

**CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN E  
HIDROISOMERIZACIÓN DE DIÉSEL RENOVABLE**

**GIOVANNY ARNULFO OLARTE SUÁREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN E  
HIDROISOMERIZACIÓN DE DIÉSEL RENOVABLE**

**GIOVANNY ARNULFO OLARTE SUÁREZ**

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

**DIRECTORA**

**SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE  
INGENIERIA QUIMICA, PHD.**

**CO-DIRECTORA**

**LAURA LILIANA GARZÓN FUENTES  
INGENIERIA QUIMICA, MSC.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

*Primero a Dios por ser siempre mi guía y apoyo*

*Con amor a mis hijas Angélica María y Sílvia Juliana, a mi esposa  
María Victoria por su amor y apoyo incondicional en todos los  
instantes de mi vida personal y profesional*

*A mi mamá y mis hermanos por su cariño y por estar en todos los  
momentos de mi vida apoyándome en tiempos difíciles.*

*A mi siempre Profesor Aristóbulo Centeno (QEPD), por contagiarme  
con la locura de la investigación.*

*A mi compadre Javier, Mauricio y Adela, por las palabras de apoyo  
y aliento durante este proceso.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la profesora Sonia A. Giraldo por sus enseñanzas, paciencia y conocimientos brindados durante el desarrollo de esta investigación.

A la Magíster en Ingeniería Química Laura Garzón, por su dedicación en la co-dirección de este proyecto.

A mis compañeros José Aristóbulo, Diana Paola Duarte y Kelly Johanna, por sus constantes palabras de motivación que me ayudaron a superar varios obstáculos durante la realización de mi trabajo de investigación.

A Julia Raquel Acero, Líder del grupo de investigación en Biocombustibles del ICP, porque siempre estuvo pendiente y apoyando el avance de mi trabajo de investigación.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	15
1. SECCIÓN EXPERIMENTAL .....	21
1.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES .....	21
1.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES .....	22
1.2.1. Adsorción-desorción de nitrógeno. ....	22
1.2.2. Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). ....	23
1.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR).....	23
1.2.4. Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ). ....	23
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	24
1.3.1. Expresión de resultados.. ....	26
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	26

2.1 INFLUENCIA DE LOS PRECURSORES DE SÍLICE Y ALÚMINA EN LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE CATALIZADORES NiMo/ASA.....	27
2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno. La Tabla 3 presenta las propiedades texturales de los soportes y de los diferentes catalizadores sintetizados. ....	27
2.1.2 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	30
2.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR). ....	31
2.1.4 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	36
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	38
2.2.1 Influencia del catalizador en la distribución y rendimiento de productos líquidos.. ....	38
2.2.2 Influencia de la variación de la relación Si/Al y de la modificación de los precursores del soporte en la selectividad y el índice de cetano. ....	40
2.2.3 Influencia de la variación de la relación Si/Al y la modificación de los precursores del soporte sobre el punto de fluidez.. ....	43
2.2.4 Influencia de la variación de las características texturales y metálicas de los catalizadores NiMo/ASA sobre la actividad HDS.....	45
3. CONCLUSIONES .....	47

4. RECOMENDACIONES.....49

BIBLIOGRAFÍA.....60

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para los catalizadores NiMo/ASA. ....	30
Figura 2. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASAZ <sub>LN</sub> . Efecto de la variación Si/Al. ....	32
Figura 3. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASAZ <sub>LT</sub> . Efecto de la variación Si/Al. ....	33
Figura 4. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASAZ <sub>TN</sub> . Efecto de la variación Si/Al. ....	34
Figura 5. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASAZ <sub>TT</sub> . Efecto de la variación Si/Al. ....	35
Figura 6. Distribución de productos líquidos en reacciones de hidroisomerización. ....	39
Figura 7. Influencia de la acidez total del catalizador sobre los rendimientos de productos líquidos. ....	40
Figura 8. Selectividad hacia isoparafinas en reacciones de hidroisomerización. ....	41
Figura 9. Influencia de la distribución de la fuerza ácida sobre la selectividad. ....	42
Figura 10. Punto de fluidez de los productos de reacción Vs. Relación Si/Al. ....	44

Figura 11. Influencia de la acidez total del catalizador sobre el punto de fluidez...45

Figura 12. Porcentaje de remoción de azufre de productos de reacción en función de la relación Si/Al. ....46

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Identificación de los aluminosilicatos (ASAs) utilizados como soportes de catalizadores.....	22
Tabla 2. Propiedades carga de diésel renovable (alimento) .....	25
Tabla 3. Propiedades texturales de catalizadores y soportes.....	29
Tabla 4. Composición elemental de catalizadores NiMo/ASA * .....	31
Tabla 5. Acidez total y fuerza ácida de los catalizadores medida por TPD-NH3 ...	37

## RESUMEN

**TÍTULO:** CATALIZADORES PARA LA HIDRODESULFURACIÓN E HIDROISOMERIZACIÓN DE DIÉSEL RENOVABLE.\*

**Autor:** GIOVANNY ARNULFO OLARTE SUÁREZ.\*\*

**Palabras claves:** Diésel, biojet, bionafta, hidrodeshulfuración, hidroisomerización, propiedades ácidas.

Se sintetizaron catalizadores NiMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASA), con el propósito de analizar el efecto de la modificación de las propiedades ácidas y texturales del soporte sobre la hidroisomerización e hidrodeshulfuración de diésel renovable proveniente del hidrotatamiento de una mezcla de aceite demetalizado con aceite crudo de palma; para tal efecto, se modificó la relación Si/Al= 70/30; 80/20 y 90/10, al igual que las fuentes precursoras de Si y Al de los soportes. Los catalizadores sintetizados fueron analizados por diferentes técnicas de caracterización para explicar su comportamiento catalítico. Los resultados de la actividad catalítica mostraron que al modificar la relación Si/Al y las fuentes precursoras del ASA se presentan cambios en la acidez del soporte y en el área superficial, al igual que en el diámetro de poro promedio y en la distribución de las especies metálicas (Ni y Mo). El aumento de acidez mejora las propiedades en frío de los productos obtenidos a expensas del rendimiento líquido, la selectividad aumenta con mayores contenidos de fuerza ácida media en el catalizador, disminuyendo al mismo tiempo el índice de cetano del biocombustible. La relación Si/Al adecuada depende de las propiedades a mejorar en el producto, igualmente la distribución deseada hacia isómeros en cortes jet y diésel, dependen de la actividad hidrogenante del metal y de las propiedades ácidas del catalizador.

---

\* Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Directora: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Dra. Co-director: Laura Liliana Garzón Fuentes, M.Sc.

## ABSTRACT

**TITLE:** CATALYSTS FOR HYDRODESULFURIZATION AND HYDROISOMERIZATION OF RENEWABLE DIESEL.\*

**Autor:** GIOVANNY ARNULFO OLARTE SUÁREZ\*\*

**Keywords:** Diesel, biojet, bionaphtha, hydrodesulfurization, hydroisomerization, acid properties.

Amorphous aluminosilicate (ASA) based NiMo catalysts were prepared with the purpose of analyzing the effect of changing the acid and textural properties of support in the hydroisomerization and hydrodesulfurization reactions of renewable diesel obtained from a mixture of demetalized oil with hydrotreated crude palm oil. Si/Al ratios of 70/30, 80/20 and 90/10 were used in this work. The silica and the alumina precursors were also modified. All catalysts were characterized by N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, TPR, TPD-NH<sub>3</sub> and ICP-OES, in order to explain their catalytic behavior. The catalyst characterization results showed that the modification of both the Si/Al ratio and the precursor change the acidity and the surface area of the support, as well as the average pore diameter and then, after impregnation, the distribution of Ni and Mo on the catalyst surface. An increase of the acidity enhances the cold properties of the reaction products with a decrease of the liquid product yield. The selectivity of isoparaffins increases and the cetane index decreases with the higher content of medium strength acid sites as measured by TPD-NH<sub>3</sub>. The Si/Al suitable ratio depends on the properties to improve in the product, likewise the isomers distribution desired in the jet and diesel range, depends of the metal hydrogenation activity and the acid properties of the catalyst.

---

\* M.Sc. Chemical Engineering Research Work

\*\* Physical-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Chemical Engineering Magister. Director: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ph. D. Co-director: Laura Liliana Garzón Fuentes, M.Sc.

## INTRODUCCIÓN

Debido a las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, en cuanto a emisiones de gases que impactan negativamente el medio ambiente y la salud humana, se hace necesario encontrar fuentes de energía renovables, sostenibles y eficientes, con bajas o nulas emisiones de gases efecto invernadero [1] , que permitan mejorar la calidad de los combustibles utilizados y disminuir los contenidos de heteroátomos presentes en los combustibles de origen fósil, una alternativa es obtener combustibles a partir de materia prima renovable, como son los aceites vegetales, los cuales presentan un gran potencial para la producción de combustibles líquidos por medio de la remoción de oxígeno el cual tiene lugar consecutiva o simultáneamente con la hidrogenación de los dobles enlaces olefínicos [2-4].

Los aceites vegetales están compuestos de triglicéridos, principalmente de ácidos grasos de cadenas largas de carbono (C16-C18), que pueden producir hidrocarburos en el rango de diésel, por reacciones de hidroxigenación (HDO), decarboxilación y decarbonilación, el producto obtenido es comúnmente llamado, diésel renovable [4-6]. Gran parte de las n-parafinas contenidas en el diésel renovable, contribuyen en gran medida al mejoramiento en el número de cetanos del diésel, sin embargo otra parte de las mismas, las parafinas de cadenas largas llamadas ceras, desmejoran otras propiedades, como aumento en el punto de nube y de fluidez, y una mayor viscosidad, las cuales afectan su desempeño y aplicación como combustibles [7].

Para mejorar apropiadamente estas propiedades, las n-parafinas deben ser transformadas en su correspondiente isoparafina, por el proceso de hidroisomerización [8-11]. La reacción de hidroisomerización está siempre acompañada por la reacción de hidrocraqueo, la cual disminuye la producción de moléculas isomerizadas. Se ha establecido que la isomerización de n-parafinas

ocurre primero, y el craqueo es una reacción consecutiva, la cual es favorecida por los alcanos multiramificados [12-15]. Estas reacciones generalmente tienen lugar sobre catalizadores bifuncionales conteniendo sitios metálicos para la hidrogenación/deshidrogenación, y los sitios ácidos para la isomerización esquelética vía iones carbenio [15, 16].

Un catalizador efectivo para hidroisomerización, debería minimizar las posibles reacciones de hidrocraqueo, debido a que estas reacciones causan la degradación de las n-parafinas a productos más livianos y de menor valor, incrementando la volatilidad del producto final, disminuyendo el rendimiento global del proceso [13, 16, 17].

La acidez del catalizador tiene una gran influencia sobre los rendimientos hacia la hidroisomerización e hidrocraqueo. La densidad de los sitios ácidos y la distribución de la fuerza ácida son importantes y el balance apropiado de estas variables es clave para determinar la selectividad de los catalizadores bifuncionales. Los catalizadores que tienen un alto grado de actividad hidrogenante y una baja acidez, han mostrado una mayor selectividad hacia la hidroisomerización contra el hidrocraqueo de parafinas [13, 18]. El diámetro de poro de los soportes catalíticos, puede también tener un gran efecto sobre esta selectividad. Si el diámetro de poro, es lo suficientemente pequeño para evitar que las iso-parafinas grandes reaccionen con los sitios ácidos ubicados dentro de los poros, el catalizador presentará selectividad hacia la producción de isómeros [14, 19].

Una alternativa es utilizar soportes como las zeolitas, aluminosilicatos amorfos (ASA) y los silicoaluminofosfatos (SAPO), impregnados con metales de una alta actividad hidrogenante como son el Ni, Pt, Pd y Mo, los cuales podrían ser adecuados para realizar una isomerización selectiva de los alcanos lineales a través del proceso de hidroisomerización.

En los catalizadores de tamiz molecular, la selectividad puede ser alcanzada a través de un apropiado control de variables tales como acidez, tamaño y forma del poro y tamaño del cristal [20]. Además, estudios recientes muestran que se han sintetizado nuevas zeolitas con diferentes distribuciones de poro para mejorar la selectividad hacia la hidroisomerización vs. hidrocraqueo (HCR) [20-23].

Los óxidos mixtos tales como los aluminosilicatos amorfos, poseen propiedades interesantes cuando están bien mezclados hablando a escala molecular. La combinación de estos dos óxidos, puede llegar a formar sitios ácidos superficiales los cuales no están presentes en ninguno de los componentes puros (alúmina y sílice). La acidez de la superficie de los ASA depende de la relación Si/Al. Además la química del sol-gel, permite preparar óxidos mixtos de sílice-alúmina con diferentes relaciones Si/Al, con áreas superficiales y distribución de poro bien definidas. Sin embargo lograr una excelente mezcla a escala molecular, aún es una tarea muy difícil [24-27].

El interés hacia el uso de ASA's como soportes en hidropcesamiento, se debe a varias razones [27-29], primero, estos soportes generalmente exhiben una acidez más leve que las zeolitas, lo cual mejora la selectividad en la hidroisomerización comparada con el hidrocraqueo. Segundo, ellas reúnen a la vez acidez Brønsted y Lewis, llevando a numerosas aplicaciones como soportes para catalizadores multifuncionales heterogéneos. Los ASA's, son también una alternativa a la limitada accesibilidad de los sitios ácidos inherentes al tamaño de poro de las zeolitas y los SAPO's, con respecto al volumen de los reactantes, productos o estados de transición [27, 30-32].

Las características de los óxidos obtenidos (ASA), dependen fuertemente de los parámetros de síntesis sol-gel, tal como las moléculas precursoras, su concentración, el solvente, la temperatura, la cantidad de agua utilizada en la hidrólisis y el pH [24, 26, 27, 33]. Con respecto al uso de los aluminosilicatos amorfos como soportes para catalizadores de hidroisomerización e hidrotratamiento [10, 34-36], se ha evidenciado una dependencia de la actividad catalítica en los catalizadores soportados CoMo y NiMo, sobre la relación Si/Al y las propiedades ácidas del soporte.

Los catalizadores cargados con un metal noble (Pt y/o Pd) muestran una considerable selectividad hacia la hidroisomerización versus craqueo, que aquellos conteniendo metales de transición, como Ni, Mo, Co y W [13, 37-39]

Por otra parte el uso de metales nobles como fases activas para el hidroprocesamiento de cargas con compuestos azufrados, ha evidenciado que tienden a desactivarse paulatinamente por la presencia de tiocompuestos [40-42], el mecanismo de desactivación involucra una fuerte quimisorción de las moléculas azufradas sobre los sitios metálicos, seguido por su hidrogenólisis, el H<sub>2</sub>S resultante puede conducir a la formación de una especie estable e inactiva del metal, sin embargo este equilibrio puede ser desplazado convenientemente cuando la presión de hidrógeno es alta y/o cuando las características fisicoquímicas de los metales son modificadas [43, 44]. Por lo tanto es necesario profundizar en la sinergia de la co-impregnación Pd-Pt, para la formación de los llamados Core-Shell, que permiten aumentar la tiotolerancia de estos catalizadores [41, 45, 46].

La alta actividad hidrogenante del níquel, molibdeno y tungsteno sulfurados, es conocida, y han sido evaluados en soportes ácidos como el ASA, para la conversión de hidrocarburos a condiciones leves de reacción. Altos rendimientos de isómeros ramificados han sido obtenidos usando este tipo de catalizadores para la hidroconversión de n-parafinas, aún en presencia de compuestos azufrados en la carga [47-49].

Rezgui et. al. [29, 50, 51], evaluó catalizadores NiW, soportados en aluminosilicatos amorfos, aplicándolos en reacciones de hidroisomerización de n-heptano y n-hexano, encontrando que el contenido óptimo de Ni está alrededor del 15% y de W en 10%, resultando la conversión de n-heptano en 42,3% y la selectividad hacia iso-parafinas en 55%.

Catalizadores NiMo, han sido preparados en soportes ASA [25, 52], y evaluados en reacciones de hidroisomerización de n-C16, alcanzando conversiones del 50% y selectividades hacia iso-C16 del 94%. La gran ventaja de estos catalizadores es que no son sensibles a la desactivación catalítica por la presencia de compuestos azufrados en la carga y pueden ser aplicados en la hidroisomerización de n-parafinas, mejorando la selectividad hacia iso-parafinas por medio de un ajuste en las propiedades ácidas del soporte, la dispersión de la fase metálica y de las condiciones operacionales [53, 54].

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, el reto actual en la obtención de un diésel renovable y biojet de alta calidad, se centra en el desarrollo de nuevos catalizadores con características particulares que permitan obtener una alta selectividad hacia la hidroisomerización, con poca producción de compuestos livianos que afecten el rendimiento global del proceso. En la presente investigación se estudió el efecto de la variación de la relación Si/Al en soportes aluminosilicatos amorfos (ASA), adicionalmente se utilizaron dos fuentes de sílice y alúmina en la síntesis de los soportes en catalizadores NiMo/ASA. Los

catalizadores preparados se evaluaron con una carga real de diésel renovable obtenido del corte de una mezcla hidrotratada de DMO con 10% en peso de ACP [55], con el objetivo de estudiar su influencia sobre la conversión de n-parafinas y su selectividad hacia la producción de isómeros en cargas reales.

## 1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el protocolo de preparación de los catalizadores y se presentan las técnicas de caracterización utilizadas. Además, se hace una descripción del procedimiento, las condiciones de operación empleadas durante la evaluación catalítica y las expresiones utilizadas para presentar los resultados.

### 1.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los soportes de aluminosilicatos amorfos (ASA) con diferentes proporciones Si/Al (70/30, 80/20, 90/10), fueron preparados por el método sol-gel descrito por La Parola *et al.* [26]. Todo el procedimiento fue realizado en atmósfera de N<sub>2</sub>. Se mezclaron las cantidades requeridas de los precursores de aluminio tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 97%) o nitrato de aluminio nonahidratado (Merck, 99,3%), y de sílice el tetraetil-ortosilicato (Aldrich, 98%) o Ludox (Aldrich, 30% en suspensión coloidal). La solución se agitó durante 3 h a temperatura ambiente para obtener una mezcla homogénea. Luego la temperatura se aumentó hasta 80 °C y fue agregada agua (ph=9 ajustado con solución amoniacal) en cantidades estequiométricas a la mezcla agitada de los dos alcóxidos con el fin de promover la hidrólisis. El gel formado se dejó durante 5 h en agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno, luego se dejó secar a condiciones ambientales por mínimo 5 días. El gel formado fue lavado varias veces con sec-butanol para eliminar las posibles trazas de alcóxidos no hidrolizados. Los xerogeles fueron secados bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco a 70 °C por 2 h, finalmente se sube la temperatura hasta 500 °C a una velocidad de 5 °C/min, para ser calcinados bajo un flujo de aire seco por 12 h.

Los catalizadores NiMo soportados en ASA son identificados: NiMo/ASAz<sub>xy</sub>, donde x representa el precursor de sílice (L=Ludox, T=TEOS), y el precursor de alúmina

(N=nitrato de aluminio, T=Trisecbutóxido de aluminio) y z representa la relación Si/Al (30=70/30, 20=80/20, 10=90/10).

**Tabla 1.** Identificación de los aluminosilicatos (ASAs) utilizados como soportes de catalizadores

Catalizadores NiMo			
ASA <sub>zLN</sub>	ASA <sub>zLT</sub>	ASA <sub>zTN</sub>	ASA <sub>zTT</sub>
NiMo/ASA30 <sub>LN</sub>	NiMo/ASA30 <sub>LT</sub>	NiMo/ASA30 <sub>TN</sub>	NiMo/ASA30 <sub>TT</sub>
NiMo/ASA20 <sub>LN</sub>	NiMo/ASA20 <sub>LT</sub>	NiMo/ASA20 <sub>TN</sub>	NiMo/ASA20 <sub>TT</sub>
NiMo/ASA10 <sub>LN</sub>	NiMo/ASA10 <sub>LT</sub>	NiMo/ASA10 <sub>TN</sub>	NiMo/ASA10 <sub>TT</sub>

Los catalizadores NiMo soportados en ASA, fueron sintetizados sin variar el contenido de metal en los catalizadores, los óxidos metálicos de MoO<sub>3</sub> y NiO fueron depositados por impregnación húmeda incipiente sucesiva.

La primera impregnación sobre el soporte se realizó con una solución acuosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (Merck, 99%), secuencialmente los sólidos fueron impregnados con una solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Merck, 99%). Después de cada impregnación los sólidos fueron secados a 70 °C durante 4 h, finalmente la calcinación se realizó a 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 4 °C/min, se mantuvo esta temperatura por 12 h bajo un flujo de aire seco de 100 ml/min. El contenido nominal del MoO<sub>3</sub> (6% en peso) y de NiO (11% en peso) se mantuvieron constantes.

## 1.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

1.2.1. **Adsorción-desorción de nitrógeno.** La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores y soportes preparados se realizó mediante el análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno que se obtuvieron empleando los equipos ASAP 2020 Micromeritics y Gemini V. El área superficial

específica ( $A_{\text{BET}}$ ) se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el volumen total de poros (VP) y el diámetro promedio de poro (DP) se calcularon utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Los catalizadores previo al análisis son sometidos a una etapa de desgasificación al vacío (42 mbares), con incremento de temperatura hasta 350°C, con una rata de calentamiento de 2 °C/min, se mantuvieron estas condiciones por 12 horas.

**1.2.2. Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).** La composición real de los metales Ni y Mo, y del Si y el Al fue verificada por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) usando un espectrómetro de plasma óptico, Perkin Elmer Optima 2100, según norma técnica UOP 961 y 988.

**1.2.3. Reducción a temperatura programada (TPR).** La capacidad de reducción de las fases de las especies de Mo y Ni en estado óxido de los catalizadores, se realizó mediante TPR. El análisis fue desarrollado en un aparato Autochem II de Micromeritics con un detector de conductividad térmica (TCD). 0,3 g de muestra fue reducida en un flujo de H<sub>2</sub>/Ar a 50 ml/min. El rango de temperatura empleado fue desde 30 hasta 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El consumo de hidrógeno se determinó a través del detector TCD.

**1.2.4. Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>).** La acidez total de los catalizadores en estado óxido se determinó empleando un sistema de adsorción y desorción de gases en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900 con detector TCD. Se pesó 0,25 g de muestra y se sometió a 120 °C a través de un flujo de He de 50 ml/min, durante 30 min. Luego la muestra se calentó hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, por 1 h, posteriormente se enfrió hasta 150 °C, y se inició la saturación de NH<sub>3</sub> con 12 pulsos de 1ml cada uno. La muestra se desgasificó por 1 h a 150 °C. Al cabo de este tiempo se hace

la desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . La señal obtenida, asignada al  $\text{NH}_3$  fue usada para el análisis de las curvas de TPD de  $\text{NH}_3$ , las cuales permitieron obtener la distribución de acidez. Para determinar la distribución de sitios ácidos, se definieron tres niveles, débil ( $<200\text{ }^\circ\text{C}$ ), media ( $200 - 350\text{ }^\circ\text{C}$ ) y alta ( $>350\text{ }^\circ\text{C}$ ), los cuales se cuantificaron por deconvolución de las curvas resultantes de los análisis de TPD, empleando el software FITYK 0,8,0.

### 1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor tipo *batch* en acero inoxidable 316 (volumen 500ml) con agitación, el cual dispone de un horno de resistencias con control para el sistema de calentamiento. La presión de todas las reacciones fue de 5,5 MPa. Previo a la reacción 5 ml de catalizador se secó *in situ* con un flujo de  $\text{N}_2$  ( $100\text{ ml}/\text{min}$ ) a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  durante una hora, para la etapa de activación se inyecta 100 ml de DMDS al autoclave e inicia la agitación, para garantizar el contacto entre la carga sulfurizante y el catalizador, se aumenta la temperatura hasta  $350^\circ\text{C}$ ,  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , estas condiciones se mantuvieron por 3 h a una presión de 0,69 MPa en atmósfera de  $\text{H}_2$ , después se realizaron purgas con  $\text{H}_2$  para desplazar el vapor de DMDS restante y los gases formados durante esta etapa, tanto el secado como la activación se realizaron *in-situ*. Inicialmente, fueron realizadas una serie de reacciones de hidroisomerización de la carga real de diésel renovable con un catalizador comercial para definir las condiciones de operación del sistema. Las condiciones de reacción fueron escogidas hasta obtener 90% en peso de rendimiento líquido. Se emplearon las siguientes condiciones de reacción:  $P=5,5\text{ MPa}$ ,  $T=320^\circ\text{C}$ , tiempo de reacción de 2 h. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se inyecta 120 ml de diésel renovable (ver propiedades en la Tabla 2), y se presuriza el sistema hasta 5,5 MPa con  $\text{H}_2$ , manteniendo la agitación durante el tiempo de reacción indicado, una vez terminado el tiempo de reacción se inicia el enfriamiento del sistema hasta

40°C, temperatura a la cual se realiza la despresurización lenta del sistema y se purga todo el reactor con N<sub>2</sub> (100 ml/min) durante 15 min, después se procede a recoger y pesar el producto obtenido.

Todas las reacciones se llevaron a cabo hasta alcanzar una conversión constante (70%) de las parafinas lineales nonano, decano y undecano. Los productos condensables fueron analizados por destilación simulada norma ASTM D7213, mediante la cual se determinó la distribución de productos por medio del corte por número de carbonos, el cálculo de la selectividad hacia la hidroisomerización se determinó usando la técnica de GC-PIANO (Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas) norma ASTM D6729. La densidad se midió por la norma ASTM D4052, el azufre total por la norma ASTM D5453, el punto de fluidez se determinó por la norma ASTM D97 y el índice de cetano por la norma ASTM D4737.

**Tabla 2.** Propiedades carga de diésel renovable (alimento)

	Alimento
Índice de cetano	74,7
Punto de fluidez [°C]	16
Azufre total [ppm]	234
Composición [% en peso]	
n-parafinas	0,29
Iso-parafinas	0,73
Aromáticos	2,22
Naftenos	0,47
Olefinas	0,26
C12+	95,86

Como se observa en la Tabla 2, el parámetro a mejorar en el diésel renovable es el punto de fluidez, el cual debe estar alrededor de 3°C, además la mayor

contribución de la fracción renovable es hacia parafinas de más de 12 carbonos [56] .

1.3.1. **Expresión de resultados.** El porcentaje de conversión de azufre total (%  $C_{HDS}$ ) fue calculado mediante la ecuación 1.

$$\% C_{HDS} = \left[ \frac{S_o - S_f}{S_o} \right] * 100 \quad (1)$$

Donde:  $S_o$  y  $S_f$  indican la cantidad de S total en el alimento y en el producto respectivamente.

La selectividad hacia isoparafinas,  $S_{Isoparaf}$  fue calculada mediante la ecuación 2.

$$S_{Isoparaf} = \left[ \frac{\%Isop_f * Rend_f - \%Isop_o * Rend_o}{\%Paraf_f * Rend_f - \%paraf_o * Rend_o} \right] \quad (2)$$

Donde:  $\%Isop_o$  y  $\%Isop_f$  indican el porcentaje de isoparafinas presentes en el alimento y en el producto respectivamente,  $\%Paraf_o$  y  $\%Paraf_f$  indican el porcentaje de n-parafinas presentes en el alimento y en el producto respectivamente,  $Rend_o$  y  $Rend_f$  indican el porcentaje en peso de los rendimientos líquidos analizados por el método PIANO para el alimento y el producto respectivamente.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de los análisis anteriormente mencionados y la discusión de los mismos.

## 2.1 INLUENCIA DE LOS PRECURSORES DE SÍLICE Y ALÚMINA EN LAS CARACTERÍSTICAS TEXTURALES DE CATALIZADORES NiMo/ASA.

En esta subsección, se presentan los resultados de los análisis texturales realizados a los catalizadores y se analiza la influencia de la variación de los precursores del soporte, al igual que la diferentes relaciones Si/Al.

**2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.** La Tabla 3 presenta las propiedades texturales de los soportes y de los diferentes catalizadores sintetizados.

Se observa para los soportes preparados con los diferentes precursores de sílice y aluminio, que al aumentar la relación Si/Al, se incrementa el área superficial, excepto para los soportes preparados con los precursores TEOS y trisecbutóxido de aluminio (ASAz<sub>TT</sub>), en los cuales el área disminuye al aumentar la relación Si/Al, que puede ser resultado de una alta presencia de alcóxidos no hidrolizados durante su síntesis, los cuales fueron retirados antes de la calcinación por lavados sucesivos con sec-butanol.

Los valores de la constante C en la ecuación BET, refleja las diferencias entre la formación de la primer capa y la formación de capas subyacentes [57], estos valores reportados en la tabla 3, son positivos y adimensionales y se encuentran en el rango entre 67 y 186, según Rouquerol *et al.* [58], el valor de la constante C, debe ser mayor de 50 para obtener un cálculo razonable del volumen de la monocapa, y por lo tanto del área superficial, además sugieren que valores superiores a 200 harían cuestionable el análisis, y por lo tanto las áreas superficiales calculadas a partir de estos datos se deberían utilizar con reserva.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, los datos obtenidos de los análisis superficiales de los catalizadores NiMo/ASA, pueden ser empleados sin reserva,

ya que se encuentran dentro del rango de confianza para estos resultados [58, 59].

En los soportes preparados a partir de Ludox, con nitrato de aluminio o trisebutóxido de aluminio, se observan volúmenes de poro entre 0,18 y 0,46  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y diámetro promedio de poro entre 52 y 111 Å. En los soportes sintetizados con TEOS, se obtienen volúmenes de poro entre 0,15 y 0,36  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y diámetro promedio de poro entre 25 y 51 Å. Estas diferencias pueden deberse a la naturaleza del precursor, en el Ludox, la sílice está disuelta en agua (solución coloidal), lo que puede permitir una mayor interacción entre la sílice y los precursores de aluminio, permitiendo formar más rápido la matriz hidrolizada (xerogel) y brindando más estabilidad a dichas uniones intermoleculares [24].

Por otro lado se observa una disminución del  $A_{\text{BET}}$  y en el volumen de poro (VP) después de la deposición de los metales Ni y Mo sobre los soportes ASA que podría atribuirse al bloqueo de los mesoporos por parte de los metales, este comportamiento ha sido reportado por otros autores [26, 60].

En la Figura 1, se presentan las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , para los catalizadores NiMo/ASA empleados en este estudio.

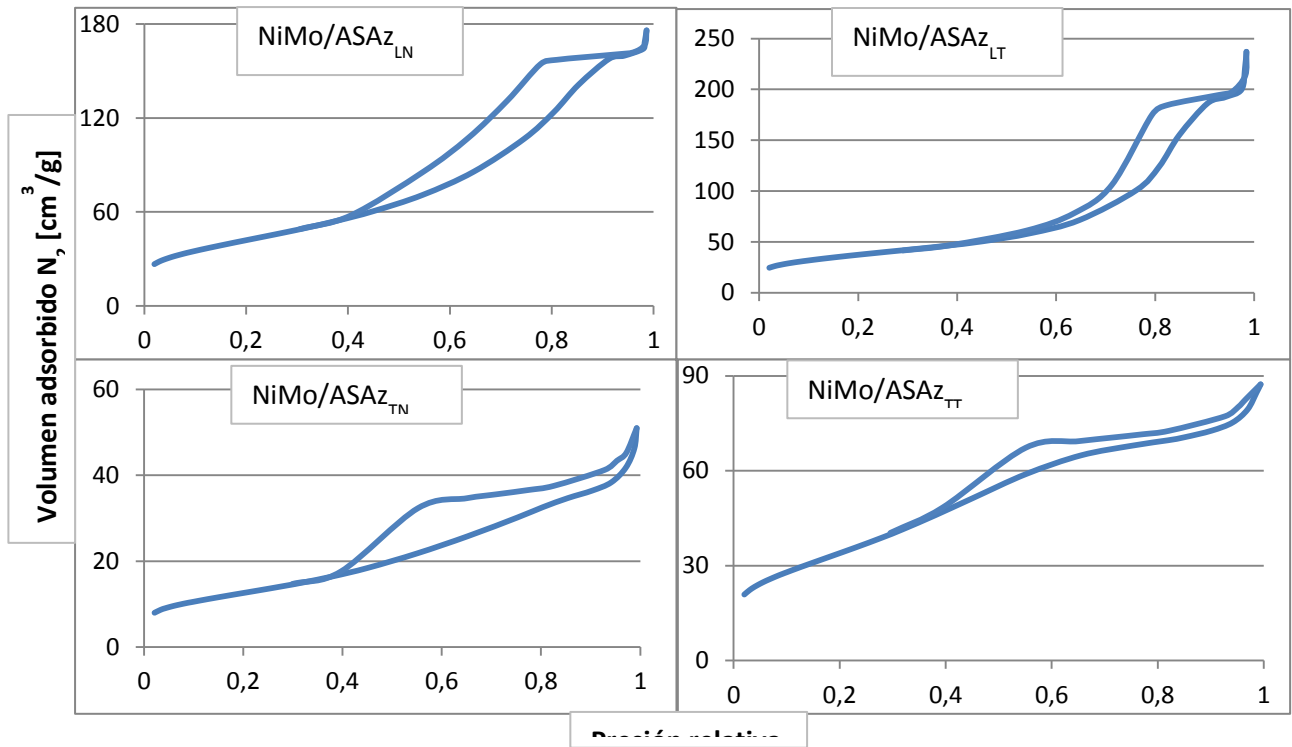
El comportamiento presentado en la Figura 1 para todos los catalizadores NiMo/ASA, es asignado a una isoterma Tipo IV [58]. La cual corresponde a sólidos mesoporosos. Además según el tipo de histéresis se tiene para los sólidos preparados con Ludox, la clasificación H1, con un comportamiento atribuido a poros cilíndricos [61, 62], y para los soportes sintetizados con TEOS, es asignado el tipo H2b, este comportamiento es dado a poros con forma de cuello de botella [61, 62]. Característicamente, las curvas de histéresis en todas las isothermas cierran antes de alcanzar una presión relativa de 0,3 en el proceso de desorción, indicando mesoporosidad en el sólido [61].

**Tabla 3.** Propiedades texturales de catalizadores y soportes

Soporte / Catalizador	C	$A_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ]	VP [ $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ]	DP [ $\text{\AA}$ ]
ASA30 <sub>LN</sub>	154,2	108	0,23	84
ASA20 <sub>LN</sub>	102,3	165	0,46	111
ASA10 <sub>LN</sub>	125,5	151	0,34	89
ASA30 <sub>LT</sub>	141,2	137	0,18	52
ASA20 <sub>LT</sub>	146,3	197	0,45	92
ASA10 <sub>LT</sub>	142,7	198	0,35	71
ASA30 <sub>TN</sub>	126,8	144	0,15	43
ASA20 <sub>TN</sub>	98,3	157	0,18	47
ASA10 <sub>TN</sub>	114,7	165	0,10	25
ASA30 <sub>TT</sub>	123,4	185	0,36	32
ASA20 <sub>TT</sub>	112,2	160	0,2	49
ASA10 <sub>TT</sub>	95,1	159	0,2	51
NiMo/ASA30 <sub>LN</sub>	151,3	107	0,24	89
NiMo/ASA20 <sub>LN</sub>	104,8	124	0,26	83
NiMo/ASA10 <sub>LN</sub>	137,5	115	0,26	91
NiMo/ASA30 <sub>LT</sub>	149,7	100	0,25	102
NiMo/ASA20 <sub>LT</sub>	152,2	131	0,34	104
NiMo/ASA10 <sub>LT</sub>	139,6	140	0,05	104
NiMo/ASA30 <sub>TN</sub>	133,6	104	0,07	64
NiMo/ASA20 <sub>TN</sub>	67,6	117	0,12	74
NiMo/ASA10 <sub>TN</sub>	185,7	138	0,23	89
NiMo/ASA30 <sub>TT</sub>	120,2	117	0,13	44
NiMo/ASA20 <sub>TT</sub>	140,8	103	0,09	90
NiMo/ASA10 <sub>TT</sub>	143,7	96	0,09	92

C= constante ecuación BET;  $A_{\text{BET}}$ = área superficial específica BET; VP= volumen de poro; DP= diámetro promedio de poro. ASA= aluminosilicatos amorfos.

**Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para los catalizadores NiMo/ASA.**



**2.1.2 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).** El análisis de ICP-OES mostró que el contenido real de los metales impregnados Ni, Mo, Si y Al fue prácticamente igual al valor nominal calculado para los catalizadores preparados y la relación Si/Al deseada, lo que confirma que el método de preparación empleado asegura una incorporación adecuada de los metales en el soporte. Los valores reales se pueden observar en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Composición elemental de catalizadores NiMo/ASA \*

Catalizador	Ni [%peso]	Mo [%peso]	Si [%peso]	Al [%peso]
NiMo/ASA30 <sub>LN</sub>	10,5	5,7	23,7	9,5
NiMo/ASA20 <sub>LN</sub>	10,4	5,6	27,7	7,4
NiMo/ASA10 <sub>LN</sub>	10,9	5,7	30,6	3,6
NiMo/ASA30 <sub>LT</sub>	11,5	6,2	22,9	9,7
NiMo/ASA20 <sub>LT</sub>	11,2	5,6	25,8	6,3
NiMo/ASA10 <sub>LT</sub>	11,2	6,1	31,1	3,3
NiMo/ASA30 <sub>TN</sub>	11,3	6,3	22,5	10,5
NiMo/ASA20 <sub>TN</sub>	10,4	5,7	25,7	6,8
NiMo/ASA10 <sub>TN</sub>	10,4	5,6	29,2	3,4
NiMo/ASA30 <sub>TT</sub>	10,8	5,8	17,8	8
NiMo/ASA20 <sub>TT</sub>	11,1	5,7	25	6,7
NiMo/ASA10 <sub>TT</sub>	11	5,6	28,5	3,3

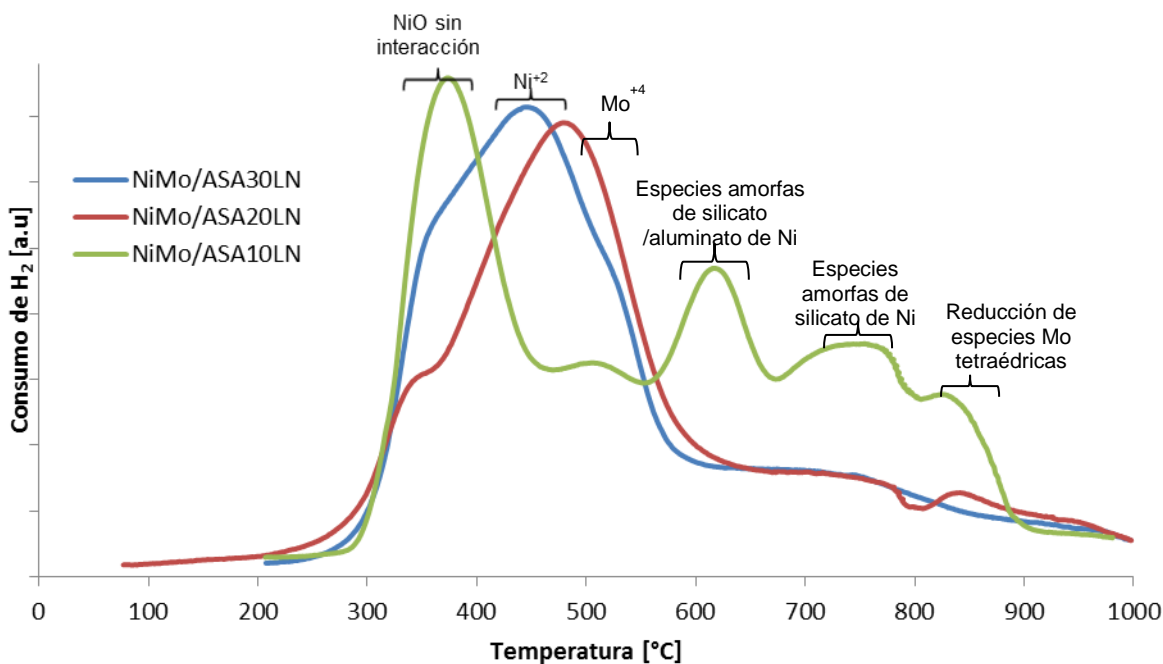
\*Medido por ICP-OES

**2.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR). Influencia de la variación de la relación Si/Al.** La Figura 2 muestra los resultados de TPR de los catalizadores NiMo/ASA<sub>zLN</sub>. Se observa el desplazamiento de los picos, con respecto a la relación 70/30, a mayor y menor temperatura para la relación 80/20 y 90/10, respectivamente.

El pico a temperaturas alrededor de 350°C, puede ser atribuido a la reducción de partículas de NiO sin interacción con el soporte, la interacción del NiO con el soporte disminuye su reducibilidad [63]. El pico a temperaturas alrededor de 450°C puede ser asignado a Ni<sup>+2</sup>, de las especies NiO que interactúan con el soporte, el pico alrededor de 510°C es atribuido a la reducción parcial del Mo(VI) a Mo(IV) (especies de Mo octaédrico) [63, 64]. El pico a la temperatura de 615°C puede ser debido a la formación de especies amorfas de silicato/aluminato de Ni, y el pico

alrededor de 750°C es atribuido probablemente a la formación de especies amorfas de silicato de Ni, estos picos tienen mayor intensidad en el catalizador con alto contenido de Si [63]. El pico alrededor de 850°C es asignado a la reducción profunda de todas las especies de Mo incluidas especies de Mo tetraédricas [64].

**Figura 2. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASA<sub>z</sub>LN. Efecto de la variación Si/Al.**

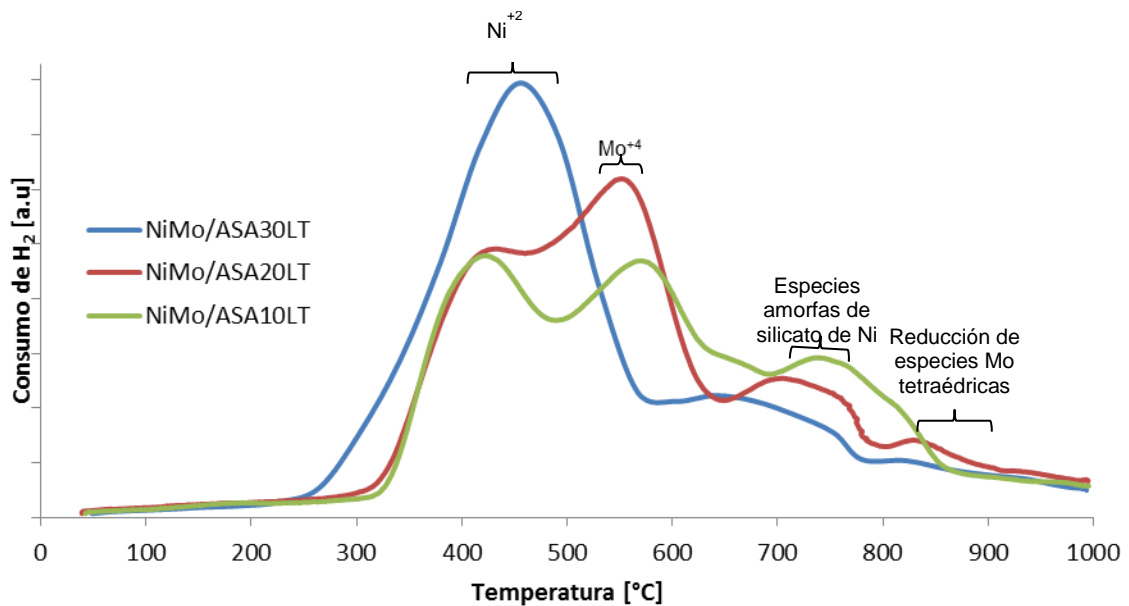


La Figura 3 muestra los resultados de TPR de los catalizadores NiMo/ASA<sub>z</sub>LT. Se evidencia el desplazamiento de los picos a mayor temperatura al aumentar la relación Si/Al.

El pico a temperaturas alrededor de 450°C es asignado a las especies NiO que interactúan con el soporte [64], el pico alrededor de 550°C es atribuido a la reducción parcial del Mo(VI) a Mo(IV) [63]. El pico alrededor de 750°C puede ser debido a la formación de especies amorfas de silicato de Ni [64], estos picos tienen mayor intensidad al aumentar el contenido de Si, en el catalizador. El pico

alrededor de 850°C es asignado a la reducción de las especies de Mo incluidas especies de Mo tetraédricas [63].

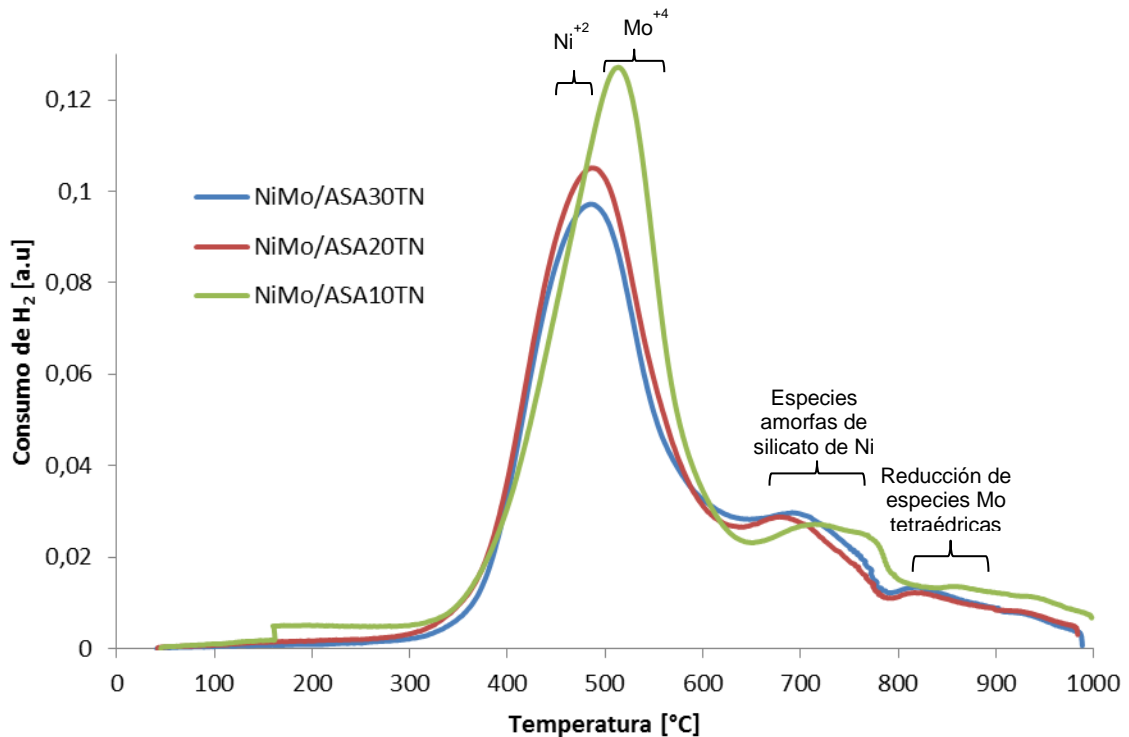
**Figura 3. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASA<sub>z</sub>LT. Efecto de la variación Si/Al.**



La Figura 4 presenta los resultados de TPR de los catalizadores NiMo/ASA<sub>z</sub>TN. Se aprecia un leve desplazamiento de los picos a mayor temperatura al aumentar la relación Si/Al.

El pico a temperaturas alrededor de 450°C es asignado a las especies NiO que interactúan con el soporte [64], el cual presenta mayor intensidad al aumentar la relación Si/Al. No se evidencia el pico de reducción parcial del Mo (alrededor 550°C). El pico debido a la formación de especies amorfas de silicato de Ni, se presenta alrededor de 710°C [64]. El pico alrededor de 850°C es asignado a la reducción de las especies de Mo incluidas especies de Mo tetraédricas [63].

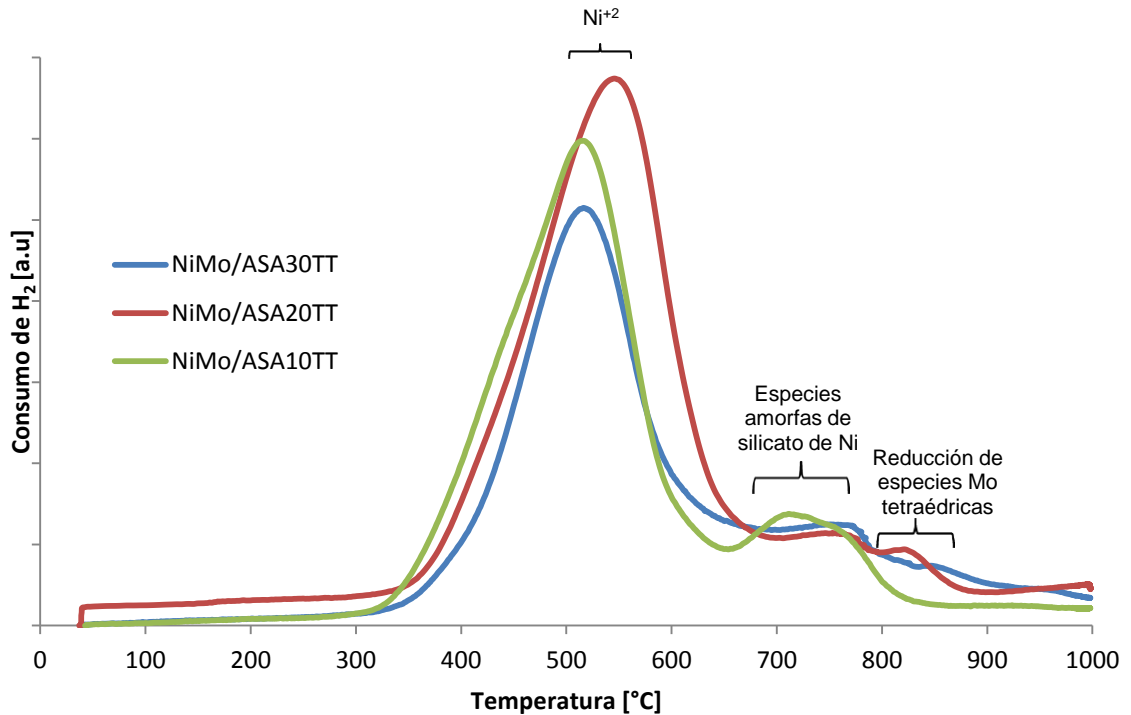
**Figura 4. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASAz<sub>TN</sub>. Efecto de la variación Si/Al.**



La Figura 5 muestra los resultados de TPR de los catalizadores NiMo/ASAz<sub>TT</sub>. Igualmente se observa un leve desplazamiento de los picos a mayor temperatura al aumentar la relación Si/Al.

El comportamiento es muy similar al obtenido para los catalizadores NiMo/ASAz<sub>TN</sub>. El pico a temperaturas alrededor de 520°C es asignado a las especies de Ni<sup>+2</sup> que interactúan con el soporte, el cual presenta mayor intensidad al aumentar la relación Si/Al, lo cual puede ser debido a una mejor distribución del metal en el sólido. No se evidencia el pico de reducción parcial del Mo (alrededor 550°C). El pico debido a la formación de especies amorfas de silicato de Ni, se presenta alrededor de 710°C. El pico alrededor de 850°C es asignado a la reducción de las especies de Mo incluidas especies de Mo tetraédricas.

**Figura 5. Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo/ASAz<sub>TT</sub>. Efecto de la variación Si/Al.**



Al aumentar la relación Si/Al, en los catalizadores se observa un desplazamiento de los picos a mayor temperatura, puede ser debido a que es más difícil de reducir estas especies por un aumento de la interacción del metal con el soporte, al igual se observa un aumento de intensidad al aumentar el contenido de silicio, en los picos atribuidos a especies amorfas de silicato de níquel [63].

De acuerdo a lo observado en las Figuras 2 y 3, podemos evidenciar cambios en las especies reducidas al variar el precursor de aluminio, cuando se pasa del nitrato de aluminio al trisecbutóxido de aluminio, no hay presencia evidente de especies NiO sin interacción del soporte, al igual que con el pico de la especie amorfa de silicato/aluminato de Ni. También se observa cambios en las

intensidades de los picos de las especies amorfas de silicato de níquel, siendo mayores para el catalizador NiMo/ASA30<sub>TN</sub>.

Cuando se comparan las curvas (Figuras 4 y 5), no se evidencian cambios apreciables por el cambio del precursor de aluminio, solo un desplazamiento a mayor temperatura de los picos de reducción para los catalizadores NiMo/ASA<sub>ZTT</sub>.

Cuando se cambia el precursor de sílice, pasar de Ludox a TEOS, se observa en las curvas de TPR de todos los catalizadores (Figuras 2 – 5), un cambio en la distribución de las especies reducidas, con Ludox se obtienen más picos asignados a débiles interacciones del NiO con el soporte, además de la presencia de especies amorfas de silicato/aluminato de Ni, al igual que especies de Mo reducidas parcialmente, lo que puede ser atribuido a una mayor interacción a nivel molecular de la sílice del Ludox con los precursores de aluminio durante la síntesis de los soportes, y a una mayor distribución de Ni en multicapas [51, 65].

#### **2.1.4 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)**

En la Tabla 5, se presentan los resultados de la acidez total y la distribución de la fuerza ácida en los catalizadores NiMo/ASA.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 5, se observa una disminución en la acidez total de los catalizadores al aumentar el contenido de Si en los soportes ASA, similar tendencia se presenta en la distribución de la fuerza ácida, afectando apreciablemente la acidez débil, la cual aumenta a expensas de los sitios ácidos fuertes, la acidez media varía levemente. La acidez total no varía mucho al aumentar el contenido de Al, siempre que se asegure que la superficie del precursor esté completamente cubierta con especies Al, permitiendo la existencia de enlaces de grupos Si-(OH)-Al [24], de acuerdo con esto al tener muy bajos contenidos de Al, resulta en una muy baja acidez del soporte sintetizado,

promoviendo la formación de silanol, por los elevados contenidos de Si, aumentando la acidez débil en el sólido sintetizado por la disminución de la cantidad de especies de aluminio tetraédrico disponibles [33].

**Tabla 5.**Acidez total y fuerza ácida de los catalizadores medida por TPD-NH<sub>3</sub>

Catalizadores	Acidez total μmol NH <sub>3</sub> /g	% Distribución de acidez		
		Débil	Media	Fuerte
NiMo/ASA30 <sub>LN</sub>	657	16	51	33
NiMo/ASA20 <sub>LN</sub>	580	24	48	28
NiMo/ASA10 <sub>LN</sub>	555	28	46	26
NiMo/ASA30 <sub>LT</sub>	627	23	50	27
NiMo/ASA20 <sub>LT</sub>	572	34	50	16
NiMo/ASA10 <sub>LT</sub>	508	38	49	13
NiMo/ASA30 <sub>TN</sub>	618	18	49	33
NiMo/ASA20 <sub>TN</sub>	564	22	57	21
NiMo/ASA10 <sub>TN</sub>	501	29	47	24
NiMo/ASA30 <sub>TT</sub>	579	20	54	26
NiMo/ASA20 <sub>TT</sub>	506	25	50	25
NiMo/ASA10 <sub>TT</sub>	465	30	51	19

Otros estudios han determinado que con el incremento de la cantidad de aluminio en los aluminosilicatos, aumenta la densidad y fuerza ácida de los soportes [26, 29].

Por otro lado, cuando se varían los precursores de Si y Al, en la síntesis de los soportes, se observan cambios en la fuerza y distribución de la acidez. Se

encontró mayor fuerza ácida en los catalizadores sintetizados con Ludox comparado con los catalizadores sintetizados con TEOS. Es posible que esta diferencia sea debido a una mayor interacción de las moléculas durante la síntesis permitiendo una posterior redistribución del Al superficial durante la calcinación, la difusión del aluminio dentro de la red de sílica, genera la sustitución de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$  necesaria para la formación de grupos  $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$ , cuya fuerza ácida es comparada con los sitios de acidez Brønsted [24], en donde hay también interacción de grupos silanol con sitios ácidos Lewis de Al [27].

## 2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

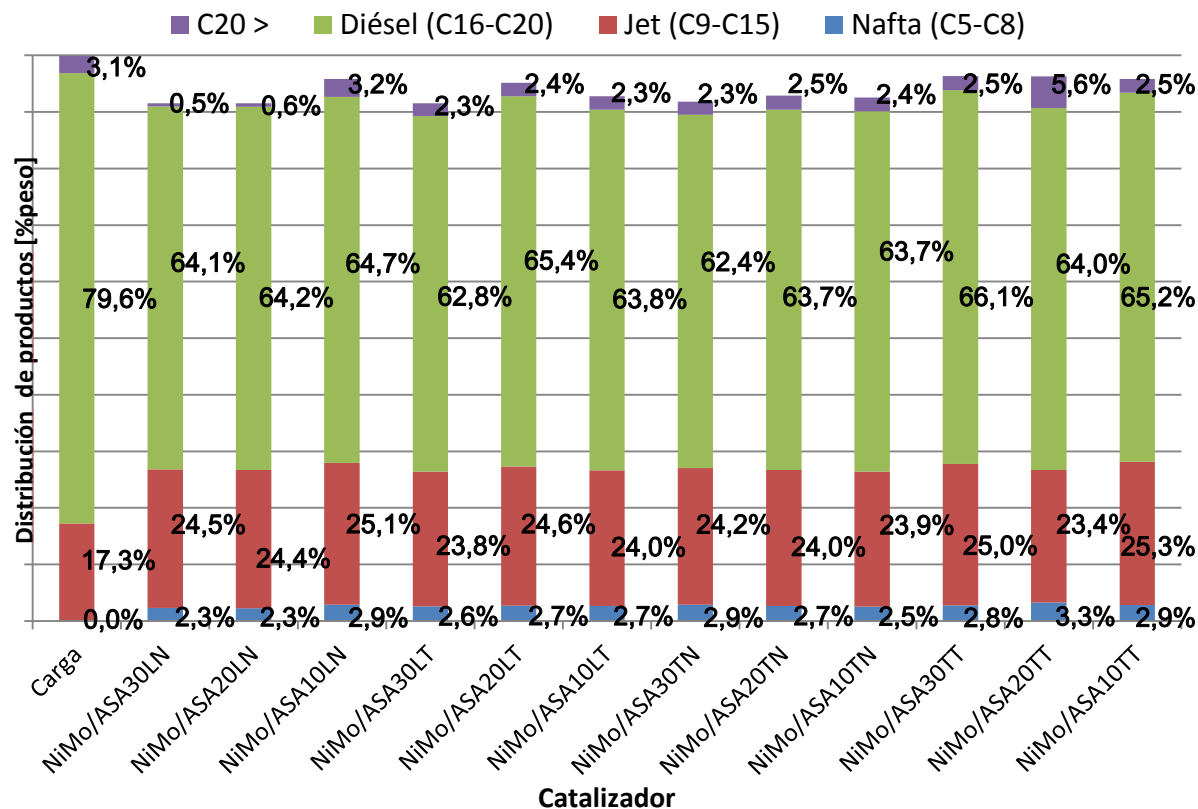
**2.2.1 Influencia del catalizador en la distribución y rendimiento de productos líquidos.** En la Figura 6, se presentan los resultados de la distribución de productos líquidos por cortes de número de carbono y el rendimiento líquido global del proceso, para la carga y para los productos de reacción, y la acidez total de los catalizadores sintetizados en este estudio.

En la Figura 6, se observa la producción de nafta y jet con todos los catalizadores, esto es debido a reacciones de hidrocraqueo, que transforman los cortes diésel y  $\text{C}_{20}>$ , en productos más livianos, evidenciando un aumento de esta tendencia con el aumento de la acidez total del catalizador evaluado en cada reacción, resultados similares han sido reportados por Barrón *et al.* [66], indicando la fuerte influencia de los sitios activos ácidos de la superficie del sólido sobre reacciones de craqueo en hidrocarburos de cadenas largas derivados de aceites vegetales.

En los catalizadores  $\text{NiMo/ASA30}_{\text{LN}}$  y  $\text{NiMo/ASA20}_{\text{LN}}$ , se observa que la fracción  $\text{C}_{20}>$ , es transformada en su mayoría (83 y 80%, respectivamente), hacia productos en los cortes nafta y jet. Es probable que este comportamiento sea debido a su alta acidez total, si se compara con los demás catalizadores, además la distribución promedio de diámetro de poro de estos dos catalizadores (89 y

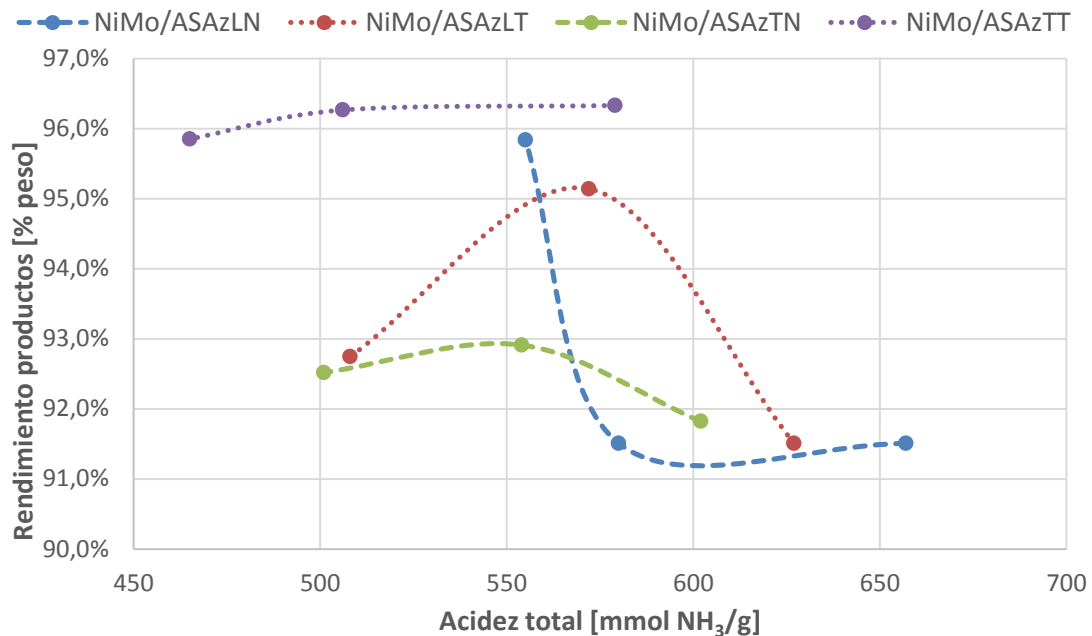
83Á), es más alta que en los catalizadores sintetizados con TEOS, lo que les puede permite transformar hidrocarburos de gran peso molecular (C20>) en productos más livianos.

**Figura 6. Distribución de productos líquidos en reacciones de hidroisomerización.**



Por otro lado el rendimiento líquido global en los productos obtenidos, disminuye con el aumento de la acidez total del catalizador, alcanzando un valor mínimo de rendimiento líquido alrededor de 91% en peso para el catalizador NiMo/ASA30<sub>LN</sub>. Es posible minimizar estas reacciones de hidrocraqueo, variando la fuerza ácida total y las propiedades texturales del catalizador como se observa en la Figura 7, debido a que estas reacciones causan la degradación de las n-parafinas a productos más livianos y de menor valor, incrementando la volatilidad del producto final, disminuyendo el rendimiento global del proceso [13, 16].

**Figura 7. Influencia de la acidez total del catalizador sobre los rendimientos de productos líquidos.**

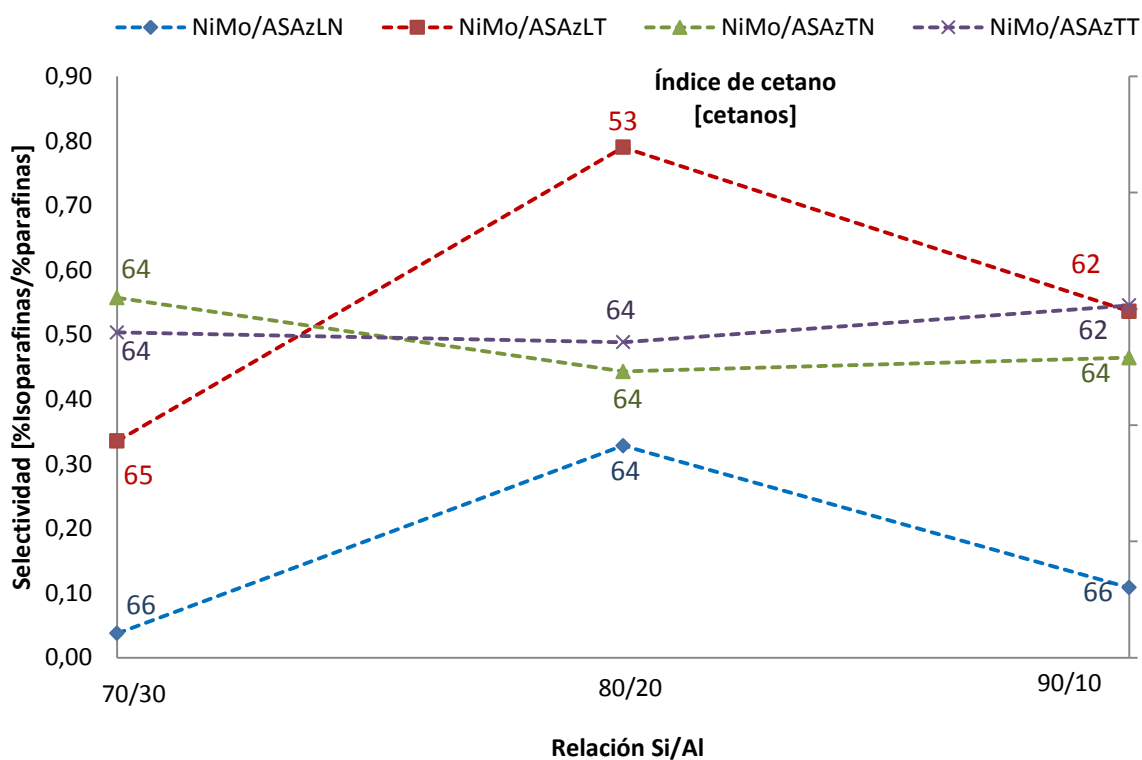


**2.2.2 Influencia de la variación de la relación Si/Al y de la modificación de los precursores del soporte en la selectividad y el índice de cetano.** En la Figura 8 se muestran los resultados de la selectividad hacia la hidroisomerización, calculada según la Ecuación 2, de acuerdo con lo reportado en los análisis PIANO, para los cortes nafta y jet. Además se presentan los valores de los resultados del índice de cetano de los productos de reacción calculado según la norma ASTM D4737, estos datos están ubicados sobre la curva de selectividad para el catalizador respectivo.

Se observa en la Figura 8, la influencia de la selectividad sobre el índice de cetano, igualmente la variación de la relación Si/Al y de los precursores del soporte tienen un impacto sobre el índice de cetano y la selectividad.

Al emplear el Ludox como precursor de sílice, en los catalizadores con nitrato de aluminio (NiMo/ASA<sub>ZLN</sub>) y triseebutóxido de aluminio (NiMo/ASA<sub>ZLT</sub>), la selectividad varía en función del contenido de Si, a mayor contenido de Si la selectividad aumenta levemente con los catalizadores NiMo/ASA<sub>ZLN</sub>, pero el incremento es más evidente en los sólidos NiMo/ASA<sub>ZLT</sub>.

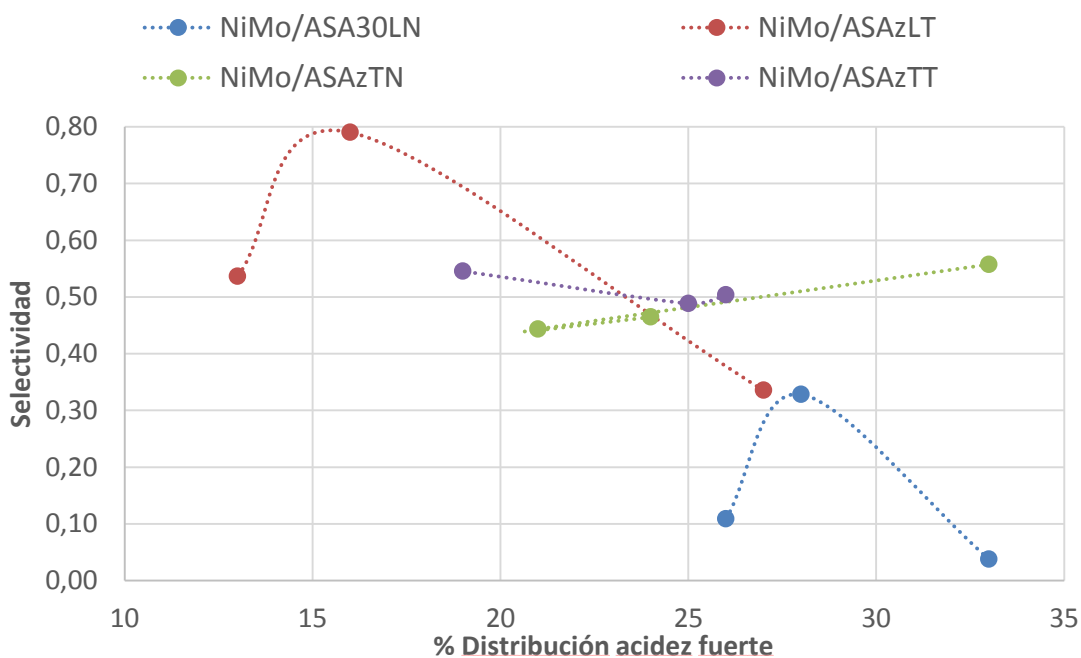
**Figura 8. Selectividad hacia isoparafinas en reacciones de hidroisomerización.**



El catalizador NiMo/ASA<sub>20LT</sub>, presenta la mayor selectividad hacia la hidroisomerización, es posible debido a su mayor área superficial comparada con los otros catalizadores, que permitiría una mayor dispersión de los metales como se observa en la Figura 3, donde se aprecian picos intensos de Ni con fuerte interacción con el soporte [36], y picos con mayores intensidades de Mo octaédrico y totalmente reducido; al igual que su diámetro promedio de poro alrededor de 104 Å, otra característica influyente en la selectividad es la

distribución de la fuerza ácida en lugar de la acidez total (Tabla 5), en la Figura 9 se observa para los catalizadores que presentan mayor distribución de la fuerza ácida hacia la zona media, mejora la selectividad, otros estudios han reportado tendencias similares [13, 21, 67], donde la selectividad hacia isomerización es atribuida a la distribución ácida media en los soportes, pero no es el único factor que influye en la hidroisomerización de n-parafinas de cadena larga, el área superficial y un tamaño de poro adecuado y conteniendo pocos sitios ácidos dentro de los canales de poro, promueven la formación de isómeros monoramificados mientras decrecen las reacciones de hidrocraqueo.

**Figura 9. Influencia de la distribución de la fuerza ácida sobre la selectividad.**



Además, se observa que al aumentar la selectividad hay una disminución del índice de cetano, inicialmente este valor estaba alrededor de 75 cetanos correspondiente a la carga (ver Tabla 2), debido a que la hidroisomerización

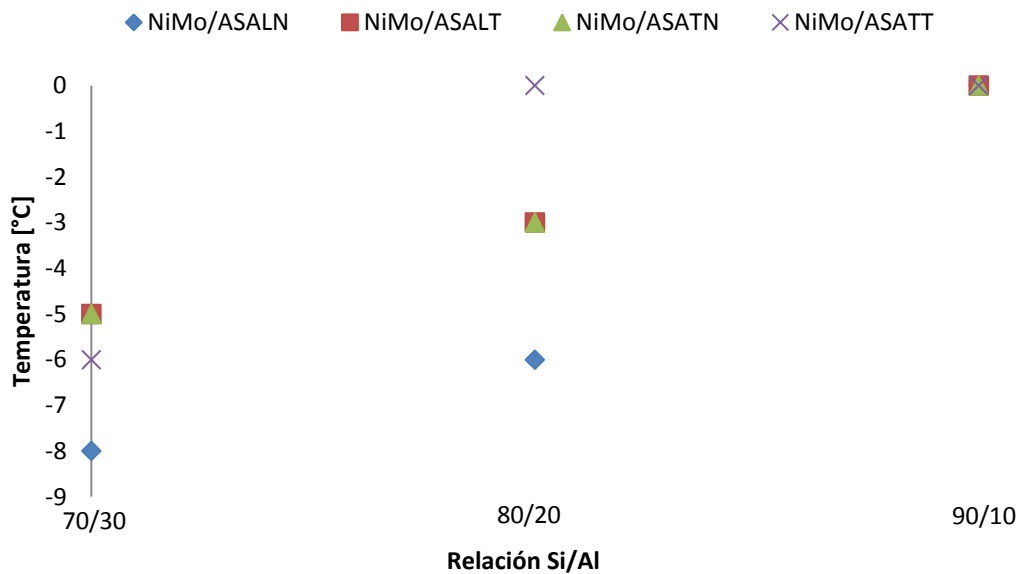
produce hidrocarburos con el mismo número de carbonos pero ramificados, en cuanto más ramificada está la iso-parafina menor será el punto de ebullición, afectando el parámetro del índice de cetano; el hidrocraqueo también lo afecta ya que produce hidrocarburos de menor peso molecular y con más bajo punto de ebullición que el poseído inicialmente. Aunque se afecta el índice de cetano por la isomerización, aún así su número de cetanos es alto, por lo que se puede sacrificar cierta cantidad de cetanos en función de mejorar las propiedades en frío del biocombustible final sin afectar considerablemente otras propiedades [68, 69].

**2.2.3 Influencia de la variación de la relación Si/Al y la modificación de los precursores del soporte sobre el punto de fluidez.** En la Figura 10, se presentan los resultados del punto de fluidez de los productos, calculado según la norma ASTM D97, en función de la relación Si/Al, para cada catalizador sintetizado.

Según los resultados presentados en la Figura 10 y los valores de acidez total presentados en la Tabla 5, se observa que el punto de fluidez está influenciado fuertemente por la acidez total del catalizador, esto es al aumentar la acidez del catalizador disminuye el punto de fluidez del producto, mejorando esta propiedad en el biocombustible.

Los puntos de fluidez bajos (-8 y -6°C), están asignados a los catalizadores NiMo/ASAz<sub>LN</sub>, los cuales presentan los más altos resultados de acidez para cada relación Si/Al evaluada, pero hay que observar que no corresponden a los mayores valores de selectividad presentados en la Figura 7, además se puede comprobar por la Figura 6, que con estos catalizadores se obtuvieron bajos rendimientos líquidos, debido a un aumento en las reacciones de hidrocraqueo, que al comparar el producto final por punto de fluidez pueden mejorar esta propiedad en frío del combustible, pero con una pérdida en masa alrededor del 9%, comparado con los resultados de los otros catalizadores.

**Figura 10. Punto de fluidez de los productos de reacción Vs. Relación Si/Al.**



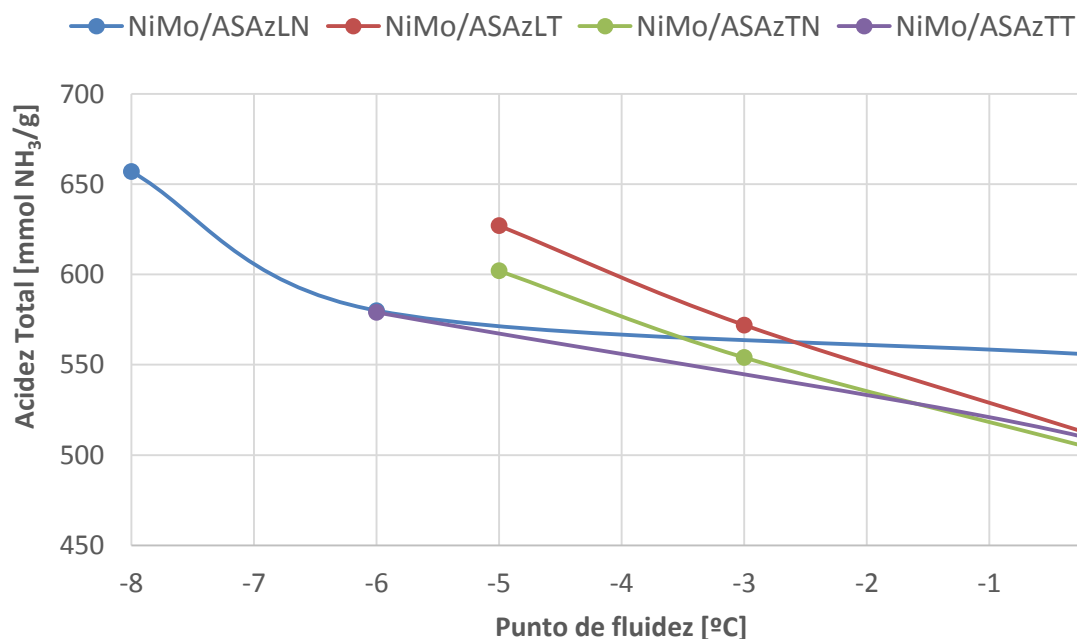
Además se puede observar un comportamiento casi lineal en el punto de fluidez para los catalizadores NiMo/ASA<sub>ZLT</sub> y NiMo/ASA<sub>ZTN</sub>, en función de la relación Si/Al. Este comportamiento similar para estos dos catalizadores puede ser debido a que los valores de acidez total y área superficial son semejantes para cada relación Si/Al (ver Tablas 3 y 5).

En la Figura 11, se observa que la acidez total del catalizador tiene una gran influencia en la mejora del punto de fluidez, ya sea por la producción de isoparafinas o por el craqueo de las mismas, la diferencia o aplicabilidad del tipo de catalizador sintetizado no solo dependerá de la mejora de esta propiedad sino también de la distribución de productos y los rendimientos líquidos, como un parámetro de eficiencia del proceso global.

El empleo de estos catalizadores en reacciones de hidroisomerización, permitió la mejora de la propiedad en frío, la cual inicialmente estaba en 16°C y se logró

llegar hasta  $-8^{\circ}\text{C}$ , con caídas de rendimiento líquidos no superiores al 9% en peso. Es posible postular que con un control más fino en la modulación de la acidez y la dispersión metálica, lograríamos obtener mejores selectividades hacia los productos deseados con bajas pérdidas de producto líquido.

**Figura 11. Influencia de la acidez total del catalizador sobre el punto de fluidez.**



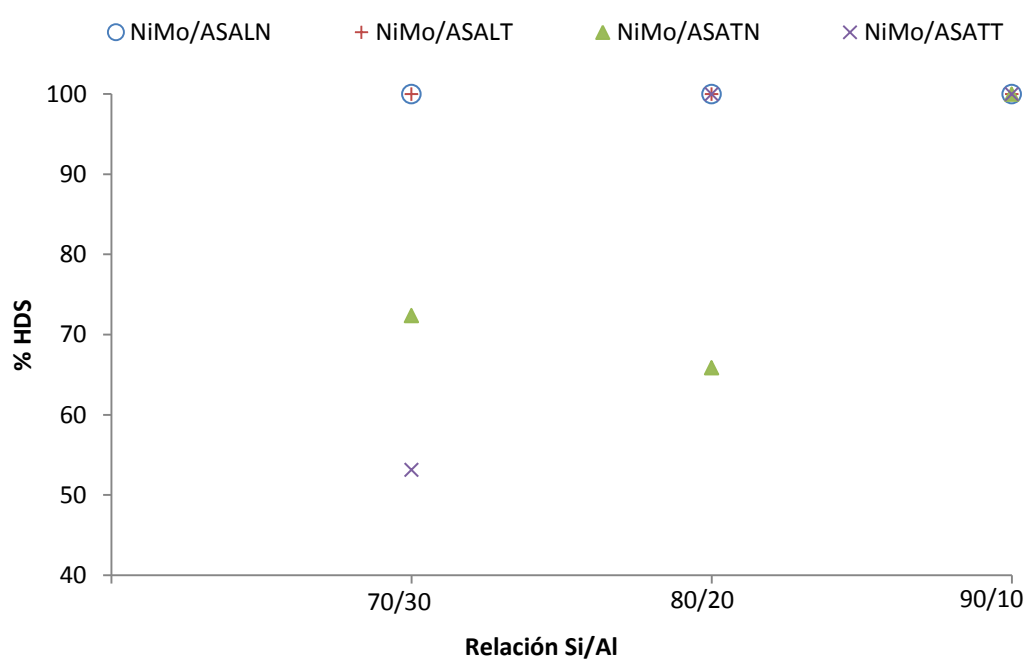
**2.2.4 Influencia de la variación de las características texturales y metálicas de los catalizadores NiMo/ASA sobre la actividad HDS.** En la Figura 12, se presentan los resultados de la actividad de remoción de azufre de los catalizadores evaluados.

Se observa que con los catalizadores preparados con el precursor de silicio, Ludox (NiMo/ASAz<sub>LN</sub> y NiMo/ASAz<sub>LT</sub>), la actividad HDS alcanzó el 100%, es decir el producto tiene contenidos de azufre  $< 1$  ppm, para todas las relaciones de Si/Al evaluadas. Por otro lado con los catalizadores sintetizados con TEOS

(NiMo/ASAZ<sub>TN</sub> y NiMo/ASAZ<sub>TT</sub>), la actividad de HDS presenta valores bajos de 70 y 50% respectivamente, pero ésta actividad aumenta con el incremento de la relación Si/Al.

Estas diferencias pueden atribuirse a la formación de las diferentes especies metálicas observadas en los análisis TPR, en donde los catalizadores sintetizados con TEOS, presentan las mayores intensidades de Ni<sup>+2</sup> con fuerte interacción con el soporte y baja presencia de Mo octaédrico, Park *et al.* [52] reportan resultados similares, donde sugieren que esta característica es la responsable de la disminución en el desempeño de la HDS profunda. Igualmente para los sólidos preparados con TEOS, se observan valores más bajos de acidez total y diámetro promedio de poro en comparación con los catalizadores sintetizados con Ludox, que parecen tener un efecto de sinergia entre ellos para aumentar la actividad HDS [27].

**Figura 12. Porcentaje de remoción de azufre de productos de reacción en función de la relación Si/Al.**



### 3. CONCLUSIONES

- Se demuestra la influencia sobre las propiedades texturales, variando el área superficial y la acidez total al aumentar la relación Si/Al, y sobre la formación de las especies metálicas con diferentes interacciones con el soporte y la distribución de la fuerza ácida, debido al empleo de los diferentes precursores de silicio y aluminio en catalizadores NiMo/ASA.
- Se observa una fuerte influencia de la acidez total del catalizador sobre la distribución y rendimientos de productos líquidos, a mayor acidez menor rendimiento líquido y mayor conversión de hidrocarburos con número de carbonos  $C > 20$ , como se observó para los catalizadores preparados con Ludox y Nitrato de aluminio (NiMo/ASA<sub>ZLN</sub>).
- Se evidencia la mejora de las propiedades en frío en función de la acidez total del catalizador, a mayor acidez menor punto de fluidez, pero mayor pérdida de productos líquidos por aumento en la formación de livianos para los catalizadores NiMo/ASA<sub>ZLN</sub>.
- Se demuestra la influencia de la distribución de la fuerza ácida del catalizador sobre la selectividad hacia la formación de isoparafinas, a mayor concentración de fuerza ácida media y menor concentración de fuerza ácida fuerte, mayor es la selectividad.
- El índice de cetano de los productos obtenidos disminuye a medida que aumenta la selectividad a isoparafinas, pero es posible sacrificar cierta cantidad de cetanos en función de mejorar la propiedad en frío del combustible final, haciendo del proceso técnica y económicamente viable.

- La actividad de HDS, es influenciada por las características texturales del soporte que permiten la formación de especies activas del metal impregnado sobre el sólido, logrando obtener un contenido de azufre alrededor de 1 ppm, en los productos de reacción.
- Es posible encontrar las propiedades en frío mejoradas para cada corte de hidrocarburos jet y diésel, sin afectar fuertemente el índice de cetano, la actividad hidrosulfurizante y los rendimientos líquidos totales, modulando tanto la relación Si/Al y empleando Ludox como precursor de Si en los aluminosilicatos amorfos.

#### 4. RECOMENDACIONES

Profundizar en el estudio de la variación de la relación Si/Al y la relación molar Ni/Ni+Mo en conjunto con la modificación de las propiedades ácidas y texturales del soporte ASA usando diferentes técnicas de caracterización avanzadas y correlacionarlos con el desempeño catalítico en pruebas de hidroisomerización en reactores *batch* y/o continuos con una carga real de diésel renovable.

## REFERENCIAS

- [1] D. Mohan, C. U. Pittman, and P. H. Steele, "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 848-889, 2006/05/01 2006.
- [2] R. Kumar, B. S. Rana, R. Tiwari, D. Verma, R. Kumar, R. K. Joshi, et al., "Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil," *Green Chemistry*, vol. 12, pp. 2232-2239, 2010.
- [3] R. Sotelo-Boyás, Y. Liu, and T. Minowa, "Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zelite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 2791-2799, 2011/03/02 2011.
- [4] A. Guzman, J. E. Torres, L. P. Prada, and M. L. Nuñez, "Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale," *Catalysis Today*, vol. 156, pp. 38-43, 10/25/ 2010.
- [5] S. Bezergianni and A. Dimitriadis, "Comparison between different types of renewable diesel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 21, pp. 110-116, 5// 2013.
- [6] B. Peng, Y. Yao, C. Zhao, and J. A. Lercher, "Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, pp. 2072-2075, 2012.
- [7] G. W. Huber, P. O'Connor, and A. Corma, "Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating

vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures," *Applied Catalysis A: General*, vol. 329, pp. 120-129, 10/1/ 2007.

[8] Y. Scharff, D. Asteris, and S. Fédou, "Catalyst technology for biofuel production: Conversion of renewable lipids into biojet and biodiesel," *OCL*, vol. 20, p. D502, 2013.

[9] A. Daudin, S. Maury, and C. Vallée, "Production de biocarburants à partir de la ressource oléagineuse," *OCL*, vol. 19, pp. 29-38, 2012.

[10] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M. C. Álvarez-Galván, C. V. Loricera, and J. L. G. Fierro, "Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 92, pp. 154-167, 10/19/ 2009.

[11] S. J. Reaume and N. Ellis, "Use of hydroisomerization to reduce the cloud point of saturated fatty acids and methyl esters used in biodiesel production," *Biomass and Bioenergy*, vol. 49, pp. 188-196, 2// 2013.

[12] C. M. López, V. Sazo, P. Pérez, and L. V. García, "n-Pentane hydroisomerization on Pt-promoted acid zeolites," *Applied Catalysis A: General*, vol. 372, pp. 108-113, 1/5/ 2010.

[13] A. Galadima and O. Muraza, "Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 12-23, 9/25/ 2015.

[14] H. Deldari, "Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins," *Applied Catalysis A: General*, vol. 293, pp. 1-10, 9/28/ 2005.

- [15] Z. Chen, J. Xu, Y. Fan, G. Shi, and X. Bao, "Reaction mechanism and kinetic modeling of hydroisomerization and hydroaromatization of fluid catalytic cracking naphtha," *Fuel Processing Technology*, vol. 130, pp. 117-126, 2// 2015.
- [16] D. Verma, B. S. Rana, R. Kumar, M. G. Sibi, and A. K. Sinha, "Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11," *Applied Catalysis A: General*, vol. 490, pp. 108-116, 1/25/ 2015.
- [17] C.-H. Geng, F. Zhang, Z.-X. Gao, L.-F. Zhao, and J.-L. Zhou, "Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst," *Catalysis Today*, vol. 93–95, pp. 485-491, 9/1/ 2004.
- [18] K.-J. Chao, C.-C. Lin, C.-H. Lin, H.-C. Wu, C.-W. Tseng, and S.-H. Chen, "n-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeolites: the effect of reaction pressure," *Applied Catalysis A: General*, vol. 203, pp. 211-220, 10/16/ 2000.
- [19] S. Tian and J. Chen, "Hydroisomerization of n-dodecane on a new kind of bifunctional catalyst: Nickel phosphide supported on SAPO-11 molecular sieve," *Fuel Processing Technology*, vol. 122, pp. 120-128, 6// 2014.
- [20] C. Perego and A. Bosetti, "Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 144, pp. 28-39, 10// 2011.
- [21] P. Liu, M.-Y. Wu, J. Wang, W.-H. Zhang, and Y.-X. Li, "Hydroisomerization of n-heptane over MoP/H $\beta$  catalyst doped with metal additive," *Fuel Processing Technology*, vol. 131, pp. 311-316, 3// 2015.

- [22] S. Gopal and P. G. Smirniotis, "Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum," *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 278-287, 7/25/ 2004.
- [23] A. Chica, U. Diaz, V. Fornés, and A. Corma, "Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials," *Catalysis Today*, vol. 147, pp. 179-185, 10/15/ 2009.
- [24] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, P. C. M. M. Magusin, A. E. Coumans, and J. A. R. v. Veen, "Formation of acid sites in amorphous silica-alumina," *Journal of Catalysis*, vol. 269, pp. 201-218, 1/1/ 2010.
- [25] C. Flego and V. Calemma, "Process for the hydroisomerization of long-chain n-paraffins and catalyst suitable for the purpose," ed: Google Patents, 2002.
- [26] V. La Parola, G. Deganello, S. Scirè, and A. M. Venezia, "Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 174, pp. 482-488, 9// 2003.
- [27] F. Leydier, C. Chizallet, A. Chaumonnot, M. Digne, E. Soyer, A.-A. Quoineaud, *et al.*, "Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer," *Journal of Catalysis*, vol. 284, pp. 215-229, 12/1/ 2011.
- [28] G. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, and F. Maugé, "Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 15172-15185, 2006/08/01 2006.
- [29] Y. Rezgui and M. Guemini, "Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for n-decane hydroisomerization and hydrocracking

over nickel–tungsten supported on silica–alumina catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 282, pp. 45-53, 3/30/ 2005.

[30] L. Fei, H. K. Reddy, J. Hill, Q. Lin, B. Yuan, Y. Xu, *et al.*, "Preparation of Mesoporous Silica-Supported Palladium Catalysts for Biofuel Upgrade," *Journal of Nanotechnology*, vol. 2012, p. 6, 2012.

[31] F. Bauer, K. Ficht, M. Bertmer, W.-D. Einicke, T. Kuchling, and R. Glaser, "Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt-Pd/H-beta catalysts," *Catalysis Science & Technology*, vol. 4, pp. 4045-4054, 2014.

[32] N. Chen, S. Gong, H. Shirai, T. Watanabe, and E. W. Qian, "Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO-11 catalysts in hydroconversion of Jatropha oil," *Applied Catalysis A: General*, vol. 466, pp. 105-115, 9/10/ 2013.

[33] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D. A. J. M. Ligthart, W. Chen, F. Maugé, *et al.*, "Acidity Characterization of Amorphous Silica–Alumina," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 21416-21429, 2012/10/11 2012.

[34] A. Ishihara, "Preparation of Amorphous Silica-Alumina Using the Sol–Gel Method and its Reactivity for a Matrix in Catalytic Cracking," *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 16, pp. 36-47, 2012/03/01 2012.

[35] M. AlSawalha and F. Roessner, "Insight into the reaction mechanism of the conversion of methylbutynol on silica-alumina," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 94, pp. 63-69, 2008.

[36] K. Nakano, W. Pang, J.-K. Lee, J.-I. Park, S.-H. Yoon, and I. Mochida, "Activity of alumina-silica-supported NiMoS prepared by controlled mixing of alumina into SiO<sub>2</sub> hydrogels for HDS of gas oil," *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 1012-1018, 5// 2011.

- [37] F. Regali, M. Boutonnet, and S. Järås, "Hydrocracking of n-hexadecane on noble metal/silica–alumina catalysts," *Catalysis Today*, vol. 214, pp. 12-18, 10/1/ 2013.
- [38] E. F. Iliopoulou, E. Heracleous, A. Delimitis, and A. A. Lappas, "Producing high quality biofuels: Pt-based hydroisomerization catalysts evaluated using BtL-naphtha surrogates," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 145, pp. 177-186, 2// 2014.
- [39] M. Du, Z. Qin, H. Ge, X. Li, Z. Lü, and J. Wang, "Enhancement of Pd–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance in naphthalene hydrogenation by mixing different molecular sieves in the support," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 1655-1661, 11// 2010.
- [40] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, *et al.*, "Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd–Pt catalysts used for hydrotreatment," *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, pp. 152-171, 4/16/ 2007.
- [41] Z. Vit, D. Gulkova, L. Kaluza, and M. Boaro, "Effect of catalyst precursor and its pretreatment on the amount of beta-Pd hydride phase and HDS activity of Pd–Pt/silica-alumina," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 146, pp. 213-220, 2014.
- [42] A. Niquille-Röthlisberger and R. Prins, "Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt–Pd catalysts supported on amorphous silica–alumina," *Catalysis Today*, vol. 123, pp. 198-207, 5/30/ 2007.
- [43] Y. Yu, B. Fonfé, A. Jentys, G. L. Haller, J. A. R. van Veen, O. Y. Gutiérrez, *et al.*, "Bimetallic Pt–Pd/silica–alumina hydrotreating catalysts – Part I: Physicochemical characterization," *Journal of Catalysis*, vol. 292, pp. 1-12, 8// 2012.

- [44] M. Bonarowska and Z. Karpiński, "Characterization of supported Pd-Pt catalysts by chemical probes," *Catalysis Today*, vol. 137, pp. 498-503, 9/30/ 2008.
- [45] T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, N. Matsubayashi, M. Toba, *et al.*, "Effect of noble metal particle size on the sulfur tolerance of monometallic Pd and Pt catalysts supported on high-silica USY zeolite," *Applied Catalysis A: General*, vol. 286, pp. 249-257, 6/7/ 2005.
- [46] Z. Vít, H. Kmentová, L. Kaluža, D. Gulková, and M. Boaro, "Effect of preparation of Pd and Pd–Pt catalysts from acid leached silica–alumina on their activity in HDS of thiophene and benzothiophene," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 108–109, pp. 152-160, 10/11/ 2011.
- [47] Y. van der Meer, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, and A. M. van der Kraan, "Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica–alumina-supported NiW catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 228, pp. 433-446, 12/10/ 2004.
- [48] C. Leyva, M. S. Rana, F. Trejo, and J. Ancheyta, "NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing," *Catalysis Today*, vol. 141, pp. 168-175, 3/15/ 2009.
- [49] C. Leyva, J. Ancheyta, A. Travert, F. Maugé, L. Mariey, J. Ramírez, *et al.*, "Activity and surface properties of NiMo/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydroprocessing of heavy oils," *Applied Catalysis A: General*, vol. 425–426, pp. 1-12, 5/28/ 2012.
- [50] M. Guemini, Y. Rezgui, A. Bouchemma, and A. Tighezza, "Isomérisation du n-hexane sur des catalyseurs Ni-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 82, pp. 184-189, 2004.

- [51] Y. Rezgui, M. Guemini, A. Tighezza, and A. Bouchemma, "Isomerization of n-Heptane over Ni-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Effect of Operating Conditions, and Nickel and Tungsten Loading," *Catalysis Letters*, vol. 87, pp. 11-24, 2003/04/01 2003.
- [52] J.-I. Park, K. Nakano, Y.-K. Kim, J. Miyawaki, S.-H. Yoon, and I. Mochida, "Characteristics on HDS over amorphous silica–alumina in single and dual catalytic bed system for gas oil," *Catalysis Today*, vol. 164, pp. 100-106, 4/30/ 2011.
- [53] J. W. Thybaut, C. S. Laxmi Narasimhan, J. F. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *et al.*, "Acid–Metal Balance of a Hydrocracking Catalyst: Ideal versus Nonideal Behavior," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 5159-5169, 2005/07/01 2005.
- [54] P. Rizo-Acosta, M. T. Linares-Vallejo, and J. A. Muñoz-Arroyo, "Co-hydroprocessing of a mixture: Vegetable oil/n-hexadecane/4,6-dimethyldibenzothiophene for the production of sustainable hydrocarbons. A kinetic modeling," *Catalysis Today*, vol. 234, pp. 192-199, 10/1/ 2014.
- [55] I. M. L. NUÑEZ, B. C. A. Maecha, and G. H. Delgado, "Process for the hydrotreatment of heavy petroleum fractions mixed with vegetable oil," ed: Google Patents, 2011.
- [56] J. Hancsók, Z. Eller, G. Pölczmán, Z. Varga, A. Holló, and G. Varga, "Sustainable production of bioparaffins in a crude oil refinery," *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 16, pp. 1445-1454, 2014/10/01 2014.
- [57] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938/02/01 1938.

- [58] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "CHAPTER 4 - Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas–Solid Interface," in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, Eds., ed London: Academic Press, 1999, pp. 93-115.
- [59] E. Robens, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids," ed: WILEY-VCH Verlag, San Diego, 1999.
- [60] G. Li, L. Hu, and J. M. Hill, "Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 301, pp. 16-24, 2/10/ 2006.
- [61] K. Sing and R. Williams, "Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials," *Adsorption Science & Technology*, vol. 22, pp. 773-782, 2004.
- [62] M. Thommes and K. Cychosz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges," *Adsorption*, vol. 20, pp. 233-250, 2014/02/01 2014.
- [63] S. R. Kirumakki, B. G. Shpeizer, G. V. Sagar, K. V. R. Chary, and A. Clearfield, "Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Structure–activity correlation," *Journal of Catalysis*, vol. 242, pp. 319-331, 9/10/ 2006.
- [64] S. Rajagopal, H. J. Marini, J. A. Marzari, and R. Miranda, "Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts - TPR and XRD Characterization," *Journal of Catalysis*, vol. 147, pp. 417-428, 6// 1994.

- [65] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, *et al.*, "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 249, pp. 220-233, 7/25/ 2007.
- [66] A. E. Barrón C, J. A. Melo-Banda, J. M. Dominguez E, E. Hernández M, R. Silva R, A. I. Reyes T, *et al.*, "Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni–Mo, Ni–W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15," *Catalysis Today*, vol. 166, pp. 102-110, 5/30/ 2011.
- [67] E. W. Qian, N. Chen, and S. Gong, "Role of support in deoxygenation and isomerization of methyl stearate over nickel–molybdenum catalysts," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 387, pp. 76-85, 6// 2014.
- [68] J. Hancsók, M. Krár, S. Magyar, L. Boda, A. Holló, and D. Kalló, "Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 101, pp. 148-152, 4/19/ 2007.
- [69] T. Kasza, D. Kalló, and J. Hancsók, "Quality improvement of bio-paraffin mixtures," *Fuel*, vol. 120, pp. 1-7, 3/15/ 2014.

## BIBLIOGRAFÍA

ALSAWALHA, M and ROESSNER, F. Insight into the reaction mechanism of the conversion of methylbutynol on silica-alumina. In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 2008. Vol. 94. p. 63-69.

BARRÓN C, AE, et al. Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni–Mo, Ni–W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15. In: *Catalysis Today* 2011. Vol. 166. p. 102-110.

BAUER, F, et al. Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt-Pd/H-beta catalysts. In: *Catalysis Science & Technology* 2014. Vol. 4. p. 4045-4054.

BEZERGIANNI, S and DIMITRIADIS, A. Comparison between different types of renewable diesel. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013. Vol. 21. p. 110-116.

BONAROWSKA, M and KARPIŃSKI, Z. Characterization of supported Pd-Pt catalysts by chemical probes. In: *Catalysis Today* 2008. Vol. 137. p. 498-503.

BRUNAUER, S, et al. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 1938. Vol. 60. p. 309-319.

CHAO, K-J, et al. n-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeolites: the effect of reaction pressure. In: *Applied Catalysis A: General* 2000. Vol. 203. p. 211-220.

CHEN, N, et al. Effects of Si/Al ratio and Pt loading on Pt/SAPO-11 catalysts in hydroconversion of Jatropha oil. In: *Applied Catalysis A: General* 2013. Vol. 466. p. 105-115.

CHEN, Z, et al. Reaction mechanism and kinetic modeling of hydroisomerization and hydroaromatization of fluid catalytic cracking naphtha. In: *Fuel Processing Technology* 2015. Vol. 130. p. 117-126.

CHICA, A, et al. Changing the hydroisomerization to hydrocracking ratio of long chain alkanes by varying the level of delamination in zeolitic (ITQ-6) materials. In: *Catalysis Today* 2009. Vol. 147. p. 179-185.

CRÉPEAU, G, et al. Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 2006. Vol. 110. p. 15172-15185.

- DELDARI, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins. In: *Applied Catalysis A: General* 2005. Vol. 293. p. 1-10.
- DU, M, et al. Enhancement of Pd–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance in naphthalene hydrogenation by mixing different molecular sieves in the support. In: *Fuel Processing Technology* 2010. Vol. 91. p. 1655-1661.
- FEI, L, et al. Preparation of Mesoporous Silica-Supported Palladium Catalysts for Biofuel Upgrade. In: *Journal of Nanotechnology* 2012. Vol. 2012. p. 6.
- GALADIMA, A and MURAZA, O. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015. Vol. 29. p. 12-23.
- GENG, C-H, et al. Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst. In: *Catalysis Today* 2004. Vol. 93–95. p. 485-491.
- GOPAL, S and SMIRNIOTIS, PG. Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum. In: *Journal of Catalysis* 2004. Vol. 225. p. 278-287.
- GUEMINI, M, et al. Isomérisation du n-hexane sur des catalyseurs Ni-WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2004. Vol. 82. p. 184-189.
- GUZMAN, A, et al. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. In: *Catalysis Today* 2010. Vol. 156. p. 38-43.
- HANCSÓK, J, et al. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 2007. Vol. 101. p. 148-152.
- HANCSÓK, J, et al. Sustainable production of bioparaffins in a crude oil refinery. In: *Clean Technologies and Environmental Policy* 2014. Vol. 16. p. 1445-1454.
- HENSEN, EJM, et al. Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. In: *Journal of Catalysis* 2010. Vol. 269. p. 201-218.
- HENSEN, EJM, et al. Acidity Characterization of Amorphous Silica–Alumina. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 2012. Vol. 116. p. 21416-21429.
- HUBER, GW, et al. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. In: *Applied Catalysis A: General* 2007. Vol. 329. p. 120-129.

ILIOPOULOU, EF, et al. Producing high quality biofuels: Pt-based hydroisomerization catalysts evaluated using BtL-naphtha surrogates. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 2014. Vol. 145. p. 177-186.

ISHIHARA, A. Preparation of Amorphous Silica-Alumina Using the Sol-Gel Method and its Reactivity for a Matrix in Catalytic Cracking. In: *Catalysis Surveys from Asia* 2012. Vol. 16. p. 36-47.

KASZA, T, et al. Quality improvement of bio-paraffin mixtures. In: *Fuel* 2014. Vol. 120. p. 1-7.

KIRUMAKKI, SR, et al. Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Structure-activity correlation. In: *Journal of Catalysis* 2006. Vol. 242. p. 319-331.

KUMAR, R, et al. Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil. In: *Green Chemistry* 2010. Vol. 12. p. 2232-2239.

LA PAROLA, V, et al. Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates. In: *Journal of Solid State Chemistry* 2003. Vol. 174. p. 482-488.

LAURITSEN, JV, et al. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts. In: *Journal of Catalysis* 2007. Vol. 249. p. 220-233.

LEYDIER, F, et al. Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer. In: *Journal of Catalysis* 2011. Vol. 284. p. 215-229.

LEYVA, C, et al. NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing. In: *Catalysis Today* 2009. Vol. 141. p. 168-175.

LEYVA, C, et al. Activity and surface properties of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydroprocessing of heavy oils. In: *Applied Catalysis A: General* 2012. Vol. 425-426. p. 1-12.

LI, G, et al. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. In: *Applied Catalysis A: General* 2006. Vol. 301. p. 16-24.

LIU, P, et al. Hydroisomerization of n-heptane over MoP/H $\beta$  catalyst doped with metal additive. In: *Fuel Processing Technology* 2015. Vol. 131. p. 311-316.

LÓPEZ, CM, et al. n-Pentane hydroisomerization on Pt-promoted acid zeolites. In: *Applied Catalysis A: General* 2010. Vol. 372. p. 108-113.

MATSUI, T, et al. Effect of noble metal particle size on the sulfur tolerance of monometallic Pd and Pt catalysts supported on high-silica USY zeolite. In: *Applied Catalysis A: General* 2005. Vol. 286. p. 249-257.

MOHAN, D, et al. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. In: *Energy & Fuels* 2006. Vol. 20. p. 848-889.

NAKANO, K, et al. Activity of alumina-silica-supported NiMoS prepared by controlled mixing of alumina into SiO<sub>2</sub> hydrogels for HDS of gas oil. In: *Fuel Processing Technology* 2011. Vol. 92. p. 1012-1018.

NAVA, R, et al. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 2009. Vol. 92. p. 154-167.

NIQUILLE-RÖTHLISBERGER, A and PRINS, R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts supported on amorphous silica-alumina. In: *Catalysis Today* 2007. Vol. 123. p. 198-207.

PARK, J-I, et al. Characteristics on HDS over amorphous silica-alumina in single and dual catalytic bed system for gas oil. In: *Catalysis Today* 2011. Vol. 164. p. 100-106.

PENG, B, et al. Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts. In: *Angewandte Chemie International Edition* 2012. Vol. 51. p. 2072-2075.

PEREGO, C and BOSETTI, A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 2011. Vol. 144. p. 28-39.

QIAN, EW, et al. Role of support in deoxygenation and isomerization of methyl stearate over nickel-molybdenum catalysts. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2014. Vol. 387. p. 76-85.

RAJAGOPAL, S, et al. Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts - TPR and XRD Characterization. In: *Journal of Catalysis* 1994. Vol. 147. p. 417-428.

REAUME, SJ and ELLIS, N. Use of hydroisomerization to reduce the cloud point of saturated fatty acids and methyl esters used in biodiesel production. In: *Biomass and Bioenergy* 2013. Vol. 49. p. 188-196.

REGALI, F, et al. Hydrocracking of n-hexadecane on noble metal/silica–alumina catalysts. In: *Catalysis Today* 2013. Vol. 214. p. 12-18.

REZGUI, Y, et al. Isomerization of n-Heptane over Ni-WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Effect of Operating Conditions, and Nickel and Tungsten Loading. In: *Catalysis Letters* 2003. Vol. 87. p. 11-24.

REZGUI, Y and GUEMINI, M. Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for n-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel–tungsten supported on silica–alumina catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 2005. Vol. 282. p. 45-53.

RIZO-ACOSTA, P, et al. Co-hydroprocessing of a mixture: Vegetable oil/n-hexadecane/4,6-dimethyldibenzothiophene for the production of sustainable hydrocarbons. A kinetic modeling. In: *Catalysis Today* 2014. Vol. 234. p. 192-199.

ROUQUEROL, F, et al. CHAPTER 4 - Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas–Solid Interface. In: *Adsorption by Powders and Porous Solids*. ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J; SING, K. Eds. ed. London: Academic Press; 1999. p. 93-115.

SCHARFF, Y, et al. Catalyst technology for biofuel production: Conversion of renewable lipids into biojet and biodiesel. In: *OCL* 2013. Vol. 20. p. D502.

DAUDIN, A, et al. Production de biocarburants à partir de la ressource oléagineuse. In: *OCL* 2012. Vol. 19. p. 29-38.

SING, K and WILLIAMS, R. Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. In: *Adsorption Science & Technology* 2004. Vol. 22. p. 773-782.

SOTELO-BOYÁS, R, et al. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011. Vol. 50. p. 2791-2799.

THOMMES, M and CYCHOSZ, K. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. In: *Adsorption* 2014. Vol. 20. p. 233-250.

THYBAUT, JW, et al. Acid–Metal Balance of a Hydrocracking Catalyst: Ideal versus Nonideal Behavior. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2005. Vol. 44. p. 5159-5169.

TIAN, S and CHEN, J. Hydroisomerization of n-dodecane on a new kind of bifunctional catalyst: Nickel phosphide supported on SAPO-11 molecular sieve. In: *Fuel Processing Technology* 2014. Vol. 122. p. 120-128.

VAN DER MEER, Y, et al. Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica–alumina-supported NiW catalysts. In: *Journal of Catalysis* 2004. Vol. 228. p. 433-446.

VERMA, D, et al. Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11. In: *Applied Catalysis A: General* 2015. Vol. 490. p. 108-116.

VÍT, Z, et al. Effect of preparation of Pd and Pd–Pt catalysts from acid leached silica–alumina on their activity in HDS of thiophene and benzothiophene. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 2011. Vol. 108–109. p. 152-160.

VIT, Z, et al. Effect of catalyst precursor and its pretreatment on the amount of beta-Pd hydride phase and HDS activity of Pd-Pt/silica-alumina. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 2014. Vol. 146. p. 213-220.

YOSHIMURA, Y, et al. Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd–Pt catalysts used for hydrotreatment. In: *Applied Catalysis A: General* 2007. Vol. 322. p. 152-171.

YU, Y, et al. Bimetallic Pt–Pd/silica–alumina hydrotreating catalysts – Part I: Physicochemical characterization. In: *Journal of Catalysis* 2012. Vol. 292. p. 1-12.