinaron en

un intervalo de presión relativa (P/P_0) entre 0.001 y 0.999. Se usaron los modelos BET [34] para el área superficial y BJH [35] para el volumen y diámetro promedio de poro.

Acidez

La acidez total de las zeolitas fue determinada por desorción a temperatura programada de amoníaco (NH_3 -TPD) usando un equipo TPD/TPR 2900 (Micromeritics) provisto con un detector TCD (conductividad térmica). Alrededor de 0.25 g de cada muestra fueron secados a 120°C bajo un flujo de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de He (99.999%, Cryogas) durante 1 hora para remover el agua fisisorbida. Luego, bajo el mismo flujo de He de la etapa de secado, las muestras fueron calcinadas a 550°C durante 1 h usando una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Posteriormente, cada muestra fue enfriada a 150°C y saturada bajo flujo de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de NH_3 (100%, Cryogas) durante 90 min. El NH_3 fisisorbido fue removido usando un flujo de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ de He a 150°C por 90 min. La desorción se realizó entre 150 y 500°C usando una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

La determinación de la fuerza y tipo de sitios ácidos se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) usando piridina como molécula sonda. Un espectrómetro FTIR modelo Vertex 70V (Bruker) fue empleado con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos para obtener los espectros. Alrededor de 30 mg de cada muestra seca se depositaron en un molde de acero inoxidable y se prensaron para obtener una pastilla. Ésta se transfirió a un montaje experimental para realizar la adsorción-desorción de piridina. Cada muestra fue sometida a una atmósfera de vacío (2.0×10^{-6} torr) y calentada a 500°C durante 2 h a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Luego, se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente para tomar un espectro usado como referencia para cada material. Posteriormente, se dejaron ingresar vapores de piridina a la cámara de vacío del

montaje experimental para lograr la saturación de la muestra durante 10 min. Seguido, se realizó la desorción de la piridina con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 120°C durante 1 h. Se dejaron enfriar las muestras a temperatura ambiente y se tomaron los respectivos espectros IR. La desorción y toma de espectro se realizó en forma secuencial a 300°C y 500°C. La concentración de sitios ácidos se determinó mediante la ecuación 1 [36].

$$q_H(\mu\text{mol}/g) = \frac{A_I * \pi * R^2}{w * \epsilon_I} \quad (1)$$

Donde, A_I (absorbancia integrada) representa el área bajo la curva del pico relacionado con cada tipo de sitio ácido, el cual se obtiene luego de sustraer el espectro de referencia a los espectros obtenidos a cada temperatura de desorción. A_I se calculó con ayuda del programa Fityk 0.9.8; R representa el diámetro de la pastilla (cm); w el peso de la pastilla (g) y ϵ_I (coeficiente de adsorción molar), los coeficiente empleados para determinar la concentración de los sitios Brønsted (1545 cm^{-1}) y Lewis (1455 cm^{-1}) fueron 1.67 y $2.22 \text{ (cm} * \mu\text{mol)}^{-1}$, respectivamente [36].

1.2 ENSAYOS CATALÍTICOS

Reactivos

Como precursor catalítico se utilizó 2-etilhexanoato de molibdeno (15%p/p de Mo, Strem Chemicals). El fondo de vacío empleado en los ensayos catalíticos proviene de un crudo extrapesado colombiano, el gasóleo de vacío (VGO), usado para diluir el precursor catalítico, proviene del mismo crudo extrapesado. Todas estas fracciones fueron suministradas por Ecopetrol S.A. La caracterización del fondo de vacío, VGO y de la carga calculada, con base en la composición (%p/p), se encuentran en la Tabla.1

Tabla.1. Caracterización del fondo de vacío, VGO y carga (calculada)

	Destilación simulada			Azufre (%p/p)	InC7 (%p/p)	°API	V (ppm)	Ni (ppm)	Fe (ppm)
	204-371°C (%p/p)	371-525°C (%p/p)	>525°C (%p/p)						
Fondo de vacío	0	7	93	3.75	26.5	1.6	802	186	5.2
VGO	10	80.5	9.5	2.85	0	13.4	0.52	0.48	1.1
Carga (calculada)	1.0	14.4	84.7	3.66	23.9	2.8	722	167	4.8

Reacciones

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo por duplicado en un reactor autoclave de 250 ml operado a 13.8 MPa bajo agitación continua (1000 rpm) y con tres temperaturas: 380, 400 y 420°C. El catalizador disperso se preparó con 5000 ppm de Mo en el VGO de la Tabla.1. Caracterización del fondo de vacío, VGO y carga (calculada)

, usando el 2-etilhexanoato de molibdeno. Como carga de reacción se emplearon 90%p/p del fondo de vacío y 10%p/p del VGO que contenía el precursor catalítico.

El contenido adicionado de sólidos; arena, zeolita o amberlitas, fue de 2%p/p sobre la carga total. La arena fue molida y tamizada para obtener partículas entre 20 y 74 µm. Las zeolitas y amberlitas fueron adicionadas tal como se obtuvieron de los proveedores. Los tamaños de las zeolitas estuvieron entre 2.5 – 14.9 µm y los tamaños de las amberlitas entre 0.3 – 1.2 mm. Todos los sólidos fueron secados a 120°C por 2 h antes de ser adicionados a la carga. La carga de reacción fue mantenida a 300°C durante 1 h antes de llegar a las condiciones de reacción con el objetivo de descomponer el precursor de molibdeno [12]. Las reacciones se llevaron a cabo durante 4 h. Posteriormente, el reactor fue enfriado con agua y los productos fueron cuantificados y caracterizados. El gas fue venteado y cuantificado por balance de masa, el producto líquido fue caracterizado por destilación simulada (SIMDIS-GC) usando un cromatógrafo Agilent 7890 siguiendo la norma ASTM D7169 [37] con intervalos de temperatura definidos para

las fracciones líquidas: nafta (Punto inicial de ebullición (PIE) - 204°C), destilados medios (204 - 371°C); aquí llamados solo como destilados, VGO (371 – 525°C) y fondo de vacío (>525°C). Se determinaron el contenido de azufre en el producto líquido mediante la norma ASTM D4294 [38] y el contenido de insolubles en normal heptano (InC7). Esta última medida está relacionada con el contenido de asfaltenos, mediante la norma UOP614 [39]. Finalmente, la gravedad API (°API) se determinó siguiendo la norma ASTM D4052 [40].

El desempeño catalítico fue evaluado en términos de conversión del fondo de vacío, rendimiento y selectividad. Estos últimos fueron calculados de acuerdo a las ecuaciones 2, 3 y 4 respectivamente:

$$CV (\%p/p) = \frac{FV \text{ en la carga } (\%p/p) - FV \text{ en el producto } (\%p/p)}{FV \text{ en la carga } (\%p/p)} * 100 \quad (2)$$

$$RY (\%p/p) = \frac{g Y \text{ en producto}}{g \text{ carga de reacción}} * 100 \quad (3)$$

$$SY (\%p/p) = \frac{RY (\%p/p) - X \text{ en la carga } (\%p/p)}{FV \text{ en la carga } (\%p/p) - FV \text{ en el producto } (\%p/p)} * 100 \quad (4)$$

Donde, RY significa el rendimiento hacia Y, y Y representa cada uno de los productos: gases, sólidos y líquidos, así como cada una de las fracciones contenidas en el producto líquido; nafta, destilados y VGO. CV significa la conversión del fondo de vacío y FV fondo de vacío, SY significa selectividad hacia Y y X representa el contenido (%p/p) de cada una de las fracciones líquidas presentes en la carga (Tabla.1. Caracterización del fondo de vacío, VGO y carga (calculada)

); para los gases y sólidos X = 0.

1.3 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO SÓLIDO DE REACCIÓN

Los sólidos fueron cuantificados por filtración del producto líquido usando diclorometano (Merck, $\geq 99.0\%$) como solvente, la remoción completa de los hidrocarburos adsorbidos en el producto sólido se realizó mediante extracción soxhlet con diclorometano para asegurar una apropiada determinación de los rendimientos de cada producto.

Muestras de las amberlitas fueron sometidas a análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad de este tipo de sólidos bajo las condiciones de reacción. El análisis se llevó a cabo en un analizador Discovery TGA (TA Instruments). Los análisis se realizaron con una cantidad de muestra aprox. de 10 mg en flujo de nitrógeno (99.999 %, Lynde) de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Todas las rampas de calentamiento fueron de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La primera rampa, considerada de secado, se llevó hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. Luego se realizaron dos rampas de calentamiento; primero hasta 175°C y se mantuvo durante 2 h; posteriormente, se subió hasta 300°C y se mantuvo durante 1 h, esto para simular los procesos de homogenización y descomposición del precursor de molibdeno, respectivamente. Por último, se subió hasta la temperatura de reacción (380°C , 400°C , 420°C) y se mantuvo durante 4 h. Al finalizar, el horno se apagó y quedó bajo un flujo de nitrógeno para enfriar la muestra. La pérdida de peso en la rampa de secado se asoció a la cantidad de humedad presente en cada muestra. La pérdida de peso en las siguientes rampas se asoció a la estabilidad de las muestras bajo condiciones de reacción. Esta pérdida de masa fue considerada en los rendimientos de coque obtenidos durante las reacciones, el porcentaje de residuo sólido indica la cantidad de amberlita que permanece remanente como sólido luego del TGA. Para calcular el contenido de coque se usó la ecuación (5):

$$CQ (g) = CR (g) - 1.6(g) * RS(\%p/p)/100 \quad (5)$$

Donde CQ representa el coque que se generó durante a reacción, CR representa el coque recuperado de la reacción, es decir, el que contiene al sólido adicionado. El factor de 1.6 g representa la cantidad de amberlita agregada a la reacción y RS el porcentaje del residuo sólido remanente de la amberlita luego del análisis TGA, Tabla 4. En los casos donde se utilizaron arena o zeolitas el valor de RS fue igual a 100. Para obtener mayor cantidad de amberlita tratada térmicamente, para analizarla por XPS, se realizó el mismo procedimiento descrito para el análisis TGA, pero en un horno más grande a las mismas condiciones de flujo y temperatura.

Muestras seleccionadas del coque recuperado de los ensayos catalíticos fueron analizadas por espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) para determinar la cantidad de metales presentes en ellos. Un espectrómetro de plasma óptico OPTIMA 8300 fue utilizado siguiendo la norma ASTM D5600 [41]. La concentración de metales, así como la identificación de las especies químicas presentes en la superficie de las muestras de coque recuperado de las reacciones y de las amberlitas tratadas térmicamente, se analizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) usando la plataforma XPS/ISS/UPS-ACenteno (SPECS) ubicada en el laboratorio central de ciencias de superficies, UIS (SurfLab-UIS). La plataforma está provista con un analizador PHOIBOS 150 2D-DLD. Las muestras fueron molidas y montadas con cinta conductora de carbono en los portamuestras para realizar los análisis. Se empleó una fuente monocromática de Al K α de rayos x (FOCUS 500) operada a 200 W y 12 kV con una presión en la cámara de análisis del equipo de 1×10^{-7} Pa aproximadamente. La energía de paso fue ajustada en 100 eV para grabar los espectros generales y en 60 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial de las muestras fue controlada con una pistola de inundación de electrones (Flood Gun - FG 15/40-PS FG500) operada entre 58 y 70 μ A y entre 1 y 10 eV, para las muestras de coque recuperado, y en

100 μA y 6 eV para las muestras de amberlitas tratadas térmicamente. La evolución de la carga superficial de las muestras fue verificada mediante la toma de espectros de la región C 1s al inicio y al final de los análisis. El análisis de los datos se realizó con el programa CasaXPS. La energía de enlace de la especie C-(C,H) a 284.8 eV [42], perteneciente al carbono de contaminación adventicio, fue utilizada como referencia para ajustar la escala de la energía de enlace de los espectros.

2. HIDROCRAQUEO DEL FONDO DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO EMPLEANDO MOLIBDENO DISPERSO COMO CATALIZADOR Y SOLIDOS ACIDOS COMO CO-CATALIZADORES

Primero, en el Anexo A, se presenta la evaluación catalítica del molibdeno disperso junto con la arena usada como blanco. Como conclusión general, algunas variaciones en conversión y selectividad fueron encontradas debidas a la inclusión de la arena. Estas variaciones tendrían como posible causa la mayor deposición de molibdeno en el coque recuperado de las reacciones. Lo anterior considerando que la fase activa del catalizador es el sulfuro de molibdeno, y una segregación de este entre la fase líquida y el coque recuperado podría tener consecuencias en cuanto al desempeño global de la reacción. En general, estas variaciones pueden ser agrupadas en función del efecto de la temperatura. Primero, cuando la temperatura no tuvo efecto, como con la selectividad hacia destilados, al parecer esta fracción no fue afectada por el uso de la arena. Segundo, cuando se tuvo un efecto constante con la variación de la temperatura, como con el ligero incremento en la selectividad hacia gases y la disminución en la selectividad hacia nafta, lo cual se atribuyó a una reducción de actividad del catalizador disperso en el líquido de reacción, posiblemente por la mayor deposición de este sobre el coque recuperado [13, 19, 43]. Por último, cuando la variación de la temperatura influyó en el desempeño de la reacción, dentro de estos están la conversión, y selectividad hacia VGO y coque, lo anterior se relacionó con una mayor actividad del catalizador disperso sobre el coque formado durante la reacción, posiblemente por la mayor deposición del catalizador sobre este [15, 17, 31, 44]. Estas variaciones estarían influenciadas en mayor o menor medida por las reacciones catalíticas o térmicas que dependen de la temperatura [47].

En el presente capítulo, se discuten los resultados de la evaluación de los co-catalizadores ácidos y está constituido por dos secciones: zeolitas y su evaluación catalítica, y amberlitas y su evaluación catalítica.

2.1 ZEOLITAS Y SU EVALUACIÓN CATALITICA

La presente sección está dedicada a discutir los resultados concernientes a la caracterización de las zeolitas, los ensayos catalíticos empleando zeolitas junto al molibdeno disperso, y las caracterizaciones del producto líquido y sólido. La sección está conformada de cuatro subsecciones, caracterización de las zeolitas, reactividad, selectividad hacia gases y coque, selectividad hacia productos líquidos, calidad del producto líquido y caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos.

2.1.1 Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas. En el Anexo B se presenta la evaluación preliminar realizada con diferentes referencias de zeolitas, de la cuales se seleccionaron las zeolitas ZSM5, MOR y Y para ser evaluadas como co-catalizadores en el hidrocraqueo del fondo de vacío en todo el intervalo de temperatura, 380, 400 y 420°C. Estas zeolitas corresponden a las estructuras MFI (Zeolita ZSM5) [45], MOR (mordenita) [46] y FAU (faujasita Y) [47]. La Tabla.1 presenta la caracterización textural y de acidez de las zeolitas. Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las zeolitas se presentan en el Anexo D. En las isotermas se obtuvo alta adsorción de nitrógeno a muy bajas presiones indicando la presencia de microporos ($D_p < 20 \text{ \AA}$), correspondientes a isotermas tipo I [48]. Los resultados de distribución de tamaño de microporo presentados en la Tabla.1, muestran que las zeolitas ZSM5 y MOR tienen tamaños de microporo de 9.0 y 9.3 \AA , respectivamente, lo cual indica que tienen una distribución estrecha de microporos y que sus isotermas son del tipo I (a) ($D_p < 10 \text{ \AA}$), mientras que para la zeolita Y el tamaño de microporo fue más grande, 12.5 \AA ; y corresponde a

una isoterma tipo I (b) [48]. La isoterma de la zeolita Y mostró un incremento en la adsorción de nitrógeno a media y alta presión relativa, asociado a la presencia de una histéresis tipo H3 [48]. Esto indica la presencia de mesoporos tipo rendija. Por otro lado, las zeolitas ZSM5 y MOR no exhibieron bucles de histéresis apreciables por lo cual no poseerían mesoporos. Por lo anterior, los valores de área externa y volumen externo son altos para la zeolita Y en comparación con las demás zeolitas (Tabla.1).

La Tabla.1 también muestra que la acidez total de las zeolitas siguió el orden: ZSM5 (746 $\mu\text{mol/g}$) > MOR (380 $\mu\text{mol/g}$) > Y (125 $\mu\text{mol/g}$). Esta tendencia fue opuesta a la observada para el área superficial y los volúmenes de micro- y mesoporos. La densidad de sitios ácidos para las tres referencias de zeolitas fue proporcional a la acidez total. En cuanto a la distinción entre sitios ácidos Brönsted y Lewis, la suma de ambos a 120°C, fue similar a la acidez total obtenida por NH_3 -TPD para las tres zeolitas. A 300°C se observó una reducción en los dos tipos de sitios ácidos para las tres zeolitas, la reducción de sitios ácidos siguió el orden: MOR (35%) > ZSM5 (28%) > Y (9%). A 500°C, los materiales no mostraron sitios ácidos con una fortaleza tal que la piridina se mantenga adsorbida, por lo cual los resultados fueron iguales a cero. En la tabla, se observa que las cantidades de sitios ácidos de Brönsted fueron proporcionales a la acidez total de las zeolitas (NH_3 -TPD), siguiendo el orden: ZSM5 (664 $\mu\text{mol/g}$) > MOR (350 $\mu\text{mol/g}$) > Y (65,1 $\mu\text{mol/g}$), mientras que la cantidad de sitios de Lewis siguió el orden: MOR (50,5 $\mu\text{mol/g}$) > ZSM5 (36,3 $\mu\text{mol/g}$) > Y (22,1 $\mu\text{mol/g}$).

Tabla.1. Caracterización de las zeolitas (ZSM5, MOR y Y)

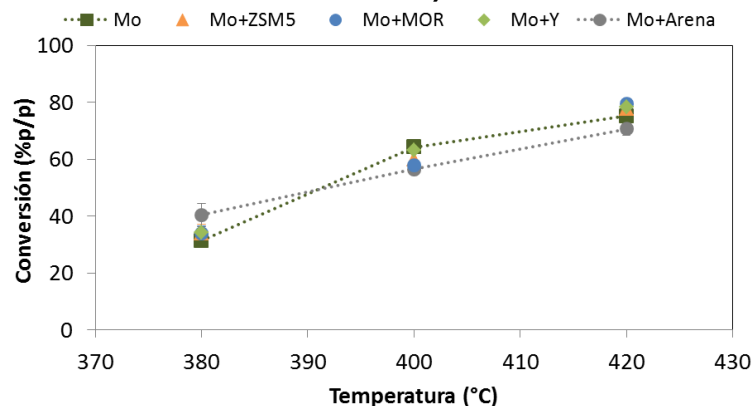
Propiedad		ZSM5	MOR	Y
Área superficial DFT (m ² /g)		645	815	929
Área microporosa DFT(m ² /g)		642	809	886
Área externa DFT(m ² /g)		2.4	5.7	43.1
Volumen microporoso DFT(cm ³ /g)		0.15	0.19	0.27
Tamaño promedio de microporo DFT(Å)		9.0	9.3	12.5
Volumen externo DFT (cm ³ /g)		0.02	0.07	0.16
NH ₃ -TPD (μmol NH ₃ /g)		746	380	125
Densidad de sitios ácidos (μmol NH ₃ /m ²)		1.16	0.47	0.14
IR-Piridina (μmol/g)				
120°C	Brönsted	664	350	65.1
	Lewis	36.3	50.5	22.1
300°C	Brönsted	486	217	59.0
	Lewis	17.3	42.4	20.0
500°C	Brönsted	0	0	0
	Lewis	0	0	0

En general, la zeolita Y presentó una estructura más abierta y accesible hacia los sitios ácidos (microporos), y, adicionalmente, cuenta con mesoporos que pueden facilitar la accesibilidad desde la zona externa hacia el interior de la zeolita [49–51]. Por otro lado, esta zeolita presentó la menor cantidad de sitios ácidos, lo cual llevaría a tener una estructura microporosa con menor actividad catalítica [11, 21]. El caso opuesto a la zeolita Y fue la zeolita ZSM5, mientras que la zeolita MOR presentó valores intermedios entre las zeolitas ZSM5 y Y.

2.1.2 Reactividad. La Figura 1 muestra la conversión del fondo de vacío en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con zeolitas. La conversión para las tres zeolitas fue muy similar entre ellas a todas las temperaturas; con valores promedio de: 34.1, 60.4 y 78.6 %p/p, a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Lo anterior sugiere un efecto mínimo de las diferencias texturales y ácidas de las zeolitas, (Tabla.1), sobre la conversión del fondo de vacío. No obstante, la conversión de

las zeolitas tuvo diferencias con la arena y con el molibdeno disperso. Entre 380 y 400°C, la conversión con las zeolitas estuvo en medio de los valores obtenidos con el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena; 31.5 y 40.5 %p/p, respectivamente a 380°C; y 64.2 y 56.6 %p/p, respectivamente a 400°C. Es decir, con la presencia de las zeolitas se encontró un comportamiento intermedio entre ambas reacciones de referencia, a 380 y 400°C, lo cual indica que tuvieron características de ambos sistemas catalíticos. Esto podría derivar en un comportamiento similar en el análisis de selectividades. Por otro lado, a 420°C la conversión con las zeolitas fue más alta que las obtenidas con el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena, 75.3 y 70.7 %p/p, respectivamente, lo cual sugiere un efecto aditivo del craqueo catalítico por los sitios ácidos de las zeolitas, junto con el craqueo térmico obtenido a esta temperatura. Sin embargo, para que esto fuese posible, la conversión debió darse sobre o cerca de la superficie de las zeolitas, ya que no se encontraron diferencias en la conversión entre ellas.

Figura 1. Conversión del fondo de vacío en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas).



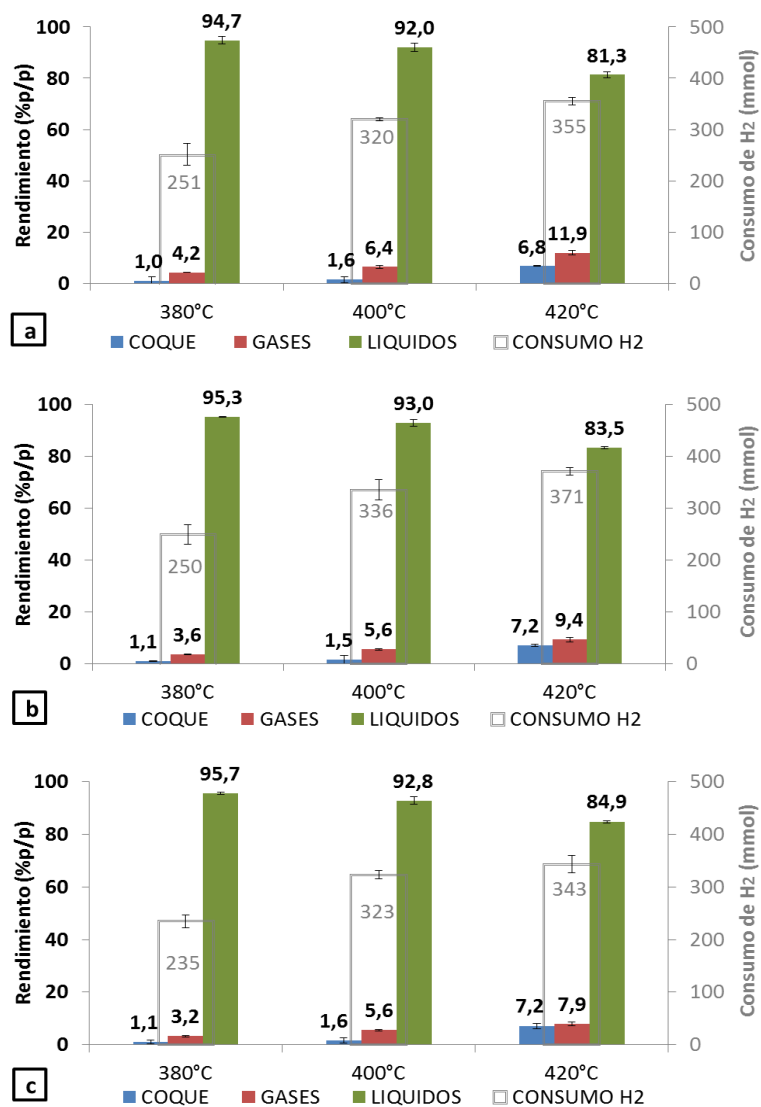
La Figura 2 presenta los rendimientos de coque, gases y líquidos en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con zeolitas. Se resalta

que los rendimientos fueron muy similares para las zeolitas a 380°C y 400°C. No obstante, a 420°C se encontró una reducción en el rendimiento de líquidos con el siguiente orden: Y (84.9 %p/p) > MOR (83.5 %p/p) > ZSM5 (81.3 %p/p), que corresponde al mismo orden del tamaño de microporo e inverso al orden de acidez total, Tabla.1. Esto podría estar asociado con la difusión y craqueo de hidrocarburos hacia el interior de las zeolitas, lo cual ubicaría la conversión de la fracción líquida, hacia gases y coque, en el segundo régimen cinético, es decir, con difusión significativa en los poros, de acuerdo con la clasificación dada por Satterfield [52]. Esto significa que la velocidad de reacción observada dependería tanto de las limitaciones difusionales como de la constante cinética. En este caso en particular, la mayor conversión de líquidos hacia gases y coque, a 420°C, se obtuvo con la zeolita ZSM5 debido a su menor tamaño de poro así como a su mayor acidez total.

Los rendimientos de líquidos con las zeolitas fueron más bajos que los obtenidos con el molibdeno disperso; 97.6, 93.8 y 89.9 %p/p, y con el molibdeno disperso con arena, 96.8, 94.2, y 86.8 %p/p, a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Mostrando mayor selectividad hacia subproductos al emplear las zeolitas, especialmente gases. Los rendimientos hacia productos líquidos, es decir, la suma de los rendimientos de VGO, destilados y nafta, al emplear las zeolitas fueron: 39.4, 59.1 y 65.1 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente (Anexo C), los cuales corresponden al promedio entre las tres zeolitas. En comparación con los rendimientos de productos líquidos del molibdeno disperso; 39.6, 63.5 y 69.0 %p/p a las mismas temperaturas (Anexo A), los obtenidos con las zeolitas fueron más bajos en todo el intervalo de temperatura. Estos resultados son contrarios a los reportados en la literatura [18], donde se asoció el uso de zeolitas junto con molibdeno disperso a un incremento en el rendimiento de productos líquidos. Esta diferencia se podría atribuir principalmente al tipo de carga empleada en el presente trabajo, que correspondió al fondo de un crudo extrapesado colombiano, mientras que en la patente citada [18], se usó el fondo de un crudo medio árabe, el

cual por ser más liviano, podría tener una menor tendencia a la formación de subproductos. Esto puede indicar que el uso de zeolitas, junto con molibdeno disperso, estaría limitado a cargas más livianas.

Figura 2. Rendimientos de coque, gases, líquidos y consumo de hidrógeno, en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), MOR (b) y Y (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolitas).



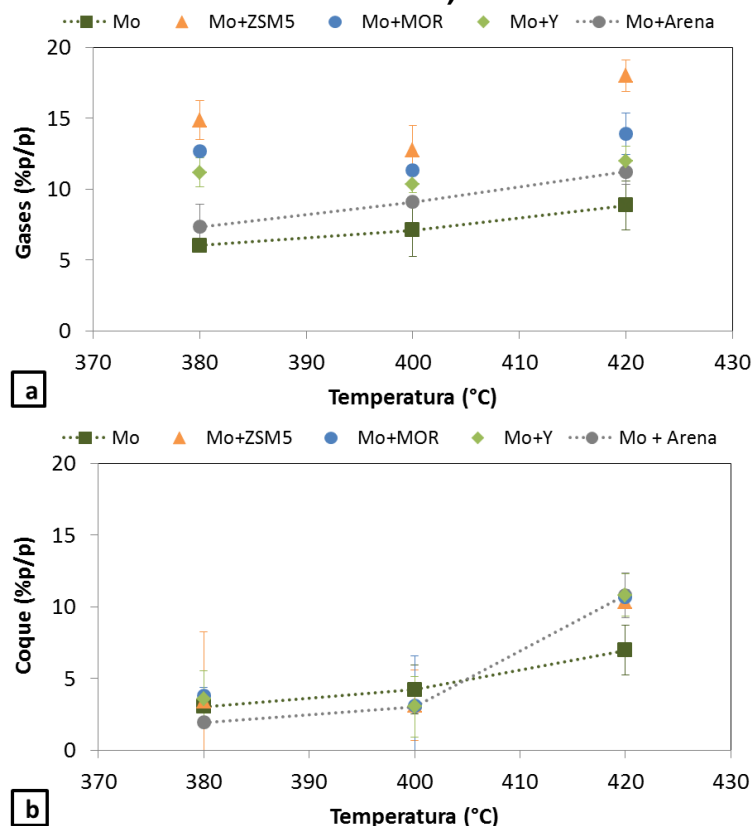
El consumo de hidrógeno fue similar para las zeolitas a las tres temperaturas de reacción, y presentó un incremento progresivo a medida que se incrementó la temperatura de reacción; comportamiento similar al visto con la arena (Anexo A). Aunque, los consumos obtenidos con las zeolitas fueron menores que los obtenidos con la arena, 307, 345, y 378 mmol de H₂ (380, 400 y 420°C). El mayor o menor consumo de hidrógeno puede tener diversas causas como: reacciones de hidrogenación de aromáticos y olefinas, hidrogenólisis, remoción de metales, así como supresión de la formación de coque [11]. Entonces, aunque se tengan diferencias en el consumo, este puede ser un efecto global de la reacción, por lo cual no es sencillo asignar una causa principal para esto.

2.1.3 Selectividad hacia gases y coque. Las selectividades hacia gases y coque, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con las zeolitas se presentan en la Figura 3. Se observaron diferencias en la selectividad hacia gases entre las zeolitas. La selectividad más alta fue obtenida con la ZSM5; 14.9, 12.7 y 18 %p/p, mientras que la zeolita Y tuvo la selectividad más baja, 11.2, 10.4 y 12.0 %p/p, a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Esta tendencia podría relacionarse con las diferencias de acidez entre las zeolitas, así como con el tamaño de poro. Recordando que la zeolita ZSM5 presentó la mayor acidez, así como el menor tamaño de poro (Tabla.1), este comportamiento podría indicar que el régimen de la reacción se encuentra en la zona con difusión significativa en los poros [52] indicando que la actividad catalítica de los sitios ácidos, como la limitación difusional dentro de los poros, tuvieron influencia sobre la selectividad hacia gases en todo el intervalo de temperatura. Por otro lado, la selectividad hacia gases para las zeolitas; 12.9, 11.5, y 14.6 %p/p, como promedio entre las tres zeolitas, fue más alta que la obtenida con el molibdeno disperso; 6.0, 7.1, y 8.9 %p/p, y con el molibdeno disperso con arena, 7.3, 9.1 y 11.2 %p/p, lo cual fue independiente de la temperatura de reacción, Figura 3 (a). Lo anterior indica un efecto aditivo, en la selectividad hacia gases, debido a la presencia de los sitios ácidos de las zeolitas,

junto con la formación de gases generados por las reacciones de hidrocrackeo. Las zeolitas son conocidas por generar gases por craqueo catalítico vía la formación de carbocationes [21], mecanismo diferente al del craqueo térmico que se da por la producción de radicales libres [21]. A 380°C, la selectividad hacia gases fue alta en comparación con la baja conversión que se obtuvo a esta temperatura, lo cual podría indicar una menor difusión de reactivos y productos ocasionada por una mayor viscosidad del líquido de reacción (menor cantidad de hidrocarburos líquidos pequeños) a esta temperatura, favoreciendo la formación de gases. Lo anterior, teniendo en cuenta que una mayor viscosidad puede reducir el factor de eficacia (η) [53, 54] de la reacción; el cual se define como la relación entre la velocidad de reacción observada sobre la velocidad de reacción que se tendría sin la presencia de limitaciones difusionales en los poros [52].

La selectividad hacia coque para las tres zeolitas fue similar entre ellas en cada temperatura de reacción (Figura 3 (b)). De la Figura 3 (b), se puede mencionar que la selectividad hacia coque a 380°C fue mayor, 3.6 %p/p, mientras que a 400 y a 420°C fueron similares; 3.1 y 10.6 %p/p, respectivamente, a las obtenidas con la arena; 2.0, 3.1 y 10.8 %p/p. El incremento a 380°C puede estar relacionado con los sitios ácidos de las zeolitas, los cuales por diferentes rutas, que incluyen pasos de alquilación, ciclización, isomerización y transferencia de hidrógeno, llevan a la condensación de aromáticos e hidrocarburos complejos en coque [29]. Por ejemplo, durante el mejoramiento parcial de bitumen con Mo/ZSM5 en atmósfera de metano a 400°C, He et al [55] encontraron que la presencia de la zeolita incrementó el rendimiento de coque con y sin la presencia del molibdeno soportado y que la incorporación del molibdeno sobre la zeolita redujo la formación de coque, pero sin suprimirla. La mayor selectividad hacia coque a 380°C podría estar relacionada con la mayor selectividad hacia gases obtenida bajo la misma temperatura. Esto indicaría que ambas fracciones se ven favorecidas a baja temperatura por un líquido de reacción más viscoso y voluminoso en comparación con las demás temperaturas de reacción.

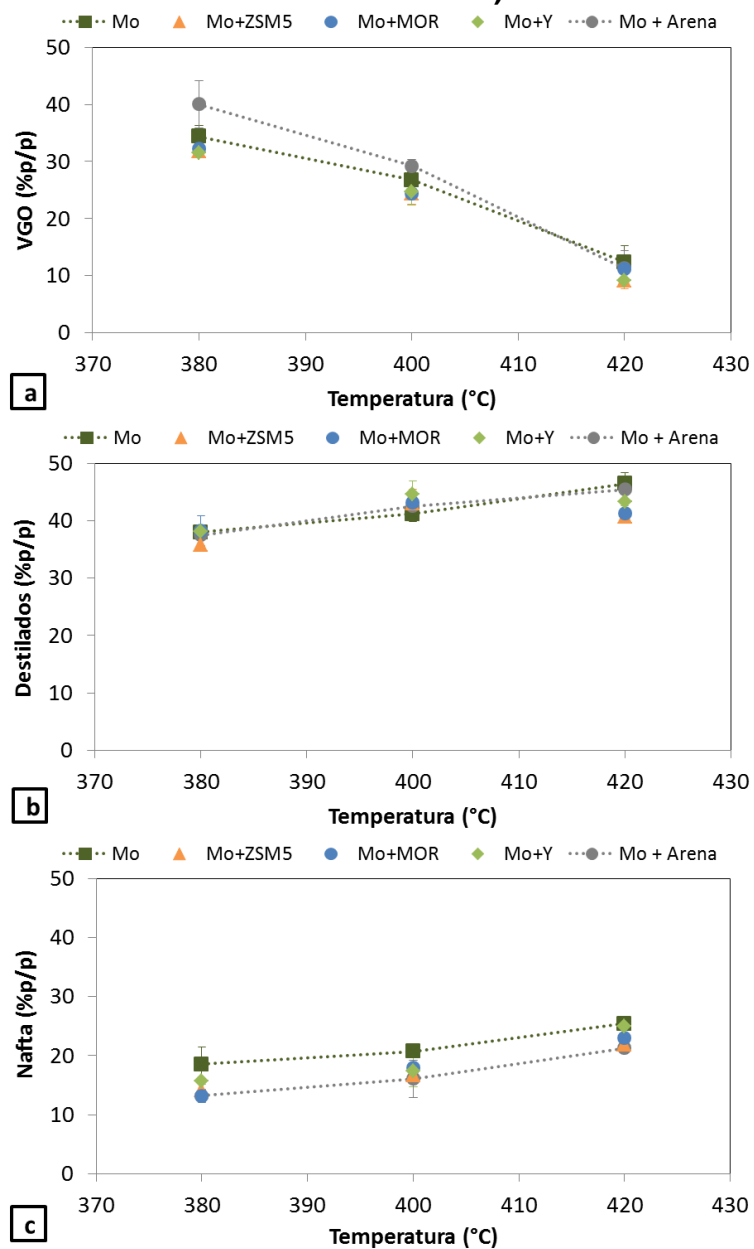
Figura 3. Selectividad hacia gases (a) y coque (b), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas).



2.1.4 Selectividad hacia productos líquidos. La Figura 4 muestra la selectividad hacia VGO (a), destilados (b) y nafta (c) empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con zeolitas. Las selectividades hacia VGO con las zeolitas fueron similares entre ellas; con valores promedio de: 31.9, 24.5 y 9.8 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. A pesar de las diferencias en acidez total y tamaño de poro de cada zeolita, Tabla.1, no se encontraron diferencias en la selectividad hacia VGO. Una situación semejante fue observada con la conversión del fondo de vacío en la Figura 1, en donde los resultados entre las tres zeolitas fueron similares. Entonces, la conversión de estas dos fracciones pesadas; fondo de vacío y VGO, se podrían ubicar en el tercer régimen de reacción definido por Satterfield [52]; es decir, donde la

transferencia de masa desde el medio hacia la superficie externa del catalizador es la que controla la reacción. Debido al gran tamaño de los hidrocarburos presentes en las fracciones de VGO y fondo de vacío, estos no pueden ingresar o difundirse a través de los poros de las zeolitas, por lo cual las propiedades texturales y ácidas de las zeolitas no mostraron diferencias en los resultados, dado que en este régimen la reacción se daría cerca o en la superficie externa del catalizador [52]. Comparativamente, la selectividad hacia VGO con las zeolitas fue cercana a la obtenida con el molibdeno disperso; 34.4, 26.8, y 12.3 %p/p, a 380, 400 y 420 °C, respectivamente. Por otro lado, con la arena se tuvieron diferencias a 380 y 400°C , cuyos valores fueron de 40.0 y 29.2 %p/p, respectivamente, mientras que a 420°C fue similar, 11.3 %p/p. Considerando que la actividad se estaría dando cerca o en la superficie del catalizador, las diferencias con la arena podrían estar influenciadas, por ejemplo, por dos aspectos; primero, por una mayor o menor deposición del sulfuro de molibdeno en el coque recuperado de los ensayos catalítico, tal como se encontró en la evaluación de la arena, Anexo A; segundo, por posibles reacciones catalíticas en la superficie externa o boca de poro de las zeolitas [56, 57].

Figura 4. Selectividad hacia VGO (a), destilados (b) y nafta (c), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas).



La selectividad hacia destilados exhibida por las zeolitas (Figura 4 (b)) fue similar entre ellas en todo el intervalo de temperatura, con valores medios de: 37.3, 43.6 y 41.7 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. A 420°C la selectividad con las

zeolitas fue menor que las obtenidas con el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena, 46.6 y 45.4 %p/p, respectivamente. Esto indicaría que parte de los destilados se pudieron haber difundido y craqueado al interior de las zeolitas. Es decir, con el aumento de la temperatura, la difusividad de una parte de los destilados se incrementaría al igual que la constante cinética, lo cual podría ubicar el régimen cinético en difusión significativa en los poros [52]. No obstante, las diferencias en selectividad entre las zeolitas fueron marginales, por lo cual el efecto de difusión podría considerarse menor, pero suficiente para reducir la selectividad en comparación con el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena.

Por último, la selectividad hacia nafta encontrada con las zeolitas fue semejante entre ellas a las tres temperaturas de reacción, 380, 400 y 420°C, con valores medios de 14.3, 17.3 y 23.2 %p/p, respectivamente (Figura 4 (c)). Con las zeolitas se obtuvo un leve incremento en la selectividad hacia nafta a 420°C, en comparación con la selectividad encontrada con la arena, 21.3 %p/p, a la misma temperatura. Esto puede estar relacionado con la menor selectividad hacia destilados encontrada con las zeolitas a esta temperatura, considerando que el craqueo de destilados por zeolitas puede llevar a la formación de nafta y gases [11]. Adicionalmente, se ha reportado que el uso de zeolitas USY incrementa los rendimientos de aromáticos livianos (nafta) durante el mejoramiento catalítico de alquitrán gaseoso [58].

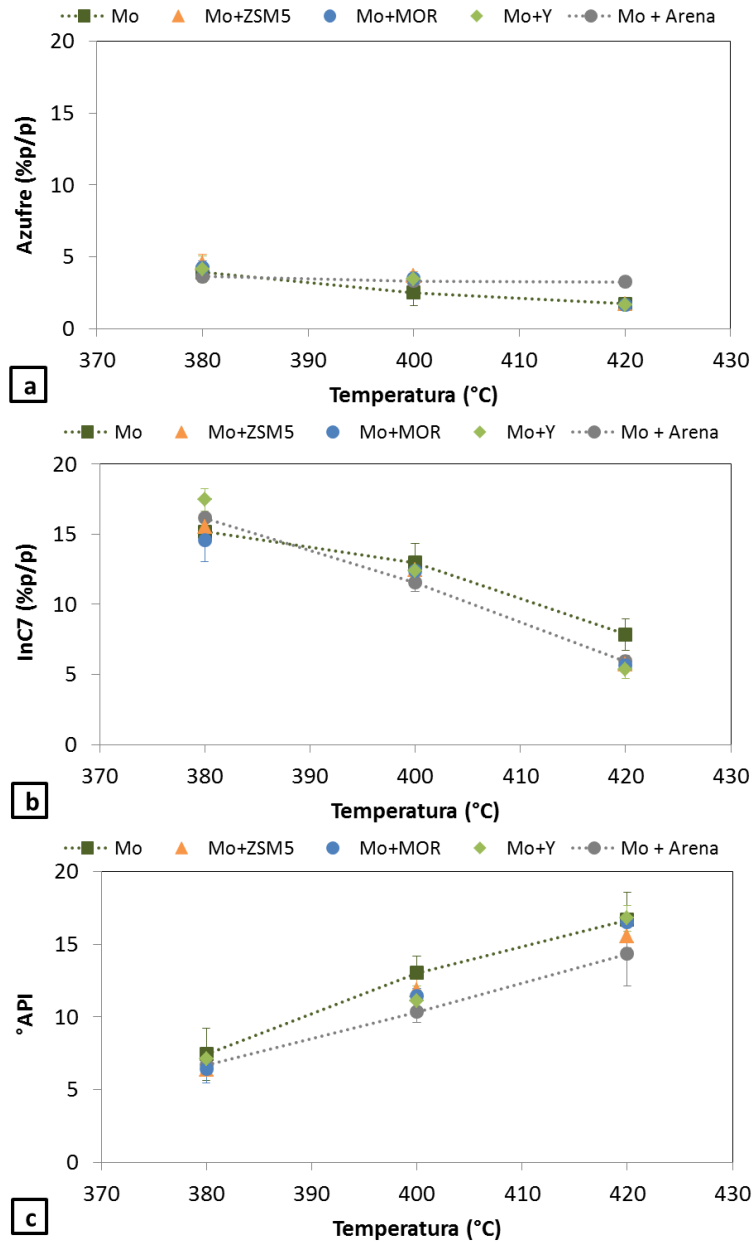
2.1.5 Calidad del producto líquido. La Figura 5 presenta la concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) en el producto líquido, empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con zeolitas. El contenido de azufre en el producto líquido fue similar en todo el intervalo de temperatura para las tres zeolitas; con valores promedio de: 4.3, 3.5 y 1.7 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Esto estaría relacionado con la

conversión obtenida con las zeolitas, las cuales también fueron similares entre ellas en todo el intervalo de temperatura, Figura 1. Lo anterior coincide con lo reportado en la literatura, donde la remoción del azufre del producto líquido está relacionado con la conversión del fondo de vacío durante el hidrocraqueo en fase dispersa [13]. El contenido de azufre, empleando zeolitas, tuvo ligeras diferencias con los resultados obtenidos con el molibdeno disperso; 3.9, 2.5 y 1.7 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Esto se puede relacionar con las diferencias en conversión encontradas entre el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con zeolitas, Figura 1. Lo mismo se podría decir de los resultados obtenidos con la arena a 380 y 400°C, 3.6 y 3.3 %p/p, respectivamente. Mientras que a 420°C, el contenido de azufre en el producto líquido, obtenido con la arena, fue alto, 3.3 %p/p, en comparación con el obtenido con las zeolitas. Al parecer la diferencia en conversión a esta temperatura, 7.9 %p/p (Figura 1), entre la arena y las zeolitas, derivó en este resultado.

Por otra parte, el contenido de insolubles en el producto líquido con las zeolitas fue similar entre ellas en todo el intervalo de temperatura, con valores medios de: 15.9, 12.4 y 5.6 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. El contenido de insolubles o asfaltenos también tuvo relación con la conversión; a mayor conversión se obtuvo un menor contenido de asfaltenos, los cuales se pueden transformar a productos líquidos o coque [31]. Como se observó en la Figura 1, entre las zeolitas no se tuvieron diferencias en la conversión, por lo cual los resultados de insolubles serían coherentes con los resultados de conversión. En comparación con los contenidos de insolubles obtenidos con la arena; 16.1, 11.6 y 5.9 %p/p (380, 400 y 420°C), estos fueron similares, al igual que los obtenidos con el molibdeno disperso a 380 y 400°C, 15.2 y 13.0 %p/p, respectivamente. A 420°C, el contenido de insolubles con las zeolitas, fue ligeramente menor al obtenido con el molibdeno disperso, 7.9 %p/p. Esta diferencia puede estar relacionada con una mayor selectividad hacia coque encontrada con las zeolitas,

en comparación con el molibdeno disperso (Figura 3 (a)), posiblemente el contenido de asfaltenos se redujo porque estos se transformaron en coque.

Figura 5. Concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) del producto líquido, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolitas: ZSM5, MOR y Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolitas).



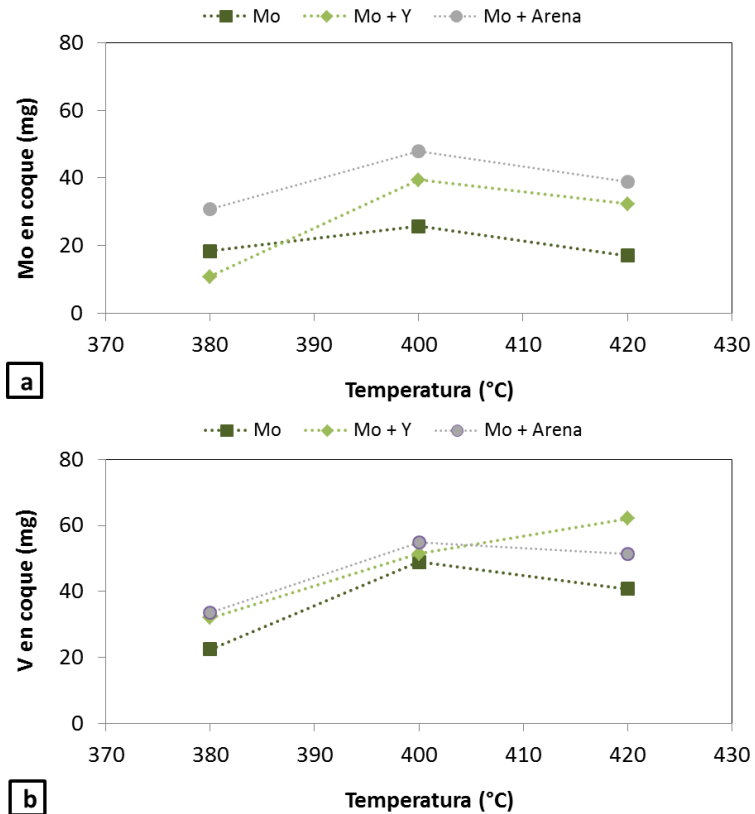
Finalmente, la gravedad API del producto líquido, obtenida con las zeolitas, fue similar a las tres temperaturas de reacción; con valores promedio de: 6.6, 11.5 y 16.3 °API. La gravedad API se incrementó en función de la temperatura de reacción, similar a lo observado con la conversión, Figura 1. Lo anterior coincide con el hecho que la gravedad API se puede relacionar con el incremento en las reacciones de hidrocrackeo [59]. En comparación con los resultados obtenidos con el molibdeno disperso; 7.4, 13.9 y 16.7 °API, y con el molibdeno disperso con arena; 6.7, 10.3 y 14.3 a 380, 400 y 420°C, respectivamente, se tienen algunas diferencias con los resultados obtenidos con las zeolitas. Tales diferencias se atribuyen a los cambios en conversión obtenidos con éstas. Adicionalmente, la gravedad API puede ser influenciada por la distribución de productos líquidos, en tal caso, la selectividad hacia nafta podría influir sobre estos resultados, considerando que es el producto líquido con la mayor gravedad API.

2.1.6 Caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos. La Figura 6 presenta los contenidos de molibdeno (a) y vanadio (b), en mg, en el coque recuperado de los ensayos catalíticos en función de la temperatura cuando se usaron: molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con zeolita Y. Una sola zeolita fue elegida para la caracterización del sólido recuperado de la reacción, teniendo en cuenta que, en general, los resultados de reactividad de las mismas fueron semejantes. Con la presencia de la zeolita Y, el contenido de molibdeno en el coque recuperado de la reacción fue menor al obtenido con la arena, independientemente de la temperatura de reacción. Lo anterior fue más relevante a 380°C, donde el contenido de molibdeno para la zeolita Y tuvo una gran diferencia con el valor obtenido con la arena, estando incluso por debajo del contenido presente el coque recuperado usando solo molibdeno disperso. Un menor contenido de molibdeno en el producto sólido a 380°C podría estar influenciado por la mayor selectividad hacia coque encontrada con las zeolitas a esta temperatura, 3.6 %p/p, Figura 3 (b). Aunque, se podría decir que este valor es bajo en comparación con lo esperado. Se ha

reportado que el uso de coque pre-adicionado en la carga, durante reacciones de hidrocrqueo usando molibdeno disperso, favorece la retención de metales como: el vanadio presente en la carga; y el molibdeno usado como catalizador, los cuales, luego de la reacción se pueden recuperar del coque adicionado [16]. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede decir que la presencia de arena o zeolitas durante las reacciones favoreció un mayor contenido de molibdeno en el coque recuperado. Por otro lado, la mayor o menor concentración de molibdeno en el coque recuperado, entre la arena y las zeolitas, puede estar relacionada con varios factores. Se ha reportado que durante el análisis del coque recuperado del hidrocrqueo de fondo de vacío, usando molibdeno disperso y un catalizador de FCC, sulfuro de molibdeno fue encontrado sobre la superficie del catalizador de FCC, aunque una mayor cantidad de sulfuro se halló en cúmulos de coque depositados sobre la superficie del catalizador de FCC [2]. En relación a lo anterior, se ha reportado que hidrocarburos complejos, como las resinas y los asfaltenos, pueden tener una fuerte adsorción con los sulfuros metálicos en reacciones de hidrocrqueo en comparación con otros tipos de compuestos en la carga [11]. En cuanto a los asfaltenos, se ha reportado que pueden formar sedimentos y precipitar debido al desarrollo de las reacciones de hidrocrqueo, las cuales reducen la solubilidad de estos en el producto convertido [31, 60]. Además, se ha reportado que los asfaltenos se pueden adherir fuertemente a diversos tipos de superficies, particularmente óxidos como sílice y alúmina; tanto la adhesión de agregados como la adsorción de compuestos moleculares, contribuyen al total de los asfaltenos retenidos en una superficie dada [61]. Entonces, se podría decir que el contenido de molibdeno en el coque recuperado puede estar asociado a una deposición directa del sulfuro de molibdeno sobre la superficie del sólido adicionado, en este caso arena o zeolitas, y también puede estar asociado a estructuras complejas como los asfaltenos, que se pueden depositar sobre la superficie de los sólidos mediante cambios en las propiedades del producto líquido o mediante adhesión o adsorción de estos sobre la superficie de los sólidos. En

conjunto, las posibles variaciones habrían permitido retener una mayor cantidad de molibdeno en el coque recuperado al emplear arena que zeolitas.

Figura 6. Contenido (mg) de molibdeno (a) y vanadio (b) en el coque recuperado de los ensayos catalíticos, en función de la temperatura, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolita Y).



En el caso del vanadio (Figura 6 (b)), se observó que su contenido en el producto sólido, empleando zeolita Y, fue similar al obtenido con la arena, siendo un poco más alto a 420°C. Una mayor conversión del fondo de vacío obtenida con la zeolita Y, 78.4 %p/p, en comparación a la obtenida con la arena, 70.7 %p/p (Figura 1), posiblemente llevó a este resultado. La presencia tanto de la arena como de la zeolita Y permitieron retener mayor cantidad de este metal contaminante en el coque recuperado comparado cuando solo se usó el

molibdeno disperso. Lo anterior coincide con lo reportado en la literatura, donde la adición de coque en la carga permitió retener mayor cantidad de vanadio en el coque recuperado luego de la reacción [16].

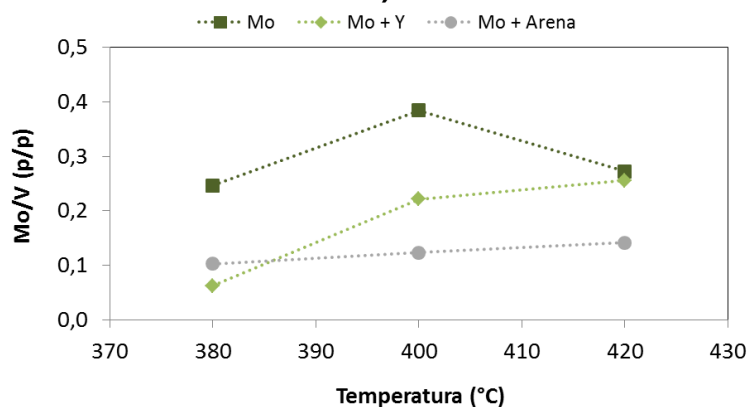
La Tabla.2 presenta la cuantificación elemental realizada por XPS de la superficie del coque recuperado de los ensayos catalíticos empleando molibdeno disperso con zeolita Y. Se encontró que la relación Mo/V en superficie fue menor que la relación másica (ICP-OES) en el coque recuperado en todo el intervalo de temperatura. Lo mismo se encontró al emplear la arena (Anexo A). Se conoce que durante las reacciones de hidrocraqueo, el vanadio es removido de la carga en forma de sulfuros, y que estos se depositan sobre la superficie de los catalizadores soportados [11, 54, 62, 63]. Por lo cual, el uso de la relación Mo/V podría dar indicios del comportamiento del sulfuro de molibdeno en cuanto a su deposición en el coque recuperado. La relación Mo/V se puede ver como una concentración relativa del molibdeno en función del contenido de vanadio. La Figura 7 presenta la relación Mo/V en superficie del coque recuperado de las reacciones, empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con zeolita Y. Se observó que las relaciones Mo/V en superficie, para las muestras obtenidas con la zeolita Y y con la arena, estuvieron por debajo de la relación hallada con el molibdeno disperso. Esto podría indicar que la presencia de sólidos; zeolitas o arena, desfavorece la concentración de molibdeno en la superficie del coque recuperado. A 380°C, la relación Mo/V de la zeolita Y fue menor que la obtenida con la arena, lo cual fue semejante a lo presentado en la Figura 6 (a), donde el contenido de molibdeno en el coque recuperado también fue más bajo.

Tabla.2. Cuantificación elemental por XPS del coque recuperado de los ensayos catalíticos, empleando molibdeno disperso con zeolita Y.

Concentraciones (%p/p)	Y-380°C	Y-400°C	Y-420°C
C	76.2	87.0	87.2
O	20.4	10.5	10.3
S	0.4	0.9	0.9
Mo	0.003	0.020	0.018
V	0.045	0.092	0.068
Ni	0.041	0.033	0.022
Fe	0.145	0.077	0.062
Si	2.4	1.0	1.1
Al	0.30	0.18	0.14
Cl	0.10	0.22	0.17
F	---	---	---
C/O (p/p)(Superficie)	3.7	8.3	8.5
Mo/V (p/p)(Superficie)	0.06	0.22	0.26
Mo/V (p/p)(Másica)	0.34	0.77	0.52

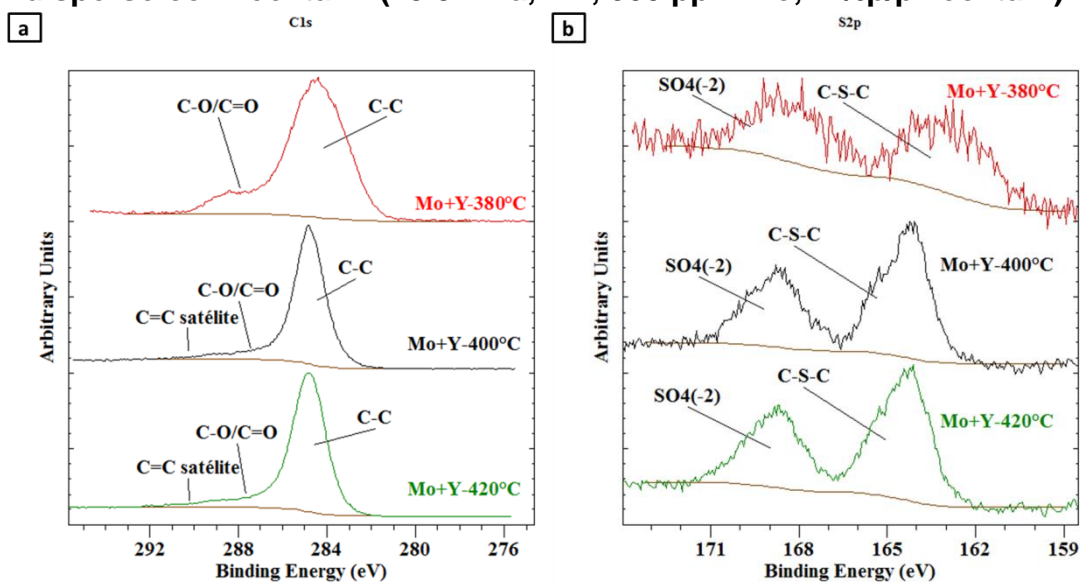
Por otro lado, la relación C/O de los sólidos recuperados aumentó en función de la temperatura de reacción (Tabla.2), mostrando menor nivel de oxidación del coque a 420°C, semejante a lo visto con la arena (Anexo A), lo que indica la presencia de coque con mayor carácter grafitico

Figura 7. Relación Mo/V en la superficie del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o zeolita Y).



La Figura 8 presenta los espectros XPS del carbono C 1s (a) y el azufre S 2p (b) del coque recuperado de los ensayos catalítico en función de la temperatura empleando molibdeno disperso con zeolita Y. Se puede mencionar que hubo una disminución del área concerniente a los enlaces carbono-oxígeno (C-O/C=O) [42, 64–66], en función de la temperatura de reacción mostrando que a 380°C se obtuvo un coque más amorfo sin la presencia del satélite del doble enlace C=C, y con más defectos que corresponden a grupos funcionales oxigenados [29, 67, 68], mientras que a 420°C se obtuvo una estructura más ordenada y poliaromática con presencia de coque grafitico [29, 66]. Lo anterior fue similar a lo encontrado con la arena (Anexo A). La Figura 8 (b) muestra que conforme la temperatura de reacción subió, el pico de la especie C-S-C, con energía de enlace alrededor de 164,1 eV (S 2p_{3/2}) [42][69], y relacionada con anillos de tiofeno, fue más alta. Lo anterior sugiere que con el incremento de temperatura existe una mayor presencia de anillos de tiofeno dentro de la estructura del coque. Por otro lado, la especie de sulfato puede estar relacionado con el hierro y níquel presentes en las muestras [42, 70, 71], Anexo F. Por último, en el Anexo F se presentan los espectros para el molibdeno y el vanadio, indicando que estos podrían estar como MoO₃ y V₂O₅ respectivamente [42, 72–75].

Figura 8. Espectros XPS de las regiones C 1s (a) y S 2p (b) del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolita Y).



Como conclusiones generales de la evaluación de las zeolitas como co-catalizadores, se puede decir, que las diferencias en las propiedades texturales y ácidas de las zeolitas tuvieron poca influencia en el desempeño catalítico durante las reacciones de hidrocraqueo del fondo de vacío, llevando a que los resultados, entre las tres zeolitas evaluadas fueran prácticamente los mismos. Esto probablemente fue causado por la limitada difusión de los hidrocarburos presentes en la carga hacia el interior de sus poros. La principal diferencia hallada entre los resultados de las zeolitas se encontró en la selectividad hacia gases, donde la mayor selectividad, en todo el intervalo de temperatura, estuvo asociada a la zeolita ZSM5, la cual presentó la mayor cantidad de sitios ácidos y menor tamaño de poro. Este comportamiento se asoció al efecto combinado de ambas propiedades, indicando que el resultado fue dependiente tanto de las limitaciones difusionales como de la actividad intrínseca de las zeolitas.

Comparativamente con los resultados obtenidos de las reacciones de referencia, molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena, se puede mencionar que el

comportamiento de las zeolitas estuvo cerca o en medio de los resultados obtenidos con las reacciones de referencia. Es decir, compartiendo características de usar solo el molibdeno disperso o usarlo junto a un sólido inerte como la arena. De las diferencias encontradas entre estos dos comportamientos, es decir, por la presencia de los sitios ácidos de las zeolitas, se puede mencionar que a 420°C se obtuvo una leve disminución de la selectividad hacia destilados, la cual se asoció a un leve incremento en la selectividad a nafta. En este caso, se puede decir que los sitios ácidos de las zeolitas influyeron en el desempeño de la reacción, y que la presencia de los microporos limitó este comportamiento y solo se observó a la temperatura más alta. Adicionalmente, se encontró mayor selectividad hacia gases con el uso de las zeolitas, lo cual se puede considerar como un efecto aditivo del craqueo catalítico de las zeolitas al craqueo térmico experimentado durante la reacción.

Por otro lado, se encontraron efectos similares por la adición de los sólidos, arena y zeolitas, como el incremento en la selectividad hacia coque a 420°C, lo cual indica que los sólidos pueden actuar como semillas para la formación de coque a esta temperatura. También se encontró, que la presencia de los sólidos puede favorecer una mayor deposición de molibdeno, que proviene del catalizador, y de vanadio, que proviene de la carga de reacción, en el coque recuperado de las reacciones. Lo anterior estuvo asociado a una menor relación de Mo/V en la superficie del coque recuperado. El contenido de sulfuro de molibdeno, en el coque recuperado y en la superficie de este podría tener influencia sobre el desempeño de la reacción dado que es la fase activa en las reacciones de hidro craqueo. También se encontró que el coque recuperado a 380°C es más amorfo, mientras que a 420°C se puede tener una estructura más ordenada, poliaromática y con mayor carácter grafitico.

Por último, el empleo de zeolitas junto con el molibdeno disperso derivó en mayores rendimientos de gases y coque en detrimento del rendimiento de productos líquidos; VGO, destilados y nafta; comparados con los obtenidos usando solo molibdeno disperso. Por lo tanto, las zeolitas como co-catalizadores no permitieron mejorar el desempeño del hidrocraqueo en fase dispersa del fondo del crudo extrapesado usado en el presente trabajo.

2.2 AMBERLITAS Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA

En la presente sección, se discuten los resultados concernientes a la caracterización de las amberlitas, los ensayos catalíticos realizados con estos sólidos junto con molibdeno disperso y las caracterizaciones de los productos de estas reacciones. La sección está conformada de cuatro subsecciones: propiedades fisicoquímicas de las amberlitas, reactividad, selectividad hacia gases y coque, selectividad hacia productos líquidos, calidad del producto líquido y caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos.

2.2.1 Propiedades fisicoquímicas de las amberlitas. La Tabla.3 presenta las propiedades texturales; derivadas de las isothermas de adsorción-desorción mostradas en el Anexo E; y la acidez total de las amberlitas; AMB15, AMB35 y AMB36, evaluadas en las pruebas catalíticas. Las isothermas de adsorción-desorción fueron del tipo IV (a) y exhibieron bucles de histéresis tipo H1 [48]. Esto último indica que son sólidos mesoporosos y presentan poros con geometría cilíndrica [52, 76–78]. Las amberlitas AMB15 y AMB35 tuvieron áreas superficiales BET (A-BET) similares; 39.7 y 39.9 m²/g, respectivamente, mientras la amberlita AMB36 tuvo un A-BET casi de la mitad, 22.3 m²/g, de las demás amberlitas. En cuanto al volumen y diámetro promedio de mesoporos, se encontró que las muestras de AMB15 y AMB35 fueron similares; 0.33 y 0.33 cm³/g y 325 y 340 Å, respectivamente, mientras que la muestra AMB36 presentó valores menores de volumen y diámetro promedio de mesoporos; 0.15 cm³/g y 204 Å, respectivamente. Por otra parte, de acuerdo a la información del fabricante [25–27], la menor concentración de sitios ácidos fue para AMB15, 4.7 eq/kg y la mayor para AMB36: 5.4 eq/kg.

Tabla.3. Caracterización de las amberlitas AMB15, AMB35, AMB36.

Muestra	A-BET (m ² /g)	Volumen de poros (BJH) (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (BJH) (Å)	Concentración de sitios ácidos (eq/kg)
AMB15	39.7	0.33	325	4.7 [25]
AMB35	39.9	0.33	340	5.0 [26]
AMB36	22.3	0.15	204	5.4 [27]

En conclusión, las propiedades textuales y ácidas de las amberlitas AMB15 y AMB35 fueron similares, mientras que la amberlita AMB36 presentó una estructura con menor área superficial, y menor volumen y diámetro de mesoporos, lo cual podría ofrecer mayor resistencia en la transferencia de masa hacia el interior de la partícula y por ende menor actividad catalítica [78, 79], aunque esta amberlita presentó una concentración de sitios ácidos ligeramente más alta que las demás.

Estabilidad térmica de las amberlitas

Se realizaron análisis (TGA) de las amberlitas siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental de este documento. Los resultados se presentan en la Tabla 4. El contenido de humedad, obtenido durante el análisis TGA, mostró menores valores para la AMB15, mientras que la AMB36 presentó los valores más altos; la cual corresponde a la pérdida de masa hasta 120°C (Anexo H). Este comportamiento puede estar relacionado con el contenido de sitios ácidos mostrado en la Tabla.3. Los sitios ácidos pueden tener mayor afinidad por las moléculas de agua [77], haciendo la AMB36 más susceptible a adsorber vapor de agua del ambiente. Por otro lado, en la Tabla 4 se presentan los valores de residuo sólido de las amberlitas que quedaron remanentes luego del tratamiento térmico (Anexo H). Para todas las amberlitas, el residuo sólido disminuyó al incrementar la temperatura del TGA, lo cual indica menor estabilidad en función de la temperatura. De acuerdo con estos valores, se puede mencionar que la amberlita AMB35 presentó la mayor resistencia térmica debido a los valores más altos en el residuo sólido a las tres temperaturas analizadas. No obstante, los

valores de residuo sólido no variaron mucho entre cada referencia y se encuentran dentro de un 5% de diferencia. Los valores de residuo sólido fueron relativamente bajos, entre 50% y 60%, lo que representa que el restante de la estructura de la amberlita se descompuso durante el análisis.

Tabla 4. Resultados análisis termogravimétrico de las amberlitas. (Flujo de N₂)

Muestra	Temperatura (°C)	Humedad (%p/p)	Residuo Sólido (%p/p)
AMB15	380	17.5	54.5
	400	18.2	52.1
	420	19.1	50.6
AMB35	380	13.5	60.4
	400	33.3	57.1
	420	25.3	55.8
AMB36	380	44.3	57.2
	400	46.1	56.3
	420	31.0	55.2

La Figura 9 presenta algunas fotografías de las amberlitas antes y después del análisis TGA. Después del TGA, se observó una disminución del tamaño de partícula, acorde con los porcentajes de pérdida de peso registrados. Los resultados TGA de las tres referencias de las amberlitas mostraron que estas presentan una estabilidad térmica similar.

La Tabla.5 muestra la cuantificación elemental realizada por XPS para las muestras de AMB15 tratadas térmicamente. Se eligió solo una de las muestras de amberlita considerando las similitudes encontradas entre ellas. En la tabla, se observan ligeros cambios en el contenido de carbono y oxígeno, siendo más alto el contenido de carbono en detrimento del contenido de oxígeno a 420°C. El contenido de azufre fue prácticamente el mismo a las tres temperaturas de reacción.

Figura 9. Fotografías de amberlitas antes y después del análisis termogravimétrico: AMB35 (380°C) (a), AMB35 (420°C) (b), AMB36 (380°C) (c), AMB36 (420°C) (d) y AMB15 (380°C) (e).

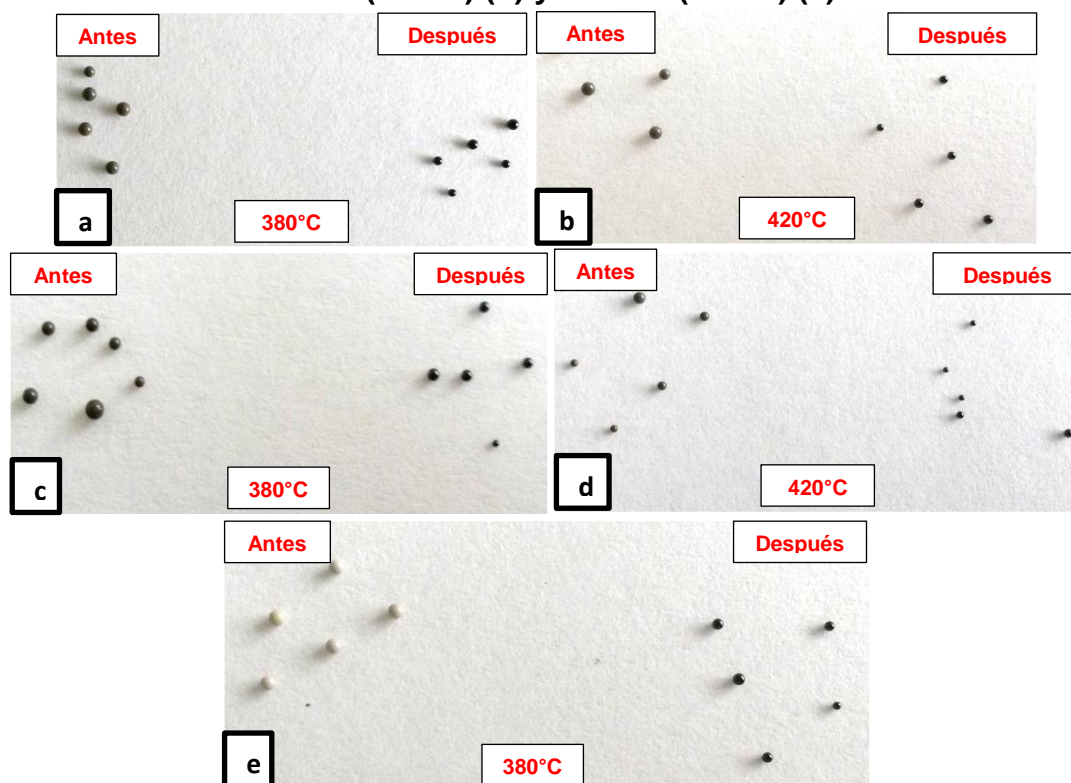


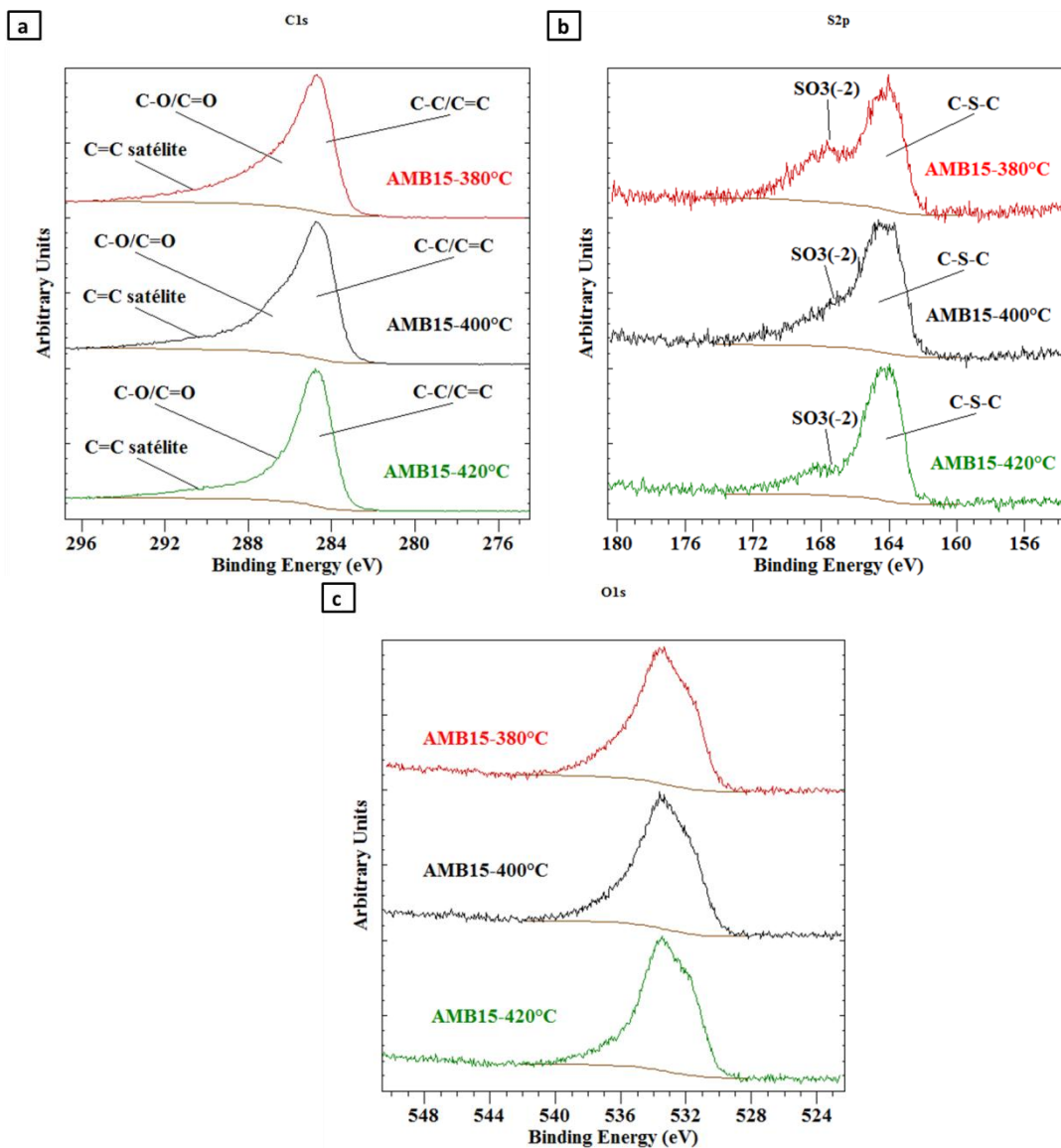
Tabla.5. Cuantificación elemental por XPS de las muestras de AMB15 tratadas térmicamente a las condiciones de reacción.

Concentraciones (%p/p)	AMB15-380°C	AMB15-400°C	AMB15-420°C
C	89.9	91.2	91.5
O	9.5	8.1	7.7
S	0.6	0.7	0.8

La Figura 10. presenta los espectros XPS de las regiones C 1s (a), S 2p (b) y O 1s (c) de las muestras de AMB15 tratadas térmicamente. En los espectros del C 1s se observó una reducción en la intensidad de la señal en la región relacionada con las especies C-O/C=O [42, 64–66] a medida que la temperatura fue más alta. Lo anterior se relaciona con los resultados de la Tabla.5, en cuanto al incremento de carbono y reducción de oxígeno, indicando que a 420°C se tiene la formación

de un coque con carácter más grafitico [29, 66]. Por otro lado, en los espectros del S 2p, se observó una reducción progresiva de la señal del grupo sulfito (SO_3) [42, 80] a medida que la temperatura subió. Este grupo se relaciona con la función acida del ácido sulfónico presente en la estructura de la amberlita [28, 80]. Por lo tanto, la reducción de esta señal indica una reducción en la acidez de la amberlita debido al tratamiento térmico. De la evaluación del tratamiento térmico de las amberlitas se puede concluir que las tres amberlitas tienen una estabilidad térmica similar entre ellas. A medida que la temperatura de análisis fue más alta, la estructura de la amberlita AMB15 tomó un carácter más grafitico, con menos oxígeno y con menor presencia del grupo ácido sobre su superficie, lo cual indicaría menor cantidad de sitios ácidos presentes a la temperatura de reacción de 420°C . De acuerdo con la similitud en la estabilidad térmica entre las tres amberlitas, lo encontrado con la amberlita AMB15 podría suceder de igual forma para las otras amberlitas.

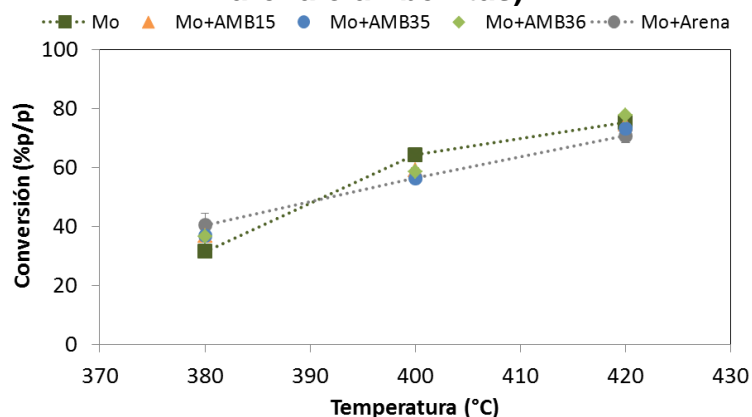
Figura 10. Espectros XPS de las regiones C 1s (a), S 2p (b) y O1s (c) de la AMB15 tratada térmicamente.



2.2.2 Reactividad. La Figura 11 presenta la conversión del fondo de vacío en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con amberlitas. La conversión obtenida con las amberlitas fue muy similar entre ellas; ca. 37, 58 y 75 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Por lo tanto, en principio, las diferencias en textura y acidez entre estas, Tabla.3, ejercerían poca influencia sobre el desempeño

catalítico En comparación con los resultados obtenidos con el molibdeno disperso, y con el molibdeno disperso con arena, Figura 11, se puede decir que los resultados de las amberlitas fueron similares a los mencionados antes. Algo similar fue encontrado con la evaluación de las zeolitas, Figura 1. Entonces, la conversión del fondo de vacío parece estar determinada por otros factores diferentes a la acidez de los sólidos empleados.

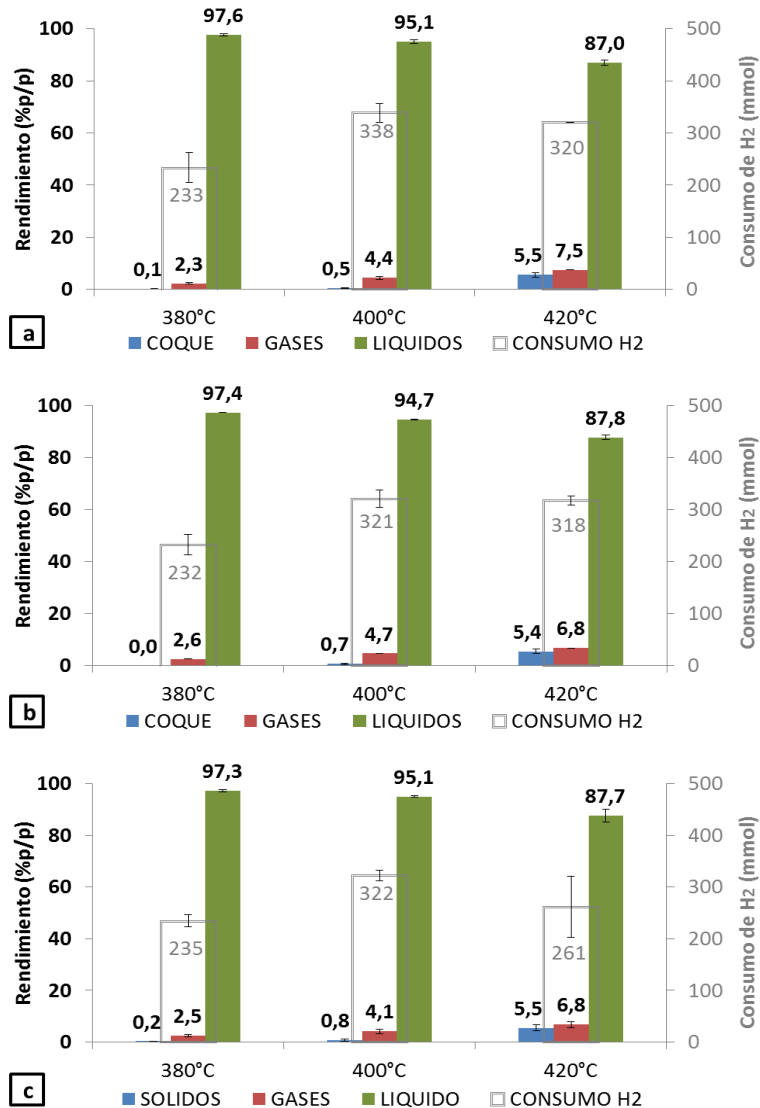
Figura 11. Conversión del fondo de vacío, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas).



La Figura 12 muestra los rendimientos de coque, gases y líquidos, así como el consumo de hidrógeno, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con las amberlitas. Los rendimientos de coque, gases y líquidos de las tres amberlitas fueron prácticamente iguales entre ellas, con valores promedio de: 97.4, 95.0 y 87,5 %p/p para los líquidos; 2.5, 4.4 y 7.0 %p/p para los gases; y 0.1, 0.7 y 5.5 %p/p para el coque a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Comparativamente, el rendimiento de líquidos con las amberlitas a 420°C fue ligeramente más bajo que el obtenido con el molibdeno disperso. Esta reducción, se encontró también con las zeolitas (Figura 2) y la arena (Anexo A). Ello sugiere que la presencia de sólidos favoreció el rendimiento de subproductos a 420°C. En relación con los rendimientos de productos líquidos (Anexo C),

equivalente a la suma de los rendimientos de VGO, destilados y nafta, los valores obtenidos con las amberlitas fueron de 43.9, 59.5 y 66,5 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Comparados con los rendimientos de productos líquidos obtenidos con el molibdeno disperso, 39.6, 63.5 y 69.0 %p/p, se encontró un pequeño aumento a 380°C. Este resultado coincide con lo reportado en la literatura con el uso de zeolitas [18] y catalizadores de FCC [19] como co-catalizadores, con los cuales se encontró un mayor rendimiento de productos líquidos por el uso de un catalizador ácido junto con el molibdeno disperso. El consumo de hidrógeno tuvo un comportamiento similar entre las amberlitas. Aunque a 420°C, una de las reacciones con la amberlita AMB36 tuvo un consumo menor, por lo cual el valor presentado en la Figura 12 (c) fue más bajo en comparación con las demás, Sin embargo, esto no derivó en cambios importantes de los rendimientos de los diferentes productos. A 400°C se encontró un máximo en el consumo de hidrógeno, similar al visto con las reacciones del molibdeno disperso (Anexo A), aunque este fue solo ligeramente más alto que el consumo a 420°C. El consumo de hidrógeno para las amberlitas fue menor al obtenido con la arena en todo el intervalo de temperatura (Anexo A), lo cual podría indicar una menor actividad del catalizador en las reacciones de hidrocrqueo. En general, el consumo de hidrógeno depende de las distintas reacciones involucradas en el hidrocrqueo [11], por lo cual las variaciones obtenidas con las reacciones de referencia, obedecen a un efecto global, es decir depende tanto de la conversión, selectividades y calidad del producto líquido.

Figura 12. Rendimientos de coque, gases, líquidos y consumo de hidrógeno, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con amberlitas: AMB15 (a), AMB35 (b) y AMB36 (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p amberlitas).



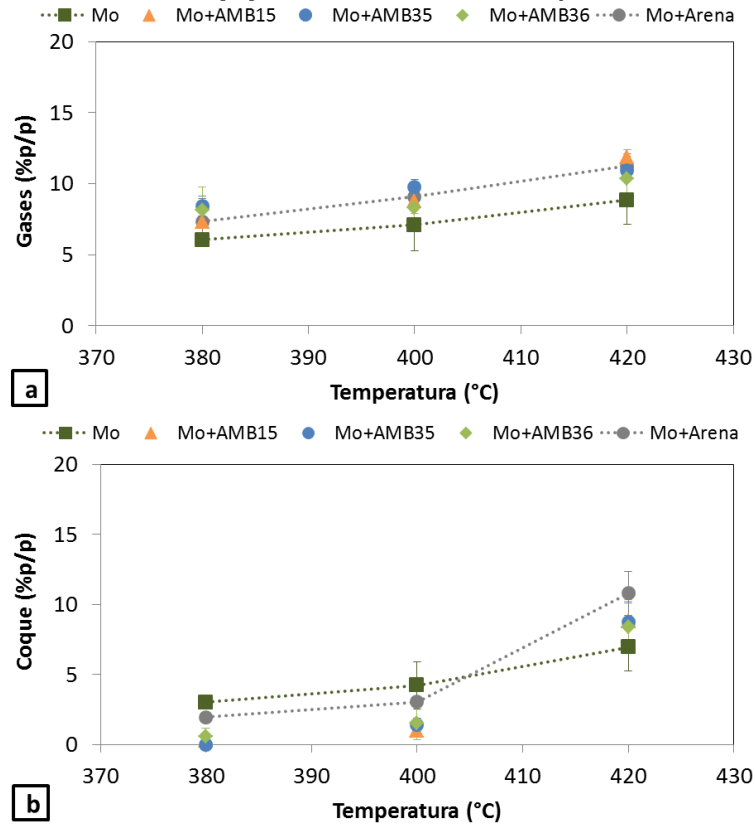
2.2.3 Selectividad hacia gases y coque. Las selectividades hacia gases y coque, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con amberlitas, se muestran en la Figura 13. Las selectividades hacia gases para las amberlitas fueron similares entre ellas, con valores promedio de: 8.0, 9.0 y 11.0 %p/p e iguales a las

obtenidas con la arena, 7.3, 9.1 y 11.2 %p/p a 380, 400 y 420°C, respetivamente. Lo anterior indica que el carácter ácido de las amberlitas no incrementó la selectividad de este producto, a diferencia de lo encontrado con las zeolitas. Posiblemente la presencia de mesoporos, en lugar de los microporos de las zeolitas, favoreció este comportamiento al eliminar o reducir las limitaciones difusionales de los hidrocarburos voluminosos, evitando la formación de gases por reacciones secundarias; así como evitar que el craqueo catalítico fuese selectivo hacia moléculas pequeñas (gases), como puede ocurrir por la selectividad de forma de las zeolitas [20, 81]. Adicionalmente, la reducción en la función ácida encontrada en la superficie de las amberlitas tratadas térmicamente, Figura 10. , pudo tener influencia sobre este resultado.

La selectividad hacia coque entre las amberlitas también fue similar, con valores promedio de: 0.3, 1.3 y 8.6 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. A 380 y 400 °C, la selectividad hacia coque fue más baja con las amberlitas que las obtenidas con el molibdeno disperso, 3.0 y 4.2 %p/p, y con el molibdeno disperso con arena, 2.0 y 3.1 %p/p. La reducción en la selectividad hacia coque empleando coque como aditivo en las reacciones de hidrocraqueo en fase dispersa ha sido descrita en la literatura [15–17]. Esto concuerda con los resultados obtenidos con las amberlitas, dado que la presencia de anillos aromáticos en estas, puede asemejarse a la estructura de un coque. Aunque, el empleo de arena en la reacción, también redujo la selectividad hacia coque en comparación a usar solo molibdeno disperso. De lo anterior, se podría decir que el factor común en los resultados catalíticos obtenidos con la arena y las amberlitas fue la presencia de una superficie sólida durante las reacciones. Aunque, la estructura química de las superficies de estos sólidos, también tendría incidencia, ya que los principales promotores en la formación de coque son hidrocarburos complejos como los asfaltenos y estos se pueden depositar sobre una superficie dada mediante adhesión o adsorción [61]. Por otro lado, con las zeolitas, se encontró en general una mayor selectividad hacia coque y gases, lo cual se asoció con reacciones

secundarias que posiblemente fueron favorecidas por limitaciones difusionales. A 420°C, la selectividad hacia coque con las amberlitas fue mayor a la obtenida con el molibdeno disperso, 7.0 %p/p, lo cual fue semejante a lo obtenido con los demás sólidos; arena 10.8 y zeolitas 10.6 %p/p, respectivamente. En este caso, la presencia de los sólidos favoreció la selectividad hacia coque, indicando que estos pueden actuar como semillas para la formación de este subproducto. La mayor formación de coque, en presencia de sólidos durante el craqueo térmico del fondo de vacío, ha sido descrita previamente [17], mostrando que la presencia de coque adicionado en el fondo de vacío favorece la formación de coque producto de la reacción. Entonces, se podría decir que a 420°C las reacciones de craqueo térmico tuvieron mayor relevancia durante los ensayos catalíticos [54], y que en conjunto con la presencia de los sólidos derivó en una mayor selectividad hacia coque.

Figura 13. Selectividad hacia gases (a) y coque (b), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas).



2.2.4 Selectividad hacia productos líquidos. La Figura 14 presenta la selectividad hacia VGO, destilados y nafta en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con amberlitas. Los resultados entre las amberlitas fueron similares a las tres temperaturas de reacción, con valores medios de: 35.1, 26.8 y 10.9 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Estos valores son muy similares a los obtenidos con los del molibdeno disperso, 34.4, 26.8 y 12.3 %p/p a las mismas temperaturas, mostrando que la adición de las amberlitas no derivó en diferencias comparado con el uso de molibdeno disperso solo. No obstante, al comparar los resultados de las amberlitas con los obtenidos con la arena, 40.0, 29.2 y 11.3 %p/p, se encontraron diferencias a 380 y 400°C, especialmente a

380°C. Las diferencias con la arena podrían estar influenciadas por posibles reacciones catalíticas en la superficie activa de las amberlitas, lo cual podría convertir parte de la fracción de VGO hacia fracciones más pequeñas como destilados y nafta. La selectividad con las amberlitas hacia VGO a estas temperaturas fueron similares a las encontradas con las zeolitas, Figura 4 (a).

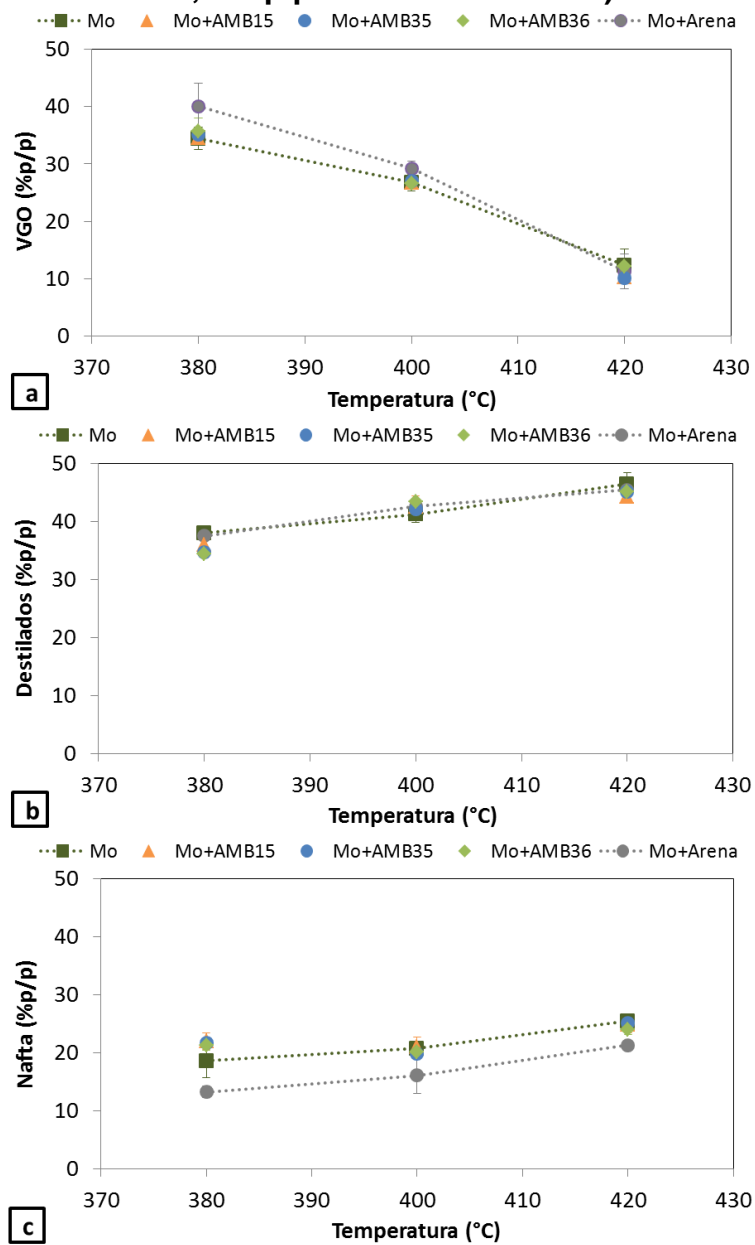
Por otro lado, en la Figura 14 (b) se observa que la selectividad hacia destilados fue similar entre las tres amberlitas, con valores promedio de: 35.0, 42.7 y 44.8 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Igual a lo encontrado con la selectividad hacia VGO, a 380°C la selectividad hacia destilados con las amberlitas fue menor comparada con las obtenidas con el molibdeno disperso, 38.0% p/p, y con el molibdeno disperso con arena, 37.5 %p/p, lo cual puede indicar una mayor conversión de esta fracción debido a la presencia de los sitios ácidos de la amberlitas. Durante la evaluación de las zeolitas, Figura 4 (b), se obtuvo una reducción de esta fracción, pero a 420°C, lo cual fue atribuido a un incremento en la difusión de esta fracción hacia el interior de las zeolitas, lo cual no se observó a menores temperaturas, por una mayor limitación difusional. Entonces, lo que pudo ocurrir con las amberlitas a 380°C, fue que las limitaciones difusionales fueron menores, o no se presentaron, debido a la presencia de mesoporos, llevando a la conversión de destilados a fracciones más pequeñas. A mayor temperatura, no se observó una reducción en la selectividad hacia destilados, posiblemente por la reducción en la función ácida encontrada en la superficie de las amberlitas tratadas térmicamente, Figura 10. .

Por último, la selectividad hacia nafta con las amberlitas fue similar entre ellas, con valores promedio de: 21.6, 20.3 y 24.6 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Se obtuvo un incremento en la selectividad a 380°C en comparación con los resultados obtenidos con el molibdeno disperso, 18.5 %p/p, y con el molibdeno disperso con arena, 13.2 %p/p. Este incremento tendría relación con la

disminución de destilados medios encontrado a la misma temperatura, Figura 14 (b). Similar a lo encontrado con las zeolitas a 420°C, Figura 4. A 400 y 420°C, la selectividad con las amberlitas fue parecida a la obtenida con el molibdeno disperso, 20.7 y 25.4%, y más alta a la obtenida con la arena, 16.1 y 21.3 %p/p. Caso contrario a lo encontrado con las zeolitas Figura 4. Es decir, con las amberlitas se obtuvo mayor selectividad hacia nafta que con las zeolitas, no por una mayor conversión hacia esta fracción, ya que la selectividad hacia destilados no varío con las amberlitas, Figura 14 (b), sino posiblemente por una mayor conversión de la nafta hacia gases [53], por parte de las zeolitas, Figura 3 (a).

En resumen, las selectividades a productos líquidos obtenidas con las amberlitas fueron similares entre ellas en todo el intervalo de temperatura, lo cual indica que las diferencias texturales y ácidas entre las amberlitas no tuvieron mayor incidencia sobre estos resultados. Esto puede estar relacionado con la estabilidad térmica de estos materiales, Tabla 4, y con la reducción en los grupos sulfito causada por el tratamiento térmico TGA, Figura 10. . Lo anterior pudo llevar a que la cantidad de sitios ácidos presentes en la superficie fuese semejante entre ellas, derivando en la similitud de resultados.

Figura 14. Selectividad hacia VGO (a), destilados (b) y nafta (c), en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas).



2.2.5 Calidad del producto líquido. La Figura 15 presenta la concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) en el producto líquido, empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con amberlitas. El contenido de azufre fue similar para los productos obtenidos con las amberlitas, con valores promedio de: 2.3, 1.9 y 1.7 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Esto estaría relacionado con la conversión, dado que la remoción del azufre del producto líquido está relacionado con la conversión del fondo de vacío durante el hidrocraqueo en fase dispersa [13], la cual fue similar entre ellas, Figura 11. Estos resultados tuvieron ligeras diferencias con las reacciones de referencia, de las cuales se destaca la menor concentración obtenida con las amberlitas a 380°C, comparada con el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena, 3.9 y 3.6 %p/p, respectivamente. En este caso, es posible que la mayor selectividad hacia nafta, encontrada con las amberlitas a esta temperatura, Figura 14 (c), tuviese relación con esta menor concentración de azufre, ya que la fracción de nafta es relativamente más fácil de hidrotratar que las fracciones de destilados y VGO [82–84].

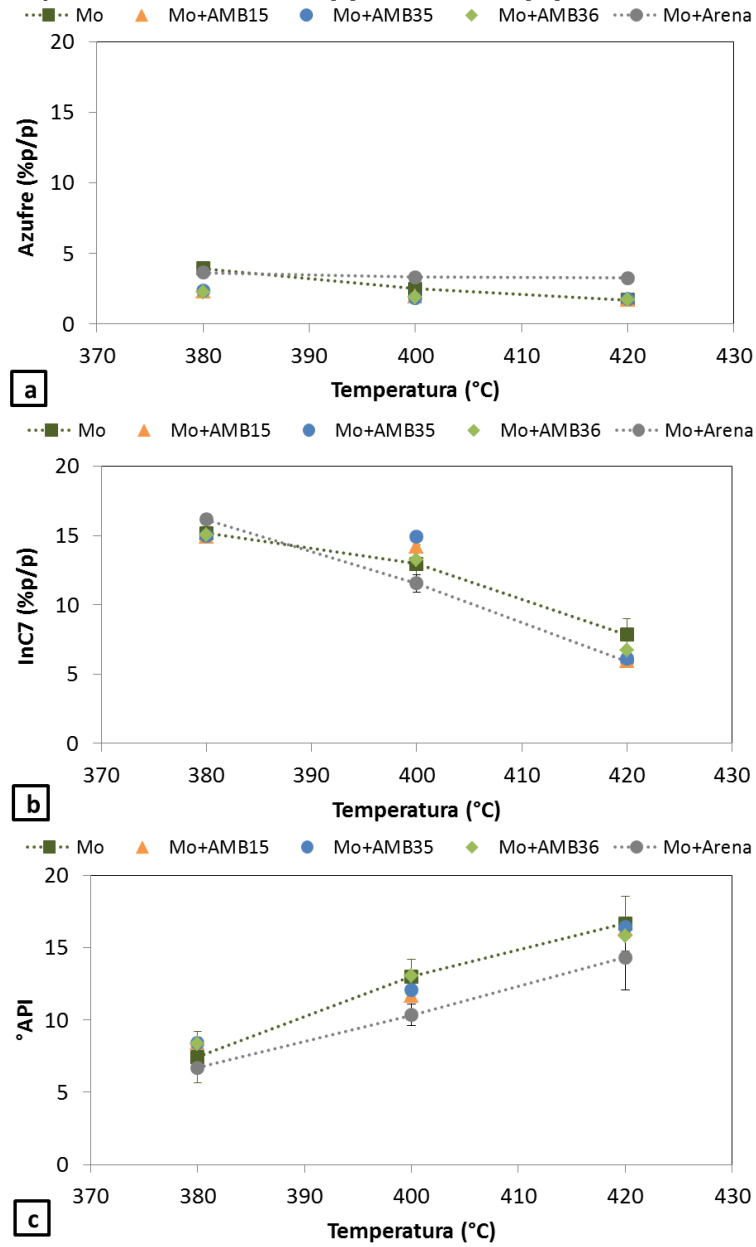
En general, los contenidos de asfaltenos, determinados para los productos de reacción obtenidos con las amberlitas (Figura 15 (b)), fueron similares entre ellos, con valores promedio de: 15.0, 14.1 y 6.3 %p/p, a 380, 400 y 420°C, respectivamente. Estos valores tuvieron diferencias menores con los obtenidos con el molibdeno disperso, 15.2, 13.0 y 7.9 %p/p, y con el molibdeno disperso con arena, 16.1, 11.6 y 5.9 %p/p, las cuales se pueden atribuir a las diferencias halladas de conversión, Figura 11, teniendo en cuenta que la conversión del fondo de vacío tiene relación con la transformación de asfaltenos a productos líquidos o coque [31]. A 420°C se obtuvo una reducción de los asfaltenos debido a la presencia de las amberlitas y la arena, la cual se podría atribuir al incremento en la selectividad hacia coque [31] que se encontró con estos sólidos, Figura 13 (b). Lo mismo se observó debido al uso de las zeolitas en la reacción, Figura 5 (b). Lo anterior indicaría que el aumento en la selectividad hacia coque, obtenido con los

sólidos, estuvo relacionado con una mayor transformación de asfaltenos hacia este producto.

En lo que concierne a la gravedad API del producto líquido, con el empleo de las amberlitas no se encontraron diferencias entre ellas, presentando valores promedio de: 8.4, 12.3 y 16.2 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente (Figura 15 (c)). Estos valores tuvieron ligeras diferencias con los obtenidos con el molibdeno disperso, y con el molibdeno disperso con arena, Figura 15 (c). Estas diferencias se pueden asociar a las diferencias halladas en conversión [59], así como también a la distribución de los productos líquidos, por ejemplo, una mayor selectividad hacia nafta podría incrementar la gravedad API del producto líquido.

En resumen, la calidad del producto líquido obtenido con las amberlitas presentó ligeras variaciones con los obtenidos con el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena, lo anterior se puede atribuir principalmente a variaciones obtenidas en la conversión de los sistemas catalíticos. De estas diferencias se destacó la menor concentración de azufre a 380°C, la cual coincidió con una menor selectividad a nafta, posiblemente una mayor remoción de azufre de esta fracción fue la responsable de este resultado.

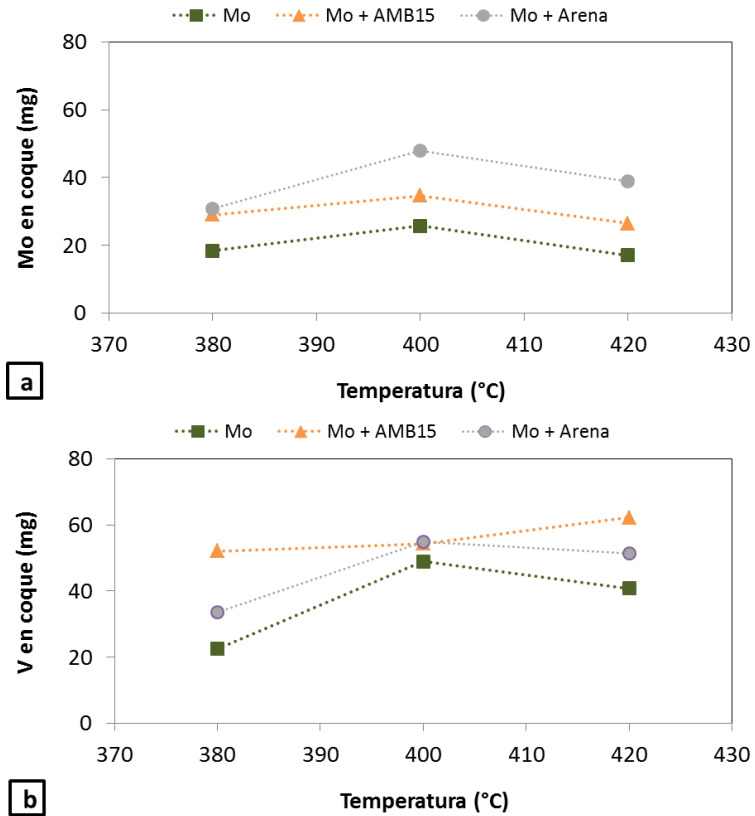
Figura 15. Concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) del producto líquido, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con amberlitas: AMB15, AMB35 y AMB36. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o amberlitas).



2.2.6 Caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos. La Figura 16 presenta el contenido másico (mg) de molibdeno (a) y vanadio (b) en el coque recuperado empleando molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con AMB15. El contenido de molibdeno fue menor con la presencia de la amberlita en comparación con la arena en todo el intervalo de temperatura, pero fue más alto que el obtenido con el molibdeno disperso. Algo similar se encontró con el uso de las zeolitas, Figura 6. Mostrando como generalidad, que la presencia de sólidos incrementó la cantidad de molibdeno retenida en el coque recuperado. El contenido de vanadio en el coque recuperado, empleando AMB15, Figura 16 (b), fue más alto que el obtenido con el molibdeno disperso en todo el intervalo de temperatura, lo mismo se encontró al emplear arena y zeolitas, Figura 6. Esto fue semejante con lo reportado en la literatura, donde el uso de coque en la carga permitió retener mayor cantidad de vanadio en el coque obtenido luego de la reacción [16]. Lo anterior indica que la presencia de sólidos puede favorecer la retención del vanadio en el coque recuperado de la reacción. A 420°C se obtuvo un mayor contenido de vanadio en el coque recuperado con la AMB15, en comparación con la arena, lo cual puede estar asociado con la mayor conversión obtenida con las amberlitas, Figura 11. A 380°C, también se obtuvo un mayor contenido de vanadio con la AMB15, aunque la conversión no fue más alta que la obtenida con la arena, Figura 11. En este caso, es posible que la presencia de los sitios ácidos de las amberlitas, hayan tenido influencia sobre este resultado, ya que a esta temperatura se encontró una mayor intensidad en la señal relacionada con los sitios ácidos de la amberlita AMB15, Figura 10. . Se ha reportado que el incremento en la acidez de catalizadores soportados aumenta las reacciones de hidrodeshidrogenación mediante el rompimiento de enlaces metal-nitrógeno en porfirinas [85]. Lo anterior está asociado a una porosidad que permita la difusión de estas especies y a la presencia de una fase activa hidrogenante [85]. Entonces, la combinación de sitios ácidos y porosidad de la amberlita AMB15, así como el molibdeno disperso,

pueden ser los responsables de este mayor contenido de vanadio en el coque recuperado.

Figura 16. Contenido (mg) de molibdeno (a) y vanadio (b) en el coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o AMB15).



La Tabla.6 presenta la cuantificación superficial elemental realizada por XPS al coque recuperado de los ensayos catalíticos, empleando molibdeno disperso con AMB15. Al igual que con lo visto para las muestras con zeolita Y y con arena, las concentraciones mayoritarias correspondieron al carbono, oxígeno y azufre y hubo mínimas cantidades de metales. La relación Mo/V en superficie fue menor que la relación másica en todo el intervalo de temperatura. Lo que indicaría que una menor concentración relativa de molibdeno se encontró en la superficie del coque

recuperado. La Figura 17 presenta la relación Mo/V en la superficie del coque recuperado de las reacciones con el molibdeno disperso, molibdeno disperso con arena y molibdeno disperso con AMB15. La relación Mo/V obtenida con la AMB15 fue menor a la obtenida con el molibdeno disperso en todo el intervalo de temperatura. Esto se observó previamente con el empleo de la arena y la zeolita Y. Es decir que la presencia de sólidos puede acarrear una posible reducción del sulfuro de molibdeno en la superficie del coque recuperado. Entonces, la presencia de sólidos podría afectar el desempeño de las reacciones de hidrocrqueo, por una parte incrementando la cantidad de sulfuro de molibdeno en el coque recuperado, y al mismo tiempo reduciendo la posible concentración en su superficie.

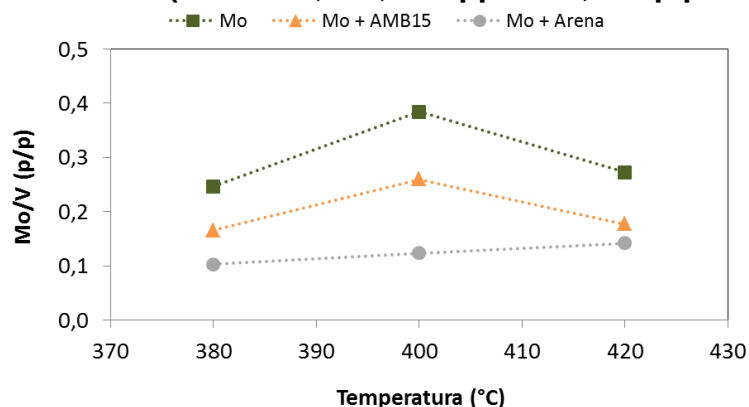
Tabla.6. Cuantificación elemental por XPS del coque recuperado de los ensayos catalíticos empleando molibdeno disperso con AMB15.

Concentraciones (%p/p)	AMB-380°C	AMB-400°C	AMB-420°C
C	80.9	79.5	89.9
O	16.6	17.8	8.9
S	1.3	1.4	1.0
Mo	0.061	0.066	0.011
V	0.369	0.253	0.060
Ni	0.046	0.041	0.019
Fe	0.182	0.277	0.032
Si	---	---	---
Al	---	---	---
Cl	0.48	0.64	0.13
F	---	---	---
C/O (p/p) (Superficie)	4.9	4.5	10.1
Mo/V (p/p)(Superficie)	0.17	0.26	0.18
Mo/V (p/p)(Másica)	0.56	0.64	0.42

La relación C/O se incrementó a 420°C debido a la presencia de las amberlitas, lo cual puede llevar a obtener un coque más aromático con carácter grafitico, lo mismo se observó con la arena y la zeolita Y, mientras que con el molibdeno

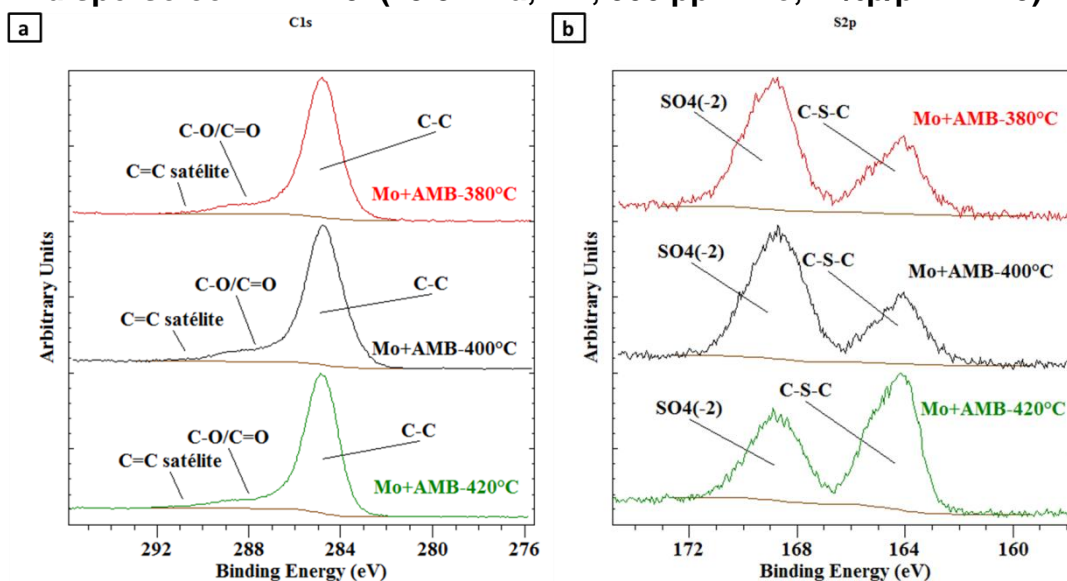
disperso no se obtuvo el mismo comportamiento. Lo anterior indica que la presencia de los sólidos influyó sobre las características del coque formado.

Figura 17. Relación Mo/V en la superficie del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena y Mo con AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena o AMB15).



La Figura 18 muestra los espectros C 1s (a) y S 2p (b) del coque recuperado de reacción, en función de la temperatura, empleando molibdeno disperso y AMB15. A 420°C, el espectro de la región del C 1s presenta una leve disminución en el área relacionada a los enlaces carbono-oxígeno (C-O/C=O) [42, 64–66], indicando la presencia de un coque con mayor carácter grafitico [29, 66]. A la misma temperatura, en el espectro de la región del S 2p, se observó una mayor presencia de la especie C-S-C asociado a anillos aromáticos de tiofeno [42][69]. Esto último fue una constante en los espectros del molibdeno disperso y molibdeno disperso con: arena, zeolita Y, y AMB15, mostrando que el coque a 420°C presenta una mayor cantidad de anillos de tiofeno.

Figura 18. Espectros XPS de las regiones C1s (a) y S2p (b) del coque recuperado, en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p AMB15).



Como conclusiones generales de la evaluación de las amberlitas como co-catalizadores junto con el molibdeno disperso, se puede decir que las diferencias en las propiedades texturales y ácidas de las amberlitas tuvieron poca influencia en el desempeño catalítico durante las reacciones de hidrocrqueo del fondo de vacío, llevando a que los resultados entre las tres amberlitas fueran semejantes. Esto se asoció con una estabilidad térmica parecida entre ellas. En particular, con una disminución en la concentración de sitios ácidos en la superficie de las amberlitas con la temperatura.

Comparativamente con los resultados obtenidos con molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena, se puede mencionar que el comportamiento de las amberlitas fue parecido al de estos sistemas. Se destaca, sin embargo, que a 380°C se obtuvo con las amberlitas una leve disminución de la selectividad hacia destilados asociada con un leve incremento en la selectividad hacia nafta. Esto podría explicarse considerando la acidez de las amberlitas y la presencia de mesoporos en ellas. El incremento en la selectividad hacia nafta estuvo asociado

con una reducción en la concentración de azufre en el producto líquido, lo cual se relacionó con mayor remoción de azufre por la mayor cantidad de nafta obtenida. Adicionalmente, se encontró una menor selectividad hacia coque con el uso de las amberlitas, a 380 y 400°C, lo cual coincidió con reportes de la literatura [15–19] para el uso de otros sólidos, y podría tener relación con la estructura química de este sólido y de fenómenos como la adhesión y adsorción de especies complejas de hidrocarburos sobre este.

Por otro lado, se encontraron efectos similares por la adición de los sólidos, arena, zeolitas y amberlitas, como el incremento en la selectividad hacia coque a 420°C, lo cual indica que los sólidos pueden actuar como semillas para la formación de coque a esta temperatura. En general, se encontró que la presencia de los sólidos puede favorecer una mayor deposición de molibdeno y vanadio en el coque recuperado de las reacciones, lo cual estuvo asociado con una menor relación de Mo/V en la superficie del coque recuperado. El contenido de sulfuro de molibdeno en el coque producto y en la superficie de este, podrían tener influencia sobre el desempeño de la reacción dado que es la fase activa en las reacciones de hidrocrackeo. También se encontró que el coque recuperado a 420°C puede tener una estructura más ordenada, poliaromática y con mayor carácter grafitico.

Por último, el empleo de amberlitas junto al molibdeno disperso permitió una menor selectividad hacia coque, con mayores rendimientos de productos líquidos; VGO, destilados y nafta que los obtenidos usando solo molibdeno disperso a 380°C. Por lo tanto, a esta temperatura, el uso de las amberlitas como co-catalizadores permitió en líneas generales mejorar el desempeño del hidrocrackeo en fase dispersa del fondo del crudo extrapesado bajo esta condición de reacción.

3. CONCLUSIONES

- Se determinó que con el uso las amberlitas se pueden obtener mayores rendimientos de productos líquidos a 380°C, esto estuvo asociado con una menor selectividad hacia coque y mayor selectividad hacia nafta, mostrando que es posible reducir la formación de subproductos en pro de fracciones líquidas valiosas durante el mejoramiento de un crudo pesado colombiano usando co-catalizadores ácidos. Se determinó que el uso de las zeolitas favoreció los rendimientos de subproductos en detrimento del rendimiento de productos líquidos en todo el intervalo de temperatura, por lo cual no se consideran como una opción de co-catalizador para el mejoramiento de crudos pesados colombianos.
- Se estableció que la temperatura influyó en la selectividad hacia coque usando zeolitas y amberlitas, puntualmente, a 420°C se encontró mayor selectividad hacia coque, lo cual indica que estos sólidos pueden actuar como semillas en la formación de coque en función de la temperatura de reacción, mostrando que la temperatura puede ser un factor limitante en el uso de co-catalizadores.
- Se identificó que la presencia de zeolitas y amberlitas favoreció la deposición de molibdeno y vanadio en el coque recuperado de los ensayos catalíticos, esto estuvo asociado con una reducción de la relación Mo/V en su superficie. Lo anterior indica que el catalizador de molibdeno se puede segregar hacia la fase sólida presente en la reacción, y que esto, a su vez, puede reducir su concentración en la superficie del coque recuperado. Lo anterior llevaría a variaciones en el desempeño catalítico, adicionales a las obtenidas debido a la presencia de sitios ácidos, tales como las encontradas con el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). World Energy Outlook 2016 - Executive Summary. Paris: IEA Publications, 2016, p. 1-8.
- [2] BELLUSSI, Giuseppe, *et al.* Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis*, 2013, vol. 308, p.189–200.
- [3] YÁÑEZ, Edgar, *et al.* Unravelling the potential of energy efficiency in the Colombian oil industry. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 176, p. 604–628.
- [4] CASTAÑEDA, Luis C; MUÑOZ, José A.D; ANCHEYTA, Jorge. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. *Catalysis Today*, 2014, vol. 220–222, p. 248–273.
- [5] LIU, Yuandong, *et al.* Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2009, vol.2 no.1, p. 22–36.
- [6] COLYAR, James J. New Upgrading Technologies Applicable to Heavy Oil and Bitumen. Newtown: Colyar Consultants, 2010, p. 1-269.
- [7] RANA, Mohan S, *et al.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 2007, vol.86 no.9, p. 1216–1231.
- [8] SAHU, Ramakanta, *et al.* A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol.27, p. 12–24.
- [9] ZHANG, Shuyi, *et al.* A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology. *Energy and Fuels*, 2007, vol.21 no.6, p. 3057–3062.
- [10] SPEIGHT, James G; ANCHEYTA, Jorge. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. Boca Raton: CRC Press, 2007, p. 100-120. ISBN 978-0-8493-7419-7.
- [11] SCHERZER, Julius; GRUIA, A J. Hydrocracking science and technology. New York: CRC Press, 1996, p. 1-267. ISBN 0824797604.
- [12] LOTT., Roger K; CHANG, Yu-Hwa. Methods for increasing catalyst concentration in heavy oil and/or coal resid hydrocracker. [Patent].

US8557105B2, 2013.

- [13] PANARITI, N, *et al.* Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 2000, vol.204 no.2, p. 203–213.
- [14] ANCHEYTA, Jorge. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum. Boca Ratón: CRC Press, 2013, p. 3-16. ISBN 9781439880456.
- [15] BEARDEN, R; ALDRIDGE, C. Hydroconversion of heavy hydrocarbons. [Patent]. US4134825 (A), 1979.
- [16] MARZIN, R; SOLARI, B; ZACARIAS, L. Hydroconversion process for heavy and extra heavy oils and residuals. [Patent]. US20110120908, 2011.
- [17] WANG, Zong Xian; GUO, Ai Jun; QUE, Guo He. Coke formation and characterization during thermal treatment and hydrocracking of liaohe vacuum residuum. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 1998, vol.43 no.3, p. 758–761.
- [18] DERBYSHIRE, Francis J; VARGHESE, Philip. Hydrocracking of heavy feeds with dispersed dual function catalyst. [Patent]. US4604189A, 1986.
- [19] BELLUSSI, Giuseppe, *et al.* The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates. *Catalysis Science & Technology*, 2013, vol.3 no.1, p. 176–182.
- [20] FECHETE, Ioana; WANG, Ye; VÉDRINE, Jacques C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 2012, vol.189 no.1, p. 2–27.
- [21] SADEGHBEIGI, Reza. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Houston: Gulf publishing company, 2000. p. 84-134. ISBN 9780123870049.
- [22] GARCÍA, César Augusto, *et al.* Optimización del transporte por oleoducto de crudo pesado Castilla. *El reventón Energético*, 2010, vol.8, p. 17-28..
- [23] ECOPETROL-S.A. Ecopetrol culmina construcción de planta piloto para diluir crudos pesados y extrapesados. [En línea]. 2015. (Recuperado el 26 de Febrero de 2018). Disponible en: <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestra-empresa/sala-de-prensa/noticias/Noticias-2015/Noticias-2015/ecopetrol-culmina-construccion-de-planta-piloto-para-diluir-crudos-pesados-extrapesados>

- [24] JUÁREZ, E Mar; GARCÍA, F J Ortega; HERNÁNDEZ, P Schacht. Hydrocracking of vacuum residue by homogeneous catalysis. *Fuel*, 2014, vol.135, p. 51–54.
- [25] DOW CHEMICAL. Amberlyst 15 Dry. [En línea]. 2018. (Recuperado el 1 de Marzo del 2017). Disponible en: http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_15dry/tds/amberlyst_15dry.pdf
- [26] DOW CHEMICAL. Amberlyst 35 Dry. [En línea]. 2018. (Recuperado el 1 de Marzo del 2017). Disponible en: http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_35dry/tds/amberlyst_35dry.pdf
- [27] DOW CHEMICAL. Amberlyst 36 Dry. [En línea]. 2018. (Recuperado el 1 de Marzo del 2017). Disponible en: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08d3/0901b803808d308c.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-03092.pdf&fromPage=GetDoc
- [28] KUNIN, Robert, *et al.* Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin. *I&EC Product Research and Development*, 1962, vol.1 no.2, p. 140–144.
- [29] GUINET, M; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, 2001, vol.212 no.1–2, p. 83–96.
- [30] SILVA, Viviana M.T.M; RODRIGUES, Alírio E. Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms. *Chemical Engineering Science*, 2006, vol.61 no.2, p. 316–331.
- [31] ORTIZ MORENO, Hugo, *et al.* Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 186–192.
- [32] JARONIEC, M, *et al.* A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, vol.128, p. 71-80.
- [33] BALBUENA, Perla B; GUBBINS, a Keith E. Classification of adsorption behavior: simple fluids in pores of slit-shaped geometry. *Fluid Phase Equilibria*, 1992, vol.76 no.C, p. 21–35.

- [34] BRUNAUER, S; EMMETT, P. H; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layer. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol.60 no.1, p. 309–319.
- [35] BARRETT, Elliott P; JOYNER, Leslie G; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol.73 no.1, p. 373–380.
- [36] BARZETTI, Tommy, *et al.* Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, vol.92 no.8, p. 1401.
- [37] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D7169-16, Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D7169>
- [38] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4294-16e1, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4294>
- [39] ASTM INTERNATIONAL. UOP614-16, Heptane or Toluene Insoluble Matter in Petroleum Oils Using Vacuum Filtration. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/UOP614.htm>. 2016.
- [40] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4052-16, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4052>
- [41] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D5600-17, Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). [En línea]. 2017. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5600>
- [42] MOULDER, Jhon F, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Physical Electronics, Inc Division, 1981. p. 9-195. ISBN 9780964812413.
- [43] DENG, Wenan, *et al.* Exploratory Investigation for the Coking Behavior during Slurry-bed Hydrocracking of Coal Tar Atmospheric Residue. *Energy*

and Fuels, 2016, vol.30 no.10, p. 8623–8629.

- [44] DU, Hui, *et al.* Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Applied Petrochemical Research*, 2015, p. 89–98.
- [45] BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L; OLSON, D. *Atlas of zeolite framework types-MFI*. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 212-213. ISBN 978-0-444-53064-6.
- [46] BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L; OLSON, D. *Atlas of zeolite framework types-MOR*. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 218-219. ISBN 978-0-444-53064-6.
- [47] BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L; OLSON, D. *Atlas of zeolite framework types-FAU*. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 140-141. ISBN 978-0-444-53064-6.
- [48] THOMMES, Matthias, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol.87 no.9–10, p. 1051–1069.
- [49] MANRIQUE, Cecilia, *et al.* Vacuum gas-oil hydrocracking performance of Beta zeolite obtained by hydrothermal synthesis using carbon nanotubes as mesoporous template. *Fuel*, 2016, vol.182 no.53, p. 236–247.
- [50] ZHAO, Jun, *et al.* Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite γ . *Catalysis Communications*, 2016, vol.73, p. 98–102.
- [51] GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, vol.61, p. 265-280.
- [52] SATTERFIELD, Charles N. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. Cambridge: M.I.T Press, 1970. p. 1-54. ISBN 262 19 062 1
- [53] MARTÍNEZ, Jeremías; ANCHEYTA, Jorge. Kinetic model for hydrocracking of heavy oil in a CSTR involving short term catalyst deactivation. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 193–199.
- [54] MARTÍNEZ, Jeremías; ANCHEYTA, Jorge. Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil. *Fuel*, 2014, vol.138, p. 27–36.
- [55] HE, Peng; ZHAO, Lulu; SONG, Hua. Bitumen partial upgrading over

Mo/ZSM-5 under methane environment: Methane participation investigation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol.201, p. 438–450.

- [56] MARTÍNEZ ARMERO, Marta E, *et al.* ITQ-39 zeolite, an efficient catalyst for the conversion of low value naphtha fractions into diesel fuel: The role of pore size on molecular diffusion and reactivity. *Journal of Catalysis*, 2016, vol.333, p. 127–138.
- [57] ARRIBAS, J, *et al.* Influence of framework aluminum gradients on the catalytic activity of Y zeolites: Cracking of gas-oil on Y zeolites dealuminated by different procedures. *Journal of Catalysis*, 1987, vol.108. no.1, p. 135–142.
- [58] KONG, Xiaojun, *et al.* Catalytic upgrading of coal gaseous tar over Y-type zeolites. *Fuel*, 2016, vol.180, p. 205–210.
- [59] RAMÍREZ, Sergio; MARTÍNEZ, Jeremías; ANCHEYTA, Jorge. Kinetics of thermal hydrocracking of heavy oils under moderate hydroprocessing reaction conditions. *Fuel*, 2013, vol.110, p. 83–88.
- [60] NGUYEN, Tung M, *et al.* Effect of asphaltene dispersion on slurry-phase hydrocracking of heavy residual hydrocarbons. *Fuel*, 2018, vol.214, p. 174–186.
- [61] GRAY, Murray R. *Upgrading oilsands bitumen and heavy oil*. Edmonton: The University of Alberta press, 2015. p. 93-141. ISBN 9781772120356.
- [62] MOREL, F, *et al.* Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, vol.106, p.1–16.
- [63] HUBAUT, R. *et al.* Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2007, vol.322, p. 121–128.
- [64] VU, Bao Khanh, *et al.* Electronic density enrichment of Pt catalysts by coke in the propane dehydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol.28 no.2, p. 383–387.
- [65] STRZEMIECKA, Beata, *et al.* Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS, XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis. *Applied Surface Science*, 2014, vol.316 no.1, p. 318–323.
- [66] THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Carbon XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 9 de Noviembre de 2017). Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>

- [67] IBARRA, Álvaro, et al. Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio-oil and vacuum gasoil in FCC conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vo.182, p. 336–346.
- [68] LENNON, D, et al. Characterization of activated carbon using X-ray photoelectron spectroscopy and inelastic neutron scattering spectroscopy. *Langmuir*, 2002, vol.18 no.12, p. 4667–4673.
- [69] KELEMEN, S R, et al. Delayed Coker Coke Morphology Fundamentals: Mechanistic Implications Based on XPS Analysis of the Composition of Vanadium- and Nickel-Containing Additives during Coke Formation. *Energy and Fuels*, 2007, vol.21, no.6, p. 927–940.
- [70] LEGRAND, D. L, et al. Surface characterization of pentlandite, (Fe, Ni)₉S₈ by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, vol.51 no.1-4, p. 217–228.
- [71] MEASUREMENT SERVICES DIVISION OF THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
- [72] THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Molybdenum XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en <https://xpssimplified.com/elements/molybdenum.php>
- [73] THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Vanadium XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/vanadium.php>
- [74] CHOI, J.G; THOMPSON, L. T. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides. *Applied Surface Science*, 1996, vol.93 no.2, p. 143–149.
- [75] WU, Qi Hui; THIBEN, A.; JAEGERMANN, W. XPS and UPS study of Na deposition on thin film V₂O₅. *Applied Surface Science*, 2005, vol.252 no.5, p. 1801–1805.
- [76] PICO, María Pilar, et al. Glycerol etherification over acid ion exchange resins: Effect of catalyst concentration and reusability. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, vol.88 no.11, p. 2027–2038.
- [77] SOTO, R, et al. Effect of water addition on the simultaneous liquid-phase etherification of isobutene and isoamylenes with ethanol over Amberlyst 35.

21st International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2014 and 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES 2014, 2014, vol.1, p. 336–346.

- [78] ÖZBAY, Nalan; OKTAR, Nuray; TAPAN, N. Alper. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel*, 2008, vol.87 no.10–11, p. 1789–1798.
- [79] CHEN, Xin; XU, Zheng; OKUHARA, Toshio. Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, vol.180 no.1–2, p. 261–269.
- [80] NASEF, Mohamed Mahmoud; SAIDI, Hamdani. Surface studies of radiation grafted sulfonic acid membranes: XPS and SEM analysis. *Applied Surface Science*, 2006, vol.252 no.8, p. 3073–3084.
- [81] SAHA, Basudeb; FAN, Maohong; WANG, Jianji. *Sustainable Catalytic Processes*. Amsterdam: Elsevier, 2015, p. 1-21. ISBN 9780444595799.
- [82] PARKASH, Surinder. *Refining Processes Handbook*. Burlington: Gulf professional publishing, 2003. p. 29-108. ISBN 9780750677219.
- [83] RODRÍGUEZ, Miguel A; ELIZALDE, Ignacio; ANCHEYTA, Jorge. Modeling the performance of a bench-scale reactor sustaining HDS and HDM of heavy crude oil at moderate conditions. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 152–162.
- [84] MEYERS, Robert A. *Handbook of petroleum refining processes*. New York: McGraw-Hill, 2004, p. 8.7-8.11. ISBN 9780071391092.
- [85] RAYO, Patricia, *et al.* Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 34–42.
- [86] ZHAO, Yingxian; YU, Ying. Kinetics of asphaltene thermal cracking and catalytic hydrocracking. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol.92 no.5, p. 977–982.
- [87] THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Sulfur XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/sulfur.php>

BIBLIOGRAFIA

ANCHEYTA, Jorge. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum. Boca Raton: CRC Press, 2013, p. 3-16. ISBN 9781439880456.

ARRIBAS, J, *et al.* Influence of framework aluminum gradients on the catalytic activity of Y zeolites: Cracking of gas-oil on Y zeolites dealuminated by different procedures. Journal of Catalysis, 1987, vol.108. no.1, p. 135–142.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4052-16, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4052>

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4294-16e1, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4294>

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D5600-17, Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). [En línea]. 2017. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5600>

ASTM INTERNATIONAL. ASTM D7169-16, Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D7169>

ASTM INTERNATIONAL. UOP614-16, Heptane or Toluene Insoluble Matter in Petroleum Oils Using Vacuum Filtration. [En línea]. 2016. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://www.astm.org/Standards/UOP614.htm>. 2016.

BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L; OLSON, D. Atlas of zeolite framework types-FAU. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 140-141. ISBN 978-0-444-53064-6.

BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L; OLSON, D. Atlas of zeolite framework types-MFI. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 212-213. ISBN 978-0-444-53064-6.

BAERLOCHER, C; MCCUSKER, L; OLSON, D. Atlas of zeolite framework types-MOR. Amsterdam: Elsevier, 2007, p. 218-219. ISBN 978-0-444-53064-6.

BALBUENA, Perla B; GUBBINS, a Keith E. Classification of adsorption behavior: simple fluids in pores of slit-shaped geometry. *Fluid Phase Equilibria*, 1992, vol.76 no.C, p. 21–35.

BARRETT, Elliott P; JOYNER, Leslie G; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol.73 no.1, p. 373–380.

BARZETTI, Tommy, *et al.* Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, vol.92 no.8, p. 1401.

BEARDEN, R; ALDRIDGE, C. Hydroconversion of heavy hydrocarbons. [Patent]. US4134825 (A), 1979.

BELLUSSI, Giuseppe, *et al.* Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives. *Journal of Catalysis*, 2013, vol. 308, p.189–200.
BELLUSSI, Giuseppe, *et al.* The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates. *Catalysis Science & Technology*, 2013, vol.3 no.1, p. 176–182.

BRUNAUER, S; EMMETT, P. H; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layer. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol.60 no.1, p. 309–319.

CASTAÑEDA, Luis C; MUÑOZ, José A.D; ANCHEYTA, Jorge. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils. *Catalysis Today*, 2014, vol. 220–222, p. 248–273.

CHEN, Xin; XU, Zheng; OKUHARA, Toshio. Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, vol.180 no.1–2, p. 261–269.

CHOI, J.G; THOMPSON, L. T. XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides. *Applied Surface Science*, 1996, vol.93 no.2, p. 143–149.
COLYAR, James J. *New Upgrading Technologies Applicable to Heavy Oil and Bitumen*. Newtown: Colyar Consultants, 2010, p. 1-269.

DENG, Wenan, *et al.* Exploratory Investigation for the Coking Behavior during Slurry-bed Hydrocracking of Coal Tar Atmospheric Residue. *Energy and Fuels*, 2016, vol.30 no.10, p. 8623–8629.

DERBYSHIRE, Francis J; VARGHESE, Philip. Hydrocracking of heavy feeds with dispersed dual function catalyst. [Patent]. US4604189A, 1986.

DOW CHEMICAL. Amberlyst 15 Dry. [En línea]. 2018. (Recuperado el 1 de Marzo del 2017). Disponible en: http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_15dry/tds/amberlyst_15dry.pdf

DOW CHEMICAL. Amberlyst 35 Dry. [En línea]. 2018. (Recuperado el 1 de Marzo del 2017). Disponible en: http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_35dry/tds/amberlyst_35dry.pdf

DOW CHEMICAL. Amberlyst 36 Dry. [En línea]. 2018. (Recuperado el 1 de Marzo del 2017). Disponible en: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08d3/0901b803808d308c.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/177-03092.pdf&fromPage=GetDoc

DU, Hui, *et al.* Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Applied Petrochemical Research*, 2015, p. 89–98.

ECOPETROL-S.A. Ecopetrol culmina construcción de planta piloto para diluir crudos pesados y extrapesados. [En línea]. 2015. (Recuperado el 26 de Febrero de 2018). Disponible en: <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestra-empresa/sala-de-prensa/noticias/Noticias-2015/Noticias-2015/ecopetrol-culmina-construccion-de-planta-piloto-para-diluir-crudos-pesados-extrapesados>

FECHETE, Ioana; WANG, Ye; VÉDRINE, Jacques C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, 2012, vol.189 no.1, p. 2–27.

GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. Hydrocracking catalysts based on hierarchical zeolites: A recent progress. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, vol.61, p. 265-280.

GARCÍA, César Augusto, *et al.* Optimización del transporte por oleoducto de crudo pesado Castilla. *El reventón Energético*, 2010, vol.8, p. 17-28.

GRAY, Murray R. *Upgrading oilsands bitumen and heavy oil*. Edmonton: The University of Alberta press, 2015. p. 93-141. ISBN 9781772120356.

GUINET, M; MAGNOUX, P. Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General*, 2001, vol.212 no.1–2, p. 83–96.

HE, Peng; ZHAO, Lulu; SONG, Hua. Bitumen partial upgrading over Mo/ZSM-5 under methane environment: Methane participation investigation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol.201, p. 438–450.

HUBAUT, R. *et al.* Vanadium-based sulfides as hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2007, vol.322, p. 121–128.

IBARRA, Álvaro, *et al.* Dual coke deactivation pathways during the catalytic cracking of raw bio-oil and vacuum gasoil in FCC conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vo.182, p. 336–346.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *World Energy Outlook 2016 - Executive Summary*. Paris: IEA Publications, 2016, p. 1-8.

JARONIEC, M, *et al.* A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, vol.128, p. 71-80.

JUÁREZ, E Mar; GARCÍA, F J Ortega; HERNÁNDEZ, P Schacht. Hydrocracking of vacuum residue by homogeneous catalysis. *Fuel*, 2014, vol.135, p. 51–54.

KELEMEN, S R, *et al.* Delayed Coker Coke Morphology Fundamentals: Mechanistic Implications Based on XPS Analysis of the Composition of Vanadium- and Nickel-Containing Additives during Coke Formation. *Energy and Fuels*, 2007, vol.21, no.6, p. 927–940.

KONG, Xiaojun, *et al.* Catalytic upgrading of coal gaseous tar over Y-type zeolites. *Fuel*, 2016, vol.180, p. 205–210.

KUNIN, Robert, *et al.* Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin. I&EC Product Research and Development, 1962, vol.1 no.2, p. 140–144.

LEGRAND, D. L, *et al.* Surface characterization of pentlandite, (Fe, Ni)₉S₈ by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, vol.51 no.1-4, p. 217–228.

LENNON, D, *et al.* Characterization of activated carbon using X-ray photoelectron spectroscopy and inelastic neutron scattering spectroscopy. *Langmuir*, 2002, vol.18 no.12, p. 4667–4673.

LIU, Yuandong, *et al.* Recent Advances in Heavy Oil Hydroprocessing Technologies. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2009, vol.2 no.1, p. 22–36.

LOTT, Roger K; CHANG, Yu-Hwa. Methods for increasing catalyst concentration in heavy oil and/or coal resid hydrocracker. [Patent]. US8557105B2, 2013.

MANRIQUE, Cecilia, *et al.* Vacuum gas-oil hydrocracking performance of Beta zeolite obtained by hydrothermal synthesis using carbon nanotubes as mesoporous template. *Fuel*, 2016, vol.182 no.53, p. 236–247.

MARTÍNEZ ARMERO, Marta E, *et al.* ITQ-39 zeolite, an efficient catalyst for the conversion of low value naphtha fractions into diesel fuel: The role of pore size on molecular diffusion and reactivity. *Journal of Catalysis*, 2016, vol.333, p. 127–138.

MARTÍNEZ, Jeremías; ANCHEYTA, Jorge. Kinetic model for hydrocracking of heavy oil in a CSTR involving short term catalyst deactivation. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 193–199.

MARTÍNEZ, Jeremías; ANCHEYTA, Jorge. Modeling the kinetics of parallel thermal and catalytic hydrotreating of heavy oil. *Fuel*, 2014, vol.138, p. 27–36.

MARZIN, R; SOLARI, B; ZACARIAS, L. Hydroconversion process for heavy and extra heavy oils and residuals. [Patent]. US20110120908, 2011.

MEASUREMENT SERVICES DIVISION OF THE NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

MEYERS, Robert A. Handbook of petroleum refining processes. New York: McGraw-Hill, 2004, p. 8.7-8.11. ISBN 9780071391092.

MOREL, F, *et al.* Processes and catalysts for hydrocracking of heavy oil and residues. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, vol.106, p.1–16.

MOULDER, Jhon F, *et al.* Handbook of Xray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Physical Electronics, Inc Division, 1981. p. 9-195. ISBN 9780964812413.

NASEF, Mohamed Mahmoud; SAIDI, Hamdani. Surface studies of radiation grafted sulfonic acid membranes: XPS and SEM analysis. *Applied Surface Science*, 2006, vol.252 no.8, p. 3073–3084.

NGUYEN, Tung M, *et al.* Effect of asphaltene dispersion on slurry-phase hydrocracking of heavy residual hydrocarbons. *Fuel*, 2018, vol.214, p. 174–186.

ORTIZ MORENO, Hugo, *et al.* Heavy oil upgrading at moderate pressure using dispersed catalysts: Effects of temperature, pressure and catalytic precursor. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 186–192.

ÖZBAY, Nalan; OKTAR, Nuray; TAPAN, N. Alper. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel*, 2008, vol.87 no.10–11, p. 1789–1798.

PANARITI, N, *et al.* Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts: Part 1. Catalysts activity and selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 2000, vol.204 no.2, p. 203–213.

PARKASH, Surinder. *Refining Processes Handbook*. Burlington: Gulf professional publishing, 2003. p. 29-108. ISBN 9780750677219.

PICO, María Pilar, *et al.* Glycerol etherification over acid ion exchange resins: Effect of catalyst concentration and reusability. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, vol.88 no.11, p. 2027–2038.

RAMÍREZ, Sergio; MARTÍNEZ, Jeremías; ANCHEYTA, Jorge. Kinetics of thermal hydrocracking of heavy oils under moderate hydroprocessing reaction conditions. *Fuel*, 2013, vol.110, p. 83–88.

RANA, Mohan S, *et al.* A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 2007, vol.86 no.9, p. 1216–1231.

RAYO, Patricia, *et al.* Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 34–42.

RODRÍGUEZ, Miguel A; ELIZALDE, Ignacio; ANCHEYTA, Jorge. Modeling the performance of a bench-scale reactor sustaining HDS and HDM of heavy crude oil at moderate conditions. *Fuel*, 2012, vol.100, p. 152–162.

SADEGHBEIGI, Reza. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. Houston: Gulf publishing company, 2000. p. 84-134. ISBN 9780123870049.

SAHA, Basudeb; FAN, Maohong; WANG, Jianji. *Sustainable Catalytic Processes*. Amsterdam: Elsevier, 2015, p. 1-21. ISBN 9780444595799.

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

SATTERFIELD, Charles N. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. Cambridge: M.I.T Press, 1970. p. 1-54. ISBN 262 19 062 1

SCHERZER, Julius; GRUIA, A J. *Hydrocracking science and technology*. New York: CRC Press, 1996, p. 1-267. ISBN 0824797604.

SILVA, Viviana M.T.M; RODRIGUES, Alírio E. Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms. *Chemical Engineering Science*, 2006, vol.61 no.2, p. 316–331.

SOTO, R, *et al.* Effect of water addition on the simultaneous liquid-phase etherification of isobutene and isoamylenes with ethanol over Amberlyst 35. 21st International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2014 and 17th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES 2014, 2014, vol.1, p. 336–346.

SPEIGHT, James G; ANCHEYTA, Jorge. *Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua*. Boca Raton: CRC Press, 2007, p. 100-120. ISBN 978-0-8493-7419-7.

STRZEMIECKA, Beata, *et al.* Assessment of the surface chemistry of carbon blacks by TGA-MS, XPS and inverse gas chromatography using statistical chemometric analysis. *Applied Surface Science*, 2014, vol.316 no.1, p. 318–323.

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Carbon XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 9 de Noviembre de 2017). Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Molybdenum XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en <https://xpssimplified.com/elements/molybdenum.php>

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Sulfur XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/sulfur.php>

THERMO FISHER SCIENTIFIC INC. Vanadium XPS. [En línea]. 2018. (Recuperado el 4 de Abril de 2018). Disponible en: <https://xpssimplified.com/elements/vanadium.php>

THOMMES, Matthias, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol.87 no.9–10, p. 1051–1069.

VU, Bao Khanh, *et al.* Electronic density enrichment of Pt catalysts by coke in the propane dehydrogenation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol.28 no.2, p. 383–387.

WANG, Zong Xian; GUO, Ai Jun; QUE, Guo He. Coke formation and characterization during thermal treatment and hydrocracking of liaohe vacuum residuum. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 1998, vol.43 no.3, p. 758–761.

WU, Qi Hui; THIBEN, A.; JAEGERMANN, W. XPS and UPS study of Na deposition on thin film V₂O₅. *Applied Surface Science*, 2005, vol.252 no.5, p. 1801–1805.

YÁÑEZ, Edgar, *et al.* Unravelling the potential of energy efficiency in the Colombian oil industry. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 176, p. 604–628.

ZHANG, Shuyi, *et al.* A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology. *Energy and Fuels*, 2007, vol.21 no.6, p. 3057–3062.

ZHAO, Jun, *et al.* Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite γ . *Catalysis Communications*, 2016, vol.73, p. 98–102.

ZHAO, Yingxian; YU, Ying. Kinetics of asphaltene thermal cracking and catalytic hydrocracking. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol.92 no.5, p. 977–982.

ANEXOS

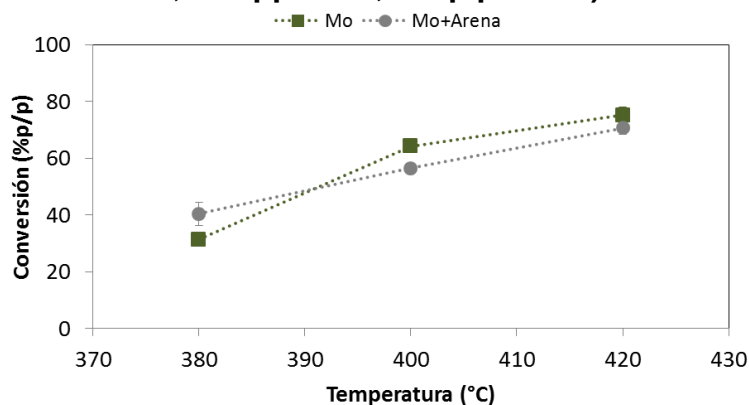
Anexo A. Evaluación catalítica molibdeno disperso y arena.

A.1. Reactividad

La 0 presenta la conversión del fondo de vacío en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena. Se observó que con la presencia de la arena la conversión a 380°C se incrementó, mientras que a 400 y a 420°C se vio disminuida. Considerando que la arena es inerte, los efectos mencionados anteriormente podrían ser atribuidos a una interacción superficial. El sulfuro de molibdeno así como algunos hidrocarburos complejos se podrían depositar sobre la superficie de la arena ocasionando una cercana interacción entre ellos, lo cual podría llevar a incrementar la conversión. La afinidad de hidrocarburos complejos y el sulfuro de molibdeno por la superficie de sólidos ha sido previamente descrita, por ejemplo con la superficie de carbón en polvo adicionado con la carga durante el hidrocraqueo en fase dispersa de un fondo de vacío [17]. A 380°C, una posible deposición del sulfuro de molibdeno sobre la superficie de la arena incrementaría la concentración del catalizador en su superficie, lo cual a su vez llevaría a incrementar la conversión de los hidrocarburos depositados mediante reacciones de hidrotratamiento catalítico. Se ha reportado que la presencia de molibdeno disperso incrementa la conversión en comparación cuando solo se emplea hidrotratamiento térmico [44]. De igual forma un incremento en la concentración del catalizador disperso también aumenta la conversión [15]. Ahora, el incremento en la conversión se observó únicamente a 380°C, posiblemente porque las reacciones de hidrotratamiento catalítico son favorecidas a baja severidad [54], mientras que a 400°C y 420°C una cercana interacción del molibdeno y los hidrocarburos complejos sobre la superficie de la arena podrían llevar a suprimir el paso de propagación y promover el paso de

finalización del craqueo térmico de los hidrocarburos depositados derivando en una reducción de la conversión.

Figura A.1. Conversión del fondo de vacío en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo) y Mo con arena. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).

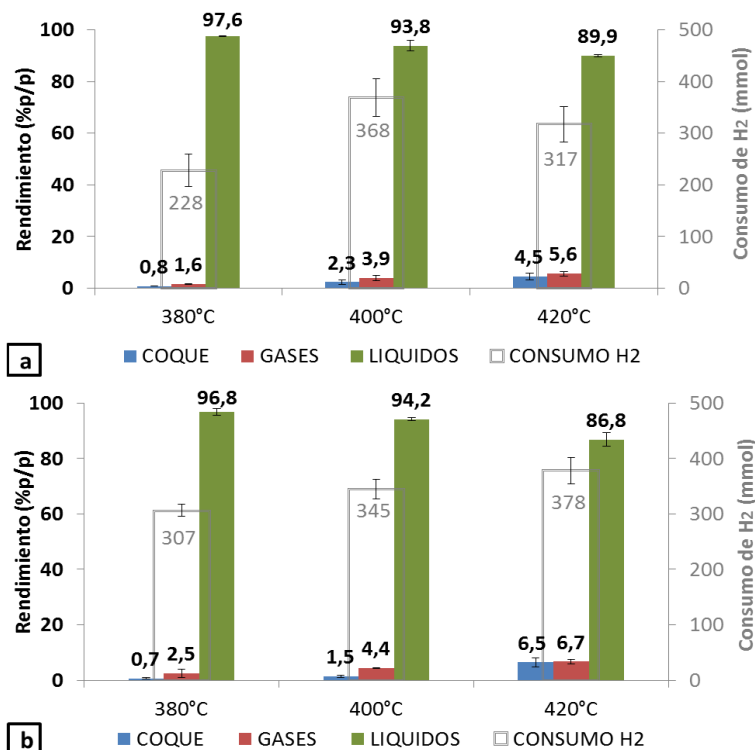


Los rendimientos de coque, gases y líquidos, así como el consumo de hidrógeno en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena se presentan en la Figura A.2. Los rendimientos se leen en el eje principal (izquierda), mientras que el consumo de hidrógeno se lee en el eje secundario (derecha) de la figura. En presencia o en ausencia de la arena, los rendimientos de gases y coque se incrementaron con detrimento del rendimiento líquido en función de la temperatura. Lo anterior indica un incremento en las reacciones de craqueo térmico descrito previamente durante reacciones de hidrocrqueo en fase dispersa [31] .

El mayor consumo de hidrógeno con el molibdeno disperso fue hallado a la temperatura intermedia de 400°C (Figura A.2 (a)), lo cual sugiere la existencia de un máximo en el consumo de hidrógeno alrededor de esta temperatura donde se pueden favorecer las reacciones de hidroconversión: hidrogenación, hidrocrqueo, hidrogenólisis e hidrodeshmetalización de la carga, así como permitir un control en

la formación de coque. La disminución del consumo de hidrógeno a 420°C podría ser un indicio de que las reacciones de craqueo térmico tienen mayor relevancia a esta temperatura sobre la conversión global del fondo de vacío. Una mayor relevancia de las reacciones de craqueo térmico en función de la temperatura de reacción ha sido descrita por estudios cinéticos de hidrocrqueo de fondos [54]. Por otra parte, cuando se adicionó la arena junto al molibdeno disperso, no se presentó un máximo en el consumo de hidrógeno. En lugar de esto, la presencia de arena mostró un incremento progresivo en el consumo a medida que la temperatura de reacción fue más alta. Comparativamente con el molibdeno disperso, la presencia de la arena mostró que a 380°C se tuvo mayor consumo de hidrógeno lo cual estuvo asociado a una mayor conversión (Figura A.1). A 400°C el consumo de hidrógeno fue menor con la arena, asociado con una menor conversión. No obstante, a 420°C la conversión fue menor, pero el consumo de hidrógeno fue el más alto, lo cual podría estar indicando un incremento en las reacciones de hidrogenación de compuestos poliaromáticos que no necesariamente conllevan a un aumento de la conversión. Por ejemplo, la hidrogenación de precursores de coque sobre la superficie de la arena.

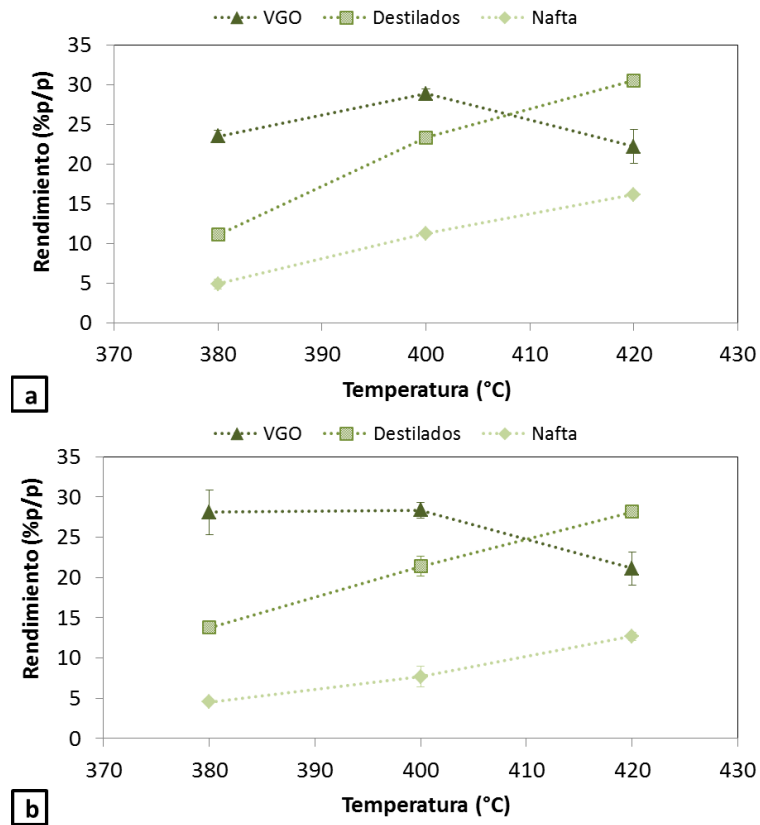
Figura A.2. Rendimientos de coque, gases, líquidos y consumo de hidrógeno en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo) (a) y Mo con arena (b). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



Los rendimientos de los diferentes productos líquidos: VGO, destilados y nafta se presentan en la Figura A.3 para el molibdeno disperso (a) y el molibdeno disperso con arena (b). Se puede destacar que los rendimientos de la nafta como de los destilados se incrementaron a medida que la temperatura de reacción también fue incrementada, con o sin la presencia de la arena. Lo anterior es consecuencia del desarrollo de las reacciones de craqueo térmico. Por otro lado, el rendimiento de VGO tuvo una disminución a 420°C; como se mencionó anteriormente, a esta temperatura tendrían mayor relevancia las reacciones de craqueo térmico [54], lo cual indicaría una mayor reactividad del VGO por craqueo térmico. La conversión del VGO permitió incrementar los rendimientos de productos líquidos como la nafta y los destilados, así como también de subproductos como los gases y el coque. Para el caso del molibdeno disperso (Figura A.3 (a)), el máximo en el

rendimiento de VGO se obtuvo a 400°C, con un máximo en el consumo de hidrógeno seguramente por un incremento en las reacciones de hidroconversión. Con la adición de la arena (Figura A.3 (b)), se observaron mayores rendimientos de VGO y destilados a 380°C. Esto concuerda con una mayor conversión (Figura A.1) y un mayor consumo de hidrógeno (Figura A.2 (b)). A 400 y 420°C, con la presencia de la arena se obtuvieron menores rendimientos de destilados y nafta, lo cual concuerda con una menor conversión (Figura A.1). El total del rendimiento hacia productos líquidos, es decir, la suma de los rendimientos de VGO, destilados y nafta fueron: 39.6, 63.5 y 69.0 %p/p para el molibdeno disperso, y 46.5, 57.4 y 62.0 %p/p para el molibdeno disperso con arena a 380, 400 y 420°C, respectivamente. De lo anterior se observa que la arena tuvo un mayor rendimiento de productos líquidos a 380°C, mientras que a las demás temperaturas fue más bajo. Lo cual indica una mayor conversión del fondo de vacío hacia productos valiosos a esta temperatura.

Figura A.3. Rendimientos de VGO, destilados y nafta en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo) (a) y Mo con arena (b). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



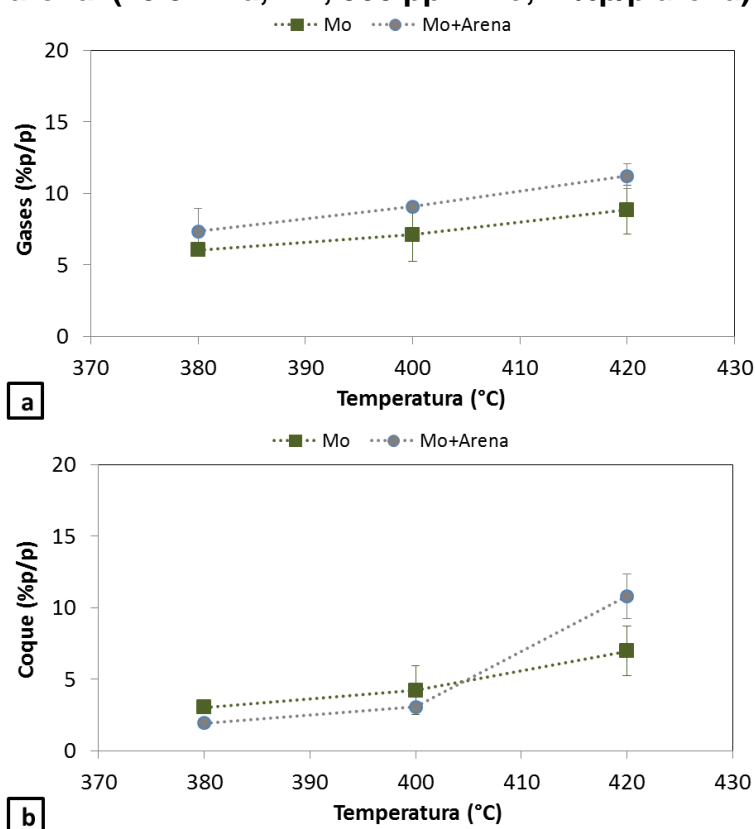
A.2. Selectividad hacia gases y coque

La Figura A.4 presenta la selectividad hacia gases (a) y coque (b) en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena. La selectividad hacia gases fue ligeramente más alta, entre 1,3 y 2,4 %p/p, en todo el intervalo de temperatura cuando se utilizó la arena (Figura A.4 (a)). Este incremento podría estar relacionado con el craqueo térmico de hidrocarburos no adsorbidos sobre la arena. El hidro craqueo térmico de fondo de vacío incrementa el rendimiento de gases comparado con el hidro craqueo catalítico usando molibdeno disperso [19][13]. En el caso que una porción del catalizador del sulfuro de molibdeno se haya depositado sobre la superficie de la arena, una menor

cantidad de catalizador estaría disponible en el líquido de reacción, lo cual podría llevar a que algunos de los hidrocarburos presentes en el líquido se craqueen térmicamente y, en consecuencia, se incremente la selectividad hacia gases.

La presencia de la arena mostró dos efectos opuestos en la selectividad hacia coque en función de la temperatura de reacción (Figura A.4 (b)). A 380°C y 400°C, se observó una leve reducción, 1,1 y 1,2 %p/p respectivamente, mientras que a 420°C se observó una promoción, 6,6 %p/p. Se resalta que a 380°C, a pesar de tener una mayor conversión con la arena (Figura A.1), la selectividad hacia coque fue más baja, indicando que más fondo de vacío puede ser convertido sin incrementar la formación de coque. Los resultados a 380 y 400°C coinciden con la reducción en la formación de coque reportada con la pre-adición de coque en polvo [17], así como con el uso de coque con sulfuro de molibdeno depositado sobre su superficie [15] durante el hidrocraqueo de fondo de vacío. La arena y el coque tienen estructuras químicas diferentes, por lo cual la similitud en la reducción en la formación de coque se podría relacionar con la presencia de la superficie de estos sólidos durante las reacciones. De esta forma, se podrían depositar sobre los sólidos hidrocarburos complejos, por ejemplo asfaltenos, así como el sulfuro de molibdeno. Esto podría favorecer la terminación instantánea de radicales de los precursores a coque por hidrógeno activo [17]. Por otro lado, la selectividad hacia coque se incrementó a 420°C (Figura A.4 (b)), incluso con una menor conversión (Figura A.1). La misma superficie de la arena puede actuar como una semilla para la formación de coque, en este caso la alta temperatura jugaría un papel importante. A mayor temperatura, las reacciones de craqueo térmico tienen mayor relevancia [54], lo cual indica que la hidrogenación de hidrocarburos complejos podría ser superada por la formación de coque. Un comportamiento similar fue encontrado en el tratamiento térmico de fondo de vacío, durante el cual, la presencia de coque pre-adicionado en la carga promovió la formación de coque [17].

Figura A.4. Selectividad hacia gases (a) y coque (b) en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo) y Mo con arena. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).

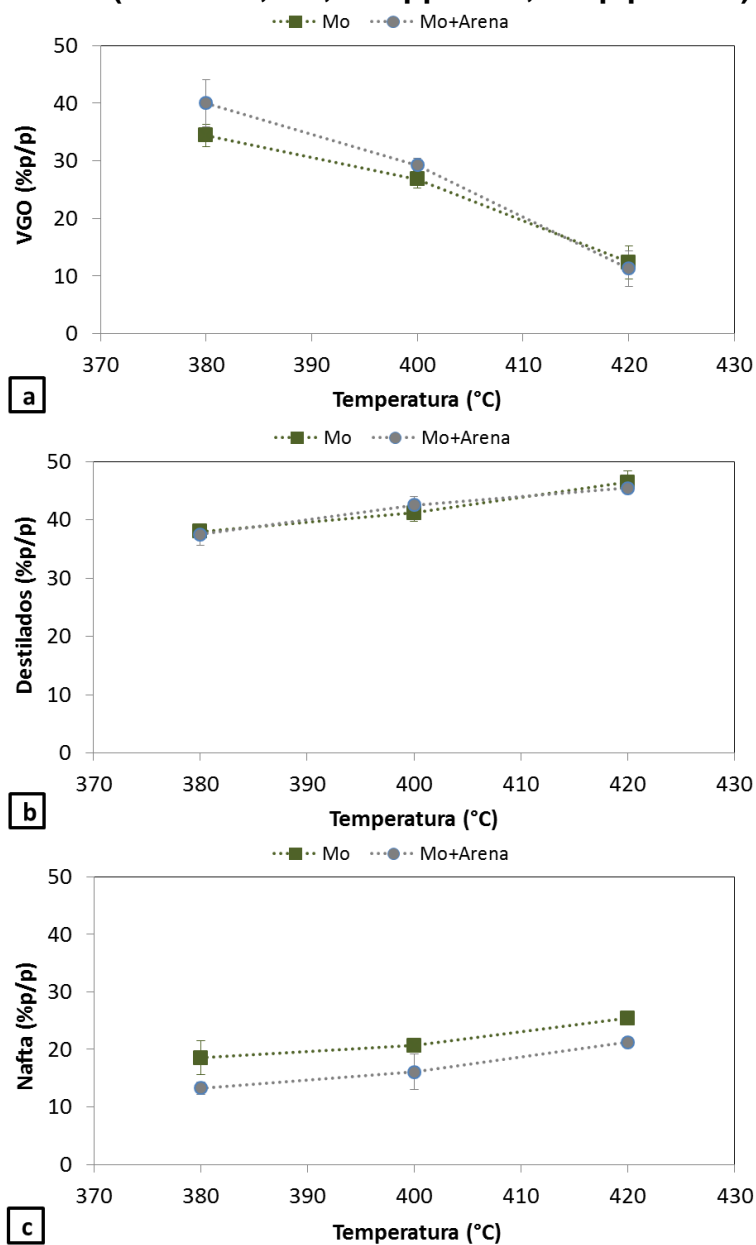


A.3. Selectividad hacia productos líquidos

La Figura A.5 presenta la selectividad hacia VGO (a), destilados (b) y nafta (c) en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena. La selectividad hacia VGO a 380 y 400°C se incrementó con la inclusión de la arena, mientras que a 420°C fue igual a la obtenida con el molibdeno disperso. La selectividad hacia VGO a 380 y 400°C fue inversa a la obtenida con el coque a las mismas temperaturas (Figura A.4 (b)). Al parecer, ambos resultados podrían tener el mismo origen; una posible deposición del sulfuro de molibdeno e hidrocarburos complejos sobre la superficie de la arena. La inhibición en la formación de coque [17] también podría promover la selectividad

hacia fracciones líquidas como el VGO, al menos a 380 y 400°C. Lo anterior, considerando que la fracción de asfaltenos presente en el fondo de vacío puede convertirse en coque, gases o líquidos, como el VGO [31].

Figura A.5. Selectividad hacia VGO (a), destilados (b) y nafta (c) en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo) y Mo con arena. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



Con la inclusión de la arena en la reacción, no se observó una tendencia diferente a la encontrada con el molibdeno disperso en relación a la selectividad hacia destilados, no se observaron diferencias entre los resultados (Figura A.5 (b)).

La selectividad hacia nafta obtenida con la presencia de la arena, fue más baja que la obtenida con el molibdeno disperso a todas las temperaturas (Figura A.5 (c)). Esta reducción, al igual que el incremento observado con la selectividad hacia gases (Figura A.4 (a)), se presentaron en todo el intervalo de temperatura. Lo anterior sugiere que ambos efectos podrían tener un mismo origen; una posible disminución en la concentración del sulfuro de molibdeno en la fracción líquida debido a una deposición de este, sobre la superficie de la arena. Se ha reportado que la ausencia o disminución de la actividad del catalizador disperso, durante el hidrocrackeo de fondo de vacío, conlleva a una reducción en la selectividad hacia la fracción líquida en el rango de la nafta, incrementando la selectividad hacia subproductos como los gases [13]. De igual forma, se ha reportado que la reducción en la concentración del catalizador disperso, reduce los rendimientos de nafta durante el hidrocrackeo del residuo atmosférico producto de la pirólisis de carbón [43]. Adicionalmente, el incremento en la selectividad hacia VGO, Figura A.3, también podría tener como consecuencia una reducción en la selectividad hacia la fracción líquida que contiene los hidrocarburos más pequeños (nafta).

A.4. Calidad del producto líquido

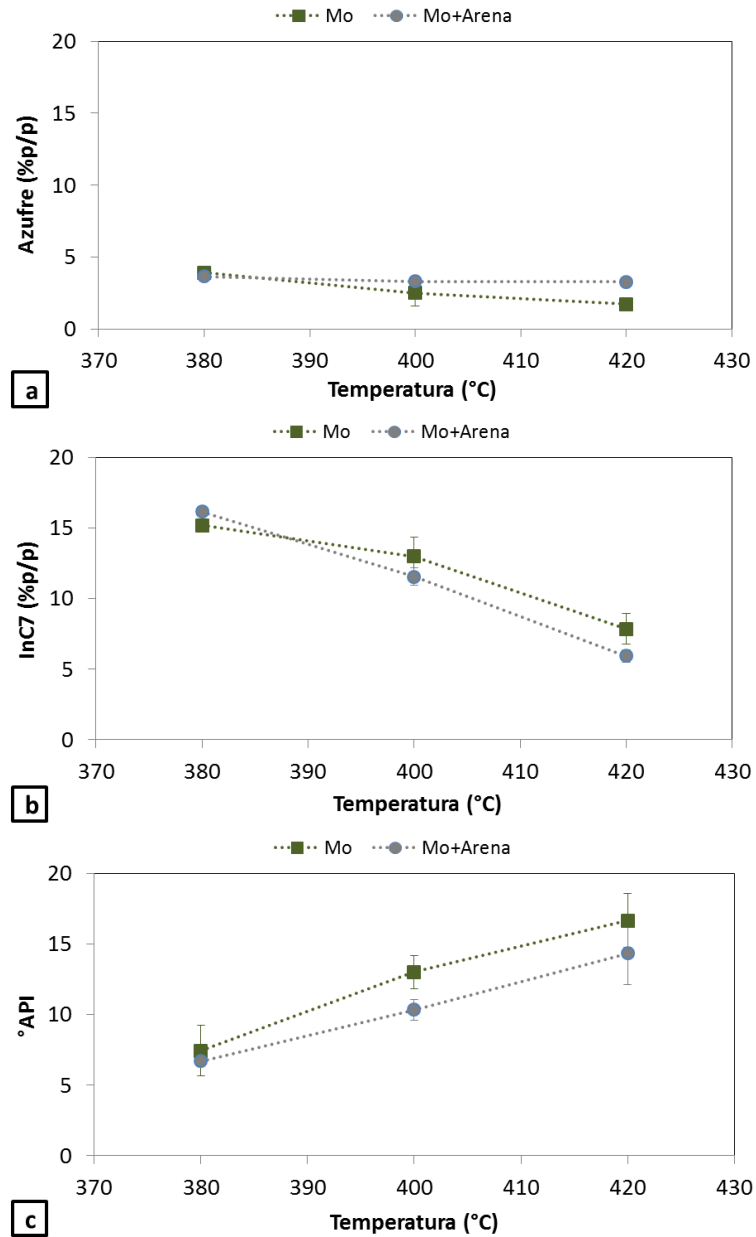
La concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) del producto líquido obtenido de las reacciones empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena se presentan en la Figura A.6. Con la inclusión de la arena, el contenido de azufre fue similar a 380 y 400°C, mientras que a 420°C fue mayor que el obtenido con el molibdeno disperso. Una menor conversión obtenida con la arena a 420°C, Figura A.1, podría estar relacionada con este resultado. Una menor conversión puede tener una menor remoción de azufre [13]. Aunque se

observaron diferencias en la conversión a 380 y 400°C entre el molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena (Figura A.1), los resultados experimentales para el contenido de azufre a estas temperaturas no permiten diferenciarlos.

Respecto al contenido de InC7, este fue similar a 380°C y ligeramente más bajo a 400 y 420°C cuando fue adicionada la arena en comparación con el molibdeno disperso. A 420°C, la mayor selectividad hacia coque (Figura A.4 (b)) puede estar relacionada con el menor contenido de InC7. Por otro lado, a 400°C, se tuvo menor selectividad hacia coque, así como menor conversión, lo cual podría estar indicando una conversión más selectiva de los asfaltenos. Se ha reportado que la conversión de asfaltenos (InC7) es favorecida por la combinación de la descomposición térmica y catalítica durante el hidrocraqueo [86][54]. Entonces, una posible deposición tanto de asfaltenos como de sulfuro de molibdeno sobre la superficie de la arena, podría incrementar la actividad catalítica sobre los asfaltenos favoreciendo su descomposición.

La gravedad API, Figura A.6 (c), fue igual a 380°C, pero menor a 400 y 420°C debido a la inclusión de la arena. A pesar de que a 380°C se tuvo una mayor conversión con la arena (Figura A.1), el rendimiento de nafta fue más bajo, por lo cual la gravedad API fue similar. Esto considerando que la nafta es el producto líquido con mayor gravedad API. A 400 y 420°C, la menor gravedad API estuvo asociada con menores conversiones y menores rendimientos de nafta.

Figura A.6. Concentración de azufre (%p/p) (a), InC7 (%p/p) (b) y °API (c) del producto líquido en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo) y Mo con arena. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



A.5. Caracterización del coque recuperado de los ensayos catalíticos

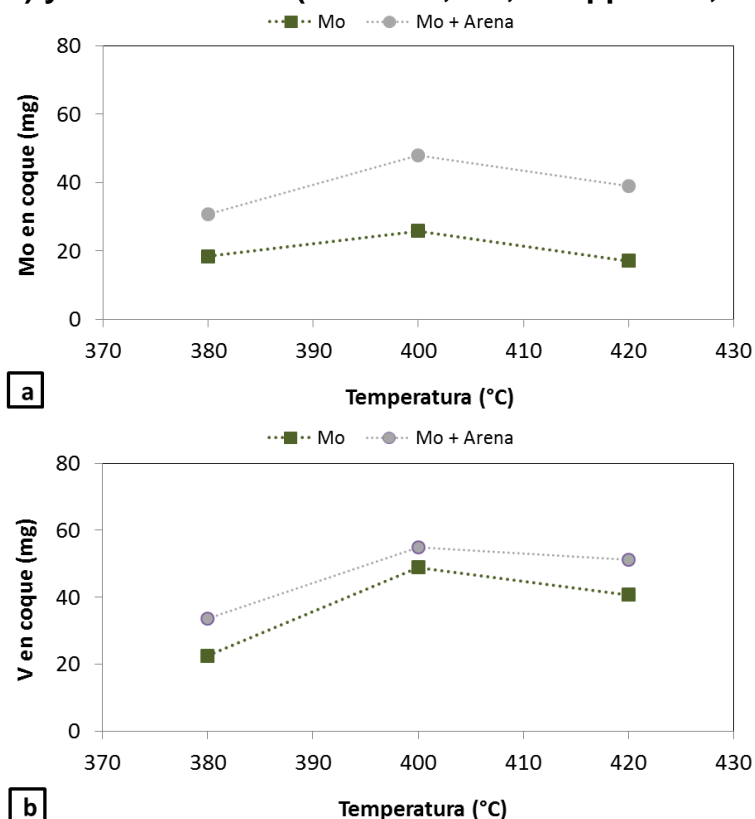
La Figura A.7 presenta los contenidos (mg) de molibdeno (a) y vanadio (b) en el coque recuperado de las pruebas catalíticas, empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena. El contenido de molibdeno fue más alto en todo el intervalo de temperatura cuando fue adicionada la arena, lo cual indica que la presencia de la arena favoreció una mayor deposición del catalizador sobre el coque recuperado. Esto concuerda con el uso de coque pre-adicionado en la carga, durante reacciones de hidrocraqueo de fondo de vacío, lo cual permite la remoción y acumulación tanto del metal del catalizador como de los metales presentes en la carga, en el coque adicionado [16]. La similitud entre la adición de la arena y el coque puede ser la presencia de una superficie durante las reacciones de hidrocraqueo, la cual favorece que el molibdeno permanezca en el coque recuperado. La mayor presencia de molibdeno en los sólidos recuperados de la reacción, indicaría un incremento de la concentración del catalizador sobre estos, por lo cual las reacciones de hidroconversión de la carga se estarían llevando a cabo principalmente sobre la superficie del sólido formado durante la reacción. Esto podría explicar las diferencias observadas en conversión y selectividad al emplear arena junto con el molibdeno disperso.

En la Figura A.7 (b) se observa que el contenido de vanadio en el coque recuperado fue ligeramente más alto en todo el intervalo de temperatura, cuando se usó arena junto con el catalizador disperso. Al igual que con el contenido de molibdeno, la arena favoreció la deposición del vanadio en el coque recuperado. Lo cual coincide con lo reportado en la literatura al usar coque pre-adicionado en la carga [16].

Para el caso del níquel, se encontraron valores muy altos de este metal en el coque recuperado, lo mismo ocurrió con el contenido de hierro (Anexo G). Lo

anterior fue considerado como una contaminación del coque recuperado, posiblemente proveniente del reactor, por lo cual los resultados de níquel no fueron analizados.

Figura A.7. Contenidos (mg) de molibdeno (a) y vanadio (b) en el coque recuperado, en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo) y Mo con arena. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



La Tabla A presenta la cuantificación elemental realizada por XPS a la superficie del coque recuperado de las reacciones empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena. De esta tabla, se puede mencionar que la superficie del coque recuperado estuvo compuesta principalmente de carbono, oxígeno y azufre, los cuales representan más del 99 %p/p de las muestras obtenidas con molibdeno disperso y por encima del 95% para las muestras obtenidas con arena. Para estas últimas muestras, el porcentaje fue más bajo

debido a la presencia de silicio y aluminio probablemente aportados por la arena. Para el caso del hierro, se encontraron altas concentraciones en la superficie del coque recuperado, por lo cual, de manera semejante a lo encontrado en el análisis ICP-OES, las concentraciones de hierro y níquel no fueron analizadas. Cantidades variables de contaminantes como cloro y flúor también fueron halladas durante los análisis XPS de las muestras.

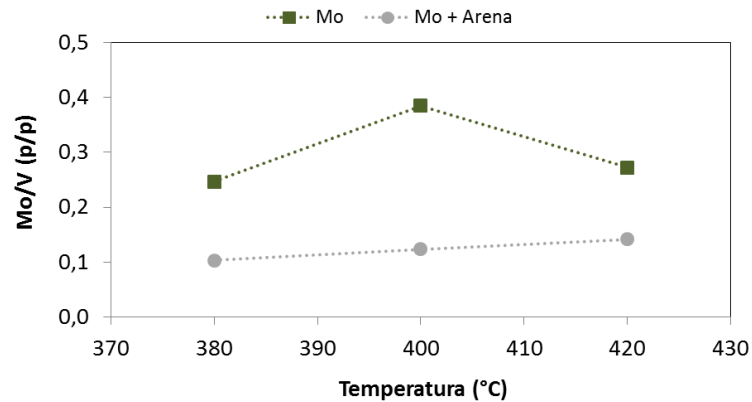
Tabla A. Cuantificación elemental por XPS del coque recuperado de las reacciones de molibdeno disperso (Mo) y Mo con arena.

Concentraciones (%p/p)	Mo-380°C	Mo-400°C	Mo-420°C	Arena-380°C	Arena-400°C	Arena-420°C
C	84,7	82,9	81,4	69,6	80,8	92,8
O	13,9	15,6	16,9	24,0	15,1	5,3
S	1,0	1,0	0,9	1,5	1,4	0,6
Mo	0,044	0,028	0,080	0,018	0,018	0,005
V	0,180	0,074	0,293	0,173	0,148	0,037
Ni	0,020	0,038	0,065	0,080	0,048	0,013
Fe	0,060	0,154	0,322	0,249	0,137	0,031
Si	---	---	---	3,3	1,6	0,29
Al	---	---	---	0,71	0,48	0,12
Cl	0,07	0,2	---	0,37	0,24	0,11
F	---	---	---	---	---	0,73
C/O (p/p)(Superficie)	6,1	5,3	4,8	2,9	5,4	17,6
Mo/V (p/p)(Superficie)	0,25	0,38	0,27	0,10	0,12	0,14
Mo/V (p/p) (Másica)	0,82	0,53	0,42	0,92	0,87	0,76

La relación Mo/V obtenida en la superficie del coque recuperado fue menor que la misma relación másica para todas las muestras de la Tabla A. Esta diferencia indicaría una menor deposición del molibdeno sobre la superficie del coque recuperado. Esta relación fue más pequeña para las muestras de arena, lo cual podría indicar que la presencia de un sólido favorece una menor deposición del molibdeno sobre la superficie del coque recuperado. Lo anterior se puede apreciar en la Figura A.8, que presenta la relación Mo/V en la superficie del coque recuperado cuando se usó molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena. La relación Mo/V fue más alta para las muestras de molibdeno disperso en todo el

intervalo de temperatura. Esta tendencia fue inversa a la representada en la Figura A.7 (a), mostrando que si bien la presencia de la arena favoreció el incremento de molibdeno en el coque recuperado, al mismo tiempo, al parecer redujo la concentración en la superficie del mismo. Lo anterior puede tener implicaciones en el desempeño de la reacción, considerando que la fase activa corresponde a sulfuro de molibdeno, variaciones de su contenido másico, como en la superficie del coque recuperado tendría al igual variaciones en las reacciones de hidrocrqueo. Esto podría explicar las diferencias encontradas durante la evaluación catalítica del molibdeno disperso y el molibdeno disperso con arena.

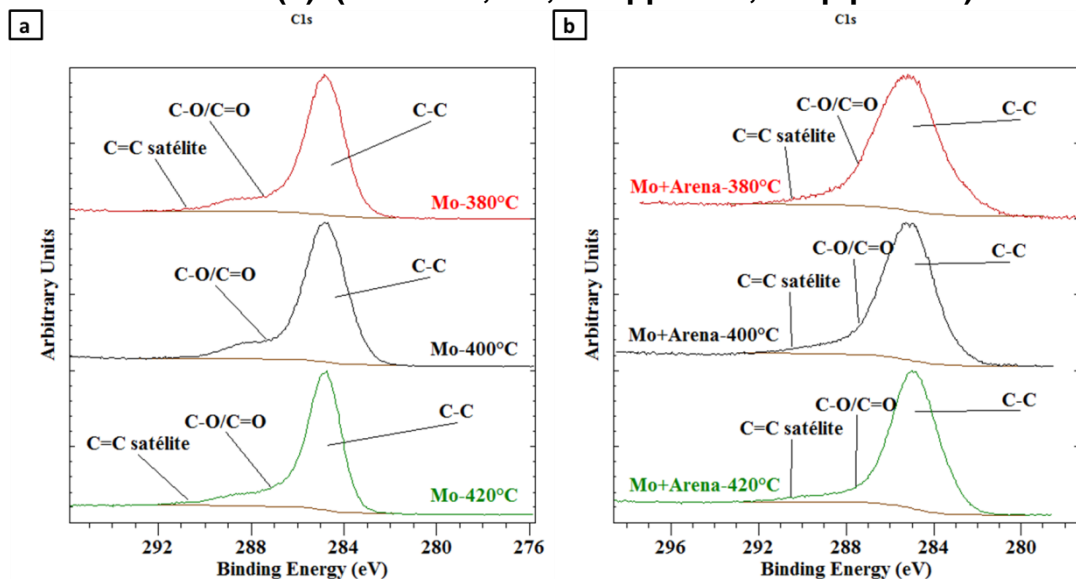
Figura A.8. Relación Mo/V en la superficie del coque recuperado en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso (Mo) y Mo con arena. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



La relación C/O mostrada en la Tabla A muestra que hubo ligeras diferencias en el coque recuperado usando molibdeno disperso. Por otro lado, para las muestras obtenidas usando arena, se observó que a mayor temperatura el contenido de carbono fue mayor y el de oxígeno menor, mostrando que la presencia de la arena tuvo influencia sobre las propiedades del coque. Especialmente, a alta temperatura la relación C/O fue bastante alta, indicando que el coque obtenido tiene una alta concentración de carbono.

La Figura A.9 presenta espectros C 1s obtenidos para el coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso y molibdeno disperso con arena. De la Figura A.9 (a) se puede mencionar que a 400°C no se observó el satélite alrededor de la energía de enlace de 291 eV, característica de electrones deslocalizados π - π^* (C=C) que indican la presencia de anillos aromáticos [66]. Es posible que un mayor consumo de hidrógeno a esta temperatura (Figura A.2 (a)) haya suprimido en cierta medida la formación de coque aromático. Por otro lado, a 420°C se observó con mayor claridad la cola del pico asimétrico del carbón, indicando la presencia de un coque más grafítico [42, 66].

Figura A.9. Espectros XPS de la región C 1s del coque producto en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo) (a) y Mo con arena (b). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



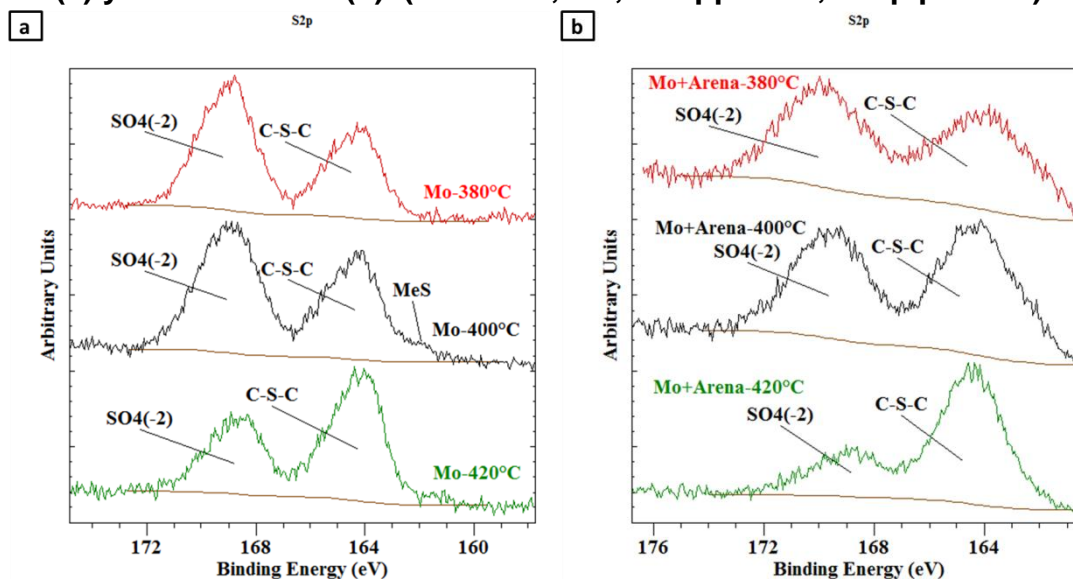
Con la inclusión de la arena, Figura A.9 (b), se observó una disminución del área concerniente a los enlaces carbono-oxígeno (C-O/C=O) [42, 64–66] en función de la temperatura de reacción, mostrando que a 380°C se obtuvo un coque más amorfo, con más defectos que corresponden a grupos funcionales oxigenados [29,

67, 68], mientras que a 420°C se obtuvo una estructura más ordenada y poliaromática con presencia de coque grafitico [29, 66].

La Figura A.10 presenta espectros XPS de la región S 2p en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (a) y molibdeno disperso con arena (b). En general, a medida que la temperatura de reacción subió, el contenido de azufre concerniente a la especie C-S-C, con energía de enlace alrededor de 164,1 eV (S 2p_{3/2}) [42][69] y relacionada con anillos de tiofeno, fue más alta. Lo anterior sugiere que a 420°C, la formación de un coque más aromático (Figura A.9), incluye la condensación de anillos de tiofeno dentro de la estructura del coque. Se observó la presencia de una especie de sulfuro metálico con energía de enlace de 161,5 eV [42][87], el cual fue relacionado con sulfuro de molibdeno (Anexo F), componente activo del catalizador disperso. Sin embargo, solo se observó en la superficie del coque producto cuando se usó molibdeno disperso a 400°C, en el resto de las muestras el molibdeno se determinó como óxido, Anexo F. Lo anterior indica que los sulfuros que se pueden formar durante la reacción son oxidados en las muestras del coque recuperado, una vez estos son expuestos al ambiente.

Finalmente, en el Anexo F se presentan los espectros para el molibdeno y el vanadio indicando que estos podrían estar como MoO₃ y V₂O₅, respectivamente. Solo una pequeña cantidad de molibdeno se relacionó con sulfuro de molibdeno, como se mencionó anteriormente.

Figura A.10. Espectros XPS de la región S 2p del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo) (a) y Mo con arena (b). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).



Como conclusión general de esta sección se puede mencionar que se encontraron algunas variaciones en conversión y selectividad, debido a la inclusión de la arena. Estas variaciones tendrían como posible causa la mayor deposición de molibdeno en el coque recuperado de las reacciones. Lo anterior considerando que la fase activa del catalizador es el sulfuro de molibdeno, y una segregación de este, entre la fase líquida y el coque recuperado, podría tener consecuencias en cuanto al desempeño global de la reacción. En general estas variaciones pueden ser agrupadas en función del efecto de la temperatura; primero cuando la temperatura no tuvo efecto, como con la selectividad hacia destilados, al parecer esta fracción no fue afectada por el uso de la arena; segundo cuando se tuvo un efecto constante con la variación de la temperatura, como el ligero incremento en la selectividad hacia gases y la disminución en la selectividad hacia nafta, lo cual se atribuyó a la reducción de actividad del catalizador disperso en el líquido de reacción, posiblemente por la mayor deposición de este sobre el coque recuperado [13, 19, 43]; y por último, cuando la temperatura influyó modificando el desempeño de la reacción, como con la conversión, y selectividades hacia VGO y

coque, lo cual se relacionó con una mayor actividad del catalizador disperso sobre el coque formado durante la reacción, posiblemente por la mayor deposición del catalizador sobre este [15, 17, 31, 44], y cuyos resultados estuvieron influenciados, en mayor o menor medida, por las reacciones catalíticas o térmicas que dependen de la temperatura [54].

Anexo B. Evaluación preliminar de zeolitas como co-catalizadores a 420°C para el hidrocrqueo en fase dispersa del fondo de un crudo pesado colombiano.

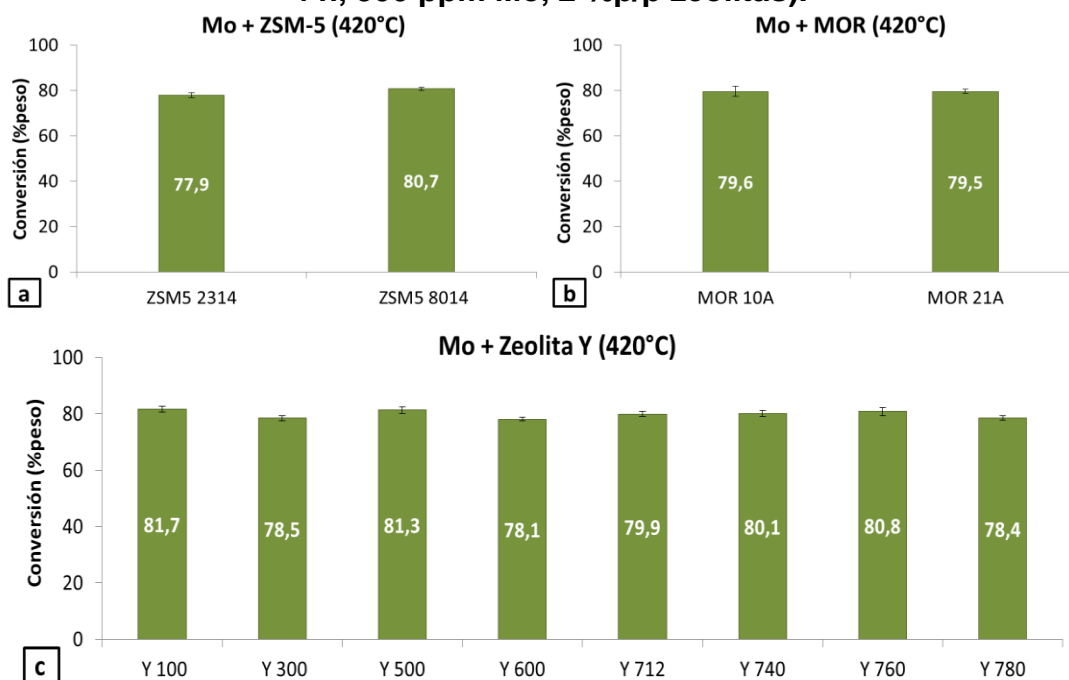
De manera preliminar se realizó la evaluación a 420°C de tres diferentes tipos de zeolitas: zeolitas ZSM5, mordenitas (MOR) y Faujasitas Y (Y). Estas tienen como diferencias principales el tipo de estructura y el tamaño de poro. Para las zeolitas ZSM5 y mordenitas 2 referencias comerciales de cada una fueron evaluadas, mientras que 8 referencias fueron evaluadas para las faujasitas Y. Dentro de las zeolitas evaluadas se tuvieron diferencias en cuanto a la relación Si/Al y al tipo de catión (Na, NH₄, H) presente en la estructura, las cuales derivan en diferencias en la acidez para cada una de ellas, aparte de las diferencias mencionadas anteriormente de estructura y tamaño de poro.

La Figura B.1 presenta los resultados de conversión del fondo de vacío obtenidas con: ZSM5 (a), mordenitas (b) y Faujasitas Y (c) a 420°C. Para las zeolitas ZSM5 se encontró que la referencia ZSM5-8014 fue la que presentó mayor conversión. Para las mordenitas, ambas referencias (MOR 10A y MOR 21A) presentaron la misma conversión y para las faujasitas Y la referencia Y 100 presentó la más alta conversión. Aunque la conversión es un indicativo del efecto de las zeolitas sobre el fondo de vacío, una mayor conversión puede estar asociada a mayores rendimientos de subproductos como gases y coque, por lo cual se analizaron los resultados de los rendimientos de productos.

La Figura B.2 presenta los rendimientos de coque, gases y líquidos, así como el consumo de hidrógeno a 420°C empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), mordenitas (b) y faujasitas Y (c). Para las zeolitas ZSM5, se observó que la referencia ZSM5 8014 presentó mayores rendimientos de gases y coque asociado a un menor rendimiento líquido que la referencia ZSM5 2314, esto también estuvo relacionado con un menor consumo de hidrógeno. En

consecuencia, la mayor conversión vista en la Figura B.1 (a) para la zeolita ZSM5 8014, estuvo orientada al incremento de subproductos. Para las mordenitas los rendimientos de gases y coque fueron muy similares entre las dos referencias (MOR 10A y MOR 21A) y coinciden con valores iguales de conversión en la Figura B.1 (b). Sin embargo, se observó un mayor consumo de hidrógeno para la MOR 21A. En el caso de las faujasitas Y el mayor rendimiento de líquidos se obtuvo con la referencia Y 780, por lo tanto esta zeolita presentó menores rendimientos de coque y gases que las demás referencias. Se puede concluir que los mayores valores de conversión del fondo de vacío empleando molibdeno disperso con zeolitas a 420°C, estuvieron asociados a un incremento en los rendimientos de gases y coque.

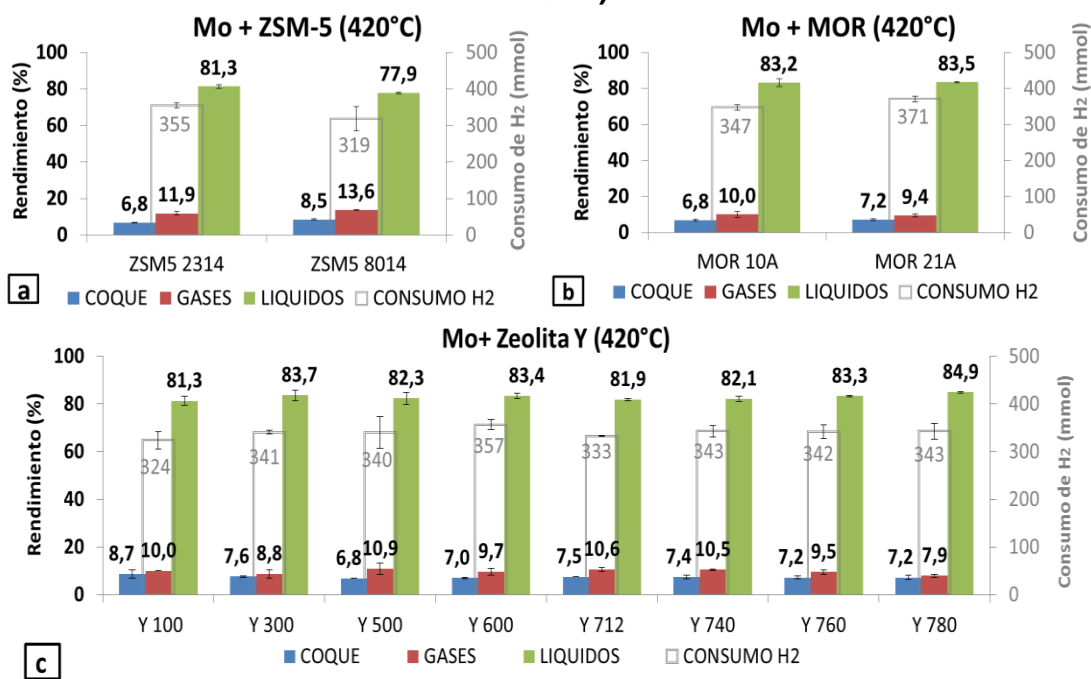
Figura B.1. Conversión del fondo de vacío a 420°C empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), Mordenitas (b) y Faujasitas Y (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolitas).



La Figura B.3 presenta la selectividad hacia coque, VGO, destilados, nafta y gases a 420°C empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), mordenitas (b) y

faujasitas Y (c). Para las zeolitas ZSM5 se observó que la mayor selectividad hacia nafta la tuvo la referencia ZSM5 2314, lo cual estaría asociado a una mayor actividad por la acidez de la zeolita, también se obtuvo menor selectividad hacia gases. Para las mordenitas, la mayor selectividad hacia nafta fue mostrada por la referencia MOR 10A, sin embargo, también obtuvo una mayor selectividad hacia gases, mientras, que la referencia MOR 21A tuvo mayor selectividad hacia VGO con menor selectividad hacia gases. Para las faujasitas Y, se encontró que la selectividad hacia nafta más alta fue para la referencia Y 300 seguida de la Y 780, pero esta última tuvo una menor selectividad hacia gases y coque.

Figura B.2. Rendimientos de coque, gases, líquidos y consumo de hidrógeno a 420°C empleando molibdeno disperso y zeolitas: ZSM5 (a), Mordenitas (b) y Faujasitas Y (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolitas).



Como se ha descrito anteriormente en los resultados, se pueden tener diferentes variaciones en cuanto a rendimientos y selectividades por las zeolitas, por lo cual se usó como criterio de selección la selectividad a productos líquidos, la cual

corresponde a la suma de las selectividades de las fracciones de VGO, destilados y nafta. De esta forma se escogieron las referencias de cada tipo de zeolita (ZSM5, mordenita y faujasita Y) con la menor selectividad a subproductos. En la Figura B.4 se presentan los resultados de selectividad hacia productos líquidos a 420°C empleando molibdeno disperso y zeolitas: ZSM5 (a), mordenitas (b) y faujasita Y (c). De las zeolitas ZSM5 se observó que el valor más alto correspondió a la referencia ZSM5 2314, de las mordenitas se eligió la referencia MOR 21A y de las faujasitas Y la referencia Y 780, las cuales se evaluaron en reacción a 380°C y 400°C.

Figura B.3. Selectividad hacia coque, VGO (a), destilados (b) y nafta (c) a 420°C empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), Mordenitas (b) y Faujasitas Y (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolitas).

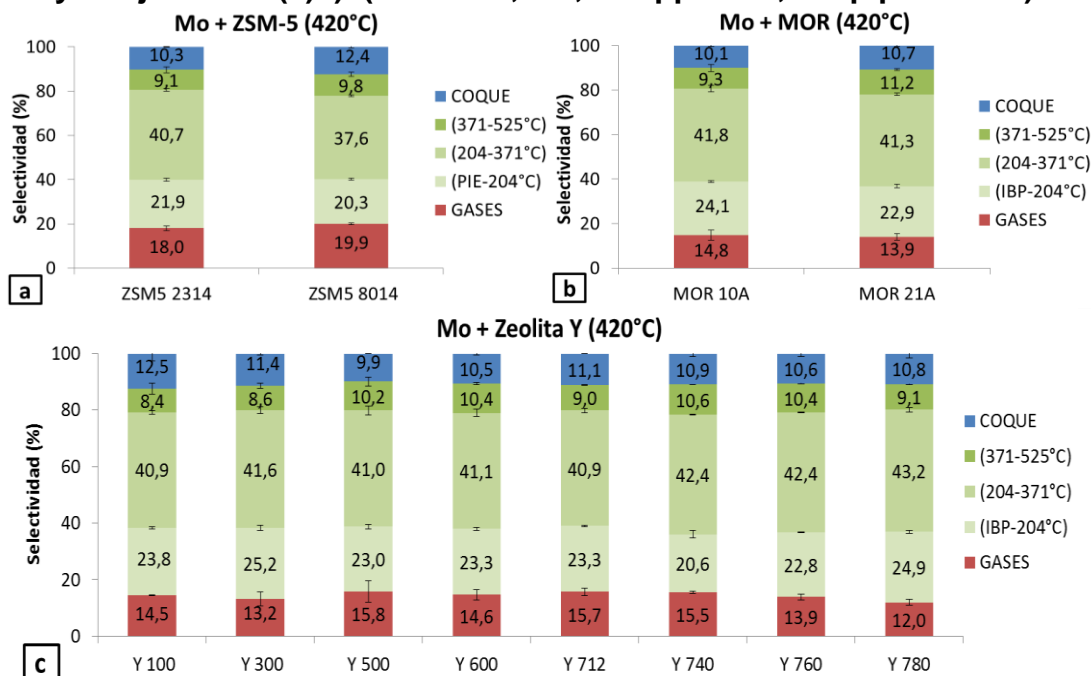
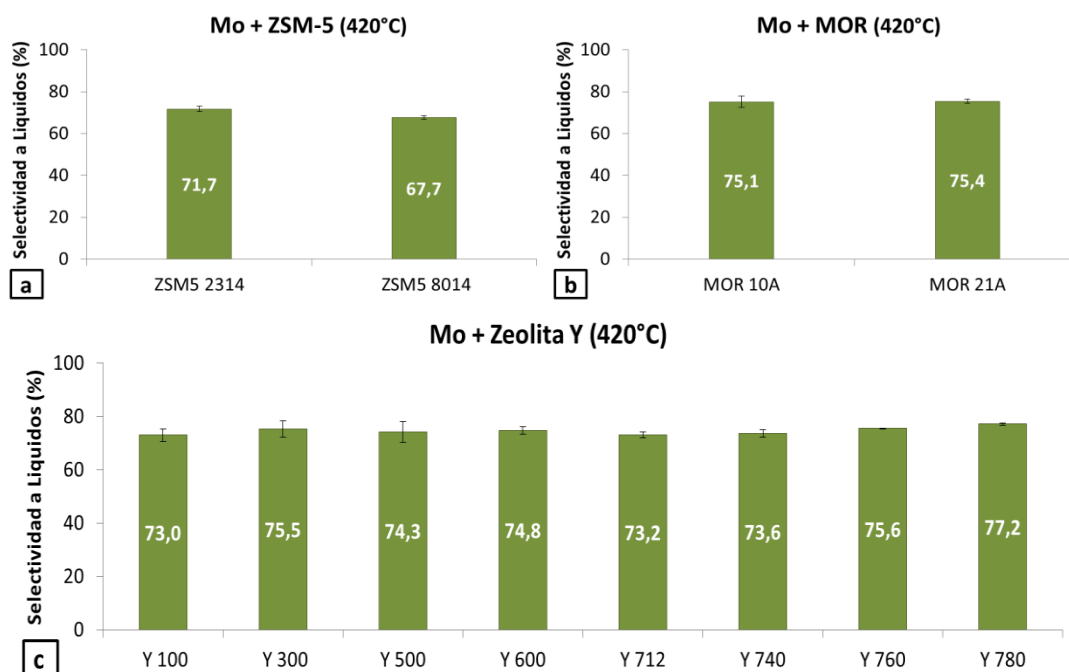


Figura B.4. Selectividad hacia productos líquidos a 420°C empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), Mordenitas (b) y Faujasitas Y (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolitas).



Anexo C. Rendimientos de productos líquidos empleando molibdeno disperso con zeolitas y molibdeno disperso con amberlitas.

La Figura C.1 presenta los rendimientos de productos líquidos: VGO, destilados y nafta, en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con zeolitas. El comportamiento en cuanto a la distribución de productos líquidos fue similar para las tres zeolitas. El rendimiento de VGO mostró un máximo a 400°C, tal como se vio para las reacciones con molibdeno disperso (Anexo A), seguido de una reducción a 420°C mostrando una mayor reactividad de esta fracción a alta temperatura. Se observó un leve incremento en el rendimiento de nafta a 420°C: ZSM5 (14.4, %p/p) > MOR (15.4%p/p) > Y (16.5%p/p) el cual siguió el mismo orden del tamaño de poro, así como el orden inverso en acidez total, Tabla **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Lo anterior indicaría la influencia tanto del tamaño de poro como de la acidez de las zeolitas sobre el rendimiento de la fracción de nafta a esta temperatura. Los rendimientos de productos líquidos, equivalente a la suma de los rendimientos de VGO, destilados y nafta, empleando zeolitas fueron: 39.4, 59.1 y 65.1 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente.

La Figura C.2 presenta los rendimientos de VGO, destilados y nafta en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con amberlitas. La distribución de productos líquidos fue similar para las tres amberlitas. Se obtuvo un rendimiento máximo de gasóleo a 400°C, tal como se observó para las reacciones con molibdeno disperso (Anexo A) y con molibdeno disperso con zeolitas (Figura C.1). Además, hubo una reducción del rendimiento de VGO a 420°C, lo cual se encontró para todas las reacciones (molibdeno disperso, arena y zeolitas). Se resalta los mayores rendimientos de nafta con las amberlitas en todo el intervalo de temperatura, en comparación con la arena (Anexo A), lo cual fue atribuido al carácter ácido de las amberlitas. Lo anterior, considerando que los sitios ácidos presentes en las amberlitas están relacionados con el ácido sulfónico

funcionalizado sobre su estructura [28], los cuales pueden catalizar las reacciones de craqueo mediante la formación de carbocationes [21]. Los rendimientos a productos líquidos empleando amberlitas fueron: 43.9, 59.5 y 66,5 %p/p a 380, 400 y 420°C, respectivamente.

Figura C.1. Rendimientos de VGO, destilados y nafta, en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con zeolitas: ZSM5 (a), MOR (b) y Y (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolitas).

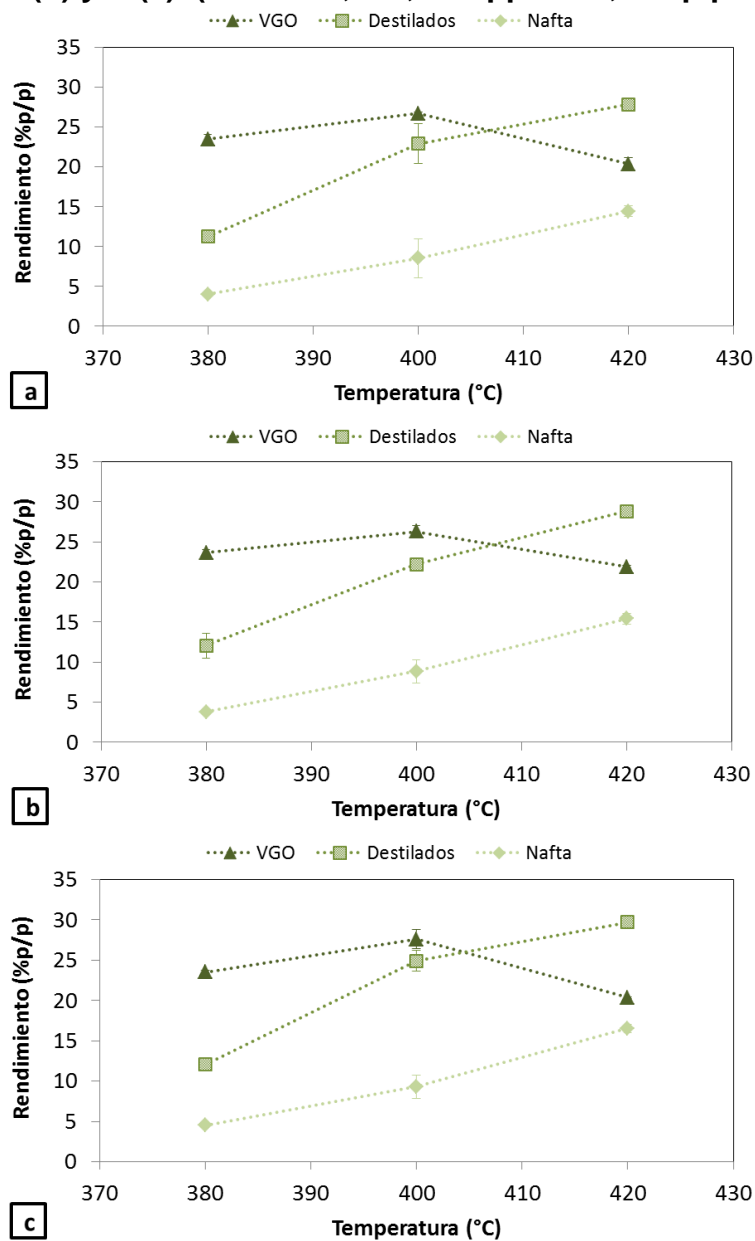
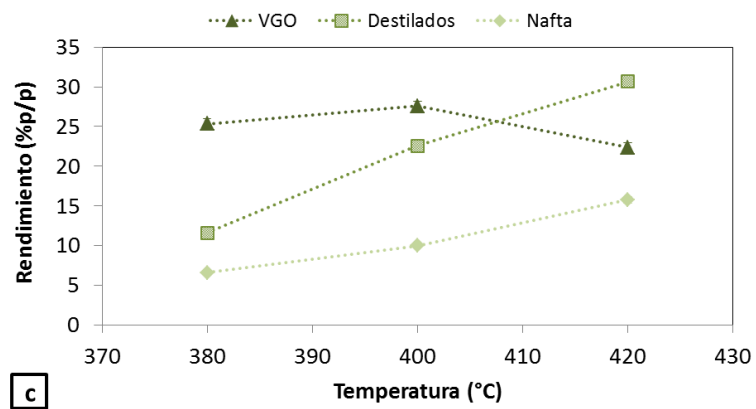
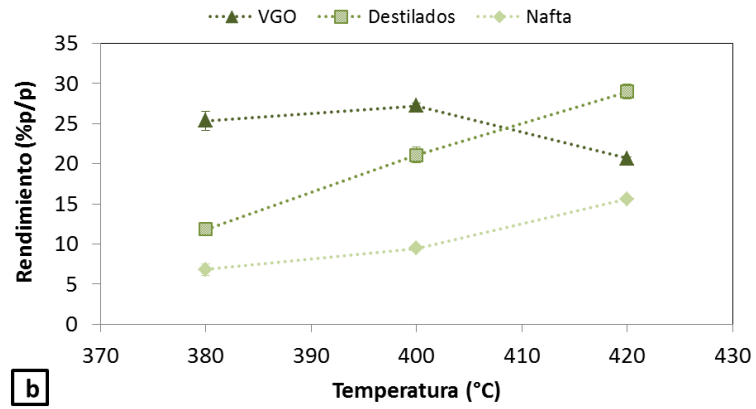
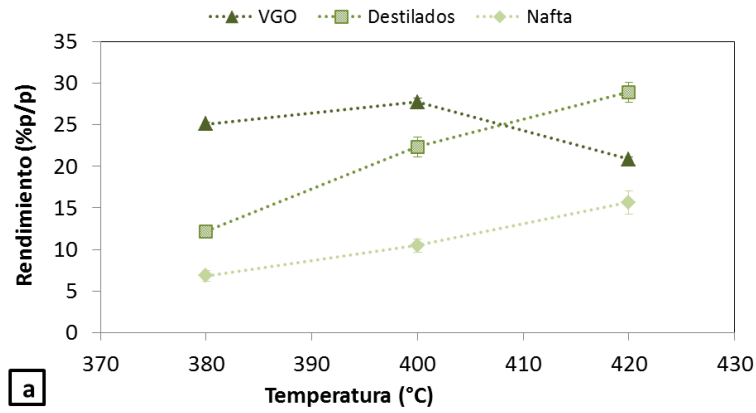


Figura C.2. Rendimientos de VGO, destilados y nafta en función de la temperatura de reacción, empleando molibdeno disperso con amberlitas: AMB15 (a), AMB35 (b) y AMB36 (c). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p amberlitas).



Anexo D. Caracterización de las zeolitas por isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

Figura D.1. Isotherma (a), volumen y diámetro promedio de microporo por NLDFT (b), volumen y diámetro promedio de poro, área externa (c) para la zeolita ZSM5 2314.

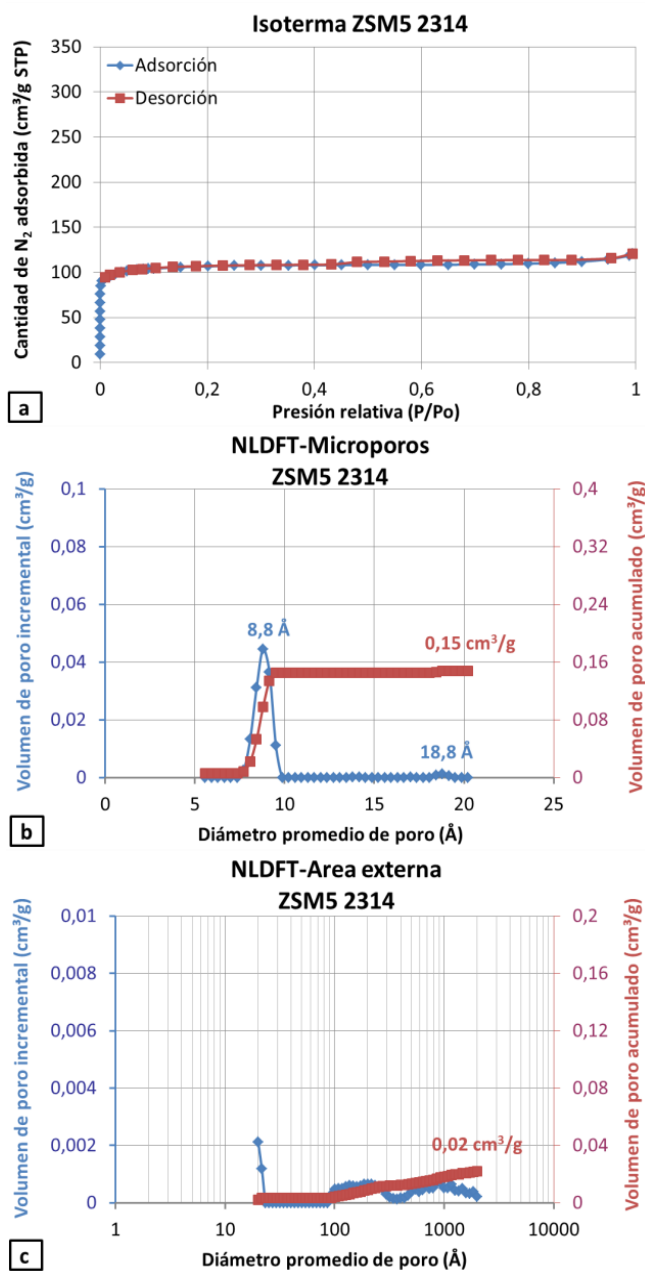


Figura D.2. Isoterma (a), volumen y diámetro promedio de microporo por NLDFT (b), volumen y diámetro promedio de poro, área externa (c) para la zeolita MOR 21A.

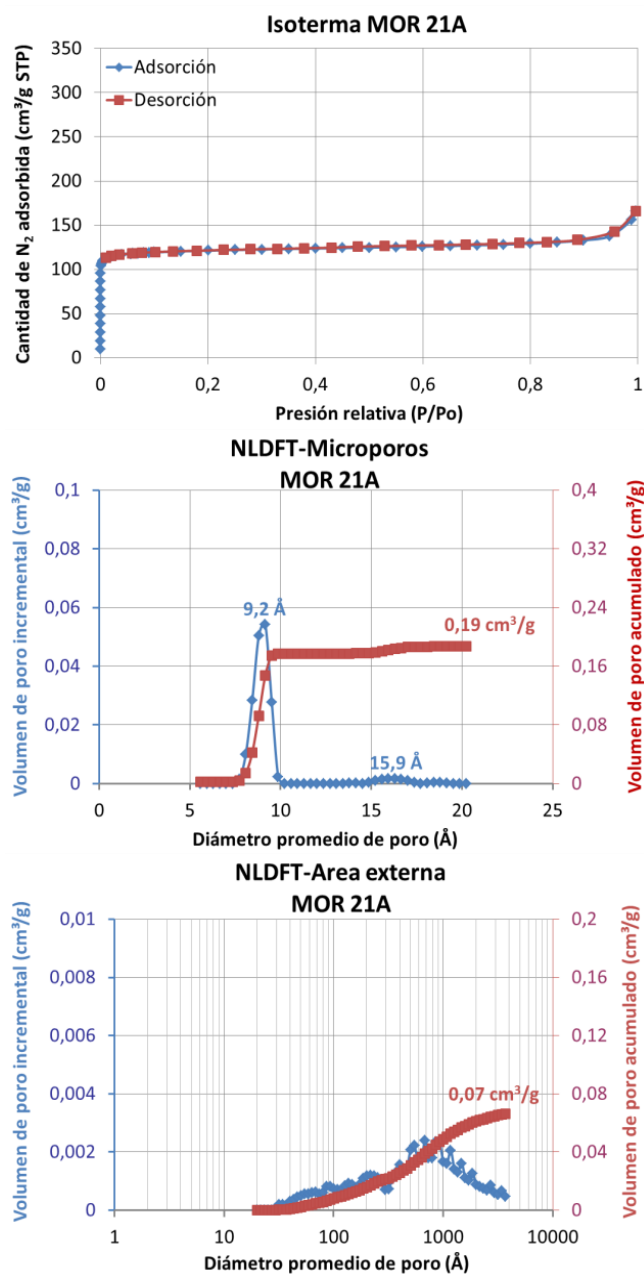
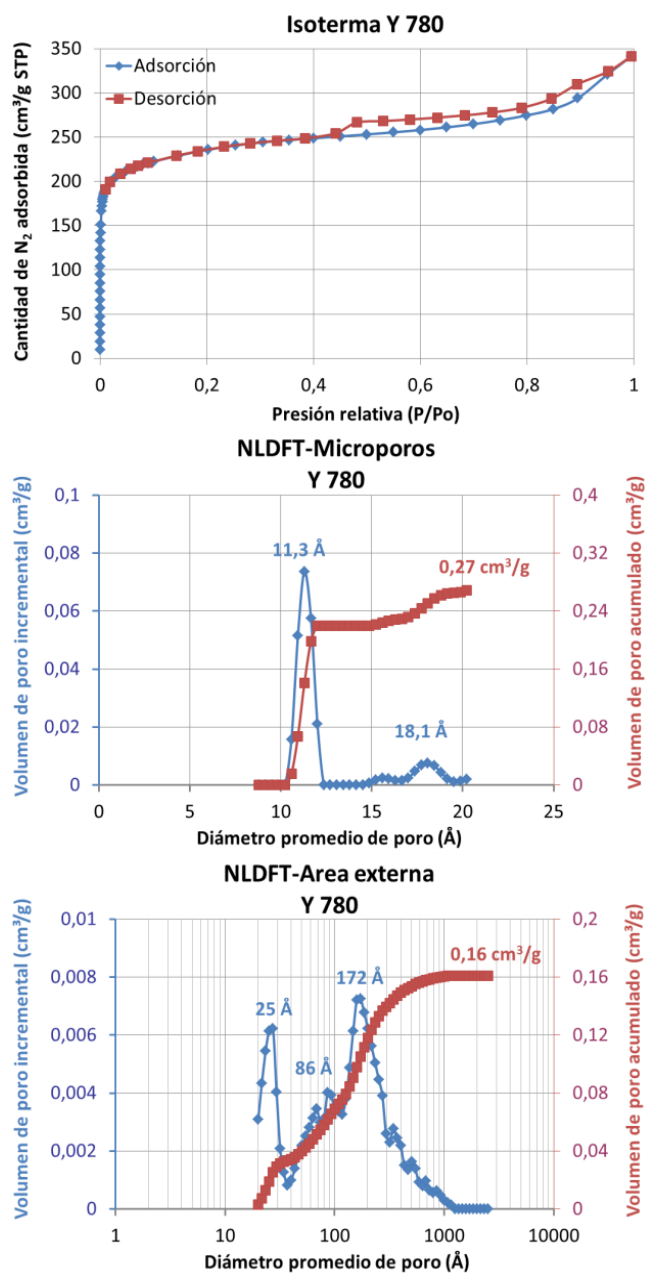


Figura D.3. Isoterma (a), volumen y diámetro promedio de microporo por NLDFT (b), volumen y diámetro promedio de poro, área externa (c) para la zeolita Y 780.



Anexo E. Caracterización de las amberlitas por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

Figura E.1. Isotherma (a), volumen y diámetro promedio de poro por BJH (b) para la amberlita AMB15.

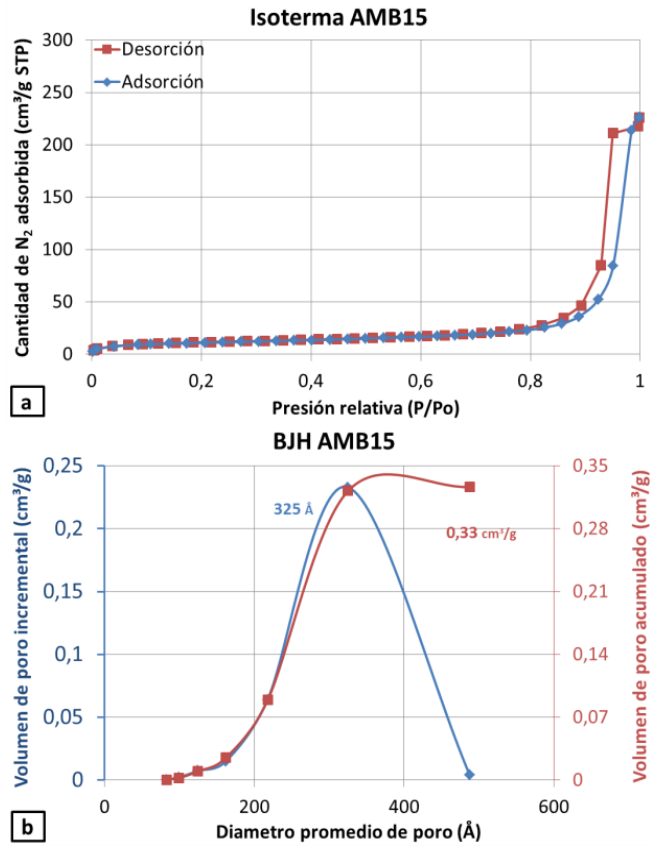


Figura E.2. Isoterma (a), volumen y diámetro promedio de poro por BJH (b) para la amberlita AMB35.

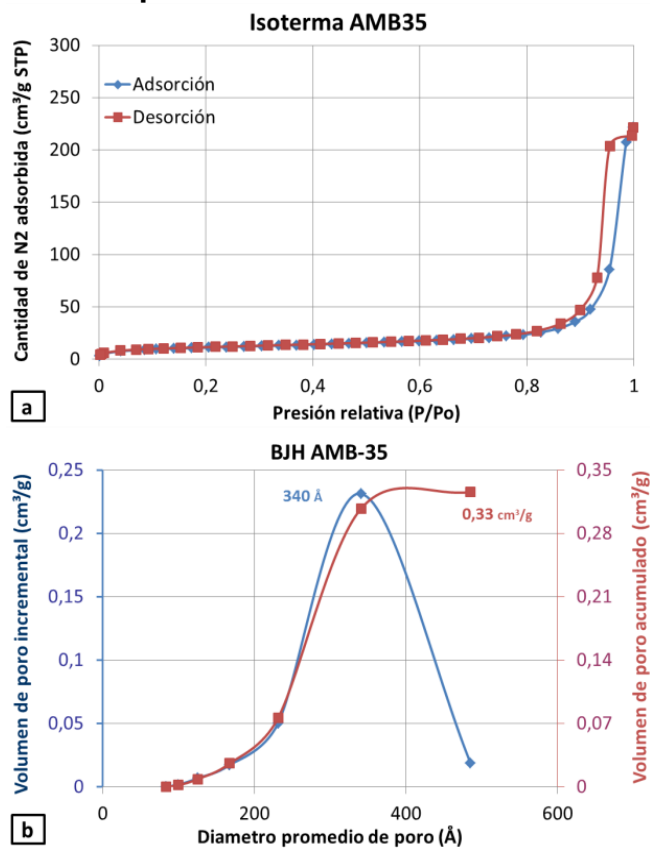
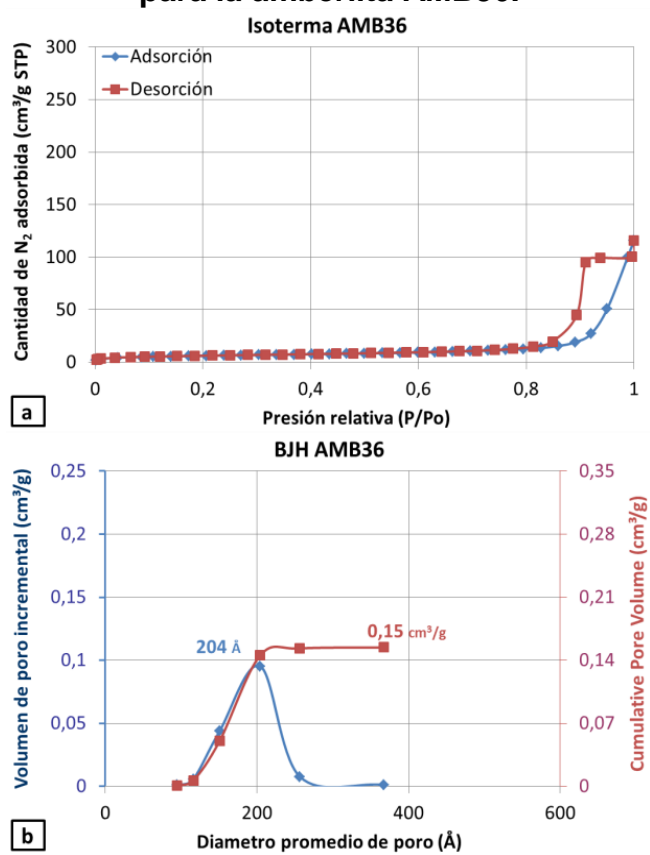


Figura E.3. Isoterma (a), volumen y diámetro promedio de poro por BJH (b) para la amberlita AMB36.



Anexo F. Espectros XPS del coque recuperado de las reacciones.

Figura F.1. Espectros XPS de la región O 1s +V 2p del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo) (a) y Mo con arena (b). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).

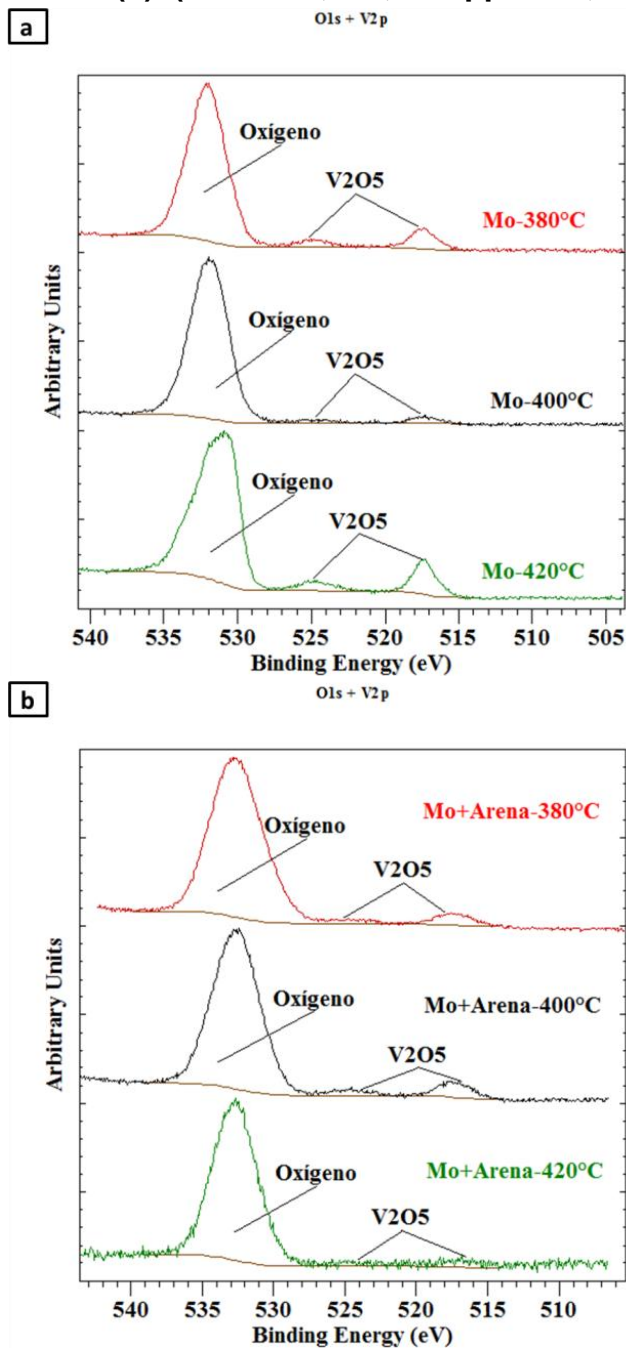


Figura F.2. Espectros XPS de la región Mo 3d + S 2s del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso (Mo) (a) y Mo con arena (b). (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p arena).

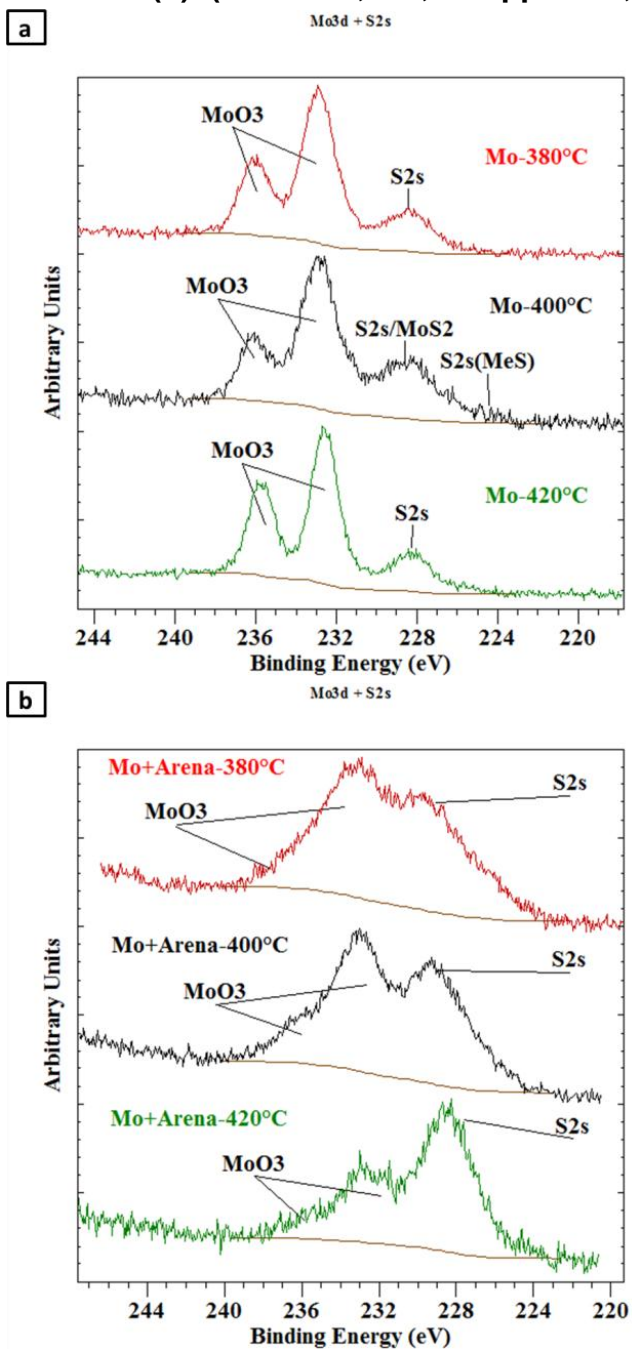


Figura F.3. Espectros XPS de la regiones O1s +V2p (a) y Mo3d + S2s (b) del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolita Y).

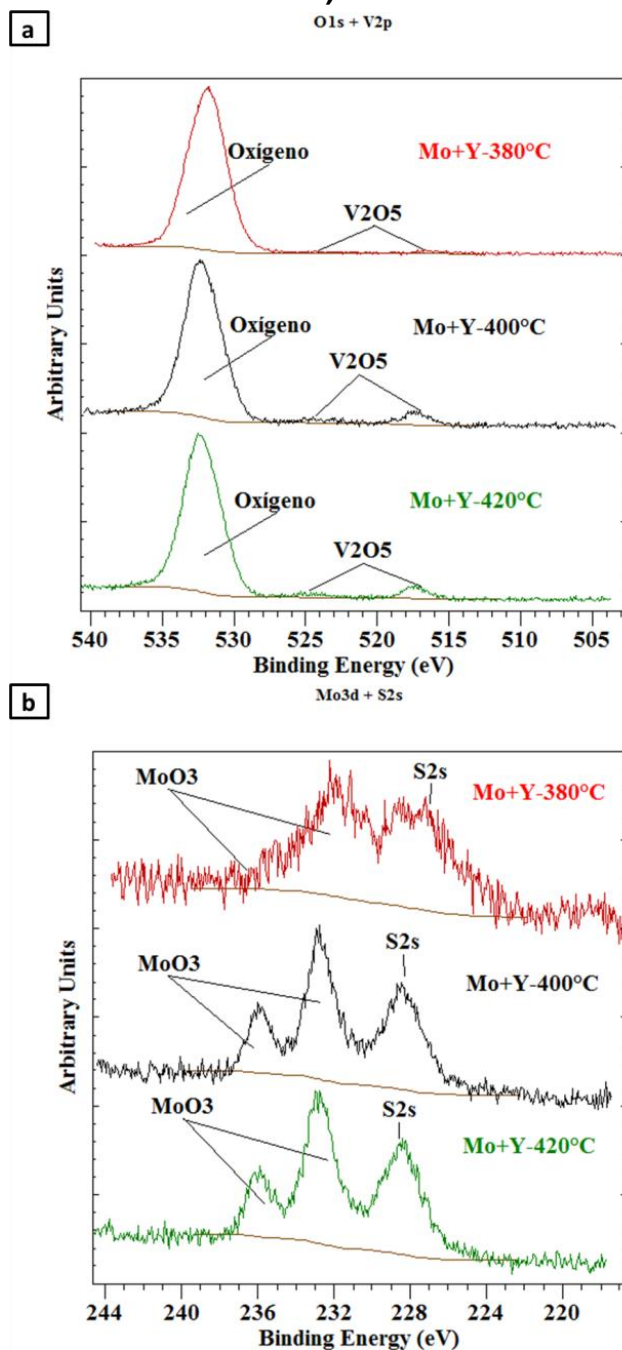


Figura F.4. Espectros XPS de la regiones O1s +V2p (a) y Mo3d + S2s (b) del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con amberlita AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p amberlita AMB15).

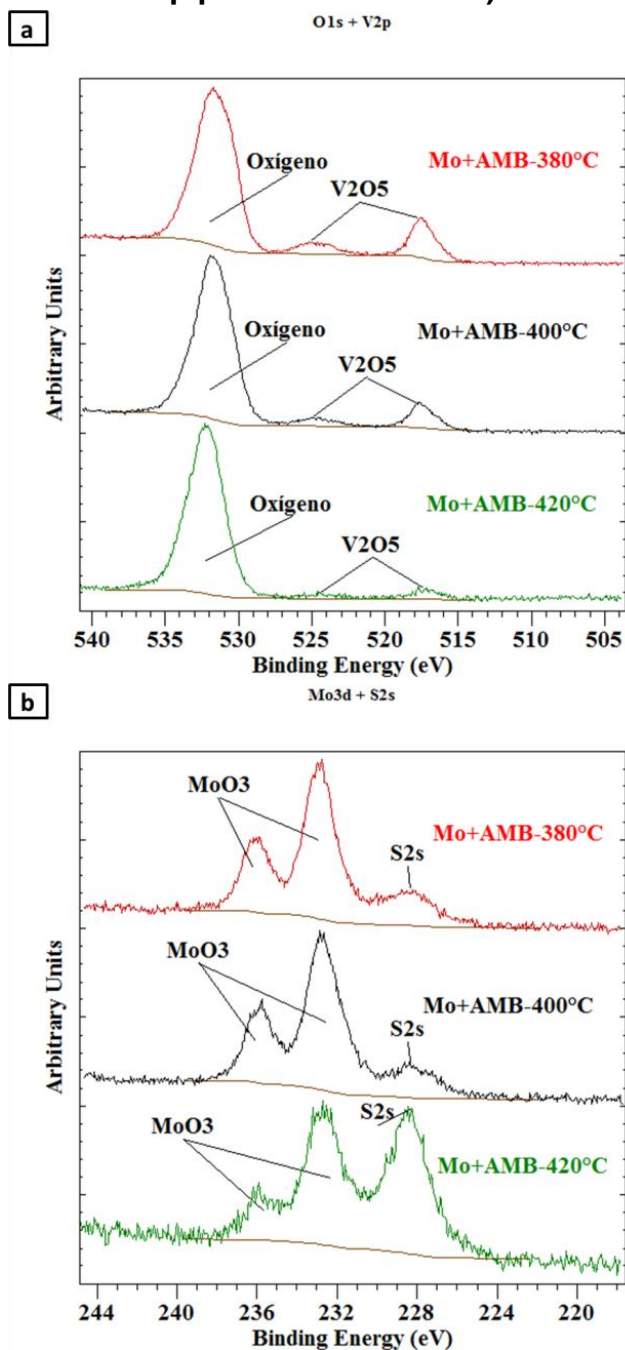


Figura F.5. Espectros XPS de la regiones F 2p (a) y Ni 2p (b) del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo).

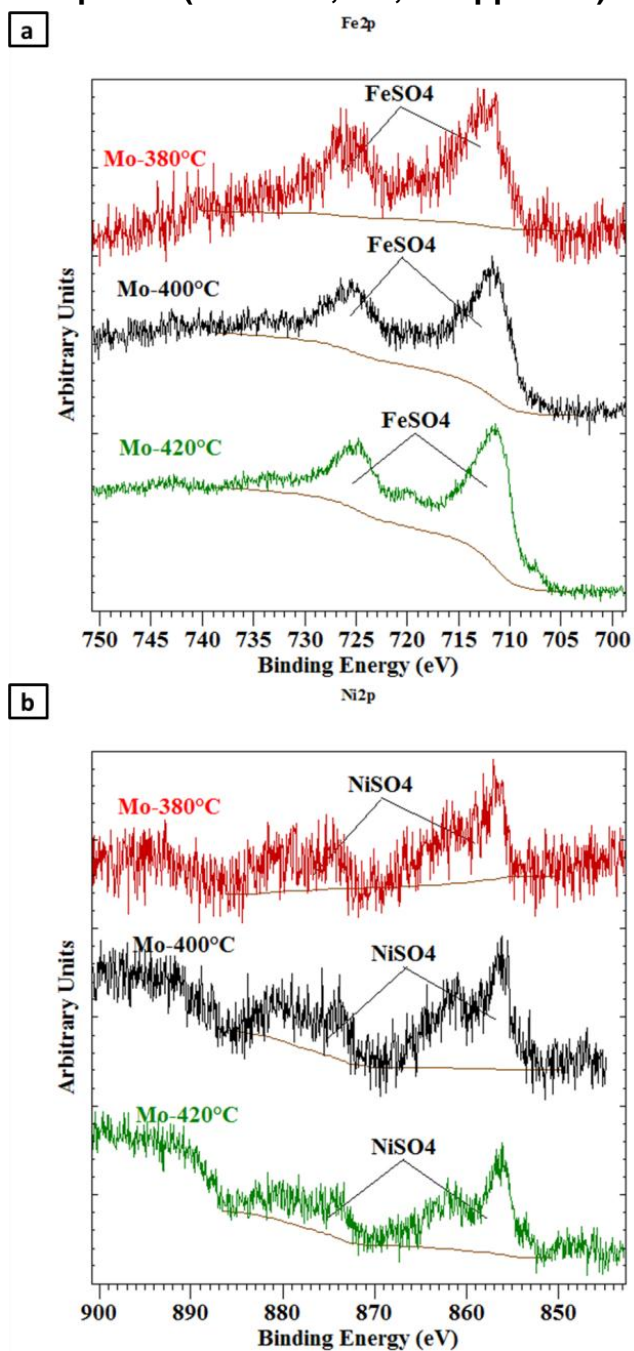


Figura F.6. Espectros XPS de la regiones F 2p (a) y Ni 2p (b) del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con arena. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2.5 %p/p arena).

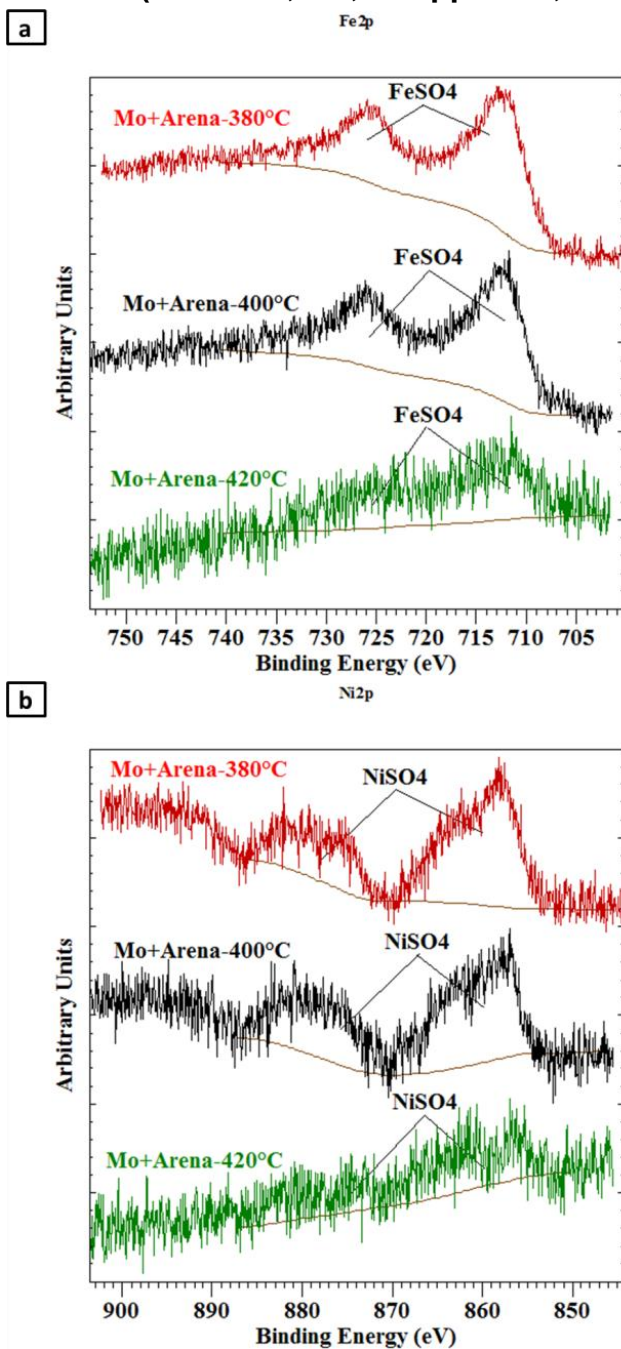


Figura F.7. Espectros XPS de la regiones F 2p (a) y Ni 2p (b) del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con zeolita Y. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2 %p/p zeolita Y).

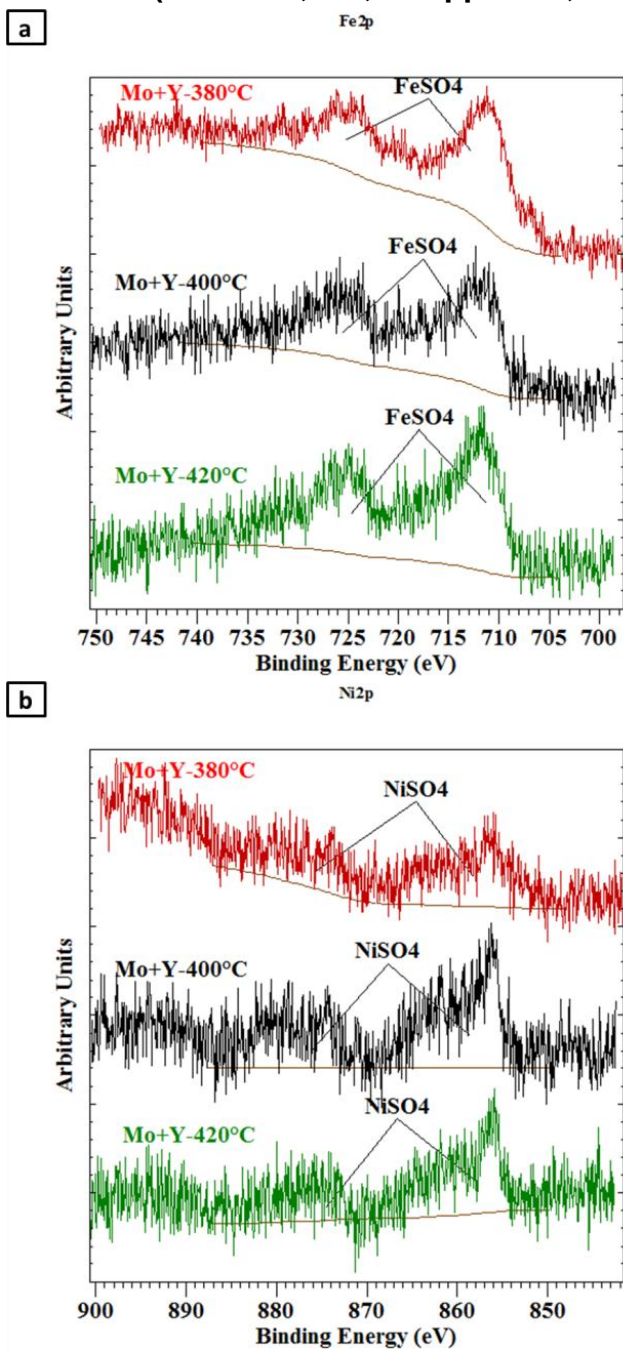
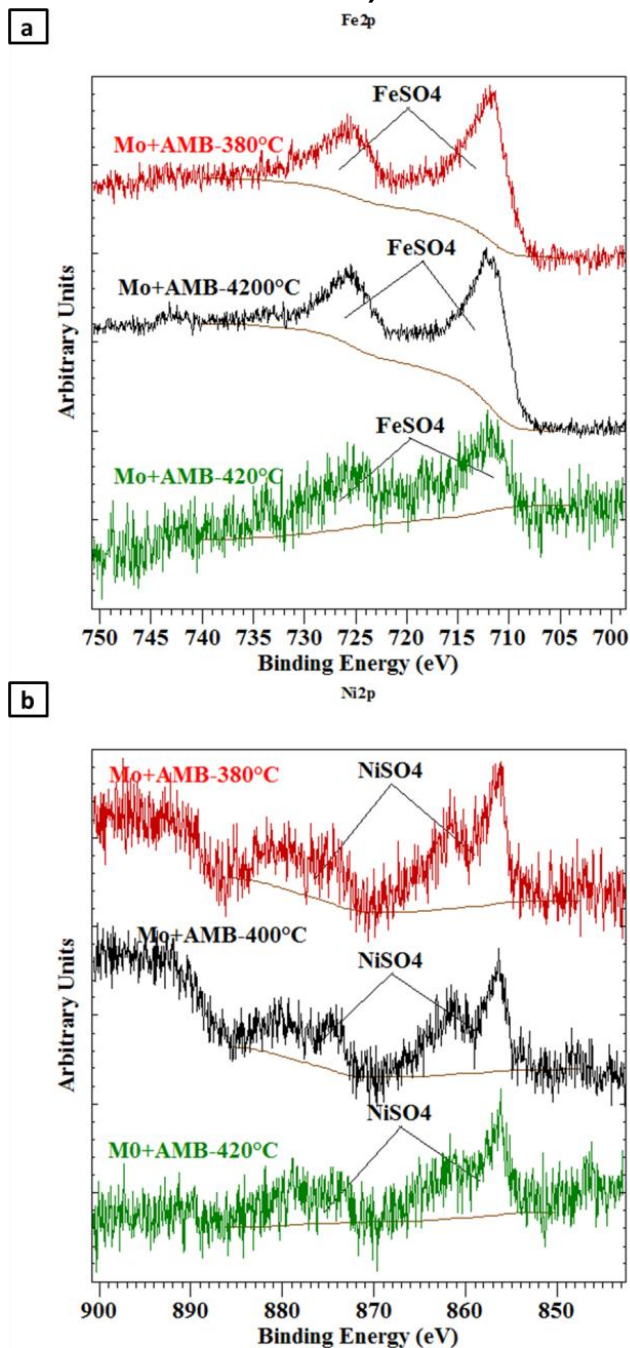


Figura F.8. Espectros XPS de la regiones F 2p (a) y Ni 2p (b) del coque recuperado en función de la temperatura de reacción empleando molibdeno disperso con amberlita AMB15. (13.8 MPa, 4 h, 500 ppm Mo, 2.5 %p/p AMB15).



Anexo G. Cuantificación de Fe, Ni y Mo por ICP-OES del coque recuperado de las reacciones.

La Tabla G presenta la cuantificación realizada por ICP-OES del Fe, Ni y Mo en el coque recuperado de los ensayos catalíticos. Las concentraciones de Fe y Ni se calcularon con base en las cantidades de estos metales presentes en la carga, Tabla.1. Caracterización del fondo de vacío, VGO y carga (calculada)

. Considerando que la carga durante los ensayos catalíticos fue de 80 gr, el contenido de Fe y Ni fue de 0,4 y 13,3 mg respectivamente. De la tabla se observa que los contenidos encontrados fueron muy altos y que estos no provienen del crudo, y que probablemente puedan corresponder a una contaminación que proviene del acero del reactor (SS-316), que contiene cantidades importantes de estos dos metales. Debido a lo anterior, el contenido de níquel no fue analizado. De igual forma este acero contiene 2,04 %p/p de molibdeno, por lo cual, los resultados hallados para la cuantificación de molibdeno fueron corregidos para eliminar el aporte del acero. La concentración de hierro en el acero, 67,87 %p/p, se usó para determinar el contenido de molibdeno que está siendo aportado como contaminante. Los resultados de molibdeno corregidos son los que se usaron para el análisis. La concentración del molibdeno en la tabla se calculó con base a las 500 ppm usadas como catalizador.

Tabla G. Cuantificación de Fe, Ni y Mo por ICP-OES del coque producto empleando molibdeno disperso (Mo), Mo con arena, Mo con zeolita Y y Mo con AMB15.

Muestras	Fe		Ni		Mo		Mo (corregido)	
	(mg)	(%p/p)	(mg)	(%p/p)	(mg)	(%p/p)	(mg)	(%p/p)
Mo (380°C)	63.6	16556	10.9	81	20.3	50.7	18.4	45.9
Mo (400°C)	363	94447	60.5	452	36.7	91.7	25.8	64.4
Mo (420°C)	258	67298	40.2	301	24.8	62.0	17.0	42.5
Mo+Arena (380°C)	90.0	23438	20.0	150	33.5	83.8	30.8	77.1
Mo+Arena (400°C)	132	34393	31.0	232	51.9	129.8	48.0	119.9
Mo+Arena (420°C)	205	53370	46.0	344	45.1	112.8	39.0	97.4
Mo+Y (380°C)	419	109013	43.4	325	23.4	58.6	10.8	27.1
Mo+Y (400°C)	396	103068	60.5	453	51.3	128.3	39.4	98.6
Mo+Y (420°C)	259	67518	58.5	438	40.1	100.2	32.3	80.7
Mo+AMB15 (380°C)	92.6	24114	10.9	140	31.8	79.5	29.0	72.5
Mo+AMB15 (400°C)	118	30772	60.5	182	38.2	95.6	34.7	86.7
Mo+AMB15 (420°C)	250	65219	40.2	354	34.0	84.9	26.4	66.1

Anexo H. Análisis termogravimétrico (TGA) de las amberlitas.

Figura H.1. Análisis TGA de AMB15 a 380°C.

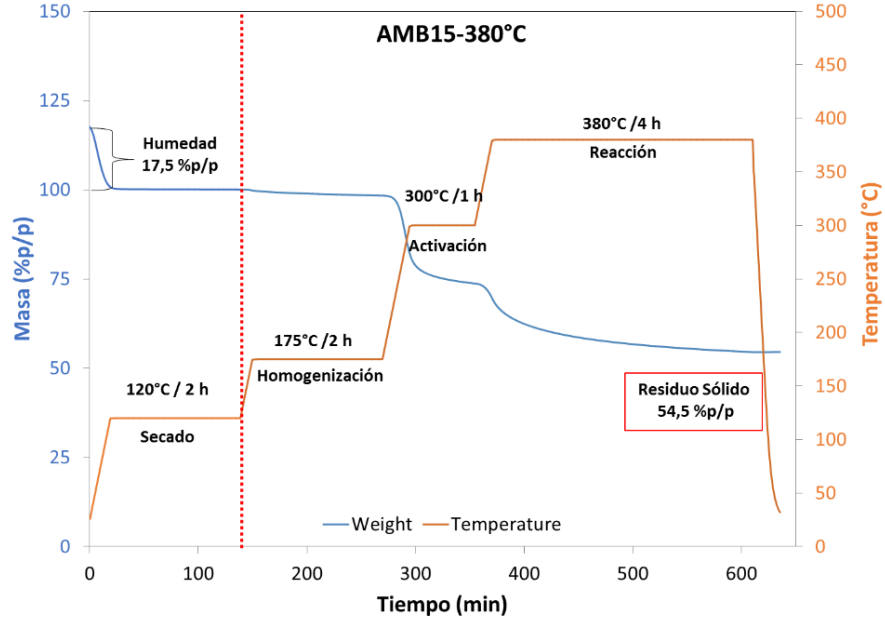


Figura H.2. Análisis TGA de AMB15 a 400°C.

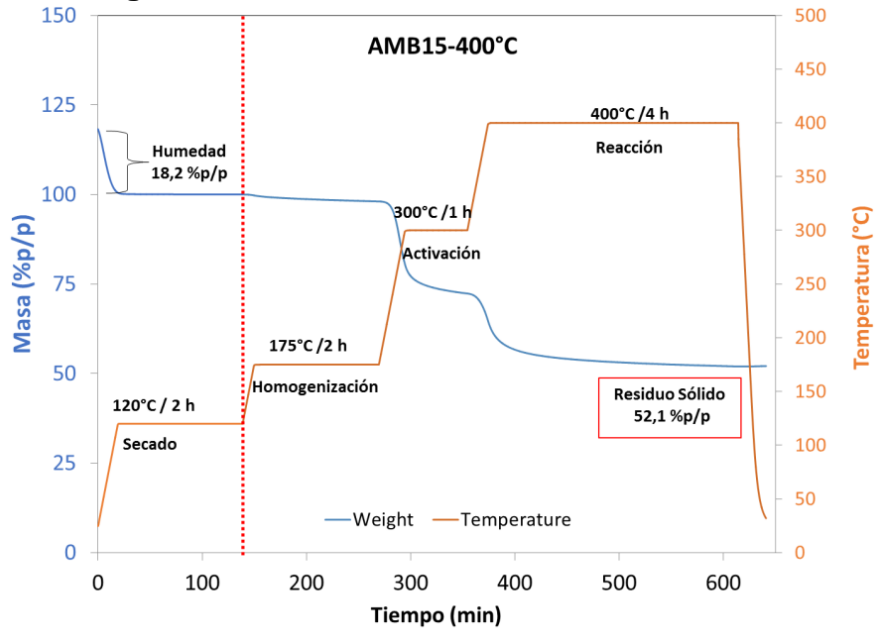


Figura H.3. Análisis TGA de AMB15 a 420°C.

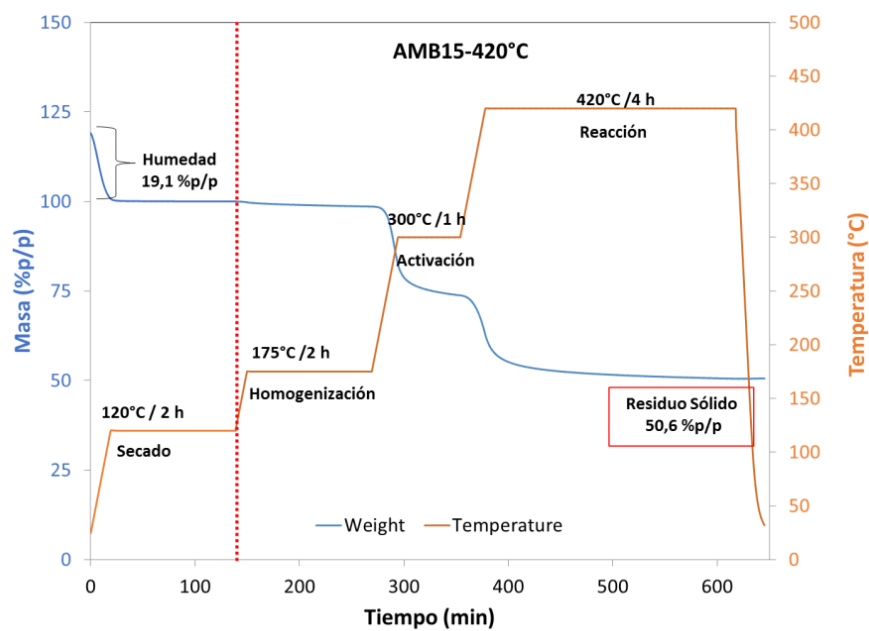


Figura H.4. Análisis TGA de AMB35 a 380°C.

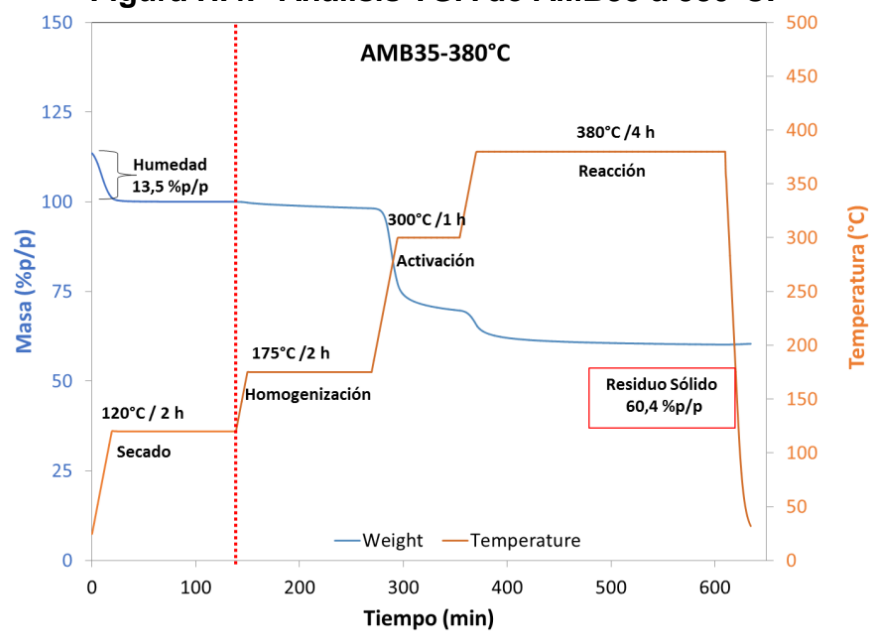


Figura H.5. Análisis TGA de AMB35 a 400°C.

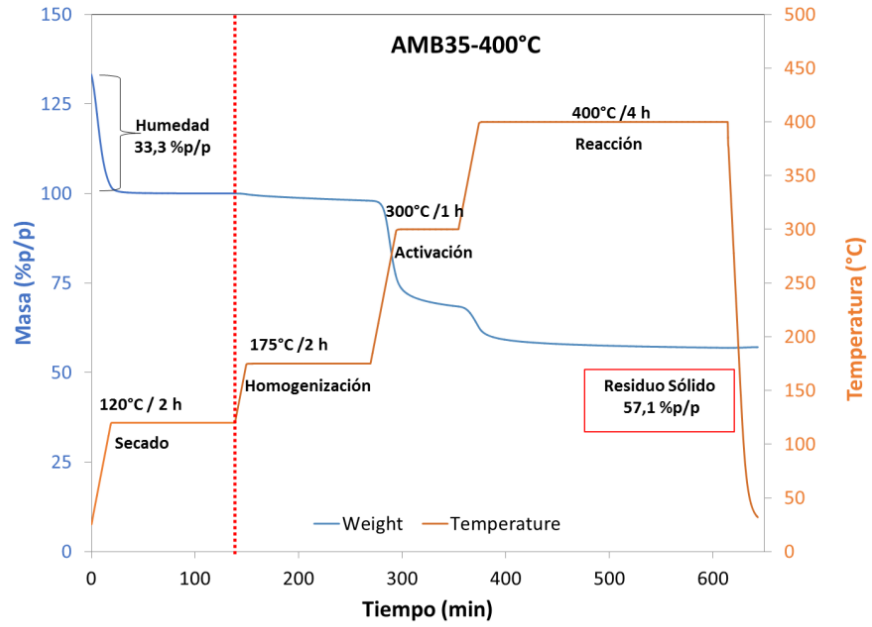


Figura H.6. Análisis TGA de AMB35 a 420°C.

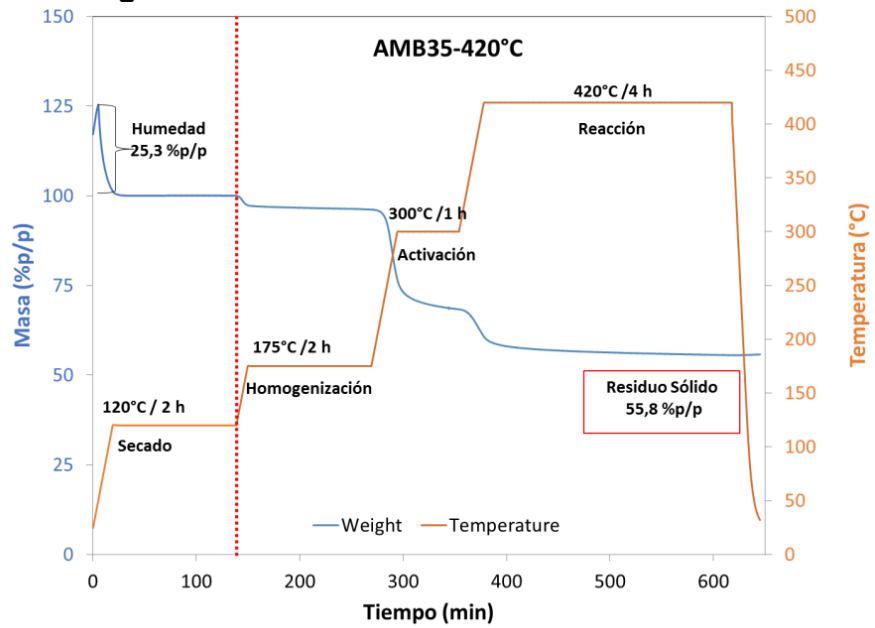


Figura H.7. Análisis TGA de AMB36 a 380°C.

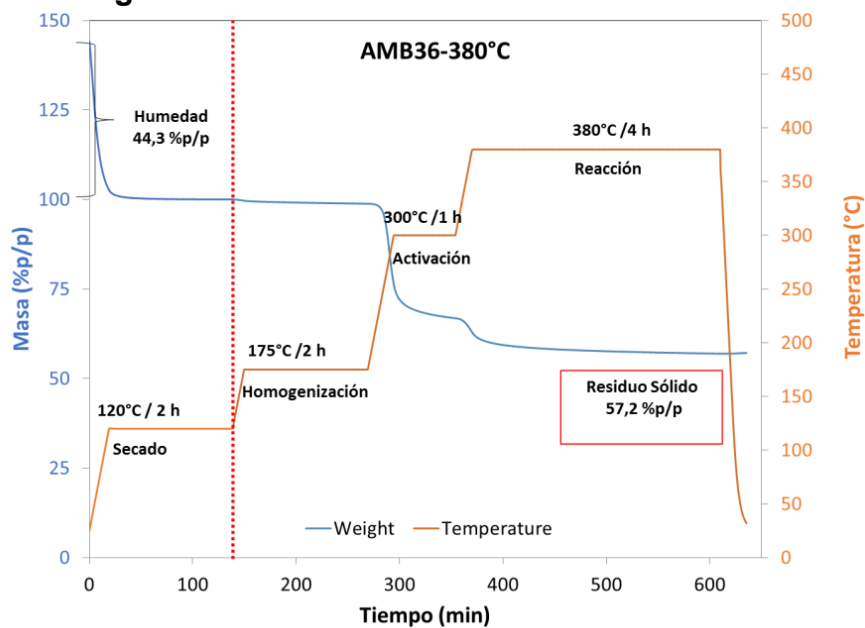


Figura H.8. Análisis TGA de AMB36 a 400°C.

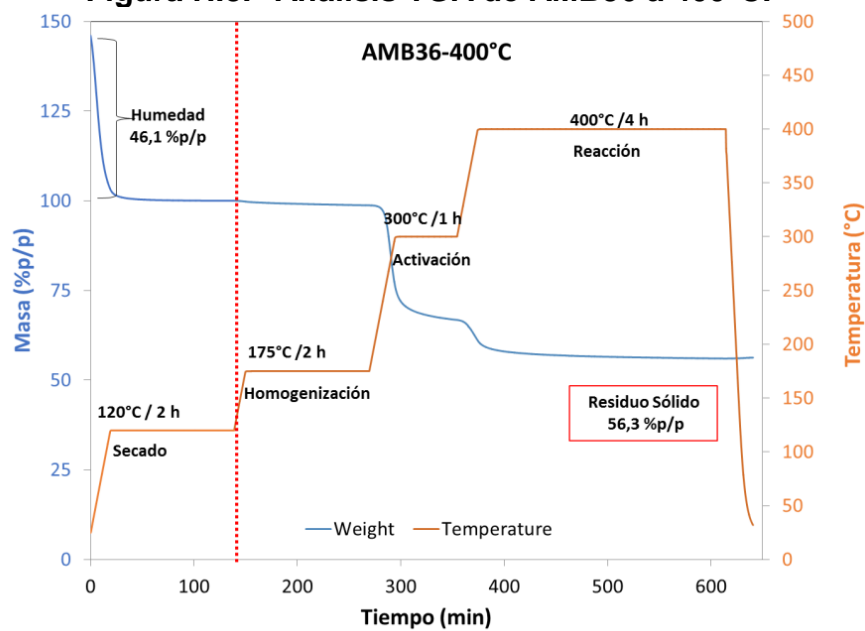


Figura H.9. Análisis TGA de AMB36 a 420°C.

