

**Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la acidez y comportamiento de catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos (NiMo/ASA), en el hidrocraqueo de gasóleo de vacío**

**María Mercedes Duarte Mantilla**

**Trabajo de grado para optar el título de: Magister en Ingeniería Química**

**Director**

**Gustavo Ramírez Caballero**

**Doctor en Ciencia e Ingeniería de los Materiales**

**Codirector**

**David de Jesús Pérez Martínez**

**Doctor en Ingeniería Química**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Maestría en Ingeniería Química**

**Bucaramanga**

**2018**

**Dedicatoria**

*A Dios, que con el todo es posible.*

*A mis padres Luis Domingo Duarte y Socorro Mantilla por su apoyo incondicional y enseñarme la importancia de luchar por mis sueños y afrontar los retos de la vida con responsabilidad.*

*A Andrés Felipe León por estar motivándome y apoyándome en cada momento.*

*A mis hermanos y sobrinitos por su compañía.*

### **Agradecimientos**

Al profesor Gustavo E. Ramírez Caballero por los conocimientos brindados y su dedicación en la dirección de esta investigación.

Al Doctor David Pérez por los conocimientos brindados y valiosos aportes.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por la financiación de esta investigación mediante Convenio de Colaboración No.5219040 de 2014 UIS-ICP”.

A mi compañera Angélica Coconubo por haberse convertido en mi apoyo en la realización del trabajo de investigación y por todos los buenos momentos compartidos.

A todos los compañeros de la Maestría en Ingeniería Química y el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT).

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Introducción .....	18
1. Estado del arte y marco teórico.....	20
1.1 Proceso de hidrocraqueo .....	21
1.2 Catalizadores de hidrocraqueo .....	24
1.3 Aluminosilicatos amorfos (ASAs).....	29
2. Objetivos .....	37
2.1 Objetivo general .....	37
2.2 Objetivos específicos .....	37
3. Sección experimental .....	38
3.1 Preparación de aluminosilicatos amorfos con diferentes relaciones Si/(Si+Al).....	38
3.1.1 Grupo A: aluminosilicatos amorfos cogelación vía hidrólisis básica.....	38
3.1.2 Grupo B: aluminosilicatos amorfos cogelación vía hidrólisis ácida usando polietilenglicol como plantilla.....	39
3.1.3 Grupo C: aluminosilicatos amorfos cogelación vía hidrólisis ácidas con HCl.....	40
3.1.4 Grupo D: aluminosilicatos amorfos por aluminación de silicio con reforzamiento esquelético .....	41
3.1.4.1 Preparación del silicio con reforzamiento esquelético.....	41
3.1.4.2 Incorporación del aluminio.....	41

3.2 Preparación de catalizadores.....	42
3.3 Caracterización de soportes y catalizadores .....	43
3.3.1 Propiedades texturales .....	43
3.3.2 Propiedades Ácidas.....	44
3.3.3 Composición superficial-Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS). .....	46
3.3.4 Propiedades morfológicas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). .....	46
3.3.5 Difracción de Rayos X de polvos.. .....	47
3.4 Evaluación catalítica .....	47
3.4.1 Caracterización productos de reacción. ....	49
3.4.2 Expresión de los resultados. ....	50
4. Resultados y Discusión.....	51
4.1 Efecto del método de síntesis y la relación Si/(Si+Al) en las propiedades texturales de soportes y catalizadores .....	51
4.1.1 Soportes.....	51
4.1.2 Catalizadores. ....	59
4.2 Composición catalizadores .....	64
4.2.1 Composición SEM-EDS.....	64
4.3 Propiedades estructurales y morfológicas.....	65
4.3.1 Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la estructura de los soportes y catalizadores. ....	65
4.3.2 Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la morfología de los soportes y catalizadores.....	69
4.4 Análisis superficial por Espectroscopia de Fotelectrones de Rayos x (XPS).....	77
4.4.1 Soportes.....	77
4.4.2 Catalizadores.....	81

4.4.2.1 Grupo A de catalizadores .....	81
4.4.2.2 Grupo B de catalizadores .....	85
4.4.2.3 Grupo C de catalizadores .....	87
4.4.2.4 Grupo D de catalizadores .....	89
4.5 Propiedades ácidas .....	91
4.5.1 Espectroscopia FTIR de grupos OH .....	91
4.5.2 Análisis FT-IR de piridina de los soportes y catalizadores en estado oxidado.....	97
4.5.2.1 Grupo A de materiales .....	97
4.5.2.2 Grupo B de catalizadores .....	101
4.5.2.3 Grupo C de materiales .....	105
4.5.2.4 Grupo D de materiales .....	109
4.6 Evaluación Catalítica .....	112
4.6.1 Desempeño evaluación catalítica y su correlación con las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.....	113
4.6.2 Reacciones con producto mejorado. ....	127
5. Conclusiones .....	130
6. Recomendaciones .....	133
Referencias Bibliográficas .....	135

## Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Catalizadores usados en el hidro craqueo de VGO bajo diferentes condiciones experimentales y su desempeño catalítico .....	26
Tabla 2. Aluminosilicatos amorfos siguiendo diferentes rutas y precursores de síntesis .....	32
Tabla 3. Nomenclatura de los catalizadores para el desarrollo de la investigación.....	43
Tabla 4. Posición de las bandas de IR correspondientes a la molécula sonda de piridina.....	44
Tabla 5. Propiedades de un gasóleo de vacío colombiano.....	47
Tabla 6. Propiedades texturales soportes .....	58
Tabla 7. Propiedades texturales catalizadores .....	63
Tabla 8. Composición Bulk catalizadores relación Si/(Si+Al) =0.5 y 0.95.....	64
Tabla 9. Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si <sub>2p</sub> y Al <sub>2p</sub> , grupo A.....	77
Tabla 10. Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si <sub>2p</sub> y Al <sub>2p</sub> grupo B de soportes.....	78
Tabla 11. Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si <sub>2p</sub> y Al <sub>2p</sub> grupo C de soportes.....	79
Tabla 12. Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si <sub>2p</sub> y Al <sub>2p</sub> grupo D de soportes.....	80

Tabla 13. Grupo A: Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al)..... 82

Tabla 14. Grupo B: Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al)..... 85

Tabla 15. Grupo C: Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al)..... 87

Tabla 16. Grupo D: Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al)..... 89

Tabla 17. Grupo A: Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR. .... 99

Tabla 18. Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR grupo B..... 103

Tabla 19. Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR grupo C..... 107

Tabla 20. Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR grupo D. .... 110

Tabla 21. % en peso de recuperación por cortes..... 113

Tabla 22. Característica del alimento que corresponde al producto mejorado ..... 127

Tabla 23. % en peso de recuperación por cortes reacciones con producto mejorado..... 128

---

Tabla 24. Actividad de hidro craqueo del producto mejorado de los catalizadores NiMo ASA0.5 D1, y NiMo ASA0.95 D5 ..... 129

## Listas de Figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Configuración proceso de hidrocrqueo.....	22
Figura 2. Grupo de reacciones que ocurren en un proceso de HCK.....	23
Figura 3. Esquema de reacciones de HCK.....	24
Figura 4. Esquema de impregnación de los catalizadores .....	42
Figura 5. Isotermas de adsorción-de N <sub>2</sub> de los soportes (a) grupo A (b) grupo B (c) Grupo C (d) grupo D .....	53
Figura 6. Gráficas distribución de tamaño de poro de los soportes (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D.....	56
Figura 7. Isotermas de adsorción-de N <sub>2</sub> catalizadores (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D .....	60
Figura 8. Gráficas distribución de tamaño de poro de los catalizadores (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C, (d) grupo D .....	62
Figura 9. DRX de los soportes ASA0.5 A1 y ASA0.95 A5; catalizadores NiMoASA0.5 A1 y NiMoASA0.95 A5 .....	66
Figura 10. DRX de los soportes ASA0.5 B1 y ASA0.95 B5; catalizadores NiMoASA0.5 B1 y NiMoASA0.95 B5 .....	67
Figura 11. DRX de los soportes ASA0.5 C1 y ASA0.95 C5; catalizadores NiMoASA0.5 C1 y NiMoASA0.95 C5 .....	68

Figura 12. DRX de los soportes ASA0.5 D1 y ASA0.95 D5; catalizadores NiMoASA0.5 D1 y NiMoASA0.95 D5 ..... 69

Figura 13. Micrografías del soporte ASA 0.95A5..... 70

Figura 14. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 A1..... 71

Figura 15. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.95 A5..... 71

Figura 16. Micrografías del soporte ASA 0.95B5 ..... 72

Figura 17. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 B1 ..... 72

Figura 18. Mapping del catalizador NiMo ASA0.95 B5, (a) área de referencia (b) Aluminio, (c) Silicio, (d) Molibdeno y (e) Níquel..... 73

Figura 19. Micrografías del soporte ASA 0.95C5 ..... 74

Figura 20. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 C1 ..... 75

Figura 21. Micrografía del catalizador NiMo ASA0.95 C5 ..... 75

Figura 22. Micrografías del soporte ASA 0.95D..... 76

Figura 23. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 D1..... 76

Figura 24. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.95 D5..... 76

Figura 25. Espectros FT-IR de la región de OH de los soportes aluminosilicatos (ASAs) El espectro fue tomado a 30°C después de realizar el pretratamiento para las mediciones de piridina (500°C). (a) Grupo A (b) Grupo B, (c) Grupo C y (d) Grupo D. .... 92

Figura 26. Espectros FT-IR de la región de OH catalizadores NiMo soportes aluminosilicatos (ASAs). El espectro fue tomado a 30°C después de realizar el pretratamiento para las mediciones de piridina (500°C). (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D..... 95

Figura 27. Representación esquemática de los tres tipos de sitios ácidos Brönsted en una ASA.

Nota: Adaptada de “Acidity Characterization of Amorphous Silica – Alumina”. Hensen et al

(2012)..... 97

Figura 28. Grupo A: Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina 150°C para cada relación

Si/(Si+Al) (a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (A) y catalizadores NiMo

soportados en ASAs(B)..... 98

Figura 29. Relación Brönsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a

150°C ,300°C y 500°C; (a) Soportes ASAs grupo A, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo A. 101

Figura 30. Grupo B. Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina 150°C para cada relación

Si/(Si+Al) (a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (A) y catalizadores NiMo

soportados en ASAs (B)..... 102

Figura 31. Relación Brönsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a

150°C ,300°C y 500°C; (a) Soportes ASAs grupo B, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo B. 104

Figura 32. Grupo C: Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina 150°C para cada relación

Si/(Si+Al) (a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (A) y catalizadores NiMo

soportados en ASAs (B)..... 106

Figura 33. Relación Brönsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a

150°C ,300°C y 500°C; (a) Soportes ASAs grupo C, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo C. 108

Figura 34. Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina 150°C para cada relación Si/(Si+Al)

(a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (D) y catalizadores NiMo soportados

en ASAs(D)..... 109

Figura 35. Relación Brönsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a

150°C ,300°C y 500°C; (a) Soportes ASAs grupo D, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo D. 111

Figura 36. Efecto de la relación molar Si/(Si+Al) en la actividad catalítica del grupo A y B de catalizadores..... 115

Figura 37. Efecto de la relación molar Si/(Si+Al) en la actividad catalítica del grupo A y B de catalizadores..... 115

Figura 38. Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la selectividad de nafta y DM de cada grupo de catalizadores..... 116

Figura 39. Conversión de hidrocraqueo [370°C (-)] con el incremento en el contenido total de nitrógeno en el alimento. Las temperaturas de reacción son (a)370°C, (b) 390°C y (c) 405 °C. Las condiciones de operación son: Presión=162 bar, LHSV=1h<sup>-1</sup> y relación H<sub>2</sub>/HC = 1200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Nota: Adaptada de “Effects of organic nitrogen compound on hydrotreating and hydrocracking reaction” (Madhusudan et al., (2005) ..... 118

Figura 40. Reacciones involucradas en la actividad relativa de hidrocraqueo ..... 119

Figura 41. Influencia de la acidez total, Brönsted y Lewis sobre la conversión 370°C<sup>+</sup> (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D..... 121

Figura 42. Influencia de la composición superficial Ni/(Ni+Mo) sobre la conversión 370°C<sup>+</sup> (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D. .... 123

Figura 43. Composición superficial Ni y Mo y relación Ni/(Si+Al) de los catalizadores..... 124

Figura 44. Composición en % peso de los gases producto de reacción Grupo A de catalizadores ..... 126

## Resumen

**Título:** Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la acidez y comportamiento de catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos (NiMo/ASA), en el hidrocraqueo de gasóleo de vacío\*

**Autor:** María Mercedes Duarte Mantilla\*\*

**Palabras clave:** Aluminosilicatos, Hidrocraqueo de VGO, propiedades ácidas, propiedades texturales, selectividad, conversión.

### Descripción:

Los catalizadores para hidrocraqueo de gasóleo de vacío requieren de una función acida moderada para favorecer la producción de destilados medios. Por lo tanto, se sintetizaron cuatro grupos de catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASA) modificando el método de síntesis del soporte y variando la relación Si/(Si+Al) = 0.5, 0.65, 0.75, 0.85 y 0.95 con el propósito de analizar el efecto de las modificaciones en las propiedades texturales, acidas y superficiales y evaluar su actividad catalítica en reacciones de hidrocraqueo con una carga real de gasóleo de vacío. Los soportes y catalizadores sintetizados fueron analizados por técnicas de caracterización como: adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, FTIR-Piridina, DRX, XPS, SEM. Las reacciones de hidrocraqueo se realizaron en un reactor batch y condiciones de operación 1700 psi y 400°C.

Los resultados mostraron que la variación en la relación molar Si/(Si+Al) produce cambios en la mesoporosidad, el área superficial, la distribución de poro y la concentración de sitios ácidos Lewis y Brønsted, aunque no existe una correlación directa. Las mediciones de DRX mostraron que todos los soportes tienen una estructura amorfa y que en los catalizadores al aumentar el contenido de silicio en los catalizadores se promueve la formación de fases cristalinas de MoO<sub>3</sub>. La actividad de hidrocraqueo estuvo limitada por el contenido de nitrógeno en el alimento que inhibió los sitios ácidos de los catalizadores haciendo que las reacciones estuvieran controladas por la función hidrogenante-deshidrogenante (NiMo) y limitando la correlación con las propiedades acidas. Para todos los catalizadores se obtuvo que el rendimiento y selectividad a destilados medios fue mayor respecto a la nafta.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directora: Gustavo E. Ramírez, Doctor en Ciencia e Ingeniería de materiales

### Abstract

**Title:** Effect of the Si/(Si+Al) ratio on the acid properties of amorphous aluminosilicates supported NiMo catalyst and their performance in the hydrocracking of vacuum gas oil \*

**Author:** María Mercedes Duarte Mantilla \*\*

**Keywords:** Amorphous aluminosilicates, Sol-Gel Method, hidrocraking, Vaccum gas oil, Acid properties.

#### Description:

Catalysts for vacuum gas hydrocracking require a moderate acid function (mild acidity) to yield middle distillates. Therefore, four different groups of amorphous aluminosilicates (ASAs) based NiMo catalyst were prepared changing the synthesis method of the support and varied the molar ratio  $Si / (Si + Al) = 0.5, 0.65, 0.75, 0.85$  and  $0.95$  with the purpose of analyze the effect of the modifications in the textural, acidic and superficial properties and evaluate their catalytic activity in real vacuum gas hydrocracking reactions. The supports and catalysts were characterized by adsorption-desorption of  $N_2$ , FTIR-Pyridine, XRD, XPS, SEM. The hydrocracking reactions were carried out using a batch reactor and operating conditions 1700 psi and  $400^\circ C$ .

The characterization results showed that the modification of the  $Si / (Si + Al)$  ratio changed surface area, mesoporous area, pore volume, pore distribution, and concentration of Lewis and Brönsted acid sites, although there was no direct correlation. The XRD measurements showed that all the supports had an amorphous structure and that crystallization of  $MoO_3$  phase in the catalyst were attributed to increasing silica content. The hydrocracking activity was limited by the nitrogen content in the feed, that inhibited the acid sites of the catalysts making the reactions were controlled by the hydrogenating-dehydrogenating (NiMo) function and limiting the correlation with the acid properties. For all the catalysts it was obtained that the yield and selectivity by middle distillates was higher than to naphtha.

---

\* Master's Thesis

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directora: Gustavo E. Ramírez, Doctor en Ciencia e Ingeniería de materiales.

## Introducción

En Colombia en los últimos años se ha presentado una escasez de crudos de buena calidad (gravedad API mayor de 22,3) y un aumento en la producción de crudos pesados y extrapesados con altos contenidos de heteroátomos y compuestos aromáticos (U.S. Energy Information Administration, 2004). Esto ha hecho que las refinerías de petróleo se enfrenten a importantes retos para la producción de combustibles de alta calidad que cumplan con las regulaciones ambientales y atiendan la creciente demanda de destilados medios (jet, queroseno y diésel) (Sahu, Song, Im, Jeon, & Lee, 2015) .

Entre los procesos de refinación usados para convertir fracciones pesadas como gasóleos de vacío (VGO), residuos de vacío (RV) y residuos atmosféricos( RA) a productos de alto valor como los destilados medios (DM) (Gruia & Scherzer, 1996); el hidrocraqueo (HCK) se considera uno de los de mayor viabilidad técnica, este funciona básicamente hidrogenando las moléculas poli-insaturadas y poliaromáticos aumentando la relación H/C y promoviendo simultáneamente, el rompimiento de compuestos de alto peso molecular y la isomerización (Robinson & Dolbear, 2006). El porcentaje de conversión y selectividad a destilados medios o nafta de dicho proceso se debe principalmente al tipo de catalizador empleado, de ahí el interés en desarrollar catalizadores adecuados que favorezcan la formación de los productos deseados.

Las reacciones que involucra el proceso de hidrocraqueo generalmente tienen lugar en un catalizadores bifuncionales que se caracterizan por tener una función hidrogenante-deshidrogenante dada por la fase activa, sulfuros de metales del grupo VI (Mo, W) y del grupo

VIII A (Co, Ni) y una función de craqueo vía iones carbenio dada por un soporte ácido poroso (Sahu *et al.*, 2015); (Jones & Pujado, 2008).

La acidez de los catalizadores tiene gran influencia sobre los rendimientos hacia el hidro craqueo. La densidad de los sitios ácidos y la fuerza acida son importantes, por lo tanto, lograr un balance es determinante para la selectividad y el rendimiento de los catalizadores bifuncionales.

Los soportes ácidos más usados son aluminosilicatos (ASAs) y las zeolitas. Las zeolitas muestran alta actividad catalítica, atribuida a su acidez fuerte tipo Brönsted, pero su estructura microporosa hace que presenten limitaciones difusionales, además pueden llegar a sobrecraquear los productos aumentando la producción de nafta, gases y coque, esto hace que no sean una buena alternativa al buscar obtener mayor selectividad a destilados medios (Robinson & Dolbear, 2006); (Ghosh, Kulkarni, A.D.Kulkarni, & P.L.Chaudhari, 2015). Por el contrario, los ASAs debido a que son materiales mesoporosos y presentan acidez moderada tanto Lewis como Brönsted son buenos candidatos para favorecer la obtención de productos en el rango de los destilados medios, lo que ha hecho que aumente el interés en su uso como soportes de catalizadores de hidro craqueo. Además, sus características pueden ser fácilmente ajustada a partir del método de síntesis (precipitación, sol-gel, aluminación o grafito), los precursores y la composición dada por la relación Si/Al.

Debido a los intereses actuales de la industria de refinación de procesar alimentos como VGO favoreciendo la producción de destilados medios y al escaso número de investigaciones reportadas en la literatura abierta del uso de aluminosilicatos amorfos como soportes de catalizadores de hidro craqueo de VGO, el presente trabajo de investigación se enfocó principalmente en la síntesis de aluminosilicatos amorfos por diferentes métodos variando la relación molar Si/(Si+Al) con el propósito de analizar el efecto de estas variaciones en las propiedades de los catalizadores

NiMo/ASAs, así como evaluar su desempeño en el hidro craqueo de una carga real de gasóleo de vacío (VGO).

## 1. Estado del arte y marco teórico

La creciente demanda de combustibles para transporte y el aumento de las fracciones pesadas en las refinerías como los gasóleos de vacío (VGO), residuos atmosféricos (AR) y residuos de vacío (VR) han dado lugar a un renovado interés en su tratamiento a través de nuevas tecnologías que posibiliten valorizarlas generando productos de mayor valor como los destilados medios (DM) (C10-C20), que corresponden a un rango de productos refinados ubicados entre fracciones livianas como el GLP o la gasolina y productos pesados como el fuel oil, típicamente incluye jet, queroseno y diésel, con puntos de ebullición entre 150-400°C cuyo consumo ha crecido considerablemente en los últimos años (U.S. Energy Information Administration, 2004); (Ghosh *et al.*, 2015); (Gupta & Gera, 2015).

En la actualidad es un reto para las refinerías modernas tratar alimentos de baja calidad con presencia de impurezas como asfáltenos, azufre, nitrógeno y metales pesados, sumado esto a las estrictas regulaciones ambientales actuales que se deben cumplir (U.S. Energy Information Administration, 2004); (Sahu *et al.*, 2015).

Como se mencionaba anteriormente uno de los alimentos candidatos para este tipo de procesos son los gasóleos de vacío los cuales están formado por estructuras moleculares que contienen heteroátomos los cuales están distribuidos en todo el rango de ebullición, pero en general

incrementa su concentración a mayores puntos de ebullición; el VGO destila entre 370 y 540 °C y se caracteriza por presentar 55-65 % saturados, 33-41% aromáticos, 2-4% contaminantes (Jiménez Inocencio, 2007).

### 1.1 Proceso de hidrocraqueo

El proceso de hidrocraqueo (HCK) es probablemente el más adecuado para mejorar la eficiencia de las refinerías de petróleo y producir altos rendimientos de DM de buena calidad (bajos contenidos de azufre) (Robinson & Dolbear, 2006); (Dik, Klimov, Koryakina, et al., 2014); (Francis *et al.*, 2011). Este actúa como un proceso catalítico que permite convertir fracciones con alto punto de ebullición a productos de más bajos puntos de ebullición a través del rompimiento de enlaces carbono-carbono acompañado por simultáneas o secuenciales reacciones de hidrogenación (Gruia & Scherzer, 1996); (Ghosh *et al.*, 2015). Es proceso es considerado flexible ya que opera en una atmósfera rica en hidrógeno a altas presiones (6-20 Mpa) y elevadas temperaturas (260-425°C) (Faro & dos Santos, 2006).

No obstante, las unidades de hidrocraqueo pueden ser operadas a tres condiciones, según los requerimientos y los costos que se esté dispuesto a asumir: 1) unidades de conversión total (1800-2500 psig), unidades de conversión parcial o moderada (1400-1500 psig) y unidades de hidrocraqueo suave (800-1200 psig) (Gary, 2003). La configuración del proceso puede ser en una etapa, dos etapas y con lecho ebullente (ver figura 1) (Gruia & Scherzer, 1996),(Ghosh *et al.*, 2015). Las principales variables del proceso son la temperatura, la presión parcial de hidrógeno (PPH<sub>2</sub>), Relación H<sub>2</sub>/Carga (v/v), velocidad espacial, contenido de nitrógeno y presencia de sulfuro de hidrógeno (Speight, 2011).

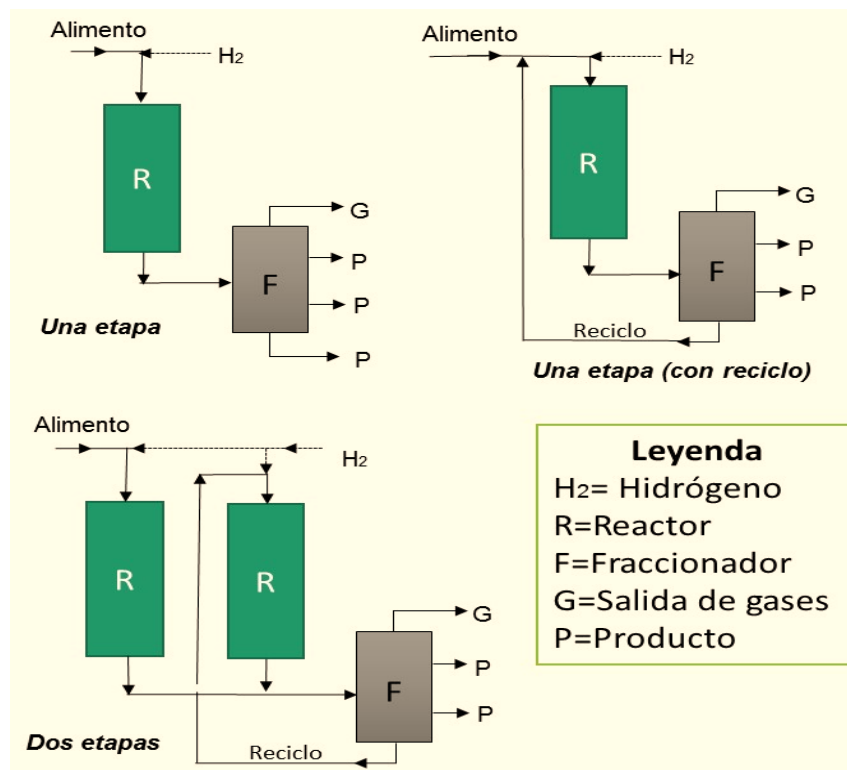


Figura 1. Configuración proceso de hidrocrqueo

El objetivo del HCK es maximizar la conversión hidrogenando las moléculas poli-insaturadas y poliaromáticas, los productos resultantes consisten principalmente en hidrocarburos parafínicos con bajos niveles de impureza como el azufre (Gruia & Scherzer, 1996); (Jones & Pujado, 2008). El rendimiento y las propiedades de los productos obtenidos por procesos de HCK, están determinadas por el alimento, las condiciones del proceso y el catalizador usado. Este último determinante en su eficiencia (Ghosh et al., 2015); ( Corma *et al.*, 1997); (Ishihara, Wakamatsu, Nasu, & Hashimoto, 2014).

Las reacciones que ocurren gracias al catalizador (ver figura 2) pueden agruparse en dos grupos (1) craqueo de enlaces C-C (2) hidrogenación de olefinas, moléculas aromáticas, compuestos sulfurados, nitrogenados y oxigenados, a través de reacciones de HDT como hidrodesulfuración (HDS) y hidrogenación (A. Corma, Díaz-Cabañas, López, & Martínez, 2004).

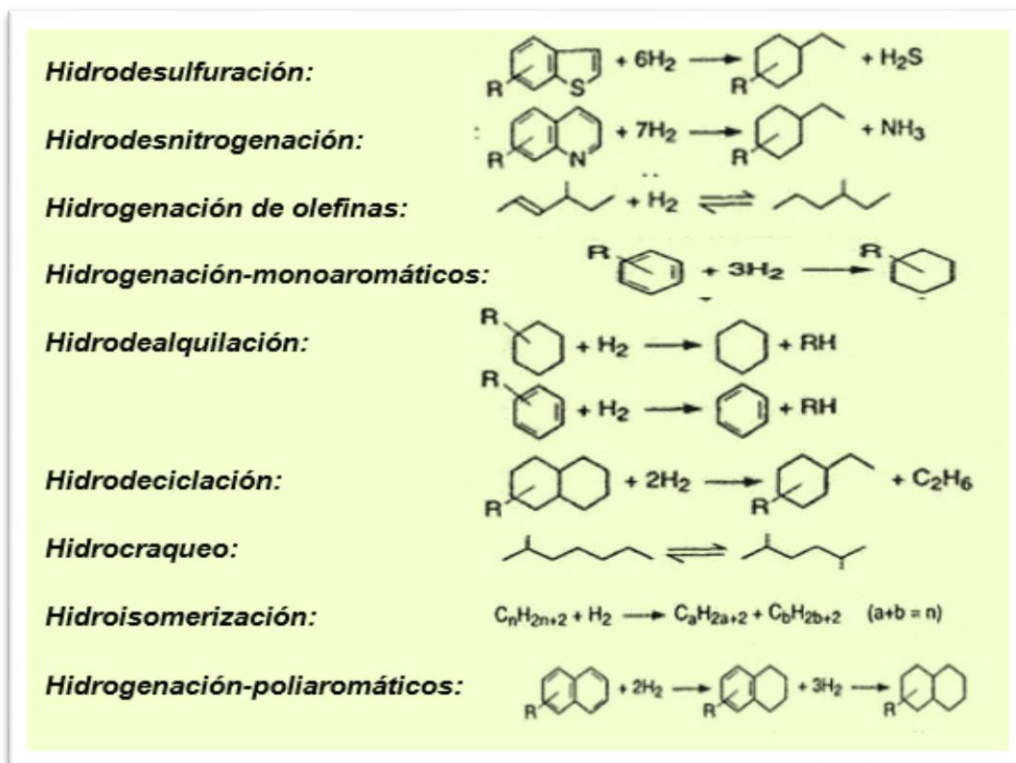


Figura 2. Grupo de reacciones que ocurren en un proceso de HCK

Por su parte, un esquema de reacción de HCK (ver figura 3), incluye cinco pasos químicos que son i) deshidrogenación de una molécula de alimentación en un sitio metálico, ii) la migración de la olefina resultante a un sitio ácido, iii) isomerización o craqueo de esta olefina en el sitio ácido, iv) migración del producto a un sitio metálico; v) hidrogenación del producto de reacción (Francis *et al.*, 2011).

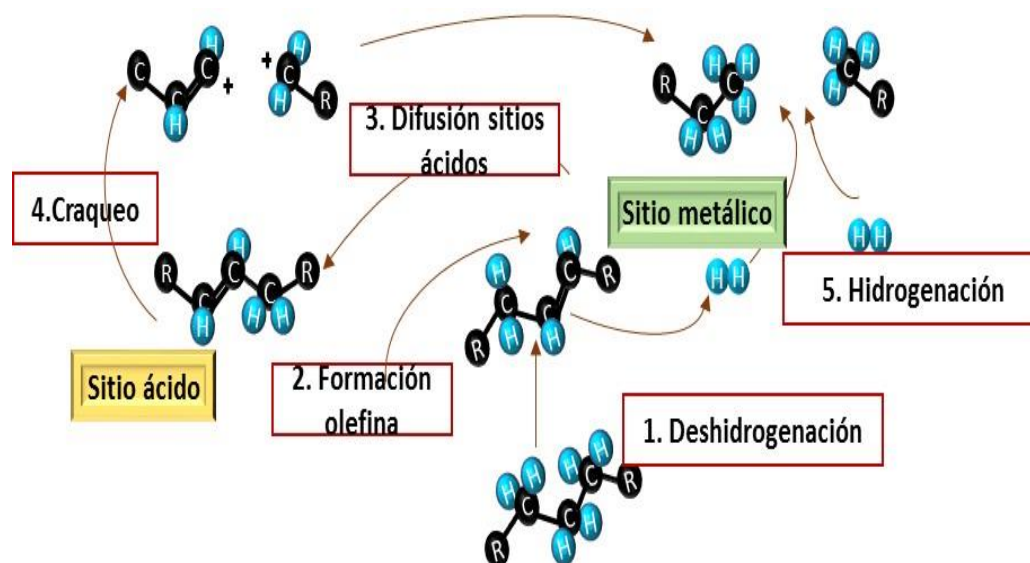


Figura 3. Esquema de reacciones de HCK

Nota. Adaptada de: Scribd (s.f.) Hidrocrackeo catalítico Recuperado de: <https://es.scribd.com/doc/66396782/Hidrocrackeo-Catalitico>

## 1.2 Catalizadores de hidrocrackeo

Los catalizadores convencionales de HCK son bifuncionales, caracterizados por la combinación de una función de craqueo dada por un soporte ácido que es un sólido poroso y una función hidrogenante-deshidrogenante (fase activa) promovida por sulfuro de metales del grupo VI.A (Mo, W) en combinación con metales del grupo VIII (Co, Ni) (Pujadó, s.f.); (Badoga, Sharma, Dalai, & Adjaye, 2015); (Hamid, Iwamatsu, & Al-suaibr, 1999). Esta fase activa desempeña un papel fundamental en la selectividad y actividad de los catalizadores de HCK (Ali, Tatsumi, & Masuda, 2002), (Benazzi, Leite, Marchal-George, Toulhoat, & Raybaud, 2003). Diferentes trabajos han reportado que las fases activas más convenientes en el HCK son NiMo, NiW sulfurados, su selección depende del producto que se desee obtener (Gruia & Scherzer, 1996); (Robinson & Dolbear, 2006); (Faro & dos Santos, 2006); (Hwang *et al.*, 2009); (Coumans, Poduval, Van Veen,

& Hensen, 2012). Dado que en el hidrocrqueo los compuestos órgano-nitrogenados son los más perjudiciales, catalizadores basados en NiMo son los catalizadores habituales de selección debido a su actividad superior de HDN y selectividad a destilados medios (Jones & Pujado, 2008); (Faro & dos Santos, 2006); (Leyva *et al.*, 2012). Además, la presencia de Mo en los catalizadores incrementa los sitios activos. La relación reportada para el NiO bajo 3% - alto 8 % en peso y para el MoO<sub>3</sub> bajo 10 %- alto 30 % en peso (Robinson & Dolbear, 2006); (Dik, Klimov, Koryakina, *et al.*, 2014); (Delmon & Froment, 2000).

Por otro lado, tenemos el soporte que cumple un papel fundamental en el desempeño del catalizador, este debe garantizar una adecuada sinergia con la fase activa y aportar ciertas características al catalizador como lo son: i) tamaño de poro adecuado para mejorar la difusión de las moléculas del alimento y el acceso a los sitios activos iii) adecuada acidez para hacer eficiente el craqueo de moléculas largas de hidrocarburos mientras se controla el sobrecraqueo y la formación de coque; y iii) óptima dispersión de los metales activos (Leyva *et al.*, 2012); (Delmon & Froment, 2000).

Entre los soportes ácidos comúnmente usados en el hidrocrqueo tenemos zeolitas (aluminosilicatos cristalinos) específicamente las zeolitas y los aluminosilicatos (ASAs) (Robinson & Dolbear, 2006); (A. Corma *et al.*, 2004); (Ali *et al.*, 2002); (Agudelo, Mezari, Hensen, Giraldo, & Hoyos, 2014).

Específicamente, en el hidrocrqueo de VGO son pocos los estudios que se encuentran reportados en la literatura abierta del uso de catalizadores soportados ya sea en zeolitas o ASAs, en la tabla 1 se presenta un recopilado de algunas investigaciones.

Tabla 1.

*Catalizadores usados en el hidrocraqueo de VGO bajo diferentes condiciones experimentales y su desempeño catalítico*

Catalizador	Características alimento	Condiciones experimentales	Desempeño catalítico (wt%)	Referencia
CoMo/(Alúmina+Zeolita Y); CoMo/(Sílice-Alúmina+Zeolita Y)	S=0.15 (wt%) N=60 ppm	Reactor Batch 5 g cat/50 g VGO, 400 °C 160 kg/cm <sup>2</sup> , 5h.	Conv 350°C <sup>+</sup> = 84.5-99.8 Rendimiento (Y) DM = 32.7-17.4 Rendimiento (Y) nafta = 67.3-82.6	(Chop, Lee, Choi, & Ha, 1999)
a) NiMo/(ASA+Zeolita USY) b)NiMo/(ASA+Zeolitaβ)	N= 0.028 (wt%), S=0.289 (wt%)	Reactor flujo continuo 395°C, 1400 psi, LHSV: 1	a) Conv 343C <sup>+</sup> = 23.7 (Y) DM (150-343°C )=24.8 (Y)nafta <150°C=4.7 b) Conv 343°C <sup>+</sup> = 65.2 (Y)DM(150-343°C)=24.8 (Y)nafta <150°C=34.1	(Ali <i>et al.</i> , 2002)
NiMo/Aluminosilicato (Si/Al:0.9)-Alúmina y NiMo/Alúmina	S= 3.39 (wt%) N=920 ppm	22 gr cat. Set Reactores Lecho empacado y flujo continuo. 360°C durante 12 h, luego 380°C, 10 MPa. WHSV 0.818 h <sup>-1</sup>	Conv=60-90 (Y)DM= 60	(Dik, Klimov, Koryakina, <i>et al.</i> , 2014)
NiMo/(ASA+Alúmina)	S=3.39 (wt%) N=920 ppm Asfáltenos=590 ppm	22 gr cat. Set Reactores de lecho empacado flujo continuo. 360°C durante 12 h, luego mayor 420°C, 10 MPa. WHSV 0.818 h <sup>-1</sup>	(Y)DM= 69.5 (Y)Nafta=15.9	(Pereyma <i>et al.</i> , 2015)

Catalizador	Características alimento	Condiciones experimentales	Desempeño catalítico (wt%)	Referencia
NiMoP/(EDTA) modificada-USY+Alúmina)	S=43 ppm N:=25 ppm	4.2 gr cat. Reactor flujo continuo, 350°C, 1500 psig. WHSV= 2h <sup>-1</sup> primeras 18 h, 1h <sup>-1</sup> tiempo restante.	Conv=45-56 (Y)DM=17-21 (Y)Nafta= 28-36	(Agudelo et al., 2014)
NiMoP/(USY-HT+Alúmina)	S=43 ppm, N=25 ppm	4.2 gr cat. Reactor flujo continuo, 345°C, 1500 psig. WHSV=1h <sup>-1</sup>	Conv=12.4-38.5 YM.D/Ynafta=0.78-1.97	(Agudelo, Hensen, Giraldo, & Hoyos, 2015)
NiMo/(H-Zeolitaβ+Alúmina)	S=43 ppm, N=25 ppm	4.2 gr cat. Reactor flujo continuo, 350°C, 1500 psig. WHSV= 2h <sup>-1</sup> primeras 12 h, 1h <sup>-1</sup> tiempo restante	Conv=17-30 Selectividad DM=50-90	(Manrique, Guzmán, Pérez-Pariente, Márquez & Echavarría, 2016a)
NiMo / (H- Zeolitaβ (usando nanotubos de carbón como plantilla)-Alúmina	S: n.d, N=25 ppm	4.2 gr cat. Reactor flujo continuo, 350°C, 1500 psig. WHSV= 2h <sup>-1</sup> primeras 18 h, 1h <sup>-1</sup> tiempo restante	Conv=16-32 Y=DM:4-18 Ynafta:3-12 Selectividad DM:17-55 Selectividad Nafta:24-36	(Manrique, Guzmán, Pérez-Pariente, Márquez & Echavarría, 2016b)

Estudios reportan que las zeolitas presentan en general la más alta actividad de craqueo asociada a su acidez, estabilidad y tolerancia a compuestos nitrogenados, comparada con la ASA (Gruia & Scherzer, 1996); (Robinson & Dolbear, 2006); (Pujadó, s.f). sin embargo, presentan limitaciones de transporte de masa, baja selectividad a determinados productos e incremento de la producción de gas; los compuestos de peso molecular superior a 25 carbonos como aromáticos policíclicos y naftalenos policíclicos no entran en los poros debido a impedimentos estéricos asociados a su

microporosidad, mientras que los compuestos parafínicos pueden entrar fácilmente en ellos (Ghosh *et al.*, 2015); (Dik, Klimov, Koryakina, et al., 2014). Además, este tipo de soportes requiere de procesos pos-síntesis para mejorar sus características y ha sido reportado que su rendimiento a destilados medios es menor que materiales amorfos como los aluminosilicatos al mismo nivel de conversión debido al sobrecraqueo de destilados medios a nafta y gases lo que se atribuye a la presencia de grandes concentraciones de sitios ácidos fuertes tipo Brönsted (A. Corma *et al.*, 2004); (Leydier *et al.*, 2011).

El interés hacia el uso de ASAs como soportes en hidrocrqueo, se debe a varias razones, primero, estos soportes generalmente exhiben una acidez más leve que las zeolitas, lo cual mejora la selectividad a destilados medios. Segundo, ellos reúnen a la vez acidez Brönsted y Lewis que lleva a numerosas aplicaciones como catalizadores multifuncionales heterogéneos (De & Renewable, 2016) ,y, tercero debido a su mesoporosidad son una alternativa para favorecer la accesibilidad a los sitios ácidos con respecto al volumen de los reactantes, productos o estados transitorios (Gruia & Scherzer, 1996); (Leyva, Rana, & Ancheyta, 2008); (E. J M Hensen, Poduval, Magusin, Coumans, & Veen, 2010).

Los ASAs pueden ser modificados y adaptados a aplicaciones particulares, lo cual depende de los métodos de síntesis, precursores y variaciones en la composición, dichas modificación a su vez implican cambios en las propiedades texturales (tamaño de poro, área superficial, volumen de poro), la acidez (concentración de sitios ácidos, el tipo de sitios ácidos (Lewis o Brönsted) y la fuerza del sitio ácido) y la dispersión de la fase activa metálica cuando se incorpora al soporte.

Las características principales para escoger un determinado tipo de ASA como soporte de catalizadores para ser usados en el HCK son las propiedades texturales y las propiedades ácidas.

### 1.3 Aluminosilicatos amorfos (ASAs)

En general, los ASAs forman parte de una generación temprana de soportes estudiado desde los años 1940 y 1950 (Gruia & Scherzer, 1996); (Leydier *et al.*, 2011); consisten en agregados de partículas esféricas pequeñas que resultan amorfas a los rayos X (Klem, A; Taouli, A; Koch, H; Rescjetilowski, 1999), resultan de la combinación entre dos óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ ), el área superficial suele ser de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , esta puede aumentar dependiendo del método de preparación, tiene una gran variedad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis que proporcionan una acidez mayor que la de la sílice o alúmina individual, pero presentan limitaciones como una baja estabilidad térmica y reducida actividad catalítica (Leyva *et al.*, 2008).

La obtención de los ASAs puede darse a partir de dos rutas: una ruta de *síntesis directa*, la cual involucra que los precursores metálicos estén presentes desde el inicio de la preparación. En esta metodología, las funcionalidades químicas se incorporan en las paredes del silicato (sustitución isomórfica), y no en su superficie, usando las interacciones deseadas durante la formación in situ de los materiales; así se limita la lixiviación y la aglomeración de los grupos funcionales. Por su parte, en la ruta *post-síntesis*, se pueden incorporar en la superficie de los materiales silíceos la función química del aluminio. La fijación y el anclaje de los distintos grupos funcionales en la superficie del material poroso puede realizarse a través de la condensación de grupos hidroxilos siendo esta una técnica sencilla, sin embargo la funcionalización post-síntesis de materiales mesoporosos puede presentar ciertos inconvenientes entre los que cabe destacar un pobre control sobre la distribución y localización de la funcionalización y un bloqueo parcial de los poros, Adicional suele presentarse interacción débil, lo que conlleva a una deficiente dispersión en los materiales, aglomeración y lixiviación (Pineda, 2013).

Dentro de las rutas de síntesis mencionadas anteriormente, están vinculados ciertos métodos de preparación como la co-precipitación, sol-gel (cogelación) (Muñoz, 2008) y procesos de aluminación o grafito (Gopi, 2011). Con cada método lo que se busca es obtener una buena mezcla de los óxidos mixtos y así evitar la distribución aleatoria que se puede dar por la formación de enlaces Al-O-Al más rápidos que los enlaces Al-O-Si que dan origen a agrupación de óxidos de aluminio.

A su vez, los parámetros de síntesis de cada método, tales como las moléculas precursoras, su concentración, el solvente, la temperatura, la cantidad de agua utilizada en la hidrólisis y el pH, son los responsables de las características de los óxidos obtenidos (ASAs) (Brinker, 1990).

Como se había mencionado en la sesión 1.2; para seleccionar un determinado tipo ASAs como soportes de catalizadores de HCK, es fundamental tener en cuenta sus propiedades texturales y ácidas.

Por esta razón, a través de los años se ha buscado mejorar las propiedades texturales de las ASAs buscando altas áreas superficiales, mayor volumen de poro y distribución de poro centrada en mesoporos de mayor tamaño para favorecer procesamiento de hidrocarburos.

Diversos estudios se han realizado con el propósito de evaluar los parámetros que más intervienen en las propiedades texturales y como se relacionan con la actividad catalítica. (Bellussi et al., 1994) encontraron que el volumen de poro y el área superficial de un aluminosilicato amorfo con estructura mesoporosa MCM-41 está influenciado por la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  viéndose favorecido para valores cercanos a 46 % en peso de  $\text{SiO}_2$ ; también observaron que a altas temperaturas en el rango de 150-298°C la selectividad a  $\text{C}_9$  y  $\text{C}_{12}$  está cerca del 80% y los productos son olefinas altamente ramificadas cuando se hace oligomerización de propeno, un test usual para evaluar la capacidad del catalizador para producir gasolina y destilados medios.

Leyva et al., (2008), ensayaron catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) variando la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})= 0.06, 0.12, 0.31, 0.56, 078$ . El soporte fue obtenido por precipitación homogénea y nombrado como AS-X (X=relación molar) y el NiMo fue co-impregnado al soporte. Gracias a técnicas de caracterización como la adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  identificaron que variaciones en la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  cambia el área superficial de la siguiente manera  $\text{AS-0,12} > \text{AS-0.06} > \text{AS-0.31} > \text{AS-0.56} > \text{AS-078}$  y el diámetro de poro promedio (DP)  $\text{AS-078} > \text{AS-0.56} > \text{AS-0.31} > \text{AS-0.06} > \text{AS-0,12}$ . Adicionalmente, con ayuda de otras caracterizaciones de la superficie por RAMAN, TEM, DRX, SEM concluyeron que un incremento en el contenido de silicio en el soporte incrementa la cristalización de  $\text{MoO}_3$  y la generación de grandes cristales de  $\text{MoS}_2$  que al parecer intervienen disminuyendo la actividad catalítica del HDS reacción complementaria importante en el HCK

También se encontró que el método y los precursores de la preparación son determinantes; La Parola, Deganello, Scire, & Venezia, (2003), prepararon aluminosilicatos amorfos (ASA) por método sol-gel usando como precursores tri-sec-butóxido de aluminio y tetraetil-ortosilicato, obtuvieron un material con presencia de mesoporos, área superficial entre  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $480 \text{ m}^2/\text{g}$ , y diámetro de poro entre 10 nm y 30 nm para relaciones altas de Si/Al, mayores 0.5 molar.

En otros estudio, Leyva, Rana, Trejo, & Ancheyta, (2009), prepararon aluminosilicato amorfo variando la relación Si/Al usando el método de co-precipitación homogénea usando como precursores silicato de sodio y nitrato de aluminio, el área superficial que se reportó es en promedio  $255.4 \text{ m}^2/\text{g}$  y diámetro de poro entre 8.5 y 14 nm. Asimismo, Hwang et al., (2009) evaluaron el efecto del solvente en la preparación de aluminosilicatos por el método sol-gel usando como precursor tetraetil-ortosilicato y nitrato de aluminio nonahidratado en presencia de agua destilada (ASA-H) o etanol (ASA-E) como solvente, encontraron que el catalizador NiMo soportada ASA-

H reportaba una mayor área superficial 181 m<sup>2</sup>/g y diámetro de poro promedio (Dp) 11.9 nm en comparación con el soporte ASA-E que presentó un área de 155 m<sup>2</sup>/g y Dp de 6.5 nm, al ser evaluados como catalizadores en reacciones de HCK de parafinas, el catalizador que tenía la ASA-H mostró una mayor conversión y mayor selectividad a destilados medios.

A continuación, se presenta una tabla resumen con las propiedades texturales de distintos grupos de ASAs en función del método de síntesis, los precursores y el pH de preparación.

Tabla 2.

*Aluminosilicatos amorfos siguiendo diferentes rutas y precursores de síntesis*

Métodos de síntesis/ precursores de silicio y aluminio	pH	Propiedades texturales	Ref.
Sol-gel (cogelación) Precursores: TEOS <sup>a</sup> , ASB <sup>b</sup>	9-11	A <sub>BET</sub> =150 m <sup>2</sup> /g -480 m <sup>2</sup> /g Dp=10-30 nm	(La Parola <i>et al.</i> , 2003)
Co-precipitación Precursores: Silicato de potasio y Cloruro de aluminio	5	A <sub>BET</sub> =674 m <sup>2</sup> /g	(Jara, Goldberg, & Mora, 2005)
Hidrotermal ruta SBA-15 Precursores= TEOS, Di-s-butoxialuminio trietoxisilano y P123	1.5	A <sub>BET</sub> =279-857m <sup>2</sup> /g V <sub>P</sub> =0.61-1 c <sup>3</sup> /g Dp=3.8-9 nm	(Li, Yang, Yang, & Li, 2006)
Método de oscilación de pH Precursores: Aluminato de sodio, ortosilicato de sodio y sulfato de aluminio (ácido)	4 y 10	A <sub>BET</sub> =289-391m <sup>2</sup> /g V <sub>P</sub> =0.77-1 c <sup>3</sup> /g Dp: 9-10 nm	(Fernández- Vargas <i>et al.</i> , 2008)
Sol -gel con ácido málico Precursores: TEOS, ASB	n.d	A <sub>BET</sub> =677 m <sup>2</sup> /g -844 m <sup>2</sup> /g Dp=2-5 nm	(Ishihara, Negura, Hashimoto, & Nasu, 2010)
Aluminación de silicio Silicio por reforzamiento esquelético. Precursores: TEOS, ASB	5	A <sub>BET</sub> (mesoporosa)= 621 - 737 m <sup>2</sup> /g Dp=13 a 21 nm	(Ishihara, Hashimoto, & Nasu, 2012)

Métodos de síntesis/ precursores de silicio y aluminio	pH	Propiedades texturales	Ref.
Sol-gel adición de Polietilenglicol como plantilla. Precursores:TEOS,ASB	1.5-2	$A_{BET}=577m^2/g$ $D_p \Rightarrow 3,3 \text{ nm}$	(Ishihara <i>et al.</i> , 2014)
Precipitación sucesiva Precursores: Sulfato de aluminio y silicato de sodio	8-8.5	$A_{BET}=263 m^2/g -397m^2/g$ $D_p=9-12nm$ $V_P= 0.6-0.9 \text{ cm}^3/g$	(Dik, Klimov, Budukva, et al., 2014)
Sol-gel basado en micelas inversas surfactante P123 Precursores: TEOS y Nitrato de Aluminio	n.d	$A_{BET}=313 m^2/g -533m^2/g$ $D_p=2nm$ $V_P= 0.1-0.2 \text{ cm}^3/g$	(Jiang et al., 2016)
Co-precipitación Precursores: Sulfato de aluminio y silicato de sodio	n.d	$A_{BET}=229m^2/g -358m^2/g$ $D_p=7-10 \text{ nm}$ $V_P= 0.52-0.83 \text{ cm}^3/g$	(Nadeina et al., 2016)

<sup>a</sup>Tetraetil Ortosilicato, <sup>b</sup> tri-sec-butóxido de aluminio

Los ASAs preparados por La Parola et al., (2003) mediante el método sol-gel, así como los dos grupos reportados por Ishihara uno por el método sol-gel con reforzamiento esquelético Ishihara *et al.*, (2012) y el otro por sol-gel usando polietilenglicol (PEG) como plantilla Ishihara *et al.*, (2014) presentan propiedades texturales prometedoras para ser usados como soportes de HCK.

Las propiedades texturales del material, deben complementarse con acidez, y es esta última propiedad la que cobra mayor relevancia, pues el gran reto al usar ASAs como soportes de catalizadores de HCK es aumentar su actividad catalítica de craqueo la cual está estrechamente relacionado con las características ácidas del material.

Estudios más específicos han abordado la modificación del soporte centrándose en las propiedades ácidas; algunas investigaciones reportaron que uno de los parámetros determinantes en la acidez de los aluminosilicatos amorfos es la relación Si/Al y que un aumento en la acidez

total así como la acidez tipo Brönsted conduce a reacciones tipo ácido como el craqueo, la isomerización de olefinas y la alquilación de compuestos azufrados (La Parola *et al.*, 2003).

Mardkhe *et al.*, (2014), presentaron un estudio en el que variaron el radio de preparación de la Si/Al entre 0-27 % en peso, encontraron que la concentración de sitios ácidos total, los sitios intrínsecos de Lewis y la fuerza del ácido incrementa con el incremento del radio molar Si/Al. Este comportamiento E. J M Hensen *et al.*, (2010), lo asocian a la presencia de  $\text{Si}^{4+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  en el entorno tetraédrico de los iones óxido compartidos y a la sustitución de un  $\text{Al}^{3+}$  por un catión  $\text{Si}^{4+}$  el cual genera una carga negativa en la estructura que puede ser balanceada por un protón.

Leyva *et al.*, (2012), estudiaron la influencia de la composición del soporte en las propiedades ácidas, para lo cual variaron el porcentaje de  $\text{SiO}_2$  de los aluminosilicatos ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_3\text{O}_2$ ), los soportes preparados fueron SA-X (X= 5, 10, 25 y 50) donde X representa el porcentaje teórico de  $\text{SiO}_2$ ; posteriormente el soporte fue impregnado con Ni y Mo por co-impregnación obteniendo NiMo/  $\text{Al}_3\text{O}_2\text{-SiO}_2$  (NiMo/SA-X). Mediante análisis de adsorción-desorción de piridina obtuvieron datos de los sitios ácidos de Lewis y Brönsted. En concordancia con los resultados de dichas pruebas, reportaron que en general el número de sitios ácidos de Lewis es mayor que el número de sitios de Brönsted para todos los soportes. El soporte SA-5 no presentó acidez de Brönsted, lo que asocian a una fuerza débil del sitio que no le permitió protonar la piridina. El mayor número de sitios Brönsted se reportó para SA-50, lo que evidenció que un incremento en el contenido  $\text{SiO}_2$  aumenta la acidez de Brönsted. Estos resultados fueron correlacionados con la actividad de hidrocraqueo de cumeno del soporte y el catalizador. Encontraron que la actividad del soporte sigue la misma tendencia que la acidez de Brönsted respecto a la composición del soporte, por lo tanto, SA-50 con la mayor acidez presenta la mayor actividad. Para los catalizadores NiMo/SA-X determinaron que la actividad de craqueo está influenciada por la acidez del soporte

y de la fase metálica sulfurada (-SH). Observaron una significativa reducción de la actividad de HCK y la acidez luego de incorporar la fase sulfurada NiMo, por lo que concluyen que el decrecimiento en la acidez entre el soporte y el catalizador sulfurado se debe posiblemente a que una importante cantidad de sitios ácidos del soporte fueron cubiertos por la fase sulfurada del Ni y Mo.

En otros trabajos, Benazzi et al., (2003), investigaron el efecto de la acidez de catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la actividad y selectividad del hidrocraqueo de una molécula modelo de fenantreno. Inicialmente prepararon SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes contenidos de SiO<sub>2</sub> (30, 40 y 90 % en peso), luego depositaron el Pt por intercambio catiónico. La acidez fue estudiada por adsorción-desorción de 2,6 dimetilpiridina. Correlacionando la acidez con la actividad del catalizador encontraron que la actividad catalítica está relacionada con el número de sitios ácidos de Brønsted y la fuerza del sitio, por tanto, los tres catalizadores mostraron diferencias en su actividad. No obstante, en cuanto a la selectividad a productos de C14 no se observaron diferencias, hecho que se atribuye a que los radios de isomerización y craqueo se modificaron en la misma medida en que la acidez de la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sólido amorfo) varió con el contenido de SiO<sub>2</sub>.

Hwang et al., (2009), prepararon una serie de soportes SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aluminosilicatos amorfos) con diferentes contenidos de SiO<sub>2</sub> por el método de precipitación, el soporte preparado fue denotado SA-X (X=31, 43, 57,69 y 88) donde X representa el porcentaje en peso de SiO<sub>2</sub>, luego fue impregnado Pd al soporte dando como resultado catalizadores Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalente a Pd/SA-X; estudiaron el efecto de la composición del soporte en las propiedades ácidas mediante experimento TPD-NH<sub>3</sub>, encontraron que la acidez de los catalizadores presenta una tendencia en forma de volcán con respecto al contenido de SiO<sub>2</sub> (X), entre los catalizadores que ensayaron, Pd/SA-57 exhibió la mayor acidez. Adicionalmente, estudiaron el efecto de composición en el

rendimiento catalítico (selectividad y actividad del catalizador) en el hidro craqueo de parafinas a 400°C y 60 bar, encontraron que la conversión de parafinas y la selectividad ha destilados medios está estrechamente relacionada con la acidez del catalizador. Determinaron que la selectividad a destilados medios decrece con el incremento de la acidez del catalizador debido a que a mayor acidez el catalizador aumenta su actividad de craqueo que conduce a su vez a una mayor conversión de parafina y craqueos secundarios a hidrocarburos de (<C10), por lo anterior concluyen que se requiere de una acidez óptima para lograr un máximo de destilados medios.

En el mismo sentido, Leyva et al., (2009), estudiaron el efecto de la acidez de catalizadores NiMo soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AS) cambiando la relación molar Si/(Si+Al)=0.31, 0.56, 0.78 respectivamente; dichos soportes fueron designados como AS-0.31, AS-0.56 y AS-078. El soporte fue preparado por co-precipitación homogénea y la fase metálica fue depositada por co-impregnación húmeda incipiente. Utilizado la técnica TPD-NH<sub>3</sub> encontraron que la acidez del soporte incrementa con el contenido de SiO<sub>2</sub> hasta la relación Si/(Si+Al)=0.56 y luego decrece lo cual consideran se debe probablemente a la reducción de la conectividad entre Al-O-Si como resultado de una disminución en los sitios ácidos de Brönsted que posiblemente se convierten en sitios de Lewis debido al calor. Observan una significativa reducción de la acidez después de incorporar el NiMo al soporte y después de la sulfuración. Evaluando el soporte y los catalizadores en una reacción de HCK de cumeno observaron que en el caso del soporte AS-0.31 presentó el mayor radio de reacción mientras que para el grupo de catalizadores NiMo soportado fue AS-056. Concluyeron que es necesario encontrar un equilibrio entre las propiedades texturales y la acidez que son responsables de la actividad de craqueo de las moléculas de fracciones pesadas.

Como se puede apreciar, gran parte de la literatura abierta relacionada con el uso de las ASAs en el hidro craqueo se orienta a evaluar el efecto de las propiedades texturales y ácidas de

catalizadores soportados en estos materiales en la actividad catalítica de moléculas modelo como el cumeno, fenantreno y dodecano y son nulos los estudios en los que se hayan usado ASAs como soportes de los catalizadores de HCK menos en el procesamiento de un VGO colombiano.

Por tal razón, y con base en la revisión de la literatura se seleccionaron y adaptaron cuatro grupos de aluminosilicatos en el rango de relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  0.5-0.95 con el propósito identificar cambios en las propiedades texturales, superficiales, estructurales, morfológicas y acidas de los catalizadores NiMo soportados en ASAs y correlacionarlos con los resultados del hidro craqueo de una carga real de VGO con alto contenido de nitrógeno.

## 2. Objetivos

### 2.1 Objetivo general

Analizar la influencia de la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  de aluminosilicatos amorfos en la acidez de catalizadores NiMo/ASA y el Hidro craqueo (HCK) de una carga real de gasóleo de Vacío (VGO).

### 2.2 Objetivos específicos

- Determinar el efecto de la variación en la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  de los aluminosilicatos amorfos sobre la acidez de catalizadores NiMo/ASA.

- Analizar la influencia de variar la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  en el estado de oxidación y composición superficial de los catalizadores NiMo/ASA.
- Evaluar el efecto de la acidez de los catalizadores NiMo/ASA en el HCK de una carga real de gasóleo de vacío (VGO).

### 3. Sección experimental

#### 3.1 Preparación de aluminosilicatos amorfos con diferentes relaciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$

**3.1.1 Grupo A: aluminosilicatos amorfos cogelación vía hidrólisis básica.** Se prepararon aluminosilicatos amorfos con diferentes relaciones molares  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  (0.5, 0.65, 0.75, 0.85 0.95), por el método sol-gel descrito por La Parola et al., (2003). El procedimiento fue realizado en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Se mezclaron las cantidades requeridas de los precursores de tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 97%) y tetraetil-ortosilicato (Merck, 98%). La solución se agitó durante 3 h a temperatura ambiente para obtener una mezcla homogénea. Luego la temperatura se aumentó hasta  $80^\circ\text{C}$  y fue agregada agua ( $\text{pH}=9$  ajustado con solución amoniacal) en cantidades estequiométricas a la mezcla agitada de los dos alcóxidos con el fin de promover la hidrólisis. El gel formado se dejó durante 5 h en agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno, luego se dejó secar a condiciones ambientales por mínimo 5 días. El gel formado fue lavado varias veces con sec-butanol para eliminar las posibles trazas de alcóxidos no hidrolizados. Los xerogeles fueron

secados y calcinados bajo flujo de aire seco a 100 ml/min; inicialmente se llevaron a 70°C durante 2 h, para luego llevarse hasta 500°C a velocidad de 5°C/min y mantenerse durante 12 h.

Los soportes se identifican de acuerdo a la relación molar Si/(Si+Al) y una letra correspondiente al grupo de aluminosilicatos como ASAX-A donde X corresponde a la relación y A que pertenecen al primer grupo. ASA0.5 A1, ASA0.65 A2, ASA0.75 A3, ASA0.85 A4 y ASA0.95 A5.

**3.1.2 Grupo B: aluminosilicatos amorfos cogelación vía hidrólisis ácida usando polietilenglicol como plantilla.** Se prepararon aluminosilicatos amorfos usando como plantilla Polietilenglicol (PEG) 2000 (Merck) para diferentes relaciones molares Si/(Si+Al) (0.5, 0.65 0.75, 0.85 y 0.95) por el método descrito por Ishihara et al., (2014) y adaptó para la investigación. Para la preparación se usaron como precursores de aluminio tri-sec-butóxido de aluminio (ASB) (Aldrich 97%) y tetraetil-ortosilicato (TEOS) (Merck, 98%), etanol (Merck 95%) y ácido tartárico(TA) en las relaciones TEOS:ASB:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:TA X:Y:4:7:0.04; X y Y se variaron de acuerdo a la relación Si/(Si+Al). La solución del TEOS y etanol se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente, seguido se adicionó la solución de ácido tartárico y agua por goteo a la mezcla anterior, luego se adicionó el tri-sec butóxido de aluminio mezclado con etanol, se agita durante una hora a temperatura ambiente, posteriormente se adicionó el PEG en un porcentaje de 183% en relación al TEOS, se mantiene la agitación durante una hora y finalmente se sube la temperatura a 60°C y se mantiene por una hora más en agitación. Se retira y se lleva a una estufa a 60°C durante 24 horas. Los geles formados fueron secados y calcinados bajo flujo de aire seco a 600 ml/min; se llevó a temperaturas de 120°C, 250°C, 350°C durante una hora para ir removiendo el polímero, finalmente se sube la temperatura a 600°C a una velocidad de 2.4°C/min, para ser calcinados bajo un flujo de aire seco durante 6 horas.

Los soportes se identifican de acuerdo a la relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  y una letra correspondiente al grupo de aluminosilicatos como ASAX-B donde X corresponde a la relación y B que pertenecen al segundo grupo. ASA0.5 B1, ASA0.65 B2, ASA0.75 B3, ASA0.85 B4 y ASA0.95 B5.

**3.1.3 Grupo C: aluminosilicatos amorfos cogelación vía hidrólisis ácidas con HCl.** Se prepararon aluminosilicatos amorfos mediante cogelación ácida para diferentes relaciones molares  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0.5, 0.65, 0.75, 0.85$  y  $0.95$ , usando los tiempos de gelación y envejecimiento de Ishihara et al., (2012). Se usó aluminio tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich 97%) como precursor de aluminio y tetraetil-ortosilicato (Merck, 98%) como precursor de silicio, 2-propanol y 0.1(wt%) HCl en las proporciones de TEOS:ASB:2-propanol:0.1HCl(wt%), X:Y:4:8, X y Y variaron de acuerdo a la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ . Se preparó una solución TEOS y 2-propanol a la cual se le adicionó 0.1(wt%) HCl; la mezcla fue agitada durante 30 min a 500 rpm. Luego se adiciona el ASB disuelto en 2-propanol, la solución se mantiene 30 min en agitación.

Después, el pH de la solución se ajustó a 5 mediante la adición de una solución de  $\text{NH}_3$  al 5(wt%). La formación del gel fue llevada a los  $50^\circ\text{C}$  y se mantuvo durante 5 horas. El gel obtenido fue inmerso en agua desionizada a  $50^\circ\text{C}$  durante 72 horas. El gel se lavó con sec-butanol durante 5 minutos, 5 veces. El material obtenido se mantuvo a  $70^\circ\text{C}$  durante 72 horas. Los aluminosilicatos-gel fueron calcinados a  $600^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

Los soportes se identifican de acuerdo a la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  y una letra correspondiente al grupo de aluminosilicatos como ASAX-C donde X corresponde a la relación y C que pertenecen al tercer grupo. ASA0.5 C1, ASA0.65 C2, ASA0.75 C3, ASA0.85 C4 y ASA0.95 C5.

**3.1.4 Grupo D: aluminosilicatos amorfos por aluminación de silicio con reforzamiento esquelético.** Se prepararon aluminosilicatos amorfos por deposición o grafeo de aluminio en sílice para diferentes relaciones molares  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0.5, 0.65, 0.75, 0.85$  y  $0.95$ , siguiendo el método de preparación de Ishihara et al., (2012).

**3.1.4.1 Preparación del silicio con reforzamiento esquelético.** La sílice se preparó usando como precursor tetraetil-ortosilicato (TEOS) (Merck, 98%). Inicialmente se prepara una solución de TEOS y 2-propanol a la cual se le adiciona 0.1wt%HCl (Merck 37%) de acuerdo a las proporciones TEOS:2-propanol: HCl, 1:4:8. La mezcla fue agitada a 500 rpm durante 30 min, después el pH fue ajustado a 5 adicionando una solución de  $\text{NH}_3$  al 5wt% (Merck 25%). El gel fue formado a  $50^\circ\text{C}$ , dicha temperatura se mantiene durante 5 h. El gel obtenido es inmerso en agua desionizada durante 24 horas. El gel se corta en fragmento y es lavado con 2-propanol por 5 minutos, cinco veces con el propósito de remover el agua atrapada en los poros. Posteriormente el gel se mantiene en una solución de 80% TEOS/ 20% 2-propanol a  $50^\circ\text{C}$  durante 48 h. La cantidad de TEOS usado para el reforzamiento esquelético es una solución de 100 por 100 de TEOS usado como precursor de sílice. La solución de reforzamiento fue removida y el gel reforzado fue lavado con 2-propanol con el propósito de remover la solución que queda en los poros del material. El gel obtenido se lleva a una estufa a  $70^\circ\text{C}$  durante 72 h. Finalmente, se llevó a  $600^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $2.4^\circ\text{C}/\text{min}$  para ser calcinada durante 3 h bajo flujo de aire seco a 100 ml/min.

**3.1.4.2 Incorporación del aluminio.** Las especies de aluminio se introdujeron en la sílice usando una solución de tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich 97%) disuelto en 2-butanol por impregnación. La solución se incorporó con un exceso del 20% respecto al volumen de poro de la

sílice, con excepción de un exceso del 50% para la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.5$ . Los aluminosilicatos se secaron a  $120^\circ\text{C}$  en una estufa durante 2 horas y finalmente se llevaron a  $600^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $2.4^\circ\text{C}/\text{min}$  para ser calcinada durante 3 h bajo flujo de aire seco a 100 ml/min.

Los soportes se identifican de acuerdo a la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  y una letra correspondiente al grupo de aluminosilicatos como ASAX-D donde X corresponde a la relación y D que pertenecen al cuarto grupo. ASA0.5 D1, ASA0.65 D2, ASA0.75 D3, ASA0.85 D4 y ASA0.95 D5.

### 3.2 Preparación de catalizadores

Para la preparación de los catalizadores se usó como precursores de la fase activa Molibdeno y Níquel; Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck) y Nitrato de níquel hexahidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) respectivamente. La impregnación del soporte se hizo mediante impregnación húmeda incipiente sucesiva, para cada una de las relaciones molares  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  de los soportes se impregnó 15% en peso de  $\text{MoO}_3$  y 3% de  $\text{NiO}$  de acuerdo al esquema que se presenta a continuación.

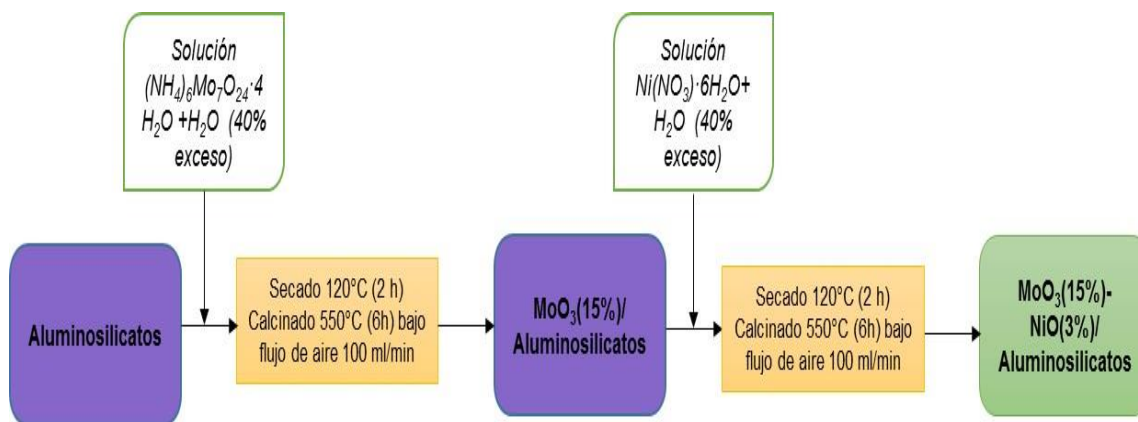


Figura 4. Esquema de impregnación de los catalizadores

Los catalizadores fueron nombrados NiMo/ASAxx Z en donde xx representa la relación molar Si/(Si+Al) y Z la letra de referencia del grupo de soportes.

Tabla 3.

*Nomenclatura de los catalizadores para el desarrollo de la investigación*

<b>Grupo A</b>	<b>Grupo B</b>	<b>Grupo C</b>	<b>Grupo D</b>
<b>NiMo ASA0.5 A1</b>	NiMo ASA0.5 B1	NiMo ASA0.5 C1	NiMo ASA0.5 D1
<b>NiMo ASA0.65 A2</b>	NiMo ASA0.65 B2	NiMo ASA0.65 C2	NiMo ASA0.65 D2
<b>NiMo ASA0.75 A3</b>	NiMo ASA0.75 B3	NiMo ASA0.75 C3	NiMo ASA0.75 D3
<b>NiMo ASA0.85 A4</b>	NiMo ASA0.85 B4	NiMo ASA0.85 C4	NiMo ASA0.85 D4
<b>NiMo ASA0.95 A5</b>	NiMo ASA0.95 B5	NiMo ASA0.95 C5	NiMo ASA0.95 D5

Adicionalmente, se prepararon dos tipos de catalizadores NiMo soportado sobre alúmina y NiMo sobre sílice, usando silicio y aluminio comercial bajo la misma ruta de impregnación. Se nombraron NiMo Alúmina y NiMo Sílice.

### 3.3 Caracterización de soportes y catalizadores

**3.3.1 Propiedades texturales.** Se realizaron mediciones de adsorción de nitrógeno para todas las muestras a una temperatura de 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Las muestras fueron desgasificada a 300 °C antes de las mediciones. Se utilizaron entre 0,10 y 0,20 g de muestra para los ensayos.

El área superficial total fue determinada por el modelo de adsorción propuesto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Condon, 2006). La distribución de diámetros de poros se estimó a partir de la curva de desorción de la isoterma aplicando el método de Berrett-Joyner-Halenda (BJH) (Condon, 2006). El volumen de poro se determinó con el máximo valor de  $p/p_0 \sim 0.99$ . Por otra

parte, el área microporosa y el volumen de microporos se determinaron a partir del análisis t-plot de la isoterma de adsorción usando la isoterma estándar de Harkins y Jura con valores de espesor entre 3.2 y 5.5 Å. El área de mesoporos se obtuvo de la diferencia entre el área superficial y el área de microporos.

**3.3.2 Propiedades Ácidas.** Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR ) de piridina. Tanto soportes como catalizadores fueron estudiados por espectroscopía de infrarrojo de adsorción-desorción de piridina con el propósito de determinar la existencia y concentración de sitios ácidos de Brönsted y Lewis. La piridina es usada como molécula sonda pues se caracteriza por protonarse cuando interacciona con sitios ácidos tipo Brönsted y enlazarse coordinadamente con sitios ácidos tipo Lewis. Las bandas características en el espectro infrarrojo para cada tipo de sitio ácido se presentan a continuación.

Tabla 4.

Posición de las bandas de IR correspondientes a la molécula sonda de piridina

Centro ácido	Banda de vibración de la piridina
Lewis	1490-1500
	1455
Brönsted	1635-1640
	1545
	1490

El proceso para determinar la acidez por adsorción-desorción de piridina inició por preparar una pastilla delgada de la muestra con una masa entre 7 a 25 mg este valor depende de la naturaleza del material, el diámetro de la pastilla es de 13 mm. Las pastillas se montaron en el pastillero y se

llevaron al sistema para realizar el pretratamiento; el sistema opera a condiciones de vacío alrededor de  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Se siguieron las siguientes etapas: a) desgasificación de las pastillas a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 horas; b) toma del espectro de referencia o blanco en vacío y a temperatura ambiente; c) Adsorción de la piridina a  $150^\circ\text{C}$ , permitiendo la saturación de la pastilla durante 15 minutos, alcanzando presión de saturación entre 2.7 y 3.2 mbar; d) desorción de las muestras en vacío a la temperatura de adsorción ( $150^\circ\text{C}$ ) durante una hora y toma del espectro luego de alcanzar la temperatura ambiente; e) desorción a  $300^\circ\text{C}$  y luego a  $500^\circ\text{C}$  en cada caso la temperatura se mantiene durante una hora y se toman los espectros a temperatura ambiente.

Los espectros se registraron en un espectrómetro FTIR Nicolet iS50, en el modo de transmisión, para el intervalo comprendido entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , usando 64 scans con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para el procesamiento de los datos se usó el software OMNIC (propio del equipo) y la integración de las áreas se realizó con el software Fityk 0.9.8 que es gratuito.

Para la cuantificación de los sitios ácidos se utiliza la ecuación de la ley de Lamber-Beer, ecuación (1).

$$C_s = \frac{A_I * S}{\epsilon_I * W} \quad (1)$$

Donde  $C_s$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) es el valor de la concentración de sitios ácidos,  $A_I$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) es el área bajo la curva de la banda de IR,  $\epsilon_I$  ( $\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ ) es el coeficiente de extinción molar dado por Emeis,  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) es la superficie de la pastilla y  $W$  (mg) es el peso de la pastilla del material. Para el cálculo de la concentración de los sitios ácidos Brönsted y de Lewis se utilizaron los coeficientes de extinción molar de  $1.67$  y  $2.22\text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$  respectivamente. El  $A_I$  que se utilizó corresponde al área bajo la curva de las bandas  $1540$  (+/-)  $5$  (Brönsted) y  $1450$  (+/-)  $5$  (Lewis) de las curvas de desorción de piridina.

**3.3.3 Composición superficial-Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).** La composición superficial y los estados de oxidación superficial de los soportes y los catalizadores preparadas fue determinada en la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS construida por SPECS (Alemania). Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos X Al K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200W Y 12 Kv. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de carga superficial se controló con una pistola de inundación (dispositivo FG 15/40-PS FG500) operada A 70  $\mu$ A y 4 eV para los catalizadores y soportes del método uno y dos de preparación. Los picos fueron normalizados con el C1s a 284.8 eV. Las muestras se pastillaron y se montaron sobre una cinta conductora de carbono en portamuestras metálicos para el análisis. Todos los espectros fueron procesados y analizados usando es software CasaXPS. Los factores de sensibilidad para el Si (0.85), aluminio (0.57), níquel (19.06) y molibdeno (9.68).

**3.3.4 Propiedades morfológicas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).** Se empleó Microscopia Electrónica de Barrido para observar la morfología de la superficie de los soportes y catalizadores con el propósito de identificar los cambios asociados al método y a la variación en el contenido de silicio y aluminio. El análisis se llevó a cabo en un **microscopio** electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG operado con un voltaje de electrones de 4.00 Kv, con magnificaciones a 50 $\mu$ m, 2  $\mu$ m y 1  $\mu$ m. Se hizo un mapping para uno de los catalizadores con el propósito de observar con mayor detalle la dispersión espacial de la fase activa en el soporte. Dos muestras representativas de cada grupo de catalizadores se cuantificaron con SEM-EDS.

**3.3.5 Difracción de Rayos X de polvos.** Los análisis de DRX se realizaron para 8 soportes y 8 catalizadores, dos de cada uno de los métodos de preparación, relación molar Si/(Si+Al) = 0.5 y 0.95. El análisis se realizó en un difractómetro de polvo marca Bruker Advance con geometría DaVinci usando Níquel como filtro, radiación CuK $\alpha$ 1 y un detector Lineal LYNXEYE. Las muestras de catalizadores y soportes fueron maceradas en un mortero de ágata hasta tamaños de partícula cercanos a los 38 $\mu$ m y posteriormente fueron montadas en un portamuestras de polimetilmetacrilato mediante la técnica de llenado frontal. Las muestras fueron analizadas en el intervalo (2 $\theta$ ) = 0,5-70° con un tipo de barrido a pasos de 0.8 s y el muestreo a 0.02035 (2 $\theta$ ).

### 3.4 Evaluación catalítica

La actividad de hidrocrqueo fue evaluada con los catalizadores NiMo-soporte de cada grupo de catalizadores preparados. El gasóleo de vacío (VGO) usado como alimento no se sometió a ningún pretratamiento, sus propiedades se listan en la tabla 5.

Tabla 5.

*Propiedades de un gasóleo de vacío colombiano*

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
<b>IBP (°C)</b>	55.5
<b>IBP-204 (%peso )</b>	1.50
<b>204-370 (%peso )</b>	5.83
<b>370-525 (%peso )</b>	79.05
<b>525°C+ (%peso )</b>	13.62
<b>S(ppm)</b>	570
<b>N(ppm)</b>	590
<b>Densidad (15°C) g/cm<sup>3</sup></b>	0.916
<b>Distribución de compuestos aromáticos</b>	n.d

Los catalizadores se maceraron en un mortero de ágata hasta tamaño de partícula entre 25 $\mu$ m-75 $\mu$ m con el propósito de garantizar que no se presenten limitaciones de difusión.

Las reacciones se realizaron en un reactor Batch Parr serie 4575A de acero inoxidable 316 (volumen 500 ml) que cuenta con agitación mecánica a 750 rpm mediante un motor MAC de 1/20 hp, 230 voltios y 1 A, un horno de calentamiento eléctrico (H), termocupla tipo J y su respectivo sistema de control.

Para cada reacción se emplearon 3 g de catalizador (2% del peso de la carga), 3 g DMDS (Merck, 99.9%) (2% del peso de la carga) como agente activante, para una masa de carga de 150 g de VGO. El catalizador fue sulfurado *in situ*, la carga, el catalizador y el agente activante se cargaron a inicio del proceso. Estas condiciones de operación fueron sugeridas por los profesionales del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, basándose en su experiencia, intereses y requerimientos.

Luego de cargado el reactor se inicia la etapa de activación; arranca la agitación a 750 rpm, aun a temperatura ambiente se hacen 3 purgas de N<sub>2</sub> (Linde, UAP, grado 5.0) presurizado a 100 psig durante 15 minutos seguidas de 3 purgas de H<sub>2</sub> (Linde, UAP, grado 5.0) presurizado a 1000 psig durante una hora, luego se presuriza el reactor alrededor de 360 psig en atmósfera de H<sub>2</sub> y se lleva a homogenización durante una hora a 60°C, esto con el propósito de garantizar el contacto entre la carga, el catalizador y el agente de activante. Seguidamente, se aumenta la temperatura hasta 350°C, 5°C/min y la agitación a 750 rpm, una vez alcanzada esta temperatura se presuriza el sistema a 1700 +/- 30 psig, estas condiciones se mantuvieron por 4 horas; finalizadas la activación se espera que el sistema de reacción llegue a una temperatura 50°C en enfriamiento autógeno para purgar con H<sub>2</sub> (3 purgas 1000 psig) y desplazar el vapor de DMDS restante y los gases formados durante esta etapa. Terminadas las purgas se presuriza el sistema alrededor de 670 psig y se lleva

la temperatura a 400°C, 5°C/min y 750 rpm, alcanzada la temperatura se presuriza a 1700 +/- 20 psig, estas condiciones se mantuvieron por 4 horas.

Durante las etapas de activación y reacción, la presión del sistema se mantuvo alrededor de 1700 psig con adición de H<sub>2</sub> cuando la presión disminuía debido al consumo de H<sub>2</sub> de la reacción.

Finalizada la reacción se apagó el horno y se esperó que el sistema alcanzara la temperatura ambiente y se tomaron muestras gaseosas, luego se procedió a desmontar el reactor. Para todas las reacciones se realizó el respectivo control de masa a la entrada y a la salida de la reacción.

El H<sub>2</sub> que fue necesario añadir durante las reacciones para mantener la presión tanto en la etapa de activación como reacción, correspondió al hidrógeno de consumo y se estimó de acuerdo a la ecuación (2).

$$\text{Consumo de H}_2 = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta P_i * V}{R * T} \quad (2)$$

Donde,  $\Delta P$  es la disminución en la presión del sistema después del inicio de reacción y de cada inyección  $i$  de H<sub>2</sub> durante la reacción;  $n$  es el número máximo de inyecciones durante la reacción;  $V$  es el volumen aproximado del gas en el reactor estimado mediante la diferencia entre el volumen del reactor y el volumen del alimento;  $R$  es la constante de gases ideales; y  $T$  es la temperatura del sistema.

**3.4.1 Caracterización productos de reacción.** El producto líquido fue analizado por destilación simulada fracciones 20 -625°C en un equipo Agilent 7890 detector FID, inlet con temperatura programable, columna capilar de polimetilsiloxano de 6 m x 530 µm i.d. x 2.65 µm siguiendo el método estándar de la norma ASTM D7213. Los resultados se presentan en % wt de conversión para el corte de nafta (IBP-204°C), diésel, (204-370°), gasóleo (370-525°C) y fracción pesada (525°C+).

El producto gaseoso fue analizado en un equipo para análisis de gas de refinería Agilent 6890 con columna capilar para análisis de hidrocarburos livianos gaseosos usando un detector FID, y columna empacadas para análisis de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>S, mediante detectores de conductividad térmica. Las columnas empacadas se operan a temperatura constante de 95°C mientras que la columna capilar usa un programa de temperatura desde 60 hasta 200°C.. Los resultados se reportaron en % peso para cada uno de los gases presentes en la mezcla.

Por otro lado, para la medición del contenido de N y S se usó un equipo Antek Multik HNS siguiendo las normas ASTM D4629 para nitrógeno y ASTM D5453 para azufre. La muestra se quema completamente. Los gases de combustión producidos, SO<sub>2</sub> y NO son irradiados con UV y estos emiten en forma de fluorescencia.

**3.4.2 Expresión de los resultados.** La conversión total del alimento, el rendimiento a nafta, destilados medios y gases, además de las selectividades; se calcularon siguiendo las ecuaciones (3), (4), (5), (6), (7) y (8). La conversión fue referenciada para valores de 370 °C+. El rendimiento y selectividad a destilados medios (MD) corresponde a la fracción 204-370°C de la mezcla. El rendimiento y selectividad a nafta corresponde a la fracción IBP-204°C.

$$\text{Conversión (\%)} = \left( \frac{\text{wt}\% \text{ fracción}_{\text{Alimento}^{370+}} - \text{wt}\% \text{ fracción}_{\text{productos}^{370+}}}{\text{wt}\% \text{ fracción}_{\text{alimento}^{370+}}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

**Rendimiento DM (%) =**

$$\left( \frac{\text{wt}\% \text{ fracción}_{\text{productos}^{204 \text{ a } 370}} - \text{wt}\% \text{ fracción}_{\text{alimento}^{204 \text{ a } 370}}}{\text{wt}\% \text{ fracción}_{\text{alimento}^{370+}}} \right) \times 100(4)$$

**Rendimiento Nafta (%)**

$$= \left( \frac{\text{wt} * \% \text{ fracción}_{\text{producto}^{\text{IBP A } 204}} - \text{wt} * \% \text{ fracción}_{\text{alimento}^{\text{IBP a } 204}}}{\text{wt} * \% \text{ fracción}_{\text{alimento}^{370+}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Rendimiento a gases (\%)} = \left( \frac{\text{wt gases}}{\text{Carga líquida total}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

\*wt, corresponde al peso de la carga líquida del alimento o al peso del producto líquido, según sea el caso.

Selectividad de la nafta y destilados medios

$$\text{Selectividad Nafta (\%)} = \left( \frac{\text{Rendimiento}_{nafta}}{\text{Rendimiento}_{Nafta} + \text{Rendimiento}_{DM}} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Selectividad DM (\%)} = \left( \frac{\text{Rendimiento}_{DM}}{\text{Rendimiento}_{Nafta} + \text{Rendimiento}_{DM}} \right) \times 100 \quad (8)$$

## 4. Resultados y Discusión

Para cada grupo de soportes, así como para los respectivos catalizadores se estudió el efecto de la relación Si/(Si+Al) en las propiedades texturales, morfológicas, estructurales, superficiales y ácidas.

### 4.1 Efecto del método de síntesis y la relación Si/(Si+Al) en las propiedades texturales de soportes y catalizadores

**4.1.1 Soportes.** En la figura 5 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> que describen el comportamiento de los soportes para cada una de las relaciones Si/(Si+Al). Los cuales exhiben isothermas tipo IV acorde a la clasificación de la IUPAC típicas de materiales mesoporosos

(Thommes et al., 2015). Algunas excepciones se presentaron con el soporte ASA0.95 A5 (ver figura 5 (a)) y el soporte a ASA0.95 B5, (ver figura 5 (b)), los cuales presentan una combinación de tipo I y IV que es particular de materiales micro y mesoporoso.

Además, se encontró que la curva desorción de  $N_2$  no es reversible respecto la curva de adsorción por lo que se presenta un ciclo de histéresis que se debe a que en el proceso de llenado de poros se presentan fenómenos de condensación capilar y/o cavitación. A partir del ciclo de histéresis es posible sugerir la distribución, la forma y conectividad de los mesoporos (Condon, 2006).

En los ciclos de histéresis que se observan para el grupo A, B y C de soportes figura 5 (a) , 5 (b) y 5 (c) no se puede distinguir una zona horizontal a altas presiones de saturación de  $N_2$  haciendo que las curvas se aproximen a un ciclo de histéresis Tipo H3, presente en materiales mesoporosos en forma de agregados con poros formados por láminas paralelas y con una distribución de poros poco uniforme, con excepción del soporte ASA0.95 B5 que presenta un lazo tipo H4, que está asociado con el llenado de microporos y es característico de materiales con presencia de micro y mesoporos en su estructura, asimismo el soporte ASA0.95 C5 presenta un lazo de histéresis que se aproxima a Tipo H2 (a), que corresponde a materiales mesoporosos con redes de poros accesibles y de mayor uniformidad.

En el grupo D (ver figura 5(d)) se puede observar una zona horizontal a altas presiones, lo cual permite clasificar el ciclo de histéresis como H2(b) que corresponde a materiales mesoporosos desordenados con cavidades interconectadas por caminos estrechos típicos de poros en forma de cuello de botella (Condon, 2006).

Las curvas de histéresis en todas las isothermas cierran antes de alcanzar una presión relativa de 0.4 en el proceso de desorción confirmando la mesoporosidad de los sólidos, inclusive en aquellos

soportes con mayor mesoporosidad la curva de histéresis cierra antes de alcanzar una presión relativa de 0.7, este comportamiento es típico de los soportes en los que se incorporó el aluminio postsíntesis grupo D. También en algunos casos se observa el estrechamiento de las isotermas a determinadas presiones relativas, indicando la presencia de tamaños de poro poco uniformes y cambios en la geometría, así como la existencia de distintos fenómenos de evaporación en el proceso de desorción que generan efectos de bloqueo de poros.

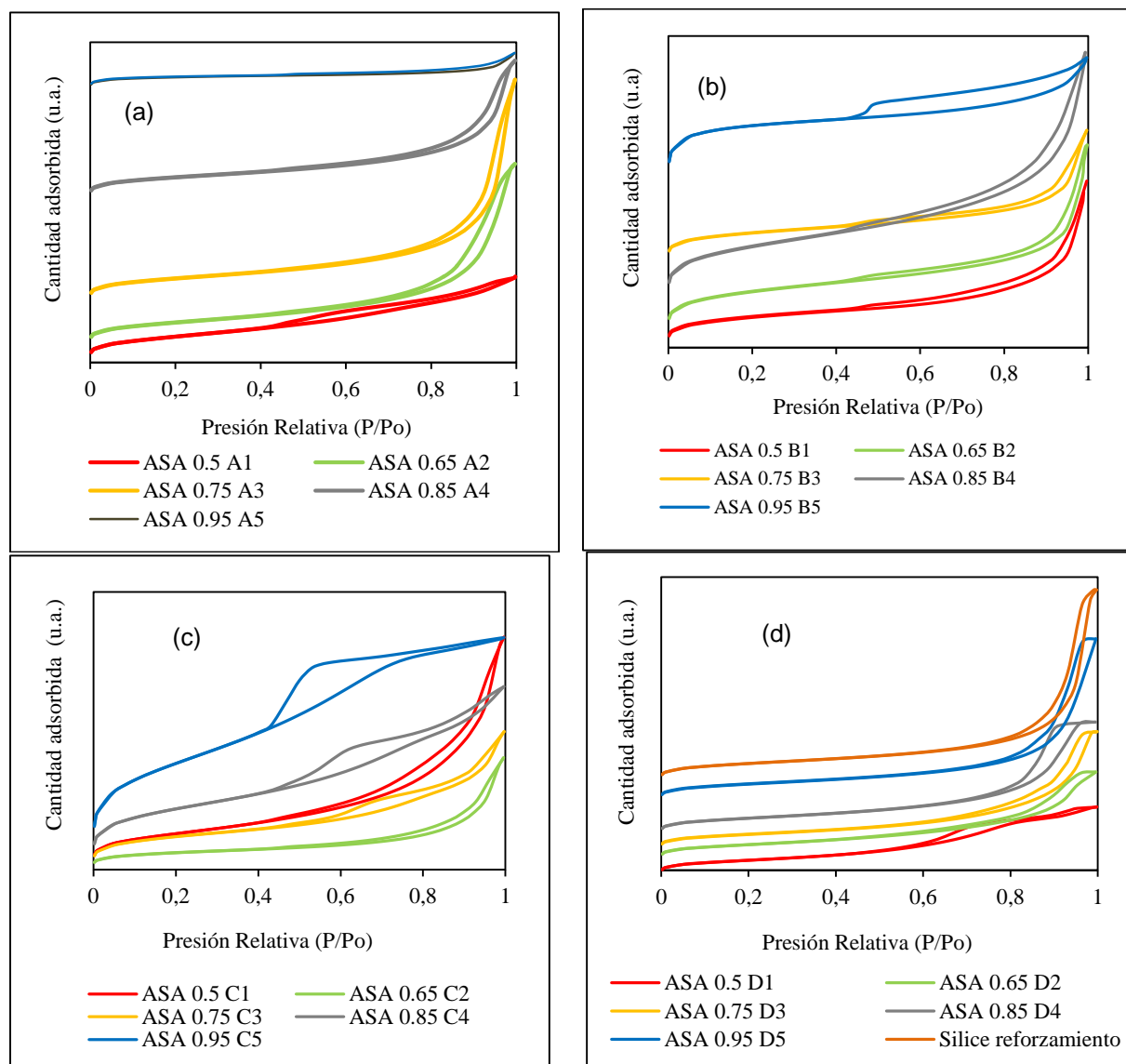


Figura 5. Isothermas de adsorción-de N<sub>2</sub> de los soportes (a) grupo A (b) grupo B (c) Grupo C (d) grupo D

En la figura 6 se muestra la distribución del diámetro de poro de todos los soportes preparados por los distintos métodos, estas distribuciones se encuentran principalmente en el rango de 2-50 nm, solo con una pequeña porción de microporos (<2nm) y macroporos (>50 nm).

En la figura 6 (a) se presenta la distribución para el grupo de soportes en los que siguió un método de síntesis sol-gel vía hidrólisis básica. En cuanto a los rangos de distribución en el soporte ASA 0.5 A1 y ASA 0,95 A5 se aprecia una mayor contribución al volumen de poro debido a mesoporos de menor tamaño (<10 nm), mientras para los soportes ASA0.65 A2, ASA0.75 A3 y ASA0.85 A4 el mayor porcentaje de poros se ubica entre 10-30 nm con una distribución más uniforme.

Con respecto al grupo B, se observa en la figura 6 (b) que el ASA con mayor contenido de silicio ASA0.95 B5 presenta una distribución estrecha, centrada en bajos diámetros de poro mientras que los otros soportes presentan una distribución que se extiende principalmente en el rango de los 20-50 nm. A pesar de usar una plantilla de PEG como director de la estructura, los soportes no fueron homogéneos.

En la figura 6 (c) se muestra la distribución del grupo de soportes sintetizados por cogelación con HCl. Se observa que el soporte ASA0.95 C5 presenta una distribución más homogénea centrada entre 2-5 nm, mientras en los demás soportes los diámetros de poro se concentraron entre los 5-50 nm, predominando principalmente a valores mayores a 10 nm y con una pequeña porción mayor a 50 nm; en este caso la disminución en la relación Si/(Si+Al) desplazó la distribución a valores más altos de diámetro de poro.

Para el grupo D, en la figura 6 (d) se observa que el soporte ASA0.5 D1 presenta una distribución en el rango de 2-40 nm con un mayor porcentaje de poros debajo de los 10 nm. El soporte ASA0.65 D2 presenta una distribución entre 2-30 nm, es este caso el mayor porcentaje se

ubica entre 10-20 nm. En el soporte ASA0.75 D3 debido al bloqueo de los poros, el volumen de desorción permanece constante en el rango de 20-30 nm, haciendo que la diferencia en el volumen respecto al diámetro de poro sea cero y marque dos etapas en la distribución una entre 2-20 nm y la otra mayor a 30 nm. El soporte ASA0.85 D4 presenta una distribución homogénea en el rango de los 2-30 nm con un mayor porcentaje de poros entre 10-20 nm. Finalmente, el soporte ASA0.95 D5 presenta una distribución amplia y homogénea entre los 2-50 nm con el mayor porcentaje de poros entre 10-30 nm.

En general se observa que los cambios en la distribución del diámetro de poro, están estrechamente relacionado al método de síntesis y se ve influenciado por la relación  $S/(Si+Al)$ . El método sol gel vía hidrólisis básica con el que se preparó el grupo A de soportes favoreció una distribución homogénea entre 10-30 nm en las relaciones intermedias  $Si/(Si+Al)$ , mientras que el método sol-gel en el que se usó como plantilla PEG siguiendo una hidrólisis ácida con ácido tartárico que corresponde al grupo B, así como los ASAs obtenidos por la cogelación con HCl, grupo C, presentaron una distribución menos homogénea por encima de los 10 nm, con excepción de la relación  $Si/(Si+Al) = 0.95$  que en ambos grupos presenta una distribución que se concentra en la región de diámetros de poro de 2 a 5 nm.

Por otro lado, un comportamiento particular se observa con el grupo D de soportes, los cuales fueron obtenidos mediante una ruta postsíntesis por aluminación de una sílice preparada por reforzamiento esquelético, en este caso la distribución es homogénea a altas relaciones  $Si/(Si+Al)$ , pero en rangos de distribución diferente, solo el soporte ASA0.95 D5 presenta una distribución parecida a la fuente de sílice. Se observan distribuciones bimodales y la microporosidad aumenta con el contenido de aluminio, este comportamiento se explica desde los fenómenos de superficie

asociados al punto isoelectrico de la sílice que podría favorecer la impregnación de la alúmina a ciertas concentraciones y a otras no.

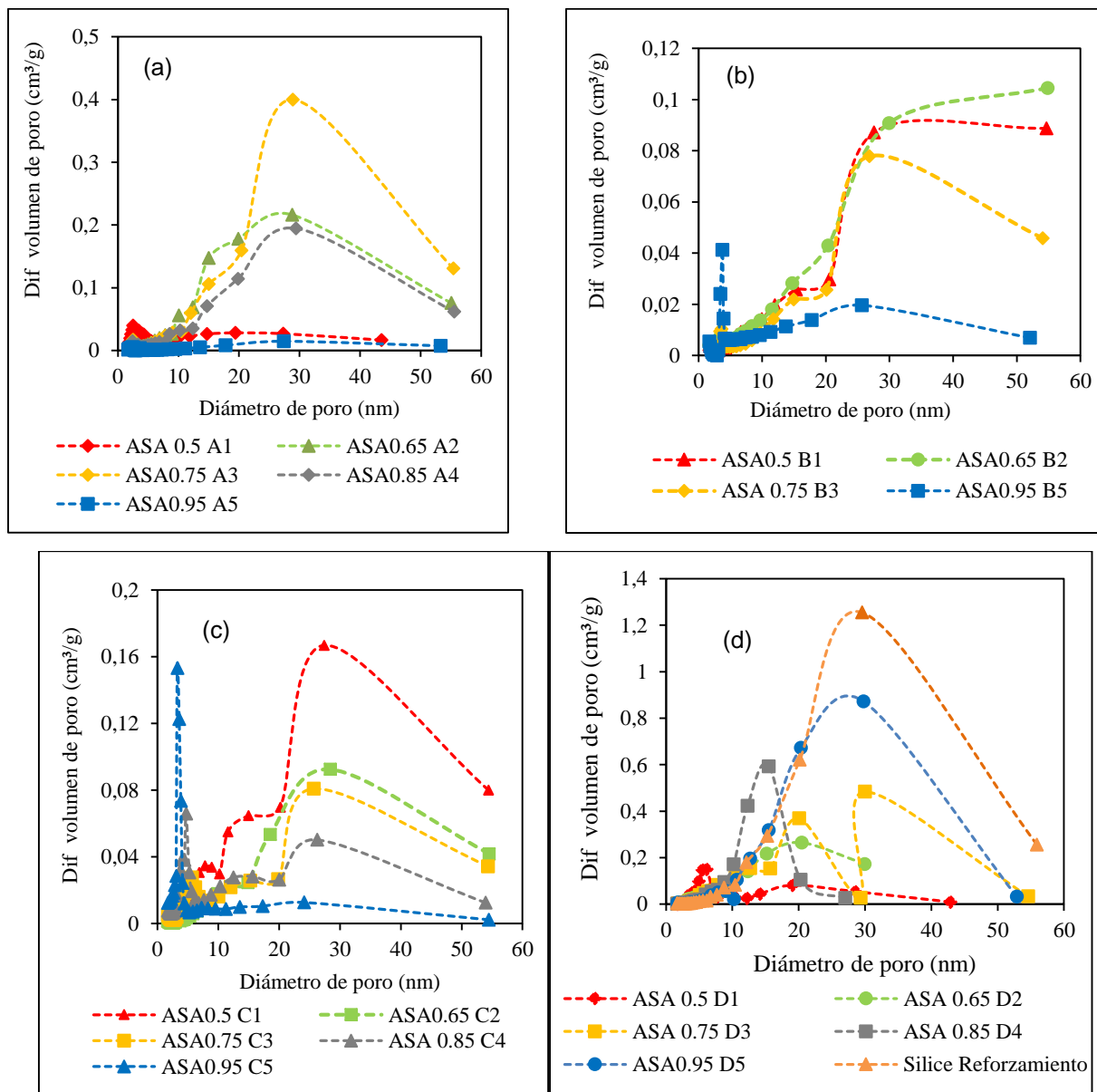


Figura 6. Gráficas distribución de tamaño de poro de los soportes (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D

Adicionalmente, en la tabla 6 se listan las propiedades texturales de cada uno de los soportes. Para el grupo A, con excepción de ASA0.95 A5 todos los ASAs presentan  $A_{\text{BET}}$  mayor a  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Se observa que a medida que incrementa el contenido de aluminio el área superficial BET y área de mesoporo incrementa; con excepción de ASA 0.95 A5 el volumen de poro estuvo entre  $0.4$  y  $1.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . En los soportes del grupo B, el área superficial BET está en el rango de  $200\text{-}600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  la cual aumenta con el contenido de silicio, al mismo tiempo que incrementa el área microporosa, siendo para el soporte ASA0.95 B5 mayor el porcentaje de área microporosa; el volumen de poro estuvo en el rango de  $0.22\text{-}0.59 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  pero no se correlacionó con la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ . Para el grupo C, se observa, que el área superficial BET está en el rango de  $133\text{-}838 \text{ m}^2/\text{g}$  y que más del 80% de esta área es externa o denominada también mesoporosa. Aunque no se observa una correlación entre el área y la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ , los soportes con mayor contenido de silicio presentaron la mayor área superficial BET; el volumen de poro estuvo en el rango de  $0.32\text{-}0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Las diferencias encontradas se deben al método de síntesis usado y particularmente al tipo de hidrólisis, en el caso del método en el que se siguió una hidrólisis básica se favoreció mayor área superficial a altos contenidos de aluminio, mientras en los métodos que se siguió una hidrólisis ácida independiente del tipo de ácido ya sea ácido tartárico o HCl se obtuvieron materiales con mayor área superficial a mayores contenidos de silicio.

El grupo D de soportes, que se obtuvo por un el método postsíntesis, presentó área superficial BET en todos los casos mayor a  $584 \text{ m}^2/\text{g}$  con un valor máximo para el soporte ASA0.95 D5  $677 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . El porcentaje de área mesoporosa es superior al 90 % y el área microporosa disminuye al aumentar el contenido de aluminio en los soportes, siendo cero en los soportes ASA0.5 D1 y

ASA0.65 D2. El volumen de poro se ubicó en el rango de 1-2.49 cm<sup>3</sup>/g, este disminuyó con el incremento en el contenido de aluminio de los aluminosilicatos

Tabla 6.

*Propiedades texturales soportes*

<b>Soporte</b>	<b>A<sub>BET</sub><sup>a</sup></b> <b>(m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>meso</sub><sup>b</sup></b> <b>(m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>micro</sub><sup>c</sup></b> <b>(m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>VP<sup>d</sup></b> <b>(cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>micro</sub></b> <b>(cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Alúmina</b>	216	208	8	0.67	0.002
<b>Sílice</b>	403	377	26	0.72	0.009
<b>ASA0.5 A1</b>	342	342	0	0.44	0
<b>ASA0.65 A2</b>	315	292	23	0.92	0.011
<b>ASA0.75 A3</b>	313	281	31	1.05	0.020
<b>ASA0.85 A4</b>	306	241	66	0.66	0.033
<b>ASA0.95 A5</b>	149	44	105	0.06	0.056
<b>ASA0.5 B1</b>	228	159	69	0.36	0.033
<b>ASA0.65 B2</b>	317	220	96	0.43	0.032
<b>ASA0.75 B3</b>	230	144	86	0.28	0.045
<b>ASA0.85 B4</b>	395	304	90	0.59	0.038
<b>ASA0.95 B5</b>	588	167	420	0.22	0.146
<b>ASA0.5 C1</b>	284	274	10	0.78	0.0004
<b>ASA0.65 C2</b>	133	108	25	0.32	0.009
<b>ASA0.75 C3</b>	262	226	36	0.40	0.011
<b>ASA0.85 C4</b>	477	402	75	0.55	0.026
<b>ASA0.95 C5</b>	838	777	61	0.62	0.014
<b>Sílice Reforzamiento</b>	697	638	59	3	0
<b>ASA0.5 D1</b>	588	588	0	1.03	0
<b>ASA0.65 D2</b>	584	584	0	1.37	0
<b>ASA0.75 D3</b>	606	557	48	1.83	0.014
<b>ASA0.85 D4</b>	656	599	57	1.71	0.009
<b>ASA0.95 D5</b>	677	621	56	2.49	0.011

<sup>a</sup> Área Superficial BET, <sup>b</sup> Área superficial mesoporosa, <sup>c</sup> Área superficial microporosa, <sup>d</sup> Volumen de poro total, <sup>e</sup> Volumen de microporos

Los rangos de distribución de diámetros de poro y las demás propiedades texturales hacen que los cuatro grupos de soportes presenten características que sean de interés para ser usados en el hidrocraqueo de moléculas modelo y VGO.

**4.1.2 Catalizadores.** Después de la impregnación de la fase activa Ni y Mo a los ASAs, de acuerdo al procedimiento de la sección 3.2, se hicieron los respectivos análisis de las propiedades texturales.

De acuerdo al comportamiento presentado en la figura 7, todos los catalizadores presentaron isotermas tipo IV acorde a la clasificación de la IUPAC que corresponde a sólidos mesoporosos. Además, según el tipo de histéresis se tiene para los ASAs del grupo A, grupo B y grupo C, clasificación H3, con excepción del catalizador NiMo ASA0.95 B5 que presentó lazo de histéresis tipo H4, y para los soportes del grupo D, es asignado el tipo H2 (b); este comportamiento es el mismo que se había presentado con los respectivos soportes.

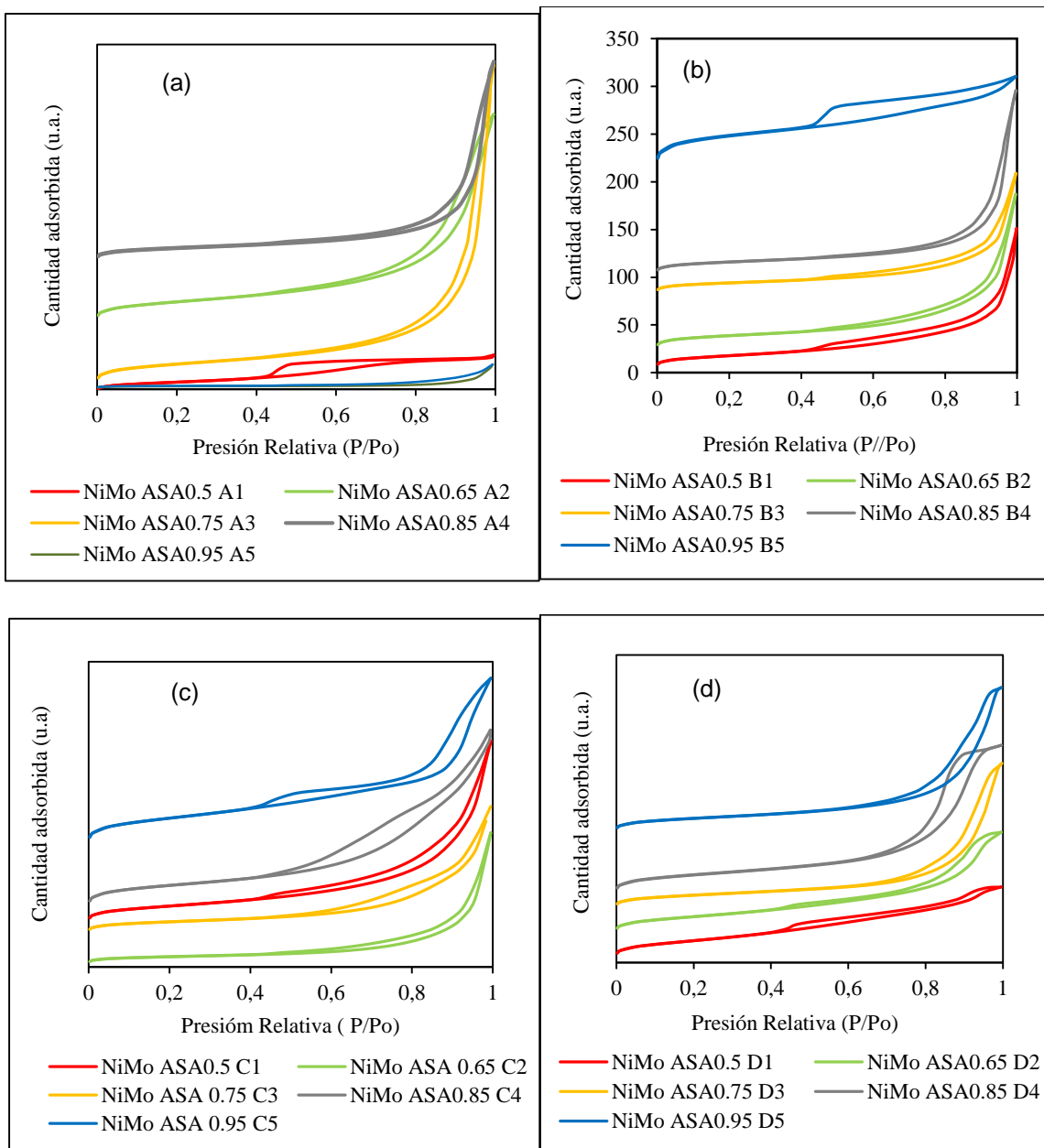


Figura 7. Isothermas de adsorción-de N<sub>2</sub> catalizadores (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D

En la figura 8 se presenta la distribución del diámetro de poro, se puede apreciar que todos los materiales son principalmente mesoporosos (2-50 nm) con solo una pequeña porción de

microporos (<5 nm) y macroporos (>50 nm), que varían dependiendo el método de síntesis del soporte y la relación Si/(Si+Al).

Se observa un cambio en la estructura de los poros después de la deposición del Ni y Mo sobre los soportes, este cambio se debe posiblemente al bloqueo de microporos y mesoporos por parte de los metales que a su vez ocasionan una disminución del volumen de poro. El efecto es más notable en la disminución de los microporos y pequeños mesoporos, por tal razón, el diámetro promedio de poros se desplaza a valores de diámetro de poro mayores. Sin embargo, se presentan excepciones, por ejemplo, en el catalizador NiMo ASA0.5 A1 el Ni y Mo tiene un mayor impacto en la reducción de la mesoporosidad. Asimismo, se presentan cambios en los rangos de distribución de los diámetros de poro, siendo este efecto más notorio en el grupo D de catalizadores, los catalizadores NiMo ASA0.5 D1, NiMo ASA0.65 D2 y NiMo ASA0.85 D4 presentan una distribución que llega hasta los 30 nm y los NiMo ASA0.75 D3 y NiMo ASA0.95 D5 presentaron una distribución que llega hasta los 55 nm.

El hecho de que los catalizadores sintetizados presenten poros anchos con un mayor porcentaje de diámetros de poro por encima de los 10 nm, los hace adecuados para ser usados en el hidrocrqueo de VGO por que permite el ascenso a los sitios activos de moléculas voluminosas o largas cadenas de hidrocarburo. La heterogeneidad en la distribución del diámetro de poro antes de ser una limitante, será una ventaja para la hidroconversión de las moléculas de diferentes tamaños presentes en un VGO.

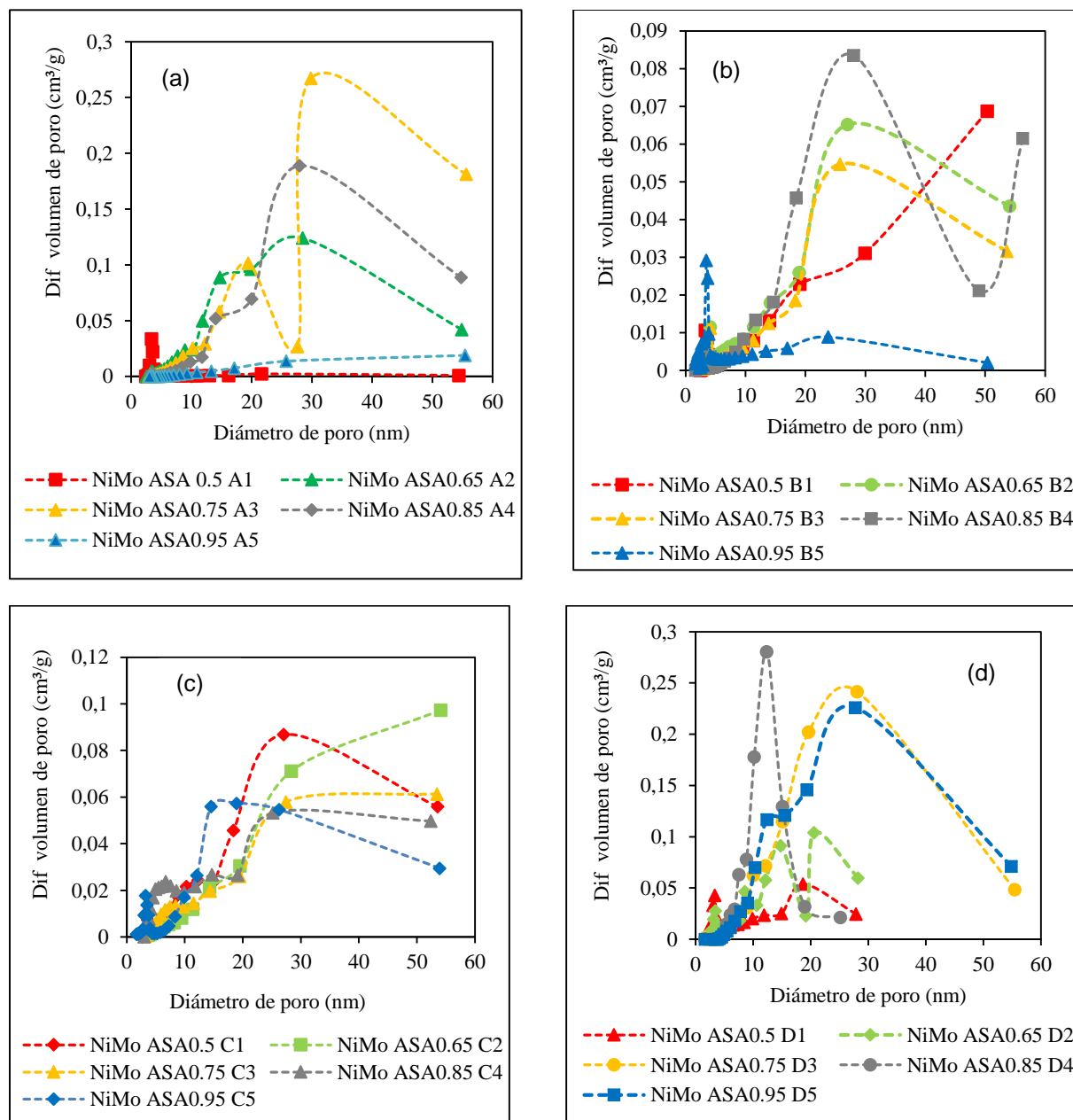


Figura 8. Gráficas distribución de tamaño de poro de los catalizadores (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C, (d) grupo D

En la tabla 7 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores. Se observa un decrecimiento general en el área superficial y con ello del área mesoporosa y microporosa, asimismo se presenta una disminución en el volumen de poro; este comportamiento podría atribuirse al bloqueo de microporos y pequeños mesoporos por la fase activa Ni y Mo, como ya se

había mencionado; además, a la posible sinterización de los óxidos debido a que se usó un porcentaje alto de molibdeno que podría estar superando el límite de dispersión sumado al hecho de que el molibdeno es muy reactivo con la alúmina. El deterioro de las propiedades texturales después de incorporar la fase activa especialmente en el área BET y el volumen de poro, ha sido reportada también por otros autores (Condon, 2006); (Bian, Meng, Tao, Lv, & Xin, 2016).

No se observó una tendencia en el  $A_{BET}$ , volumen de poro o diámetro de poro con la relación molar Si/(Si+Al). Sin embargo, es de destacar que el catalizador con área más baja presenta el diámetro de poro más alto.

En el grupo A el área superficial BET del catalizador disminuyó más del 50% respecto al soporte. En el grupo B, el área se redujo en un porcentaje mayor al 70%. En el grupo C, el área disminuyó entre el 60 al 80%, pero se mantuvo el porcentaje de área mesoporosa la cual oscilo entre 60-90%, el volumen de poro se redujo en un 50 %. En el grupo D, el área superficial BET se redujo en un porcentaje entre el 50-70%, y el volumen de poro entre 68-50%.

Tabla 7.

*Propiedades texturales catalizadores*

<b>Catalizador o Soporte</b>	<b><math>A_{BET}^a</math> (<math>m^2g^{-1}</math>)</b>	<b><math>A_{meso}^b</math> (<math>m^2g^{-1}</math>)</b>	<b><math>A_{micro}^c</math> (<math>m^2g^{-1}</math>)</b>	<b><math>VP^d</math> (<math>cm^3g^{-1}</math>)</b>	<b><math>V_{micro}</math> (<math>cm^3g^{-1}</math>)</b>
<b>NiMo Alúmina</b>	124	103	21	0.52	0.008
<b>NiMo Sílice</b>	196	172	24	0.52	0.009
<b>NiMo ASA0.5 A1</b>	73	65	8	0.10	0.003
<b>NiMo ASA0.65 A2</b>	148	134	13	0.52	0.004
<b>NiMo ASA0.75 A3</b>	148	130	18	0.75	0.006
<b>NiMo ASA0.85 A4</b>	90	70	20	0.46	0.007
<b>NiMo ASA0.95 A5</b>	18	6	12	0.06	0.004
<b>NiMo ASA0.5 B1</b>	64	54	10	0.20	0.004
<b>NiMo ASA0.65 B2</b>	68	51	17	0.22	0.007
<b>NiMo ASA0.75 B3</b>	51	37	14	0.17	0.006
<b>NiMo ASA0.85 B4</b>	58	43	14	0.27	0.006

Catalizador o Soporte	ABET <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	A <sub>meso</sub> <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	A <sub>micro</sub> <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VP <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
NiMo ASA0.95 B5	172	113	59	0.14	0.024
NiMo ASA0.5 C1	107	94	13	0.35	0.005
NiMo ASA0.65 C2	48	32	16	0.27	0.007
NiMo ASA0.75 C3	69	53	16	0.26	0.006
NiMo ASA0.85 C4	133	113	20	0.37	0.008
NiMo ASA0.95 C5	163	147	16	0.33	0.005
NiMo ASA0.5 D1	313	313	0	0.43	0
NiMo ASA0.65 D2	289	289	0	0.61	0
NiMo ASA0.75 D3	225	195	30	0.84	0.011
NiMo ASA0.85 D4	333	291	42	0.86	0.014
NiMo ASA0.95 D5	212	184	28	0.86	0.009

<sup>a</sup> Área Superficial BET, <sup>b</sup> Área superficial mesoporosa, <sup>c</sup> Área superficial microporosa, <sup>d</sup> Volumen de poro total, <sup>e</sup> Volumen de microporos

## 4.2 Composición catalizadores

**4.2.1 Composición SEM-EDS.** Se analizaron mediante SEM-EDS dos catalizadores representativos de cada grupo de catalizadores, se seleccionó las relaciones Si/(Si+Al)= 0.5 y 0.95. En la tabla 8, se presenta la composición bulk de los catalizadores, es de aclarar que al tratarse de materiales heterogéneos en su estructura estos resultados son una aproximación a su composición.

Tabla 8.

*Composición Bulk catalizadores relación Si/(Si+Al) =0.5 y 0.95*

Muestra	At %								
	C	O	Al	Si	Mo	Ni	Si/ (Si+Al)	Ni/ (Ni+Mo)	(Ni+Mo)/ (Si+Al)
NiMo ASA0.5 A1	8.4	57.6	13.7	16	2.9	1.16	0.54	0.28	0.13
<sup>a</sup> NiMo ASA0.95 A5	8.7	58	2.1	21.2	7.8	2.1	0.91	0.21	0.42
	6.7	57.2	3.1	31.5	0.8	1.7	0.91	0.37	0.04
NiMo ASA0.5 B1	12.8	55.6	14.9	13.7	2.2	0.75	0.48	0.26	0.10
NiMo ASA0.95 B5	8.4	58.7	2.6	27.1	2.1	0.9	0.91	0.30	0.10

Muestra	At %								
	C	O	Al	Si	Mo	Ni	Si/ (Si+Al)	Ni/ (Ni+Mo)	(Ni+Mo)/ (Si+Al)
NiMo ASA0.5 C1	5.8	56.4	17.9	15.9	2.7	1.22	0.47	0.31	0.11
NiMo ASA0.95 C5	6.7	60.9	1.6	27.3	2.4	1.1	0.94	0.32	0.12
NiMo ASA0.5 D1	8.3	57	10.2	22.8	1.1	0.5	0.69	0.34	0.05
NiMo ASA0.95 D5	3.5	67.2	1.6	25.6	1.7	0.47	0.94	0.22	0.08

\*Medición por SEM-EDS, <sup>a</sup>NiMoASA0.95 A5: Se analizaron dos zonas del catalizador, dado que estaba formado por aglomerados de partículas. Datos nominales usados en la síntesis de los materiales: **Si/(Si+Al): 0.5 y 0.95** respectivamente; **Ni/(Ni+Mo):0.25**, **(Ni+Mo)/(Si+Al): 0.07**.

El análisis SEM-EDS, mostró que el contenido determinado por la técnica que es una aproximación al real para los metales Si y Al del soporte y Ni y Mo impregnados, estuvieron cercanos al valor nominal usado en la síntesis, sin embargo se presentan algunas discrepancias, que posiblemente están asociadas a las pérdidas en el proceso de síntesis debido a la manipulación de los reactivos y a que en la etapa de lavado suelen removerse alcóxidos de los precursores que no reaccionaron; la presencia de alcóxidos sin reaccionar depende de las condiciones de reacción (Composición, pH, Temperatura, Tiempo).

### 4.3 Propiedades estructurales y morfológicas

**4.3.1 Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la estructura de los soportes y catalizadores.** Para evaluar el efecto de la relación molar Si/(Si+Al) en la estructura se estudiaron dos catalizadores y sus respectivos soportes, para lo cual se escogió la relación 0.5 y 0.95, de cada uno de los grupos de materiales. En la figura 9 se presentan los difractogramas de los soportes y los catalizadores escogidos del grupo A.

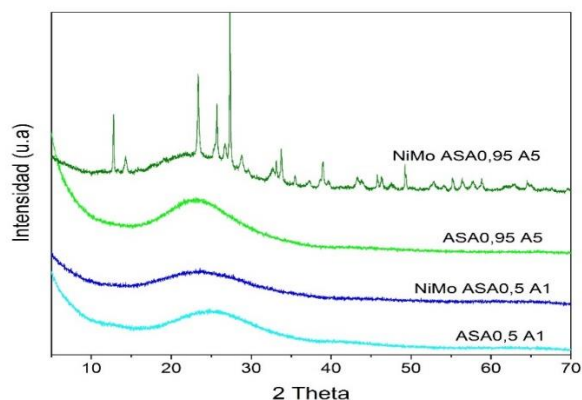


Figura 9. DRX de los soportes ASA0.5 A1 y ASA0.95 A5; catalizadores NiMoASA0.5 A1 y NiMoASA0.95 A5

En los difractogramas de los soportes ASA0.5 A1 y ASA0.95 A5 se muestra un pico ancho en el rango  $2\theta$ : 15-33° que está asociado a aluminosilicatos amorfos. Se observa mayor intensidad para la muestra con menor contenido de aluminio relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0.5$ ; dicha intensidad disminuye cuando se incrementa el contenido de silicio. Resultados equivalentes han sido reportados (La Parola *et al.*, 2003) por. para sistemas de aluminosilicatos con diferente relación Al/Si. Adicionalmente, la ausencia de fases cristalinas es un indicativo de una buena mezcla de los precursores de silicio y aluminio.

En el difractograma que corresponde al catalizador NiMoASA0.5A1, no se observan fases cristalinas asociadas al soporte o a la fase activa, lo que indica una buena dispersión de la fase activa en el soporte (Perez, 2010). Caso contrario ocurre con el catalizador NiMoASA0.95 A5, en el difractograma se pueden apreciar reflexiones características en los picos  $2\theta= 12.68, 23.32, 25.68, 27.33, 33.72, 38.93$  y  $49.23$ , que evidencian la formación de una fase cristalina del  $\text{MoO}_3$  (Ramírez, 2009). De igual forma, se observan otros picos característicos  $2\theta= 14.28$  y  $28.78$  que se atribuyen a la presencia del  $\text{NiMoO}_4$ .

Los resultados anteriores evidencian el efecto de variar la relación molar Si/(Si+Al) en los cambios estructurales de los catalizadores debido a la interacción soporte con la fase activa, puesto que, esta depende de la composición, el pH de impregnación, el punto isoelectrico del material y la cantidad y fuerza de los grupos hidroxilos presentes en la superficie, en este caso la cristalización de MoO<sub>3</sub> es atribuida al incremento del Si en el soporte, debido a que mayores relaciones de Si/(Si+Al), el molibdeno tiende a aglomerando entorno a los pocos átomos de aluminio presentes haciendo que crezcan cristales de MoO<sub>3</sub> (Leyva *et al.*, 2008).

Un comportamiento similar se observa en la figura 10 para el grupo B de materiales, los soportes ASA0.5 B1 y ASA0.95 B5 exhiben un pico ancho en el rango 2θ: 15-33° que está asociado a aluminosilicatos amorfos y es más intenso a mayores contenidos de silicio en el material.

Por otro lado, en los difractograma que corresponde a los catalizadores NiMo ASA0.5 B1 y NiMo ASA0.95 B5, se observaron cambios en su estructura asociados a la relación Si/(Si+Al). El catalizador NiMo ASA0.95 B5 presenta picos de difracción, los más intensos corresponden a los cristales de MoO<sub>3</sub>, que en comparación con los patrones presentados en la literatura se ubican en la posición 2θ= 12.51, 23.20, 27,15, 33.65 y 38.75.

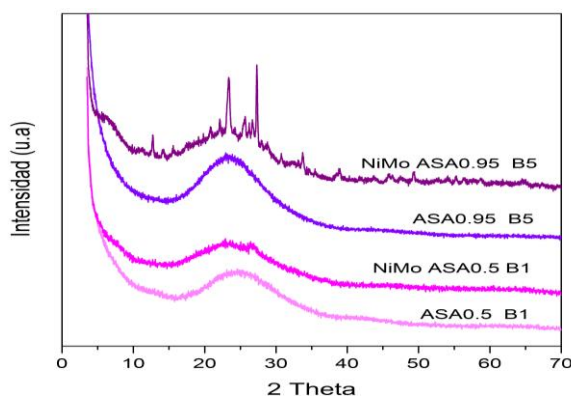


Figura 10. DRX de los soportes ASA0.5 B1 y ASA0.95 B5; catalizadores NiMoASA0.5 B1 y NiMoASA0.95 B5

Lo mismo ocurre con el grupo C y D de materiales, figura 11 y 12 respectivamente. En los difractogramas de los soportes ASA0.5 C1 y ASA0.95 C5 se identifica un pico ancho en el rango  $2\theta$ : 15-33° que está asociado a la fase amorfa de los aluminosilicatos. Se observa mayor intensidad para el pico de mayor contenido de silicio relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.95$ . En los difractograma del catalizador NiMo ASA0.5 C1 se observa además del pico ancho típico de materiales amorfos, un pico definido de mayor intensidad en  $2\theta = 26.9$  que corresponde con una fase cristalina de  $\text{MoO}_3$ ; en el catalizador NiMo ASA0.95 C5 se observa otros picos de mayor intensidad en  $2\theta = 23.65, 26.67$  y  $33.41$  que también corresponden a fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$ .

Por su parte, en los difractogramas de los soportes ASA0.5 D1 y ASA0.95 D5, se presenta un pico ancho en  $2\theta$ : 15-33°, este pico es característico de aluminosilicatos amorfos. La intensidad del pico aumenta a mayor cantidad de silicio presente en el soporte. En los difractogramas correspondientes a los catalizadores NiMo ASA0.5 D1 y NiMo ASA0.95 D5, se observan los mismos picos presentes en los soportes y en el catalizador NiMo ASA0.95 D5 dos picos adicionales más definidos y con mayor intensidad  $2\theta$ : 23.2 y 26.67 que corresponden a fases cristalinas del  $\text{MoO}_3$ .

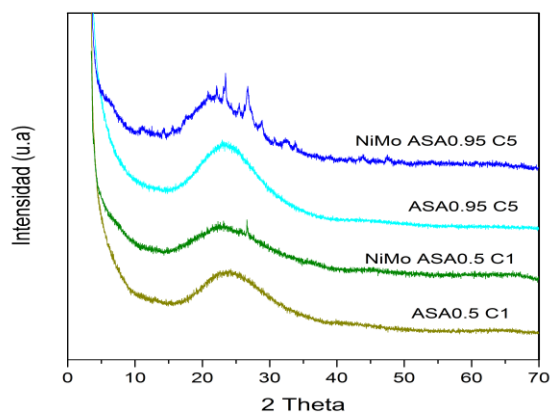


Figura 11. DRX de los soportes ASA0.5 C1 y ASA0.95 C5; catalizadores NiMoASA0.5 C1 y NiMoASA0.95 C5

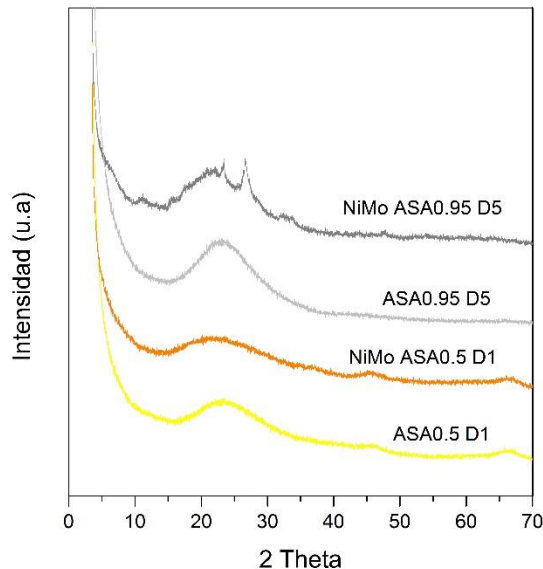


Figura 12. DRX de los soportes ASA0.5 D1 y ASA0.95 D5; catalizadores NiMoASA0.5 D1 y NiMoASA0.95 D5

En general, se encontró que los grupos de soportes presentan una estructura amorfa, lo que indica una buena mezcla de Al y Si. Por su parte, en los catalizadores se evidencio que un aumento en el contenido de silicio promueve la formación de agregados de  $\text{MoO}_3$  que son detectados por los rayos x (tamaño de partículas  $>4$  nm), la formación de estos cristales indica una mala dispersión de la fase activa en los soportes.

**4.3.2 Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la morfología de los soportes y catalizadores.** Para estudiar la morfología se usaron las mismas relaciones  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.5$  y  $0.95$  que se emplearon para la caracterización por SEM-EDS y DRX.

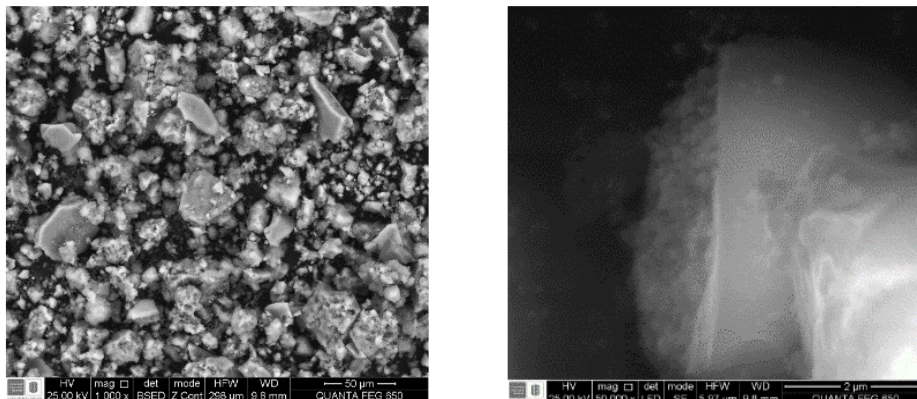


Figura 13. Micrografías del soporte ASA 0.95A5

En la figura 13, se muestran las micrografías del soporte ASA 0.95 A5. Se confirma el carácter amorfo del material. No se logran observar los poros del material, solamente los conglomerados de partículas sin apreciarse ningún orden o simetría, confirmando así los resultados obtenidos mediante DRX y el análisis textural.

De igual forma, se obtuvieron las imágenes SEM de los catalizadores (ver figura 14 y 15). Se observaron características bastante similares a resoluciones de 50  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, a resoluciones de 1  $\mu\text{m}$  se aprecian diferencias en su morfología. En el catalizador NiMo ASA0.5 A1 se observa una estructura compacta sin ninguna organización; en contraste, el catalizador NiMo ASA0.95 A5 presenta en su estructura algunas semiesferas y aglomerados de partículas que sugieren una forma hexagonal, su formación estaría relacionada con la formación de la fase cristalina de  $\text{MoO}_3$  como se reportó por DRX. A medida que aumenta la cantidad de silicio, el molibdeno tiende a aglomerarse al aluminio debido a su mayor afinidad y esto genera los clústeres de  $\text{MoO}_3$ .

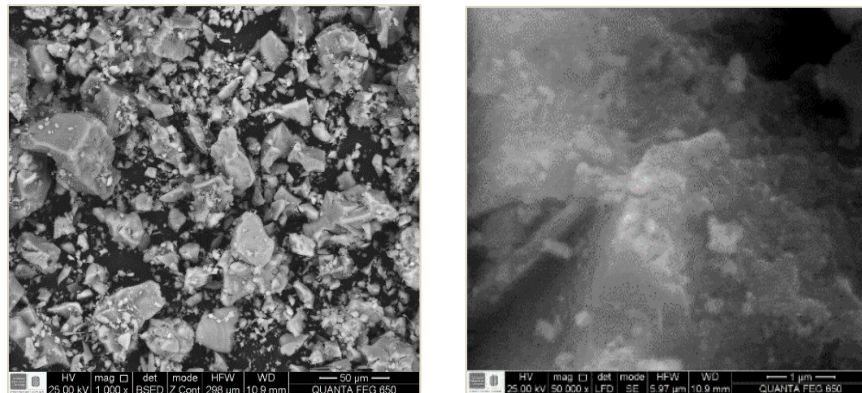


Figura 14. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 A1

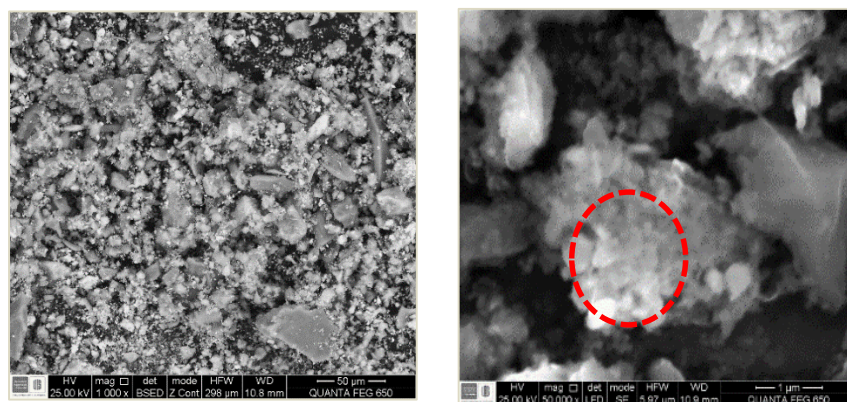


Figura 15. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.95 A5

En la figura 16 se muestran las micrografías correspondientes al soporte ASA 0.95B. Se observan aglomerados de partículas en forma de láminas, sin apreciarse ningún orden o simetría confirmando así los resultados obtenidos mediante el análisis textural y DRX.

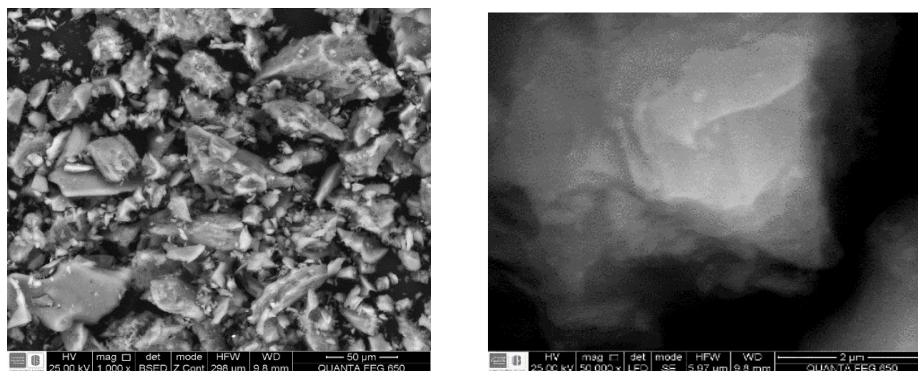


Figura 16. Micrografías del soporte ASA 0.95B5

En las micrografías correspondientes al catalizador NiMo ASA0.5 B1 (Ver figura 17) se alcanza a apreciar a resoluciones de  $1\mu\text{m}$  la formación de aglomerados de partículas con formas esféricas, pero sin ningún patrón de ordenamiento definido. No se logra evidenciar la estructura porosa de los materiales, ni la formación de estructuras cristalinas lo cual guarda concordancia con los resultados de DRX.

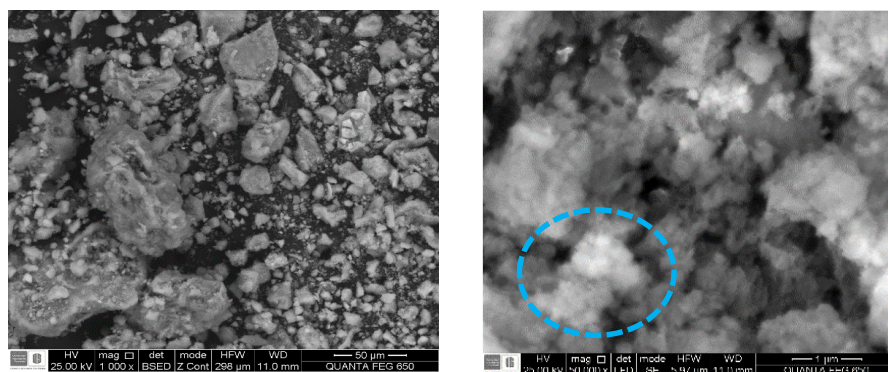


Figura 17. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 B1

Con el propósito de hacer seguimiento a la distribución de los metales, se realizó un *Mapping* del catalizador NiMo ASA0.95 B5 (ver figura 18). Los sitios que aparecen en color más claro en cada una de las micrografías corresponde a la ubicación donde el metal se encuentra más

concentrado. Particularmente, se observaron aglomerados de partículas con altos contenidos de molibdeno y en algunos casos coinciden altos contenidos de molibdeno y níquel.

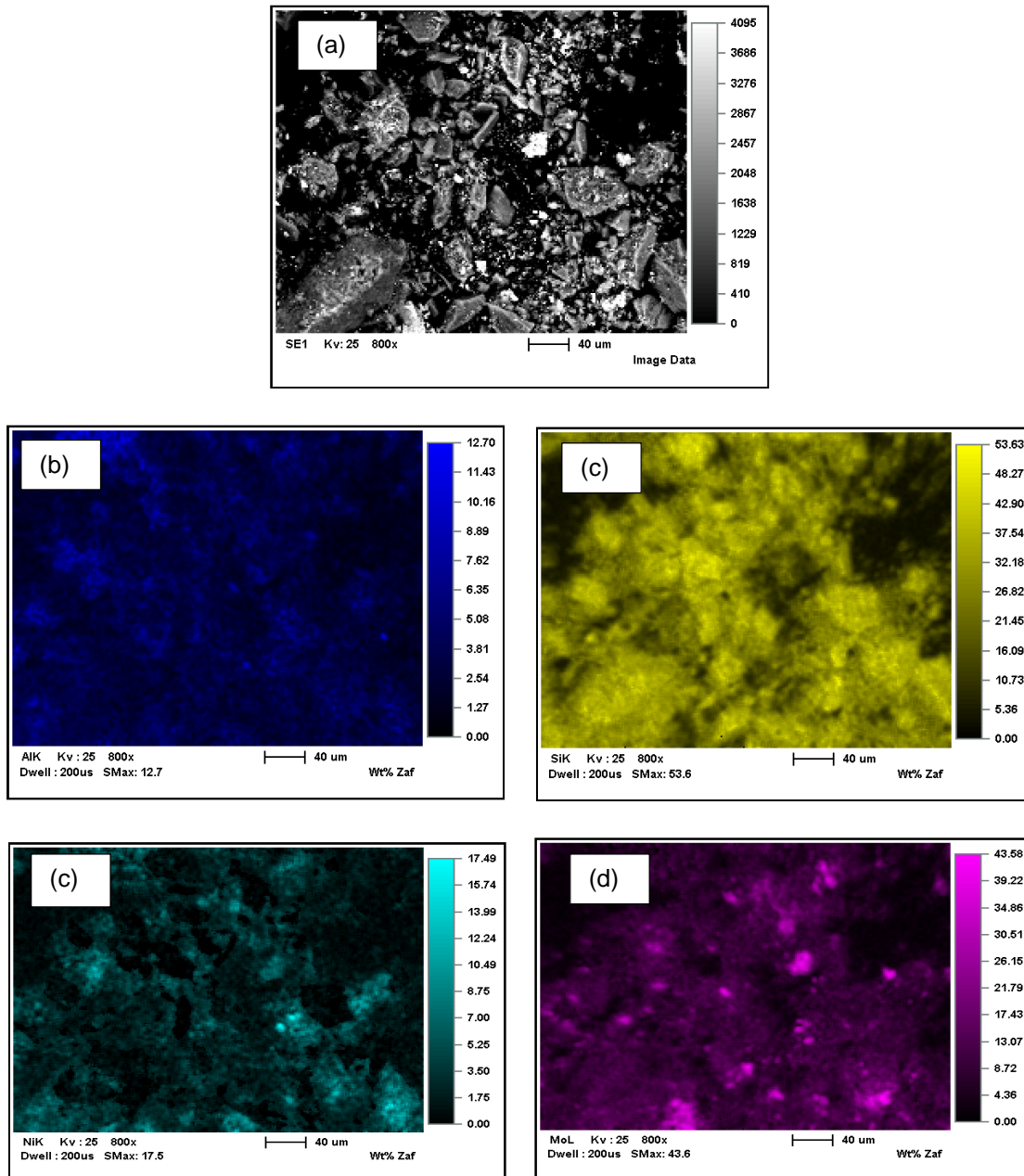
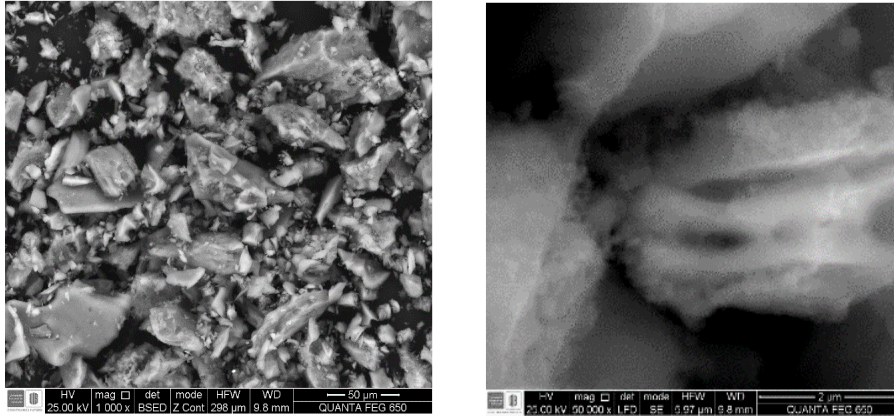


Figura 18. Mapping del catalizador NiMo ASA0.95 B5, (a) área de referencia (b) Aluminio, (c) Silicio, (d) Molibdeno y (e) Níquel

En la figura 19. Se muestran las micrografías del soporte ASA 0.95 C5, se observa un aglomerado de partículas sin ningún orden o simetría confirmando los resultados de DRX del carácter amorfo del material. En algunas zonas del material se observa una estructura abierta de canales.



*Figura 19.* Micrografías del soporte ASA 0.95C5

En la figura 20, correspondiente al catalizador NiMo ASA0.5 C1, se observa la existencia de bloques de partículas aglomeradas con poros en la superficie que podrían corresponder al final de canales presentes en el material. Por la morfología del material se puede decir que los granos del material están formados por partículas finas cubiertas por una capa más compacta de material. En contraste el catalizador NiMo ASA0.95 C5 (ver figura 21) presenta granos con partículas más dispersas, y como se puede apreciar en la micrografía a resolución de 1 µm estas partículas tienden a formar aglomerados tipo aguja al interior de dichos granos.

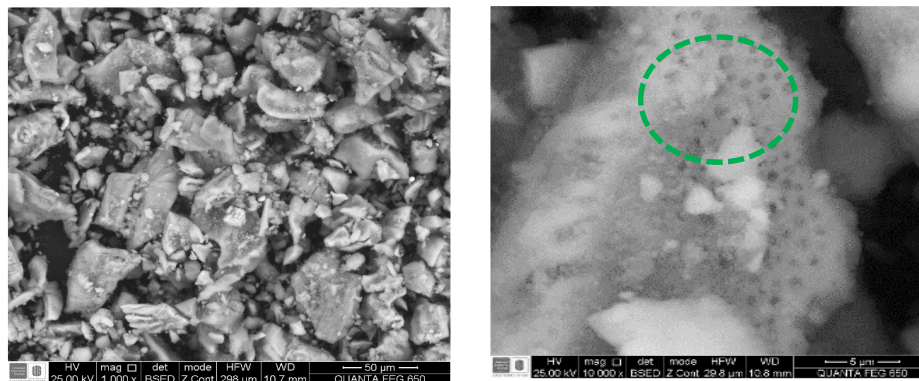


Figura 20. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 C1

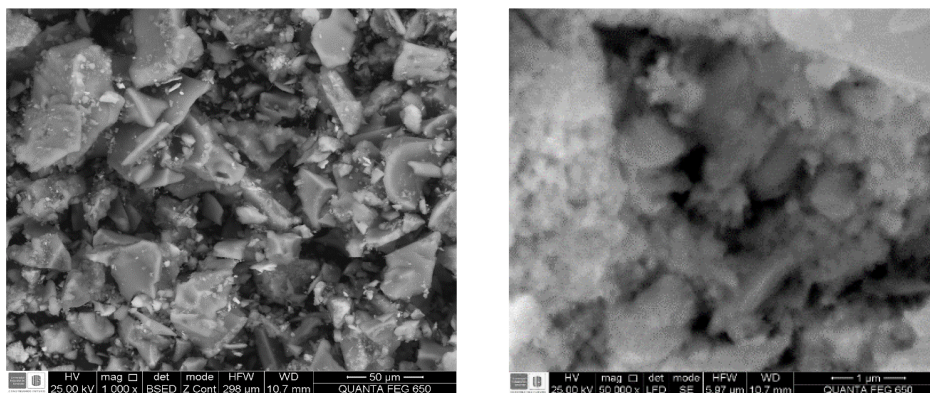


Figura 21. Micrografía del catalizador NiMo ASA0.95 C5

Para el grupo D de materiales se aprecian las mismas características de los otros grupos de materiales, una estructura amorfa, heterogénea, formada por aglomerado de partículas sin ningún orden o estructura definida. No obstante, algunas características particulares logran distinguirse entre los soportes y catalizadores. En el soporte (ver figura 22) se observan la formación de granos de mayor tamaño compactos, mientras en los catalizadores (ver figura 23 y 24) se observa presencia de aglomerado de partículas de menor tamaño particularmente en el catalizador NiMo ASA0.5 D1 el cual contiene más aluminio en su estructura; en el catalizador NiMo ASA0.95 D5 se observan

algunas islas en las que se concentran los metales y que podrían estar relacionadas principalmente con zonas enriquecidas con  $\text{MoO}_3$ .

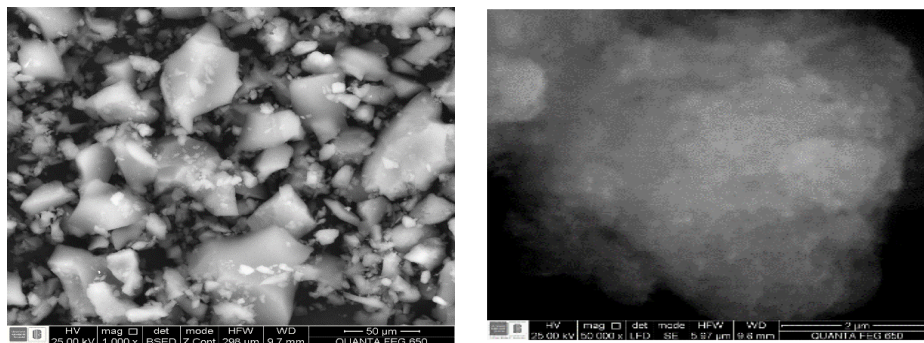


Figura 22. Micrografías del soporte ASA 0.95D

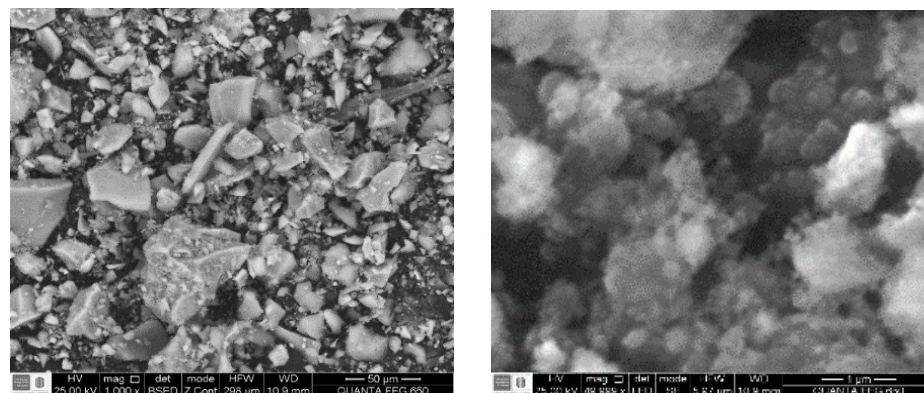


Figura 23. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.5 D1

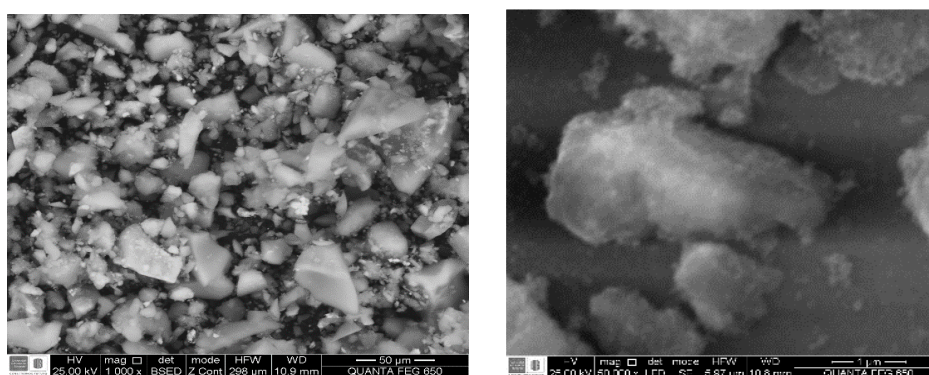


Figura 24. Micrografías del catalizador NiMo ASA0.95 D5

A partir de los resultados de la morfología de los materiales se confirmó el carácter amorfo de los ASAs y con ello la buena mezcla de los precursores de Si y Al. También se corrobora, que al incorporar la fase activa se promueve la formación de fases cristalinas de  $\text{MoO}_3$  a mayores relaciones de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  y que la cantidad de estas fases cristalinas dependen del método de síntesis usado en la obtención del material. Encontrándose, que la ruta sol-gel vía hidrólisis básica promovió una mayor formación de fases cristalinas y que se relaciona con una mala dispersión de la fase activa. En este sentido, se puede decir que la síntesis de los ASAs vía hidrólisis ácida favorecería la dispersión, al igual que el uso de rutas postsíntesis como en el caso del grupo D, esto particularmente cuando el interés sea trabajar con altos contenidos de silicio.

#### 4.4 Análisis superficial por Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos x (XPS)

**4.4.1 Soportes.** El análisis cuantitativo por XPS de los soportes en estado oxidado se presenta en la tabla 9, 10,11 y 12, para cada uno de los grupos de soportes.

- Grupo A de ASAs

Tabla 9.

*Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si2p y Al2p, grupo A.*

Muestra	Si2p	Al2p	Si/(Si+Al)
<b>Alúmina</b>	n.a	73.5(2.6)	n.a
<b>ASA0.5A1</b>	99.8(3.7)	72(3.3)	0.45
<b>ASA0.65 A2</b>	102.6(4.6)	74.8(4.5)	0.73
<b>ASA0.75 A3</b>	100(2.5)	71.7(2.7)	0.63
<b>ASA0.85 A4</b>	99.8(2.5)	71.5(2.7)	0.84
<b>ASA0.95 A5</b>	100.1(2.8)	71.5(2.7)	0.95
<b>Sílice</b>	102.3(2.7)	n.a	n.a

En la tabla 9 se muestra para los ASAs la señal Si2p en el rango de energía de enlace 99.8-102.6 eV y la energía de enlace del Al2p entre 71.5-72, con excepción del ASA0.65 A2 que presenta energía de enlace mayor que la sílice y alúmina pura. La ubicación de los picos a bajas energías de enlace describe un comportamiento característico de la mezcla de óxidos y confirma la formación del aluminosilicato, este resultado coincide con lo reportado con Nadina *et al.* (2016) quien afirmó que la presencia del pico de Si2p en el espectro con baja energía de enlace (<102.5 eV) indica la formación de compuestos de óxido de silicio con bajo estado de oxidación tales como el SixAlyOz (Nadeina et al., 2016).

- Grupo B de ASAs

Tabla 10.

*Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si2p y Al2p grupo B de soportes.*

Muestra	Si2p	Al2p	Si/(Si+Al)
<b>Alúmina</b>	n.a	73.5(2.6)	n.a
<b>ASA0.5AB1</b>	99.8(3.1)	74.2(3.1)	0.56
<b>ASA0.65 B2</b>	100(2.7)	71.8 (2.7)	0.71
<b>ASA0.75 B3</b>	100.3(3.1)	72.4(3.2)	0.83
<b>ASA0.85 B4</b>	103(2.5)	74.5(2.6)	0.78
<b>ASA0.95 B5</b>	102 (2.8)	73.5(2.8)	0.94
<b>Sílice</b>	102.3(2.7)	n.a	n.a

En la tabla 10 se muestran las energías de enlace (eV) y el FWHM para la señal Si2p y Al2p. La señal Si2p se ubica en el rango de energía de enlace 99.8-103 eV, con excepción del ASA0.85 B4 los demás aluminosilicatos presentan energías de enlace inferiores a la sílice pura lo cual es un comportamiento característico de la mezcla de óxidos como ya había descrito para el grupo A de soportes. La señal de Al2p, se encontró en el rango de la energía de enlace de 71.8 -74.5 eV, los

soportes ASA0.65 B2 y ASA0.75 B3 presentaron energías de enlace a valores menores al reportado para la señal Al2p en alúmina pura. La energía de enlace del Si2p disminuyó con el aumento en el contenido de silicio. Asimismo, se evidencian cambios en el FWHM de los picos lo que es un indicativo de la heterogeneidad del material, como ya se había observado con las micrografías usando SEM.

- Grupo C de ASAs

Tabla 11.

*Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si2p y Al2p grupo C de soportes.*

<b>Muestra</b>	<b>Si2p</b>	<b>Al2p</b>	<b>Si/(Si+Al)</b>
<b>Alúmina</b>	n.a	73.5(2.6)	n.a
<b>ASA0.5AC1</b>	99.6(2.7)	71.5(2.7)	0.52
<b>ASA0.65 C2</b>	102.4(2.4)	74.4(2.4)	0.70
<b>ASA0.75 C3</b>	99.5(2.3)	71.5(2.5)	0.80
<b>ASA0.85 C4</b>	99.7(2.5)	71.4(2.7)	0.86
<b>ASA0.95 C5</b>	99.9 (2.4)	71.3(2.5)	0.94
<b>Sílice</b>	102.3(2.7)	n.a	n.a

Se identificó la señal Si2p en el rango de energía de enlace 99.5-102.4 eV, con excepción del ASA0.65 C2 los demás aluminosilicatos presentan energías de enlace inferiores a la sílice pura lo cual es un comportamiento característico de la interacción del silicio con las especies de aluminio como ya se había explicado para el grupo A y B de soportes. La señal de Al2p, se identificó en el rango de la energía de enlace de 71.3 -74.4 eV, únicamente el soporte ASA0.65 C2 presentó valores de energía de enlace superiores al reportado para la señal Al2p en alúmina pura (ver tabla 11).

Los valores de la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  discreparon del valor teórico usado en la síntesis particularmente en los soportes ASA0.65 C2 y ASA0.75 C3. Se observan valores cercanos de FWHM a lo largo de la serie de ASAs lo que indican homogeneidad en la muestra (La Parola et al., 2003). En el soporte ASA 0.65 C5 se presentó un incremento simultáneo de la energía de enlace del Si2p y del Al2p, este comportamiento es un indicativo de la presencia de aluminio localizado en un ambiente tetraédrico dado por la sustitución de algunas unidades de sílice.

En el caso específico de los soportes ASA0.5 C1 y ASA0.95 C5 de los que se obtuvo información por SEM-EDS de la composición del bulk, se encontró para el soporte ASA0.5 C1 mayor presencia de silicio superficial, mientras ASA0.95 C5 presenta la misma composición a nivel superficial y del bulk. Grupo D de ASAs

- Grupo D de soportes

Tabla 12.

*Energía de enlace (eV) XPS, el FWHM está dado en paréntesis para Si2p y Al2p grupo D de soportes.*

Muestra	Si2p	Al2p	Si/(Si+Al)
<b>Alúmina</b>	n.a	73.5(2.6)	n.a
<b>ASA0.5AD1</b>	102.5(2.5)	74.1(2.6)	0.50
<b>ASA0.65 D2</b>	102.5(2.5)	73.9(2.6)	0.57
<b>ASA0.75 D3</b>	102.5(2.6)	74.3(2.7)	0.79
<b>ASA0.85 D4</b>	102.6(2.5)	74.4(2.7)	0.78
<b>ASA0.95 D5</b>	103.1(2.3)	74.7(2.8)	0.97
<b>Sílice</b>	102.3(2.7)	n.a	n.a

En la tabla 12 se presentan la energía de enlace y el FWHM de las señales de Si2p y Al2p. Se identificó la señal Si2p en el rango de energía de enlace 102.5-103.1 eV y la señal de Al2p en valores de energía de enlace entre 73.9-74.7 eV. La amplitud FWHM permaneció en un mismo

orden de magnitud. Este es un comportamiento particular que no se había observado para los demás grupos de soportes y está asociado al método de síntesis. Los valores altos de energía de enlace tanto para el Si2p como para el Al2p indica la ubicación del aluminio en un ambiente tetraédrico como ya se había explicado para el grupo C. También se observó que un aumento en el contenido de aluminio disminuye la energía de enlace del Si2p.

De acuerdo a lo presentado en las tablas 9, 10, 11 y 12, se puede evidenciar los cambios en la energía de enlace para las especies de Si2p asociados a la interacción con las especies de aluminio y al método de síntesis. Se puede corroborar el carácter amorfo y heterogéneo del material. También se logran apreciar discrepancias en la composición del bulk respecto a la superficial, siendo más notorias a altos contenidos de aluminio.

**4.4.2 Catalizadores.** El análisis cuantitativo por XPS de los soportes en estado oxidado se presenta en la tabla 13, 14, 15 y 16, para cada uno de los grupos de soportes.

**4.4.2.1 Grupo A de catalizadores.** En la tabla 13 se lista para los catalizadores la energía de enlace (BE) y la amplitud FWHM) sacadas del análisis del espectro de XPS de Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 3p<sub>3/2</sub>, para los catalizadores en estado oxidado; en general todos los espectros de XPS exhiben el mismo perfil. Adicionalmente, se presentan los radios atómicos dados para Mo y Ni relativos al Al<sub>2p</sub> y Si<sub>2p</sub>.

Tabla 13.

Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al).

Muestra	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Ni 3p <sub>3/2</sub>	Si/ (Si+Al)	Ni/ (Ni+Mo)	Ni/ (Si+Al)	Mo/(Si+Al)	(Ni+Mo)/ (Si+Al)
<b>NiMo Alúmina</b>	232.8(2.57)	857(2.8)	n.a	0.26	0.03	0.07	0.10
<b>NiMo ASA0.5A1</b>	230.2(2.87)	855.3(3.6)	0.32	0.22	0.03	0.10	0.13
<b>NiMo ASA0.65 A2</b>	229.9(2.33)	855.4(3.2)	0.74	0.23	0.02	0.08	0.10
<b>NiMo ASA0.75 A3</b>	229.8(2.7)	854.5(3.36)	0.81	0.28	0.02	0.05	0.07
<b>NiMo ASA0.85 A4</b>	232.7(2.88)	857.1(2.98)	0.82	0.19	0.01	0.06	0.07
<b>NiMo ASA0.95 A5</b>	229.9(2.28)	855.1(3.59)	0.82	0.2	0.03	0.13	0.16
<b>NiMo Sílice</b>	232.3(2.25)	856.5(2.85)	n.a	0.2	0.01	0.04	0.06

Valores teóricos: Ni/(Ni+Mo) =0.25, Ni/(Si+Al) =0.02, Mo/(Si+Al) =0.05, (Ni+Mo)/(Si+Al)

=0.07

En las muestras de los catalizadores oxidados se presentan dos picos prominentes correspondientes al Mo<sup>VI</sup> (3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>) en este caso el pico principal 3d<sub>5/2</sub> cuando está cercano a valores de 232 eV puede corresponder a MoO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o NiMoO<sub>4</sub> a (Nadeina et al., 2016) (La Parola, Deganello, Tewell, & Venezia, 2002). Como se puede observar en la tabla 13 las energías de enlace de los aluminosilicatos preparados están en el orden de 229.8-232.7 eV y fueron afectadas por la variación en la relación Si/(Si+Al) al compararlas con la sílice y la alúmina, igualmente se presentó un ligero cambio en la amplitud (FWHM) lo cual sugiere la presencia de varios compuestos de Mo (Pérez-Martínez, Gaigneaux, & Giraldo, 2012) . El estrechamiento de los picos podría interpretarse como la transformación de especies poliméricas de Mo (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>-</sup>) a monoméricas especies (MoO<sub>4</sub><sup>-</sup>) lo cual está en concordancia con lo observado por DRX, donde fueron encontrados compuestos de NiMoO<sub>4</sub> para el catalizador NiMo ASA0.95 A5 que en este caso reportó el menor FWHM.

En el caso del Ni 2p, presenta características típicas del óxido de níquel con dos picos que son asignados generalmente a Ni2p<sub>3/2</sub> y Ni2p<sub>1/2</sub> (Ding, Zheng, Zhang, Ring, & Chen, 2007). Para los aluminosilicatos preparados, la energía de enlace del Ni 2p<sub>3/2</sub> se encuentra entre 854.5 -857.1 eV, los valores son inferiores al reportado para los catalizadores de sílice y alúmina con excepción del catalizador NiMo ASA0.85 A4 que presentó valores cercanos al NiMo Alúmina, este mismo comportamiento se observa con la amplitud FWHM. La energía de enlace del Ni 2P<sub>3/2</sub> a valores cercanos a 856.7+/- 0.1 eV suele atribuirse compuestos como el Ni(OH)<sub>2</sub>, el NiMoO<sub>4</sub> y a los iones Ni<sup>2+</sup> intercambiados con el aluminosilicatos (Salerno, Mendioroz, & Agudo, 2004), sin embargo, estas energías de enlace son muy cercanas e influenciadas por las interacciones químicas que imposibilitan asignar el pico a una especie en particular, no obstante al considerar que los catalizadores fueron calcinado se excluye la presencia de Ni(OH)<sub>2</sub>.

Energías de enlace en el orden de 857.2 eV, se reportan para compuestos de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, estas especies podrían estarse formando en el catalizador NiMo Alúmina y NiMo ASA0.85. También se cree que los valores superiores de energía encontrados para el Ni 2P<sub>3/2</sub> se deben a la alta heterogeneidad de la superficie del soporte, en la cual pequeña cantidad de Ni<sup>+2</sup> son fuertemente atraídas a la superficie (Salerno *et al.*, 2004).

El hecho de que la energía de enlace de los catalizadores de solo alúmina y sílice presenten energías de enlace mayores, sugiere que las especies son más fuertemente enlazadas que en las mezclas silicio-aluminio, a pesar del caso atípico que se presentó con el catalizador NiMo ASA0.85 A4.

Los resultados del análisis cuantitativo XPS correspondientes a los radios atómicos Si/ (Si+Al), Ni/ (Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo) / (Si+Al) se presentan en la tabla 8. Comparando la relación superficial Si/(Si+Al) de los catalizadores con el soporte se encontró que los

catalizadores NiMoASA0.5 A1, NiMo ASA0.85 A4 y NiMo ASA0.95 A5 presentan un radio menor, este comportamiento está asociado a un enriquecimiento de aluminio en la superficie, debido a la interacción del soporte con los metales de la fase activa (Cui *et al.*, 2011).

Sorpresivamente los catalizadores NiMo ASA0.65 A2 y NiMo ASA0.75 A3 presentaron mayor relación Si/(Si+Al) que el soporte, siendo más significativo este aumento para el segundo al pasar de 0.63 a 0.81. En el caso particular de los dos catalizadores NiMo ASA 0.5 y 0.95 para los que se obtuvo información nominal de la composición del bulk, se encontró que la relación Si/(Si+Al) es menor en la superficie y confirmaría la hipótesis del enriquecimiento de aluminio en la superficie.

Las relaciones Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo) / (Si+Al), son consideradas una medida indirecta de la dispersión de la fase activa en el soporte (Debecker *et al.*, 2011). La relación Ni/(Si+Al) fue cercana a la teórica del bulk (0.2) y fue la misma para los catalizadores NiMo ASA0.65 A2 y NiMo ASA0.75 A3. En cuanto a la relación Mo/(Si+Al) superficial esta discrepa de la teórica del bulk y con excepción del NiMo ASA0.75 A3, en los demás catalizadores se presentó enriquecimiento de Mo en la superficie. La relación (Ni+Mo) / (Si+Al) que es un indicativo de la dispersión de la fase activa Ni y Mo coincidió con la teórica del bulk en los catalizadores NiMo ASA0.75 A3 y NiMo ASA0.85 A4 lo que indicaría que estos catalizadores son los que presentan una mayor homogeneidad en la dispersión de la fase activa a nivel del bulk y la superficie.

Por otra parte, el radio atómico o relación superficial Ni/(Ni+Mo) fue menor en la superficie para todos los catalizadores con excepción del NiMo Alúmina y NiMo ASA0.75 A3 lo que indica un aumento del molibdeno superficial; a mayor contenido de silicio se observa mayor presencia de molibdeno. Ha sido probado que las especies de Ni tienden a distribuirse en el interior de los

poros, mientras que las especies de Mo tienden a distribuirse principalmente en las vacancias en la superficie de la alúmina (Ding et al., 2007).

**4.4.2.2 Grupo B de catalizadores.** El grado de interacción de los óxidos Ni, Mo y NiMo con el soporte también fueron estudiados por XPS. En la tabla 14 se lista para los catalizadores la BE y la amplitud (FWHM) sacada del análisis del espectro de XPS de Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 3p<sub>3/2</sub>, para los catalizadores en estado oxidado; en general todos los espectros de XPS exhiben el mismo perfil. Adicionalmente, se presentan los radios atómicos dados para Mo y Ni relativos al Al<sub>2p</sub> y Si<sub>2p</sub>.

Tabla 14.

*Grupo B: Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al).*

Muestra	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Ni 3p <sub>3/2</sub>	Si/ (Si+Al)	Ni/ (Ni+Mo)	Ni/ (Si+Al)	Mo/ (Si+Al)	(Ni+Mo)/ (Si+Al)
<b>NiMo Alúmina</b>	232.8(2.57)	857(2.8)	n.a	0.26	0.03	0.07	0.10
<b>NiMo ASA0.5 B1</b>	232.4(2.53)	857.5(3.3)	0.39	0.22	0.04	0.13	0.17
<b>NiMo ASA0.65 B2</b>	232.2(2.4)	856.8 (3.16)	0.71	0.24	0.03	0.10	0.12
<b>NiMo ASA0.75 B3</b>	232.6(2.4)	857.1(3.36)	0.80	0.32	0.05	0.10	0.14
<b>NiMo ASA0.85 B4</b>	232.3(2.4)	856.8(3.10)	0.88	0.26	0.02	0.07	0.09
<b>NiMo ASA0.95 B5</b>	232.2(2.87)	857.1(3.59)	0.93	0.24	0.03	0.13	0.16
<b>NiMo Sílice</b>	232.3(2.25)	856.5(2.85)	n.a	0.2	0.03	0.10	0.13

Valores teóricos: Ni/(Ni+Mo) =0.25, Ni/(Si+Al) =0.02, Mo/(Si+Al) =0.05, (Ni+Mo)/(Si+Al) =0.07

En las muestras de los catalizadores oxidados se presentan dos picos prominentes correspondientes al Mo<sup>VI</sup> (3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>), el pico principal 3d<sub>5/2</sub> está cercano a valores de 232 eV y el pico satélite 3d<sub>3/2</sub> alrededor de 235 eV. Las energías de enlace reportadas para el pico principal 3d<sub>5/2</sub> podrían estar relacionadas con la presencia de MoO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o NiMoO<sub>4</sub>, debido a que

es el mismo ambiente químico no se puede diferenciar las señales (Nadeina *et al.*, 2016); (La Parola *et al.*, 2002). Como se puede observar en la tabla 13 la energía de enlace para el pico  $3d_{5/2}$  de los catalizadores se ubican en el rango 232.2-232.6 eV cercanos a los valores para la alúmina y sílice pura. Asimismo, no se observaron cambios importantes en la amplitud (FWHM) esta osciló entre 2.4-2.8; el pico más ancho lo presentó el catalizador NiMo ASA0.95 B5, el hecho de que no se presentaran diferencias significativas en la amplitud y que la señal del  $3d_{5/2}$  este prácticamente en la misma energía de enlace para todos los soportes, es un indicio de que la variación en la relación Si/(Si+Al) no afectó la interacción del Mo con el soporte.

El espectro de XPS para el Ni 2p muestra dos picos que son atribuidos al  $Ni2p_{3/2}$  y  $Ni 2p_{1/2}$  (Ding *et al.*, 2007). Los espectros de  $Ni 2p_{3/2}$  (no se muestran) de los catalizadores, presentaron un pico principal característico del  $Ni^{+2}$  entre valores de energía de enlace de 856.8 -857.1 eV, el pico se vuelve más ancho a mayor energía de enlace, la amplitud de los picos se ubica en el rango de 3.1-3.59. El catalizador que presenta el pico ubicado a la mayor energía de enlace y presenta la mayor amplitud es el NiMo ASA0.95 B5. El valor de energía de enlace que se encontró para el pico  $Ni 2p_{3/2}$  de todos los catalizadores es atribuido por las bases de datos (NIST XPS) y algunos autores al  $Ni^{+2}$  en sitios octaédricos de la estructura de NiO. Sin embargo, otros autores reportan que los picos en el orden de 857.2 eV podrían corresponder a compuestos  $NiAl_2O_4$  o a que se presentó un desplazamiento en energía de enlace a valores más altos debido a la heterogeneidad de la superficie del soporte, en la cual pequeña cantidad de  $Ni^{+2}$  son fuertemente atraídas a la superficie (Salerno *et al.*, 2004).

El radio atómico superficial Ni/(Ni+Mo) fue mayor en la superficie del catalizador NiMo ASA0.75 B3 con un valor de 0.32, mientras en los otros estuvo en el rango de 0.22-0.26; este mismo comportamiento ya se había observado en el catalizador de la misma relación Si/(Si+Al)

del grupo A. Lo cual puede deberse a que para esta relación el punto isoelectrico del soporte favorece el intercambio con las especies de níquel.

Los radios atómicos Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo) / (Si+Al) que son considerados una medida indirecta de la dispersión de la fase activa en el soporte, discrepan un poco de los valores teóricos, y con excepción de la relación Ni/(Si+Al) del catalizador NiMo ASA0.85 B4 los valores son mayores, lo que indica una mayor presencia de especies de níquel y molibdeno en la superficie de los catalizadores que en el bulk y por tanto se estaría favoreciendo la dispersión de las especies de Mo y Ni.

**4.2.2.3 Grupo C de catalizadores.** Con el propósito de evaluar la interacción de la fase activa NiMo con el soporte, en los catalizadores en estado oxidado, en la tabla 15 se muestra la energía de enlace (BE) y la amplitud (FWHM) sacada del espectro de XPS para las señales Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 3p<sub>3/2</sub>.

Tabla 15.

*Grupo C: Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al).*

Muestra	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Ni 3p <sub>3/2</sub>	Si/ (Si+Al)	Ni/ (Ni+Mo)	Ni/ (Si+Al)	Mo/ (Si+Al)	(Ni+Mo)/ (Si+Al)
NiMo Alúmina	232.8(2.57)	857(2.8)	n.a	0.26	0.03	0.07	0.10
NiMo ASA0.5C1	232.9(2.23)	857.5(2.9)	0.50	0.25	0.03	0.08	0.10
NiMo ASA0.65 C2	229.7(2.2)	853.9(2.8)	0.66	0.19	0.02	0.08	0.10
NiMo ASA0.75 C3	229.2(2.5)	853.2(3)	0.77	0.23	0.02	0.05	0.07
NiMo ASA0.85 C4	229.6(2.8)	553.7(3)	0.87	0.23	0.01	0.04	0.05
NiMo ASA0.95 C5	232.7(2.23)	857.1(3.3)	0.93	0.30	0.02	0.04	0.06
NiMo Sílice	232.3(2.25)	856.5(2.85)	n.a	0.2	0.03	0.10	0.13

Valores teóricos: Ni/(Ni+Mo) =0.25, Ni/(Si+Al) =0.02, Mo/(Si+Al) =0.05, (Ni+Mo)/(Si+Al) =0.07

En los catalizadores en estado oxidados se presentan dos picos prominentes correspondientes al  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  ( $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ ), el pico principal  $3d_{5/2}$  se ubica generalmente en valores cercanos a 232 eV y el pico satélite  $3d_{3/2}$  alrededor de 235 eV. Como se puede observar en la tabla 15 la energía de enlace para el pico  $3d_{5/2}$  de los catalizadores se ubican en el rango 229.2 -232.9 eV y la amplitud (FWHM) osciló entre los valores de (2.2-2.8). La señal no fue posible descomponerla en otras señales dado que no se ajustaba al margen de error permisible. La mayor amplitud se presentó para la señal en el catalizador NiMo ASA0.65 C2. La energía de enlace en valores cercanos a 229.2 eV es atribuida en la literatura al  $\text{MoO}_2$  (NIST, Base de datos XPS) pero teniendo en cuenta que el catalizador no ha sido sometido a un ambiente de reducción esto es improbable. Por tanto, esta señal correspondería al  $\text{MoO}_3$  con un corrimiento a bajas energía debido a la interacción con el soporte y las especies de níquel.

El espectro de XPS para el Ni 2p muestra dos picos que son atribuidos al  $\text{Ni}2p_{3/2}$  y  $\text{Ni}2p_{1/2}$  (Ding *et al.*, 2007). Los espectros de Ni  $2p_{3/2}$  (no se muestra) de los catalizadores, presentaron un pico principal característico del  $\text{Ni}^{+2}$  entre valores de energía de enlace de 853.2 -857.5 eV, la amplitud se ubica en el rango de 2.8-3.3, la cual aumenta con el contenido de silicio. El catalizador que presenta el pico ubicado a la mayor energía de enlace y presenta la mayor amplitud es el NiMo ASA0.95 C5. Los valores de energía de enlace cercanos a 853.2 eV y aquellos cercanos a 857 eV se atribuye en la literatura al  $\text{Ni}^{+2}$  en sitios octaédricos de la estructura de NiO Aunque, como ya se había mencionado en los otros grupos de catalizadores algunos autores asocian los picos cercanos a 857 eV al compuesto  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . En este caso no fue posible diferenciarlo al descomponer el pico Ni  $2p_{3/2}$  debido a que son ambiente químicos parecidos y a la baja concentración de níquel.

El radio atómico superficial  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$  fue mayor en la superficie del catalizador NiMo ASA0.95 C5 con un valor de 0.30, mientras en los otros estuvo en el rango de 0.19-0.25.

El radio atómico Ni/(Si+Al) está cercano al valor teórico lo que indica que hay correspondencia entre el níquel superficial y el del bulk. Por otro lado, las relaciones Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo) / (Si+Al) que también se consideran medidas indirectas de la dispersión de la fase activa en el soporte, discrepan un poco de los valores teóricos, con excepción del catalizador NiMo ASA0.75 C3 los valores son mayores, lo que indica una mayor presencia de especies de níquel y molibdeno en la superficie respecto al bulk y por tanto esto favorecería la dispersión superficial de la fase activa.

**4.2.2.4 Grupo D de catalizadores.** Con el propósito de evaluar la interacción de la fase activa NiMo con el soporte, en los catalizadores en estado oxidado, en la tabla 16 se muestra la energía de enlace (BE) y la amplitud (FWHM) sacada del espectro de XPS para las señales Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 3p<sub>3/2</sub>.

Tabla 16.

*Grupo D: Energía de enlace (eV) XPS para Mo 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>, el FWHM está dado en paréntesis. Se listan los radios atómicos Si/(Si+Al), Ni/(Ni+Mo), Ni/(Si+Al), Mo/(Si+Al) y (Ni+Mo)/(Si+Al).*

Muestra	Mo 3d <sub>5/2</sub>	Ni 3p <sub>3/2</sub>	Si/ (Si+Al)	Ni/ (Ni+Mo)	Ni/ (Si+Al)	Mo/ (Si+Al)	(Ni+Mo)/ (Si+Al)
<b>NiMo Alúmina</b>	232.8(2.57)	857(2.8)	n.a	0.26	0.03	0.07	0.10
<b>NiMo ASA0.5 D1</b>	232.8(2.36)	857.1(3.1)	0.58	0.32	0.02	0.04	0.06
<b>NiMo ASA0.65 D2</b>	232.8(2.42)	857.(3.27)	0.71	0.38	0.02	0.03	0.05
<b>NiMo ASA0.75 D3</b>	233(2.45)	857.3(2.99)	0.76	0.31	0.02	0.04	0.06
<b>NiMo ASA0.85 D4</b>	233(2.41)	857.5(3.33)	0.88	0.35	0.02	0.04	0.06
<b>NiMo ASA0.95 D5</b>	232.9(2.34)	857.2(3.01)	0.97	0.30	0.01	0.03	0.04
<b>NiMo Sílice</b>	232.3(2.25)	856.5(2.85)	n.a	0.2	0.03	0.10	0.13

Valores teóricos: Ni/(Ni+Mo) =0.25, Ni/(Si+Al) =0.02, Mo/(Si+Al) =0.05, (Ni+Mo)/(Si+Al)

=0.07

Los catalizadores en estado de oxidación presentan dos picos prominentes correspondientes al  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  ( $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ ), el pico principal  $3d_{5/2}$  se ubica en valores cercanos a 232 eV y el pico satélite  $3d_{3/2}$  alrededor 235 eV. Para las distintas relaciones  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  de los catalizadores preparados los valores estuvieron muy cercanos, oscilaron entre 232.8-233 eV y con una amplitud de los picos entre 2.34 a 2.45. La señal es atribuida a especies de  $\text{MoO}_3$  (Pérez *et al.*, 2012) (Ding *et al.*, 2007).

El espectro de XPS para el Ni 2p muestra dos picos que son atribuidos al  $\text{Ni}2p_{3/2}$  y  $\text{Ni}2p_{1/2}$  (Ding *et al.*, 2007). La energía de enlace de Ni ( $2p_{3/2}$ ) estuvo en el rango de 857.2-857.5 y con una amplitud de los picos entre 2.99-3.33. A esta energía de enlace la señal suele ser atribuida por algunos autores a especies de  $\text{Ni}^{2+}$ , en los sitios octaédricos de la estructura de NiO, también está relacionada con un incremento en el contenido de silicio superficial dado por la relación  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ , además sugiere que la coexistencia con el óxido de molibdeno no generó un incremento en la transferencia de electrones a los átomos de níquel, posiblemente influenciado por las características específicamente del soporte que fue obtenido mediante un método postsíntesis de aluminación e silicio.

El radio atómico superficial  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$  fue superior al valor teórico de síntesis, lo que indica el enriquecimiento superficial de níquel el cual a su vez concuerda con comportamiento que presentó la relación  $\text{Mo}/(\text{Si}+\text{Al})$  y  $(\text{Ni}+\text{Mo})/(\text{Si}+\text{Al})$ , que estuvieron por debajo de los valores teóricos de la síntesis.

En este grupo de materiales se observó de manera general, que, al impregnar la fase activa, las especies de aluminio migraron al interior de la estructura por ello aumento en la mayoría de los catalizadores relación superficial  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ . Las especies de molibdeno migraron junto la alúmina y por ello la superficie presentó una alta concentración de níquel.

## 4.5 Propiedades ácidas

El efecto de la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  en la formación de sitios ácidos en los aluminosilicatos amorfos y catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos fue determinado por espectroscopía IR.

**4.5.1 Espectroscopia FTIR de grupos OH.** En la figura 25 se presentan los espectros correspondientes a los grupos OH para los aluminosilicatos amorfos variando la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ . En todos los casos se observan las bandas asimétrica características de los grupos silanoles terminales (Si-OH) que son considerados promotores de acidez débil (Muñoz, 2008); (Cre *et al.*, 2006). La existencia de una cola asimétrica al lado de bajas frecuencias, sugiere que hay presentes varias especies de OH con diferente carácter ácido en la superficie de los materiales y probablemente estas especies son más ácidas que los silanoles libres (Muñoz, 2008).

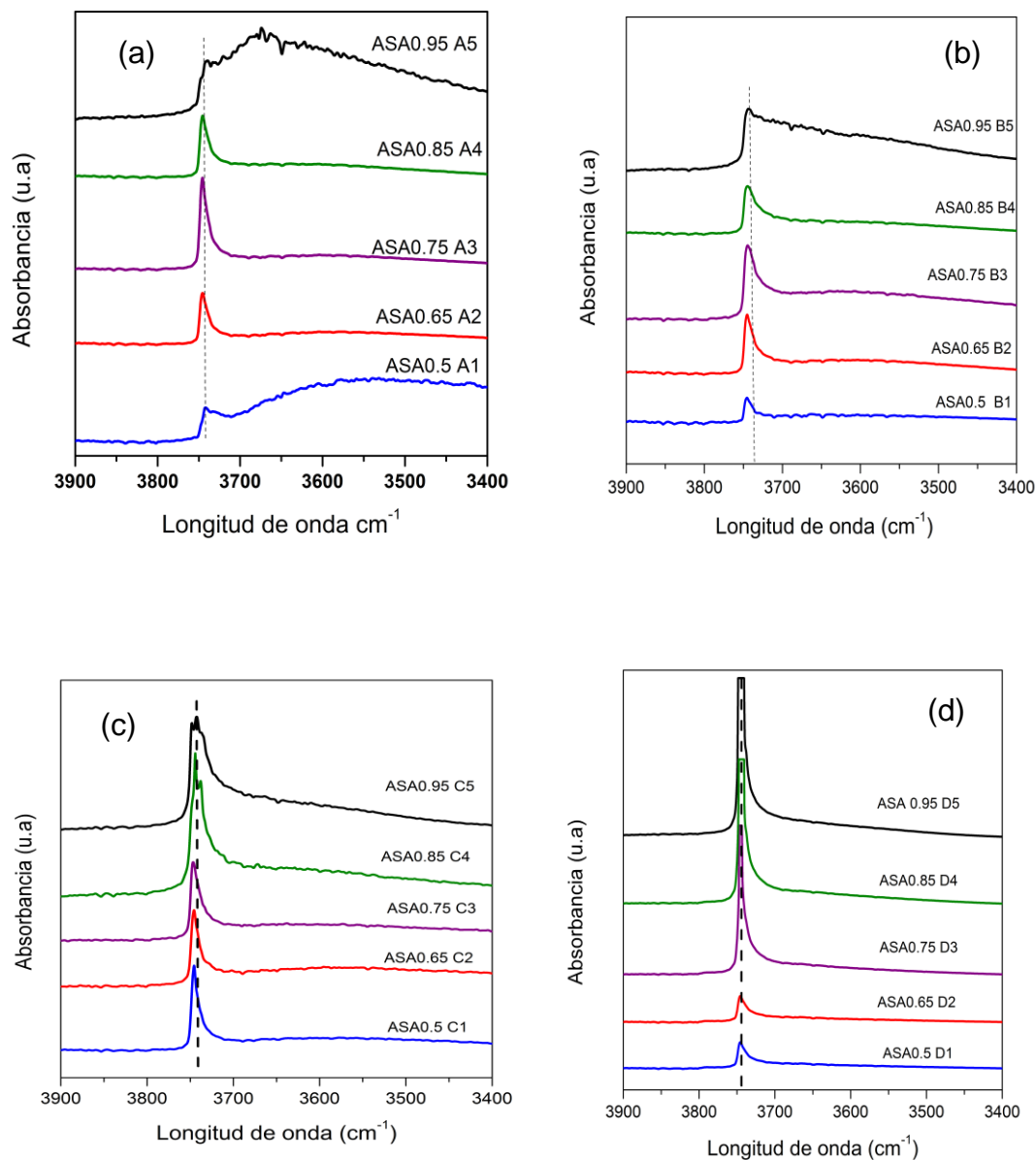


Figura 25. Espectros FT-IR de la región de OH de los soportes aluminosilicatos (ASAs) El espectro fue tomado a 30°C después de realizar el pretratamiento para las mediciones de piridina (500°C). (a) Grupo A (b) Grupo B, (c) Grupo C y (d) Grupo D.

En la figura 25 (a) se muestran los espectros de los grupos OH para los soportes del grupo A. Se observa la banda de los silanoles terminales en la posición de 3749 cm<sup>-1</sup>. Los soportes ASA0.95

A5 y ASA0.5 A1 presentan una banda ancha u hombro entre 3700-3400  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a las interacciones a través de enlaces hidrógeno. Sin embargo, no se observan en los espectros las bandas características de los centros ácido Brönsted Si-OH-Al que se observan en torno a 3631  $\text{cm}^{-1}$  (alta frecuencia) y 3566  $\text{cm}^{-1}$  (baja frecuencia) en las zeolitas (Agudelo *et al.*, 2014). La presencia de los grupos Silanol (SiOH) concuerda, con el hecho que el soporte ASA0.75 A3 presentara la banda más intensa, siendo el que a nivel superficial según el análisis XPS presentó mayor cantidad de silicio superficial en comparación con el valor teórico del bulk.

En la figura 25 (b) se presentan los espectros correspondientes a los grupos OH en el grupo B. En todos los casos se observan las bandas asimétricas características de los grupos silanoles terminales (Si-OH) entre 3743-3744  $\text{cm}^{-1}$ . La cola asimétrica al lado de bajas frecuencias es más notoria en el soporte ASA0.95 B5, se cree que se debe a la presencia de otras especies de grupos OH diferentes a los silanoles libres o interacciones a través de enlaces hidrógeno (Muñoz, 2008).

En la figura 25 (c), para todos los soportes del grupo C, se observan las bandas asimétrica características de los grupos silanoles terminales (Si-OH) entre 3745-3749  $\text{cm}^{-1}$ ; (Muñoz, 2008); (Cre *et al.*, 2006). También se aprecia la cola asimétrica que se había observado en el grupo A y B de materiales, la cual estaría relacionada con la presencia de otras especies de OH con diferente carácter ácido en la superficie de los materiales (Muñoz, 2008). En el grupo de soportes se observa que la intensidad del pico aumenta a medida que aumenta también la relación Si/(Si+Al).

En la figura 25 (d) para el grupo D, en todos los casos se observan las bandas asimétrica características de los grupos silanoles terminales (Si-OH) alrededor de 3745  $\text{cm}^{-1}$ ; que son considerados promotores de acidez (Muñoz, 2008), Se observa que a medida que aumenta la relación Si/(Si+Al), aumenta la intensidad de la banda (Cre *et al.*, 2006).

Comparando los grupos de soportes, se encontró que en ninguno se observa la banda característica de los centros fuertemente ácidos Si-(OH)-Al, que típicamente se encuentra en torno a  $3600\text{ cm}^{-1}$  en zeolitas, asimismo no se observa la banda Al-OH, esta última posiblemente debido al bajo contenido de aluminio pues ya había sido reportada su ausencia para muestras de ASAs con menos de 50% en peso de Al o con una menor concentración de átomos de aluminio en la superficie del material (Cre *et al.*, 2006), (Emiel J M Hensen *et al.*, 2012).

La intensidad del pico no indica que el material sea el más ácido, una mayor intensidad solo indica que tiene mayor cantidad de grupos OH, y que al ser usado este material como soporte del catalizador NiMo los OH que están disponibles para unirse a estos metales depende de la relación Si/(Si+Al), y en consecuencia se esperan cambios en la coordinación, especiación y dispersión en cada catalizador (Perez, 2010). De acuerdo a lo anterior el grupo de ASAs sintetizados por la ruta postsíntesis de aluminación de silicio (grupo D) presentan la banda más intensa lo cual coincide con los resultados de DRX y XPS en cuanto a una mejor dispersión de la fase activa en los materiales.

En la figura 26 se presentan los espectros de los grupos OH para los catalizadores.

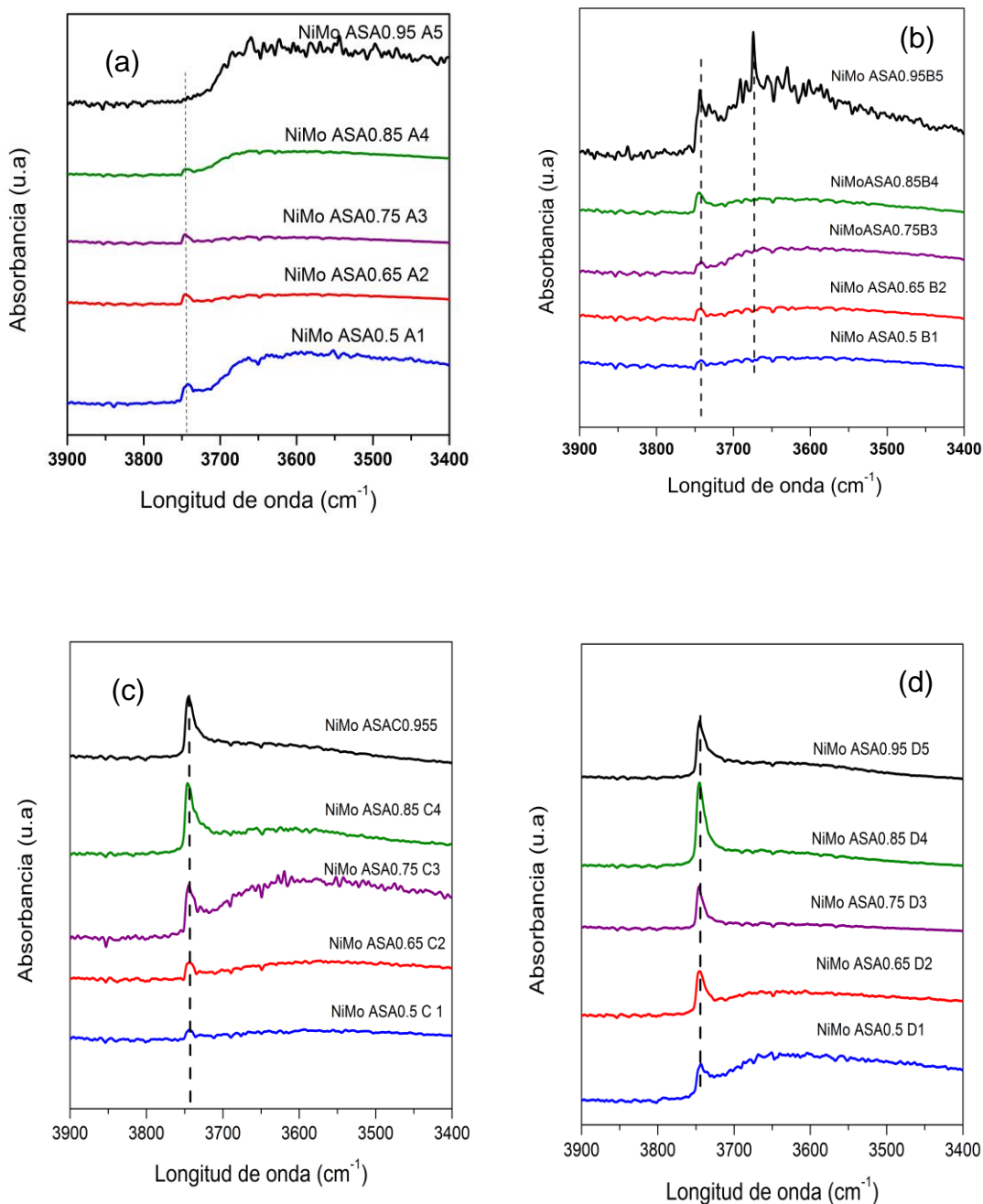


Figura 26. Espectros FT-IR de la región de OH catalizadores NiMo soportes aluminosilicatos (ASAs). El espectro fue tomado a 30°C después de realizar el pretratamiento para las mediciones de piridina (500°C). (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D.

En la figura 26 (a) para el grupo A de catalizadores se observa una banda en  $3749\text{ cm}^{-1}$  pero con una menor intensidad que la que se observó en los respectivos soportes, en el caso particular del catalizador NiMo ASA0.95 A5, la banda ya no se aprecia. El comportamiento que presentaron los catalizadores se debe a que los grupos OH fueron usados por los metales para unirse.

En la figura 26 (b) se observa la banda característica de los grupos (SiOH) alrededor de  $3748\text{ cm}^{-1}$  para los catalizadores del grupo B. En el catalizador NiMo ASA0.95 B5 se observa otra banda  $3674\text{ cm}^{-1}$  que, aunque no es claro, podría atribuirse a la de algunos grupos OH unidos a Al y a alguna de las fases activas Ni o Mo.

En la figura 26 (c) y (d), se observa para el grupo de catalizadores C y D, el mismo comportamiento del grupo A y B. La presencia de la banda característica de los grupos silanol, en menor intensidad que sus homólogos soportes, debido a que los grupos OH fueron usados por la fase activa para incorporarse a la estructura del material.

En general, el hecho de que solo se pueda observar el grupo silanol (Si-OH) en los soportes y catalizadores no se aprecie la banda Si-OH-Al característico de sitios Brönsted formados en las zeolitas, indica que la naturaleza de los sitios Brönsted de los aluminosilicatos son diferentes. Para explicar la naturaleza de los sitios Brönsted en los aluminosilicatos amorfos ya se han hecho algunas investigaciones. Estudios por DFT describen una regla molecular general que resume la acidez Brönsted de silanoles en ASA, se encontró una interacción directa o indirecta de los silanoles con los átomos de silicio o aluminio, que indica que el grupo silanol no produce transferencia de protones a partir de los grupos OH (Leydier *et al.*, 2011).

Cre *et al.*, (2006) concluyeron en uno de sus trabajos que los aluminosilicatos presentan sitios ácidos Brönsted fuertes en forma de sitios emparejados (SiOH, Al) y que exhiben una acidez Brönsted intermedia entre los grupos silanol (SiOH) y los grupos puente de hidroxilos (Si-OH-

Al). Lo anterior está en concordancia con lo reportado por Hensen *et al.*, (2012) quienes mediante espectroscopía infrarroja de adsorción de CO encontraron bandas que señalaban la presencia de grupos OH con mayor acidez que los silanoles. En una comparación completa por varias técnicas se pone en evidencia la naturaleza heterogénea de la acidez superficial de las ASAs. Como se puede observar en la figura 27 postulan tres tipos de grupos hidroxilos i) fuertes puentes de sitios ácidos Brønsted en la red de la sílice ii) una forma débil y abundante, debido a los grupos silanol que interactúan con sitios fuertes Lewis y iii) grupos silanol y aluminol no ácidos que interactúan; los dos últimos grupos son los más comunes en los aluminosilicatos amorfos.

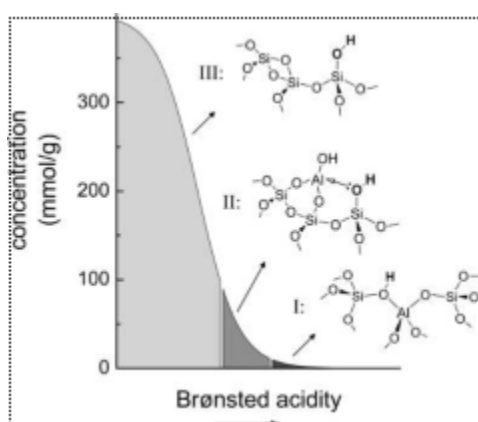


Figura 27. Representación esquemática de los tres tipos de sitios ácidos Brønsted en una ASA. Nota: Adaptada de “Acidity Characterization of Amorphous Silica – Alumina”. Hensen *et al* (2012)

#### 4.5.2 Análisis FT-IR de piridina de los soportes y catalizadores en estado oxidado

**4.5.2.1 Grupo A de materiales.** Con el propósito de evaluar la fuerza y los tipos de sitios ácidos de los soportes y catalizadores con diferentes relaciones Si/(Si+Al). Se realizó la adsorción y desorción de piridina seguida por espectroscopía de FT-IR (procedimiento sección 3.3.2). En la figura 28 (A) y (B) se muestran los espectros de cada uno de los soportes y catalizadores

(adsorción-desorción de piridina a 150°C); en todos los espectros se observan las bandas debido a la adsorción de piridina en los sitios ácido Lewis (1450-1454  $\text{cm}^{-1}$ , 1575 y 1623), adsorción de piridina en los sitios Brönsted (1540-1548  $\text{cm}^{-1}$  y 1640) y piridina asociada a ambos sitios ácidos Lewis y Brönsted (1490  $\text{cm}^{-1}$ ); (Badoga *et al.*, 2015); (Li *et al.*, 2006); (Gil, Vicente, & Korili, 2005) .

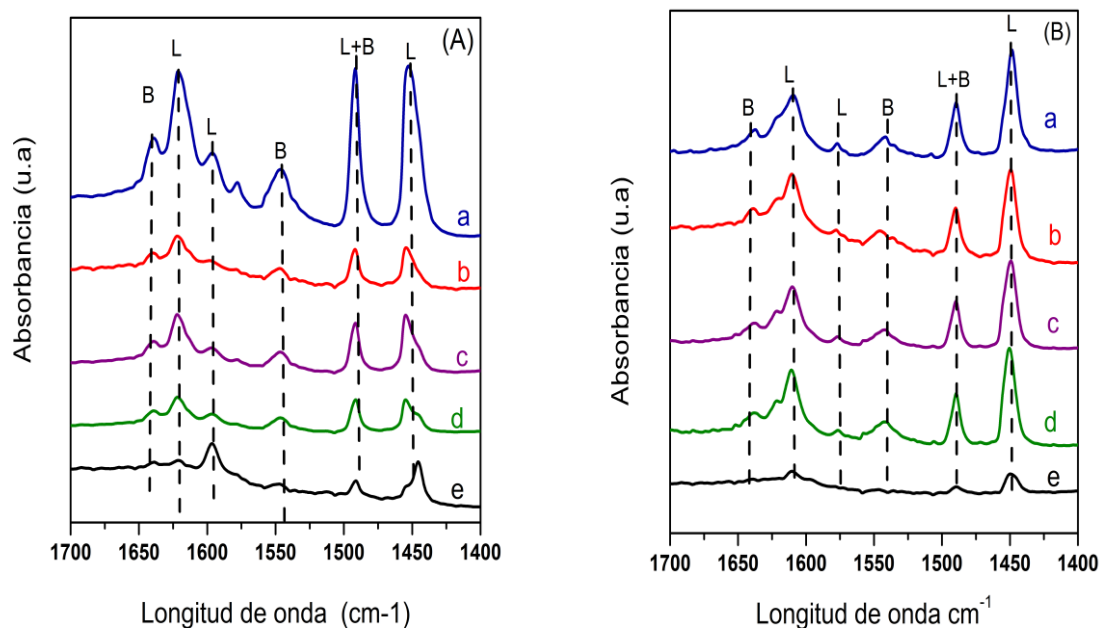


Figura 28. Grupo A: Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina 150°C para cada relación Si/(Si+Al) (a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (A) y catalizadores NiMo soportados en ASAs(B)

Los picos en el espectro: de adsorción de piridina atribuidos en la literatura a los sitios Lewis alrededor de 1450 y Brönsted alrededor de 1540 fueron descompuestos usando una curva tipo gaussiana con ayuda del programa fityk. Con los valores resultantes de la integración y de acuerdo al procedimiento de la sección 3.2.1 se calculó la cantidad de sitios ácidos Lewis (L), Brönsted (B) y totales Lewis + Brönsted (L+B) en función de la relación Si/(Si+Al) para cada una de las

temperaturas de desorción (150, 300 y 500°C) del grupo de soportes y catalizadores (ver tabla 17). Los sitios Lewis (150°C) en los soportes presentaron concentraciones entre 45 a 269  $\mu\text{mol/g}$  y los sitios Brönsted (150°C) entre 9-129  $\mu\text{mol/g}$ ; y en los catalizadores los sitios Lewis (150°C) estuvieron en el orden de 32-178  $\mu\text{mol/g}$  y sitios Brönsted (150°C) entre 6-66  $\mu\text{mol/g}$ .

Tabla 17.

*Grupo A: Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR.*

Soporte o Catalizador	Cantidad de sitios ácidos ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )								
	150°C			300°C			500°C		
	L	B	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B
ASA0.5 A1	269	129	398	112	40	152	72	3	75
ASA0.65 A2	131	51	181	42	10	52	14	0	14
ASA0.75 A3	141	60	201	54	12	67	38	0	38
ASA0.85 A4	80	47	128	49	18	68	19	0	19
ASA0.95 A5	45	9	54	5	0	5	0	0	0
NiMo ASA0.5 A1	101	49	150	45	18	63	15	0	15
NiMo ASA0.65 A2	148	59	206	57	13	71	20	0	20
NiMo ASA0.75 A3	178	66	243	65	15	80	14	2	14
NiMo ASA0.85 A4	122	61	183	38	11	49	16	0	16
NiMo ASA0.95 A5	32	6	39	14	0	14	0	0	0

En cuanto al grupo de soportes, la cantidad de sitios ácidos totales, así como los Lewis y Brönsted no presentan una correlación directa con la relación Si/(Si+Al); este hecho podría deberse a que la fase mixta Si-Al no se forma homogéneamente para todas las relaciones Si/(Si+Al) (La Parola *et al.*, 2003), (Pérez-Martínez, Eloy, Gaigneaux, Giraldo, & Centeno, 2010). De hecho, Gopi, (2011) en su investigación sobre aluminosilicatos encontró que la acidez no varía sistemáticamente con la concentración de aluminio, excepto a valores inferiores al 5 wt% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

así como esta solo se correlaciona con la temperatura de calcinación y no con otras variables. El máximo de formación de óxido mixto se encontró para la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.5$  que está de acuerdo con el máximo de formación de óxido mixto encontrado por otros autores entre 50 y 75 % de  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  (La Parola *et al.*, 2003),(Perez, 2010); (Debecker, *et al.*, 2011). Adicional se observó que un aumento en la temperatura de desorción disminuyó la cantidad de sitios ácidos, evidenciando con esta situación la presencia de una mayor cantidad de sitios ácidos de fortaleza débil (Perez, 2010).

Por otra parte, en el grupo de catalizadores (ver tabla 17), al incorporar la fase activa se observan cambios en las propiedades ácidas, en algunos casos incrementa y en otros disminuye la cantidad de sitios ácidos (L+B). El incremento de la acidez total (L+B) para algunos catalizadores en comparación de los soportes se atribuye a que la formación de la mezcla de fases entre Si-Al y los metales impregnados genera nuevas interacciones y defectos superficiales, los cuales crean nuevos sitios Lewis y también nuevos sitios Brönsted. En el caso del catalizador NiMo ASA0.5 A1 y NiMo ASA0.95 A2, la cantidad de sitios ácidos disminuyó, estos resultados posiblemente se deben a que dichos catalizadores presentaron la mayor reducción en área superficial BET luego de incorporada la fase activa y además que presentaron una menor intensidad en la banda de los grupos OH. Cabe aclarar, que en todos los catalizadores se presentó una disminución en la cantidad de sitios Brönsted fuertes en comparación con sus homólogos los soportes; esta disminución se debe a que las especies químicas de Ni y Mo neutralizan parte de los protones presentes en los aluminosilicatos(Manrique *et al.*, 2016).

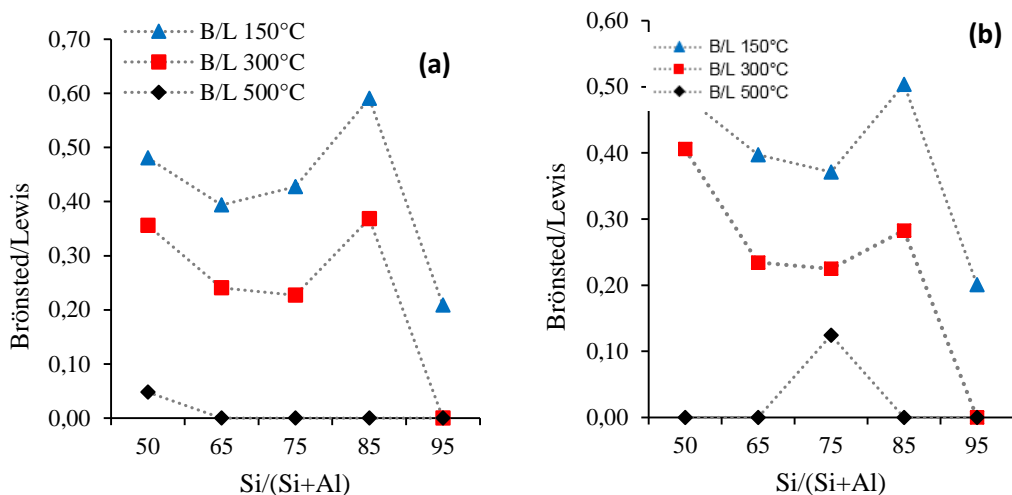


Figura 29. Relación Brønsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a 150°C ,300°C y 500°C; (a) Soportes ASAs grupo A, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo A.

Pese a los cambios en la acidez luego de incorporada la fase activa en los aluminosilicatos amorfos, la proporción Brønsted-Lewis (B/L) para los soportes y catalizadores presentó una tendencia parecida (ver figura 29 (a) y (b)). Se observó la disminución en la relación B/L con el aumento de la temperatura de evacuación, lo que indica que hay mayor cantidad de acidez Lewis intermedia y fuerte. La relación B/L en los soportes es cero a temperatura de desorción de 500°C porque con excepción del ASA0.5 A1 para los demás soportes no se detectaron sitios Brønsted usando piridina como molécula modelo. El catalizador NiMo ASA0.75 A3 fue el único que presentó acidez Brønsted fuerte.

**4.5.2.2 Grupo B de catalizadores.** En la figura 30 (A) y (B) se muestran los espectros de cada uno de los soportes y catalizadores (adsorción-desorción de piridina a 150°C); en todos los espectros se observan las bandas características a la adsorción de piridina en los sitios ácido Lewis ( $1454\text{-}1455\text{ cm}^{-1}$ ,  $1575\text{ cm}^{-1}$  y  $1622\text{ cm}^{-1}$ ), adsorción de piridina en los sitios Brønsted ( $1540\text{-}1548$

$\text{cm}^{-1}$  y  $1639 \text{ cm}^{-1}$ ) y piridina asociada a ambos sitios ácidos Lewis y Brönsted ( $1490 \text{ cm}^{-1}$ ) (Li et al., 2006), (Gil et al., 2005) . En el soporte ASA0.95 B5 se observa que la banda asociada a los sitios Lewis en  $1454 \text{ cm}^{-1}$  presenta una señal doble cuyo segundo pico se ubica a frecuencias más bajas cercanas a  $1444 \text{ cm}^{-1}$ , en los demás soportes se alcanza a observar un pequeño hombro el cual se desaparece a bajas relaciones Si/(Si+Al). En los espectros de los catalizadores (ver figura 30 (B) no se observa la banda de  $1575 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a una de las formas vibracionales de los sitios Lewis.

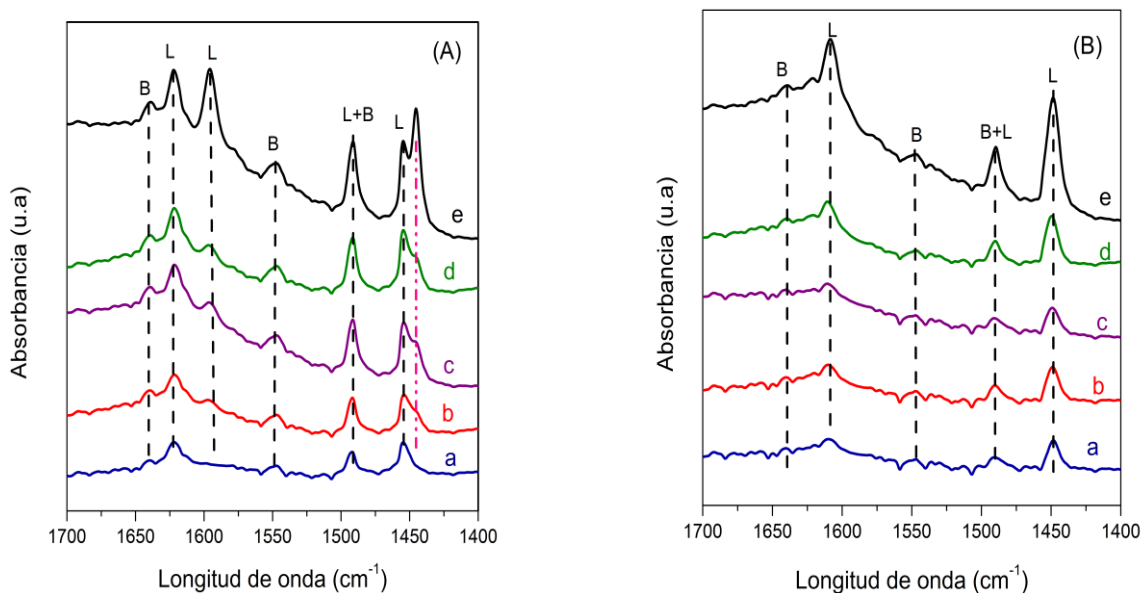


Figura 30. Grupo B. Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina  $150^{\circ}\text{C}$  para cada relación Si/(Si+Al) (a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (A) y catalizadores NiMo soportados en ASAs (B)

Los picos en el espectro de adsorción de piridina atribuidos en la literatura a los sitios Lewis ( $1454\text{-}1455$ ) y Brönsted ( $1540\text{-}1548$ ) respectivamente fueron descompuestos usando una curva tipo gaussiana con ayuda del programa fityk. Con los valores resultantes de la integración y de

acuerdo al procedimiento de la sección 3.2.1 se calculó la cantidad de sitios ácidos Lewis (L), Brönsted (B) y totales Lewis + Brönsted (L+B) en función de la relación Si/(Si+Al) para cada una de las temperaturas de desorción (150, 300 y 500°C) del grupo de soportes y catalizadores (ver tabla 18). Los sitios Lewis en los soportes presentaron concentraciones entre 66-182  $\mu\text{mol/g}$  (150°C) y los sitios Brönsted entre 36-90  $\mu\text{mol/g}$  (150°C); y en los catalizadores los sitios Lewis estuvieron en el orden de 75-150  $\mu\text{mol/g}$  (150°C) y sitios Brönsted entre 23-39  $\mu\text{mol/g}$  (150°C). Tanto para los soportes como catalizadores se observa una mayor presencia de sitios ácidos de fortaleza débil y media. En el grupo de soportes, el que presenta la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes (500°C) es el ASA0.95 B5 y en el grupo de catalizadores es su homólogo el NiMo ASA0.95 B5.

Tabla 18.

*Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR grupo B.*

Soporte o Catalizador	Cantidad de sitios ácidos ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )								
	150°C			300°C			500°C		
	L	B	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B
ASA0.5 B1	66	36	102	35	0	35	6	0	6
ASA0.65 B2	118	43	161	63	29	92	50	9	59
ASA0.75 B3	140	53	193	68	43	111	51	0	51
ASA0.85 B4	182	85	267	88	77	165	76	4	80
ASA0.95 B5	165	90	255	104	43	147	91	0	91
NiMo ASA0.5 B1	91	39	130	36	5	41	20	0	20
NiMo ASA0.65 B2	97	32	129	30	8	38	7	1	8
NiMo ASA0.75 B3	75	23	98	31	14	45	7	0	7
NiMo ASA0.85 B4	92	26	118	25	3	28	9	0	9
NiMo ASA0.95 B5	150	33	183	63	11	74	21	0	21

En el grupo de soportes y catalizadores, la cantidad de sitios ácidos totales, así como los Lewis y Brönsted no presentan una correlación directa con la relación Si/(Si+Al); este hecho podría deberse a que la fase mixta Si-Al no se forma homogéneamente para todas las relaciones Si/(Si+Al). La incorporación de la fase activa en el soporte ocasionó una disminución en la acidez, un caso sorpresivo se presentó para la relación Si/(Si+Al)=0.5, en la cual aumentó la acidez en el catalizador, una hipótesis de este comportamiento está en que el área disminuyo significativamente por tanto la concentración de sitios ácidos por unidad de área se vio afectada.

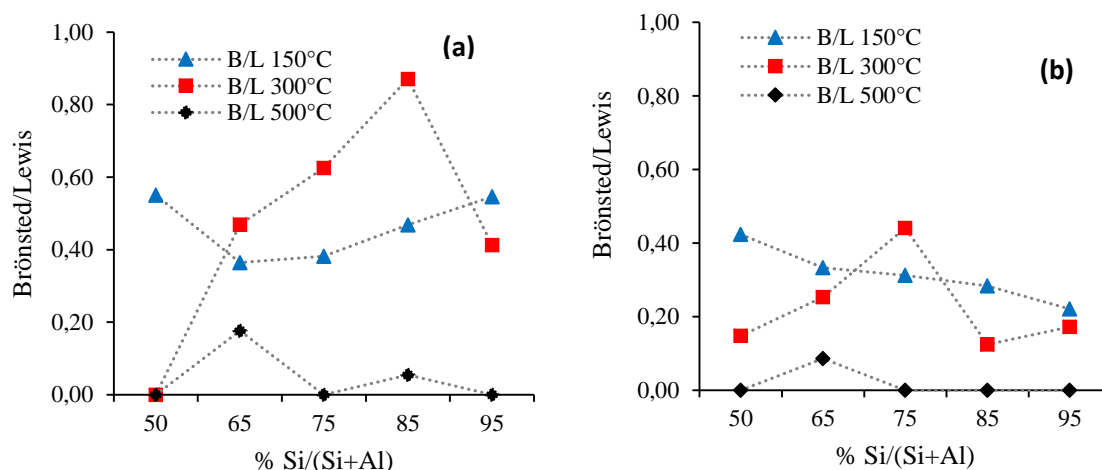


Figura 31. Relación Brönsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a 150°C ,300°C y 500°C; (a) Soportes ASAs grupo B, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo B

En la figura 31 (a) se muestra la relación de sitios ácidos Brönsted/Lewis (B/L) vs la relación Si/(Si+Al) en porcentaje. Se observa que en todos los soportes es mayor la cantidad de sitios ácidos Lewis. Los soportes ASA0.65 B2, ASA0.75 B3 y ASA0.85 B4 presentaron mayor relación de sitios B/L de fortaleza media que aquellos de fortaleza débil, esto indica que hay una alta cantidad de sitios Lewis de fortaleza débil en comparación a los Brönsted de esta misma fortaleza. Los valores cero de las relaciones B/L se deben a la ausencia de sitios ácidos Brönsted a pesar de que

si presentan sitios ácidos Lewis. Se observan sitios Brönsted a temperatura de 500°C en los soportes ASA0.65 B2 y ASA0.85 B4.

En la figura 31 (b) se presenta la relación e sitios ácidos B/L para los catalizadores. El catalizador NiMo ASA0.75 B5 presenta una mayor relación B/L a temperatura de desorción de 300°C que, a la temperatura de 150°C, es decir es mayor la proporción B/L de fortaleza media que débil. Solo se observan sitios ácidos Brönsted a 500°C en el catalizador NiMo ASA0.65 B2. Al comparar los soportes con los catalizadores se puede observar que en los catalizadores se presenta una disminución general de la relación B/L, siendo esta más significativa para aquellos de fortaleza media.

**4.5.2.3 Grupo C de materiales.** En la figura 32 (A) y (B) se muestran los espectros de cada uno de los soportes y catalizadores (adsorción-desorción de piridina a 150°C); en todos los espectros se observan las bandas debido a la adsorción de piridina en los sitios ácido Lewis (1454-1456  $\text{cm}^{-1}$ , 1575 y 1623), adsorción de piridina en los sitios Brönsted (1547-1549  $\text{cm}^{-1}$  y 1640) y piridina asociada a ambos sitios ácidos Lewis y Brönsted (1490  $\text{cm}^{-1}$  (Badoga *et al.*, 2015), ) (Li *et al.*, 2006), (Gil *et al.*, 2005) .

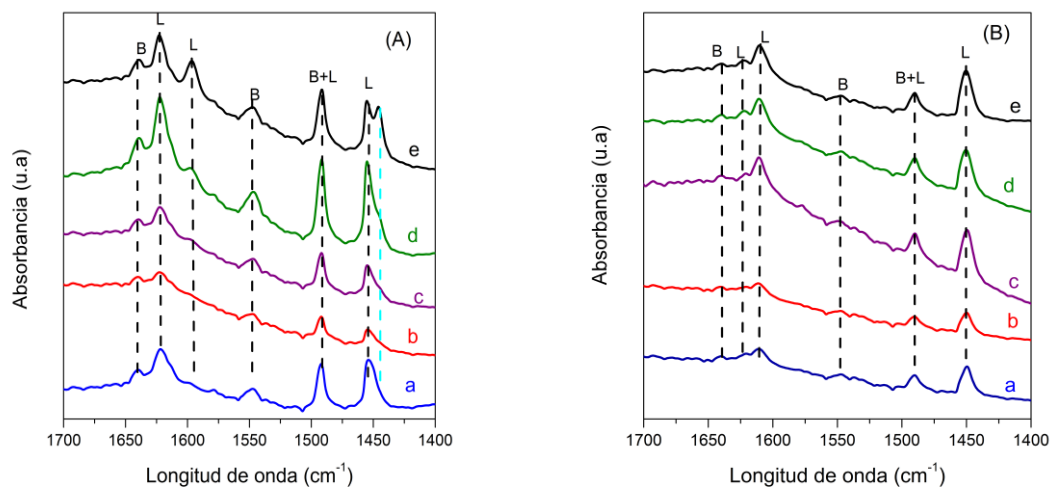


Figura 32. Grupo C: Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina 150°C para cada relación Si/(Si+Al) (a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (A) y catalizadores NiMo soportados en ASAs (B)

Los picos en el espectro de adsorción de piridina atribuidos en la literatura a los sitios Lewis y Brønsted respectivamente fueron descompuestos usando una curva tipo gaussiana con ayuda del programa fityk. Con los valores resultantes de la integración y de acuerdo al procedimiento de la sección 3.2.1 se calculó la cantidad de sitios ácidos Lewis (L), Brønsted (B) y totales Lewis + Brønsted (L+B) en función de la relación Si/(Si+Al) para cada una de las temperaturas de desorción (150, 300 y 500°C) del grupo de soportes y catalizadores (ver tabla 19). En los soportes los sitios ácidos Lewis (150°C) presentaron concentraciones entre 38 a 200  $\mu\text{mol/g}$ , los sitios ácidos Brønsted (150°C) entre 31-86  $\mu\text{mol/g}$  y los B+L (150°C) entre 69-278  $\mu\text{mol/g}$ ; por su parte en los catalizadores, los sitios Lewis (150°C) estuvieron en el orden de 39-138  $\mu\text{mol/g}$ , sitios Brønsted (150°C) entre 6-66  $\mu\text{mol/g}$  y los B+L (150°C) entre 58-205  $\mu\text{mol/g}$ .

Tabla 19.

Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR grupo C.

Soporte o Catalizador	Cantidad de sitios ácidos ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )								
	150°C			300°C			500°C		
	L	B	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B
ASA0.5 C1	120	65	185	64	22	86	32	0	32
ASA0.65 C2	38	31	69	23	8	31	13	0	13
ASA0.75 C3	84	54	138	50	23	73	36	2	36
ASA0.85 C4	142	86	228	78	34	112	56	2	58
ASA0.95 C5	200	78	278	76	57	133	62	3	65
NiMo ASA0.5 C1	133	72	205	56	15	71	16	3	19
NiMo ASA0.65 C2	39	19	58	10	2	12	2	0	2
NiMo ASA0.75 C3	130	40	170	38	16	54	11	0	11
NiMo ASA0.85 C4	126	42	168	42	13	55	10	3	13
NiMo ASA0.95 C5	138	32	170	36	11	47	13	3	16

En cuanto al grupo de soportes, la cantidad de sitios ácidos totales, así como los Lewis y Brönsted no presentan una correlación directa con la relación Si/(Si+Al); este hecho podría deberse a que la fase mixta Si-Al no se forma homogéneamente para todas las relaciones Si/(Si+Al) (La Parola et al., 2003), (Pérez-Martínez et al., 2010). El soporte que presenta la mayor acidez total (L+B a 150°C) es el ASA0.95 C5, a su vez presenta la mayor acidez Lewis y Brönsted fuerte (500°C).

Luego de impregnada la fase activa, el catalizador NiMo ASA0.95 C5 mostró la mayor acidez, sin embargo, esta fue menor a la de su respectivo soporte; en algunos casos particulares hubo un aumento en los sitios ácidos en comparación con el soporte, por ejemplo, el catalizador NiMo ASA0.5 C5 mostró un aumento tanto en la cantidad de sitios ácidos tanto Lewis como Brönsted (150°C). El NiMo ASA0.65 C2 y NiMo ASA0.75 C3 presentaron un incremento en el número de

sitios ácidos Lewis ( $150^{\circ}\text{C}$ ), lo que indicaría que en este catalizador la fase metálica NiMo promueve la formación de sitios ácidos Lewis de fortaleza débil en los catalizadores.

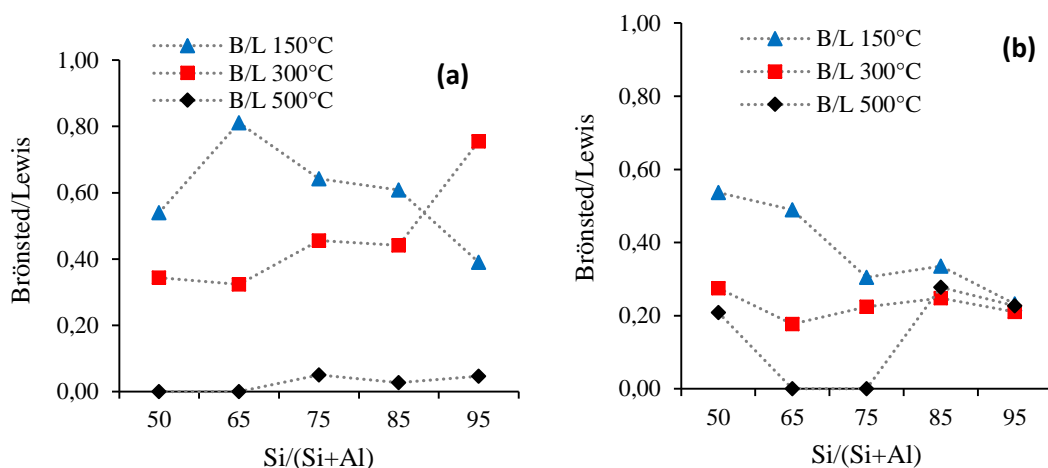
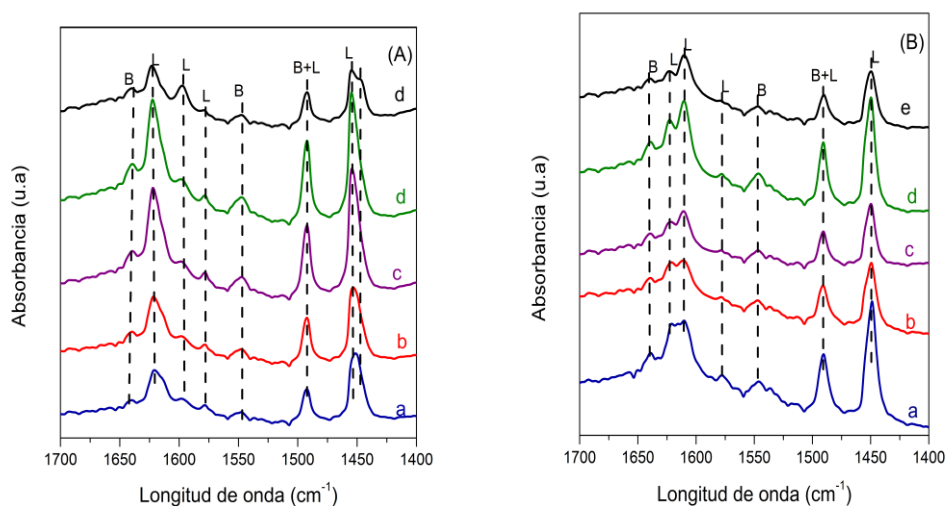


Figura 33. Relación Brönsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a  $150^{\circ}\text{C}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$  y  $500^{\circ}\text{C}$ ; (a) Soportes ASAs grupo C, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo C.

En la figura 33 (a) se presenta la gráfica de la relación de sitios ácidos B/L en los soportes vs la relación Si/(Si+Al). Se observa que en todos los casos predominaron los sitios ácidos Lewis sobre los Brönsted; con excepción soporte ASA0.95 C5, todos los soportes presentan una mayor relación B/L a  $150^{\circ}\text{C}$  que serían típicamente relacionada a sitios ácidos de fortaleza débil. Un aumento en la relación B/L a  $500^{\circ}\text{C}$  se observa a relaciones altas de Si/(Si+Al).

En la figura 33 (b) se presenta la gráfica de la relación B/L de los catalizadores respecto a la relación Si/(Si+Al). Se observa que la relación B/L a  $150^{\circ}\text{C}$  disminuye con el aumento en el contenido de silicio. La relación B/L a  $300^{\circ}\text{C}$ , presenta un comportamiento muy parecido en todos los catalizadores, mientras la relación B/L a  $500^{\circ}\text{C}$  aumentó en los catalizadores NiMo ASA0.5 C1, NiMo ASA0.85 C4 y NiMo ASA0.95 C5 al compararlo con el respectivo soporte

**4.5.2.4 Grupo D de materiales.** En la figura 34 (A) y (B) se muestran los espectros de cada uno de los soportes y catalizadores (adsorción-desorción de piridina a 150°C); en todos los espectros se observan las bandas debido a la adsorción de piridina en los sitios ácido Lewis (1450-1454  $\text{cm}^{-1}$ , 1575 y 1623), adsorción de piridina en los sitios Brönsted (1540-1548  $\text{cm}^{-1}$  y 1640) y piridina asociada a ambos sitios ácidos Lewis y Brönsted 1490  $\text{cm}^{-1}$  (Badoga et al., 2015); (Li et al., 2006); (Gil et al., 2005).



**Figura 34.** Espectro FT-IR Adsorción-desorción de piridina 150°C para cada relación Si/(Si+Al) (a) 0.5, (b) 0.65, (c) 0.75, (d) 0.85, (e) 0.95; soportes ASAs (D) y catalizadores NiMo soportados en ASAs(D).

Los picos en el espectro de adsorción de piridina atribuidos en la literatura a los sitios Lewis y Brönsted respectivamente fueron descompuestos usando una curva tipo gaussiana con ayuda del programa fityk. Con los valores resultantes de la integración y de acuerdo al procedimiento de la sección 3.2.1 se calculó la cantidad de sitios ácidos Lewis (L), Brönsted (B) y totales Lewis + Brönsted (L+B) en función de la relación Si/(Si+Al) para cada una de las temperaturas de

desorción (150, 300 y 500°C) del grupo de soportes y catalizadores (ver tabla 20). En los soportes los sitios ácidos Lewis (150°C) presentaron concentraciones entre 120 a 288  $\mu\text{mol/g}$ , los sitios ácidos Brönsted (150°C) entre 41-80  $\mu\text{mol/g}$  y los B+L (150°C) entre 161-339  $\mu\text{mol/g}$ ; por su parte en los catalizadores, los sitios Lewis (150°C) estuvieron en el orden de 138-206  $\mu\text{mol/g}$ , sitios Brönsted (150°C) entre 56-87  $\mu\text{mol/g}$  y los B+L (150°C) entre 194-327  $\mu\text{mol/g}$ .

Tabla 20.

*Cantidad de sitios ácidos Lewis y Brönsted determinados por adsorción-desorción de piridina monitoreado por FT-IR grupo D.*

Soporte o Catalizador	Cantidad de sitios ácidos ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )								
	150°C			300°C			500°C		
	L	B	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B	L <sup>(a)</sup>	B <sup>(b)</sup>	L+B
ASA0.5 D1	288	51	339	120	15	135	37	6	43
ASA0.65 D2	261	53	314	121	24	145	51	8	59
ASA0.75 D3	239	53	292	124	25	149	45	5	50
ASA0.85 D4	228	80	308	118	30	148	53	3	55
ASA0.95 D5	120	41	161	117	31	148	26	2	28
NiMo ASA0.5 D1	206	65	271	130	21	151	36	9	45
NiMo ASA0.65 D2	165	63	228	92	16	108	22	10	32
NiMo ASA0.75 D3	162	59	221	74	12	86	19	0	19
NiMo ASA0.85 D4	240	87	327	118	22	140	26	1	24
NiMo ASA0.95 D5	138	56	194	67	14	81	39	0	39

Se observa un aumento en la acidez Lewis total (150°C) en los soportes con el incremento del contenido de aluminio. También se encontró que todos los soportes presentan sitios ácidos Brönsted de fortaleza fuerte (500°C), siendo el soporte ASA0.65 D2 el de mayor cantidad y que a su vez coincide con el de mayor número de sitios ácidos B+L (500°C). Luego de impregnada la fase activa, los catalizadores muestran una acidez diferente a la de su respectivo soporte, para

algunas relaciones  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ , la acidez disminuyó y en otros casos aumentó. El aumento en la acidez se asocia a que la impregnación del  $\text{MoO}_3$  y el  $\text{NiO}$  promueven acidez débil en el material (Debecker *et al.*, 2011). La disminución en la acidez se debe al bloqueo de los sitios ácidos de la alúmina por parte de los óxidos impregnados.

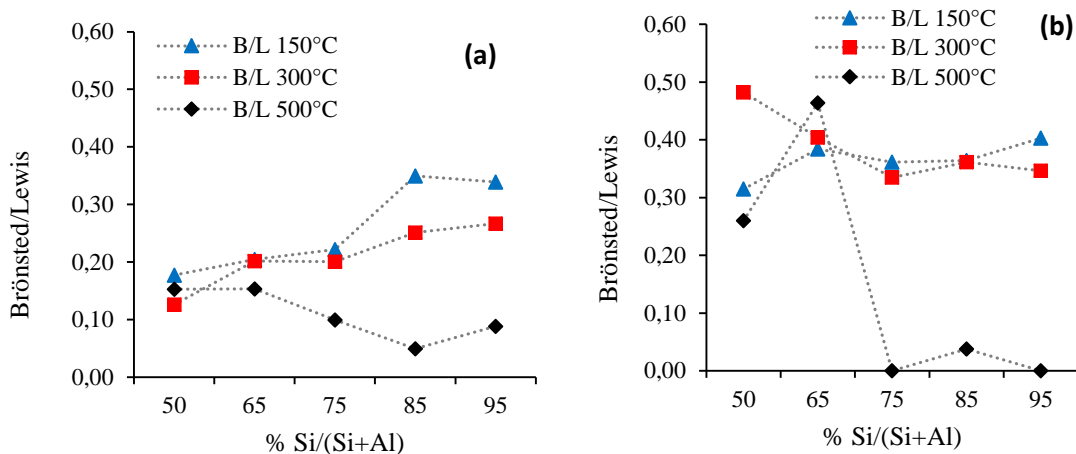


Figura 35. Relación Brønsted/Lewis determinada por F-IR de piridina para las evacuaciones a 150°C ,300°C y 500°C; (a) Soportes ASAs grupo D, (b) Catalizadores NiMo ASAs grupo D.

En la figura 35 (a) se presenta la relación de sitios Brønsted/Lewis en función de la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ . De manera general se puede decir que en todos los soportes y para cada temperatura de desorción predomina la presencia de sitios ácidos Lewis respecto a los sitios Brønsted. Se observa que la relación B/L incrementa con el incremento de la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  para las temperaturas de desorción de piridina de 150°C y 300°C, un comportamiento inverso se presenta para la desorción a 500°C con excepción del soporte ASA0.95 D5. También se observa que la relación B/L disminuye después de la desorción de piridina a altas temperaturas, lo cual indica que hay una mayor cantidad de sitios ácidos Lewis de fortaleza media y fuertes comparado con los sitios ácidos Brønsted.

En la figura 35 (b) se muestra el comportamiento de la relación B/L de los catalizadores en función de la relación Si/(Si+Al), se observa que la relación B/L a la temperatura de desorción de 150°C se mantiene prácticamente en el mismo orden de magnitud, con una leve tendencia a aumentar con el incremento en la relación Si/(Si+Al). La relación B/L a la temperatura de desorción de 300°C disminuye a medida que aumenta la relación Si/(Si+Al). En la desorción a 500°C, se presenta un comportamiento particular en la relación B/L, aumenta para el catalizador NiMo ASA0.65 D2 y luego baja a cero en el catalizador NiMo ASA0.75 D3, para subir nuevamente en el catalizador NiMo ASA0.85 D4 y caer nuevamente a cero en el catalizador NiMo ASA0.95 D5. Como ya se había mencionado, los cambios que se presentan en las propiedades ácidas se debe a que la mezcla Si-Al no forma una fase homogénea para cada una de las relaciones Si/(Si+Al).

#### 4.6 Evaluación Catalítica

Los productos del hidrocraqueo de VGO obtenidos de los veinte catalizadores fueron analizados por rangos de distribución de temperatura; asimismo se evaluó la conversión, el rendimiento a diferentes fracciones y la composición de los gases. Finalmente, la actividad catalítica se correlacionó con las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

Los resultados indican el % de recuperación del producto, conversión del VGO 370°C<sup>+</sup> del alimento en gas, nafta y destilados medios, el rendimiento a cada fracción y la selectividad de la nafta respecto a los destilados medios y viceversa.

**4.6.1 Desempeño evaluación catalítica y su correlación con las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.** En la tabla 21 se presentan los resultados de la distribución de los productos líquidos por cortes, para el alimento y para los productos de reacción. Se observa para todos los catalizadores preparados y el de referencia un incremento en las fracciones de nafta y destilados medios, mientras las fracciones de VGO y VR disminuyen.

Tabla 21.

*% en peso de recuperación por cortes*

Muestra	Rango de T [°C]			
	Nafta IBP-204°C	DM 204-370°C	VGO 370-525°C	VR 525°C+
<b>VGO</b>	1.50	5.8	79.1	13.6
<b>Activación ICP-2</b>	2.1	7.3	79.2	11.4
<b>Rx ICP-2</b>	7.3	24.1	62.4	6.3
<b>NiMo ASA0.5 A1</b>	6.6	22.8	63.9	6.7
<b>NiMo ASA0.65 A2</b>	6.4	22.0	64.9	6.7
<b>NiMo ASA0.75 A3</b>	7.0	23.2	63.4	6.4
<b>NiMo ASA0.85 A4</b>	6.6	22.4	64.5	6.5
<b>NiMo ASA0.95 A5</b>	6.5	22.4	64.2	7.0
<b>NiMo ASA0.5 B1</b>	6.3	21.6	65.3	6.8
<b>NiMo ASA0.65 B2</b>	6.6	22.2	64.7	6.5
<b>NiMo ASA0.75 B3</b>	4.7	16.2	70.2	8.9
<b>NiMo ASA0.85 B4</b>	6.8	21.4	65.1	6.7
<b>NiMo ASA0.95 B5</b>	7.7	22.5	63.1	6.7
<b>NiMo ASA0.5 C1</b>	6.7	22.1	64.3	6.9
<b>NiMo ASA0.65 C2</b>	6.2	21.4	65.1	7.4
<b>NiMo ASA0.75 C3</b>	6.9	21.7	64.7	6.7
<b>NiMo ASA0.85 C4</b>	7.3	21.4	65.6	5.7
<b>NiMo ASA0.95 C5</b>	7.6	23.7	62.8	6.0
<b>NiMo ASA0.5 D1</b>	7.3	23.3	63.3	6.1
<b>NiMo ASA0.65 D2</b>	8.4	24.1	62.5	5.0

Muestra	Rango de T [°C]			
	Nafta IBP-204°C	DM 204-370°C	VGO 370-525°C	VR 525°C+
NiMo ASA0.75 D3	7.2	22.1	65.2	5.6
NiMo ASA0.85 D4	7.6	22.4	64.6	5.4
NiMo ASA0.95 D5	6.7	22.1	65.4	5.8

En la figura 36 y 37 se presenta los resultados de conversión y los rendimientos a destilados medio, nafta, y gases de cada grupo de catalizadores preparados. Se observa una relación directa entre la conversión y el rendimiento a productos livianos nafta y gases, resultados similares han sido reportados por Ali et al (2002), indicando que una mayor conversión en términos de la composición de producto resulta en un aumento de la cantidad de nafta. No se aprecia una correlación directa de la relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  con la conversión o los rendimientos, además en cada grupo de catalizadores el valor máximo de conversión se da para una relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  diferente. En el grupo A la conversión máxima se para la relación molar 0.75, en el grupo B para la relación molar 0.95 que coincide también con el grupo C y el grupo D para la relación 0.65. Este efecto es atribuido a los cambios en las propiedades fisicoquímicas, como el área superficial, el volumen de poro, la distribución y forma de los poros, la estructura y morfología del material el tipo de acidez, la concentración de sitios ácidos y la composición superficial.

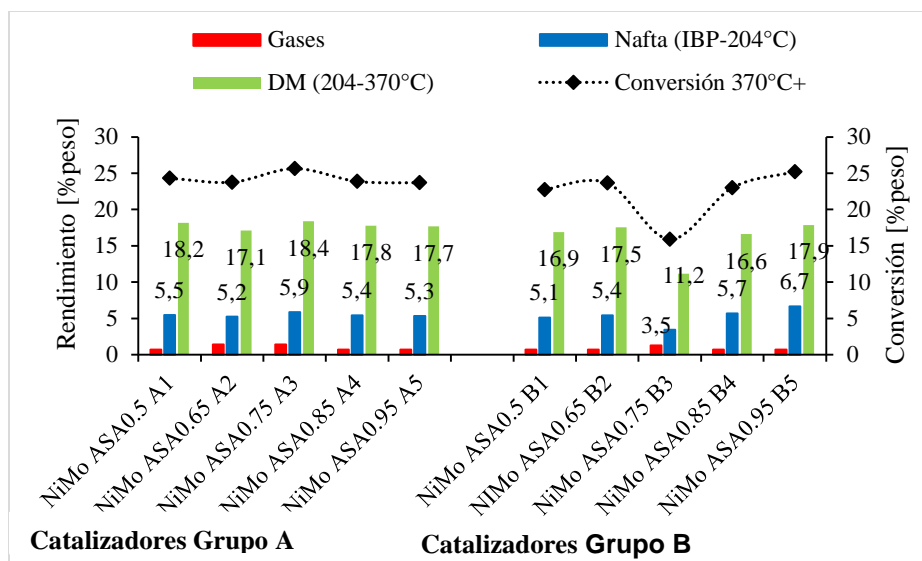


Figura 36. Efecto de la relación molar Si/(Si+Al) en la actividad catalítica del grupo A y B de catalizadores

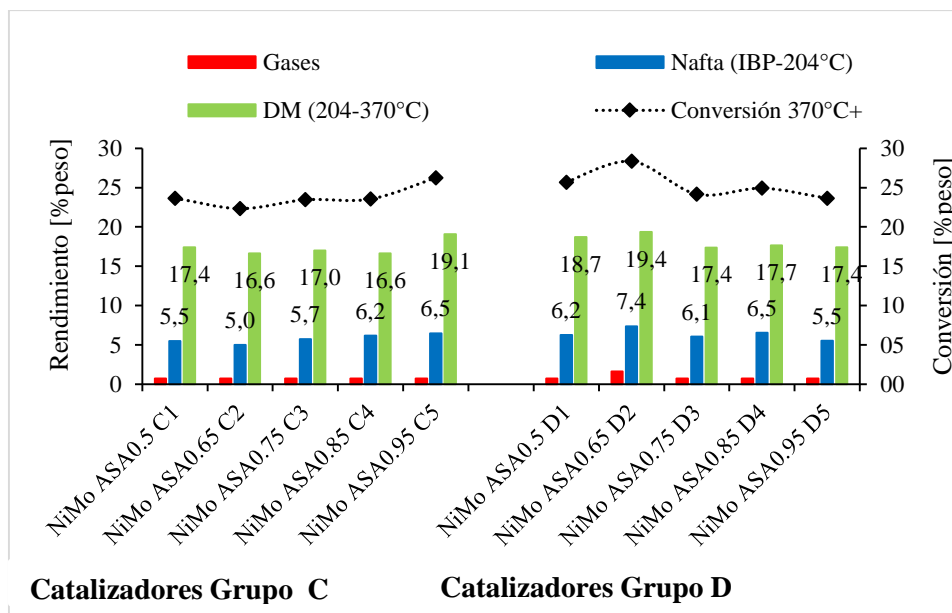


Figura 37. Efecto de la relación molar Si/(Si+Al) en la actividad catalítica del grupo A y B de catalizadores

Por otro lado, en la figura 38, se presenta la selectividad a destilados medios y nafta. Se observa para todos los catalizadores estudiados que la selectividad a DM decrece con el incremento de la

conversión. Estos resultados concuerdan con la literatura (Francis *et al.*, 2011), (Corma *et al.*, 1997). En el grupo A la selectividad a DM presenta un mínimo en la relación molar Si/(Si+Al) =0.75 y se observa un aumento directamente proporcional a mayores y a menores contenidos de silicio. En el grupo B se observa un aumento en la selectividad a DM a medida que aumenta el contenido de aluminio en el soporte, es decir con la disminución de la relación molar Si/(Si+Al). En el grupo C no se observa una relación directa en la selectividad respecto a la relación molar Si/(Si+Al), sin embargo, la mayor selectividad se da para el catalizador de relación molar 0.65. En el grupo D se presenta la mayor selectividad en los extremos de las relaciones molares es decir en 0.5 y 0.95, siendo mayor en la relación molar 0.95.

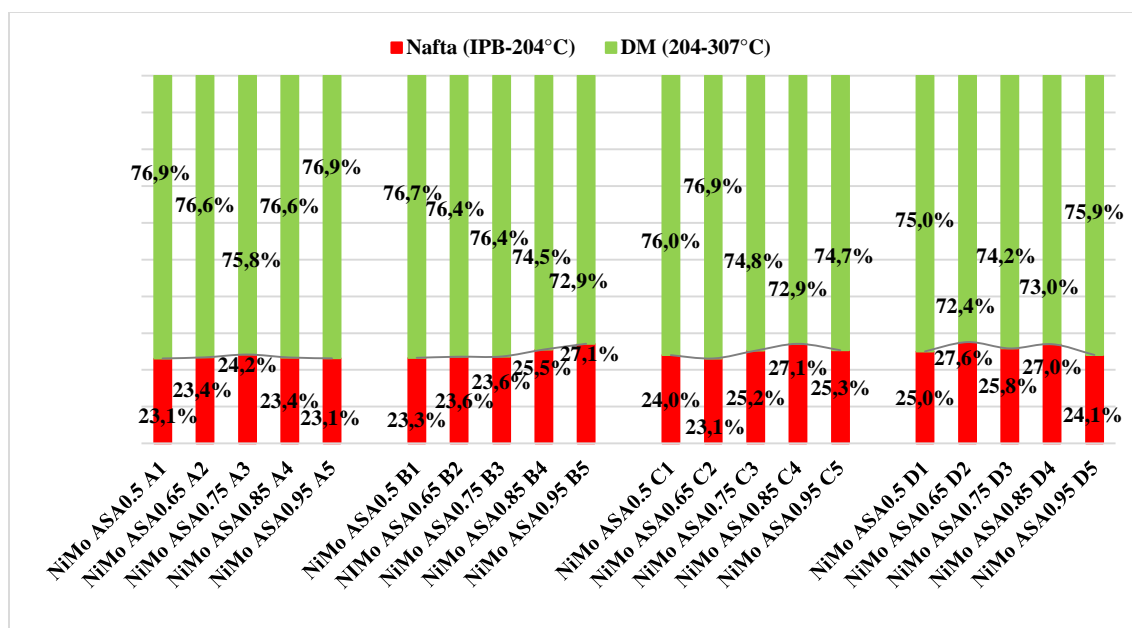


Figura 38. Efecto de la relación Si/(Si+Al) en la selectividad de nafta y DM de cada grupo de catalizadores

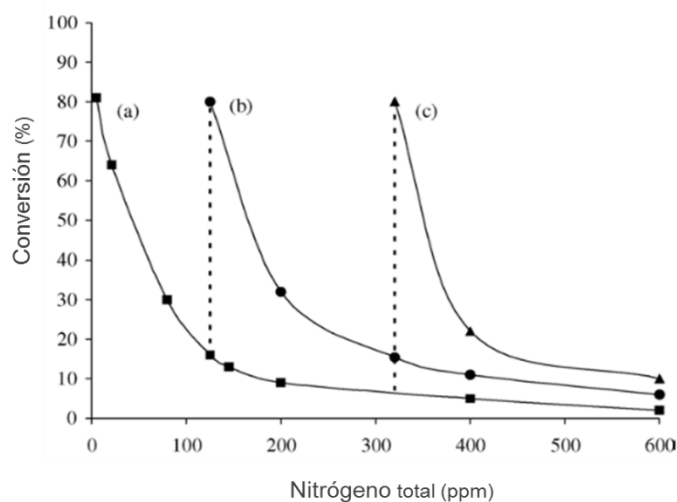
En general, se aprecian cambios leves en la conversión, el rendimiento y la selectividad respecto a la variación de la relación molar Si/(Si+Al) en cada grupo de catalizadores, siendo cercanos en

orden de magnitud, con algunas pocas excepciones, a pesar de las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de cada uno de los catalizadores evaluados, dicho comportamiento puede ser explicado desde la posible inhibición del catalizador por los compuestos presentes en el alimento.

Dado que, el VGO alimentado al proceso de hidrocraqueo, corresponde a una mezcla compleja de compuestos, que además de parafinas, naftenos y monoaromáticos, contiene poliaromáticos, compuestos organosulfurados y organonitrogenados así como pequeñas cantidades resinas y asfalteno, al no haberse realizado una etapa previa de hidrotreamiento, el catalizador fue sometido a todas las especies que se originan como resultado de las reacciones de hidrogenación, hidrodeciclización, hidroisomerización e hidrocraqueo; particularmente los heterocompuestos organosulfurados y organonitrogenados sufrieron procesos de hidrosulfuración y hidrosnitrogenación dando origen a compuestos como el  $H_2S$  y  $NH_3$  en proporción a los contenidos de nitrógeno y azufre presente en el alimento (590 y 600 ppm, respectivamente). Estos últimos compuestos estarían actuando como venenos de los sitios activos del catalizador al adsorberse de forma reversible o irreversible y competir con los reactantes, dando como resultado una baja actividad catalítica (Humbert, Izzet, & Raybaud, 2016).

Se sabe que los sitios ácidos del catalizador son neutralizados por productos intermedios como el  $NH_3$  y por los mismos compuestos nitrogenados de carácter básico presentes en el alimento (Delmon & Froment, 2000), (Tao *et al.*, 2017) . El efecto del contenido de nitrógeno en el hidrocraqueo de VGO fue estudiado por. Sau, Basak, Manna, Santra, & Verma (2005) quienes encontraron que los compuestos nitrogenados forman uniones fuertes con los sitios ácidos del catalizador; además, las reacciones que ocurren son altamente no lineales y la conversión disminuye rápidamente a medida que aumenta el contenido de nitrógeno como se observa en la figura 39, a lo que se suma la sinergia de la desorción de compuestos nitrogenados que depende

de la temperatura, un aumento en la temperatura hace que la caída en la actividad o la conversión sea menor debido a una mayor tasa de desorción compuestos nitrogenados a temperaturas elevadas.



*Figura 39.* Conversión de hidrocrqueo [370°C (-)] con el incremento en el contenido total de nitrógeno en el alimento. Las temperaturas de reacción son (a) 370°C, (b) 390°C y (c) 405 °C. Las condiciones de operación son: Presión=162 bar, LHSV=1h<sup>-1</sup> y relación H<sub>2</sub>/HC = 1200 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Nota: Adaptada de “Effects of organic nitrogen compound on hydrotreating and hydrocracking reaction” (Madhusudan *et al.*, (2005))

Adicionalmente, otros autores han estudiado lo que le sucede a los sitios ácidos que conlleva al debilitamiento de la función de craqueo, Parera & Modelo, (n.d.), plantearon algunas hipótesis, la primera a) que cuando el NH<sub>3</sub> se adsorbe en los sitios ácidos fuertes (Brönsted o Lewis) estos desaparecen y son sustituidos por otros más débiles, de este modo la superficie ácida es debilitada e inactiva para una reacción que necesite acidez fuerte, pero es aun activa para reacciones que puedan llevarse a cabo en superficies ácidas débiles y la segunda b) cuando hay presencia de un inhibidor la interacción del reactivo-inhibido-catalizador, en este caso moléculas de VGO-NH<sub>3</sub>-catalizador se podría estar creando una nueva superficie activa capaz de producir una pequeña

transformación, dicha superficie presentaría una distribución de acidez débil que tendría actividad catalítica para ciertas reacciones.

Por lo anterior y teniendo en cuenta el alto contenido de nitrógeno presente en el alimento, es claro que se presentó inhibición de algunos sitios ácidos debilitando la función de craqueo en los catalizadores preparados y por tanto afectando la actividad catalítica, sin embargo, surgen algunas preguntas como por ejemplo, cuáles fueron los efectos de la inhibición y la presencia de compuestos nitrogenados particularmente en el proceso de hidrocraqueo desarrollado y a qué se estaría atribuyendo los resultados de conversión, rendimiento y selectividad; un acercamiento a las respuestas se logra analizando las reacciones involucradas en el hidrocraqueo y correlacionando las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.

El esquema de reacción del hidrocraqueo de un VGO es complejo por la gran cantidad de moléculas presentes, sin embargo, algunos autores han relacionado la actividad relativa de hidrocraqueo de acuerdo a cinco grupos de reacciones (Gruia & Scherzer, 1996), las cuales se presentan en la figura 40.



Figura 40. Reacciones involucradas en la actividad relativa de hidrocraqueo

Esto cobra relevancia si se tiene en cuenta que las parafinas normalmente son difíciles de craquear y que el VGO procesado podría presentar un alto contenido de estas, limitándose así la actividad catalítica únicamente a las demás reacciones y por tanto alcanzándose conversiones bajas.

Por otro lado, al correlacionar las propiedades fisicoquímicas de cada catalizador con la actividad catalítica, se puede elucidar las propiedades más relevantes que influyeron en el grado de conversión y rendimientos de los productos líquidos.

En la figura 41, se ilustra el efecto de la acidez total, Lewis y Brönsted determinada por FT-IR de piridina (desorción 150°C) en la actividad catalítica. Se encuentra que la conversión se correlaciona en un alto grado con la acidez del catalizador principalmente la acidez total y la acidez Lewis, aunque se observan algunas discrepancias puesto que en algunos casos no coincide que el catalizador con la mayor acidez presente la mayor conversión, poniendo en evidencia que otras propiedades estarían influyendo en el comportamiento catalítico. Lo cual hace creer, que no solo la función ácida controla la reacción, más aún cuando esta se inhibió por compuestos nitrogenados.

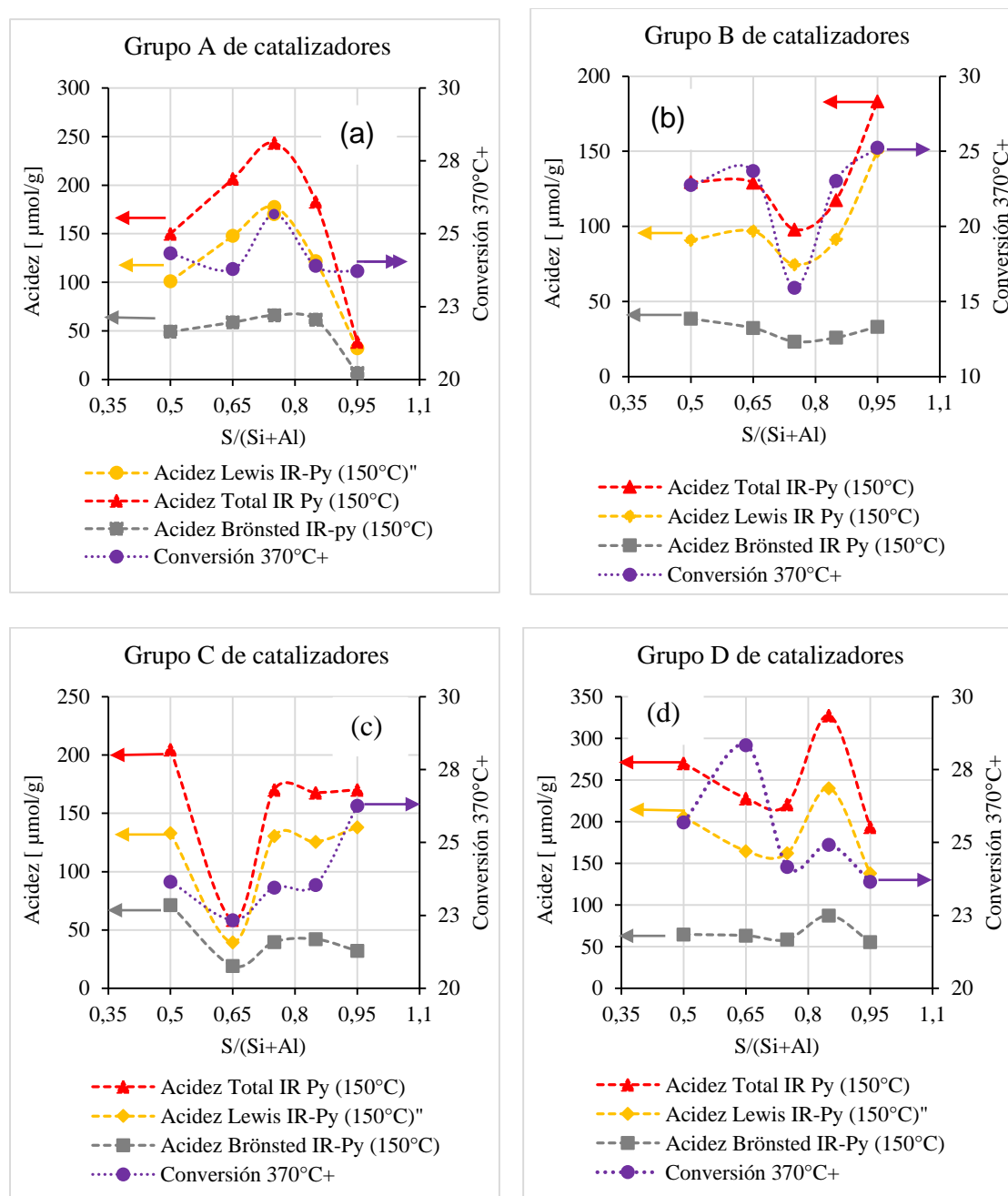


Figura 41. Influencia de la acidez total, Brønsted y Lewis sobre la conversi3n  $370^\circ\text{C}^+$  (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D.

Pues bien, una de esas otras propiedades que en definitiva est3 interviniendo en la actividad catal3tica es la relaci3n superficial Ni/(Ni+Mo), como se puede observar en la figura 42, el comportamiento que presenta la conversi3n se correlaciona casi perfectamente con la relaci3n

superficial Ni/(Ni+Mo), un aumento en esta relación coincide con el incremento en la conversión. Cabe resaltar que, aunque la cantidad de níquel y molibdeno impregnada en todos los catalizadores fue la misma, la composición superficial se vio afectada por la interacción de la fase activa con el soporte según la relación molar Si/(Si+Al) y método de síntesis como se explicó en la sesión de caracterización de los catalizadores por XPS.

Un caso particular y atípico se presentó con el catalizador de relación Si/(Si+Al)=0.75 del grupo B, el aumento en la relación Ni/(Ni+Mo) generó una disminución significativa de la conversión, este comportamiento puede deberse al efecto del contenido de níquel y la relación superficial Ni/(Si+Al) como se observa en la figura 43, el contenido de níquel y la relación Ni/(Si+Al) es superior en este catalizador, lo cual estaría generando un efecto adverso, pues se ha reportado que el níquel reacciona con los sitios ácidos de la sílice-alúmina formando sales de níquel que reducen la acidez del material en presencia del H<sub>2</sub>S [110], por esto se observa que cuando se supera un límite de níquel superficial se estaría promoviendo un efecto negativo, esto explicaría que aunque la relación Ni/(Ni+Mo) sea cercana a la de los demás catalizadores, la actividad catalítica sea menor; de ahí la importancia del análisis superficial del catalizador dado que permite elucidar y explicar comportamientos que con el análisis de las otras propiedades fisicoquímica como la acidez o las propiedades texturales, no se logra.

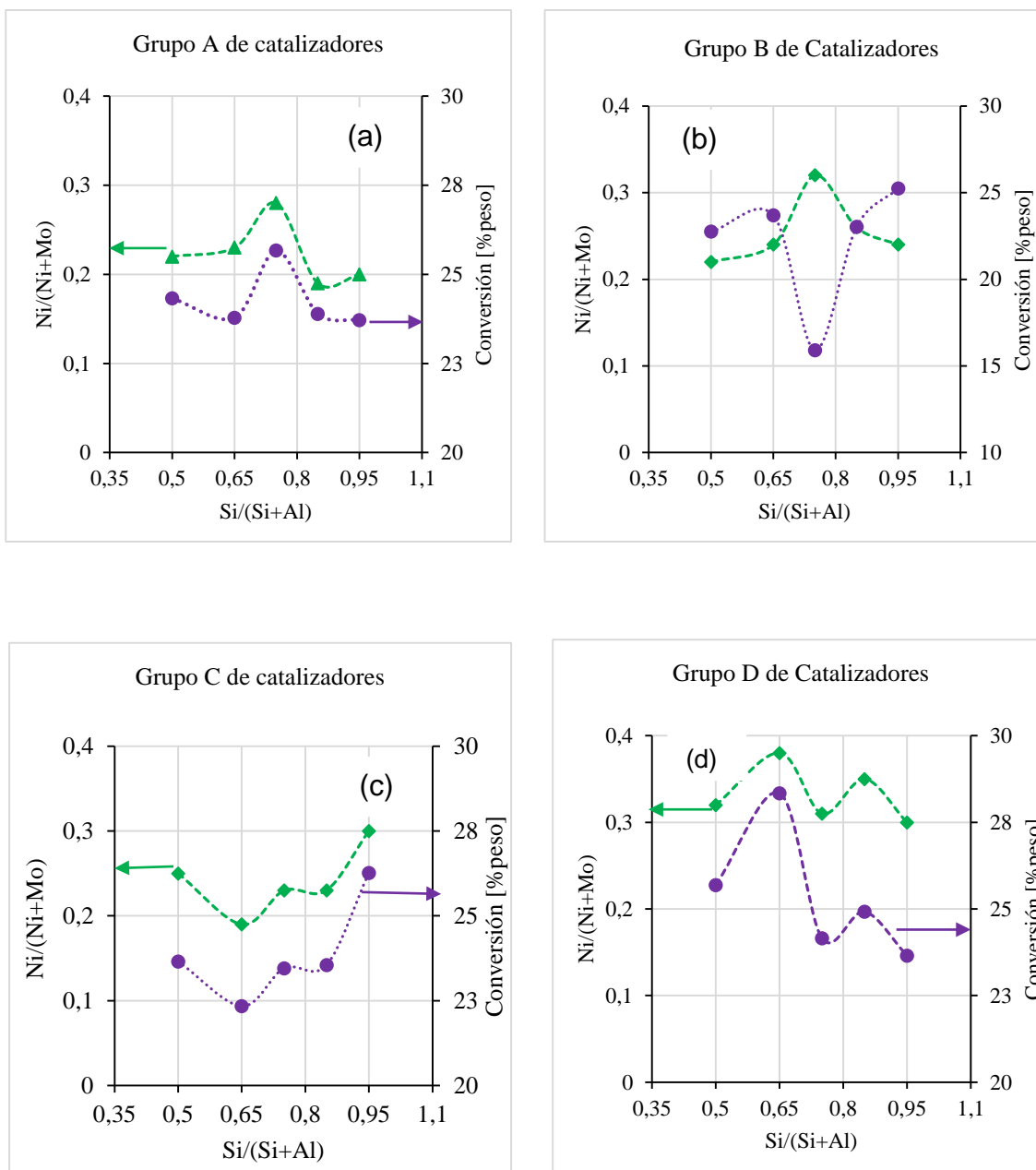


Figura 42. Influencia de la composición superficial Ni/(Ni+Mo) sobre la conversión 370°C+ (a) grupo A, (b) grupo B, (c) grupo C y (d) grupo D.

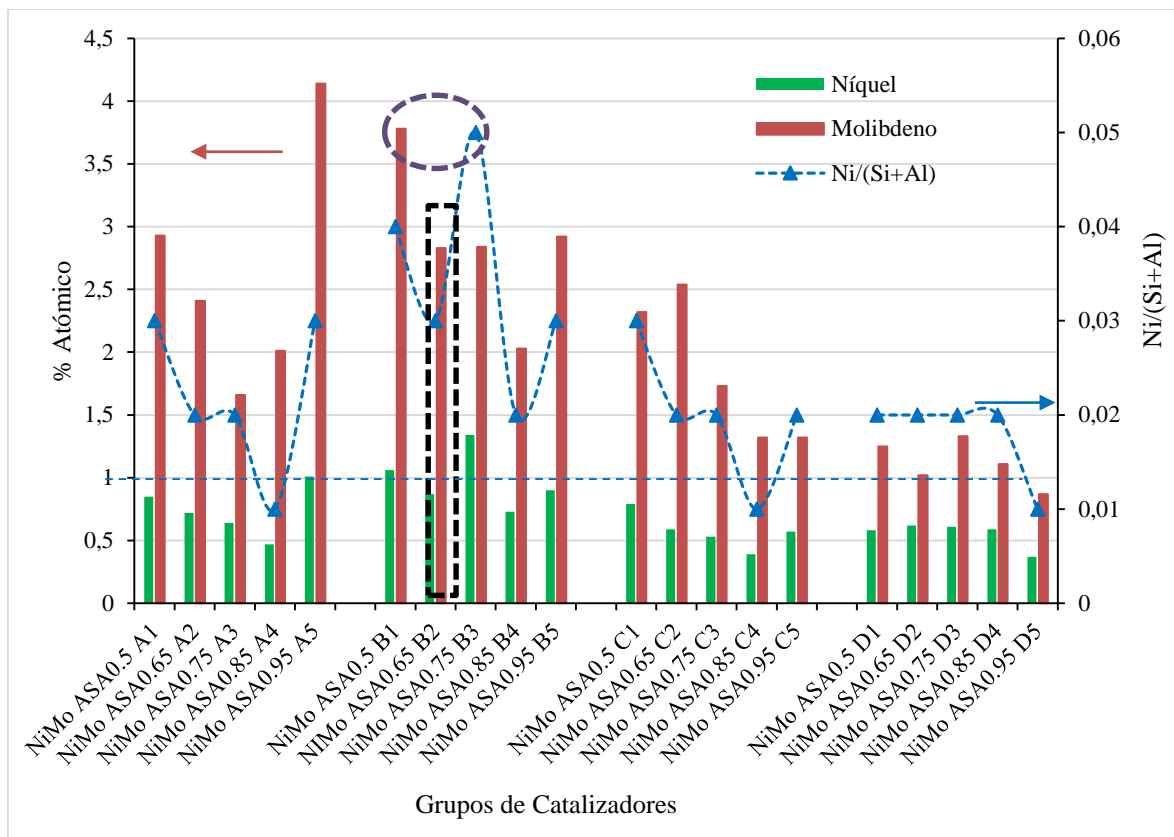


Figura 43. Composición superficial Ni y Mo y relación Ni/(Si+Al) de los catalizadores

Por lo anterior, y teniendo en cuenta que la fase activa o metálica NiMo es la responsable de la función de hidrogenación en los catalizadores, y que la conversión está directamente correlacionada con la relación superficial Ni/(Ni+Mo), se cree que la etapa controlante en las reacciones de hidrocrqueo fue la de hidrogenación, sin desconocer que la etapa de craqueo estuvo también presente. Esto llevo a que en los productos obtenidos fuera mayor el rendimiento a líquidos C5<sup>+</sup> y muy baja la producción de gases. Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura, pues se considera que una alta hidrogenación respecto a la acidez produce rendimiento a líquidos C5<sup>+</sup> mientras que un bajo radio de hidrogenación respecto a la acidez produce mayor rendimiento a productos líquidos C4 y ligeras iso-parafinas (Gruia & Scherzer, 1996).

Además, se cree que una alta actividad de hidrogenación favorece el procesamiento de alimentos aromáticos, encontrándose que la actividad aumenta con el aumento en la relación de hidrogenación/acidez y que tiene un máximo a partir del cual empieza a disminuir dicha actividad (Gruia & Scherzer, 1996), por lo tanto, se cree que los resultados de conversión son muy parecidos ya que no se varió el contenido de la fase activa Ni y Mo.

También se cree que las reacciones de hidrogenación que ocurre durante el hidrocrqueo conducen a una parcial saturación de olefinas y compuestos aromáticos que pueden ser craqueados más fácilmente; particularmente en los compuestos aromáticos es más fácil de quitar la cadena lateral (desalquilación).

Gruia & Scherzer (1996) en su libro reportan que el hidrocrqueo sobre un catalizador en el que prima la función hidrogenante y se combina con una función ácida débil, el HCK podría darse mediante un mecanismo de hidrogenólisis en el metal, produciéndose a su vez cierto rendimiento a gases como el metano y etano, junto con n -parafinas y ausencia de isoparafinas lo que explicaría la producción de gases como el metano y etano en las reacciones (ver ejemplo figura 44), sin embargo no se descarta que este comportamiento también pueda deberse al craqueo de algunas parafinas de bajo peso molecular.

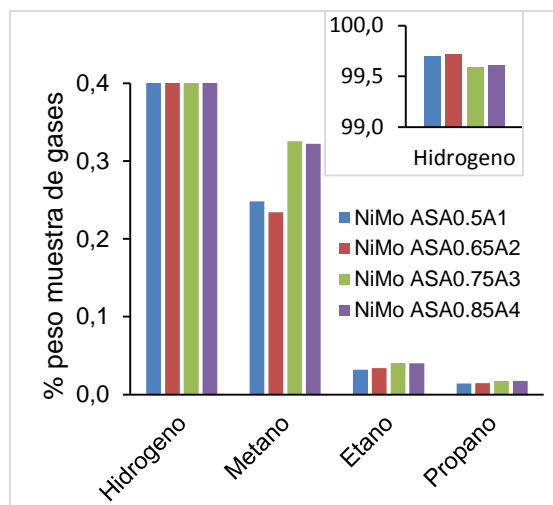


Figura 44. Composición en % peso de los gases producto de reacción Grupo A de catalizadores

Como ya se había mencionado, la presencia de  $\text{NH}_3$  amoníaco inhibió los sitios ácidos especialmente los de naturaleza fuerte, haciendo que aumentara el radio de hidrogenación/craqueo, sin embargo, en los sitios ácidos de fortaleza débil aún largas moléculas pueden ser craqueadas produciendo productos en el rango de ebullición de los destilados medios, en cambio se limita el craqueo de moléculas medianas y más pequeñas (Gruia & Scherzer, 1996). Esto explicaría la conversión de gran parte de la fracción del alimento mayor a  $525^\circ\text{C}^+$ . También la neutralización de los sitios ácido por amoníaco durante el hidrocraqueo estaría reduciendo la proporción entre iso-parafinas/normales parafinas, la reducción de las iso-parafinas es debido a que se suprime la formación del ion carbenio.

A pesar, de que se podría suponer que la función hidrogenante dada por la fase activa níquel molibdeno superficial, sería la responsable del radio de conversión de los catalizadores y del rendimiento el cual es directamente proporcional a la conversión. Se observó que los catalizadores que presentaron la mayor conversión y rendimientos fueron aquellos donde se hizo evidente una

mayor sinergia entre las propiedades ácidas y la relación Ni/(Ni+Mo) superficial, es decir un mayor equilibrio entre la función ácida y la función hidrogenante.

**4.6.2 Reacciones con producto mejorado.** Con el propósito de evaluar un alimento con menor contenido de nitrógeno y azufre, se realizaron reacciones con el producto mejorado aprovechando el importante hidrotamiento que ocurrió durante el proceso de hidrocrqueo, dado que se logró reducir el nitrógeno y el azufre en un porcentaje superior al 50%. En la tabla 22, Se presentan las características del nuevo alimento.

Tabla 22.

*Característica del alimento que corresponde al producto mejorado*

Características	Valores
IBP (°C)	55.5
IBP-204 (% wt )	7.11
204-370 (% wt )	23.17
370-525 (% wt )	63.18
525°C+ (% wt )	6.45
S(ppm)	n.d
N(ppm)	216
Densidad (15°C) g/cm <sup>3</sup>	n.d
Distribución de compuestos aromáticos	n.d

Se evaluaron dos catalizadores del grupo D, dado que en este grupo se encontraron los catalizadores que presentaron mejores propiedades texturales y de acidez. Se tomaron los extremos para estudiar el efecto de la relación Si/(Si+Al).

En la tabla 23, se presenta la distribución de los productos líquidos por cortes, se observa un mayor porcentaje de destilados nafta y DM, mientras disminuyó el porcentaje de VGO y VR.

Tabla 23.

*% en peso de recuperación por cortes reacciones con producto mejorado*

Muestra	Rango de T [°C]			
	Nafta	DM	VGO	VR
	IBP-204	204-370	370-525	525°C+
Catalizador ICP-2	14.4	34.8	47.3	3.5
NiMo ASA0.5 D1	12.8	33.3	50.2	3.7
NiMo ASA0.95 D5	12.4	32.8	51.0	3.9

En la tabla 24, se muestra los resultados de conversión, rendimiento y selectividad a nafta y DM de los dos ciclos a hidrocrqueo a los que fue sometido el VGO. Al comparar los catalizadores preparados, se observa que, en el segundo ciclo aumentó el rendimiento y la selectividad a nafta, lo cual estaría relacionado con la disminución en el contenido de nitrógeno del alimento, aunque todavía alto, disminuyó la inhibición a la función de craqueo de los materiales.

Se observa que la conversión disminuye en el segundo ciclo, esto confirmaría el hecho de que los sitios ácidos débiles promovidos por la presencia del  $\text{NH}_3$  y una mayor relación hidrogenación/craqueo favorece la conversión de las moléculas de los cortes más altos y como en este caso la fracción de moléculas del alimento en el corte 370°C<sup>+</sup> disminuyó, pasando de 92.6 a 69.6 % peso esto se vio reflejado en la conversión. Se destaca que el comportamiento de los catalizadores en las nuevas reacciones, presentan la misma tendencia que en las primeras.

Tabla 24.

Actividad de hidrocrqueo del producto mejorado de los catalizadores NiMo ASA0.5 D1, y NiMo ASA0.95 D5

	Catalizador	Conversión 370 °C <sup>a</sup>	Rendimiento (%)		Selectividad (%)	
			Destilados Medios	Nafta	Destilados Medios	Nafta
<b>Ciclo 1:</b> <b>Alimento</b> <b>N:590</b> <b>ppm</b>	NiMo ASA0.5 D1	25.2	18.9	6.3	75.0	25.0
	NiMo ASA0.95 D5	23.1	17.6	5.6	75.9	24.1
<b>Ciclo 2:</b> <b>Alimento</b> <b>N: 216</b> <b>ppm</b>	NiMo ASA0.5 D1	22.8	14.6	8.2	64.1	35.9
	NiMo ASA0.95 D5	21.4	13.8	7.6	64.7	35.3

<sup>a</sup> Alimento VGO 370°C<sup>a</sup>: 92.67 (% peso)

<sup>b</sup> Alimento Producto Mejorado (Reciclo) 370°C<sup>a</sup>: 69.6 (% peso)

En la tabla 25 se presenta los resultados globales, luego de los dos ciclos de reacción a los que se sometió el alimento (VGO). Se destaca el hecho de que el alto contenido de nitrógeno en el alimento responsable de la inhibición de los sitios ácidos, no impidió la conversión, luego de los dos ciclos se alcanzó una conversión cercana al 40% y eso que no se trató de los catalizadores que presentaron el mejor balance entre sitios metálicos y ácidos. Además, se alcanzaron mayores rendimientos y selectividad a destilados medios que era el propósito de la investigación.

Tabla 25.

*Actividad de hidrocrqueo del producto mejorado de los catalizadores NiMo ASA0.5 D1 y NiMo ASA0.95 D5*

Catalizador	Conversión 370 °C <sup>+</sup>	Rendimiento (%peso)		Selectividad (% peso)	
		Destilados Medios	Nafta	Destilados Medios	Nafta
NiMo ASA0.5 D1	41.9	29.7	12.2	70.9	29.1
NiMo ASA0.95 D5	40.8	29.1	11.7	71.3	28.7

## 5. Conclusiones

La variación en la relación molar Si/(Si+Al) modificó las propiedades texturales, acidas y superficiales de los catalizadores, las cuales dependieron a su vez del método de preparación del soporte. Aunque no se encontró una correlación directa entre la relación Si/(Si+Al) y las propiedades de los materiales.

El uso de la técnica de adsorción-desorción de piridina, seguida por FT-IR, permitió identificar la formación de sitios ácidos de Lewis y Brönsted en los soportes y catalizadores, cuantificarlos y determinar su fortaleza (débil, medios y fuertes).

A partir de los resultados de DRX se pudo confirmar que todos los soportes preparados por los distintos métodos son aluminosilicatos amorfos y que la ausencia de fases cristalinas puede ser un indicativo de la buena mezcla de sus componentes.

El incremento del contenido de silicio en los soportes, afectó la interacción de la fase de Mo y Ni con el soporte, ocasionando cambios significativos en la dispersión. Altos contenidos de silicio promovieron la formación de fases cristalinas  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiMoO}_4$  en los catalizadores.

El método de preparación del soporte incide directamente en las propiedades de los catalizadores, con el método de aluminación de silicio, se obtuvieron las mayores áreas superficiales y volúmenes de poro.

Todos los soportes y catalizadores se caracterizaron por presentar en su mayoría mesoporos (2-50 nm) con una pequeña contribución de microporos (<2nm) y macroporos (>50 nm). Con excepción de los soportes ASA0.95 A5 y ASA0.95 B5 y sus respectivos catalizadores, los demás materiales presentaron mayor porcentaje de área mesoporosa. Los poros son de diferentes formas, que van desde poros formados por láminas paralelas hasta poros uniformes de forma tubular abiertos en ambos extremos.

Se pudo corroborar la formación de la fase mixta silicio-aluminio.

El área superficial disminuyó considerablemente al incorporar la fase activa Ni y Mo, como consecuencia del colapso de la estructura porosa.

Se observó que las especies de grupos hidroxilos que promueven la formación de sitios ácidos Brönsted son de naturaleza diferente al de las zeolitas.

Por XPS se determinó que el níquel y el molibdeno se encuentran en la superficie de los catalizadores en su estado de oxidación más estable ( $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ ).

Los distintos grupos de soportes, debido a sus propiedades tanto superficiales como ácidas tienen potencial para ser usados tanto en el procesamiento de hidrocarburos como en otras aplicaciones catalíticas.

El contenido de nitrógeno presente en el alimento inhibió los sitios ácidos del catalizador, debilitando con ello la función de craqueo de los materiales.

De acuerdo al desempeño catalítico de los catalizadores se puede sugerir que las reacciones de hidro craqueo estuvieron promovidas por la función hidrogenante (NiMo).

Se observa una fuerte influencia de la relación superficial Ni/(Ni+Mo) de los catalizadores en la actividad catalítica, se requiere un balance en el contenido de Níquel superficial respecto al Molibdeno.

Los resultados de evaluación catalítica muestran que la selectividad a destilados medios, es inversamente proporcional a la conversión.

El grado de conversión y el rendimiento a productos líquidos en el hidro craqueo de VGO con los catalizadores preparados se correlacionó principalmente con la acidez total, así como con la relación Ni/(Ni+Mo).

Se identificó un efecto sinérgico entre el molibdeno y el níquel superficial de los catalizadores con el HCK de VGO.

Se demostró que los catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos favorecen la producción de destilados medios lo cual está relacionada con la relación molar Si/(Si+Al) que promueve la acidez moderada en los catalizadores.

Los resultados de evaluación catalítica muestran, que los catalizadores que promovieron una mayor conversión en el HCK de un VGO con alto contenido de nitrógeno, tienen potencial para ser usados en el procesamiento de VGO con bajos contenidos de nitrógeno.

## 6. Recomendaciones

Evaluar la remoción de azufre y nitrógeno de los catalizadores analizando los productos de reacción con el propósito de estudiar el potencial de hidrotratamiento de los catalizadores preparados.

Identificar las familias de compuestos presentes en los productos de reacción (mono-aromáticos, di-aromáticos, tri-aromáticos y poliaromáticos), esto permitiría correlacionar otras propiedades de los catalizadores con la calidad de los productos obtenidos.

Evaluar los catalizadores con un alimento que tenga menor contenido de nitrógeno, siguiendo una metodología que permita identificar la tolerancia de los catalizadores preparados a la inhibición por compuestos nitrogenados.

Emplear otras técnicas para medir acidez como TPD-amoniaco y RMN para su posterior correlación con las propiedades ácidas identificadas por FT-IR de piridina en los soportes y catalizadores.

Establecer el mecanismo más adecuado para la impregnación de la fase activa NiO y MoO<sub>3</sub>, con el propósito de evitar el deterioro de la superficie del material, principalmente el área superficial.

Apoyar los estudios de XPS con análisis de los materiales por RAMAN para tener mayor claridad de los compuestos tipo óxido que se formaron en el material.

Evaluar de forma independiente la función de craqueo, en este caso el soporte para analizar en detalle su actividad catalítica en este tipo de reacciones y así tener claridad de cuál es su aporte en

las reacciones de hidrocraqueo, particularmente cuando hay presencia de compuestos nitrogenados.

Estudiar los catalizadores en estado sulfurado, con el propósito de tener claridad la de la cantidad y tipo de sitios ácidos que estarían interviniendo directamente en las reacciones que se llevan a cabo en el proceso.

## Referencias Bibliográficas

- Agudelo, J. L., Hensen, E. J. M., Giraldo, S. A., & Hoyos, L. J. (2015). Influence of steam-calcination and acid leaching treatment on the VGO hydrocracking performance of faujasite zeolite. *Fuel Processing Technology*, 133, 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.011>
- Agudelo, J. L., Mezari, B., Hensen, E. J. M., Giraldo, S. A., & Hoyos, L. J. (2014). On the effect of EDTA treatment on the acidic properties of USY zeolite and its performance in vacuum gas oil hydrocracking. *Applied Catalysis A: General*, 488, 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.007>
- Ali, M. A., Tatsumi, T., & Masuda, T. (2002). Development of heavy oil hydrocracking catalysts using amorphous silica-alumina and zeolites as catalyst supports. *Applied Catalysis A: General*, 233(1–2), 77–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00121-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00121-7)
- Badoga, S., Sharma, R. V., Dalai, A. K., & Adjaye, J. (2015). Synthesis and characterization of mesoporous aluminas with different pore sizes: Application in NiMo supported catalyst for hydrotreating of heavy gas oil. *Applied Catalysis A: General*, 489, 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.008>
- Bellussi, G., Perego, C., Carati, A., Peratello, S., Massara, E. P., & Perego, G. (1994). Amorphous mesoporous silica-alumina with controlled pore size as acid catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84(C), 85–92. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64100-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64100-2)
- Benazzi, E., Leite, L., Marchal-George, N., Toulhoat, H., & Raybaud, P. (2003). New insights into parameters controlling the selectivity in hydrocracking reactions. *Journal of Catalysis*, 217(2), 376–387. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00041-1)
- Bian, Z., Meng, X., Tao, M., Lv, Y. H., & Xin, Z. (2016). Effect of MoO<sub>3</sub> on catalytic performance and stability of the SBA-16 supported Ni-catalyst for CO methanation. *Fuel*, 179(130), 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.091>

- Brinker, J. (1990). *Sol-Gel Science, The physics and chemistry of Sol-Gel Processing*. (I. Academic Press, Ed.).
- Chop, W., Lee, K., Choi, K., & Ha, B. (1999). Hydrocracking of vacuum gas oil on CoMo / alumina ( or silica- alumina ) containing zeolite, 243–250.
- Condon, J. B. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6>
- Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., López, C., & Martínez, A. (2004). Hydrocracking catalysts based on the new large-pore ITQ-21 zeolite for maximizing diesel products. *Studies in Surface Science and Catalysis, 154 C*, 2380–2386. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80501-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80501-9)
- Corma, a., Martinez, a., Pergher, S., Peratello, S., Perego, C., & Bellusi, G. (1997). Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter. *Applied Catalysis A: General, 152(1)*, 107–125. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00338-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00338-9)
- Coumans, A. E., Poduval, D. G., Van Veen, J. A. R., & Hensen, E. J. M. (2012). The nature of the sulfur tolerance of amorphous silica-alumina supported NiMo(W) sulfide and Pt hydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A: General, 411–412*, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.022>
- Cre, G., Montouillout, V., Vimont, A., Mariey, L., Cseri, T., & Mauge, F. (2006). Nature , Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina : An IR and NMR Study, (i), 15172–15185.
- Cui, G., Wang, J., Fan, H., Sun, X., Jiang, Y., Wang, S., ... Gui, J. (2011). Towards understanding the microstructures and hydrocracking performance of sulfided Ni-W catalysts: Effect of metal loading. *Fuel Processing Technology, 92(12)*, 2320–2327. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.07.020>
- De, H., & Renewable, D. (2016). Catalizadores Para La Hidrodesulfuración E.
- Debecker, D. P., Hauwaert, D., Stoyanova, M., Barkschat, A., Rodemerck, U., & Gaigneaux, E. M. (2011). Opposite effect of Al on the performances of MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the

metathesis and in the partial oxidation of propene. *Applied Catalysis A: General*, 391(1–2), 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.06.021>

Delmon, B., & Froment, G. F. (2000). Hydrocracking in the Year 2000 : A strong interaction Technology Development and Market Requirements. *Hydrotreatment & Hydrocracking of Oil Fractions*.

Dik, P. P., Klimov, O. V., Budukva, S. V., Leonova, K. a., Pereyma, V. Y., Gerasimov, E. Y., ... Noskov, a. S. (2014). Silica-alumina based nickel-molybdenum catalysts for vacuum gas oil hydrocracking aimed at a higher diesel fraction yield. *Catalysis in Industry*, 6(3), 231–238. <https://doi.org/10.1134/S2070050414030076>

Dik, P. P., Klimov, O. V., Koryakina, G. I., Leonova, K. A., Pereyma, V. Y., Budukva, S. V., ... Noskov, A. S. (2014). Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield. *Catalysis Today*, 220–222, 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.004>

Ding, L., Zheng, Y., Zhang, Z., Ring, Z., & Chen, J. (2007). HDS, HDN, HDA, and hydrocracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities. *Applied Catalysis A: General*, 319, 25–37. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.11.016>

Emeis, C. . (n.d.). Determination of integrated Molar Extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts.

Faro, A. C., & dos Santos, A. C. B. (2006). Cumene hydrocracking and thiophene HDS on niobia-supported Ni, Mo and Ni-Mo catalysts. *Catalysis Today*, 118(3–4 SPEC. ISS.), 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.027>

Fernández-Vargas, C., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Sánchez-Minero, F., Cuevas-García, R., & Torres-Mancera, P. (2008). Synthesis, characterization and evaluation of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by the pH-swing method. *Catalysis Today*, 130(2–4), 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.101>

Francis, J., Guillon, E., Bats, N., Pichon, C., Corma, A., & Simon, L. J. (2011). Design of improved hydrocracking catalysts by increasing the proximity between acid and metallic sites. *Applied Catalysis A: General*, 409–410, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.040>

- Gary, J. H. (2003). *Petroleum Refining. Encyclopedia of Physical Science and Technology*.  
<https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00556-1>
- Ghosh, U., Kulkarni, K., A.D.Kulkarni, & P.L.Chaudhari. (2015). Review – Hydrocracking using Different Catalysts. *Chemical and Process Engineering Research*, 34, 51–56.
- Gil, A., Vicente, M. A., & Korili, S. A. (2005). Effect of the Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clays. *Journal of Catalysis*, 229(1), 119–126.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.013>
- Gopi, D. (2011). *On the Role of Acidity in Amorphous Silica-Alumina Based Catalysts PROEFSCHRIFT ter verkrijging van de graad van doctor aan de Technische Universiteit Eindhoven , op gezag van de rector magnificus , prof . dr . ir . C . J . van Duijn , voor een commissie. Current Opinion in Solid Satate and Materials Science.*
- Gruia, A., & Scherzer, J. (1996). *Hydrocraking Science and Technology Chemical*. CRC Press.
- Gupta, R. K., & Gera, P. (2015). Process for the Upgradation of Petroleum Residue: Review. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, 3(3), 643–656.
- Hamid, H., Iwamatsu, E., & Al-suaibr, H. (1999). A Novel Catalyst for Heavy Oil Hydrocracking, 407–410.
- Hensen, E. J. M., Poduval, D. G., Degirmenci, V., Ligthart, D. A. J. M., Chen, W., Rigutto, M. S., & Veen, J. A. R. Van. (2012). Acidity Characterization of Amorphous Silica – Alumina Franco.
- Hensen, E. J. M., Poduval, D. G., Magusin, P. C. M. M., Coumans, A. E., & Veen, J. A. R. van. (2010). Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. *Journal of Catalysis*, 269(1), 201–218. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.008>
- Humbert, S., Izzet, G., & Raybaud, P. (2016). Competitive adsorption of nitrogen and sulphur compounds on a multisite model of NiMoS catalyst: A theoretical study. *Journal of Catalysis*, 333, 78–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.016>

- Hwang, S., Lee, J., Seo, J. G., Park, D. R., Youn, M. H., Jung, J. C., ... Song, I. K. (2009). Production of middle distillate through hydrocracking of paraffin wax over NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of solvent in the preparation of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by a sol-gel method. *Catalysis Letters*, 132(3–4), 410–416. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0166-x>
- Ishihara, A., Hashimoto, T., & Nasu, H. (2012). Large Mesopore Generation in an Amorphous Silica-Alumina by Controlling the Pore Size with the Gel Skeletal Reinforcement and Its Application to Catalytic Cracking. *Catalysts*, 2(3), 368–385. <https://doi.org/10.3390/catal2030368>
- Ishihara, A., Negura, H., Hashimoto, T., & Nasu, H. (2010). Catalytic properties of amorphous silica-alumina prepared using malic acid as a matrix in catalytic cracking of n-dodecane. *Applied Catalysis A: General*, 388(1–2), 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.027>
- Ishihara, A., Wakamatsu, T., Nasu, H., & Hashimoto, T. (2014). Preparation of amorphous silica-alumina using polyethylene glycol and its role for matrix in catalytic cracking of n-dodecane. *Applied Catalysis A: General*, 478, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.016>
- Jara, A. A., Goldberg, S., & Mora, M. L. (2005). Studies of the surface charge of amorphous aluminosilicates using surface complexation models. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(1), 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.05.083>
- Jiang, T., Zhong, W., Jafari, T., Du, S., He, J., Fu, Y. J., ... Suib, S. L. (2016). Siloxane D4 adsorption by mesoporous aluminosilicates. *Chemical Engineering Journal*, 289, 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.094>
- Jiménez Inocencio, F. Y. (2007). Estudio, Modelamiento y Simulación de los Procesos Simultáneos de Hidrodesulfurización (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN) e Hidrodesaromatización (HDA) en Gasóleos de Vacío.
- Jones, D., & Pujado, P. (2008). *Handbook of Petroleum Processing*. Springer Science+Business Media B.V.
- Klem, A; Taouli, A; Koch, H; Rescjetilowski, W. (1999). The preparation of hydrocracking catalyst using mesoporous aluminosilicates MCM-41 - influence of the preparation conditions on the catalytic behaviour, 405–408.

- La Parola, V., Deganello, G., Scire, S., & Venezia, A. M. (2003). Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2), 482–488. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00321-9)
- La Parola, V., Deganello, G., Tewell, C. R., & Venezia, A. M. (2002). Structural characterisation of silica supported CoMo catalysts by UV Raman spectroscopy, XPS and X-ray diffraction techniques. *Applied Catalysis A: General*, 235(1–2), 171–180. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00261-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00261-2)
- Leydier, F., Chizallet, C., Chaumonnot, A., Digne, M., Soyer, E., Quoineaud, A. A., ... Raybaud, P. (2011). Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer. *Journal of Catalysis*, 284(2), 215–229. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.015>
- Leyva, C., Ancheyta, J., Travert, A., Maugé, F., Mariey, L., Ramírez, J., & Rana, M. S. (2012). Activity and surface properties of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis A: General*, 425–426, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.033>
- Leyva, C., Rana, M. S., & Ancheyta, J. (2008). Surface characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> supported NiMo catalysts: An effect of support composition. *Catalysis Today*, 130(2–4), 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.113>
- Leyva, C., Rana, M. S., Trejo, F., & Ancheyta, J. (2009). NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing. *Catalysis Today*, 141(1–2), 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.030>
- Li, Y., Yang, Q., Yang, J., & Li, C. (2006). Synthesis of mesoporous aluminosilicates with low Si/Al ratios using a single-source molecular precursor under acidic conditions. *Journal of Porous Materials*, 13(3), 187–193. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-8003-8>
- Manrique, C., Guzmán, A., Pérez-Pariente, J., Márquez-Álvarez, C., & Echavarría, A. (2016a). Effect of synthesis conditions on zeolite Beta properties and its performance in vacuum gas oil hydrocracking activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 347–360. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.017>
- Manrique, C., Guzmán, A., Pérez-Pariente, J., Márquez-Álvarez, C., & Echavarría, A. (2016b). Vacuum gas-oil hydrocracking performance of Beta zeolite obtained by hydrothermal synthesis using carbon nanotubes as mesoporous template. *Fuel*, 182(53), 236–247.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.097>

Mardkhe, M. K., Keyvanloo, K., Bartholomew, C. H., Hecker, W. C., Alam, T. M., & Woodfield, B. F. (2014). Acid site properties of thermally stable, silica-doped alumina as a function of silica/alumina ratio and calcination temperature. *Applied Catalysis A: General*, 482, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.011>

Muñoz, M. T. S. (2008). “Una aproximación vibracional al estudio in situ de los procesos de síntesis de tamices moleculares: obtención de sílice mesoporosa y de aluminosilicatos mesoporosos a partir de precursores de zeolitas.” *FACULTAD DE CIENCIAS Departamento de Química Física Aplicada Grupo de Tamices Moleculares (GTM) INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA*.

Nadeina, K. A., Klimov, O. V., Pereima, V. Y., Koryakina, G. I., Danilova, I. G., Prosvirin, I. P., ... Noskov, A. S. (2016). Catalysts based on amorphous aluminosilicates for selective hydrotreating of FCC gasoline to produce Euro-5 gasoline with minimum octane number loss. *Catalysis Today*, 271, 4–15. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.010>

Parera, J. M., & Modelo, E. Y. (n.d.). POISONING OF ACIDIC CATALYSTS , EXPERIMENTS, 142–148.

Pereyma, V. Y., Dik, P. P., Klimov, O. V., Budukva, S. V., Leonova, K. A., & Noskov, A. S. (2015). Hydrocracking of vacuum gas oil in the presence of catalysts NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–amorphous aluminosilicates and NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–amorphous aluminosilicates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88(12), 1969–1975. <https://doi.org/10.1134/S10704272150120113>

Pérez-Martínez, D. J., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S. A., & Centeno, A. (2010). Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/??-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 390(1–2), 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.028>

Pérez-Martínez, D. J., Gaigneaux, E. M., & Giraldo, S. A. (2012). Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 421–422, 48–57. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.036>

Perez, D. (2010). Influence of the acid-base properties of the CoMo supported catalysts on the olefins hydrogenation in HDS environments.

- Pineda, A. (2013). *Silicatos y alúminosilicatos mesoporosos funcionalizados como catalizadores en reacciones de interés en química fina*. Universidad de Córdoba, España: Tesis de doctorado.
- Ramírez, P. (2009). *Estudio de Catalizadores NiMo modificados con fósforo soportados sobre silicatos y aluminosilicatos del tipo MMS en reacciones de hidrosulfuración*. Cumaná: Trabajo de grado.
- Robinson, P. R., & Dolbear, G. E. (2006). *Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals. Practical Advances in Petroleum Processing* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1021/ie50523a025>
- Sahu, R., Song, B. J., Im, J. S., Jeon, Y. P., & Lee, C. W. (2015). A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>
- Salerno, P., Mendioroz, S., & Agudo, A. L. (2004). Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil : influence of the method and order of Mo and Ni impregnation, 259, 17–28. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.019>
- Sau, M., Basak, K., Manna, U., Santra, M., & Verma, R. P. (2005). Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions, 109, 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.007>
- Speight, J. G. (2011). *Refining Processes. The Refinery of the Future*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2041-2.10002-5>
- Tao, X., Zhou, Y., Wei, Q., Ding, S., Zhou, W., Liu, T., & Li, X. (2017). Inhibiting effects of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of straight-run gas oil over a NiW / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel*, 188, 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.055>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

U.S. Energy Information Administration. (2004). Annual Energy Outlook 2004 with Projections to 2025, 383(January), 1–263. Retrieved from <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0931/ML093160831.pdf>