

Efecto de la porosidad de sílice-alúmina amorfas en la actividad de catalizadores de
hidrocraqueo

Angélica Liliana Coconubo Díaz

Trabajo de Grado para Optar al título de Magíster en Ingeniería Química

Director:

Prof. Luz Marina Ballesteros Rueda

Doctora en Electroquímica, Ciencia y Tecnología

Codirector

Qco. Alexander Guzmán Monsalve

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Tabla de Contenido

Introducción	14
1. Objetivos.....	19
1.1. Objetivo General	19
1.2. Objetivos Específicos.....	19
2. Marco Teórico y Estado del Arte	20
3. Parte Experimental	27
3.1. Preparación de catalizadores	27
3.1.1. Preparación de soportes.	27
3.1.2. Deposición de la fase metálica en el soporte.	31
3.1.3. Nomenclatura para identificar los catalizadores NiMo soportados en ASAs.	32
3.2. Caracterización de catalizadores	33
3.2.1. Propiedades texturales.	33
3.2.2. Propiedades ácidas.....	34
3.2.3. Caracterización superficial: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.	36
3.2.4. Caracterización cristalográfica: Difracción de rayos X.	37
3.2.5. Caracterización morfológica: Microscopía electrónica de barrido.	37
3.3. Evaluación catalítica	37
3.3.1. Carga real o alimento: gasóleo de vacío.	37

3.3.2.	Sistema de reacción de hidrocrqueo.....	38
3.3.3.	Preparación del catalizador empleado en la reacción.	39
3.3.4.	Agente activante.....	40
3.3.5.	Procedimiento de reacción de hidrocrqueo.	40
3.3.6.	Caracterización del producto de reacción de hidrocrqueo.	44
4.	Resultados.....	46
4.1.	Caracterización de soportes y catalizadores.....	46
4.1.1.	Propiedades texturales.	46
4.1.2.	Propiedades ácidas.....	60
4.1.3.	Caracterización superficial: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.	69
4.1.4.	Caracterización cristalográfica: Difracción de rayos X.	78
4.1.5.	Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido.	81
4.2.	Evaluación catalítica	83
4.2.1.	Reacción de hidrocrqueo de gasóleo de vacío.	83
4.2.2.	Reacción de hidrocrqueo de gasóleo de vacío mejorado.	92
5.	Discusión de Resultados.....	97
5.1.	Correlación entre propiedades texturales, propiedades ácidas y actividad catalítica.	97
5.2.	Correlación entre propiedades superficiales y actividad catalítica.	100
6.	Conclusiones.....	102
	Referencias Bibliográficas	104

Lista de Tablas

Tabla 1. Identificación de catalizadores NiMo/ASA	32
Tabla 2. Datos necesarios para el cálculo de la concentración de sitios ácidos Lewis y Brønsted	35
Tabla 3. Características del gasóleo de vacío.....	37
Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes preparados con PEG	49
Tabla 5. Propiedades texturales de los soportes preparados con SRE	51
Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en ASAs con PEG	56
Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en ASAs con SRE.....	58
Tabla 8. Caracterización de acidez de NiMo/ASAs-PEG por espectroscopia FTIR de piridina adsorbida.....	61
Tabla 9. Caracterización de acidez de NiMo/ASAs-SRE por espectroscopia FTIR de piridina adsorbida.....	64
Tabla 10. Energía de ligadura [eV], FWHM y porcentaje en peso [%p/p] del Ni y Mo soportados en ASAs preparadas con PEG como plantilla.....	70
Tabla 11. Energía de ligadura [eV], FWHM y porcentaje en peso (%p/p) del Ni y Mo soportados en ASAs-SRE	73
Tabla 12. Composición elemental obtenida por SEM-EDX de los catalizadores NMP46 y NMR166	82

Tabla 13. Conversión, rendimientos y selectividades de las reacciones de HCK de gasóleo de vacío	83
Tabla 14. Productos gaseosos obtenidos de las reacciones de hidrocraqueo de gasóleo de vacío	87
Tabla 15. Rendimiento a productos líquidos, sólidos y gases	88
Tabla 16. Conversión, rendimientos y selectividades de las reacciones de hidrocraqueo de producto mejorado	93
Tabla 17. Producto gaseoso obtenido de la reacción de hidrocraqueo de producto mejorado	94
Tabla 18. Rendimiento a productos líquidos, sólidos y gaseosos.....	95
Tabla 19. Actividad catalítica, porosidad y densidad de sitios ácidos	97
Tabla 20. Actividad catalítica y propiedades superficiales de los catalizadores	100

Lista de Figuras

Figura 1. Método Sol-Gel usando PEG como plantilla. Adaptado de (Ishihara et al., 2014)	29
Figura 2. Método Sol-Gel con reforzamiento esquelético. Adaptado de (Ishihara et al., 2012)..	30
Figura 3. Técnica de co-impregnación. Adaptado de (Ali et al., 2002).....	31
Figura 4. Rampa de adsorción-desorción de piridina	35
Figura 5. Reactor batch Parr Instrument usado en las reacciones de HCK de gasóleo de vacío. Adaptado de Parr Instrument Company	38
Figura 6. Sistema de reacción empleado para las reacciones de HCK de gasóleo de vacío	39
Figura 7. Rampa de activación del catalizador para la reacción de HCK de gasóleo de vacío ...	41
Figura 8. Rampa de la reacción de HCK de gasóleo de vacío	42
Figura 9. (a) Isotermas de los soportes preparados usando PEG como plantilla. (b) Distribución de tamaño de poro de los soportes preparados usando PEG como plantilla.....	47
Figura 10. (a) Isotermas de los soportes preparados con reforzamiento esquelético. (b) Distribución de tamaño de poro de los soportes preparados con reforzamiento esquelético.....	47
Figura 11. (a) Isotermas de los catalizadores NiMo/ASAs cuyos soportes fueron preparados usando PEG como plantilla. (b) Distribución de tamaño de poro de los catalizadores cuyos soportes fueron preparados usando PEG como plantilla. (c) Distribución de tamaño de poro de NMP16.....	54
Figura 12. (a) Isotermas de los catalizadores NiMo/ASAs cuyos soportes fueron preparados por el método sol-gel con reforzamiento esquelético. (b) Distribución de tamaño de poro de los	

catalizadores cuyos soportes fueron preparados por el método sol-gel con reforzamiento esquelético..... 55

Figura 13. Espectros de alta resolución del Ni 2p de los catalizadores soportados en ASAs-PEG 71

Figura 14. Espectros de alta resolución del Mo 3d de los catalizadores soportados en ASAs-PEG 72

Figura 15. Espectros de alta resolución del Ni 2p de los catalizadores soportados en ASAs-SRE 76

Figura 16. Espectros de alta resolución del Mo 3d de los catalizadores soportados en ASAs-Reforzamiento esquelético..... 77

Figura 17. Difractogramas de soportes calcinados a 800°C 79

Figura 18. Difractogramas de catalizadores NiMo soportados en ASAs 80

Figura 19. (a) Micrografía del catalizador NMP46. (b) Micrografía del catalizador NMR166 .. 81

Figura 20. (a) Espectro EDX del catalizador NMP46. (b) Espectro EDX del catalizador NMR166 82

Figura 21. Contenido de nitrógeno y conversión del gasóleo de vacío y del producto mezclado de la reacción de HCK de gasóleo de vacío “Producto mejorado” 91

Figura 22. Contenido de nitrógeno y conversión del gasóleo de vacío y del producto mejorado 96

Lista de Abreviaturas

ASA: sílice-alúmina amorfa

ASB: tri-sec-butóxido de aluminio

DMDS: dimetildisulfuro

DRX: difracción de rayos X

FWHM: anchura a media altura del pico

HCK: hidrocraqueo

HDT: hidrotratamiento

HMA: heptamolibdato de amonio tetrahidratado

ICP: Instituto Colombiano del Petróleo

NM – NiMo: níquel-molibdeno

NN: nitrato de níquel hexahidratado

PEG: polietilenglicol

SDA: sílice dopada por alúmina

SEM: microscopía electrónica de barrido

SEM-EDX: acoplamiento de espectrometría de dispersión de energía de rayos X

SGR: sol-gel con reforzamiento esquelético

Si/Al: relación silicio/aluminio

SRE: solución de reforzamiento esquelético

TEOS: tetraetil-ortosilicato

XPS: espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Resumen

Título: Efecto de la porosidad de sílice-alúmina amorfa en la actividad de catalizadores de hidrocrqueo¹

Autor: Angélica Liliana Coconubo Díaz²

Palabras clave: Aluminosilicatos amorfos (ASAs), porosidad, catalizadores NiMo, hidrocrqueo, gasóleo de vacío

Descripción:

La oferta de crudo convencional ha ido disminuyendo a nivel mundial, por tanto es necesario acudir a materias primas alternativas como lo son los crudos pesados, extra-pesados y fondos de destilación de refinería, entre los que se encuentra el gasóleo de vacío. Dicha materia prima, es difícil de procesar debido a su complejidad molecular, alta densidad y viscosidad, y alto contenido de impurezas, entre otros. Sin embargo, existen diferentes procesos para transformar ésta materia prima en productos valiosos, entre ellos, se encuentra el hidrocrqueo, el cual es un proceso catalítico y de adición de hidrógeno, que permite producir productos valiosos como combustibles y lubricantes. La presente investigación, se centra en el estudio de la porosidad de catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASAs), con el fin de observar la influencia de las propiedades texturales en la actividad de hidrocrqueo de los catalizadores. Por tal motivo, fueron preparadas las ASAs por medio de dos métodos sol-gel, en el primero de ellos se empleó polietilenglicol (PEG) como plantilla, y en el segundo se usó una solución de reforzamiento esquelético, y posteriormente a todos los soportes, se les realizó co-impregnación de NiMo. Finalmente, se puede decir que aquellos catalizadores soportados en ASAs con PEG, presentan mejor distribución superficial de las especies Ni y Mo, y permiten obtener mayor rendimiento hacia producto líquido; mientras que aquellos catalizadores soportados en ASAs con reforzamiento esquelético, tienen mejores propiedades texturales y ácidas, presentan mayor conversión y rendimiento hacia nafta y diésel y mayor rendimiento hacia producto sólido y gaseoso.

¹ Trabajo de Grado de Maestría

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Prof. Luz Marina Ballesteros R., Doctora en Electroquímica, Ciencia y Tecnología. Codirector: Qco. Alexander Guzmán Monsalve, Doctor en Química

Abstract

Title: Effect of amorphous silica-alumina porosity on the activity of hydrocracking catalysts ¹

Author: Angélica Liliana Coconubo Díaz²

Keywords: Amorphous Aluminosilicates (ASAs), Porosity, NiMo Catalysts, Hydrocracking, Vacuum Gas Oil

Description:

The supply of conventional crude oil is decreasing worldwide; hence it became necessary to resort to alternative raw materials such as heavy crude oil, extra-heavy oil, and refinery distillation bottoms from which vacuum gas oil can be obtained. The latter is difficult to process due to its molecular complexity, high density and viscosity, and considerable content of impurities, among other issues. Nevertheless, different processes to transform this raw material into valuable products are available. Among such processes, hydrocracking has drawn attention to researchers and industry which is a catalytic and hydrogen addition process allowing the production of valuable products such as fuels and lubricants. The present research is focused on the study of the porosity of NiMo catalysts supported on amorphous aluminosilicates (ASAs) in order to observe the influence of textural properties on the hydrocracking activity of the catalysts. Thus, the ASAs were prepared by two sol-gel methods: first, polyethylene glycol (PEG) was used as template; second, a gel skeletal reinforcement solution was used, and subsequently all the supports were co-impregnated with NiMo. Based on this work, it can be concluded that those catalysts supported in ASAs with PEG, present better surface distribution of the Ni and Mo species. Moreover, greater yield towards liquid product can be obtained while those catalysts supported on ASAs with gel skeletal reinforcement have better textural and acidic properties, have greater conversion and yield towards naphtha and diesel and greater yield towards solid and gaseous product.

¹ Master's Degree Work

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Prof. Luz Marina Ballesteros R., PhD in Electrochemistry, Science and Technology. Codirector: Che. Alexander Guzmán Monsalve, PhD in Chemistry

Introducción

La disponibilidad de crudos livianos ha disminuido en los últimos años; se ha estimado que para el año 2025 la demanda duplique la oferta de crudo convencional (Ramakanta Sahu, Song, Jeon, & Lee, 2016; U.S. Energy Information Administration, 2003), sin embargo la necesidad de destilados medios ha ido aumentando en las últimas décadas, debido al rápido crecimiento de la población mundial, la cual consume más energía, combustibles y petroquímicos (Ancheyta, Sánchez, & Rodríguez, 2005; Gupta & Gera, 2015; Carolina Leyva et al., 2012; Regali, París, Aho, Boutonnet, & Järås, 2013; Ramakanta Sahu et al., 2016; H Shimada et al., 1998); por tanto es necesario buscar fuentes de materia prima alternativas, una de ellas es el uso y transformación de crudos no convencionales, como los crudos pesados y extra-pesados los cuales han venido aumentando su producción en los últimos años. Esos crudos junto con los fondos de destilación de refinería (residuos atmosféricos y gasóleos de vacío) son materias primas difíciles de procesar, debido a su complejidad molecular, alta densidad, viscosidad, peso molecular, baja relación H/C y elevado contenido de impurezas (Gupta & Gera, 2015; Carolina Leyva et al., 2012; Morel, Kressmann, Harlé, & Kasztelan, 1997; R Sahu, Song, Im, Jeon, & Lee, 2015). Teniendo en cuenta lo anterior y considerando las regulaciones ambientales cada vez más exigentes, el hidrocraqueo se ha convertido en una de las tecnologías secundarias más importantes y atractivas para la refinación de petróleo y producción de destilados medios (Ancheyta et al., 2005; H Shimada et al., 1998).

El hidrocraqueo (HCK) es un proceso catalítico y de adición de hidrógeno que convierte fracciones pesadas de petróleo y gasóleos de vacío en productos más ligeros y con mayor calidad como gasolina, diésel, aceites lubricantes, entre otros (Bender, 2000; Corma et al., 1997; Ishihara, Hashimoto, & Nasu, 2012; Martínez-Grimaldo et al., 2014). Las reacciones de HCK, emplean por lo general, catalizadores bifuncionales, es decir, con función ácida que realiza el craqueo de hidrocarburos de alto peso molecular y con función hidrogenante-deshidrogenante para insaturados realizada por metales soportados (Angeles, Leyva, Ancheyta, & Ramírez, 2014; Baldovino-Medrano, Giraldo, & Centeno, 2009; Bender, 2000; Corma et al., 1997; Martínez-Zapata, Méndez-Vivar, Bosch, & Lara, 2011; Purón, Pinilla, Berrueco, Montoya de la Fuente, & Millán, 2013; Regali, Boutonnet, & Järås, 2013; Ramakanta Sahu et al., 2016; H Shimada et al., 1998; U.S. Energy Information Administration, 2003). Actualmente, hay un creciente interés en el empleo de catalizadores soportados en sílice-alúmina amorfa (ASA) para el HCK de crudos pesados y residuos de refinería (Bender, 2000; Corma et al., 1997; C Leyva, Rana, & Ancheyta, 2008; Li, Zuo, Huang, & Xie, 2011), dado que presentan propiedades químicas y físicas favorables para el óptimo desarrollo de dicha reacción (Caillot, Chaumonnot, Digne, & Van Bokhoven, 2014; Hensen, Poduval, Magusin, Coumans, & Veen, 2010; C Leyva et al., 2008) y debido a que aumentan la selectividad hacia destilados medios gracias a su acidez moderada en comparación con otros soportes como las zeolitas (Leydier et al., 2011).

Además, las propiedades de los catalizadores son determinantes del rendimiento del proceso de HCK y es por ello que los métodos de preparación que buscan mejorar la accesibilidad hacia los sitios activos y sus propiedades ácidas deben ser tenidos en cuenta, ya que pueden impactar en la actividad catalítica (Basha, Vijayan, Suresh, Santharaj, & Shanthi, 2009; Ishihara, Negura, Hashimoto, & Nasu, 2010; R Sahu et al., 2015). De esta manera, cabe destacar que el desempeño

del catalizador depende de las propiedades físicas y químicas, como la acidez y porosidad, entre otras (Basha et al., 2009; Ishihara et al., 2010; Ramakanta Sahu et al., 2016). La porosidad es una de las propiedades más importantes, ya que se centra en el estudio de la estructura porosa del catalizador y es por tanto uno de los puntos críticos en la síntesis del mismo, ya que una similitud entre el diámetro de poro y el tamaño de la molécula a reaccionar, podría generar problemas de transporte dentro del catalizador, limitando la accesibilidad de las moléculas hacia los sitios activos, disminuyendo así la actividad catalítica y por ende la reacción de HCK (Basha et al., 2009; Guemini & Rezgui, 2008; Hong, Park, Yoo, Kim, & Park, 2006; Leydier et al., 2011; Carolina Leyva et al., 2012; Okamoto, Umeno, et al., 1998; Pashkova, Sarv, & Derewiński, 2007; Purón et al., 2013; Restrepo-Garcia, Baldovino-Medrano, & Giraldo, 2016). Por lo tanto, se debe tener en cuenta que para realizar la reacción de HCK de crudos pesados y gasóleos de vacío, es necesario que el tamaño del poro del catalizador sea lo suficientemente grande para que permita el acceso de las moléculas de gran estructura (como lo son las de los crudos pesados y gasóleos de vacío) a los sitios activos del catalizador y de esa forma se pueda llevar a cabo la reacción (Agudelo, Mezari, Hensen, Giraldo, & Hoyos, 2014; Ali, Tatsumi, & Masuda, 2002; Ishihara et al., 2010; Ishihara, Wakamatsu, Nasu, & Hashimoto, 2014; Carolina Leyva et al., 2012; Pashkova et al., 2007; Purón et al., 2013; Restrepo-Garcia et al., 2016; R Sahu et al., 2015).

Como se mencionó anteriormente, hoy en día, las ASAs son unos materiales ampliamente estudiados puesto que poseen grandes poros y por ende pueden ser usados como soporte de catalizadores para el tratamiento de crudos no convencionales (Leydier et al., 2011). Cabe resaltar que las propiedades de las ASAs dependen en gran medida del método de preparación empleado (Caillot, Chaumonot, Digne, & Van Bokhoven, 2014). Diversas investigaciones se han venido realizando en torno a la síntesis de dichos materiales, algunas de ellas son la realizada por Mardkhe

et al, quien usa un método de grafeo y obtiene soportes con propiedades texturales apropiadas para llevar a cabo la reacción de HCK, pues contienen gran cantidad de mesoporos que facilitan la difusión de reactivos y productos en la reacción (Mardkhe et al., 2014); además, Ishihara et al ha preparado ASAs por diferentes métodos, empleando polietilenglicol (PEG) como plantilla orgánica y obteniendo ASAs mesoporosas (Ishihara et al., 2014) y empleando reforzamiento esquelético logró sintetizar ASAs con grandes mesoporos y tamaño de poro controlado (Ishihara et al., 2012), igualmente Manton et al preparó ASAs con tamaño de poro controlado empleando un método en el que usa especies de cationes de tetraalquilamonio como único catión presente (Manton & Davidtz, 1979). Ahora, en cuanto a actividad catalítica Leyva et al sostiene que los catalizadores soportados en ASAs mejoran la hidrogenación de los anillos aromáticos y la remoción de metales de los productos líquidos (Carolina Leyva, Ancheyta, & Centeno, 2014) y asimismo, Kenmogne et al infiere que la selectividad del catalizador de hidrocrqueo depende del tamaño del poro del mismo (Kenmogne, Finiels, Cammarano, Hulea, & Fajula, 2015).

Es por ello que el presente estudio se enfoca en la porosidad de catalizadores níquel-molibdeno (NiMo) soportados en ASAs en la actividad de HCK de gasóleo de vacío, con el fin de aportar información a investigaciones que se están realizando en torno a materiales mesoporosos para ser usados como soporte de catalizadores para el procesamiento de crudos pesados, ya que la eficiencia de los catalizadores convencionales basados en zeolitas es pobre por las limitaciones difusionales que estos presentan debido a la porosidad limitada lo cual restringe la difusión de reactivos y productos de reacción (Caillot, Chaumonnot, Digne, Poleunis, et al., 2014; Ishihara et al., 2010; Leydier et al., 2011). Las ASAs empleadas como soporte de los catalizadores fueron sintetizadas por dos variaciones del método sol-gel, en la primera de ellas se empleó PEG como plantilla y en la segunda se usó una solución de reforzamiento esquelético; con el primer método se obtuvieron

unos diámetros de poro entre 2,79nm y 4,10nm; mientras que con el método en que se usó reforzamiento esquelético entre 5,92nm y 16,46nm; lo que corresponde a lo dicho respecto a que las propiedades de las ASAs dependen del método de preparación empleado.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Estudiar el efecto de la porosidad de catalizadores NiMo soportados en sílice-alúmina amorfas en la actividad catalítica de hidrocrqueo de gasóleo de vacío

1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Analizar la influencia del método y las variables de preparación de los soportes de los catalizadores sobre la porosidad obtenida en cada uno de ellos.
- ✓ Correlacionar las propiedades físicas y químicas (porosidad y acidez total) de los catalizadores sintetizados, con el método y las variables de preparación usadas.
- ✓ Correlacionar la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrocrqueo de gasóleo de vacío con el método y las variables de preparación empleadas.

2. Marco Teórico y Estado del Arte

En años recientes, el exceso de crudos pesados y fondos de destilación de refinería han generado problemas en cuanto a su utilización y procesamiento (Du et al., 2015). Procesos como el craqueo catalítico, el *visbreaking* o reducción de viscosidad, la coquización, la desasfaltación y el HCK, han sido ampliamente estudiados y empleados a nivel mundial, para generar productos valiosos a partir de materias primas de baja calidad, cumpliendo con las especificaciones de calidad y satisfaciendo la demanda del mercado (Agudelo et al., 2014; R Sahu et al., 2015). El último de ellos, el HCK ha sido uno de los procesos de mayor relevancia desde sus inicios en los años 80, debido al buen desempeño presentado en los procesos de refinación de petróleo (R Sahu et al., 2015), como lo es la transformación de fracciones pesadas, en productos valiosos como combustibles y petroquímicos (Ancheyta et al., 2005; Bender, 2000; Corma et al., 1997; Ishihara et al., 2014; H Shimada et al., 1998).

El HCK es un proceso de refinación exotérmico que permite generar valor agregado a materias primas de baja calidad (Agudelo et al., 2014; Ishihara et al., 2014; R Sahu et al., 2015) y minimizar la cantidad de alimento no convertido, satisfaciendo las tendencias actuales de responsabilidad ambiental encaminadas hacia la estrategia de mínimos residuos (Morel et al., 1997). Dicho proceso ocurre en presencia de un catalizador y en una atmósfera rica en hidrógeno, pues el hidrógeno inhibe reacciones secundarias y evita la formación de coque (Angeles et al., 2014; Scherzer & Gruia, 1996).

El HCK se realiza en reactores tipo *batch*, de lecho fijo, de lecho móvil y de fase *slurry*¹; los principios de operación son prácticamente los mismos, aunque difieren en detalles técnicos, tolerancia a impurezas y condiciones de reacción (R Sahu et al., 2015), (Bellussi et al., 1994). Sin embargo, el que mayor interés ha tenido últimamente en procesos de hidroconversión, como lo es el HCK, es el reactor tipo *batch*, el cual opera a temperaturas elevadas (260°C – 425°C), presiones entre moderadas y altas (500psi – 2900psi), usa diferentes tipos de catalizadores según la necesidad del proceso, es fácil de operar y presenta buenos niveles de conversión (~63%) (Morel et al., 1997). En este reactor, los reactivos son cargados al comienzo de la operación y los productos y materiales que no reaccionaron son recolectados al final (Angeles et al., 2014).

El proceso de HCK consta básicamente de dos reacciones, la primera de ellas es una reacción de hidrogenación-deshidrogenación y la segunda es una reacción de craqueo de enlaces C-C. Es por ello que normalmente el catalizador empleado en HCK es bifuncional, es decir, con función craqueo para hidrocarburos de alto peso molecular, la cual se realiza en el soporte ácido y con función hidrogenante-deshidrogenante para insaturados, ejecutada en los sitios metálicos del catalizador (Agudelo et al., 2014; Ali et al., 2002; Ancheyta et al., 2005; Bellussi et al., 1994; Hensen et al., 2010; Ishihara et al., 2010; Purón et al., 2013; Regali, Boutonnet, et al., 2013; Regali, París, et al., 2013; Ramakanta Sahu et al., 2016). Es importante destacar que el desempeño de los catalizadores de HCK se ve fuertemente influenciado por los procedimientos y parámetros de preparación (Basha et al., 2009; Ishihara et al., 2010; Mardkhe et al., 2014; Okamoto, Umeno, et al., 1998), ya que de esto dependen propiedades físicas y químicas como la acidez y la porosidad, entre otras (Caillot, Chaumonnot, Digne, Poleunis, et al., 2014; Ishihara et al., 2010; Klemm, A;

¹ Reactor de fase *slurry*: permite llevar a cabo reacciones de hidrocrqueo, empleando una mínima cantidad de catalizador (1% volumen reactor) y a temperaturas y presiones elevadas.

Taouli, A; Koch, H; Rescjetilowski, 1999; Leydier et al., 2011), las cuales a su vez son determinantes de la actividad catalítica, de la selectividad del proceso y de la velocidad de reacción (Ali et al., 2002; Guemini & Rezgui, 2008; Hong et al., 2006; Ishihara et al., 2014; Klemm, A; Taouli, A; Koch, H; Rescjetilowski, 1999).

Teniendo en cuenta que las propiedades físicas y químicas son importantes en la actividad catalítica de HCK, es importante mencionar que actualmente los catalizadores más empleados para HCK de crudos pesados y fondos de destilación de refinería son aquellos soportados en ASAs (Ali et al., 2002; Hensen et al., 2010; Ishihara et al., 2010; La Parola, Deganello, Scirè, & Venezia, 2003; Mardkhe et al., 2014), dado que tienen acidez favorable para el desarrollo de la reacción de HCK, pues mejoran la selectividad hacia destilados medios (Leydier et al., 2011; C Leyva et al., 2008; Mardkhe et al., 2014) y también presentan gran tamaño de poro (entre 2nm y 30nm), el cual permite el acceso de moléculas de gran estructura a los sitios activos del catalizador (Badoga, Sharma, Dalai, & Adjaye, 2015; Ishihara et al., 2012, 2014; Pashkova et al., 2007) y por tanto no hay limitaciones difusionales como suele ocurrir con las zeolitas.

En ese orden de ideas, cabe destacar que en diversas investigaciones se ha reportado que tanto las propiedades ácidas como las texturales influyen en la actividad catalítica de la reacción de HCK. Lo anterior con base en lo dicho por Mardkhe *et al*, quien demuestra que las propiedades de los sitios ácidos dependen del ambiente químico, morfología y composición del óxido y se ven influenciadas por los precursores y el método de síntesis empleado (Mardkhe et al., 2014), asimismo Leydier *et al* y La Parola *et al* señalan que en las ASAs, la acidez depende del método de preparación y de la relación silicio/aluminio (Si/Al), ya que los sitios ácidos de Brönsted y Lewis aumentan con dicha relación (La Parola et al., 2003; Leydier et al., 2011). Adicionalmente Leydier *et al* también propone que la acidez de Brönsted en ASAs puede deberse a las moléculas

de agua adsorbidas por los átomos de aluminio (Al) debido a la desprotonación de dicha molécula; asimismo sugiere que una interacción del grupo silanol con átomos de Al o silicio (Si) puede ser buena para el mejoramiento de la acidez de Brönsted (Leydier et al., 2011); igualmente Mardkhe *et al* sostiene que la acidez de Brönsted se debe al enlace de Si y Al con los grupos hidroxilo Si-(OH)-Al (Mardkhe et al., 2014); mientras que Hensen *et al* afirma que la acidez de Brönsted se debe a la difusión de átomos de Al en la superficie de la sílice, en donde ocurre una sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} (Hensen et al., 2010), con base en esto, cabe resaltar que La Parola *et al* relaciona el exceso de carga positiva con la acidez de Lewis, mientras que el exceso de carga negativa lo asocia con acidez de Brönsted (La Parola et al., 2003).

Por otro lado, Leyva *et al* sugiere que para lograr una buena conversión de crudos pesados debe haber una óptima distribución de tamaño de poro del catalizador que permita el acceso de las moléculas complejas a los sitios activos y disminuyan las limitaciones difusionales; además propone que los catalizadores soportados en Si-Al mejoran la remoción de metales de los productos líquidos y atribuye ese comportamiento a la naturaleza ácida que promueve la hidrogenación de estructuras aromáticas (Carolina Leyva et al., 2014), adicionalmente Ishihara, Ishihara *et al* y Purón *et al* encuentran una relación entre la acidez de Brönsted y la actividad de craqueo (Ishihara, 2012; Ishihara et al., 2010; Purón et al., 2013); mientras que Shimada *et al* relaciona los sitios ácidos de Brönsted con la actividad de HCK (H Shimada et al., 1998), igual que Cui *et al*, quien asocia la actividad de HCK con el número de sitios ácidos disponibles teniendo en cuenta el área superficial y la mesoporosidad del material (Cui et al., 2012), así como Toulhoat *et al* quien demuestra que la actividad de HCK es proporcional a la fuerza y densidad de sitios ácidos (Toulhoat, Raybaud, & Benazzi, 2004), asimismo Guemini *et al*, demuestra que el desempeño catalítico depende directamente de la densidad de sitios ácidos (Guemini & Rezgui,

2008) y del mismo modo Leydier *et al* e Ishihara *et al*, sugieren que la actividad y selectividad catalítica se atribuye a los sitios ácidos de Lewis y Brönsted (Ishihara et al., 2014; Leydier et al., 2011). No obstante Benazzi *et al* sugiere que la acidez no interviene en la selectividad de HCK (Benazzi, Leite, Marchal-George, Toulhoat, & Raybaud, 2003) y finalmente Mardkhe *et al* relaciona la velocidad de HCK con la concentración de sitios ácidos de Brönsted (Mardkhe et al., 2014).

Ahora, en cuanto a las propiedades texturales, Purón *et al* sostiene que a mayor tamaño de poro hay mayor rendimiento hacia los productos líquidos en la reacción de hidrocrqueo (Purón et al., 2013) y es importante resaltar que el líquido es el producto más importante de dicha reacción (Martinez-Grimaldo et al., 2014; Ramakanta Sahu et al., 2016); además se sabe que un tamaño de poro adecuado permite una buena difusión de moléculas reaccionantes y reduce las limitaciones difusionales de las moléculas de reactivos y productos, mejorando el desempeño del catalizador y por tanto del HCK. Adicionalmente Sahu *et al* infiere que los procesos de difusión dentro de los poros, adsorción en la superficie y difusión y desorción de los productos, son controlados por las propiedades texturales como área superficial y volumen y tamaño de poro (R Sahu et al., 2015), asimismo Groen *et al* considera que la presencia de grandes mesoporos facilita el transporte de moléculas desde y hacia los sitios activos del catalizador (Groen & Pérez-Ramírez, 2004), igual que Toulhoat *et al*, quien presume que la fuerza de adsorción en la superficie es dependiente del tamaño de poro de la molécula y este comportamiento lo relaciona con el efecto de confinamiento (Toulhoat et al., 2004), dicho efecto ocurre según Kenmogne *et al* cuando la fuerza de adsorción y la velocidad de craqueo dependen del tamaño de poro de la molécula (Kenmogne et al., 2015). Por otro lado, Li *et al* y Restrepo-García *et al* entre otros, plantean que el área superficial se relaciona directamente con la relación Si/Al, ya que se ha encontrado que el área superficial

disminuye al aumentar el contenido de aluminio (Hensen et al., 2010; Li et al., 2011; Mardkhe et al., 2014; Restrepo-Garcia et al., 2016); mientras que Guemini *et al* sugiere que hay una relación directa entre el área superficial y la temperatura de calcinación (Guemini & Rezgui, 2008) y finalmente Storck *et al* afirma que el área superficial determina la accesibilidad a los sitios activos y por ende influye en la actividad catalítica; además, sugiere que la arquitectura porosa controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad de las reacciones catalíticas (Storck, Bretinger, & Maier, 1998).

Así como las propiedades del soporte tienen una gran influencia en la reacción de HCK, la fase activa también es relevante en dicho proceso pues de ella depende la formación de los sitios activos (Rana, Ancheyta, Maity, & Rayo, 2006). Además se ha reportado que los principales metales usados en catalizadores de HCK son el Mo o W como componente activo y Ni o Co como promotores (Hong et al., 2006; Purón et al., 2013); asimismo Tae-Hong *et al* infiere que las combinaciones de Co o Ni con Mo o W en catalizadores de hidrodesulfuración son más activos que Mo o W solos, además relaciona la actividad catalítica con la distribución de la fase activa, la cual a su vez depende del orden de impregnación, de la temperatura de calcinación, de la composición metálica y de método de activación (Hong et al., 2006); igualmente, Shimada *et al* sugiere que la actividad de hidrogenación de los catalizadores se relaciona con la dispersión del Ni y Mo en la superficie y también indica que el mejoramiento en la acidez del sólido es esencial para hidrotratamiento ya que mejora la remoción de heteroátomos del gasóleo de vacío (H Shimada et al., 1998), de igual forma Rana *et al* sugiere que la hidrodesulfuración es función de la dispersión metálica y de la interacción de la fase activa y el soporte (Rana et al., 2006), además Guemini *et al* relaciona la actividad catalítica con la temperatura de calcinación y la concentración de los metales y sugiere que el comportamiento catalítico de los metales soportados en la conversión de

hidrocarburos saturados puede ser influenciado por el componente metálico y por el soporte (Guemini & Rezgui, 2008); igual que Ishihara *et al*, quien sostiene que los sitios ácidos del soporte contribuyen a una buena dispersión del Ni, que la actividad de HCK se relaciona con los sitios ácidos y con la dispersión de Ni y Mo y que una gran cantidad de sitios ácidos externos son buenos para el HCK de gasóleo de vacío (Ishihara, Itoh, Nasu, Hashimoto, & Doi, 2013); de igual modo, Sahu *et al* infiere que el HCK se afecta por la composición bimetálica (relación Mo/Ni+Mo) y la carga y también sostiene que la sinergia de los catalizadores bimetálicos es importante y que el Ni juega un papel fundamental en la activación del hidrógeno transfiriendo protones y electrones al Mo (Ramakanta Sahu et al., 2016); por último, Leyva *et al* demuestra que la selectividad del catalizador NiMo soportado en ASA (NiMo/ASA) es mayor que la selectividad de NiMo/Al₂O₃ en el hidroprocesamiento de crudos pesados, además indica que los asfaltenos obtenidos empleando NiMo/ASA son menos aromáticos que los obtenidos con NiMo/Al₂O₃, lo que significa que las ASAs promueven el rompimiento de cadenas y la hidrogenación de anillos aromáticos (Carolina Leyva et al., 2014).

En ese orden de ideas, cabe resaltar que las tecnologías que usan catalizadores soportados presentan desventajas como lo son la formación de coque y la deposición de metales en la superficie, lo que conlleva a un bloqueo de los sitios y poros activos y por ende a una rápida desactivación del mismo (Martinez-Grimaldo et al., 2014; Rana et al., 2006); así que uno de los mayores retos en el desarrollo de catalizadores para hidrocraqueo, es la mejora de la resistencia a la desactivación por coque, por deposición de metales y la disminución en la formación de insaturados y compuestos insolubles que tienden a formar lodos y sedimentos, dado que éstos se depositan en la superficie catalítica generando restricción en los poros y disminuyendo así la vida útil de los mismos (Morel et al., 1997). Además, en investigaciones realizadas por Purón *et al*, se

ha demostrado los catalizadores de HCK se desactivan en las primeras horas de operación por depósitos de material carbónico y posteriormente por acumulación de metales (Purón et al., 2013); por lo tanto es importante mantener bajo control el desempeño de los catalizadores, puesto que son uno de los parámetros fundamentales para el buen desarrollo de la reacción de HCK.

Con base en lo anterior, se decide realizar un estudio de los catalizadores NiMo/ASA con el fin de correlacionar las propiedades químicas y físicas de los mismos, especialmente relacionar la porosidad y el método de preparación del soporte con la actividad de HCK de gasóleo de vacío.

3. Parte Experimental

En el presente capítulo se describe el protocolo empleado para la preparación de los catalizadores tanto de los soportes, como de la fase activa y se presentan las técnicas de caracterización empleadas. Adicionalmente se detalla el procedimiento y los parámetros empleados durante la evaluación catalítica (reacción de HCK de gasóleo de vacío) y finalmente, se especifican las expresiones usadas para la presentación de los resultados obtenidos.

3.1. Preparación de catalizadores

3.1.1. Preparación de soportes. Los soportes de sílice-alúmina amorfos o también conocidos como aluminosilicatos amorfos (ASA) compuestos por 5% de Al_2O_3 y 95% de SiO_2 fueron preparados por dos métodos sol-gel. El método sol-gel, es un proceso homogéneo que

genera un hidrogel; dicho método presenta muchas ventajas, entre ellas el control de la textura, composición, homogeneidad y propiedades estructurales del material (Guemini & Rezgui, 2008).

En el primer método sol-gel se empleó polietilenglicol (PEG) como plantilla¹; mientras que en el segundo se usó una solución de reforzamiento esquelético (SRE) compuesta por tetraetilortosilicato (TEOS) y 2-propanol. Los precursores de Si y Al usados en ambos métodos de preparación fueron TEOS (Merck, 99%) y tri-sec-butóxido de aluminio (ASB) (Alfa-Aesar, 97%) respectivamente.

3.1.1.1. Método sol-gel usando PEG como plantilla. Los soportes preparados por éste método se realizaron siguiendo el protocolo descrito por Ishihara *et al* (Ishihara et al., 2014). Los precursores tanto de Si como de Al fueron nombrados anteriormente, por otro lado, en éste método fue usado PEG sólido (Merck, 2000g/mol) como plantilla.

Inicialmente el TEOS fue mezclado con etanol (Merck, absoluto) durante 30 minutos a temperatura ambiente, posteriormente fue adicionada por goteo la solución de ácido tartárico (Merck), luego se goteó la mezcla de ASB y etanol y se agitó durante 1 hora con el fin de obtener una mezcla homogénea. A continuación se añadió la cantidad de PEG requerida según la preparación a realizar (183, 200, 300 y 400)² y se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente; luego se introdujo en baño de aceite a 60°C durante 1 hora, posteriormente se secó durante 24 horas a 60°C en una estufa y finalmente se calcinó durante 3 horas a la temperatura respectiva

¹ Pueden ser compuestos orgánicos, ácidos carboxílicos, alcoholes, aminas y polímeros orgánicos (Regali, Boutonnet, et al., 2013)

² Equivale al porcentaje en peso del TEOS empleado como precursor en la preparación del soporte.

(600°C o 800°C)¹ con flujo de 600ml/min de aire seco y con una velocidad de calentamiento de 2,4°C/min. En la figura 1 se encuentra un diagrama del procedimiento realizado.

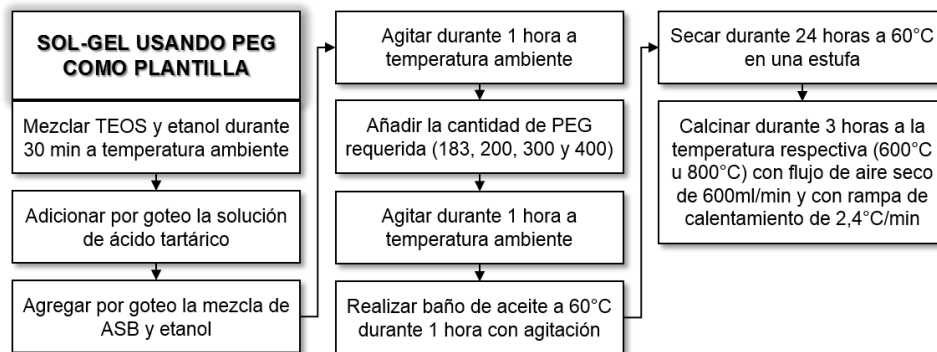


Figura 1. Método Sol-Gel usando PEG como plantilla. Adaptado de (Ishihara et al., 2014)

3.1.1.2. Método sol-gel con reforzamiento esquelético. Los soportes preparados por éste método se realizaron siguiendo el protocolo descrito por Ishihara et al (Ishihara et al., 2012). Los precursores tanto de Si como Al fueron nombrados anteriormente.

El presente método inició con la preparación de una solución TEOS/2-propanol (Merck), posteriormente se adicionó una solución de ácido clorhídrico (Merck) 0,1% en peso y se agitó durante 30 minutos en un recipiente cerrado; luego se ajustó el pH de la solución a 5 por medio de la adición de solución amoniacal y una vez ajustado el pH, se llevó a una estufa a 50°C y se mantuvo durante 5 horas. A continuación, se sumergió el gel en agua destilada y se mantuvo 24 horas a 50°C (el agua destilada cubría el gel completamente), luego se retiró el gel del agua y se cortó en pequeños fragmentos y se lavó con 2-propanol (Merck) a temperatura ambiente y se dejó

¹ La rampa de calentamiento de calcinación varía teniendo en cuenta la concentración de PEG empleado; es decir cuando la concentración de PEG era mayor a 200, la rampa empleada tenía escalones a diversas temperaturas hasta llegar a la temperatura de calcinación requerida.

en la SRE requerida (50, 150 y 250)¹ durante 48 horas a 50 °C; dicha solución estaba compuesta de 80% peso de TEOS y 20% peso de 2-propanol. Una vez transcurridas las 48 horas, se lavó con 2-propanol a temperatura ambiente y se mantuvo en la estufa durante 72 horas a 70°C. Posteriormente se realizó la primera calcinación durante 3 horas a la temperatura respectiva (600°C o 800°C) con un flujo de aire de 100ml/min y con velocidad de calentamiento de 2,4°C/min; una vez calcinada la sílice (SiO₂), se introdujo por impregnación el Al usando una solución de 2-butanol (Panreac) y ASB, teniendo en cuenta el volumen de poro reportado tras la realización de análisis de fisisorción de N₂ a 77 K. Es importante aclarar que la relación usada fue 95% SiO₂ y 5% Al₂O₃ (95-5). Una vez realizada la impregnación se calcinó nuevamente teniendo en cuenta las condiciones de operación reportadas previamente. En la figura 2 se encuentra el diagrama del procedimiento realizado.

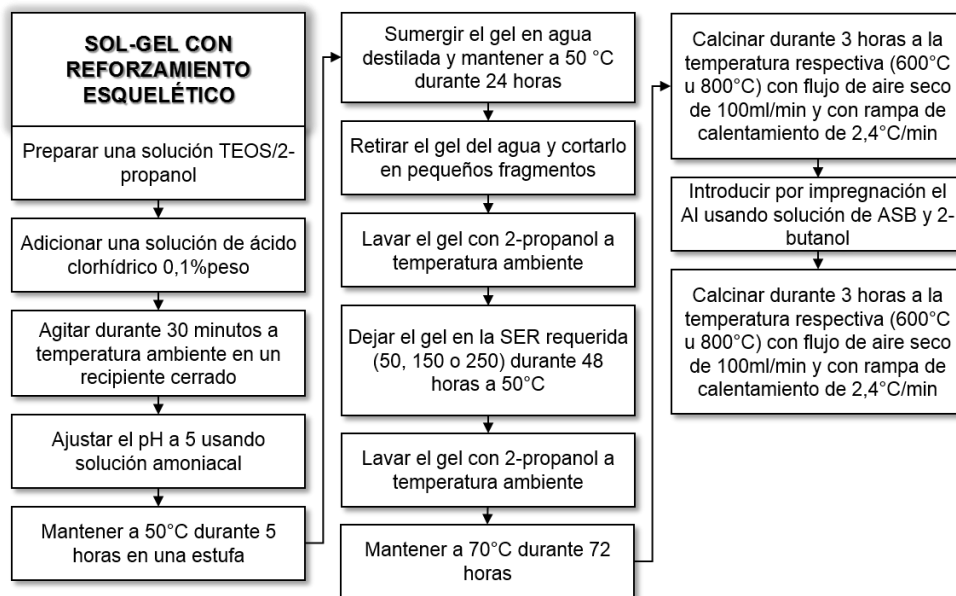


Figura 2. Método Sol-Gel con reforzamiento esquelético. Adaptado de (Ishihara et al., 2012)

¹ Porcentaje de TEOS empleado en la solución de reforzamiento y del TEOS empleado como agente precursor

Cabe resaltar que con el fin de poder realizar un estudio más detallado de las propiedades físicas y químicas y de la actividad catalítica, se procedió a preparar 2 soportes adicionales, pero empleando una relación de 75% de SiO_2 y 25% de Al_2O_3 (75-25).

3.1.2. Deposición de la fase metálica en el soporte. La impregnación de la fase activa NiMo en los soportes preparados de acuerdo a lo descrito en el numeral 3.1.1, se realiza siguiendo el método de co-impregnación descrito por Ali et al (Ali et al., 2002). Las sales precursoras usadas fueron nitrato de níquel (II) hexahidratado (NN) (Sigma-Aldrich, 97%) y heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) (Merck, 99%). Es importante resaltar que se impregnó 3% peso de NiO y 15 % peso de MoO_3 .

Inicialmente se prepara la solución de agua destilada y de HMA, una vez homogénea, se procede a adicionar la cantidad requerida de NN y se agita durante 3 minutos hasta obtener una mezcla homogénea; luego se impregna el soporte adicionando la solución de las sales precursoras por goteo y se deja a temperatura ambiente durante 2 horas; posteriormente se calientan a 120°C durante dos horas y finalmente se calcina a 550°C durante dos horas con un intermedio para secado a 120°C de dos horas y usando flujo de aire seco de 100ml/min y una velocidad de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$. En la figura 3 se encuentra un diagrama del procedimiento realizado.

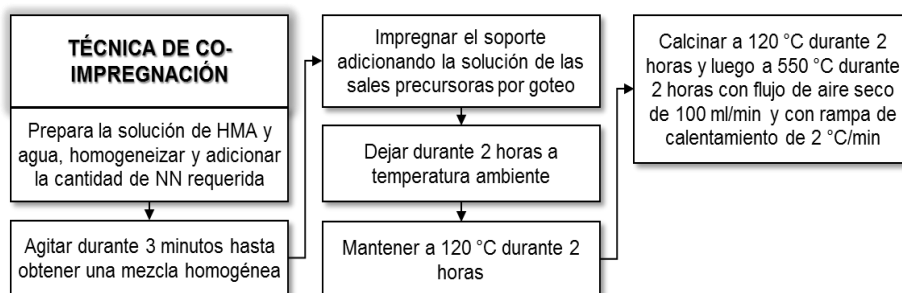


Figura 3. Técnica de co-impregnación. Adaptado de (Ali et al., 2002)

3.1.3. Nomenclatura para identificar los catalizadores NiMo soportados en ASAs. La

tabla 1 detalla la nomenclatura usada para identificar los catalizadores NiMo soportados en ASAs.

Tabla 1. Identificación de catalizadores NiMo/ASA

Método	Catalizador	Cantidad de PEG ¹	Cantidad de TEOS en SRE ²	T calcinación [°C]
Sol-gel usando PEG como plantilla	NMP16	183	-	600
	NMP18	183	-	800
	NMP26	200	-	600
	NMP28	200	-	800
	NMP36	300	-	600
	NMP38	300	-	800
	NMP46	400	-	600
	NMP48	400	-	800
Sol-gel con reforzamiento esquelético (SGR) 95-5	NMR566	-	50	600 y 600
	NMR568	-	50	600 y 800
	NMR586	-	50	800 y 600
	NMR588	-	50	800 y 800
	NMR166	-	150	600 y 600
	NMR168	-	150	600 y 800
	NMR186	-	150	800 y 600
	NMR188	-	150	800 y 800
	NMR266	-	250	600 y 600
	NMR268	-	250	600 y 800
NMR286	-	250	800 y 600	
NMR288	-	250	800 y 800	

¹ Porcentaje en peso del TEOS empleado como precursor en la preparación del soporte.

² Compuesta por 80% peso de TEOS y 20% peso de 2-propanol

SGR 75-25	NMR16675	-	150	600 y 600
	NMR26675	-	250	600 y 600

Nota: Donde NM: NiMo, P: polietilenglicol, P1: polietilenglicol 183, P2: polietilenglicol 200, P3: polietilenglicol 300, P4: polietilenglicol 400, P16: polietilenglicol 183 calcinado a 600°C, P18: polietilenglicol 183 calcinado a 800°C, R: reforzamiento esquelético, R5: solución de reforzamiento de 50, R1: solución de reforzamiento de 150, R2: solución de reforzamiento de 250, R566: solución de reforzamiento de 50 calcinada a 600°C y una vez impregnada la alúmina calcinada nuevamente a 600°C, R568: solución de reforzamiento de 50 calcinada a 600°C y una vez impregnada la alúmina calcinada a 800°C, R586: solución de reforzamiento de 50 calcinada a 800°C y una vez impregnada la alúmina calcinada a 600°C, R588: solución de reforzamiento de 50 calcinada a 800°C y una vez impregnada la alúmina calcinada nuevamente a 800°C.

Teniendo en cuenta lo descrito en la tabla 1, se aclara que cuando se pone NM al inicio es porque se habla del catalizador, mientras que cuando no se escribe NM, es porque se habla de los soportes (ASAs). Además, cabe resaltar que en el método con reforzamiento esquelético, los soportes fueron calcinados dos veces, por eso se habla de dos temperaturas de calcinación.

3.2. Caracterización de catalizadores

3.2.1. Propiedades texturales. La determinación de las propiedades texturales tanto de los soportes como de los catalizadores se llevó a cabo con las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K obtenidas del equipo Micromeritics – 3 Flex Surface Characterization. Las

muestras fueron desgasificadas a 300°C durante 12 horas antes de la realización de las mediciones de fisisorción.

El área superficial (A_{BET}) se determinó con base en la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET), el área microporosa (A_{micro}) se calculó con el método t-plot, el volumen (V_{meso}), el diámetro de poro promedio ($D_{p\ prom}$) y la distribución de poro se calcularon usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), mientras que el volumen microporoso (V_{micro}) se determinó con el método Harkins and Jura.

3.2.2. Propiedades ácidas. La distribución de acidez de los catalizadores se determinó usando un espectroscopio de infrarrojo con transformada de Fourier Thermo Nicolet FTIR con una acumulación de 64 barridos y empleando piridina como molécula sonda.

Una pequeña cantidad de la muestra (entre 0,01g y 0,03g) fue empleada para la realización de las pastillas de 1,2cm de diámetro usadas en el análisis. Cada pastilla fue calentada a 500°C en condiciones de vacío y con una rampa de 3°C/min, con el fin de realizar un pretratamiento. Una vez finalizado el pretratamiento, se tomó un espectro de referencia el cual se denominó “blanco”, luego la muestra se llevó a una temperatura de 150°C empleando una rampa de 5°C/min y se expuso a la piridina durante 15 minutos, posteriormente la piridina fisisorbida se removió a 150°C durante 1 h y el espectro resultante fue usado para determinar la acidez total. A continuación la muestra se calentó a 300°C usando una rampa de 10°C/min y el espectro resultante se empleó para determinar la acidez media y finalmente la muestra se calentó a 500°C empleando una rampa de 10°C/min y se mantuvo por 1 hora y el espectro resultante fue usado para determinar la acidez fuerte del catalizador. En la figura 4 se observa la rampa empleada para el proceso de adsorción-desorción de piridina.

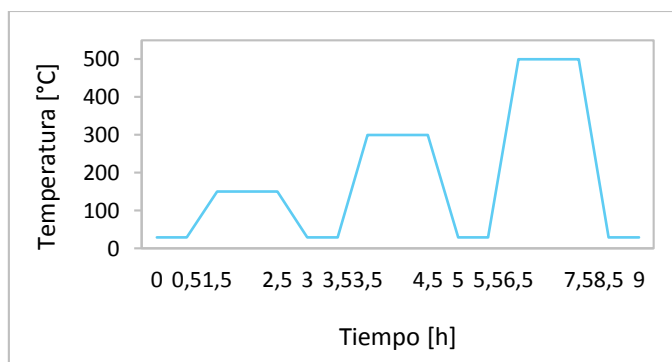


Figura 4. Rampa de adsorción-desorción de piridina

La desorción de piridina a diferentes temperaturas (300°C y 500°C) fue realizada con el objetivo de obtener información sobre la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis; la mayor temperatura de desorción se relaciona con la mayor fuerza de los sitios ácidos (Okamoto, Umeno, et al., 1998). El cálculo de la concentración de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis, se realizó teniendo en cuenta la siguiente ecuación (1):

$$\begin{aligned}
 & \text{Concentración de sitios ácidos } [\mu\text{mol/g}] \\
 &= \frac{\text{Área pico} * \text{Área pastilla}}{\text{Peso pastilla} * \text{Coeficiente de extinción molar}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

En la tabla 2 se encuentran los datos necesarios para el cálculo de cada una de las concentraciones de los sitios ácidos:

Tabla 2. Datos necesarios para el cálculo de la concentración de sitios ácidos Lewis y Brönsted

Ítem	Detalle
Diámetro de la pastilla	1,20 cm
Coeficiente de extinción molar para los sitios ácidos Lewis ¹	2,22 cm/μmol

¹ Se tuvo en cuenta el valor de los cálculos realizados por Emeis (Emeis, 1993) para ASAs.

Coefficiente de extinción molar para los sitios ácidos Brönsted ⁸	1,67 cm/ μ mol
Área del pico	Fytik*

Nota: *El área del pico fue determinada usando curvas tipo Gauss en el software libre Fytik 0.9.8

3.2.3. Caracterización superficial: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. La composición superficial de los catalizadores se determinó empleando el equipo de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) SPECS provisto de un analizador Phoibos 150 2-DLD, utilizando una fuente de rayos X monocromada con radiación Al K α y para la compensación de la carga se empleó un cañón de electrones o *flood gun* de baja energía FG-500 Flood Gun Power Supply.

La muestra fue analizada en forma de pastilla de aproximadamente 1,2cm de diámetro y fue puesta en el portamuestras usando cinta de carbono. Posteriormente fue ingresada a la cámara de carga del equipo y puesta a desgasificar hasta lograr una presión de alrededor de 1×10^{-7} mbar, un vez lograda esa presión fue ingresada a la cámara de análisis y analizada a una presión de 1×10^{-9} mbar. Los espectros generales de cada una de las muestras se realizaron con rango de energía 1200eV - 0eV, energía de paso 100eV y con un paso de 1eV, mientras que los espectros de alta resolución (C 1s, O 1s, Al 2p, Si 2p, Ni 2p y Mo 3d) se realizaron empleando una energía de paso de 60eV y un paso 0,05eV; adicionalmente el *flood gun* usado fue 70 μ A y 4eV para los catalizadores soportados en ASAs con PEG como plantilla y 85 μ A y 4eV para los catalizadores soportados en ASAs con SRE. Finalmente el tratamiento de los espectros se realizó en el software licenciado CasaXPS versión 2.3.15, usando 284,80 para C1s como valor de calibración para los espectros (Wagner et al., 1979).

3.2.4. Caracterización cristalográfica: Difracción de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los soportes (ASAs) se obtuvieron usando un difractómetro de polvo marca Bruker modelo D8 Advance con geometría Da Vinci, con radiación Cu K α , filtro de Ni y operado a 40kV y 40mA. El rango de medición fue de $3,5^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70^{\circ}$, con un tamaño de paso de $0,02035^{\circ} 2\Theta$ y con un tiempo de muestreo de 0,3s. El tratamiento de los difractogramas y la asignación de picos se llevó a cabo usando el software licenciado Chystallographica Search-Match versión 2.0.3.1.

3.2.5. Caracterización morfológica: Microscopía electrónica de barrido. La morfología de los catalizadores fue analizada empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis elemental empleando el acoplamiento de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX) se realizaron usando un microscopio Quanta 650 FEG operado entre 10kV y 20 kV con detector EDX.

3.3. Evaluación catalítica

3.3.1. Carga real o alimento: gasóleo de vacío. La carga real que se empleó para las reacciones de HCK fue gasóleo de vacío proporcionado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). En la tabla 3 se encuentran las características del alimento.

Tabla 3. Características del gasóleo de vacío

Propiedad	Resultado
Propiedades físicas	
Color	Café
Apariencia a temperatura ambiente	Líquido

Densidad (15,5 °C)*	916 kg/m ³
Fracciones obtenidas en destilación simulada	
Nafta (IBP-204°C)	1,5%
Diésel (204-370°C)	5,9%
Gasóleo de vacío (370-525°C)	79,1%
Fondo de vacío (>525°C)	13,6%
Análisis elemental	
Azufre	483 ppm
Nitrógeno	637 ppm

Nota: *Densidad medida según ASTM D 4052-11

3.3.2. Sistema de reacción de hidrocraqueo. Las reacciones de HCK se llevaron a cabo en un reactor *batch* Parr Instrument serie 4575A. El reactor empleado tiene una capacidad de 500ml, puede operar a una presión máxima de 5000psi (345bar) y a una temperatura máxima de 500°C, consta de un agitador mecánico modelo A1120HC con una velocidad variable de 1/8hp y cuenta con un calentador tipo cerámico que opera entre 115V y 1400V. En la figura 5, está el reactor empleado con cada una de sus partes principales.

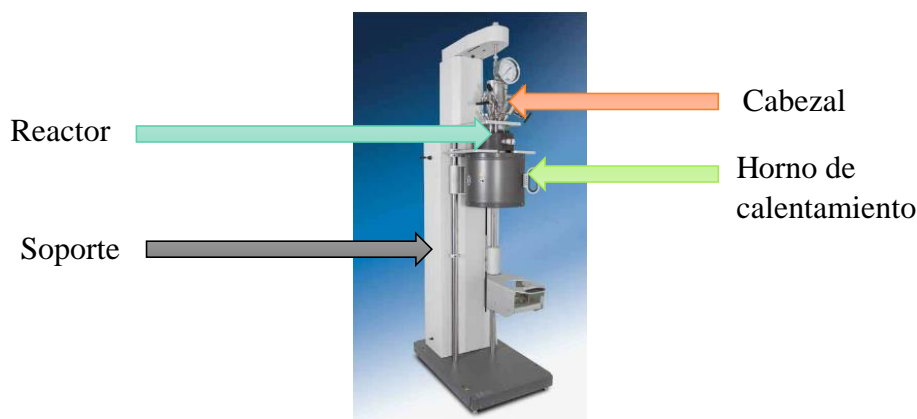


Figura 5. Reactor *batch* Parr Instrument usado en las reacciones de HCK de gasóleo de vacío.

Adaptado de Parr Instrument Company

Todo el sistema de reacción está construido en acero inoxidable y se conforma por: tanques de almacenamiento de H_2 y N_2 (balas de suministro de gases), reactor *batch* Parr Instrument serie 4575A (R), horno de calentamiento (H), controlador PID de temperatura (Parr Instrument serie 4848) con termopar tipo J, disco de ruptura (DR), válvulas V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7 y V8, un condensador (C) y dos tanques de almacenamiento de gases de reacción T1 y T2, donde T1 es el tanque fijo y T2 el tanque de muestreo en el cual se toma la muestra de gases producto de la reacción. La tubería usada en el sistema de reacción es *tubing* de 1/4". En la figura 6 se encuentra el esquema del sistema de reacción.

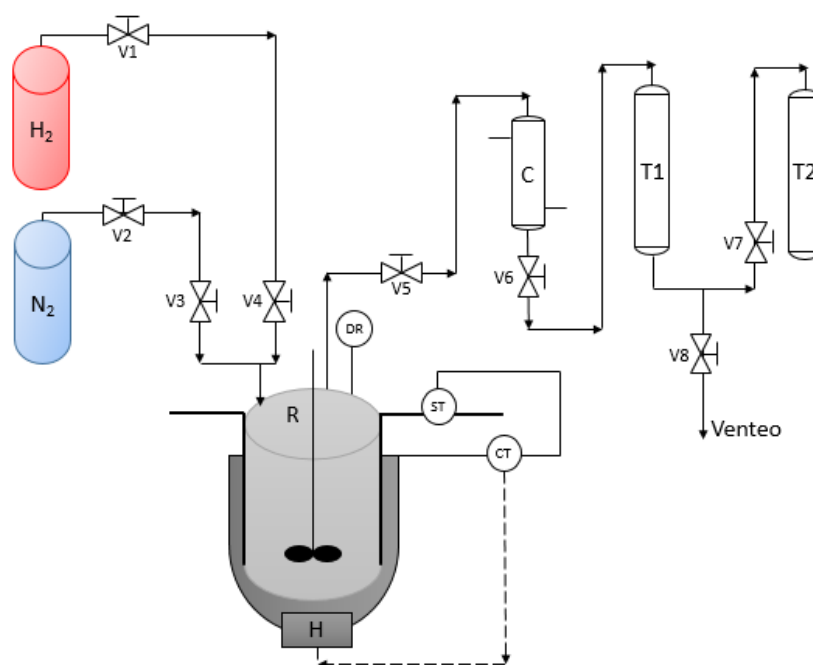


Figura 6. Sistema de reacción empleado para las reacciones de HCK de gasóleo de vacío

3.3.3. Preparación del catalizador empleado en la reacción. Los catalizadores NiMo/ASAs fueron macerados hasta lograr un tamaño de partícula entre $25\mu\text{m}$ y $75\mu\text{m}$, con el fin

de evitar posibles limitaciones difusionales; posteriormente se pesaron 3g cada uno empleando una balanza Sartorius CPA225D y luego fueron adicionados al reactor.

3.3.4. Agente activante. El agente activante empleado en las reacciones de HCK de gasóleo de vacío fue dimetildisulfuro (DMDS) (Merck, 99,9%). La cantidad de DMDS usada fue pesada en una balanza Sartorius CPA225D y la relación de DMDS y gasóleo usada fue del 2%. El DMDS se añadió al sistema de reacción una vez añadido el gasóleo de vacío y el catalizador. El procedimiento de activación se describe más adelante en el numeral 3.3.5.2.

3.3.5. Procedimiento de reacción de hidrocraqueo.

3.3.5.1. Montaje del reactor batch. El reactor *batch* completo (vaso, cabezal con agitador, *bushing* o centrador de eje incluido y sello de grafito) se pesó desocupado en una balanza Sartorius modelo Signum 1 y referencia SIWRDCP-1-35-I, luego se montó el cabezal en el soporte y se pesó el vaso vacío del reactor, posteriormente se adicionó la carga requerida, la cantidad de catalizador y el agente activante (DMDS) necesario para llevar a cabo la reacción. En seguida, el reactor se cerró ubicando un sello de grafito entre el vaso del reactor y el cabezal del mismo con el fin de garantizar el cierre hermético, a continuación se colocó la abrazadera para cerrarlo y se apretaron los tornillos de la abrazadera con la ayuda de un torquímetro y empleando una fuerza de 25lb_f. Por último, se conectó el condensador (C), las líneas de entrada de gases (H₂ y N₂), la salida de gases o el venteo, las mangueras del sistema de enfriamiento del motor del agitador, el sensor de presión y el agitador, se introdujo el termopar y se ubicó el reactor en el horno de calentamiento.

3.3.5.2. Procedimiento de activación y reacción. Una vez puesto el reactor, se encendió el horno ajustando la temperatura a un *set-point* de 30°C, se inició la agitación a una velocidad de 464rpm y se realizaron tres purgas con N₂ (grado 5.0), presurizando hasta 100psi para desplazar el aire, seguidas de tres purgas con H₂ (grado 5.0) presurizando hasta 1000psi con el fin de desplazar el N₂ del interior del reactor y una vez terminada la tercera purga de H₂, se presurizó con H₂ hasta aproximadamente 350psi. Posteriormente el reactor fue calentado hasta 60°C con una rampa de 5°C/min, el reactor fue mantenido a 60°C durante una hora con el fin de realizar una etapa de homogenización, luego se calentó hasta 350°C con una rampa de 5°C/min, se aumentó la velocidad de agitación hasta 967rpm y se mantuvo durante 4 horas. Una vez el reactor alcanzó la temperatura de activación (350°C), se corroboró que la presión interna fuera igual o mayor a 1700psi de lo contrario, se adicionó H₂ hasta que se alcanzara el valor adecuado y se dio inicio a la etapa de activación que tuvo una duración de 4 h. Una vez estando en condiciones de activación se realizó una prueba de fugas con un detector de gas combustible TIF referencia TIF8900 y en caso de detectarse una fuga, se procedió a ajustar los instrumentos necesarios; al finalizar las 4 horas de activación la temperatura del reactor disminuyó a 50°C.

A continuación en la figura 7 se muestra el diagrama de la rampa de activación empleada.

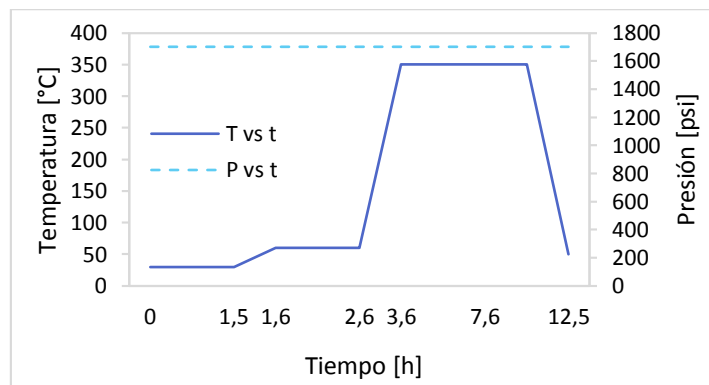


Figura 7. Rampa de activación del catalizador para la reacción de HCK de gasóleo de vacío

Una vez terminada la activación y estando el reactor en 50°C, se disminuyó la velocidad de agitación a 464rpm y se procedió a realizar 3 purgas de H₂ a 1000psi con el fin de retirar los gases generados en la etapa de activación y una vez terminadas las 3 purgas de H₂, se presurizó el reactor hasta aproximadamente 750psi, se aumentó la velocidad de agitación hasta 967rpm y se calentó hasta 400°C con una rampa de 5°C/min, cuando se llegó a la temperatura de reacción (400°C), se verificó que la presión interna fuera igual o mayor a 1700psi, de lo contrario se adicionó H₂ hasta que se alcanzara el valor adecuado y se inició la etapa de reacción de HCK, la cual tuvo una duración de 4 horas. En la figura 8 se muestra el diagrama de la rampa de reacción empleada.

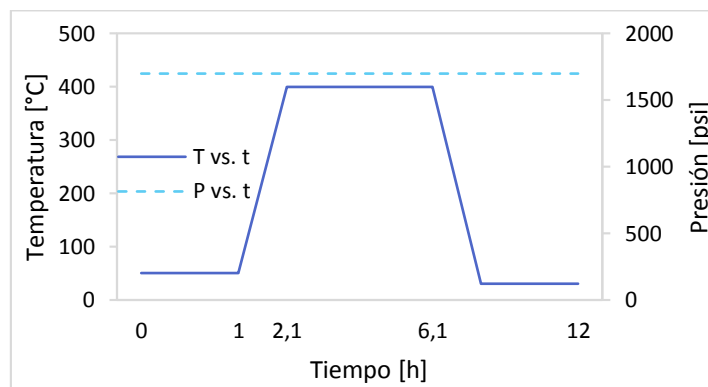


Figura 8. Rampa de la reacción de HCK de gasóleo de vacío

Finalizado el tiempo de reacción, se apagó el horno, se retiró la chaqueta de calentamiento y se esperó a que la temperatura disminuyera hasta aproximadamente 30°C (temperatura a la cual ya se puede manipular el reactor) para proceder con el desmonte del reactor.

Cabe mencionar que durante la etapa de activación y de reacción se tuvo control de la presión interna del reactor, en caso de que disminuyera, se realizaban adiciones de H₂ hasta lograr la presión requerida de 1700 psi.

3.3.5.3. Desmonte del reactor batch y recolección de muestras. Antes de abrir el reactor, se soltaron las conexiones de entrada de gases (H_2 y N_2) y la salida de gases del condensador (venteo), se retiró el termopar, se desconectó el sensor de presión y el agitador y se procedió a pesar el reactor presurizado. Posteriormente, se ubicó el reactor nuevamente en el soporte, se conectó la salida de gases y se evacuó el gas del reactor, el cual pasó por el condensador C (Figura 6) a través del cual se hizo circular agua de enfriamiento y una vez pasó por el condensador se expandió en el tanque T1 y al tanque T2 (Figura 6) con el fin de tomar la muestra del producto gaseoso; luego se abrió la válvula 8 para dirigir el gas restante hacia el venteo y una vez evacuado el gas se recogieron los condensables en caso de que se hubieran generado. En seguida se pesó el reactor ventilado en una balanza Sartorius modelo Signum 1 y referencia SIWRDCP-1-35-I, luego se montó nuevamente en el soporte y se procedió a soltar los tornillos con la ayuda del torquímetro, seguidos de las abrazaderas con el fin de liberar el reactor del cabezal, finalmente se pesó el vaso del reactor con el producto e inmediatamente se retiró el producto y se realizó el tratamiento necesario descrito más adelante en el numeral 3.3.5.5 y finalmente se guardó en la nevera.

3.3.5.4. Cálculo del consumo de hidrógeno en la etapa de activación y reacción. Una de las condiciones de operación tanto para la etapa de activación como para la reacción fue trabajar a presión constante de 1700psi, entonces se requirió realizar adiciones de H_2 a lo largo de las dos etapas mencionadas anteriormente, con el fin de mantener la presión en el valor de operación. Por tanto el consumo de H_2 en moles se calculó teniendo en cuenta la ecuación de gases ideales:

$$\text{Consumo de } H_2 [\text{moles}] = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta P * V}{R * T} \quad (2)$$

Donde ΔP es el cambio de la presión del sistema después del inicio de cada etapa y de cada inyección i de H_2 durante la reacción [psi], n es el número total de adiciones de H_2 durante la reacción; V es el volumen aproximado del gas en el reactor [ml] (diferencia entre el volumen del reactor y el volumen de la carga de gasóleo de vacío); R es la constante de gases ideales ($1205,5 \text{ ml} \cdot \text{psi} / \text{mol} \cdot \text{K}$) y T es la temperatura del sistema [K].

3.3.5.5. Tratamiento del producto de reacción. El producto de reacción está compuesto por parte sólida, líquida y gaseosa. El producto gaseoso se analizó por cromatografía gaseosa, mientras que el producto líquido y sólido obtenido del vaso del reactor en cada una de las reacciones se centrifugó, con el fin de separar el sólido del líquido y así poder realizar análisis de destilación simulada a la parte líquida.

3.3.6. Caracterización del producto de reacción de hidrocrqueo.

3.3.6.1. Destilación simulada. El análisis de destilación simulada de todos los productos líquidos se realizó en un cromatógrafo de destilación simulada Agilent 6890 con detector FID inlet con temperatura programable, usando una columna capilar de polimetilsiloxano de $6 \text{ m} \times 350 \mu\text{m}$ i.d. $\times 2,65 \mu\text{m}$ y de acuerdo a la norma ASTM D7213. El equipo en que se realizó dicho análisis se encuentra ubicado en las instalaciones del ICP.

Los resultados obtenidos se reportaron teniendo en cuenta el rendimiento hacia cada uno de los cortes nafta (IBP - 204°C), diésel o destilados medios (204°C - 370°C), gasóleo de vacío (370°C - 525°C) y fondo de vacío ($> 525^\circ\text{C}$). La conversión total del alimento, la selectividad y el rendimiento hacia nafta y diésel se calcularon usando las ecuaciones de la 3 a la 7:

$$\% \text{Conversión total} = \frac{(\%p > 370^\circ\text{C})_{\text{alimento}} - (\%p > 370^\circ\text{C})_{\text{producto}}}{(\%p > 370^\circ\text{C})_{\text{alimento}}} \quad (3)$$

$$\% \text{ Selectividad nafta: } S^{\text{nafta}} = \left(\frac{\%p_{\text{producto}}^{\text{nafta}} - \%p_{\text{alimento}}^{\text{nafta}}}{\%p_{\text{alimento}}^{\text{nafta}} - \%p_{\text{producto}}^{\text{nafta}}} \right) * 100 \quad (4)$$

$$\% \text{ Selectividad diésel: } S^{\text{diésel}} = \left(\frac{\%p_{\text{producto}}^{\text{diésel}} - \%p_{\text{alimento}}^{\text{diésel}}}{\%p_{\text{alimento}}^{\text{diésel}} - \%p_{\text{producto}}^{\text{diésel}}} \right) * 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ Rendimiento nafta: } R^{\text{nafta}} = \left(\frac{\%p_{\text{producto}}^{\text{nafta}} - \%p_{\text{alimento}}^{\text{nafta}}}{\%p_{\text{alimento}}^{\text{nafta}}} \right) * 100 \quad (6)$$

$$\% \text{ Rendimiento diésel: } R^{\text{diésel}} = \left(\frac{\%p_{\text{producto}}^{\text{diésel}} - \%p_{\text{alimento}}^{\text{diésel}}}{\%p_{\text{alimento}}^{\text{diésel}}} \right) * 100 \quad (7)$$

Donde %p corresponde a la fracción en peso recuperada una vez realizado el análisis por destilación simulada.

3.3.6.2. Cromatografía de gases. El análisis de la composición de todos los gases producto de la reacción de HCK se llevó a cabo en un cromatógrafo Agilent 6890 con columna capilar para análisis de hidrocarburos livianos gaseosos usando un detector FID, con columnas empacadas para análisis de H₂, N₂, O₂, CO₂, CO y H₂S mediante detectores de conductividad térmica. Las columnas empacadas se operaron a temperatura constante de 95°C mientras que la columna capilar se usa con un programa de temperatura desde 60°C hasta 200°C. Dicho cromatógrafo se encuentra ubicado en las instalaciones del ICP. Los resultados obtenidos se reportan en % peso de cada uno de los componentes (metano, etano, propano, entre otros) de los gases de reacción.

3.3.6.3. Contenido de nitrógeno y azufre. En análisis del contenido de nitrógeno y azufre de algunas muestras de reacción se realizó empleando el equipo Antek Multik HNS usando las normas ASTM D4629 para el contenido de nitrógeno y la norma ASTM D5453 para el contenido

de azufre. Las muestras se quemaron completamente y los gases de combustión producidos SO_2 y NO fueron irradiados con rayos UV que luego se liberaron en forma de fluorescencia.

4. Resultados

4.1. Caracterización de soportes y catalizadores

4.1.1. Propiedades texturales. Con el análisis de las propiedades texturales tanto de los soportes como de los catalizadores preparados por el método sol-gel usando PEG como plantilla o usando SRE, se busca encontrar una relación existente entre la cantidad de PEG o SRE, la temperatura de calcinación empleada en la síntesis del soporte y la porosidad del material; ya que cuando se llevan a cabo reacciones catalíticas con moléculas complejas, la porosidad es un factor determinante en la difusión de las grandes moléculas del alimento hacia los sitios activos del catalizador, tal y como ha sido reportado por Purón et al (Purón et al., 2013).

4.1.1.1. Soportes: Aluminosilicatos amorfos. Se sintetizaron un total de 22 soportes, 8 de ellos con el método sol-gel usando PEG como plantilla y empleando la relación 95-5; mientras que los 14 soportes restantes se prepararon por el método sol-gel con reforzamiento esquelético, de estos, 12 con la relación 95-5 y dos con la relación 75-25. A continuación en la figura 9 y 10, se muestran las isotermas y las distribuciones de tamaño de poro obtenidas para los 22 soportes sintetizados.

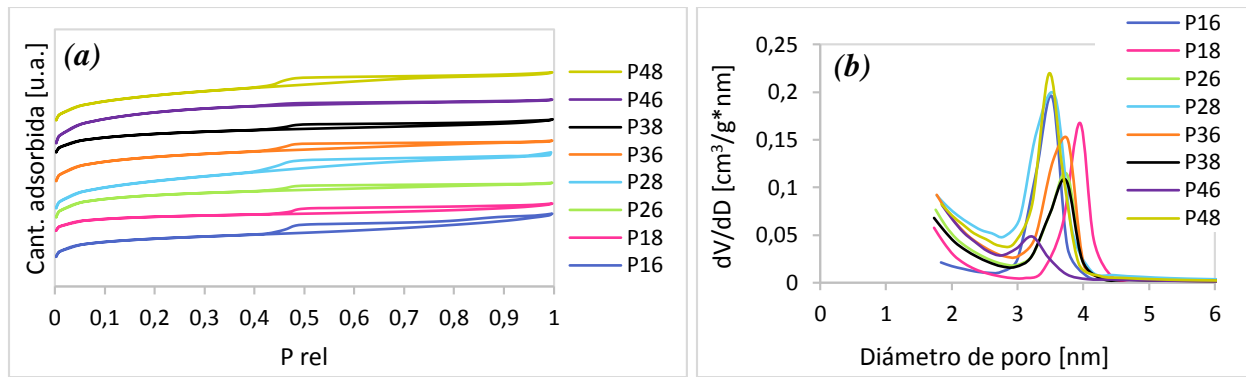


Figura 9. (a) Isothermas de los soportes preparados usando PEG como plantilla. (b) Distribución de tamaño de poro de los soportes preparados usando PEG como plantilla

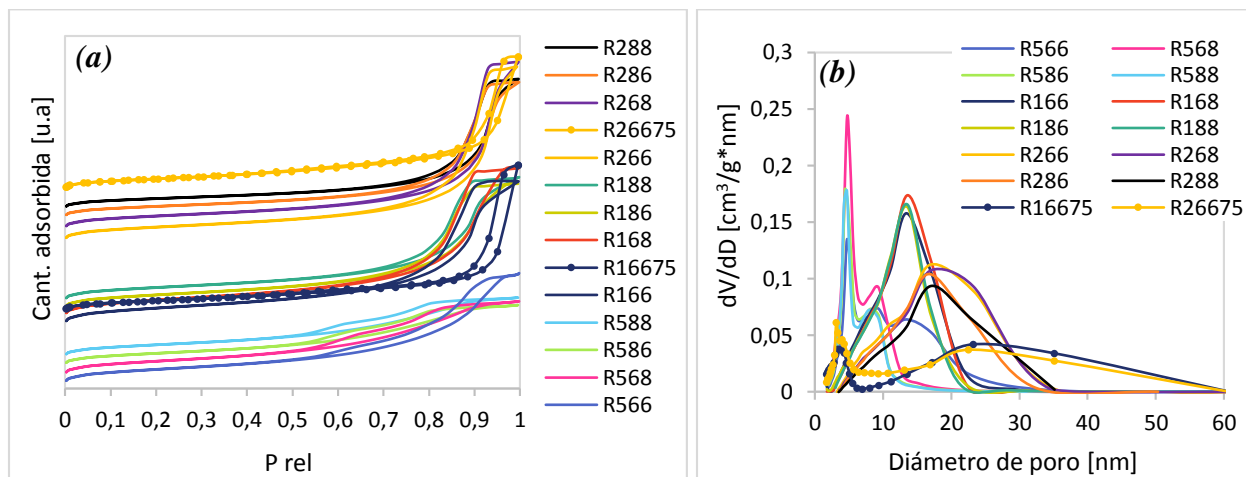


Figura 10. (a) Isothermas de los soportes preparados con reforzamiento esquelético. (b) Distribución de tamaño de poro de los soportes preparados con reforzamiento esquelético

Las isothermas de la figuras 9a y 10a se catalogan como isothermas tipo IVa según la clasificación dada por la IUPAC, dichas isothermas son características de materiales mesoporosos, en los cuales la condensación capilar está acompañada por un ciclo de histéresis (Thommes et al., 2015). En el caso de los soportes preparados usando PEG como plantilla (Figura 9a), se observa que la histéresis de todos los soportes es tipo H2a, la cual se relaciona con estructuras porosas complejas,

posiblemente con bloqueo de poros; además presenta una distribución de tamaño de poro angosta (Leofanti, Padovan, Tozzola, & Venturelli, 1998) y centrada alrededor de 3,63nm (Figura 9b); finalmente se observa que no hay una diferencia significativa en la distribución de tamaño de poro al cambiar de temperatura de calcinación, lo que podría significar que el PEG usado como plantilla evita que los poros colapsen una vez realizada la calcinación a cualquier temperatura.

Por otro lado, en los soportes con reforzamiento esquelético hay dos tipos de histéresis, la tipo H2a presente en los soportes R566, R568, R586 y R588, dicho tipo de histéresis es característica de materiales porosos con posible bloqueo de poros, además dichos materiales presentan distribución de tamaño de poro angosta (Thommes et al., 2015) y en este caso bimodal (centrada alrededor de 5nm y 8nm), incluso se podría decir que R566 presenta distribución de poro trimodal (ubicados aproximadamente en 5nm, 8nm y 13nm) (Figura 10b). Sin embargo el resto de materiales exhibe histéresis tipo H2b, típica de estructuras porosas complejas que presentan bloqueo de poros y tienen distribución de tamaño de poro ancha (Figura 10b) (Thommes et al., 2015), lo que indicaría que la forma y el tamaño de los poros no es uniforme (Leofanti et al., 1998). Se observa además, que en todos los casos la distribución de tamaño de poro se va corriendo hacia la derecha (aumenta) con el aumento del contenido de TEOS en la SRE. Finalmente, es importante resaltar que los soportes R16675 y R26675, con una relación de 75% de SiO_2 y 25% Al_2O_3 , tienen distribución de tamaño de poro bimodal, en donde el primer pico angosto se encuentra un poco antes de 5nm, mientras que el segundo pico es bastante amplio empezando en 10nm y terminando en 60nm, en donde el máximo se encuentra alrededor de los 20-25 nm (Figura 10b); lo que podría indicar que el aumento en la adición de Al_2O_3 genera una mayor distribución en el tamaño de poro, y como consecuencia hay una disminución en el área superficial BET.

Seguidamente en la tabla 4, se muestran los resultados conseguidos una vez realizado el procedimiento de fisorción de N₂ a 77K a los 8 soportes preparados por el método sol-gel usando PEG como plantilla.

Tabla 4. Propiedades texturales de los soportes preparados con PEG

ASA	A _{BET} total [m ² /g]	A _{meso} [m ² /g]	A _{micro} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	D _p prom [nm]	C
P16	552	217	335	0,16	4,10	615
P18	441	126	315	0,12	3,64	683
P26	648	222	425	0,12	2,92	532
P28	625	412	213	0,25	3,25	199
P36	639	289	350	0,16	2,93	299
P38	457	216	241	0,13	3,22	334
P46	732	420	312	0,10	2,79	248
P48	563	372	190	0,20	3,13	170

Nota: A_{BET}: área superficial BET, A_{micro}: área microporosa t-plot, A_{meso}: A_{BET}-A_{micro}, V_p: volumen de poro BJH, D_p prom: diámetro poro promedio, C: parámetro de método BET (relacionado con la energía de adsorción de la monocapa)

De la tabla 4, se puede decir que todos los soportes preparados con PEG tienen presencia de área micro y mesoporosa. Además, el área superficial BET y el área microporosa disminuyen al aumentar la temperatura de calcinación, lo cual puede indicar que probablemente esté ocurriendo un proceso de sinterización (Brinker & Scherer, 1990) o que haya ocurrido un colapso de mesoporos tal y como lo reportó Takahashi *et al* (Takahashi, Sato, Sodesawa, & Yabuki, 2001). Asimismo, dicho comportamiento concuerda con lo reportado por Mardkhe *et al* quien menciona que el área superficial de la Al₂O₃ disminuye al aumentar la temperatura de calcinación (Mardkhe

et al., 2014), aunque contradice lo reportado por Guemini *et al* quien afirma que el área BET no se ve influenciada por la temperatura de calcinación (Guemini & Rezgui, 2008); por tanto, se podría decir que el aumento en la temperatura de calcinación hace que ocurra un colapso en la estructura porosa del material y por ende que empiece a ocurrir un proceso de sinterización. Adicionalmente, se observa que el área superficial BET aumenta al aumentar la cantidad de PEG empleado en la síntesis del soporte, lo que concuerda con lo mencionado por Ishihara *et al* (Ishihara et al., 2014), a pesar de ello, se evidencia que el área microporosa disminuye al aumentar la cantidad de PEG; dicho comportamiento se puede relacionar con lo dicho por Takahashi *et al* quien afirma que al usar óxido de polietileno (PEO) se puede controlar la estructura del material (Takahashi et al., 2001); así que es evidente que el uso de PEG influye directamente en el área del material, tanto en el área BET, como en el área microporosa. Por último, la mayor área superficial BET obtenida fue para P46, sin embargo también para ese mismo soporte se obtuvo la mayor área microporosa, lo que significa que aproximadamente un 43% del área BET reportada corresponde a microporosa.

Ahora, en cuanto al diámetro de poro promedio y el volumen de poro, se observa que en la mayoría de los casos el diámetro de poro promedio aumenta levemente con la temperatura de calcinación, igual que lo encontrado por Mardkhe *et al* en sílice dopada por alúmina (SDA) (Mardkhe et al., 2014), pero no tiene una relación directa con el contenido de PEG en el soporte; asimismo el volumen de poro no tiene una clara tendencia con la temperatura de calcinación, ni con el contenido de PEG; dicho comportamiento es diferente a lo descrito por Takahashi *et al* (Takahashi et al., 2001) y mencionado anteriormente, además también es opuesto a lo observado por Mardkhe *et al*, quien ha encontrado que el volumen de poro disminuye con la temperatura de calcinación en Al_2O_3 (Mardkhe et al., 2014). Por último, se observa que el parámetro C es positivo

y mayor a 150 en todos los casos, lo que indicaría que está ocurriendo un llenado de microporos estrechos (Thommes et al., 2015), dicho comportamiento concuerda con la existencia de un alto porcentaje (> 35%) de área microporosa en esos materiales.

A continuación, en la tabla 5, se muestran los resultados obtenidos una vez realizado el análisis de fisisorción de N₂ a 77K a los soportes preparados con reforzamiento esquelético.

Tabla 5. Propiedades texturales de los soportes preparados con SRE

ASA	ABET total [m ² /g]	A _{meso} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	D _{p prom} [nm]	C
R566	523	523	1,29	9,17	89
R568	589	589	1,01	6,21	75
R586	431	431	0,71	5,92	82
R588	417	417	0,70	5,97	77
R166	591	591	1,69	11,72	100
R168	563	563	1,74	11,97	98
R186	500	500	1,47	11,12	87
R188	476	476	1,47	11,52	93
R266	482	482	2,06	16,14	99
R268	442	442	1,97	16,46	89
R286	377	377	1,59	15,39	84
R288	339	339	1,51	16,19	84
R16675	370	370	1,72	18,99	83
R26675	386	386	1,57	15,71	84

Nota: A_{BET}: área superficial BET, A_{meso}= A_{BET}, V_p: volumen de poro BJH, D_{p prom}: diámetro poro promedio, C: parámetro de método BET (relacionado con la energía de adsorción de la monocapa)

Teniendo en cuenta la información de la tabla 5, se puede decir inicialmente que ninguno de los soportes preparados con SRE tiene área microporosa. En las muestras con relación 95-5 (los 12 primeros soportes), se observa en la mayoría de los casos que el área superficial BET disminuye

al aumentar cualquiera de las temperaturas de calcinación, lo cual se puede explicar teniendo en cuenta lo reportado por Takahashi *et al* y Sahu *et al* quienes afirman que las calcinaciones generan un colapso en la estructura porosa del material (Takahashi et al., 2001), probablemente debido a la deshidroxilación y consiguiente remoción de partículas de agua (Ramakanta Sahu et al., 2016) y también causada por la sinterización de las partículas del material (Brinker & Scherer, 1990). Adicionalmente, se puede afirmar que no hay una relación clara entre el área superficial y la concentración de TEOS en la SRE. Ahora, en el caso de las muestras preparadas con relación 75-25, se evidencia una disminución en el área superficial con el aumento en la cantidad de Al_2O_3 empleada en la síntesis de las ASAs, lo que coincide con lo mencionado por La Parola *et al* quien afirma que el área superficial disminuye con el aumento del contenido de Al_2O_3 en el material (La Parola et al., 2003). Asimismo Li *et al* sostiene que el área superficial aumenta con la relación Si/Al, ya que la adición de Si modula la estructura porosa del material (Li et al., 2011) y por último Bandosz *et al* menciona que el área superficial disminuye con el aumento de Al, debido a que posiblemente el Al en la estructura genera un reacomodamiento del ambiente químico (Bandosz, Lin, & Ritter, 1998). También en la tabla 5 se puede evidenciar que no hay una relación clara entre el aumento en el contenido de Al_2O_3 en las ASAs y el volumen y diámetro de poro promedio y finalmente se puede afirmar que la mayor área superficial BET se obtuvo para la muestra R166.

Por otro lado, en cuanto a volumen y diámetro de poro, se observa un aumento en ambas propiedades al aumentar la concentración de TEOS en la SRE, por ejemplo, hay un aumento en el diámetro de poro promedio de aproximadamente un 50% al pasar de usar la SRE de 50 a 150, y un aumento de alrededor de 30% al pasar de usar SRE de 150 a 250, lo que indica que el mayor diámetro de poro promedio se obtuvo para aquellos soportes preparados con TEOS de 250 en la SRE. Además si se compara con lo obtenido en las distribuciones de tamaño de poro (Figura 10b),

se observa que la mayor y más ancha distribución de tamaño de poro se obtuvo para aquellos soportes preparados usando 250 de TEOS en la SRE, dicha afirmación concuerda con lo reportado por Ishihara, quien menciona que para los sistemas de sílice-alúmina se obtiene una mayor y más ancha distribución de tamaño de poro al aumentar la cantidad de TEOS en la SRE (Ishihara, 2012). Por otro lado, se puede ver que en la mayoría de los casos el volumen de poro disminuye al aumentar las temperaturas de calcinación, lo que sigue el comportamiento descrito por Mardkhe *et al* quien reporta que el volumen de poro disminuye con la temperatura de calcinación en Al_2O_3 (Mardkhe et al., 2014); sin embargo, no se observa una clara relación entre el diámetro de poro y la temperatura de calcinación. Finalmente, se observa que el parámetro C es positivo y menor o igual a 100, pero mayor a 50, lo que significa que el método BET es apropiado para describir la forma de la isoterma del material.

Para concluir el aspecto de las propiedades texturales de los soportes, se puede decir que todas las ASAs preparadas tienen presencia de área mesoporosa en mayor o menor porcentaje según el método de síntesis empleado; además, se observa que sin importar el método de preparación, la temperatura de calcinación afecta de igual forma al área superficial BET, es decir, hay una disminución de área BET con el aumento de la temperatura de calcinación. Por último se puede decir que el método que permite obtener ASAs con mayor área mesoporosa, además de no presentar contribución de área microporosa, mayor tamaño y volumen de poro, así como una distribución de tamaño de poro amplia, es el método sol-gel con reforzamiento esquelético.

4.1.1.2. Catalizadores NiMo soportados en ASAs. Teniendo en cuenta que se sintetizaron un total de 22 soportes y que por ende se obtuvieron 22 catalizadores, a continuación se encuentran

los resultados conseguidos una vez realizada la co-impregnación de NiMo en todos los soportes. En la figura 11a se pueden observar las isothermas obtenidas para los 8 catalizadores NiMo/ASAs cuyo soporte fue preparado usando PEG como plantilla.

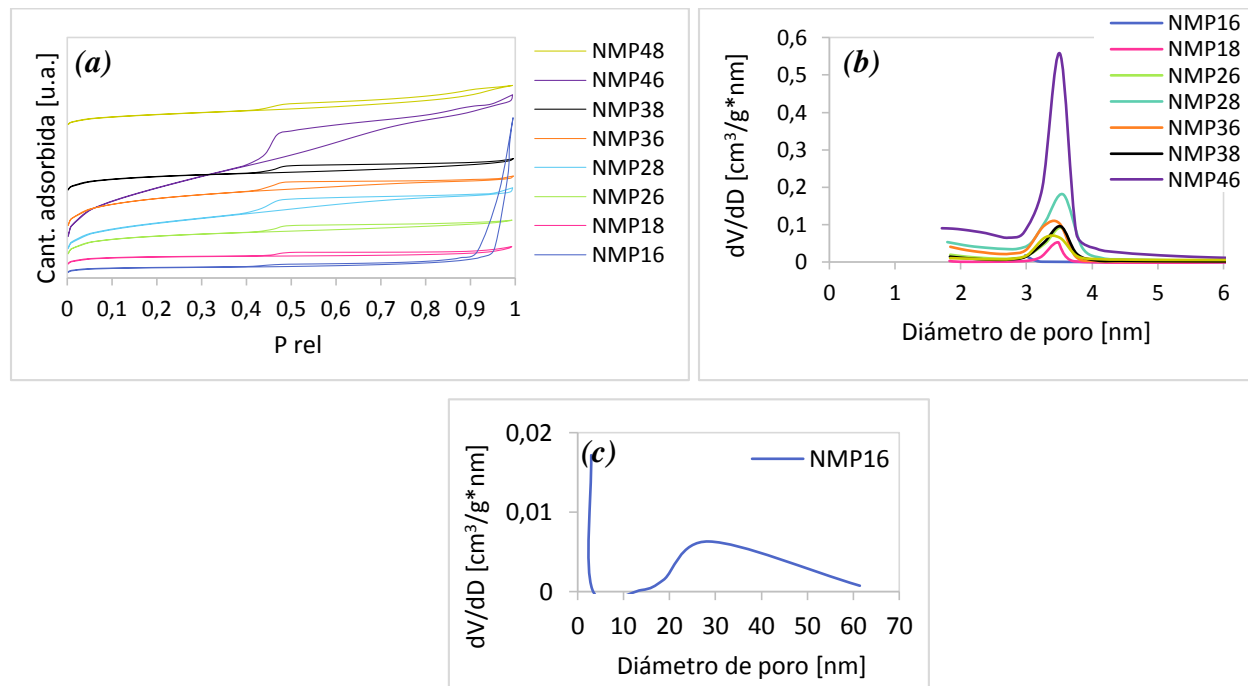


Figura 11. (a) Isothermas de los catalizadores NiMo/ASAs cuyos soportes fueron preparados usando PEG como plantilla. (b) Distribución de tamaño de poro de los catalizadores cuyos soportes fueron preparados usando PEG como plantilla. (c) Distribución de tamaño de poro de NMP16.

Las isothermas de la figura 11a se catalogan como isothermas tipo IVa características de materiales mesoporosos, en los cuales la condensación capilar está acompañada por un ciclo de histéresis (Thommes et al., 2015). La histéresis de casi todos los catalizadores es tipo H2a, la cual se relaciona con estructuras porosas complejas, en donde el bucle de histéresis se puede atribuir a la existencia de bloqueo de poros, además presenta una distribución de tamaño de poro angosta y centrada alrededor de 3,45nm (Figura 12b) (Leofanti et al., 1998), lo que representa una

disminución de aproximadamente un 5% si se compara con la del soporte (Figura 9b). Sin embargo el catalizador NMP16, presenta dos tipos de histéresis, tipo H2a y H3, la tipo H3 se relaciona con presencia de macroporos en el sistema (Thommes et al., 2015), además, en ésta muestra la adsorción se da a elevadas presiones relativas ($0,9 < P_{rel} < 0,95$) y el ciclo de histéresis no es muy ancho lo que representa una estructura macroporosa, con distribución de tamaño de poro monomodal y ancha centrada alrededor de 34,69nm (Figura 11c) (Badoga et al., 2015; C Leyva et al., 2008), también, la isoterma de dicho material presenta puntos de inflexión, lo que significaría la existencia de poros con forma de “cuello de botella”, es decir, hay un encapsulamiento de grandes mesoporos o macroporos en microporos o pequeños mesoporos (Groen, Peffer, & Pérez-Ramírez, 2003) (ver figura 11a); de lo anterior, se puede decir que el catalizador NMP16 tiene porosidad bimodal con presencia de mesoporos y macroporos.

En la figura 12, se encuentran las isotermas y las distribuciones de tamaño de poro obtenidas una vez co-impregnados los soportes preparados con reforzamiento esquelético.

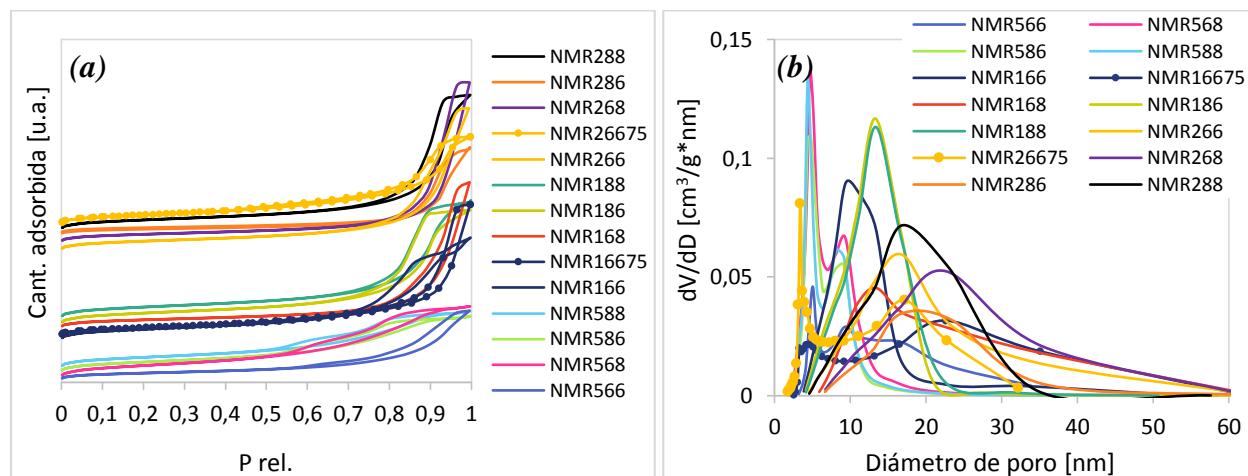


Figura 12. (a) Isotermas de los catalizadores NiMo/ASAs cuyos soportes fueron preparados por el método sol-gel con reforzamiento esquelético. (b) Distribución de tamaño de poro de los

catalizadores cuyos soportes fueron preparados por el método sol-gel con reforzamiento esquelético.

Las isothermas de la figura 12a se catalogan como isothermas tipo IVa características de materiales mesoporosos. Además, presentan dos tipos de histéresis, la tipo H2a que se encuentra en los catalizadores NMR566, NMR568, NMR586 y NMR588; mientras que el resto de catalizadores exhiben histéresis tipo H2b (Figura 12b) (Thommes et al., 2015). Cabe destacar que los catalizadores soportados en ASAs con reforzamiento esquelético tienen prácticamente las mismas isothermas de los soportes (Figura 10b), lo que sugiere que la co-impregnación de NiMo no afecta significativamente la porosidad de los catalizadores, lo que concordaría con lo dicho por Ishihara *et al*, respecto a que dicho método de preparación de ASAs, evita el colapso de los poros una vez realizada la deposición de la fase metálica (Ishihara et al., 2012). Por otro lado, en la figura 12b se observa que al depositar la fase NiMo en el soporte, el diámetro de poro promedio tiende a aumentar para los catalizadores con relación 95-5, mientras que en los catalizadores con relación 75-25 (NMR16675 y NMR26675) el diámetro de poro promedio disminuye si se compara con el soporte.

A continuación en la tabla 6, se muestran los resultados conseguidos una vez realizado el procedimiento de fisisorción de N₂ a 77K a los 8 catalizadores soportados en ASAs usando PEG como plantilla.

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en ASAs con PEG

Catalizador	A _{BET} total [m ² /g]	A _{meso} [m ² /g]	A _{micro} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	D _{p prom} [nm]	C
NMP16	76	29	47	0,49	34,69	1442

NMP18	164	41	123	0,04	6,01	984
NMP26	317	146	171	0,07	3,75	581
NMP28	387	273	114	0,20	3,52	234
NMP36	450	261	189	0,10	3,14	425
NMP38	218	123	94	0,07	3,77	471
NMP46	673	605	68	0,47	3,70	110
NMP48	143	114	28	0,12	5,28	162

Nota: A_{BET} : área superficial BET, A_{micro} : área microporosa t-plot, $A_{\text{meso}}: A_{\text{BET}} - A_{\text{micro}}$, V_p : volumen de poro BJH, $D_p \text{ prom.}$: diámetro poro promedio, C: parámetro de método BET (relacionado con la energía de adsorción de la monocapa)

En la tabla 6 se observa que todos los catalizadores tienen presencia de área mesoporosa y microporosa. Si se compara con la información de las propiedades texturales de los soportes dada en la tabla 4, se puede decir que el área BET, el área microporosa y el volumen de poro disminuyeron una vez realizada la co-impregnación del NiMo, sin embargo el diámetro de poro promedio aumento en todos los casos. Una explicación para la disminución del área BET y microporosa, es que hubo bloqueo de poros al realizar la co-impregnación, dicho comportamiento coincide con el reportado por Sardhar Basha *et al* quien expone que la disminución del área superficial después de la deposición de la fase metálica se debe a la cantidad de óxidos metálicos en los poros del soporte (Basha et al., 2009), además, es importante recordar lo mencionado anteriormente y dicho por Sahu *et al* respecto a que la disminución en el área superficial después de la deposición de NiMo es debida a la deshidroxilación y consiguiente remoción de partículas de agua, lo que genera un colapso en la estructura del material (Ramakanta Sahu et al., 2016) y finalmente Regali *et al* establece que las dos principales causas de la disminución del área después de realizada la deposición de la fase metálica es la modificación por la calcinación en la estructura

de los poros y/o porque hubo un bloqueo de poros por las partículas metálicas depositadas (Regali, Boutonnet, et al., 2013). Adicionalmente en la tabla 6, se observa que el catalizador NMP16 fue el que mayor área superficial perdió una vez realizada la co-impregnación de NiMo (86%); esto también se puede observar en la figura 12, ya que dicho catalizador presenta una isoterma especial y además la distribución de tamaño de poro está centrada hacia los macroporos, lo que justifica la elevada pérdida de área superficial y el gran aumento de diámetro de poro promedio (aproximadamente 850%). Por otro lado, en cuanto al parámetro C, se puede decir que en su gran mayoría presenta valores mayores a 150, lo que indica que está ocurriendo un llenado de microporos estrechos (Thommes et al., 2015), lo que concuerda con la presencia de área microporosa en los materiales, además, para el caso en que los valores de C son mayores a 450, se observa que el porcentaje de área microporosa en el catalizador es mayor al 50%.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos una vez realizado el análisis de fisisorción de N₂ a 77K a todos los catalizadores cuyo soporte fue preparado con reforzamiento esquelético.

Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en ASAs con SRE

Catalizador	ABET total [m²/g]	A_{meso} [m²/g]	A_{micro} [m²/g]	V_p [cm³/g]	D_p prom [nm]	C
NMR566	189	168	21	0,60	12,30	130
NMR568	351	351	0	0,65	6,73	92
NMR586	314	285	29	0,50	6,43	121
NMR588	307	288	20	0,51	6,53	107
NMR166	319	289	31	0,92	11,70	119
NMR168	229	194	34	1,32	20,91	123
NMR186	333	293	39	1,03	12,19	132
NMR188	318	295	23	1,05	12,77	105
NMR266	255	236	19	1,28	18,70	200

NMR268	227	193	34	1,44	22,95	121
NMR286	152	122	30	0,77	20,25	154
NMR288	278	248	30	1,22	16,81	99
NMR16675	248	248	0	1,19	18,66	107
NMR26675	277	277	0	0,79	10,70	98

Nota: A_{BET} : área superficial BET, A_{micro} : área microporosa t-plot, A_{meso} : $A_{BET}-A_{micro}$, V_p : volumen de poro BJH, D_p prom.: diámetro poro promedio, C: parámetro de método BET (relacionado con la energía de adsorción de la monocapa)

Teniendo en cuenta la información de la tabla 7, se puede decir inicialmente que contrario a lo que se reportó para los soportes, en éste caso se observa presencia de área microporosa aproximadamente entre $20\text{m}^2/\text{g}$ y $40\text{m}^2/\text{g}$, en casi todos los catalizadores cuya relación fue 95-5, mientras que no se observa dicha área en los catalizadores cuya relación fue 75-25. Además en todas las muestras el área superficial BET y el volumen de poro disminuyen después de realizar la co-impregnación del NiMo; sin embargo el diámetro de poro promedio aumenta en la mayoría de los casos. Una posible explicación para la disminución del área BET y para el ligero aumento del área microporosa, es que hubo bloqueo de poros al realizar la co-impregnación, dicho comportamiento coincide con el reportado por Sardhar Basha *et al* quien expone que la disminución del área superficial después de la deposición de la fase metálica se debe a la mayor o menor cantidad de la fase de óxidos metálicos en los poros del soporte (Basha et al., 2009), además Sahu *et al* menciona que el área superficial después de la deposición de NiMo desciende porque después de la calcinación se remueve agua lo que puede generar un colapso en la estructura del material (Ramakanta Sahu et al., 2016), finalmente Regali *et al* establece que las dos principales causas de la disminución del área después de realizada la deposición de la fase metálica es debido

probablemente a que hubo una modificación en la estructura de los poros por la calcinación y/o porque hubo un bloqueo de poros por las partículas metálicas depositadas (Regali, Boutonnet, et al., 2013). Cabe resaltar que el catalizador que más área perdió una vez realizada la deposición de la fase metálica, fue NMR566, quien perdió aproximadamente el 60% de área superficial. Por último, se observa en todos los casos que el parámetro C es positivo y menor o igual a 200, pero mayor a 50, lo que significa que el método BET es apropiado para describir la forma de la isoterma del material.

Como conclusión de las propiedades texturales se puede decir que es clara una disminución en el área superficial y volumen de poro una vez realizada la co-impregnación del NiMo, además se puede afirmar que hay un aumento de aproximadamente un 33% en el área mesoporosa al usar el método sol-gel con reforzamiento esquelético comparado con el método sol-gel usando PEG como plantilla; además el método de reforzamiento esquelético permite obtener mayor diámetro y volumen de poro y es el método en el que menos disminuye el área BET una vez realizada la co-impregnación.

4.1.2. Propiedades ácidas. Con el análisis de las propiedades ácidas tanto en el método sol-gel usando PEG como plantilla, como en el método sol-gel con reforzamiento esquelético, se busca realizar dos grandes correlaciones; la primera de ellas consiste en relacionar la acidez del catalizador con la temperatura de calcinación del soporte (600°C y 800°C) y la segunda consiste en encontrar una relación entre la acidez y la cantidad de PEG o SRE empleada en la síntesis del soporte. Es importante mencionar que las propiedades de los sitios ácidos dependen del ambiente

químico, de la morfología y de la composición del óxido y además se ven influenciadas por el precursor y el método de síntesis (Caillot, Chaumonnot, Digne, Poleunis, et al., 2014).

4.1.2.1. Método sol-gel usando PEG como plantilla. Usando el método sol-gel con PEG se prepararon 8 soportes y por lo tanto fueron obtenidos 8 catalizadores NiMo/ASAs. A continuación se muestran los resultados conseguidos una vez realizado el procedimiento de adsorción-desorción de piridina descrito en el numeral 3.2.2.

Tabla 8. Caracterización de acidez de NiMo/ASAs-PEG por espectroscopia FTIR de piridina adsorbida

Catalizador	Sitio ácido Brönsted (B) [$\mu\text{mol/g}$]			Sitio ácido Lewis (L) [$\mu\text{mol/g}$]			B_T/L_T	B_F/B_T	L_F/L_T
	T	M	F	T	M	F			
NMP16	21,7	7,8	0,0	27,5	6,1	0,0	0,79	0,00	0,00
NMP18	16,1	7,9	3,9	91,6	49,2	27,8	0,18	0,24	0,30
NMP26	8,5	1,6	0,0	120,2	63,8	0,0	0,07	0,00	0,00
NMP28	60,4	25,7	16,8	158,2	124,7	46,0	0,38	0,28	0,29
NMP36	6,7	5,1	4,8	221,9	176,5	27,4	0,03	0,72	0,12
NMP38	10,4	4,5	2,1	109,9	77,6	19,8	0,09	0,20	0,18
NMP46	11,5	1,3	0,3	332,1	51,1	16,2	0,03	0,03	0,05
NMP48	12,6	10,8	1,0	73,0	54,7	8,9	0,17	0,08	0,12

Nota: T: sitios ácidos después de desorción a 150°C, M: sitios ácidos después de desorción a 300°C, F: sitios ácidos después de desorción a 500°C, B_T/L_T : relación sitios ácidos de Brönsted total sobre Lewis total, B_F/B_T : relación sitios ácidos de Brönsted fuerte sobre Brönsted total, L_F/L_T : relación sitios ácidos de Lewis fuerte sobre Lewis total

En la tabla anterior se observa que todos los catalizadores poseen tanto acidez Brönsted (B) como acidez Lewis (L), aunque la Lewis es la más predominante. Se observa también que los sitios ácidos en varios de los catalizadores son de naturaleza débil ya que al aumentar la temperatura de desorción de la piridina, ésta es desorbida de manera significativa (acidez fuerte $0\mu\text{mol/g}$). Cabe resaltar que la acidez de Brönsted de los catalizadores sintetizados es en general muy baja, sólo el catalizador NMP28 preparado con 200 de PEG y calcinado a 800°C tuvo la mayor acidez Brönsted total de $60\mu\text{mol/g}$; sin embargo los valores de acidez Brönsted total hallados, se encuentran en el rango entre $0\mu\text{mol/g}$ y $80\mu\text{mol/g}$ reportado anteriormente para catalizadores soportados en ASAs (Mardkhe et al., 2014) (Regali, París, et al., 2013); mientras que aquellos soportados en zeolitas, tienen una acidez Brönsted total entre $170\mu\text{mol/g}$ y $340\mu\text{mol/g}$ (Agudelo et al., 2014; Francis et al., 2011; Ishihara, 2012) y es importante mencionar que la acidez de Brönsted es un factor fundamental en el proceso de HCK, pues ha sido relacionada directamente con la actividad de HCK (Benazzi et al., 2003; H Shimada et al., 1998).

Ahora, en cuanto a los catalizadores soportados en ASAs calcinadas a 600°C se observa que al aumentar la cantidad de PEG, aumenta la acidez Lewis total de las muestras, lo que concuerda con lo reportado por Ishihara *et al*, quien sostiene que al aumentar la cantidad de PEG, aumenta la cantidad de sitios ácidos del material (Ishihara et al., 2014); sin embargo, la acidez Brönsted total y por ende la relación B_T/L_T tienden a disminuir. En los catalizadores soportados en ASAs calcinadas a 800°C no se observó una clara tendencia entre la acidez Brönsted o Lewis y la cantidad de PEG empleada.

Por otro lado, si se analiza cada pareja de cantidad de PEG empleada (NMP16 y NMP18, NMP26 y NMP28, etc.), se evidencia que en la mayoría de los casos la acidez de Brönsted y por ende la relación B_T/L_T aumentan con la temperatura de calcinación, dicho comportamiento

concuera con lo descrito por Hensen *et al*, quien afirma que las ASAs calcinadas a 800°C son más ácidas que las calcinadas a 500°C y relaciona dicho comportamiento con la redistribución de las especies de Al superficial debido a la etapa de calcinación, ya que aumenta la difusión de Al en la red de sílice (Hensen et al., 2010); no obstante la acidez de Lewis no muestra una clara tendencia, pues aumenta para las parejas de catalizadores NMP1 y NMP2, lo que se relacionaría con lo dicho anteriormente y postulado por Hensen *et al* (Hensen et al., 2010); mientras que los pares de catalizadores NMP3 y NMP4 presentan un comportamiento contrario, pero similar al reportado por Mardkhe *et al*, quien afirma que la concentración total de sitios ácidos disminuye al aumentar la temperatura de calcinación (Mardkhe et al., 2014).

Con base en lo anterior, se puede decir; en que no se encuentra una relación clara entre la acidez y la temperatura de calcinación. Es importante destacar que Guemini *et al* sostiene que la acidez aumenta con la temperatura de calcinación hasta lograr un máximo y luego disminuye (Guemini & Rezgui, 2008); por lo que es probable que dicho comportamiento también sea válido para describir la relación entre la acidez y el contenido de PEG en el soporte, puesto que se podría suponer que hay una cantidad específica de PEG hasta la cual aumenta la acidez, y a partir de ese valor la acidez empieza a disminuir con el aumento progresivo de PEG en el material. Por último, se puede decir que el catalizador NMP28 presenta la mayor acidez de Brönsted total y el NMP46 presenta la mayor acidez Lewis total.

4.1.2.2. Método sol-gel con reforzamiento esquelético. Con el método sol-gel con reforzamiento esquelético se prepararon un total de 14 soportes, lo que equivale a 14 catalizadores; inicialmente se prepararon 12 de ellos empleando la misma relación del método anterior, es decir, 95% de SiO₂ y 5% de Al₂O₃; sin embargo, con el fin de poder realizar un estudio más detallado de

las propiedades físicas y químicas y de la actividad catalítica, se procedió a preparar 2 soportes adicionales, pero empleando la relación 75% de SiO₂ y 25% de Al₂O₃. A continuación en la tabla 9, se encuentran los resultados obtenidos una vez realizado el análisis de adsorción-desorción de piridina.

Tabla 9. Caracterización de acidez de NiMo/ASAs-SRE por espectroscopia FTIR de piridina adsorbida

Catalizador	Sitio ácido Brönsted (B) [$\mu\text{mol/g}$]			Sitio ácido Lewis (L) [$\mu\text{mol/g}$]			B _T /L _T	B _F /B _T	L _F /L _T
	T	M	F	T	M	F			
NMR566	34,2	14,7	11,3	188,5	2,1	23,6	0,18	0,33	0,13
NMR568	52,3	9,6	0,2	224,8	1,9	1,4	0,23	0,00	0,01
NMR586	52,9	13,6	4,3	198,1	2,4	32,6	0,27	0,08	0,16
NMR588	35,4	8,2	4,8	180,5	67,2	23,7	0,20	0,14	0,13
NMR166	22,6	3,3	0,6	210,5	85,5	12,2	0,11	0,03	0,06
NMR168	81,0	17,9	9,3	188,4	68,3	17,2	0,43	0,12	0,09
NMR186	39,6	11,9	3,0	228,2	121,3	31,7	0,17	0,08	0,14
NMR188	42,3	9,4	3,4	225,5	109,2	40,7	0,19	0,08	0,18
NMR266	21,3	23,2	0,9	155,5	91,2	31,2	0,14	0,04	0,20
NMR268	50,6	11,0	4,7	172,6	78,8	22,0	0,29	0,09	0,13
NMR286	52,6	12,2	1,1	232,9	38,0	10,2	0,23	0,02	0,04
NMR288	51,0	23,1	0,8	194,6	110,3	33,2	0,26	0,02	0,17
NMR16675	67,7	14,4	5,3	179,6	88,3	20,9	0,38	0,08	0,12
NMR26675	58,2	9,5	5,6	172,0	81,2	21,7	0,34	0,10	0,13

Nota: T: sitios ácidos después de desorción a 150°C, M: sitios ácidos después de desorción a 300°C, F: sitios ácidos después de desorción a 500°C, B_T/L_T: relación sitios ácidos de Brönsted total sobre Lewis total, B_F/B_T: relación sitios ácidos de Brönsted fuerte sobre Brönsted total, L_F/L_T: relación sitios ácidos de Lewis fuerte sobre Lewis total

De acuerdo a la información reportada en la tabla 9, se sostiene que todos los catalizadores poseen tanto acidez Brönsted (B) como acidez Lewis (L), siendo la Lewis más predominante; del mismo modo, se observa que todos los catalizadores presentan acidez fuerte tanto Brönsted como Lewis, lo que según Rana *et al* podría sugerir que todos son de naturaleza ácida (Rana et al., 2006).

Respecto a los catalizadores soportados en ASAs calcinadas a temperaturas iguales, hay dos opciones, la primera de ellas es que las dos temperaturas de calcinación hayan sido 600°C (tanto la del SiO₂ como la de la Al₂O₃ impregnada en el SiO₂), en éste caso, es claro que la acidez Brönsted total y la relación B_F/B_T disminuyen al aumentar la cantidad de TEOS en la SRE, esto último se traduciría en que la acidez Brönsted fuerte disminuye a medida que aumenta el TEOS; mientras que, en cuanto a la acidez Lewis total no se observa una clara tendencia con la cantidad de TEOS en la SRE. Es importante destacar que para ésta combinación de temperaturas de calcinación, fue donde mejor se conservó tanto la acidez fuerte Brönsted como la Lewis y los catalizadores fueron NMR566 y NMR266 respectivamente. Ahora, en cuanto a la segunda opción de temperaturas de calcinación iguales, es decir, cuando ambas temperaturas son 800°C, se evidencia un comportamiento contrario al anterior, ya que en éste caso la acidez Brönsted total aumenta al aumentar el TEOS en la SRE; sin embargo la relación B_F/B_T disminuye con el aumento en la cantidad de TEOS, es decir, tiende a haber una disminución en la preservación de la acidez Brönsted fuerte a medida que aumenta el TEOS; asimismo, se puede ver que no hay una relación directa entre la acidez Lewis total y la concentración de TEOS en la SRE.

Con base en lo anterior, se puede decir que cuando las temperaturas de calcinación son iguales (600°C-600°C u 800°C-800°C), tanto la acidez Brönsted como Lewis se ven favorecidas al usar la combinación de mayores temperaturas, es decir, ambos tipos de acidez son mayores cuando el soporte fue calcinado a 800°C-800°C; lo anterior está de acuerdo con lo reportado por Hensen *et*

al, quien menciona que a mayor temperatura de calcinación se obtiene mayor acidez (Hensen et al., 2010).

Ahora, para el caso en que las temperaturas de calcinación son diferentes, existen dos opciones de combinación, la primera de ellas es cuando la temperatura de calcinación de SiO_2 es 600°C y la de la Al_2O_3 impregnada en SiO_2 es 800°C (600°C - 800°C), en éste caso se observa que la acidez de Lewis total disminuye con el aumento de TEOS en la SRE, mientras que la acidez Lewis fuerte y la relación L_F/L_T aumentan con la cantidad de TEOS, esto último quiere decir, que tiende a conservarse más la acidez de Lewis fuerte a medida que aumenta el TEOS empleado; sin embargo no se ve una tendencia entre la acidez Brönsted total y el TEOS en la SRE. Por otro lado, la segunda opción de combinación, es cuando la temperatura de calcinación del SiO_2 es 800°C y la de la Al_2O_3 impregnada en SiO_2 es 600°C (800°C - 600°C), se observa una tendencia contraria a la descrita anteriormente, ya que la acidez Lewis total aumenta al aumentar la cantidad de TEOS en SRE; no obstante, la acidez Brönsted y Lewis fuerte y las relaciones B_F/B_T y L_F/L_T disminuyen en todos los casos, lo que significaría que dichos tipos de acidez y dichas relaciones, no se ven favorecidas con el aumento del TEOS en la solución del reforzamiento; adicionalmente, no se encuentra una clara relación de la acidez de Brönsted total con la cantidad de TEOS empleada en la SRE.

De acuerdo con lo anterior, se podría concluir que la acidez Brönsted y Lewis total disminuyen con el aumento del TEOS en la SRE cuando la primera temperatura de calcinación (la del SiO_2) es 600°C ; mientras que, por el contrario, cuando la primera temperatura de calcinación es 800°C , tanto la acidez de Brönsted total como la Lewis total aumentan junto con la cantidad de TEOS en la SRE.

También, se analizó el comportamiento de la acidez para cada uno de los grupos de solución de reforzamiento (NMR5, NMR1 y NMR2), de lo cual se puede decir que en la mayoría de los casos

tiende a haber un aumento tanto de la acidez Brönsted como de la acidez Lewis total y por ende de la relación B_T/L_T cuando se usa la mayor combinación de temperaturas de calcinación (800°C-800°C), lo que está de acuerdo con lo reportado por Hensen *et al.*, quien propone que la temperatura de calcinación y la acidez son directamente proporcionales, pues la temperatura de calcinación genera difusión de átomos de aluminio en la superficie de la sílice lo que provoca un aumento en la acidez del material (Hensen et al., 2010). Por último, es importante resaltar que la mayor acidez Brönsted total se obtuvo para el catalizador NMR168, mientras que la mayor acidez Lewis total se obtuvo para NMR286.

Como se mencionó inicialmente, se prepararon adicionalmente 2 soportes pero empleando una relación de 75% SiO_2 y 25% Al_2O_3 (NMR16675 y NMR26675), lo anterior con el fin de estudiar un poco la influencia de la relación $SiO_2-Al_2O_3$ en las propiedades fisicoquímicas. Respecto a los dos materiales preparados con ésta relación (75% SiO_2 y 25% Al_2O_3) y con base en la información presentada en la tabla 9, se puede decir que si se comparan entre ellos (NMR16675 y NMR26675), se ve una clara disminución en la acidez Brönsted y la acidez Lewis total y por ende en la relación B_T/L_T con el aumento del TEOS en la SRE; no obstante hay un aumento en la acidez Brönsted y Lewis fuerte, al igual que en las relaciones B_F/B_T y L_F/L_T , al aumentar la cantidad de TEOS en SRE; es decir, la acidez total disminuye, mientras que la acidez fuerte aumenta, con el aumento del TEOS en la SRE. Ahora, si se comparan con los materiales que tienen las mismas condiciones de preparación en cuanto a cantidad de TEOS y temperaturas de calcinación, pero con variación en el porcentaje de SiO_2 y Al_2O_3 empleado (NMR166 y NMR266) en las ASAs, se evidencia que hubo un aumento de la acidez fuerte y acidez total Brönsted y Lewis, y por ende de las relaciones B_T/L_T , B_F/B_T , L_F/L_T con el hecho de aumentar el contenido de Al_2O_3 en la síntesis de las ASAs; lo que concuerda con lo descrito por La Parola *et al.*, quien sostiene que la acidez superficial de los

óxidos mixtos depende de la relación atómica Al/Si (La Parola et al., 2003). Asimismo Scherzer *et al* llega a la conclusión de que la acidez del gel varía con el contenido de Al (Scherzer & Gruia, 1996); además se podría decir que lo evidenciado en los catalizadores NMR166, NMR16675, NMR266 y NMR26675 se explicaría con lo dicho por Hensen *et al* quien menciona que a mayor contenido de Al en el soporte, hay más posibilidad de que haya mayor difusión de Al en la red de SiO₂ y por tanto que aumente la acidez del mismo (Hensen et al., 2010).

Como conclusión de las propiedades ácidas de los catalizadores sintetizados, se puede afirmar que todos los catalizadores analizados (tanto de aquellos soportados en ASAs preparadas con el método sol-gel usando PEG como plantilla, como por el método sol-gel con reforzamiento esquelético) presentan acidez Brönsted total y acidez Lewis total, siendo la acidez Lewis la más predominante en todos los materiales. Además, se observa que en el método en que se usa PEG, no hay una tendencia tan clara entre la temperatura de calcinación y la acidez de los catalizadores; no obstante, en el método con reforzamiento esquelético se evidencia que la acidez Brönsted y Lewis total tienden a aumentar en la mayoría de los casos, con el aumento de una de las dos temperaturas de calcinación, obteniéndose los mayores valores de acidez, para aquellos materiales soportados en ASAs calcinadas usando las mayores temperaturas (800°C-800°C). Asimismo, está claro que la cantidad tanto de PEG como de TEOS en la SRE influyen en la acidez obtenida en los catalizadores. Por último, cabe recordar que la mayor acidez Brönsted total fue obtenida en el catalizador NMR168 y la mayor acidez Lewis total en NMP46; sin embargo el método con reforzamiento esquelético permite obtener en promedio catalizadores más ácidos, probablemente porque la impregnación del Al en la sílice genera una redistribución de las especies de Al en la superficie de la sílice (Hensen et al., 2010).

Se observó también que en la mayor parte de las ASAs obtenidas por el método de reforzamiento esquelético, la acidez Brönsted total medida a una temperatura de desorción de piridina de 150°C fue mayor que en las que se sintetizaron usando PEG como plantilla. Igualmente se puede concluir que la acidez Brönsted es por lo general de naturaleza débil, ya que al aumentar la temperatura de desorción a 300°C, buena parte de la piridina es removida y finalmente teniendo en cuenta que la temperatura de reacción de hidrocrqueo está alrededor de 370°C y 420°C, se espera que sólo una pequeña fracción de los sitios ácidos de Brönsted sean activos durante la reacción.

4.1.3. Caracterización superficial: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. La catálisis heterogénea ocurre en los sitios activos localizados en la superficie del catalizador (Venezia, 2003) y la caracterización de catalizadores por XPS permite elucidar la naturaleza de las especies activas soportadas (Cimino, Gazzoli, & Valigi, 1999). Con base en esto, se decide realizar un estudio por XPS a la superficie de los catalizadores NiMo/ASA, con el fin de encontrar una relación entre la superficie del catalizador y la temperatura de calcinación y/o el método de preparación del soporte.

4.1.3.1. Método sol-gel usando PEG como plantilla. Usando éste método se prepararon 8 soportes empleando la relación 95% de SiO₂ y 5% de Al₂O₃.

Una vez realizado el análisis XPS a todos los catalizadores, se nota que todos presentan señales para C 1s, O 1s, Si 2p, Al 2p, Ni 2p y Mo 3d; sin embargo, los elementos que mayor interés tienen para el presente estudio son el Ni 2p y el Mo 3d ya que conforman la fase activa de los catalizadores. A continuación en la tabla 10 se muestran las energías de ligadura (El), la anchura

a media altura del pico (cuyas siglas en inglés son *FWHM*) y el porcentaje en peso de las dos especies activas soportadas (Ni y Mo).

Tabla 10. Energía de ligadura [eV], *FWHM* y porcentaje en peso [%p/p] del Ni y Mo soportados en ASAs preparadas con PEG como plantilla

Catalizador	Ni 2p _{3/2}			Mo 3d _{5/2}			Ni/ Si+Al	Mo/ Si+Al
	El [eV]	<i>FWHM</i>	%p/p	El [eV]	<i>FWHM</i>	%p/p		
NMP16	856,95	3,678	2,1%	231,90	5,544	10,2%	0,051	0,25
NMP18	856,90	4,165	3,2%	232,55	5,391	13,6%	0,096	0,41
NMP26	856,85	3,380	3,5%	232,50	5,163	15,0%	0,092	0,39
NMP28	857,35	3,303	1,5%	232,00	2,064	9,5%	0,037	0,24
NMP36	857,65	2,490	1,3%	232,75	1,473	19,2%	0,036	0,54
NMP38	856,70	3,808	3,4%	232,00	5,183	20,3%	0,097	0,58
NMP46	857,00	3,742	3,6%	232,25	5,481	10,7%	0,092	0,27
NMP48	856,50	3,286	2,3%	232,45	2,540	11,5%	0,056	0,28

En la tabla 10 se observa que la energía de ligadura del Ni 2p_{3/2} disminuye en la mayoría de los casos, con el aumento en la temperatura de calcinación, dicho descenso podría relacionarse con lo encontrado por Cui *et al.*, quien atribuye la reducción en la energía de ligadura de una muestra a otra, con la disminución entre la interacción de las especies metálicas y el soporte (Cui et al., 2012); sin embargo no hay una tendencia clara entre las energías de ligadura del Mo 3d_{5/2} y el aumento en la temperatura de calcinación. Asimismo, tampoco se ve una relación entre las energías de ligadura y el aumento de PEG empleado en la preparación del soporte, lo que evidenciaría que la cantidad de PEG no influye directamente en la interacción de las especies metálicas con el soporte.

Por otro lado, si se observan los %p/p tanto de Ni como de Mo, es notorio que en la mayoría de materiales, los porcentajes superficiales de los metales no corresponden con los porcentajes del

bulk, sin embargo el catalizador NMP26 presenta los valores superficiales que más se asemejan a los del *bulk* (3,5%p/p Ni y 15,0%p/p Mo). Ahora, si se tienen en cuenta las relaciones atómicas superficiales Ni/(Si+Al) y Mo/(Si+Al), es evidente que la mayor relación atómica superficial Ni/(Si+Al) y Mo/(Si+Al) fue obtenida para el catalizador NMP38, lo que significaría según Cui *et al* que dicho catalizador tiene la mejor distribución superficial tanto de especies de Ni, como de especies de Mo (Cui *et al.*, 2012); además, también se podría decir que dicho catalizador tiene partículas de Ni y Mo en tamaños inferiores a los 4nm según lo reportado Beketov *et al*, quien sostiene que cuando el tamaño de partícula metálica es menor a 4nm, se obtiene una alta dispersión metálica; igualmente el alto grado de dispersión de los metales en la superficie ha sido relacionado por Okamoto *et al* con la baja concentración superficial de dichos metales (Okamoto, Arima, *et al.*, 1998). Por último, cabe resaltar que no se observa tendencia alguna entre el *FWHM* y la temperatura de calcinación o la cantidad de PEG empleada.

A continuación, en la figuras 13 y 14 se encuentran los espectros de alta resolución correspondientes al Ni 2p y Mo 3d respectivamente.

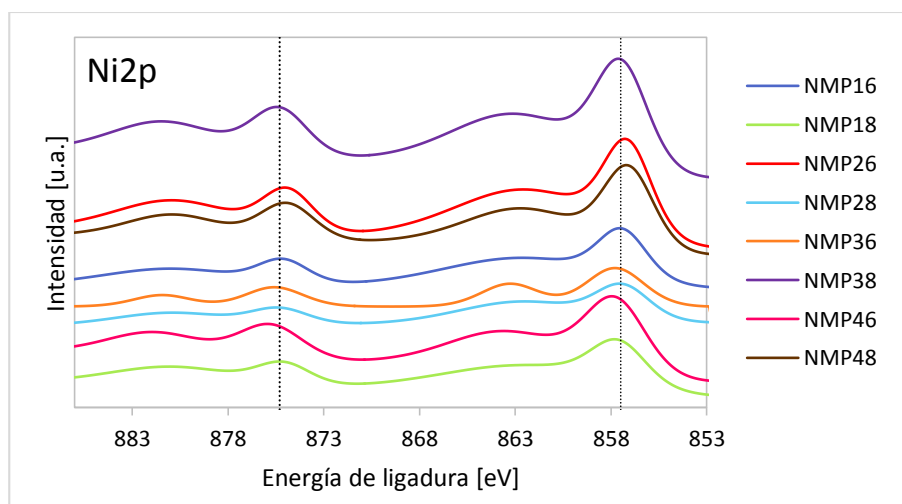


Figura 13. Espectros de alta resolución del Ni 2p de los catalizadores soportados en ASAs-PEG

De la figura anterior, se puede decir que todos los espectros del Ni 2p son muy similares y se observa un doblete con sus respectivos picos satélites, donde el primer pico corresponde al Ni 2p_{3/2} y se ubica entre 857,07eV y 857,79eV, mientras que el segundo pico correspondiente al Ni 2p_{1/2} se encuentra entre 874,88eV y 875,74eV; adicionalmente en promedio, la separación del doblete del Ni 2p se encuentra alrededor de 17,79eV. Con el fin de realizar el análisis del espectro, se tiene en cuenta el pico más representativo, en éste caso, el pico del Ni 2p_{3/2}, cuyo valor de energía de ligadura promedio es 857,45eV, lo que indica la formación de Ni²⁺ en especies NiO (Grim, Matienzo, & Swartz, 1972). Además, la formación de dichas especies también se puede corroborar teniendo en cuenta la separación del doblete del Ni 2p mencionada anteriormente (Chung Ping Li, Proctor, & Hercules, 1984). A continuación en la figura 14 se encuentra el espectro del Mo 3d.

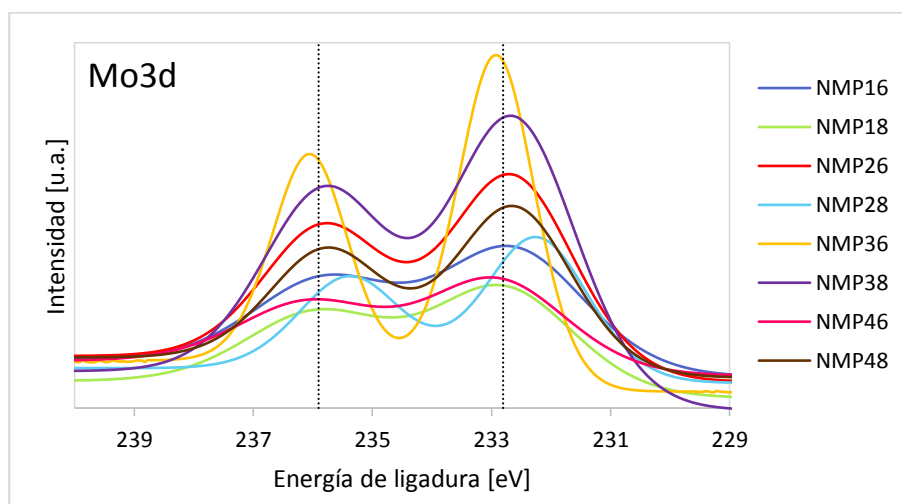


Figura 14. Espectros de alta resolución del Mo 3d de los catalizadores soportados en ASAs-PEG

En la figura 14 se observa que todos los catalizadores tienen espectros de Mo 3d muy similares, además se evidencia el doblete característico de dicho elemento, en donde el primer pico, el del Mo 3d_{5/2} se ubica aproximadamente entre 232,23eV y 232,91eV, seguido del pico del Mo 3d_{3/2}

que se encuentra alrededor de 235,36eV y 236,06eV; adicionalmente la separación promedio de dichos picos es de 3,15eV. De igual forma, teniendo en cuenta el valor promedio de 232,67eV para el Mo 3d_{5/2}, se puede indicar que está ocurriendo la formación de Mo⁶⁺ en especies MoO₃ (Hong et al., 2006; Okamoto, Arima, et al., 1998; Okamoto, Umeno, et al., 1998); además la formación de dicha especie se puede reafirmar, teniendo en cuenta la separación del doblete del Mo 3d dicha anteriormente (Barr, Fries, Cariati, Bart, & Giordano, 1983).

4.1.3.2. Método sol-gel con reforzamiento esquelético. Usando éste método se prepararon 12 soportes empleando la relación 95% de SiO₂ y 5% de Al₂O₃ y 2 soportes empleando la relación 75% de SiO₂ y 25% de Al₂O₃. Nuevamente, todos los espectros XPS muestran señales correspondientes a C 1s, O 1s, Si 2p, Al 2p, Ni 2p y Mo 3d, siendo el Ni 2p y el Mo 3d los elementos que mayor interés tienen para el presente estudio. A continuación en la tabla 12 se muestran las energías de ligadura (El), la anchura a media altura del pico (cuyas siglas en inglés son *FWHM*) y el porcentaje en peso de las dos especies activas soportadas (Ni y Mo).

Tabla 11. Energía de ligadura [eV], *FWHM* y porcentaje en peso (%p/p) del Ni y Mo soportados en ASAs-SRE

Catalizador	Ni 2p _{3/2}			Mo 3d _{5/2}			Ni/ Si+Al	Mo/ Si+Al
	El [eV]	<i>FWHM</i>	%p/p	El [eV]	<i>FWHM</i>	%p/p		
NMR566	857,20	2,533	1,2%	232,50	2,535	9,1%	0,028	0,21
NMR568	856,25	3,408	1,6%	231,70	5,270	6,7%	0,035	0,15
NMR586	862,70	3,986	3,0%	238,35	5,204	15,0%	0,078	0,39
NMR588	856,55	3,838	2,1%	232,05	5,675	11,1%	0,050	0,27
NMR166	856,60	3,622	1,4%	232,05	5,446	6,9%	0,032	0,16
NMR168	858,50	2,328	0,7%	233,05	5,696	6,1%	0,016	0,14
NMR186	857,45	3,363	2,1%	232,80	5,140	8,7%	0,051	0,21

NMR188	857,80	3,729	1,4%	232,85	2,788	6,3%	0,033	0,15
NMR266	857,45	2,925	1,3%	232,85	2,669	5,8%	0,028	0,13
NMR268	854,15	3,444	1,0%	229,65	2,707	5,4%	0,023	0,12
NMR286	856,20	3,439	1,3%	232,00	5,290	8,7%	0,030	0,20
NMR288	857,15	3,109	1,6%	232,45	5,139	7,7%	0,037	0,18
NMR16675	856,80	3,676	2,1%	232,35	5,273	9,4%	0,050	0,22
NMR26675	856,65	3,573	2,8%	232,55	2,475	10,3%	0,069	0,25

En la tabla 11 se observa que las energías de ligadura del Ni 2p_{3/2} y del Mo 3d_{5/2} no muestran una tendencia clara ni con la temperatura de calcinación, ni con la concentración de TEOS en la SRE; tampoco es evidente la existencia de una relación entre la energía de ligadura y el aumento de Al₂O₃ en la preparación de las ASAs; lo que mostraría que el cambio en la temperatura de calcinación, la concentración de TEOS en la SRE y la cantidad de Al₂O₃ empleada en la síntesis de las ASAs no influyen en la interacción entre la fase metálica y el soporte. No obstante las muestras NMR16675 y NMR26675, preparadas con 75% SiO₂ y 25% Al₂O₃, siguen la misma tendencia de aquellas con relación 95-5 (NMR166 y NMR266), ya que cuando aumenta el TEOS, las energías de ligadura del Ni 2p_{3/2} disminuyen, mientras que las del Mo 3d_{5/2} aumentan; dicha tendencia podría sugerir un aumento de interacción entre las especies metálicas del Mo 3d y el soporte, y a su vez una disminución entre la interacción de las especies metálicas del Ni 2p y el soporte, lo anterior, dado que Cui *et al* atribuye la reducción en la energía de enlace de una muestra a otra, con la disminución entre la interacción entre las especies metálicas y el soporte (Cui et al., 2012).

Por otro lado, teniendo en cuenta los %p/p tanto de Ni como de Mo, es notorio que en la mayoría de materiales, los porcentajes superficiales de los metales no corresponden con los porcentajes del *bulk*, sin embargo el catalizador NMR586 presenta los valores superficiales que más se asemejan

a los del *bulk* (3,0%p/p Ni y 15,0%p/p Mo). Ahora, en cuanto a las relaciones atómicas superficiales Ni/(Si+Al) y Mo/(Si+Al), se puede decir que tienden a aumentar con el aumento de la temperatura de calcinación del soporte, además, dichas relaciones aumentan con el aumento del Al₂O₃ usando en la preparación de las ASAs, lo cual significaría que el aumento de alúmina en el soporte permite lograr una mejor distribución superficial tanto de especies de Ni como de Mo según lo reportado por Cui *et al* (Cui et al., 2012). Asimismo, es evidente que la mayor relación atómica superficial Ni/(Si+Al) y Mo/(Si+Al) fue obtenida para el catalizador NMR586, lo que según Cui *et al* sugiere que ese material tiene la mejor distribución superficial de especies de Ni de Mo (Cui et al., 2012); de igual forma se podría decir que el catalizador NMR568 tiene partículas de Ni y Mo en tamaños inferiores a los 4nm según lo reportado por Beketov *et al*, quien sostiene que cuando el tamaño de partícula metálica es menor a 4nm, se obtiene una alta dispersión metálica. Por otro lado, se observa que en la mayoría de los casos el *FWHM* tiende a aumentar con la temperatura de calcinación; además con el aumento en la cantidad de Al₂O₃ el *FWHM* aumenta para el Ni 2p, mientras que disminuye para el Mo 3d; igualmente el *FWHM* de los catalizadores tanto de relación 95-5, como de relación 75-25 tiende a disminuir con el aumento de TEOS en la solución de reforzamiento.

A continuación, en la figuras 15 y 16 se encuentran los espectros de alta resolución correspondientes al Ni 2p y Mo 3d respectivamente.

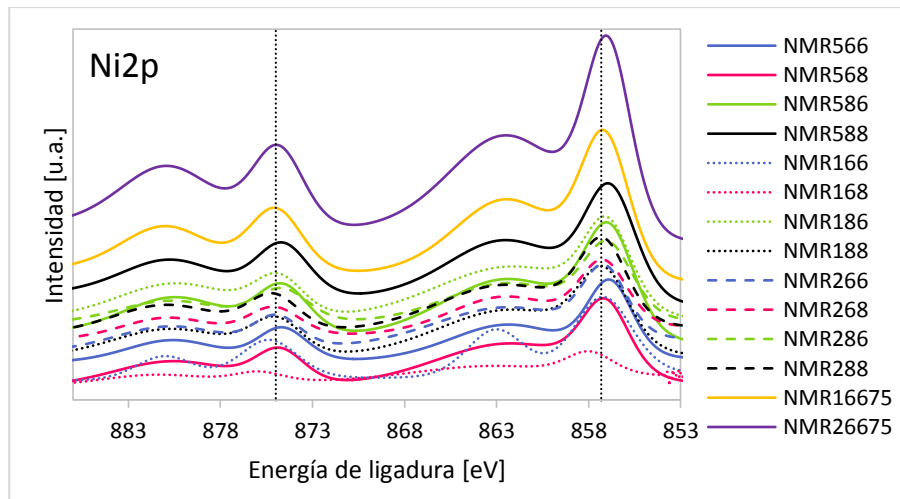


Figura 15. Espectros de alta resolución del Ni 2p de los catalizadores soportados en ASAs-SRE

De la figura anterior, se puede decir que todos los espectros del Ni 2p son muy similares y que se observa un doblete con sus respectivos picos satélites, donde el primer pico corresponde al Ni 2p_{3/2} y se ubica entre 856,82eV y 857,96eV, mientras que el segundo pico correspondiente al Ni 2p_{1/2} se encuentra entre 874,61eV y 875,91eV; adicionalmente en promedio, la separación del doblete del Ni 2p se encuentra alrededor de 17,86eV. Con el fin de realizar el análisis del espectro, se tiene en cuenta el pico más representativo, en éste caso, el pico del Ni 2p_{3/2}, cuyo valor de energía de enlace promedio es 857,17eV, lo que indica la formación de Ni²⁺ en especies NiO (Grim et al., 1972); además, la formación de dichas especies también se puede corroborar teniendo en cuenta la separación del doblete del Ni 2p mencionada anteriormente (Chung Ping Li et al., 1984). A continuación en la figura 16 se encuentra el espectro del Mo 3d.

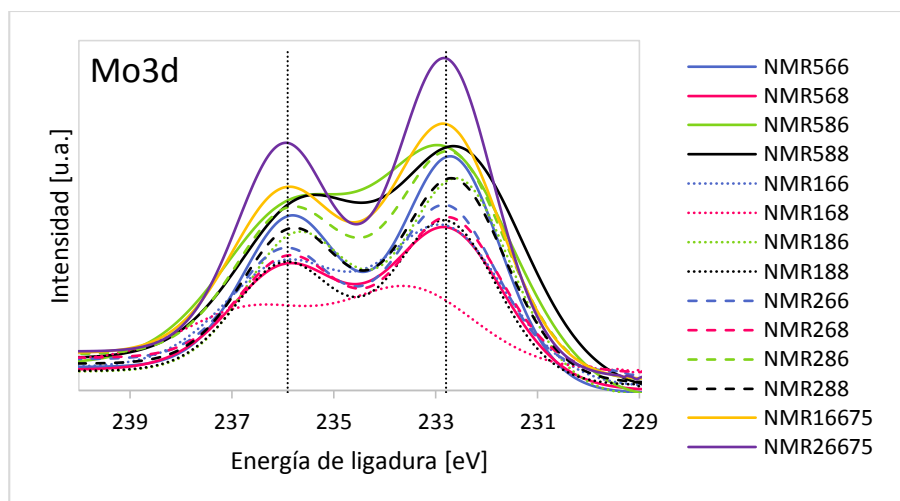


Figura 16. Espectros de alta resolución del Mo 3d de los catalizadores soportados en ASAs-Reforzamiento esquelético

En la figura 16 se observa que todos los catalizadores tienen espectros de Mo 3d muy similares, además se evidencia el doblete característico de dicho elemento, en donde el primer pico, el del Mo $3d_{5/2}$ se ubica aproximadamente entre 232,48 eV y 233,60 eV, seguido del pico del Mo $3d_{3/2}$ que se encuentra alrededor de 235,64 eV y 235,99 eV; adicionalmente la separación promedio de dichos picos es de 3,15 eV. De igual forma, teniendo en cuenta el valor promedio de 232,83 eV para el Mo $3d_{5/2}$, se puede indicar que está ocurriendo la formación de Mo^{6+} en especies MoO_3 (Hong et al., 2006; Okamoto, Arima, et al., 1998; Okamoto, Umeno, et al., 1998); además la formación de dicha especie se puede reafirmar, teniendo en cuenta la separación del doblete del Mo 3d dicha anteriormente (Barr et al., 1983).

Como conclusión de las propiedades superficiales caracterizadas por XPS, se puede afirmar que la mayor relación atómica superficial $\text{Ni}/(\text{Si}+\text{Al})$ y $\text{Mo}/(\text{Si}+\text{Al})$ fue obtenida para el catalizador NMP38 preparado por el método sol-gel usando PEG como plantilla. En general, se obtuvieron

mayores relaciones superficiales y mayor %p/p tanto de Ni como de Mo en los catalizadores cuyo soporte fue preparado con el método sol-gel usando PEG como plantilla; lo que significaría según Cui *et al* que los catalizadores preparados por éste método tienen la mejor distribución superficial tanto de especies de Ni, como de especies de Mo (Cui et al., 2012) en comparación con aquellas ASAs preparadas con SRE. Lo anterior indicaría que el PEG no solo contribuye como plantilla para la porosidad del material, sino que también permite mejorar la interacción entre el soporte y la fase metálica, probablemente por lo reportado por Ishihara *et al* quien sugiere que el PEG además de su función como plantilla, también contribuye a la dispersión de las especies de aluminio en el soporte (Ishihara, 2012) y probablemente esta dispersión de aluminio beneficie la interacción entre los metales y las ASAs.

Por otro lado, es importante destacar que ni la cantidad de PEG empleado en la síntesis, ni la concentración de TEOS en la SRE afectan la interacción entre la fase metálica y el soporte. Y finalmente se puede decir que el corrimiento de la energía de ligadura tanto de los picos de especies de Ni como de Mo evidenciado en los dos métodos de síntesis de ASAs (PEG como plantilla y reforzamiento esquelético), puede deberse posiblemente a un cambio en la interacción entre las especies metálicas y el soporte; es decir si la energía de ligadura disminuye, es porque probablemente hubo una disminución en la interacción entre los metales y el soporte (Cui et al., 2012).

4.1.4. Caracterización cristalográfica: Difracción de rayos X. La caracterización cristalográfica se llevó a cabo usando la técnica de DRX y se realizó con el fin de corroborar la naturaleza amorfa de las ASAs y la dispersión de la fase metálica NiMo en el soporte. A continuación en la figura 17 se encuentran los difractogramas obtenidos una vez realizado el

análisis de DRX a algunos soportes preparados tanto por el método en el que se usa PEG como plantilla, como por el método con reforzamiento esquelético; todos los soportes analizados fueron calcinados a 800°C.

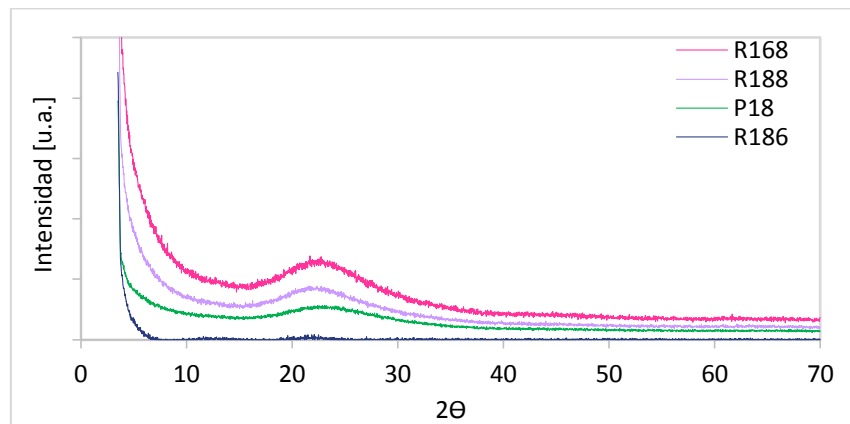


Figura 17. Difractogramas de soportes calcinados a 800°C

Como se observa en la figura anterior, los difractogramas no muestran picos para la muestra R186 mientras que para las muestras P18, R168 y R188, los picos entre 20 y 30 2θ son anchos; lo que demuestra la naturaleza amorfa del material (Ishihara, 2012; Ishihara et al., 2012, 2010, 2014; Pérez-Martínez, Gaigneaux, & Giraldo, 2012). Además, se puede decir que los materiales tienen una buena mezcla a nivel molecular, ya que según La Parola *et al*, la naturaleza amorfa o la falta de cristalinidad de los sistemas sílice-alúmina es un indicativo de una buena mezcla a nivel molecular de los compuestos óxidos (La Parola et al., 2003). Se realizó el análisis a dichas muestras, ya que existía la probabilidad de que esos materiales al haber sido calcinados a una temperatura tan elevada hubieran podido formar una fase cristalina, sin embargo los difractogramas anteriores muestran que no fue así.

A continuación, en la figura 18 se encuentran los difractogramas obtenidos una vez realizado el análisis por DRX a algunos catalizadores.

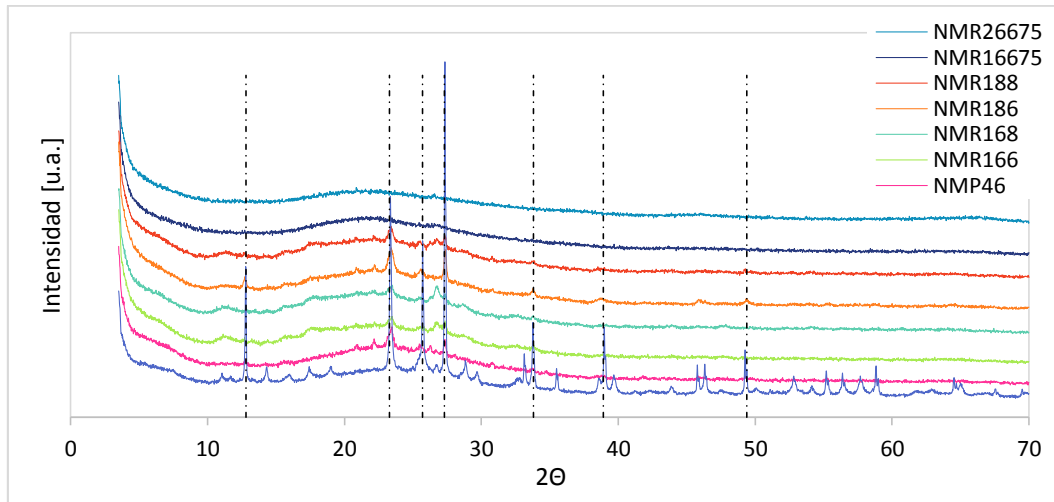


Figura 18. Difractogramas de catalizadores NiMo soportados en ASAs

En la figura anterior se puede ver que la muestra NMP18 presenta picos intensos a diferentes valores de 2θ , dichos picos pertenecen en su mayoría a MoO_3 , por tanto y teniendo en cuenta lo dicho por Pérez-Martínez *et al* se puede decir que ésta muestra no tiene una buena dispersión del Mo en el soporte, sino que hay segregación de la fase metálica (Pérez-Martínez *et al.*, 2012); puede que dicho comportamiento se deba a la baja área superficial del soporte del catalizador ($424 \text{ m}^2/\text{g}$) y a que aproximadamente un 70% del área corresponda a área microporosa, por lo que es probable que al realizar la co-impregnación se saturen los poros y se generen aglomerados. Por otro lado las muestras NMP46, NMR166, NMR168, NMR186 y NMR188 presentan picos de muy baja intensidad y se ha reportado que cuando los picos son de baja intensidad, los cristales de NiO y MoO_3 existen en tamaños menores a 4nm o están bien dispersos en todo el área superficial del soporte (C Leyva *et al.*, 2008). Asimismo, se observa que las muestras NMR16675 y NM26675

no presentan picos de óxidos de Ni o Mo por lo que se puede afirmar que las fases metálicas tienen una buena dispersión en el soporte y no hay segregación de las mismas (Pérez-Martínez et al., 2012). Por tanto es probable que en estas muestras con mayor cantidad de Al_2O_3 en el soporte, 25% frente a un 5% usado en el otro set de muestras preparadas por el método de reforzamiento esquelético, no se favorezca la cristalización de la fase metálica impregnada y por ende aumente la dispersión de la fase metálica en las ASAs.

4.1.5. Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido. La morfología de los catalizadores fue analizada empleando la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) y además se realizó análisis elemental empleando el acoplamiento de espectrometría de dispersión de energía de rayos X SEM-EDX. A continuación se muestran las micrografías obtenidas para los catalizadores NMP46 y NMR166.

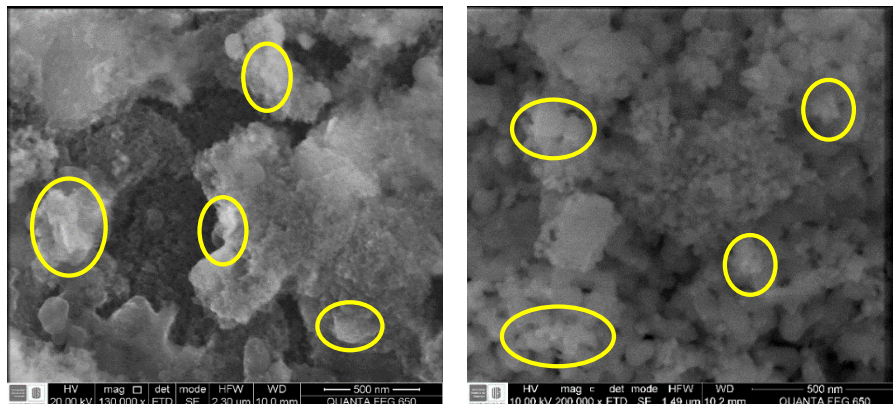


Figura 19. (a) Micrografía del catalizador NMP46. (b) Micrografía del catalizador NMR166

De la figura 19, se puede decir que en ambas micrografías se observan pequeños aglomerados de la fase metálica, lo que significaría que dicha fase no se encuentra depositada de forma homogénea en todo el soporte, sino que hay una ligera formación de aglomerados; asimismo cabe

resaltar que el hecho de que haya una pequeña formación de aglomerados, no significa que exista fase cristalina de los óxidos en la superficie (Figura 18). A continuación en la figura 20 y en la tabla 12 se encuentran los resultados obtenidos una vez realizado el análisis SEM-EDX a los dos catalizadores.

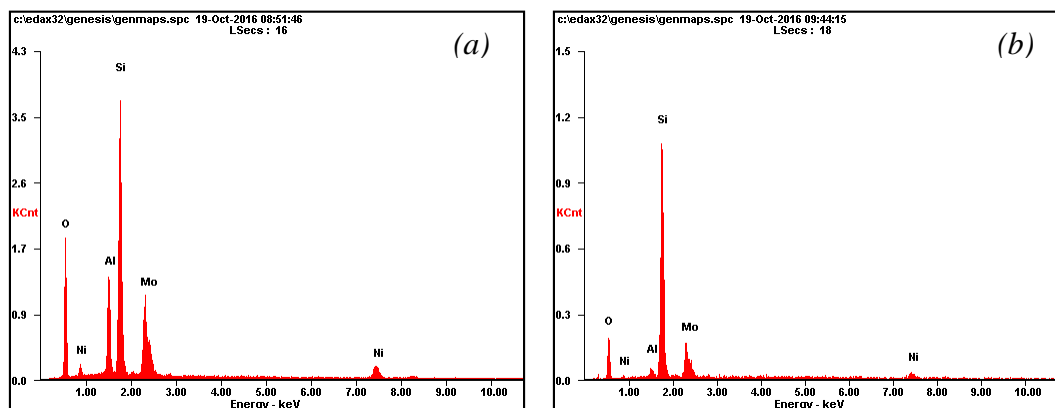


Figura 20. (a) Espectro EDX del catalizador NMP46. (b) Espectro EDX del catalizador NMR166

Tabla 12. Composición elemental obtenida por SEM-EDX de los catalizadores NMP46 y NMR166

	Elemento [%p/p]					
	OK	AlK	SiK	MoL	NiK	Matriz
NMP46	40,19	9,31	27,37	19,44	3,6	Corrección
NMR166	22,46	1,89	44,65	22,54	8,47	Corrección

De la figura y de la tabla anterior, se puede decir que las muestras contienen los elementos esperados; sin embargo la muestra NMR166 presenta mayor contenido de Ni y Mo, comparada con la muestra NMP46 (cabe resaltar que el porcentaje de NiO y MoO₃ impregnado en los soportes fue de 3% y 15% respectivamente); probablemente dicho comportamiento corresponda a lo enunciado por Leyva *et al*, quien propone que la deposición de la fase metálica es directamente proporcional al tamaño de poro del material (Carolina Leyva, Rana, Trejo, & Ancheyta, 2009), ya

que si se compara, se observa que el soporte del catalizador NMR166 tiene un tamaño de poro de 11,72nm y volumen de poro de 1,69cm³/g, mientras que el soporte del catalizador NMP46 tiene un tamaño y volumen de poro de 2,79nm y 0,10cm³/g respectivamente, lo que haría pensar que no solamente el tamaño de poro del soporte influye en la impregnación del Ni y Mo, sino también el volumen de poro.

4.2. Evaluación catalítica

4.2.1. Reacción de hidrocraqueo de gasóleo de vacío. Como ha sido mencionado anteriormente, fueron preparadas 22 ASAs y por ende fueron obtenidos 22 catalizadores; cada uno de los cuales tiene propiedades físicas y químicas diferentes como se pudo ver en el numeral anterior (4.1.), teniendo en cuenta esto se decidió realizar las 22 reacciones correspondientes a los catalizadores sintetizados y además se hicieron unas reacciones adicionales empleando catalizador comercial y otros catalizadores sintetizados por investigadores del laboratorio. Cabe recordar que las reacciones de HCK de gasóleo de vacío se realizaron en los laboratorios de la universidad y siguiendo lo enunciado en el numeral 3.3.5.; por otro lado el análisis de los productos de reacción (gas y líquido) se realizó en las instalaciones del ICP y el detalle de los análisis se encuentra en el numeral 3.3.6. A continuación en la tabla 13 se encuentran los resultados obtenidos una vez realizadas las reacciones.

Tabla 13. Conversión, rendimientos y selectividades de las reacciones de HCK de gasóleo de vacío

Catalizador	Conversión	Rendimiento [%]		Selectividad [%]	
		Nafta	Diésel	Nafta	Diésel
NMP16	23%	5,4	17,3	23,9	76,1
NMP18	22%	5,4	16,7	24,5	75,7

NMP26	24%	6,1	18,0	25,4	74,6
NMP28	24%	6,3	17,9	26,0	74,0
NMP36	21%	5,4	15,8	25,6	74,4
NMP38	23%	5,8	17,1	25,2	74,8
NMP46	25%	6,3	18,4	25,3	74,7
NMP48	17%	4,3	12,6	25,2	74,8
NMR566	24%	5,8	18,1	24,2	75,8
NMR568	25%	6,4	18,9	25,2	74,8
NMR586	25%	7,0	18,3	27,5	72,5
NMR588	26%	6,6	19,0	25,8	74,2
NMR166	26%	6,4	19,5	24,8	75,2
NMR168	25%	6,2	18,6	25,1	74,9
NMR186	24%	6,2	18,0	25,6	74,4
NMR188	25%	6,2	19,2	24,3	75,7
NMR266	25%	6,1	18,6	24,7	75,3
NMR268	23%	5,7	17,0	25,3	74,7
NMR286	22%	5,2	16,8	23,8	76,2
NMR288	25%	6,2	19,1	24,5	75,5
NMR16675	24%	6,4	17,7	26,6	73,4
NMR26675	25%	5,9	18,8	23,9	76,1
ICP2 ^a	24%	6,7	16,8	28,5	71,5
ICP2 ^a -2	26%	6,3	19,6	24,3	75,7
ICP3 ^b	22%	5,2	16,9	23,4	76,6
NMYAHYZ ^c	27%	6,9	19,8	25,8	74,2
NMA ₂ O ₃ ^d	26%	6,3	19,7	24,4	75,6
NMSiO ₂ ^e	21%	5,0	16,4	23,5	76,5

Nota: ^a y ^b: catalizador comercial HCK y HDT respectivamente, ^c: catalizador NiMo soportado sobre una matriz de 60% γ -Al₂O₃ y 40% HY-zeolita, ^d: catalizador NiMo soportado en Al₂O₃ y ^e: catalizador NiMo soportado en SiO₂

Teniendo en cuenta que las diferencias en la actividad catalítica no son muy grandes, en la tabla 13 se muestran los resultados de dos pruebas (ICP2 e ICP2-2) que se realizaron con catalizador comercial de HCK ICP2 con el objetivo de tener una idea sobre la repetibilidad de la evaluación

catalítica. Los resultados obtenidos muestran que la variación en la conversión puede ser de aproximadamente un 2% y puede deberse principalmente a los rendimientos del corte de diésel (204°C-370°C) obtenidos por destilación simulada. De otra parte es importante resaltar que se realizó una prueba con catalizador comercial de hidrotratamiento (HDT) ICP3, dicho catalizador no cuenta con un soporte con función ácida, pues no es requerida para dicho proceso, sin embargo si es necesaria para la reacción de HCK. La evaluación catalítica que se realizó con el catalizador ICP3 arrojó una diferencia de aproximadamente un 3% frente al promedio del catalizador comercial de hidrocrqueo ICP2; dicha diferencia podría ser considerada significativa teniendo en cuenta los resultados de repetición de la prueba catalítica realizada con el catalizador ICP2. Igualmente, cabe mencionar que el catalizador de HDT presentó una menor conversión, principalmente por menor rendimiento de nafta lo que puede asociarse con la menor acidez que debe tener este tipo de catalizadores.

Adicionalmente, de la tabla anterior correspondiente al análisis de los productos líquidos, se puede decir que los catalizadores soportados en ASAs preparadas con reforzamiento esquelético permiten obtener conversión y rendimiento hacia nafta y diésel ligeramente más altos que aquellos catalizadores soportados en ASAs preparadas con PEG. La diferencia en rendimientos hacia nafta y diésel entre un método y otro, e incluso entre los catalizadores de un mismo método, puede deberse según Leyva *et al* a la combinación de acidez, porosidad y dispersión de la fase activa; igualmente sugiere que dicho rendimiento puede deberse al craqueo suave de cadenas alifáticas o de asfaltenos presentes en el alimento y finalmente atribuye el aumento en rendimiento hacia destilados medios o diésel a la acidez media, lo que favorece la dispersión de Mo y de fases sulfuradas de NiMo (Carolina Leyva et al., 2012). Asimismo, Manrique *et al* afirma que las propiedades de craqueo de los catalizadores de hidrocrqueo y el rendimiento hacia destilados

medios depende de las propiedades ácidas del catalizador (Manrique, Guzmán, Pérez-Pariente, Márquez-Álvarez, & Echavarría, 2016); adicionalmente en otras investigaciones Ishihara, Kenmogne *et al* y Purón *et al* concluyen que el rendimiento a pesos moleculares intermedios se relaciona con el tamaño de poro (Ishihara, 2012; Kenmogne et al., 2015; Purón et al., 2013). Sin embargo, a pesar de haber diferencias entre rendimientos, las selectividades entre un método y otro son prácticamente las mismas. Además, se puede ver que los catalizadores que mayor conversión tuvieron fueron NMP46 y NMR166, se observa, que estos catalizadores fueron calcinados a 600°C, lo que contradice lo obtenido por Hensen *et al*, quien sostiene que la calcinación a 800°C permite obtener catalizadores más activos (Hensen et al., 2010)

Por otro lado, es importante mencionar que en el caso de los catalizadores soportados en ASAs con relación 95-5 y 75-25, se evidencia que la conversión, el rendimiento hacia nafta y diésel y la selectividad hacia diésel es mayor en aquellos catalizadores soportados en ASAs con relación 95-5, lo que llevaría a pensar que la adición de altas cantidades de Al_2O_3 al soporte no es tan ventajoso para la reacción de HCK y además, dicho comportamiento concuerda con lo mencionado por Leyva *et al*, quien supone que la actividad de HCK aumenta con el aumento en el contenido de SiO_2 en el soporte (Carolina Leyva et al., 2012).

Adicionalmente si se observan los datos arrojados por el catalizador comercial de HCK (ICP2 e ICP2-2), se evidencia que la conversión fue la misma que la obtenida empleando los catalizadores sintetizados; sin embargo el rendimiento y la selectividad hacia diésel fue un poco mayor en los catalizadores sintetizados que en los comerciales; además, si se compara el promedio de aquellos soportados en óxidos solos (NMAI_2O_3 y NMSiO_2), se puede notar que la conversión, los rendimientos y la selectividad hacia nafta es mayor en los catalizadores sintetizados, es decir, en aquellos soportados en la mezcla de óxidos (ASAs). Ahora, si se revisan los datos obtenidos

usando el catalizador soportado en la matriz (NMYAHYZ), es evidente que la conversión, los rendimientos y la selectividad a nafta es mayor que cuando se usan los catalizadores sintetizados (NMASA) y que cuando se usa el NMAI_2O_3 ; lo que significaría que la presencia de la zeolita en el soporte es buena para la reacción de hidrocrqueo, y eso concuerda con lo dicho por Shimada *et al* quien menciona que la actividad de hidrocrqueo es proporcional al contenido de zeolita (H Shimada *et al.*, 1998).

Anteriormente se analizó lo obtenido en cuanto a productos líquidos; sin embargo también se realizó un análisis a los productos gaseosos, a continuación en la tabla 14, se encuentran los resultados obtenidos y el consumo de hidrógeno en cada una de las reacciones.

Tabla 14. Productos gaseosos obtenidos de las reacciones de hidrocrqueo de gasóleo de vacío

Catalizador	Producto gaseoso [%p/p]					Consumo H ₂ [psi]
	H ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
NMP16	99,58	0,00	0,36	0,04	0,02	108
NMP18	99,61	0,01	0,33	0,03	0,02	137
NMP26	99,58	0,01	0,35	0,04	0,02	84
NMP28	99,58	0,05	0,31	0,03	0,02	156
NMP36	99,58	0,05	0,03	0,04	0,02	209
NMP38	99,64	0,02	0,29	0,03	0,02	116
NMP46	99,59	0,00	0,33	0,04	0,02	161
NMP48	99,75	0,00	0,20	0,03	0,01	103
NMR566	99,61	0,00	0,33	0,04	0,02	180
NMR568	99,59	0,00	0,32	0,04	0,02	209
NMR586	99,48	0,04	0,41	0,04	0,02	165
NMR588	99,57	0,03	0,34	0,04	0,02	196
NMR166	99,55	0,05	0,34	0,04	0,02	232
NMR168	99,58	0,00	0,35	0,04	0,02	200
NMR186	99,63	0,00	0,30	0,04	0,02	166
NMR188	ND	ND	ND	ND	ND	222
NMR266	99,96	0,03	0,35	0,04	0,02	203
NMR268	ND	ND	ND	ND	ND	167

NMR286	99,64	0,00	0,29	0,04	0,02	113
NMR288	99,61	0,00	0,33	0,04	0,02	186
NMR16675	99,58	0,00	0,37	0,04	0,02	228
NMR26675	99,57	0,00	0,36	0,04	0,02	170
ICP2	ND	ND	ND	ND	ND	137
ICP2-2	99,57	0,01	0,36	0,04	0,02	204
ICP3	ND	ND	ND	ND	ND	69
NMYAHYZ	99,66	0,00	0,27	0,04	0,02	186
NMA ₂ O ₃	99,66	0,00	0,28	0,00	0,02	237
NMSiO ₂	99,71	0,01	0,23	0,00	0,01	143

Nota: ND: no determinado

De la tabla anterior se puede decir que todas las reacciones producen metano, etano y propano en prácticamente la misma proporción; además, algunas reacciones generan sulfuro de hidrógeno.

Ahora en cuanto a los rendimientos a productos líquidos, sólidos y gases, a continuación en la tabla 15 se encuentran los datos de cada una de las reacciones.

Tabla 15. Rendimiento a productos líquidos, sólidos y gases

Catalizador	Rendimiento		
	Líquidos	Sólidos*	Gases
NMP16	66,0%	23,9%	10,1%
NMP18	69,9%	26,8%	3,3%
NMP26	66,7%	30,7%	2,7%
NMP28	70,0%	24,7%	5,3%
NMP36	72,7%	24,0%	3,3%
NMP38	73,3%	22,0%	4,7%
NMP46	72,0%	23,3%	4,7%
NMP48	70,0%	26,0%	4,0%
NMR566	74,7%	20,6%	4,7%
NMR568	72,7%	21,3%	6,0%
NMR586	76,7%	21,3%	2,0%
NMR588	74,0%	21,3%	4,7%

NMR166	72,0%	22,6%	5,4%
NMR168	64,7%	29,3%	6,0%
NMR186	62,3%	33,7%	4,0%
NMR188	61,3%	34,7%	4,0%
NMR266	72,7%	21,9%	5,4%
NMR268	57,3%	29,9%	12,7%
NMR286	56,7%	38,7%	4,7%
NMR288	65,3%	26,0%	8,7%
NMR16675	69,5%	19,1%	11,3%
NMR26675	69,3%	24,7%	6,0%
ICP2	ND	ND	ND
ICP2-2	72,7%	23,9%	3,4%
ICP3	ND	ND	ND
NMYAHYZ	64,0%	32,0%	4,0%
NMAI ₂ O ₃	68,9%	25,1%	6,0%
NMSiO ₂	67,5%	27,8%	4,7%

Nota: *Corresponde al peso de los sólidos después de reacción

Los rendimientos hacia producto líquido, sólido y gas de las reacciones realizadas con los catalizadores sintetizados son en promedio 68,5%, 5,3% y 26,1% respectivamente; no obstante si se comparan entre los métodos de preparación del soporte, se observa que los catalizadores cuyo soporte fue preparado con reforzamiento esquelético presentan mayor rendimiento a gas, lo que según Ali *et al* evidenciaría que dichos catalizadores presentan mayor actividad de craqueo, pues dicha actividad la relaciona con el rendimiento a gas (Ali et al., 2002).

Por otro lado, si se comparan aquellos catalizadores cuyos soportes tienen la relación 95-5 y 75-25, se evidencia que aquellos cuya relación es 95-5, tienen mayor rendimiento hacia producto líquido, mientras que los de relación 75-25, presentan mayor rendimiento a producto gaseoso, es decir, tendrían mayor actividad de craqueo según lo dicho por Ali *et al* y mencionado anteriormente (Ali et al., 2002). Ahora, si se observan los datos de los catalizadores soportados en

óxidos solos, se puede decir que presentan un mayor rendimiento promedio hacia productos gas y sólido, mientras que aquellos soportados en la mezcla de óxidos (ASAs), tienen mayor rendimiento a productos líquidos, lo que los hace la mejor opción para llevar a cabo las reacciones de HCK. Cabe resaltar que los resultados anteriores se relacionan con lo dicho por Leyva *et al*, quien sostiene que la diferencia de rendimiento a producto líquido y gas se puede atribuir a la combinación de acidez, porosidad y dispersión de la fase activa (Carolina Leyva et al., 2012), y dicha atribución tiene sentido, ya que cada uno de los catalizadores presenta propiedades físicas y químicas diferentes.

Sin embargo, si se miran los datos de forma general, se puede afirmar que a pesar de haber grandes diferencias en las características físicas y químicas de los catalizadores, los resultados obtenidos una vez realizadas las reacciones son muy similares; dicho comportamiento puede deberse en gran parte al alto contenido de nitrógeno en el alimento (637 ppm), ya que según Shimada *et al* el HCK se ve inhibido por moléculas del alimento que contengan nitrógeno (Hiromichi Shimada et al., 1990), además, en otra investigación Shimada *et al*, demostró que la presencia de alto contenido de compuestos nitrogenados en reacciones en *batch* inhibe los sitios ácidos del catalizador (H Shimada et al., 1998); por otro lado, Manrique *et al* propone que el amoníaco producido en la reacción de HCK, especialmente en la activación, es capaz de neutralizar parcialmente los sitios ácidos del soporte (Manrique et al., 2016), asimismo, Leyva *et al* sostiene que al haber alto contenido de nitrógeno en el alimento, hay una rápida desactivación por depósitos de coque en los sitios ácidos inhibidos (Carolina Leyva et al., 2012), igual que Agudelo *et al*, quien sugiere que el envenenamiento de los sitios ácidos por amoníaco proveniente de la descomposición de compuestos de nitrógeno presentes en el alimento y por ende la progresiva formación de depósitos de coque pueden ser uno de los principales factores que influyan en la disminución de

la actividad de HCK (Agudelo et al., 2014). Teniendo en cuenta las anteriores investigaciones se decidió medir el contenido de nitrógeno en la combinación de productos de reacción de HCK (se mezclaron los productos de reacción de todos los catalizadores sintetizados –NiMo/ASAs-) y dichos resultados se encuentran en la figura 21.

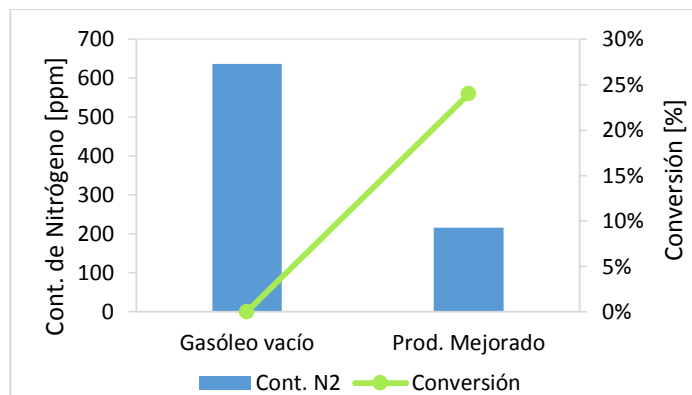


Figura 21. Contenido de nitrógeno y conversión del gasóleo de vacío y del producto mezclado de la reacción de HCK de gasóleo de vacío “Producto mejorado”

De la figura anterior, se puede decir que la reacción de HCK permite disminuir la cantidad de nitrógeno del alimento en aproximadamente un 66%, ya que el contenido de nitrógeno del producto mejorado disminuye a 216ppm. Además, se observa que la conversión en promedio fue de un 24%, lo que significa que si se quiere lograr una alta actividad de HCK, es necesario disminuir el nitrógeno del alimento, lo anterior también ha sido reportado por Shimada *et al* quien sugiere que la disminución del contenido de nitrógeno en el alimento es necesaria para mejorar la actividad catalítica de HCK (Hiromichi Shimada et al., 1990).

En resumen, se puede decir que los resultados de conversión, rendimientos y selectividades hacia nafta y diésel, rendimiento hacia producto líquido, sólido y gaseoso y los gases producto de

reacción (metano, etano y propano) son muy similares en todas las reacciones, lo que puede deberse en gran medida al alto contenido de nitrógeno en el alimento, ya que se inhiben los sitios ácidos y se genera una desactivación por deposición de coque. No obstante, si se mira de forma detallada, se observa que aquellos catalizadores cuyo soporte fue preparado con reforzamiento esquelético permiten obtener una mayor conversión y rendimiento hacia nafta y diésel y hacia producto sólido y gaseoso, mientras que aquellos soportados en ASAs con PEG, permiten obtener mayor rendimiento hacia producto líquido.

4.2.2. Reacción de hidrocraqueo de gasóleo de vacío mejorado. En el numeral anterior (4.2.1) se mencionó que es importante disminuir el contenido de nitrógeno en el alimento para aumentar la actividad de HCK; por lo tanto se deciden realizar unas reacciones adicionales, pero empleando como carga el producto mejorado, que consiste en la mezcla de productos de las reacciones de HCK de gasóleo de vacío. El producto mejorado tiene un contenido de nitrógeno de 216ppm, por lo que se espera que la conversión aumente y que por ende el producto de reacción final o el producto de reacción de HCK de producto mejorado tenga un menor contenido de nitrógeno. Para dichas reacciones se decide usar un catalizador comercial (ICP2) y dos catalizadores cuyo soporte fue sintetizado por el método con reforzamiento esquelético (NMR568 y NMR268), pues por dicho método se obtuvieron buenas propiedades texturales. Es claro que éstos catalizadores difieren únicamente en el contenido de TEOS empleado en la SRE para la síntesis del soporte; sin embargo a pesar de esa pequeña variación, las propiedades texturales son muy diferentes, puesto que el primero de ellos tiene un área de $315\text{m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de $0,65\text{cm}^3/\text{g}$ y un diámetro de poro promedio de $6,73\text{nm}$; mientras que el segundo tiene $227\text{m}^2/\text{g}$ de área superficial, $1,44\text{cm}^3/\text{g}$ de volumen de poro y $22,95\text{nm}$ de diámetro de poro promedio. A

continuación en la tabla 16 se muestran los resultados obtenidos una vez realizadas las reacciones de hidrocraqueo de producto mejorado.

Tabla 16. Conversión, rendimientos y selectividades de las reacciones de hidrocraqueo de producto mejorado

Catalizador	Conversión	Rendimiento [%]		Selectividad [%]	
		Nafta	Diésel	Nafta	Diésel
NMR568	24%	8,9	15,3	37,0	63,0
NMR268	22%	7,7	14,1	35,4	64,6
ICP2	27%	10,4	16,8	38,2	61,8

De la tabla 16 se puede decir que el rendimiento hacia nafta y la selectividad hacia nafta aumentaron en todos los casos al hacer HCK de producto mejorado, comparado con los datos reportados en la tabla 13 en la cual se encuentra la información de reacciones de HCK de gasóleo de vacío. Sin embargo, la conversión, el rendimiento y la selectividad hacia diésel o destilados medios disminuyeron en todos los casos, lo cual podría ser un indicativo de que probablemente el contenido de nitrógeno siga siendo muy alto y por ende, siga inhibiendo la actividad catalítica.

Por otro lado, se puede decir que a pesar de que los catalizadores NMR568 y NMR268 presentan propiedades texturales (NMR568 presenta mayor área BET y área mesoporosa, pero menor área microporosa, volumen de poro y diámetro de poro promedio comparado con NMR268) y propiedades ácidas muy diferentes (NMR568 tiene mayor acidez total Lewis, pero menor acidez fuerte Lewis y Brönsted y por ende menor relación B_T/L_T), los resultados de actividad catalítica siguen siendo muy similares. Dicha similitud podría deberse a que a pesar de haber disminuido el contenido de nitrógeno en la carga de reacción, dicha cantidad de nitrógeno siga siendo aún muy

alta y siga inhibiendo los sitios ácidos del catalizador. Igualmente, cabe resaltar que es probable que aunque el diámetro de poro promedio de los catalizadores NMR568 y NMR268 es muy diferente (7nm y 23nm respectivamente), sea lo suficientemente grande comparado con el diámetro cinético de los componentes de la carga; pues ha sido reportado por Ren *et al* que el tamaño de molécula de un residuo atmosférico (molécula similar al gasóleo de vacío) se encuentra entre 0,6nm y 0,9nm (Ren, Chen, Yang, & Shan, 2010), lo que indicaría que el diámetro de poro de los catalizadores es mucho mayor y por tanto no habrían limitaciones difusionales intrapartícula en ninguno de los dos catalizadores.

A continuación en la tabla 17 se encuentra el consumo de hidrógeno y los datos obtenidos una vez realizado el análisis a los gases de reacción.

Tabla 17. Producto gaseoso obtenido de la reacción de hidrocraqueo de producto mejorado

Catalizador	Producto gaseoso [%]					Consumo H ₂ [psi]
	H ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	
NMR568	99,61	0,01	0,32	0,04	0,02	142
NMR268	99,68	0,02	0,26	0,03	0,00	156
ICP2	99,57	0,02	0,35	0,04	0,00	265

De la tabla 17, se puede decir que todas las reacciones de HCK de producto mejorado producen metano, etano y propano en prácticamente la misma proporción; asimismo, es evidente que la cantidad de producto gaseoso generada es muy similar tanto en HCK de gasóleo de vacío como en HCK de producto mejorado (ver tabla 14). Además, las reacciones realizadas con catalizador sintetizado consumieron menos hidrógeno al realizar el HCK del producto mejorado y en el caso del catalizador comercial, éste presentó un mayor consumo de H₂.

En la siguiente tabla, se encuentran los datos de rendimiento a productos líquidos, sólidos y gases, obtenidos una vez realizadas las reacciones de hidro craqueo de producto mejorado.

Tabla 18. Rendimiento a productos líquidos, sólidos y gaseosos

Catalizador	Rendimiento [%]		
	Líquidos	Sólidos	Gases
NMR568	76,7%	19,3%	4,0%
NMR268	64,4%	30,4%	5,2%
ICP2	73,5%	23,2%	3,3%

Según los datos reportados en la tabla 18, se puede decir que el rendimiento a líquidos aumentó en todos los casos al realizar reacción con producto mejorado; mientras que el rendimiento hacia gases disminuyó; lo que indicaría que mejoró la actividad de HCK, ya que aumentó el rendimiento hacia el producto líquido considerado el más importante de dicha reacción; también se podría decir que los catalizadores disminuyen la actividad de craqueo al disminuir el contenido de nitrógeno en el alimento, pues el rendimiento hacia gases disminuyó y según Ali *et al* el rendimiento hacia gases es proporcional con la actividad de craqueo (Ali et al., 2002). Los anteriores resultados siguen lo descrito por Shimada *et al* quien sugiere que al disminuir el contenido de nitrógeno en el alimento, mejora la actividad de HCK (Hiromichi Shimada et al., 1990). A continuación en la figura 22, se encuentran todos los datos de contenido de nitrógeno y de conversión obtenidos una vez realizadas la reacción de HCK tanto de gasóleo de vacío como de producto mejorado.

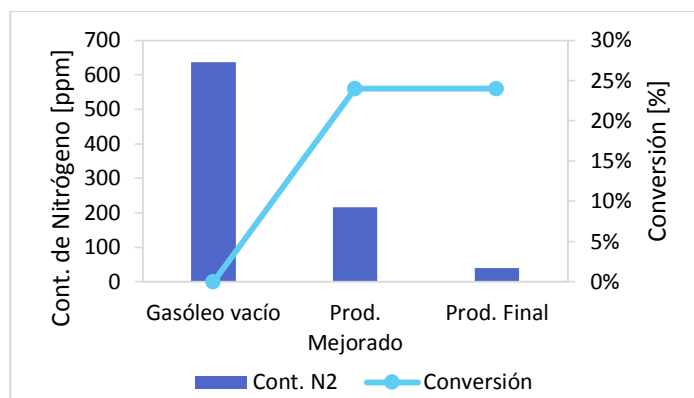


Figura 22. Contenido de nitrógeno y conversión del gasóleo de vacío y del producto mejorado

De la figura anterior, se puede decir que la reacción de HCK de gasóleo de vacío permite disminuir la cantidad de nitrógeno del alimento en aproximadamente un 66%, ya que el contenido de nitrógeno del producto mejorado disminuye a 216ppm; asimismo la reacción de HCK de producto mejorado permite la disminución de aproximadamente un 85% comparada con el nitrógeno del producto mejorado, puesto que una vez realizado el HCK del producto mejorado, el producto tiene contenido de nitrógeno de 40ppm. No obstante, se observa que la conversión permaneció constante en aproximadamente un 24%. Lo anterior permitiría decir, que es necesario disminuir aún más el contenido de nitrógeno en el alimento, con el fin de mejorar la actividad de HCK, tal y como fue reportado por Shimada *et al* quien sostiene que para mejorar la actividad de HCK, es necesario disminuir la cantidad de nitrógeno en el alimento (Hiromichi Shimada et al., 1990).

Para resumir, es válido decir que se confirma que el contenido de nitrógeno en el alimento ejerce una gran influencia en la actividad de HCK, puesto que al disminuir la cantidad del mismo, se obtiene mayor rendimiento hacia nafta y diésel, selectividad hacia nafta y rendimiento hacia producto líquido, lo que se traduce en una mejor actividad catalítica.

5. Discusión de Resultados

En el capítulo anterior se encuentran los resultados obtenidos para cada una de las caracterizaciones tanto físicas como químicas realizadas a los materiales, asimismo, se encuentran los datos de actividad catalítica de cada uno de los catalizadores; mientras que en el presente capítulo, se pretende mostrar la relación existente entre las propiedades físicas y químicas de los materiales y su comportamiento catalítico.

5.1. Correlación entre propiedades texturales, propiedades ácidas y actividad catalítica.

Teniendo en cuenta que ya se reportaron los datos de las propiedades texturales y ácidas (numeral 4.1.1 y 4.1.2), a continuación en la tabla 19 se encuentran nuevamente algunos de los resultados mostrados anteriormente junto con la densidad de sitios ácidos, esto con el fin de encontrar una posible correlación entre la actividad catalítica de HCK de gasóleo de vacío y la porosidad y acidez de los catalizadores.

Tabla 19. Actividad catalítica, porosidad y densidad de sitios ácidos

Catalizador	Conv.	Re. [%]		Sel. [%]			Re. [%]			A _{BET} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	D _p prom [nm]	DSA [μmol/m ²]
		N	D	N	D	L	S	G					
NMP16	23%	5,4	17,3	23,9	76,1	66,0	23,9	10,1	76	0,49	34,69	0,64	
NMP18	22%	5,4	16,7	24,5	75,7	69,9	26,8	3,3	164	0,04	6,01	0,66	
NMP26	24%	6,1	18,0	25,4	74,6	66,7	30,7	2,7	317	0,07	3,75	0,41	

NMP28	24%	6,3	17,9	26,0	74,0	70,0	24,7	5,3	387	0,20	3,52	0,56
NMP36	21%	5,4	15,8	25,6	74,4	72,7	24,0	3,3	450	0,10	3,14	0,51
NMP38	23%	5,8	17,1	25,2	74,8	73,3	22,0	4,7	218	0,07	3,77	0,55
NMP46	25%	6,3	18,4	25,3	74,7	72,0	23,3	4,7	673	0,47	3,70	0,51
NMP48	17%	4,3	12,6	25,2	74,8	70,0	26,0	4,0	143	0,12	5,28	0,60
NMR566	24%	5,8	18,1	24,2	75,8	74,7	20,6	4,7	189	0,60	12,30	1,18
NMR568	25%	6,4	18,9	25,2	74,8	72,7	21,3	6,0	351	0,65	6,73	0,79
NMR586	25%	7,0	18,3	27,5	72,5	76,7	21,3	2,0	314	0,50	6,43	0,80
NMR588	26%	6,6	19,0	25,8	74,2	74,0	21,3	4,7	307	0,51	6,53	0,70
NMR166	26%	6,4	19,5	24,8	75,2	73,0	22,6	5,4	319	0,92	11,70	0,73
NMR168	25%	6,2	18,6	25,1	74,9	64,7	29,3	6,0	229	1,32	20,91	1,18
NMR186	24%	6,2	18,0	25,6	74,4	62,3	33,7	4,0	333	1,03	12,19	0,80
NMR188	25%	6,2	19,2	24,3	75,7	61,3	34,7	4,0	318	1,05	12,77	0,84
NMR266	25%	6,1	18,6	24,7	75,3	72,7	21,9	5,4	255	1,28	18,70	0,69
NMR268	23%	5,7	17,0	25,3	74,7	57,3	29,9	12,8	227	1,44	22,95	0,98
NMR286	22%	5,2	16,8	23,8	76,2	56,7	38,7	4,7	152	0,77	20,25	1,88
NMR288	25%	6,2	19,1	24,5	75,5	65,3	26,0	8,7	278	1,22	16,81	0,88
NMR16675	24%	6,4	17,7	26,6	73,4	69,5	19,2	11,3	248	1,19	18,66	1,00
NMR26675	25%	5,9	18,8	23,9	76,1	69,3	24,7	6,0	277	0,79	10,70	0,83

Nota: Conv.: conversión, Re.: rendimiento, N: nafta, D: diésel, Sel.: selectividad, A_{BET} : área superficial BET, V_p : volumen de poro BJH, $D_{p\ prom}$: diámetro poro promedio, DSA: densidad de sitios ácidos.

De la tabla 19, se puede decir que es evidente que la conversión depende del área superficial BET (A_{BET}) del catalizador, además, el rendimiento a nafta y la selectividad a nafta y diésel son inversamente proporcionales al diámetro de poro promedio del catalizador. Asimismo, el rendimiento a producto líquido presenta una relación inversa con el volumen o diámetro de poro; mientras que el rendimiento a producto gaseoso es directamente proporcional con el volumen de poro, lo que sigue lo reportado por Purón *et al*, quien menciona que no solo es importante el tamaño

de poro, sino también el volumen de poro (Purón et al., 2013). Dichos resultados, concuerdan con lo mencionado por Ishihara y Purón *et al*, quienes afirman que el rendimiento a pesos moleculares intermedios se relaciona con el tamaño de poro (Ishihara, 2012; Purón et al., 2013); asimismo, Leyva *et al*, atribuye la diferencia entre rendimiento hacia nafta y diésel a una combinación de acidez, porosidad y dispersión de la fase activa (Carolina Leyva et al., 2012), no obstante en el presente estudio, solo se encuentra relación con la porosidad del material.

Adicionalmente, si se comparan aquellos materiales soportados en ASAs cuya relación es 95-5 y 72-25, es evidente que la conversión, la selectividad hacia nafta y el rendimiento hacia productos líquidos disminuyen al aumentar el contenido de Al_2O_3 en el soporte; mientras que el rendimiento hacia producto gaseoso, aumenta junto con el contenido de Al_2O_3 en las ASAs.

Ahora, en cuanto a la densidad de sitios ácidos del catalizador, se observa que dicha densidad, es mayor en los catalizadores soportados en ASAs con reforzamiento esquelético ($0,96\mu\text{mol}/\text{m}^2$), comparada con aquellos soportados en ASAs con PEG ($0,56\mu\text{mol}/\text{m}^2$). Adicionalmente es evidente que dicha densidad aumenta con el contenido de Al_2O_3 en el soporte; dicho comportamiento sigue la tendencia de lo observado en cuanto a la acidez del sólido (ver numeral 4.1.2.), puesto que la acidez aumenta al aumentar el contenido de alúmina en el soporte, ya que según Hensen *et al*, a mayor contenido de Al en el soporte, hay más posibilidad de que haya mayor difusión en la red de SiO_2 y por tanto que aumente la acidez del mismo (Hensen et al., 2010). Por ello, se puede decir que la densidad de sitios ácidos depende de la relación SiO_2 y Al_2O_3 empleada en la preparación de las ASAs, no obstante, es necesario realizar un análisis más exhaustivo en cuanto a relación de SiO_2 y Al_2O_3 y la densidad de sitios ácidos.

Para concluir, se puede decir que la selectividad en HCK y el diámetro de poro promedio son inversamente proporcionales; dicho comportamiento ya ha sido reportado por Rana *et al* para la

reacción de hidrodesulfuración (Rana et al., 2006). Además, cabe resaltar, que no se encontró relación alguna entre la actividad catalítica de HCK y la acidez de los catalizadores, probablemente por lo que se mencionó anteriormente respecto a la inhibición de la acidez de los materiales por el alto contenido de N en el alimento, o pueda ser, por lo que dijo Benazzi *et al*, quien afirma que no hay una relación directa entre selectividad de HCK y acidez de los sólidos (Benazzi et al., 2003); asimismo, Toulhoat *et al* ha encontrado una tendencia entre el tamaño de poro y la selectividad (Toulhoat et al., 2004) y finalmente Kenmogne *et al* sostiene que la selectividad se determina por la arquitectura de poro del catalizador (Kenmogne et al., 2015) y los resultados de dichas investigaciones concuerdan con lo encontrado en la presente estudio.

5.2. Correlación entre propiedades superficiales y actividad catalítica.

Teniendo en cuenta que ya se reportaron los datos una vez realizada la caracterización superficial por XPS (numeral 4.1.3), a continuación en la tabla 20 se encuentran nuevamente alguna de la información mostrada anteriormente, pues se espera encontrar una posible correlación entre la actividad catalítica de HCK de gasóleo de vacío y las propiedades superficiales de los catalizadores, ya que es sabido que las reacciones catalíticas ocurren en la superficie del material.

Tabla 20. Actividad catalítica y propiedades superficiales de los catalizadores

Catalizador	Rendimiento [%]			Ni/ Si+Al	Mo/ Si+Al	Mo/Ni
	Líquidos	Sólidos	Gases			
NMP16	66,0%	23,9%	10,1%	0,051	0,25	4,86
NMP18	69,9%	26,8%	3,3%	0,096	0,41	4,25
NMP26	66,7%	30,7%	2,7%	0,092	0,39	4,29
NMP28	70,0%	24,7%	5,3%	0,037	0,24	6,33
NMP36	72,7%	24,0%	3,3%	0,036	0,54	14,77

NMP38	73,3%	22,0%	4,7%	0,097	0,58	5,97
NMP46	72,0%	23,3%	4,7%	0,092	0,27	2,97
NMP48	70,0%	26,0%	4,0%	0,056	0,28	5,00
NMR566	74,7%	20,6%	4,7%	0,028	0,21	7,58
NMR568	72,7%	21,3%	6,0%	0,035	0,15	4,19
NMR586	76,7%	21,3%	2,0%	0,078	0,39	5,00
NMR588	74,0%	21,3%	4,7%	0,050	0,27	5,29
NMR166	72,0%	22,6%	5,4%	0,032	0,16	4,93
NMR168	64,7%	29,3%	6,0%	0,016	0,14	8,71
NMR186	62,3%	33,7%	4,0%	0,051	0,21	4,14
NMR188	61,3%	34,7%	4,0%	0,033	0,15	4,50
NMR266	72,7%	21,9%	5,4%	0,028	0,13	4,46
NMR268	57,3%	29,9%	12,7%	0,023	0,12	5,40
NMR286	56,7%	38,7%	4,7%	0,030	0,2	6,69
NMR288	65,3%	26,0%	8,7%	0,037	0,18	4,81
NMR16675	69,5%	19,1%	11,3%	0,050	0,22	4,48
NMR26675	69,3%	24,7%	6,0%	0,069	0,25	3,68

De la tabla 20 se puede decir que se encuentra una relación entre el rendimiento hacia productos líquidos y las relaciones atómicas superficiales Ni/(Si+Al) y Mo/(Si+Al), pues se observa que los catalizadores NMP38 y NMR586 que presentan mayor rendimiento hacia productos líquidos son aquellos que tienen mayores relaciones atómicas superficiales de Ni/(Si+Al) y Mo/(Si+Al), lo que significaría según Cui *et al* que dichos catalizadores tienen la mejor distribución superficial tanto de especies de Ni, como de especies de Mo (Cui et al., 2012). Además teniendo en cuenta los resultados de la anterior tabla, se podría suponer que al haber mejor distribución superficial de especies de Ni y Mo, es posible obtener un mayor rendimiento hacia productos líquidos. No obstante, en dicho comportamiento pueden influir otras variables de las cuales no se tiene claridad aún, pues a pesar de que la relación Ni/(Si+Al) y Mo/(Si+Al) es mayor en NMP38 que en NMR586, no se ve ese efecto en los rendimientos hacia productos líquidos, dado que en este caso

el rendimiento hacia producto líquido es mayor en NMR586 comparado con NMP38, por lo tanto es necesario realizar un estudio exhaustivo en torno a este tema.

6. Conclusiones

- ↳ Los métodos y parámetros de preparación de las ASAs fueron modificados, dicha modificación permitió obtener área mesoporosa en mayor o menor cantidad según el método sol-gel empleado; sin embargo se observa mayor área mesoporosa, diámetro de poro promedio y volumen de poro cuando se usa el método sol-gel con reforzamiento esquelético. Adicionalmente queda claro que la temperatura de calcinación del soporte es un factor determinante en el área superficial del mismo.
- ↳ Los catalizadores NiMo/ASAs presentan tanto acidez de Brønsted como de Lewis, sin embargo la acidez Lewis es la más predominante. Además es evidente que la cantidad de PEG o de TEOS en la SRE empleada en la preparación de las ASAs influye en la acidez de los catalizadores, al igual que la relación SiO_2 y Al_2O_3 empleada, pues la acidez aumenta con el contenido de Al_2O_3 en las ASAs.
- ↳ El método de sol-gel con reforzamiento esquelético permite obtener catalizadores NiMo/ASAs con mejores propiedades texturales (mayor área mesoporosa, volumen de poro y diámetro de poro promedio), con mayor acidez tanto Brønsted como Lewis. No obstante, los catalizadores cuyo soporte fue preparado con el método sol-gel con PEG como plantilla presentan una mejor distribución superficial de las especies de Ni y Mo en las ASAs.

- ↳ Los resultados de conversión, rendimientos y selectividades hacia nafta y diésel, rendimiento hacia producto líquido, sólido y gaseoso y los gases producto de reacción (metano, etano y propano) son muy similares en todas las reacciones de HCK de gasóleo de vacío, lo que puede deberse en gran medida al alto contenido de nitrógeno en el alimento, ya que se inhiben los sitios ácidos y se genera una desactivación por deposición de coque. No obstante, si se mira de forma detallada, se observa que aquellos catalizadores cuyo soporte fue preparado con SRE permiten obtener una mayor conversión y rendimiento hacia nafta y diésel y hacia producto sólido y gaseoso, mientras que aquellos soportados en ASAs con PEG como plantilla, permiten obtener mayor rendimiento hacia producto líquido.
- ↳ La conversión en HCK de gasóleo de vacío se relaciona de forma directa con el área superficial BET de los catalizadores, mientras que el rendimiento hacia nafta y la selectividad hacia nafta y diésel en HCK son inversamente proporcionales al diámetro de poro promedio del catalizador. Asimismo, se observa una posible relación entre el rendimiento hacia productos líquidos y las relaciones atómicas superficiales de $\text{Ni}/(\text{Si}+\text{Al})$ y $\text{Mo}/(\text{Si}+\text{Al})$, lo que podría significar que a mayor distribución superficial de especies de Ni y Mo se obtiene un mayor rendimiento hacia productos líquidos.

Referencias Bibliográficas

- 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. <http://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. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00121-7](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00121-7)
- Ancheyta, J., Sánchez, S., & Rodríguez, M. A. (2005). Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review. *Catalysis Today*, 109(1–4), 76–92. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.08.015>
- Angeles, M. J., Leyva, C., Ancheyta, J., & Ramírez, S. (2014). A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catalysis Today*, 220–222, 274–294. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.016>
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.008>
- Baldovino-Medrano, V., Giraldo, S., & Centeno, A. (2009). Highly HYD selective Pd-Pt/support

- Hydrotreating Catalysts for the High Pressure Desulfurization of DBT Type Molecules. *Catalysis Letters*, 130(3–4), 291–295. <http://doi.org/10.1007/s10562-009-9919-9>
- Bandosz, T. J., Lin, C., & Ritter, J. A. (1998). Porosity and surface acidity of SiO₂-Al₂O₃ Xerogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 198, 347–353. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1979.tb19071.x>
- Barr, T. L., Fries, C. G., Cariati, F., Bart, J. C. J., & Giordano, N. (1983). A spectroscopic Investigation of Cerium Molybdenum Oxides. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (9), 1825–1829. <http://doi.org/10.1039/dt9830001825>
- Basha, S. J. S., Vijayan, P., Suresh, C., Santhanaraj, D., & Shanthi, K. (2009). Effect of Order of Impregnation of Mo and Ni on the Hydrodenitrogenation Activity of NiO-MoO₃/AlMCM-41 catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(6), 2774–2780. <http://doi.org/10.1021/ie800932u>
- 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, 85–92. [http://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64100-2](http://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. [http://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00041-1](http://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00041-1)
- Bender, M. H. (2000). Potential conservation of biomass in the production of synthetic organics. *Resources, Conservation and Recycling*, 30(1), 49–58. [http://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00045-8](http://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00045-8)
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc.

- Caillot, M., Chaumonnot, A., Digne, M., Poleunis, C., Debecker, D. P., & Van Bokhoven, J. a. (2014). Synthesis of amorphous aluminosilicates by grafting: Tuning the building and final structure of the deposit by selecting the appropriate synthesis conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, *185*, 179–189. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.10.032>
- Caillot, M., Chaumonnot, A., Digne, M., & Van Bokhoven, J. A. (2014). The variety of Brønsted acid sites in amorphous aluminosilicates and zeolites. *Journal of Catalysis*, *316*, 47–56. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.05.002>
- Chung Ping Li, Proctor, A., & Hercules, D. M. (1984). Curve Fitting Analysis of ESCA Ni 2p Spectra of Nickel-Oxygen Compounds and Ni/Al₂O₃ Catalysts. *Applied Spectroscopy*, *38*(6), 880–886. <http://doi.org/10.1366/0003702844554530>
- Cimino, A., Gazzoli, D., & Valigi, M. (1999). XPS quantitative analysis and models of supported oxide catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, *104*(1–3), 1–29. [http://doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00300-4](http://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00300-4)
- 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. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00338-9](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00338-9)
- Cui, Q., Zhou, Y., Wei, Q., Tao, X., Yu, G., Wang, Y., & Yang, J. (2012). Role of the Zeolite Crystallite Size on Hydrocracking of Vacuum Gas Oil over NiW/Y-ASA Catalysts. *Energy and Fuels*, *26*(8), 4664–4670. <http://doi.org/10.1021/ef300544c>
- Du, H., Liu, D., Liu, H., Gao, P., Lv, R., Li, M., ... Yang, Y. (2015). Role of hydrogen pressure in slurry-phase hydrocracking of venezuela heavy oil. *Energy and Fuels*, *29*(4), 2104–2110. <http://doi.org/10.1021/ef502457p>

- Emeis, C. A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis*.
<http://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.040>
- Grim, S. O., Matienzo, L. J., & Swartz, W. E. (1972). X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Some Nickel Dithiolate Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 94(14), 5116–5117.
<http://doi.org/10.1021/ja00769a073>
- Groen, J. C., Peffer, L. A. A., & Pérez-Ramírez, J. (2003). Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60(1–3), 1–17. [http://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00339-1](http://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00339-1)
- Groen, J. C., & Pérez-Ramírez, J. (2004). Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis. *Applied Catalysis A: General*, 268(1–2), 121–125.
<http://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.03.031>
- Guemini, M., & Rezgui, Y. (2008). Effect of pretreatment conditions on the catalytic performance of Ni-Pt-W supported on amorphous silica-alumina catalysts. Part 2. Catalysts prepared by a hybrid method. *Applied Catalysis A: General*, 345(2), 164–175.
<http://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.038>
- Gupta, R. K., & Gera, P. (2015). Process for the Upgradation of Petroleum Residue: Review. *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, 3(2), 643–656.
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.008>
- Hong, S. T., Park, D. R., Yoo, S.-J., Kim, J.-D., & Park, H. S. (2006). Characterization of the active phase of NiMo / Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 32(9), 857–870.
- Ishihara, A. (2012). Preparation of Amorphous Silica-Alumina Using the Sol-Gel Method and its Reactivity for a Matrix in Catalytic Cracking. *Catalysis Surveys from Asia*, 16(1), 36–47. <http://doi.org/10.1007/s10563-012-9132-5>
- 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. <http://doi.org/10.3390/catal2030368>
- Ishihara, A., Itoh, T., Nasu, H., Hashimoto, T., & Doi, T. (2013). Hydrocracking of 1-methylnaphthalene/decahydronaphthalene mixture catalyzed by zeolite-alumina composite supported NiMo catalysts. *Fuel Processing Technology*, 116, 222–227. <http://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.07.001>
- 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. <http://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. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.016>
- Kenmogne, R., Finiels, A., Cammarano, C., Hulea, V., & Fajula, F. (2015). Hydroconversion of

- n-hexadecane over bifunctional microporous and mesoporous model catalysts. Influence of pore architecture on selectivity. *Journal of Catalysis*, 329, 348–354. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.026>
- Klemt, 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. *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, 405–408.
- La Parola, V., Deganello, G., Scirè, 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. [http://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00321-9](http://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00321-9)
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41(1–3), 207–219. [http://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](http://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.08.015>
- Leyva, C., Ancheyta, J., & Centeno, G. (2014). Effect of alumina and silica-alumina supported NiMo catalysts on the properties of asphaltenes during hydroprocessing of heavy petroleum. *Fuel*, 138, 111–117. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.023>
- Leyva, C., Ancheyta, J., Travert, A., Maugé, F., Mariey, L., Ramírez, J., & Rana, M. S. (2012). Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis A: General*, 425–426, 1–12. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.033>

- Leyva, C., Rana, M. S., & Ancheyta, J. (2008). Surface characterization of Al₂O₃-SiO₂ supported NiMo catalysts: An effect of support composition. *Catalysis Today*, *130*(2–4), 345–353. <http://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. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.030>
- Li, Z., Zuo, Z., Huang, W., & Xie, K. (2011). Research on Si-Al based catalysts prepared by complete liquid-phase method for DME synthesis in a slurry reactor. *Applied Surface Science*, *257*(6), 2180–2183. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.09.069>
- Manrique, C., Guzmán, A., Pérez-Pariente, J., Márquez-Álvarez, C., & Echavarría, A. (2016). Effect of synthesis conditions on zeolite Beta properties and its performance in vacuum gas oil hydrocracking activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, *234*, 347–360. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.017>
- Manton, M. R. S., & Davidtz, J. C. (1979). Controlled pore sizes and active site spacings determining selectivity in amorphous silica-alumina catalysts. *Journal of Catalysis*, *60*(1), 156–166. [http://doi.org/10.1016/0021-9517\(79\)90078-2](http://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90078-2)
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.011>
- Martinez-Grimaldo, H., Ortiz-Moreno, H., Sanchez-Minero, F., Ramírez, J., Cuevas-Garcia, R., & Ancheyta-Juarez, J. (2014). Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. *Catalysis Today*, *220–222*, 295–300.

<http://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.012>

Martínez-Zapata, O., Méndez-Vivar, J., Bosch, P., & Lara, V. H. (2011). Synthesis and characterization of amorphous aluminosilicates prepared by sol-gel to encapsulate organic dyes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(19–20), 3480–3485.
<http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.020>

Morel, F., Kressmann, S., Harlé, V., & Kasztelan, S. (1997). Processes and Catalysts for Hydrocracking of Heavy Oil and Residues. *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*.

Okamoto, Y., Arima, Y., Nakai, K., Umeno, S., Katada, N., Yoshida, H., ... Uchijima, T. (1998). A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 1. Surface area of alumina. *Applied Catalysis A: General*, 170(2), 315–328. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00064-7](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00064-7)

Okamoto, Y., Umeno, S., Shiraki, Y., Arima, Y., Nakai, K., Chiyoda, O., ... Uchijima, T. (1998). A study on the preparation of supported metal oxide catalysts using JRC-reference catalysts. I. Preparation of a molybdena–alumina catalyst. Part 4. Preparation parameters and impact index. *Applied Catalysis A: General*, 170(2), 359–379. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00067-2](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00067-2)

Pashkova, V. O., Sarv, P., & Derewiński, M. (2007). Composite porous materials containing zeolitic domains prepared by controlled partial recrystallization of amorphous aluminosilicates. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170(A), 289–296.
[http://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80851-2](http://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80851-2)

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.
<http://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.036>
- Purón, H., Pinilla, J. L., Berruero, C., Montoya de la Fuente, J. A., & Millán, M. (2013). Hydrocracking of Maya Vacuum Residue with NiMo Catalysts Supported on Mesoporous Alumina and Silica–Alumina. *Energy & Fuels*, 27(7), 3952–3960.
- Rana, M. S., Ancheyta, J., Maity, S. K., & Rayo, P. (2006). Efecto del soporte y el diámetro de poro en la hidrodeshmetalización de crudo maya. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5, 227–235.
- Regali, F., Boutonnet, M., & Järås, S. (2013). Hydrocracking of n-hexadecane on noble metal/silica-alumina catalysts. *Catalysis Today*, 214, 12–18.
<http://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.019>
- Regali, F., París, R. S., Aho, A., Boutonnet, M., & Järås, S. (2013). Deactivation of a Pt/Silica-Alumina Catalyst and Effect on Selectivity in the Hydrocracking of n-Hexadecane. *Topics in Catalysis*, 56(9–10), 594–601. <http://doi.org/10.1007/s11244-013-0011-8>
- Ren, W., Chen, H., Yang, C., & Shan, H. (2010). Molecular size characterization of heavy oil fractions in vacuum and solution by molecular dynamic simulation. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 4(3), 250–256. <http://doi.org/10.1007/s11705-009-0281-7>
- Restrepo-Garcia, J. R., Baldovino-Medrano, V. G., & Giraldo, S. A. (2016). Improving the selectivity in hydrocracking of phenanthrene over mesoporous Al-SBA-15 based Fe-W catalysts by enhancing mesoporosity and acidity. *Applied Catalysis A: General*, 510, 98–109.
<http://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.051>
- 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. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011>

Sahu, R., Song, B. J., Jeon, Y. P., & Lee, C. W. (2016). Upgrading of vacuum residue in batch type reactor using Ni-Mo supported on goethite catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 115–122. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.017>

Scherzer, J., & Gruia, A. (1996). *Hydrocracking Science and Technology Chemical Industries*. CRC Press.

Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Hinata, A., Yoshitomi, S., Castillo Mares, A., & Nishijima, A. (1990). Application of Zeolite-Based Catalyst to Hydrocracking of Coal-Derived Liquids. *Fuel Processing Technology*, 25(2), 153–165. [http://doi.org/10.1016/0378-3820\(90\)90102-X](http://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90102-X)

Shimada, H., Yoshitomi, S., Sato, T., Matsubayashi, N., Imamura, M., Yoshimura, Y., & Nishijima, A. (1998). Dual-functional Ni-Mo sulfide catalysts on zeolite-alumina supports for hydrotreating and hydrocracking of heavy oils. *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, 39(1), 15. [http://doi.org/10.1016/S0140-6701\(97\)85449-5](http://doi.org/10.1016/S0140-6701(97)85449-5)

Storck, S., Bretinger, H., & Maier, W. F. (1998). Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General*, 174(1–2), 137–146. [http://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00164-1](http://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00164-1)

Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., & Yabuki, M. (2001). Silica–Alumina Catalyst with Bimodal Pore Structure Prepared by Phase Separation in Sol–Gel Process. *Journal of Catalysis*, 200(1), 197–202. <http://doi.org/10.1006/jcat.2001.3196>

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 & Appl. Chem.*, 87, 1051–1069. <http://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Toulhoat, H., Raybaud, P., & Benazzi, E. (2004). Effect of confinement on the selectivity of hydrocracking. *Journal of Catalysis*, 221(2), 500–509. <http://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.014>
- U.S. Energy Information Administration. (2003). Annual Energy Outlook 2003 with Projections to 2025. *Energy Information Administration*, 383(January), 1–263. Retrieved from <http://pbadupws.nrc.gov/docs/ML0931/ML093160831.pdf>
- Venezia, A. M. (2003). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. *Catalysis Today*, 77(4), 359–370. [http://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00380-2](http://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00380-2)
- Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F. F., Muilenberg, G. E., Stickle, W. F., ... Bomben, K. D. (1979). Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Surface And Interface Analysis*. <http://doi.org/10.1002/sia.740030412>