

Estudio del comportamiento de catalizadores Ni-Mo soportados en zeolitas que combinan micro y mesoporosidad en la reacción de hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

Yuri Milena Gómez Noriega y Angie Daniela Mora Guevara

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Químico

Director:

Víctor Baldovino Medrano

Profesor

Codirectores:

Iván Darío Mora Vergara

Ingeniero Químico, MSc.

Édgar Mauricio Morales Valencia

Ingeniero Químico, Ph.D.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

Dedico este trabajo de grado principalmente a mis padres quienes con su amor, paciencia, trabajo, esfuerzo y sacrificio me han dado la oportunidad de culminar con mis estudios.

Y A mis hermanos Rodrigo, Ema y Robinson por su apoyo incondicional, comprensión, amor y por demostrarme que con esfuerzo y dedicación se pueden cumplir los sueños.

Por último, dedico esta tesis a mis amigos y compañeros, por motivarme y darme la mano cuando más lo necesite.

Yuri Milena Gómez Noriega

Dedico esta tesis a todos mis familiares y seres queridos quienes siempre me motivaron y me apoyaron en todo el proceso de este trabajo, a mí compañera de investigación por su esfuerzo, comprensión y dedicación y a mis mentores por todos los conocimientos compartidos, y el tiempo dedicado en la ejecución de este proyecto.

Angie Daniela Mora Guevara

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	11
1. Objetivos	18
1.1 Objetivo General.....	18
1.2 Objetivos Específicos.....	18
2. Metodología.....	18
2.1 Pretratamiento de los soportes	18
2.1.1 Pretratamiento de los soportes SiO ₂ y Al ₂ O ₃	18
2.1.2 Síntesis de la zeolita Y e introducción de mesoporos	19
2.2 Caracterización fisicoquímica de los soportes.....	20
2.2.1 Estimación del punto de carga cero	20
2.2.2 Isotermas de adsorción/desorción de Ar.....	21
2.2.3 Determinación de la Distribución de Afinidad Protónica (PADs).....	21
2.3 Preparación de catalizadores bimetálicos.....	22
2.4 Pruebas catalíticas.....	23
3. Resultados.....	25
3.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes.....	25
3.1.1 Punto de carga cero	25
3.1.2 Isotermas de adsorción/desorción de Ar.....	26
3.1.3 Distribuciones de afinidad protónica (PADs).....	29
3.2 Evaluación catalítica	33
3.2.1 Resultados.....	33
3.2.2 Discusiones.....	35

4. Conclusiones.....	36
Referencias	38
Apéndices	46

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Punto de carga cero para cada de los soportes.	25
Tabla 2. Propiedades texturales de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Zeolita H- Y y Zeolita HY-M.	28
Tabla 3. Cuantificación de sitios OH para cada uno de los soportes.	33

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	13
Figura 2. Esquema de la formación de mesoporos en las zeolitas.	15
Figura 3. Isotermas de adsorción/desorción de Ar de los soportes SiO ₂ (a), Al ₂ O ₃ (b), Zeolita H-Y (c) y Zeolita HY-M (d).	27
Figura 4. Distribución de afinidad protónica en función del pH y descomposición de picos para la sílice.	29
Figura 5. Distribución de afinidad protónica en función del pH y descomposición de picos para la alúmina.	30
Figura 6. Distribución de afinidad protónica en función del pH y descomposición de picos para la zeolita microporosa (a) y la zeolita micro-mesoporosa (b).	32

Lista de anexos

	Pág.
Anexo A. Identificación y cuantificación de sitios oH para cada soporte.	46
Anexo B. Cálculo para determinar el porcentaje de impregnación de molibdeno.	49
Anexo C. Cálculos para la impregnación de molibdeno en los soportes.	50
Anexo D. Cálculo para determinar la densidad de oH de la sílice.	52
Anexo E. Cálculos para la impregnación del níquel en los soportes	53
Anexo F. Distribución y tamaño de poro para cada uno de los soportes	54

Nomenclatura

Abreviatura	Significado
BET	Brunnauer - Emmet - Teller
BJH	Barrett - Joyner - Halenda
CHB	Ciclohexilbenceno
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración Directa
GC	Cromatógrafo de gases
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HYD	Hidrogenación
NLDFT	Teoría Funcional de la Densidad
PAD	Distribución de afinidad protónica
PZC	Punto de carga cero
S	Area específica
SEA	Adsorción electrostática fuerte
TGA	Análisis Termogravimétrico
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
V	Volumen de Poro

Resumen

Título: Estudio del comportamiento de catalizadores Ni-Mo soportados en zeolitas que combinan micro y mesoporosidad en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno*

Autores: Yuri Milena Gómez Noriega, Angie Daniela Mora Guevara**

Palabras clave: Hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, zeolita micro-mesoporosa, hidrogenación, desulfuración directa.

Descripción:

Debido a la gran demanda de energía a partir de combustibles fósiles, se han propuesto medidas con el fin de reducir los contaminantes provenientes de estos combustibles, especialmente del contenido de azufre en el diésel, el cual provoca afectaciones al medio ambiente y a la salud humana. La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso que permite obtener combustibles más limpios y cumplir con las debidas restricciones en cuanto al contenido máximo de azufre. El presente trabajo se enfoca en el estudio del comportamiento catalítico de un catalizador basado en sulfuros Ni-MoS₂ dispersados sobre una zeolita Y micro-mesoporosa en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT). Para ello, se usaron tres soportes de referencia: una sílice de baja área superficial (acidez neutra), una alúmina comercial (acidez Lewis) y una zeolita tipo Y comercial (acidez Brønsted). A los distintos soportes se les impregnaron sales de Ni y Mo mediante el método de adsorción electrostática fuerte con el objetivo de incrementar su dispersión y homogenizar el tamaño de las partículas, y de esta manera aumentar la actividad. La acidez de los soportes se analizó mediante el estudio de las curvas de Distribución de Afinidad Protónica (PADs). La determinación de las propiedades texturales de los soportes se realizó por medio del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de Ar. Según los resultados encontrados, se concluyó que el catalizador soportado en la zeolita Y micro-mesoporosa obtuvo una mayor actividad y selectividad en la reacción de DBT, debido a la combinación de los mesoporos y a la acidez en su estructura promoviendo la eliminación del azufre.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, PhD. Codirectores: Iván Darío Mora Vergara, Ingeniero Químico, MSc.; Édgar Mauricio Morales Valencia, Ingeniero Químico, Ph.D.

Abstract

Title: Study of the behavior of Ni-Mo catalysts supported in zeolites that combine micro and mesoporosity in the Dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction*

Authors: Yuri Milena Gómez Noriega, Angie Daniela Mora Guevara**

Key Words: Hydrodesulfurization, dibenzothiophene, zeolite, hydrogenation, direct desulfurization.

Description:

Due to the high demand for energy from fossil fuels, measures have been proposed in order to reduce pollutants from these fuels, especially the sulfur content in diesel, which causes damage to the environment and human health. Hydrodesulfurization (HDS) is a process that allows obtaining cleaner fuels and complying with the due restrictions regarding the maximum content of sulfur. The present work focuses on the study of the catalytic behavior of a catalyst based on Ni-MoS₂ sulfides dispersed on a micro-mesoporous zeolite Y in the dibenzothiophene hydrodesulfurization (DBT) reaction. For this, three reference supports were used: a low surface area silica (neutral acidity), a commercial alumina (Lewis acidity) and a commercial type Y zeolite (Brønsted acidity). The different supports were impregnated with Ni and Mo salts by means of the strong electrostatic adsorption method with the aim of increasing their dispersion and homogenizing the size of the particles, and thus increasing the activity. The acidity of the supports was analyzed by studying the Protonic Affinity Distribution Curves (PADs). The determination of the textural properties of the supports was carried out by means of the analysis of Ar adsorption-desorption isotherms. According to the results found, it was concluded that the catalyst supported on the micro-mesoporous zeolite Y obtained greater activity and selectivity in the DBT reaction, due to the combination of the mesopores and the acidity in their structure promoting the elimination of sulfur.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, Ph.D. Codirectores: Iván Darío Mora Vergara, Ingeniero Químico, MSc.; Édgar Mauricio Morales Valencia, Ingeniero Químico, Ph.D.

Introducción

En Colombia, la contaminación del aire es un problema de gran importancia porque ocasiona alrededor de 17.549 muertes al año por causa de enfermedades respiratorias (Informe carga de enfermedad ambiental en Colombia). Se estima que el 70% de las partículas que contaminan el aire son generadas por las emisiones de los vehículos de transporte, mientras que el 30% restante se atribuye a las emisiones generadas por las industrias, las quemas, y la explotación minera (Mejía, 2018). En general, la contaminación generada por la ignición de combustibles fósiles se refiere a la emisión de gases como el dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono troposférico (O_3) y monóxido de carbono (CO). Con miras a la reducción de la contaminación generada por el uso de combustibles, específicamente la reducción en las emisiones de dióxido de azufre, el ministerio de ambiente, a través del decreto 1076 de 2015, estableció que el nivel máximo permisible de azufre en el combustible tipo diésel debe ser $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (“Resolución 2254,” 2017).

En el país se producen aproximadamente 850.000 barriles al día de crudo, de los cuales cerca del 51 % corresponden a los llamados crudos pesados que contienen una mayor cantidad de moléculas de azufre de alto peso molecular en comparación con los demás crudos. La presencia de estas moléculas hace que la eliminación del azufre sea más difícil. Es por esto que el desarrollo de nuevas tecnologías para tratar este tipo de crudos, con miras a cubrir la demanda de diésel y gasolina y cumpliendo las debidas restricciones en cuanto al contenido de azufre, es de gran importancia (Colín- Luna et al., 2013).

En la actualidad, la tecnología que se utiliza para la eliminación de heteroátomos (S, N, O) y aromáticos presentes en el petróleo es el hidrotratamiento (HDT) (Colín- Luna et al., 2013; De

la cruz Delgado, 2014). Particularmente, la hidrodesulfuración (HDS) es el proceso que permite la eliminación del azufre de compuestos organoazufrados como los tioles, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos y dinaftotiofenos en presencia de hidrogeno a altas presiones (Barbosa, Vega, & Amador, 2014; De la cruz Delgado, 2014) produciendo ácido sulfhídrico y compuestos desulfurados (Beltrán, 2015).

Los compuestos como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados son altamente refractarios a la HDS debido a impedimento estéricos generados por la presencia de grupos metilos presentes en las moléculas haciendo más difícil la interacción de la molécula de azufre con los sitios activos del catalizador y dificultando la HDS (Medina Castañeda, 2013) . Por lo tanto, estos compuestos a menudo se usan como compuestos modelo de azufre para investigaciones (Villareal et al., 2016).

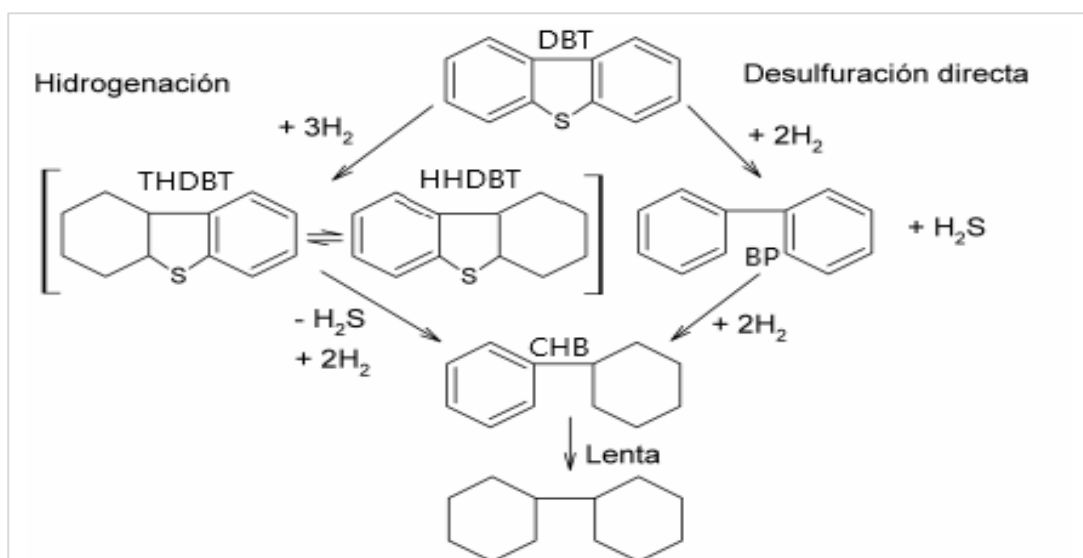
La figura 1 muestra el esquema de reacción para la HDS de DBT, en este se describen dos rutas, la primera ruta es la desulfuración directa (DSD), la cual conduce principalmente a la formación de bifenilo (BP) que luego se hidrogena para producir ciclohexilbenceno (CHB); la segunda ruta, se denomina de hidrogenación (HID), en ella, la molécula de DBT se hidrogena para producir tetrahydrobenzotiofeno (THDBT) y hexahydrobenzotiofeno (HHDBT), los cuales se encuentran en equilibrio. Seguidamente, se lleva a cabo la ruptura del enlace C-S y la remoción del átomo de azufre de la molécula para producir ciclohexilbenceno (CHB) (Barbosa, Vega, & De Rio Amador, 2014; De la cruz Delgado, 2014; Medina Castañeda, 2013; Morales, 2013).

El diseño de nuevos catalizadores para el proceso de HDS es de gran importancia (Zhou et al., 2018). Los catalizadores más usados en los procesos de hidrodesulfuración contiene metales como cobalto, níquel y molibdeno y por lo general estos metales se encuentran soportados en

alúmina. En algunas ocasiones se agregan aditivos o óxidos metálicos como boro y fósforo con el fin de mejorar la dispersión, promoción y/o sulfurabilidad de los catalizadores (De la cruz Delgado, 2014; Villareal et al., 2016). La alúmina, además de proveer una alta área superficial ($\sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$) que ayuda a dispersar los metales, presenta una alta estabilidad térmica, tiene buena resistencia mecánica, alta disponibilidad, contiene sitios ácidos, principalmente sitios ácidos Lewis, porosidad razonable y es de bajo costo (Acevedo Quiroga, 2009).

Figura 1.

Esquema de reacción de la hidrosulfuración de dibenzotiofeno.



Nota: Adaptado de Mecanismo de reacción de la hidrosulfuración de dibenzotiofeno, por J.C. Mogica-Betancourt, Z. Contreras-Valdez y A. Guevara-Lara, 2012, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 11 (3).

Además de la alúmina, se han desarrollado y utilizados gran variedad de soportes para sistemas catalíticos de HDS entre ellos la sílice debido a su amplia porosidad, elevada área superficial y buena estabilidad morfológica a altas temperaturas (Kwon et al., 2018).

Otros materiales bastantes utilizados como soportes para catalizadores en la industria petroquímica son las zeolitas, dado que incrementan la actividad y selectividad en reacciones de

HDT (Barbosa, Vega, & De Rio Amador, 2014; Grau Atienza, 2016; Sandoval-Díaz et al., 2015). Las zeolitas aportan una fuerte acidez (principalmente sitios ácidos Brønsted), y esto influye en las propiedades catalíticas y electrónicas de la fase activa de modo que se incrementan la resistencia al envenenamiento por compuestos azufrados y se promueven reacciones tales como hidrogenación, isomerización, transalquilación e hidrocraqueo (Ding et al., 2007; Hédoire et al., 2003; Nuñez, 2010; Van Donk et al., 2003). Cuando la porosidad de las zeolitas se modifica para que tengan mesoporos en su estructura, se mejoran los problemas difusionales de moléculas pesadas en la HDS (W. Jiao et al., 2016; Osorio, 2017; Prasomsri et al., 2015; Sandoval Díaz, 2018).

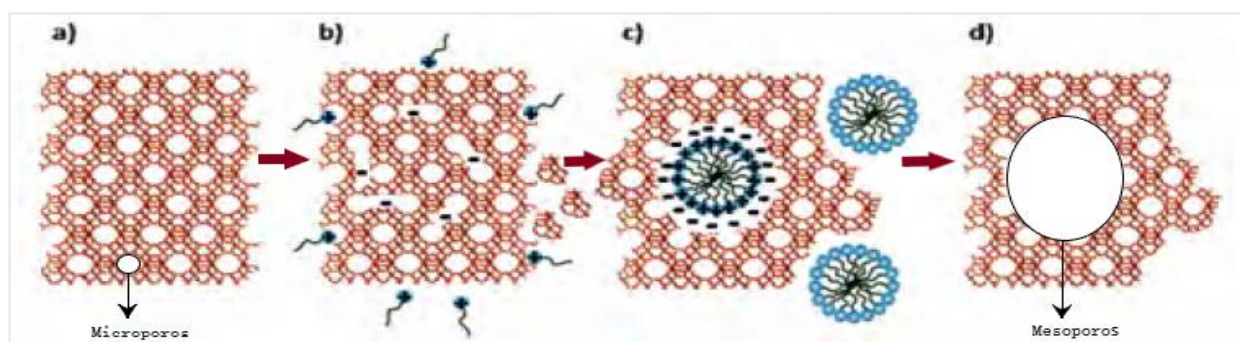
Para obtener zeolitas con mesoporos se emplean dos rutas conocidas como constructivas: “bottom-up” y destructivas “top-down”. Las rutas top-down se basan en quitar selectivamente partes de la estructura del material por medio de varios tratamientos postsintético y de esta manera generar los mesoporos. Sin embargo, estos postratamientos causan la destrucción del material zeolítico (García-Martínez et al., 2012) y son apropiados para muy pocas zeolitas (Du et al., 2018). Además, no hay un control eficiente en el tamaño, forma, conectividad y ubicación de la mesoporos (García-Martínez et al., 2012). Por otro lado, las rutas constructivas consisten en la modificación de los procesos ya existentes para la síntesis de las zeolitas. Por ejemplo, se usan de plantillas duras o blandas para generar mesoporosidad (Grau Atienza, 2016). Las principales desventajas de esta estrategia son el alto costo y la disponibilidad de las plantillas para aplicaciones industriales (García-Martínez et al., 2012).

Un método muy interesante y que ha alcanzado éxito comercial para el diseño de zeolitas mesoporosa fue desarrollado por Garcia-Martinez, y colaboradores en 2005 (Grau Atienza, 2016).

Esta técnica llamada mesoestructuración postsintética se basa en un proceso de intercambio y reconstrucción de las zeolitas usando una combinación de agentes ácidos o básicos y surfactantes (García-Martínez et al., 2013). Este proceso sucede de acuerdo con un mecanismo llamado reestructuración (Linares et al., 2018), ilustrado en la Figura 2, en donde el surfactante se propaga en los cristales de la zeolita debido a la atracción electrostática entre la carga negativa (Si-O^-) de la superficie de la zeolita (provocada por la apertura de los enlaces Si-O-Si por la base) y la carga positiva del surfactante. De esta manera, se forman las micelas del surfactante en el interior de la estructura de la zeolita provocada por el ambiente básico, esto se da una vez se alcance la concentración máxima del surfactante dentro de la estructura de la zeolita (Grau Atienza, 2016). Una de las ventajas de utilizar la técnica de mesoestructuración es que permite controlar y obtener mesoporos uniformes y ajustables sobre las zeolitas (García-Martínez et al., 2013). Así mismo, la técnica permite mantener las propiedades iniciales de la zeolita (García-Martínez et al., 2012; Grau Atienza, 2016).

Figura 2.

Esquema de la formación de mesoporos en las zeolitas.



Nota: la figura representa la formación de mesoporos en las zeolitas: a) Zeolita original Y; b) reconstrucción/apertura del enlace Si-O-Si en medio básico; c) rearrreglo del cristal para acomodar las micelas del surfactante y d) eliminación del template para introducir la mesoporosidad. Adaptado de Representación esquemática del mecanismo propuesto para la formación del template del surfactante que da origen a los mesoporos en la zeolita, por L. Osorio, 2017, Universidad Nacional de Colombia.

La mayoría de los estudios hechos con esta técnica se han llevado a cabo con zeolitas Y (faujasita) debido a su uso en el proceso de rompimiento catalítico en lecho fluidizado (Grau Atienza, 2016).

Para la incorporación de las fases metálicas activas en HDS en un soporte dado, se utilizan diversos métodos (Villanueva, 2014). En general, el método usado en la industria para sintetizar catalizadores de HDS es la impregnación. La impregnación se clasifica en húmeda o seca, dependiendo de si el volumen de la solución de impregnación es mayor o igual que el volumen de poro del soporte (L. Jiao & Regalbuto, 2008). Sin embargo, la impregnación convencional no genera partículas distribuidas de manera homogénea sobre el soporte debido a la poca interacción inducida entre el precursor y el soporte. Últimamente, la impregnación denominada adsorción electrostática fuerte se ha usado para obtener partículas soportadas mejor distribuidas sobre los soportes y de esta manera alcanzar distribuciones de tamaños de partículas metálicas menos heterogéneas con promedios de tamaño menores que los que se obtienen por impregnación clásica (Mehrabadi et al., 2017).

La hipótesis general del método adsorción electrostática fuerte se basa en el hecho de que cuando un óxido se suspende en una solución acuosa éste se protona o desprotona dependiendo del pH en relación con el punto de carga cero (PZC, el pH al cual la superficie tiene carga neutra) del óxido. En general, los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la superficie del óxido se cargan positivamente a pH bajo y negativamente a pH altos (Lambert et al., 2009).

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es estudiar la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno utilizando un catalizador basado en una fase Ni-MoS₂ soportado en una zeolita Y micro-mesoporosa. Para tal propósito, la impregnación de los

metales se realizó mediante el método de adsorción electrostática fuerte con un bajo porcentaje de metales (Mo=2.3% y Ni=0.04%), con el fin de generar una fase activa homogéneamente distribuida sobre el soporte. Para tener un parámetro de comparación se sintetizaron con el mismo método otros catalizadores soportados en sílice, alúmina y zeolita Y microporosa.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar el comportamiento de catalizadores sulfurados Ni-Mo soportados en zeolita micro-mesoporosa en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

1.2 Objetivos Específicos

Dilucidar el efecto de la presencia de mesoporos en una zeolita Y sobre las propiedades fisicoquímicas de catalizadores basados en sulfuros Ni-MoS₂ preparados por el método de interacción electrostática fuerte.

Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados con su desempeño catalítico en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

2. Metodología

2.1 Pretratamiento de los soportes

Como soportes catalíticos se utilizaron los siguientes materiales: sílice cargada de sodio (Na-SiO₂, comercial), alúmina extruida (Al₂O₃, Sasol) y zeolita Y en polvo (Na-Y, Aldrich) con una relación Si/Al ~2.6.

2.1.1 *Pretratamiento de los soportes SiO₂ y Al₂O₃*

El lavado de la sílice cargada de sodio se realizó durante 24 h por el método de reflujo con una solución al 1 M de ácido clorhídrico (HCl, Merck-37%). Posteriormente, para la eliminación del sodio se aplicó una proporción de 100 g de SiO₂/L de solución ácida. Para realizar este

procedimiento, se puso un matraz de fondo plano con la mezcla en un baño de arena calentado a 68 ° C. El matraz estaba conectado a un condensador de Friedrich. La mezcla de SiO₂ / HCl se agitó durante 24 h con un agitador magnético. Luego del lavado, la sílice se filtró y se lavó con agua tipo I hasta que alcanzo un pH neutro. Finalmente, la sílice libre de sodio se secó durante 18 h a 80 ° C en un horno estático (*Precision Premium Mechanical Convection - PR305045M, Thermo Scientific*).

La alúmina se trituró y tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 25-75 µm.

2.1.2 Síntesis de la zeolita Y e introducción de mesoporos

Para la síntesis de la zeolita Na-Y micro-mesoporosa se usó una adaptación del método propuesto por García- Martínez (Grau Atienza, 2016). En primer lugar, se realizó un tratamiento con ácido a la zeolita Na-Y con el fin de flexibilizar la estructura cristalina y obtener algunos grupos OH adicionales (García-Martínez et al., 2012). Dispersando alrededor de 1 g en 6 ml de agua bajo agitación constante a 200 rpm, posteriormente se añadieron 2 ml de ácido cítrico al 0.1 M (C6H8O7, Merck, 99%) durante 1 h. Finalmente, la suspensión se filtró y se lavó con agua tipo I hasta obtener un pH neutro. El sólido recuperado se secó durante 2 h a 60 °C. Una vez seco el material, este se dispersó en una solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) al 0.22 M y NaOH al 0.025 M con agitación constante por 20 min a temperatura ambiente, obteniendo una relación zeolita Y/ solución total de 85 g NaY/L solución. La solución se sometió a un tratamiento hidrotérmico a 150°C durante 15 h en un reactor de acero inoxidable con revestimiento de teflón. Después del tratamiento hidrotérmico, el sólido se recuperó, se lavó con una mezcla de agua tipo I - metanol hasta obtener un pH neutro y se secó a 40 °C durante 1 h. Finalmente, el

sólido recuperado se calcinó a 550 °C durante 6 h con una rampa de 2° C • min⁻¹ este material fue denominado zeolita NaY-M.

Tanto la zeolita microporosa (Na-Y) como la que presenta mesoporos (NaY-M) fueron sometidas a un proceso de intercambio iónico con el fin de llevarlas a su forma protónica. Las zeolitas se dispersaron en una solución de nitrato de amonio (NH₄NO₃, PanReac AppliChem - 99%) al 0.1 M utilizando una relación de 10 g de zeolita/L de solución en agitación constante y a temperatura ambiente durante 8 h Este procedimiento se repitió tres veces. Posterior al proceso de intercambio, los sólidos se secaron a 60 °C y se rostizaron a 550 °C durante 6 h utilizando una rampa de calentamiento de 2 ° C • min⁻¹ las muestras fueron denominadas Zeolita H-Y y Zeolita HY-M (Warner et al., 2017).

2.2 Caracterización fisicoquímica de los soportes

2.2.1 Estimación del punto de carga cero

El punto de carga cero (PZC) se establece como el valor de pH en el cual la carga eléctrica neta de la superficie de un óxido es neutra, es decir, el número de sitios cargados negativa y positivamente es igual (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013). Para estimar el valor de pH correspondiente al PZC de cada óxido, se preparó una solución de cloruro de sodio al 0.01 M (NaCl, Merck - 99.5%) en agua tipo I. Luego, se tomaron 40 ml de esta solución en diferentes vasos de precipitado. Los pHs de las soluciones se ajustaron en valores de 2, 4, 6, 8, 12 usando soluciones de NaOH y HCl al 0.01 M. Los valores de pH iniciales se midieron empleando un medidor de pH HI 5522 (*Hannah Instruments*). Después, se añadieron aproximadamente 3 mg de cada soporte a cada vaso de precipitado y se agitó a 200 rpm durante 24 h a temperatura ambiente.

Una vez pasado este tiempo, se procedió a medir el valor del pH_{final} . Por último, El punto de carga cero se determinó como el punto donde la curva de pH_{final} en función del $pH_{inicial}$ corta con la diagonal (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano, 2013).

2.2.2 Isotermas de adsorción/desorción de Ar

Las propiedades texturales de los soportes se analizaron mediante isotermas de adsorción/desorción de Ar medidas a $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un equipo *3FLEXTM* (Micrometrics) en un intervalo de presión relativa (P/Po) entre $1.0 \cdot 10^{-4}$ y 0,9. Todas las muestras se desgasificaron en vacío (Vac Prep 061, Micrometrics)) a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h y luego por 6 h a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, con el fin de remover impurezas adsorbidas en la superficie de cada material. Los parámetros texturales (área superficial, volúmenes de microporos y mesoporos y diámetros de poro) se estimaron a partir de los datos de las isotermas de adsorción por medio de la ecuación de BET, y los métodos NLDFT y BJH (Grau Atienza, 2016).

2.2.3 Determinación de la Distribución de Afinidad Protónica (PADs)

La distribución de afinidad de protones (PADs) es una técnica que permite identificar los sitios de afinidad de protones de la superficie sólida. Las distribuciones se realizaron con el fin de determinar las características superficiales de los diferentes soportes (SiO_2 , Al_2O_3 , Zeolita H-Y y Zeolita HY-M). Esta caracterización se efectuó por medio de una titulación potenciométrica, usando un medidor de *pH Module 867* (Metrohm). Para la prueba, primero se disolvieron 0.4 g de muestra en una solución acuosa de nitrato de sodio (NaNO_3 , Merck, 99.5%) al 0.1 M. Luego, se realizó una titulación con una solución 0.05 M de ácido nítrico (HNO_3 , Merck -65% v/v) adicionando un volumen de 0.05 ml hasta alcanzar un pH de 3.0. Para la titulación en la región de pH básico, se utilizó una solución 0.05 M de hidróxido de sodio (Merck). La titulación básica se

hizo de la misma forma que para la región de pH ácido hasta obtener un pH de 11. El protocolo adoptado se basó en el reportado en (Acevedo Quiroga, 2009). Por último, la identificación y cuantificación de los sitios ácidos correspondientes de cada material se determinó a través de gráficos del consumo de protones f ($\text{Log } K$) en función del pH.

2.3 Preparación de catalizadores bimetálicos

La incorporación del molibdeno y níquel a los soportes se realizó siguiendo el método de adsorción electrostática fuerte. En esta impregnación se buscaba generar una monocapa de Mo teniendo en cuenta la cantidad de grupos OH disponibles en la superficie de los soportes. Para ello, se utilizó como base la densidad de OH presente en la sílice (ver anexo B), ya que este material presentó la menor área superficial y menor concentración de grupos OH. Como sal precursora de molibdeno, se usó heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) según los datos arrojados del PZC. Las cantidades adecuadas del precursor de molibdeno (ver anexo C) se disolvieron en agua tipo I. El volumen de esta solución fue igual a seis veces el volumen de poro de cada uno de los soportes (ver tabla 2, de la sección 3.1.1). Por otro lado, se preparó una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH , Merck - 25-30% v / v) con pH igual a 11 y se mezcló con la solución de heptamolibdato de amonio. Luego, el soporte en polvo fue añadido a esta última solución a temperatura ambiente y con agitación constante (200 rpm) durante 1 h. Finalizado el tiempo de agitación, el sólido se recuperó por filtración al vacío y se lavó con agua tipo I repetidamente hasta alcanzar un pH neutro. El sólido recuperado y lavado se secó durante 6 h a 80 ° C. Por último, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de determinar las condiciones del tratamiento térmico requerido para obtener una fase de MoO_3 disperso sobre cada uno de los soportes. Los análisis TGA se realizaron con un equipo *Discovery 5500 (TA Instruments)*. Las medidas se realizaron

bajo un flujo de aire de 25 ml/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Con base en los resultados obtenidos, los catalizadores se calcinaron a 450 °C con una rampa de 2°C/min durante 6 h.

Para la impregnación del níquel, como primera medida se calculó las distribuciones PAD al soporte Sílice impregnado con Molibdeno, con el objetivo de calcular la nueva densidad de OH, ver anexo (D), y así calcular la cantidad de níquel por impregnar. Estos cálculos se muestran en el anexo E. se usó nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, Merck - 99%) como precursor. Posteriormente se aplicó el mismo procedimiento mencionado anteriormente para la impregnación del níquel. Los catalizadores obtenidos se denominaron como NiMo/SiO₂, NiMo/Al₂O₃, NiMo/HY y NiMo/HY-M.

2.4 Pruebas catalíticas

Las reacciones de hidrodesulfuración de DBT se llevaron a cabo en un reactor tubular de flujo continuo y lecho fijo de alta presión (CATATEST). El reactor fue cargado con 0.5 g de catalizador diluido en arena de cuarzo, estos sólidos previamente se granularon, tamizaron y molieron con el fin de obtener partículas con tamaño de diámetro entre 300 y 600 μm.

Primero, se realizó un secado del catalizador in situ a 120 °C durante una hora con un flujo de 100 ml/min de nitrógeno. Posteriormente el catalizador se activó (sulfuración) a una temperatura de 400 °C durante 4 horas, con un flujo total de 100 ml/min, hidrógeno (85%) y ácido sulfhídrico (15%), a presión atmosférica. Al terminar el proceso de activación, se dio paso al flujo de alimentación al reactor a una velocidad de 0.5 ml/h cuya composición fue de dibenzotiofeno al 2.2% p/p (Sigma-Aldrich, 98%), como compuesto de azufre modelo, hexadecano al 2.0% p/p

(Sigma-Aldrich, 99%) como patrón interno para los análisis de cromatografía, y ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99.8%) como solvente, luego se habilitó un flujo de H₂ ajustando la presión dentro del reactor a 5 MP_a y la temperatura a 300 ° C. En cada prueba catalítica se tomaron muestras de la reacción cada hora durante 10 h.

El análisis de los productos de reacción se efectuó con un cromatógrafo de gases *HP 6890* equipado con un detector FID y un inyector automático, utilizando una columna *HP-1 (Agilent J&W, 100 m × 0.25 mm × 0.5 μm)*. Para los análisis, se tuvieron en cuenta las siguientes condiciones: la temperatura del horno GC se programó de 90 a 180 ° C (15 min) a 30 ° C • min⁻¹, luego a 260 ° C (10 min) con una rampa de 30 ° C • min⁻¹. Se utilizó un flujo de H₂ de 50 ml • min⁻¹, un flujo de aire de 500 ml • min⁻¹ y helio (Linde Colombia SA, 99.99%) como gas portador, con una velocidad lineal de 19 cm • s⁻¹ (1.1 ml • min⁻¹, a flujo constante). Finalmente, la cuantificación y caracterización de los productos se realizaron utilizando curvas de calibración para cada compuesto.

Los resultados de las pruebas catalíticas se expresaron en términos de la conversión de los reactivos (%X_i), selectividad hacia los productos (%S_j) y el porcentaje de rendimiento (%Y_j) usando las siguientes ecuaciones:

$$\%X_i = \frac{n_{i_{initial}} - n_{i_{final}}}{n_{i_{initial}}} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde $n_{i_{initial}}$ y $n_{i_{final}}$ son las moles iniciales y finales del reactivo.

$$\%Y_j = \frac{n_j}{n_{i_{initial}}} * 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\%S_j = \frac{n_j}{\sum n_j} * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde n_j son las moles de los productos.

3. Resultados

3.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes

3.1.1 Punto de carga cero

Los valores de PZC encontrados para cada soporte se muestran en la tabla 1, donde se observa que tanto para la zeolita H-Y, la zeolita HY-M como para la sílice, se obtiene valores de punto de carga cero ácidos, indicando que las superficies de estos materiales están cargadas negativamente, por tanto, se requiere una sal precursora básica para cada impregnación de los metales, estas se indican en la sección 2.3.

Tabla 1.

Punto de carga cero para cada de los soportes.

Muestra	PZC(Soportes)	PZC (Después de la impregnación de MoO₃)
<i>SiO₂</i>	4.0	5.0
<i>Al₂O₃</i>	7.0	6.7
<i>Zeolita HY</i>	5.0	4.5
<i>Zeolita HY-M</i>	4.5	4.6

Con la información de la tabla 1, se estableció las condiciones de impregnación, como el pH de la solución y la sal precursora de níquel y molibdeno.

3.1.2 *Isotermas de adsorción/desorción de Ar*

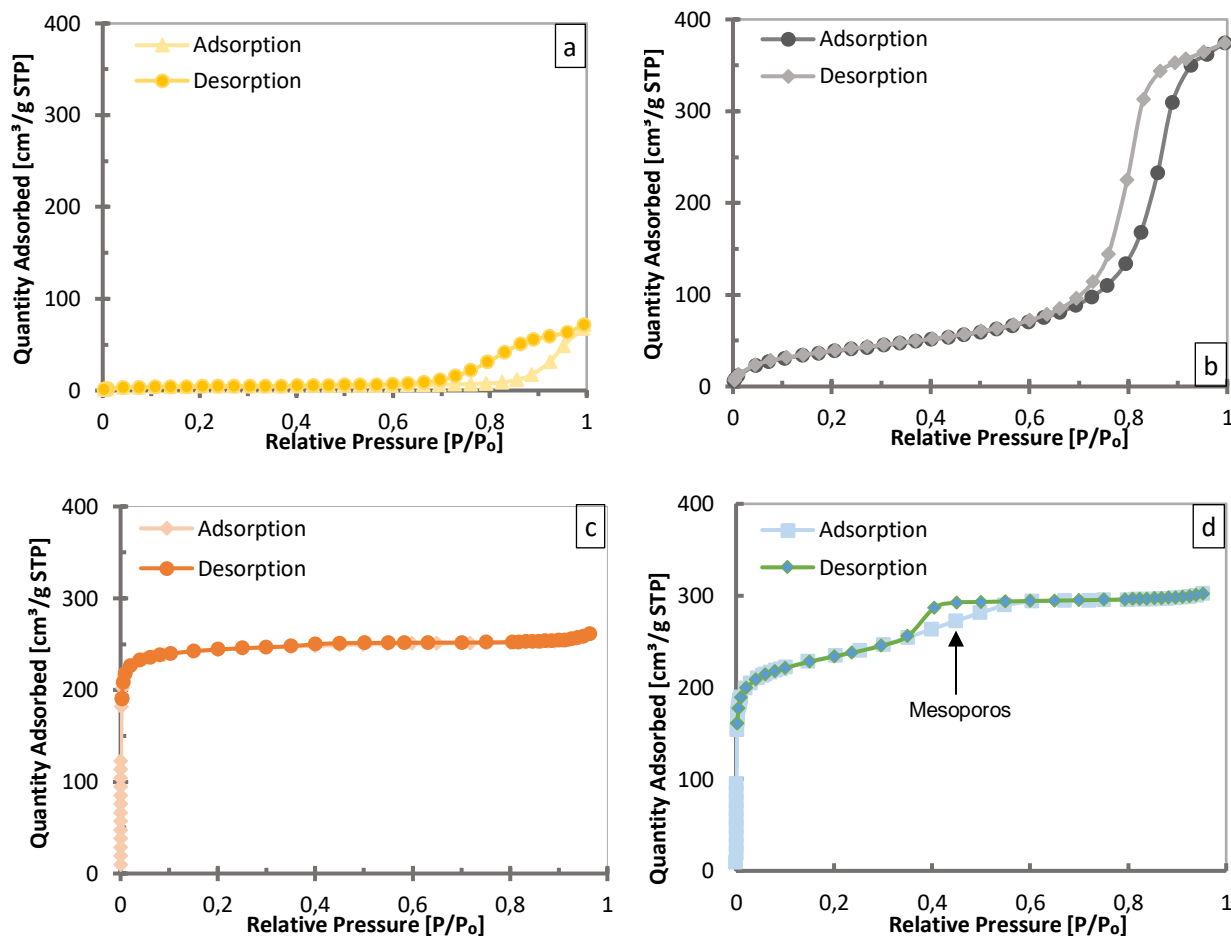
La figura 3 presenta las isotermas de adsorción/desorción de Ar para los materiales soportados en SiO₂, Al₂O₃, Zeolita HY, Zeolita HY-M y la tabla 2 resume las principales propiedades texturales de los soportes. Los resultados muestran que la sílice (Fig. 3.a) y la alúmina (Fig. 3.b) presentan isotermas tipo IV, características de materiales mesoporosos, según la clasificación de isotermas de adsorción, desarrollada por Brunnauer- Deming y Teller (Thommes et al., 2015). Así mismo, la forma de este tipo de isoterma indica que hay condensación capilar en un rango de presión relativa de 0.5-0.9 (Thommes et al., 2015). Para la alúmina, figura 3.b, se apreció un ciclo de histéresis de tipo H2(b) que indica la presencia de poros cilíndricos, de forma y tamaño no uniforme (Martín Martínez, 1990). Por otro parte para la sílice el ciclo de histéresis es una mezcla entre los tipos H2 y H3 lo que indica que se tienen poros de tipo cuello de botella (Martín Martínez, 1990).

La zeolita Y (Fig. 3.c) presenta una isoterma tipo I, característica de materiales microporosos con un tamaño de poro menor a 1 nm (López, 2002). Mientras tanto, la zeolita sometida al proceso de reestructuración presentó una isoterma mixta entre tipo I y tipo IV; tal como se esperaría para un materiales micro-mesoporoso (Fig.3.d). En particular, la isoterma presentó un ciclo de histéresis alrededor de $P/P_0 = 0.4$ indicando que hay formación de mesoporos (López, 2002).

La distribución del tamaño de poro se calculó por medio del método de BJH, tomando como base los datos de las isotermas de cada uno de los soportes, estas curvas se pueden visualizar en el anexo (F) [34].

Figura 3.

Isotermas de adsorción/desorción de Ar de los soportes SiO₂ (a), Al₂O₃ (b), Zeolita H-Y (c) y Zeolita HY-M (d).



Los resultados reportados en la Tabla 2 indican que tanto la alúmina como la sílice son materiales mesoporosos, siendo la sílice un material poco poroso por lo cual presenta una baja área superficial, pero su tamaño de mesoporo es similar al de la alúmina, que presenta mayor volumen de poros y por lo tanto una mayor área superficial. No se observó con las técnicas utilizadas presencia de microporos para estos dos materiales. En referencia a las zeolitas, se observa en la tabla 2 que presentan un área superficial mucho mayor a la sílice y a la alúmina, y que la mayor cantidad de esta es gracias a la presencia de una estructura microporosa, característica de este tipo de materiales. Se puede observar también de la Tabla 2, que el tratamiento para generar mesoporos

en la zeolita Y fue exitoso, encontrándose un aumento en el área mesoporosa en comparación con la zeolita sin modificar de alrededor de 232 m²/g, también se puede observar la formación del mesoporo alrededor de 3.2 nm que no estaban presente en la zeolita sin tratar. Cabe resaltar que los mesoporos generados en la zeolita son de menor tamaño que los mesoporos presentes en la alúmina.

En general, podemos ver que los materiales utilizados presentan diferentes propiedades texturales y en el caso de las zeolitas, se pudo obtener un material compuesto de microporos y mesoporos.

La información detallada de la tabla 2 se utilizó para calcular los volúmenes de las soluciones de impregnación para sintetizar los catalizadores de níquel y molibdeno soportados.

Tabla 2.

Propiedades texturales de SiO₂, AL₂O₃, Zeolita H- Y y Zeolita HY-M.

SopORTE	S_{BET} [a] [m ² /g]	S_{Micro} [b] [m ² /g]	S_{Meso} [c] [m ² /g]	V_{NLDFT} [d] [m ³ /g]	Por_{NLDFT} (micro) [nm] [e]	Por_{BJH} (meso) [nm] [f]
<i>SiO₂</i>	14	4	10	0.08	1.3	11.2
<i>AL₂O₃</i>	230	-	128	0.44	1.3	11.8
<i>Zeolita H - Y</i>	870	788	83	0.36	0.8	-
<i>Zeolita HY - M</i>	789	557	232	0.42	0.8	3.2

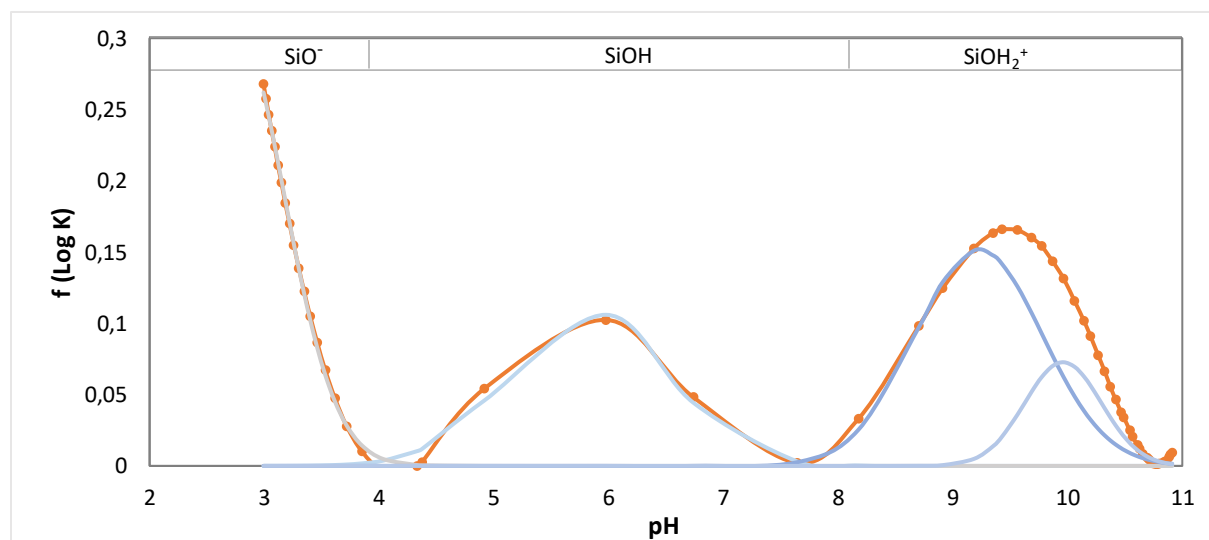
Nota: [a] Área superficial BET, [b] Área superficial de los microporos, [c] Área superficial de los mesoporos, [d] Volumen de los poros, [e] Tamaño de poro de los microporos con el método NLDFT, [f] Tamaño de poro mesoporos con el método BJH.

3.1.3 Distribuciones de afinidad protónica (PADs)

3.1.3.1 PADs de la sílice. En la figura 4 se muestra la curva de afinidad protónica de la sílice en función del pH. Se observa la formación de tres picos, el primer pico se encuentra en un $\text{pH} < 4$ que corresponde a los con grupos SiOH_2^+ , el segundo pico está en un intervalo de pH entre 4–8 corresponde a los grupos silanol SiOH , por último, se encuentra la región que corresponde a un $\text{pH} > 8$ para especies SiO^- . Cabe señalar que estas dos últimas especies se producen a partir de las especies de silanol, las cuales sufren tanto protonación como desprotonación en soluciones ácidas y básicas (Dias Filho & do Carmo, 2004; Duval et al., 2002).

Figura 4.

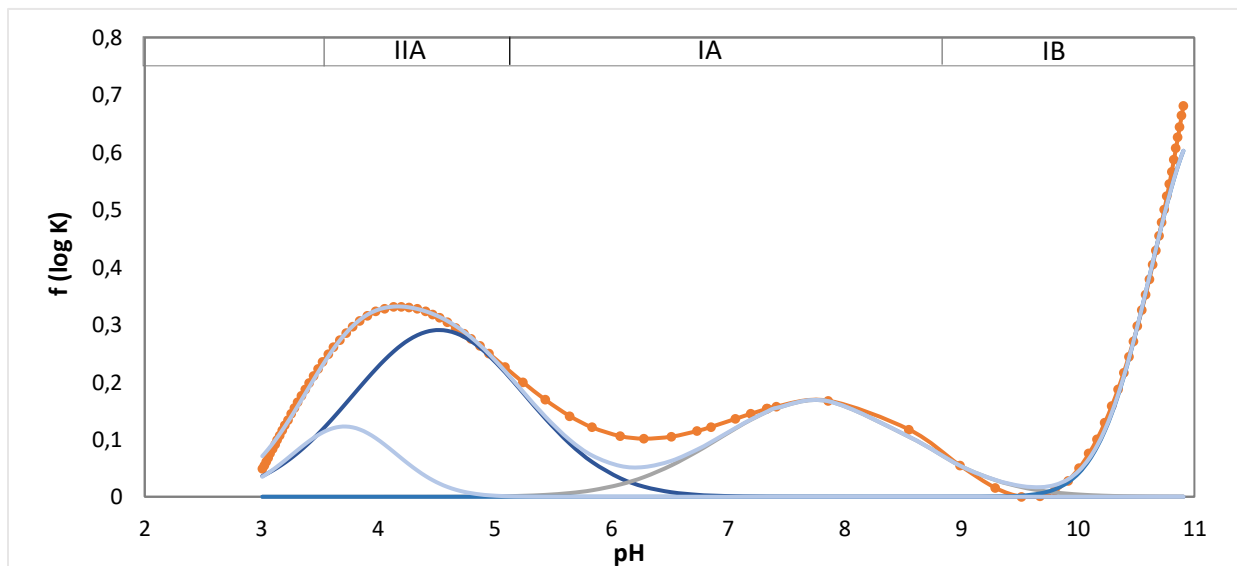
Distribución de afinidad protónica en función del pH y descomposición de picos para la sílice.



3.1.3.2 PADs de la Alúmina. En la figura 5 se muestra la curva de afinidad protónica de la alúmina, en ella se encontraron tres picos definidos según el rango de pH, en ellos se presenta los grupos OH tipo IIA, IA, e IB según la clasificación Knözinger (Acevedo Quiroga, 2009). En el anexo A se observa la estructura de estos sitios. Siguiendo esta clasificación los sitios tipo III son los más ácidos y muestran coordinación triple respecto al grupo OH, y octaédrica con respecto a los Al. Los sitios intermedios IIA son aquellos que presentan una coordinación doble tetraédrica Al^{+3} respecto al grupo OH. Por último, los sitios tipo I son de carácter más básico y presentan coordinaciones simples con respecto al OH. Por lo tanto de la tabla A.2 del anexo A se observa que el orden en el que aumenta la intensidad de los picos es: $IB > IIA > IA > III$, indicando que la alúmina presenta una mayor concentración de sitios básicos (IB) y sitios intermedios (IIA) (Acevedo Quiroga, 2009).

Figura 5.

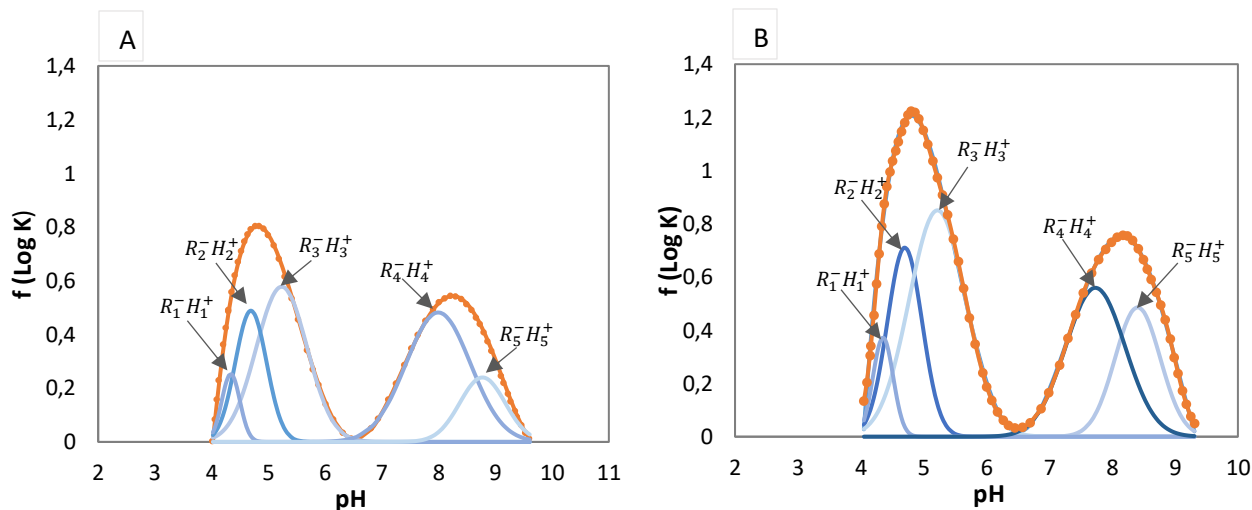
Distribución de afinidad protónica en función del pH y descomposición de picos para la alúmina.



3.1.3.3 PADs de las zeolitas. La figura 6 muestra las curvas de afinidad protónica para las zeolitas en ellas se identificó varios tipos de sitios ácidos con diferentes intensidades y constantes de protonación. Como se observa estos sitios ácidos se dividen en dos categorías dependiendo de los valores de pH. La primera categoría corresponde a un $\text{pH} \leq 6.0$, estos sitios son con acidez moderada. Su origen se atribuye a las diferentes coordinaciones (tetraédrica u octaédrica) que rodean a las especies de aluminio y a su ubicación (en el marco o cerca del marco). La segunda categoría corresponde a los sitios ácidos débiles definidos cuando su $\text{pH} > 6.0$ (Shcherban et al., 2017; Yu et al., 2016). Estos sitios son definidos como sitios coordinados insaturados formados después de la deshidroxilación de los hidratos de la alúmina (Shcherban et al., 2017; Yu et al., 2016). Por lo tanto para las zeolitas (Fig. 6. a y b) se observa tres sitios con acidez moderada (R_1^-H^+ , R_2^-H^+ y R_3^-H^+) y dos sitios débiles (R_4^-H^+ y R_5^-H^+), sin embargo se observa un ligero aumento en la concentración de los sitios ácidos Brønsted (R_1^-H^+ , R_2^-H^+ y R_3^-H^+) en la zeolita Y micro-mesoporosa, en comparación con la zeolita microporosa, esto posiblemente se debe a una ligera disminución de la relación Si/Al después del proceso de mesoestructuración, lo que sugiere que se produjo desilicación (García-Martínez et al., 2012).

Figura 6.

Distribución de afinidad protónica en función del pH y descomposición de picos para la zeolita microporosa (A) y la zeolita micro-mesoporosa (B).



La tabla 3 resume los valores de la densidad y concentración de OH de cada una de las curvas de los soportes catalíticos, en ella se observa que la sílice contiene una concentración de hidroxilos muy baja con respecto a los demás materiales. Sin embargo, presenta una alta densidad superficial debido a su baja área superficial. Tanto la sílice como la alúmina exhibieron las densidades superficiales más altas. Por otra parte, la zeolita jerárquica mostro mayor densidad de OH en comparación con la zeolita Y microporosa. Esta información se utilizó para calcular el porcentaje de impregnación del Ni y Mo en el soporte con mas baja area superficial, es decir, la sílice (ver anexo B). Por lo tanto, se puede inferir que los otros catalizadores tenían menos de una monocapa de níquel y molibdeno mientras mantenían el mismo porcentaje de metales.

Tabla 3.*Cuantificación de sitios OH para cada uno de los soportes.*

Soporte	Densidad OH [OH/nm²]	Concentración OH [mmol/g]
<i>SiO₂</i>	5.0	0.22
<i>Al₂O₃</i>	8.4	1.78
<i>Zeolita H – Y</i>	0.9	2.02
<i>Zeolita HY – M</i>	1.3	2.80

3.2 Evaluación catalítica

3.2.1 Resultados

En la figura 7.a se presenta los resultados de la conversión de dibenzotiofeno en función del tiempo de reacción, en ella se observa que todos los catalizadores disminuyen su actividad a medida que el tiempo de reacción aumenta, así mismo se puede observar que la zeolita Y micro-mesoporosa muestra un comportamiento similar a la de la zeolita Y microporosa, siendo estas actividades las más altas, en comparación con los otros catalizadores soportados en sílice y alúmina, cuya actividad es más baja.

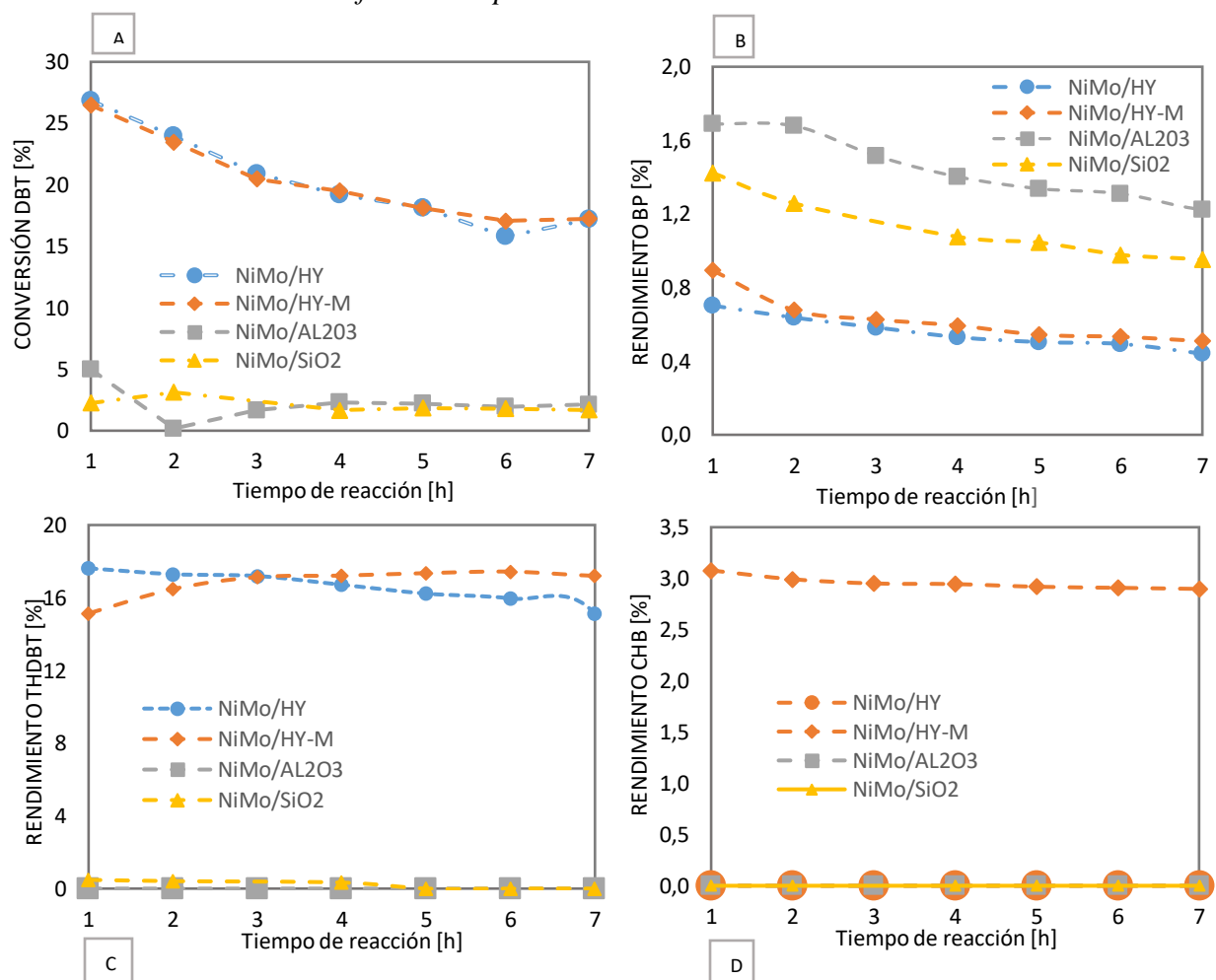
El rendimiento del producto bifenilo en función del tiempo de reacción se muestra en la figura 7.b. Se puede observar que los catalizadores soportados en la alúmina y sílice presenta el mayor rendimiento hacia este producto, resultado de la ruta de desulfuración directa, mientras que, para los catalizadores soportados en las zeolitas, este producto no fue tan evidente, obteniéndose un valor máximo entre 0.7 y 0.9 %. Además, se evidencio que a medida que el tiempo de reacción transcurría el rendimiento de este producto fue disminuyendo.

En la figura 7.c se presenta el rendimiento del tetrahidrodibenzotiofeno en función del tiempo de reacción, producto de la ruta de hidrogenación. En ella se percibe que dos de los

catalizadores de referencia (Alúmina y sílice) obtuvieron un rendimiento hacia este producto aproximadamente cero. Así mismo se observó que el rendimiento de la zeolita Y micro-mesoporosa fue aumentando en función del tiempo de reacción, alcanzando un estado estable, mientras que el rendimiento de la zeolita Y microporosa disminuía.

En la figura 7.d se observa que el único catalizador que obtiene el producto ciclohexilbenceno es el catalizador soportado en la zeolita Y micro-mesoporosa. Este producto se da consecuente de la ruta de hidrogenación.

Figura 7.
Actividad catalítica de los diferentes soportes.



Nota: [A] Conversión de dibenzotiofeno, [B] Rendimiento de bifenilo, [C] Rendimiento de tetrahidrobenzotiofeno, [D] Rendimiento de ciclohexilbenceno.

3.2.2 *Discusiones*

Los catalizadores soportados en zeolitas son ampliamente utilizados en la industria gracias a sus propiedades fisicoquímicas que permiten obtener mayores conversiones en comparación con otros catalizadores. (Fu et al., 2011) en su investigación encontró que el Pd soportado en zeolita Y micro-mesoporosa exhibió la actividad más alta en la hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT en comparación con otros soportes como la alúmina, el atribuyo la alta actividad a la combinación de los microporos y mesoporos en su estructura, siendo un resultado semejante en nuestra investigación donde los catalizadores soportados en zeolitas obtienen una mayor conversión en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. La combinación de ciertas propiedades como una fuerte acidez y alta estabilidad junto con la estructura micro-mesoporosa cuyo tamaño esta entre 0.8 y 3.2 nm (tabla 1), permitió que las moléculas grandes como el dibenzotiofeno con un tamaño de 0.9 nm (Shakeri & Dehghanpour, 2020) accedieran a los sitios catalíticos ácidos y a los sitios activos dentro de los cristales de la zeolita (Bataille et al., 2001; Hédoire et al., 2003; Ren et al., 2008; Zhu et al., 2013).

Teniendo en cuenta que la alúmina y la sílice presentan un tamaño de poro mayor al de la zeolita (10 nm vs 0.8 y 3.2 nm), podemos plantear que existe un efecto marcado respecto a la acidez de los materiales que conlleva a que las zeolitas presenten una mayor actividad que la alúmina y la sílice. Según lo reportado en la literatura, que plantea que las zeolitas presentan un mayor contenido de sitios ácidos Brønsted fuertes en comparación con la alúmina y la sílice, la mayor actividad de los catalizadores soportados puede estar asociado a esta diferencia. Esta propiedad también fue sustentando por Solís y colaboradores (Solís et al., 2006) que demuestran

que los sitios ácidos Brønsted de las zeolitas permiten mejorar las propiedades hidrogenantes de los sulfuros metálicos contribuyendo a un aumento en la actividad.

Además de las diferencias en actividad, la variación en el tipo de soporte también genera un cambio en la selectividad de la reacción, este comportamiento también puede asociarse a que con las zeolitas se cuenta con más sitios ácidos Brønsted de mayor fuerza que la alúmina y la sílice. En las figuras 7. b y c se ve reflejado que para el catalizador soportado en alúmina cuyos sitios ácidos son principalmente tipo Lewis fue predominante la ruta de desulfuración directa, mientras que en las zeolitas se promovió la ruta de hidrogenación producto de sus sitios ácidos Brønsted (Breysse et al., 2003; Manoli et al., 2004), ya que estos sitios exhiben un efecto electrónico sobre los sulfuros metálicos, basándose en la transferencia de electrones desde el sulfuro de Mo hacia los protones, favoreciendo la formación de sitios coordinados insaturados (CUS), los cuales generan un aumento en la actividad y selectividad hacia la hidrogenación (Han et al., 2016; Ren et al., 2008; Vissenberg et al., 2000).

La mesoporosidad generada en la zeolita Y permitió obtener un alto grado de desulfuración evidenciado en la formación del producto principal ciclohexilbenceno, el cual se alcanzó gracias a que la zeolita combinaba mesoporos que facilitan el transporte de moléculas y microporos que actúan como nanoreactores que aportan sitios activos, dándole una mayor ventaja en comparación a la zeolita microporosa (Grau Atienza, 2016; Osorio, 2017).

4. Conclusiones

A partir de los resultados presentados en este trabajo se concluye que la introducción de mesoporos a la zeolita Y tuvo un efecto positivo en la reacción de hidrodeshidrosulfuración de

dibenzotiofeno en comparación con la zeolita original, dado que alcanzo a hidro desulfurar la molécula de dibenzotiofeno, logrando la eliminación del azufre.

Además, la fuerte acidez de las zeolitas principalmente de sitios ácidos Brønsted permitieron mejorar las propiedades hidrogenantes de los sulfuros metálicos contribuyendo a un aumento en la actividad en la reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno en comparación con los demás catalizadores.

Referencias

- Acevedo Quiroga, G. (2009). Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/AL₂O₃ modificada con B y metales alcalinos utilizando el metodo de distribución de afinidad protonica (PADs). *Universidad Industrial de Santander*, 2(5), 255.
- Amaringo Villa, F. A., & Hormaza Anaguano, A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 4(2), 27. <https://doi.org/10.22490/21456453.982>
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., & Amador, E. (2014). Hydrodesulfurization of Crude Oil : Basis for Improving Fuel. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37–60.
- Barbosa, A. L., Vega, A. F., & De Rio Amador, E. (2014). Hydrodesulfurization of Crude Oil: Basis for Improving Fuel. A review. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37–60.
- Bataille, F., Lemnerton, J. ., Pérot, G., Leyrit, P., Cseri, T., Marchal, N., & Kasztelan, S. (2001). Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 191–205.
- Beltrán, K. (2015). Estudio de la incorporación de fase activa asistida por quelantes y liofilización sobre soportes mesoporosos base Si, en las propiedades de catalizadores para HDS. *Centro De Investigación En Materiales Avanzados S. C.*
- Breyse, M., Hédoire, C. E., Louis, C., & Pérot, G. (2003). Deep hydrodesulfurization: Reactions

and catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 145, 115–120.
[https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(03\)80174-x](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(03)80174-x)

Colín- Luna, J., Medina, A. K., De los reyes, J. ., Escobar, J., Montoya de la Fuente, J. A., & Suarez, R. (2013). EFECTO DE LA RELACIÓN Si/Al EN LA HIDRODESULFURACIÓN PROFUNDA DE CATALIZADORES Pt/Al-MCM41. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(1), 23–43.

De la cruz Delgado, A. (2014). Estudio Cinético De La Hidrodesulfuración De Dibenzotiofeno Sobre Catalizadores Tipo CoMoS /KIT-6. *Centro de Investigación En Materiales Avanzados, s.C.*

Dias Filho, N., & do Carmo, D. (2004). Adsorption at Silica, Alumina, and Related Surfaces. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, August, 1–20. <https://doi.org/10.1081/E-ESCS-120021202>

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

Du, Q., Guo, Y., Wu, P., & Liu, H. (2018). Synthesis of hierarchically porous TS-1 zeolite with excellent deep desulfurization performance under mild conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 264, 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.015>

Duval, Y., Mielczarski, J. A., Pokrovsky, O. S., Mielczarski, E., & Ehrhardt, J. J. (2002). Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0-10: XPS surface group quantification and surface complexation modeling. *Journal of Physical*

Chemistry B, 106(11), 2937–2945. <https://doi.org/10.1021/jp012818s>

Fu, W., Zhang, L., Tang, T., Ke, Q., Wang, S., Hu, J., Fang, G., Li, J., & Xiao, F. S. (2011). Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over pd supported on mesoporous zeolite Y. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15346–15349. <https://doi.org/10.1021/ja2072719>

Garcia-Martinez, J., Johnson, M., & Valla, I. (2013). Introduction of mesoporosity in low Si/Al Zeolites. *Rive Technology, INC.*, 1(19).

García-Martínez, J., Johnson, M., Valla, J., Li, K., & Ying, J. Y. (2012). Mesostructured zeolite Y - High hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance. *Catalysis Science and Technology*, 2(5), 987–994. <https://doi.org/10.1039/c2cy00309k>

Grau Aienza, A. (2016). Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI Y FAUJASITA: Análisis de diferentes métodos de incorporación de mesoporosidad en las mismas. *Universidad de Alicante*, 275. <http://xlink.rsc.org/?DOI=b517510k>

Han, W., Nie, H., Long, X., Li, M., Yang, Q., & Li, D. (2016). Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 292, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.049>

Hédoire, C. E., Louis, C., Davidson, A., Breyse, M., Maugé, F., & Vrinat, M. (2003). Support effect in hydrotreating catalysts: Hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β -zeolites of various acidities. *Journal of Catalysis*, 220(2), 433–441. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00308-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00308-7)

- Jiao, L., & Regalbuto, J. R. (2008). The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica. *Journal of Catalysis*, 260(2), 329–341. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.09.022>
- Jiao, W., Ding, J., Shi, Z. B., Liang, X. M., Wang, Y. M., Zhang, Y. H., Tang, Y., & He, M. Y. (2016). Preparation of Y zeolite composites with adjustable, highly dispersed intra-crystal mesoporosity: Effect of lactic acid treatment in CTAB-assisted two-step approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, 228, 237–247. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.045>
- Kwon, J. S., Kim, J. S., Lee, H. S., & Lee, M. S. (2018). Surface Modification of SiO₂ for Highly Dispersed Pd/SiO₂ Catalyst. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(2), 882–887. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15943>
- Lambert, S., Job, N., D'Souza, L., Pereira, M., Pirard, R., Heinrichs, B., Figueiredo, J., Pirard, J., & Regalbuto, J. (2009). Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method. *Journal of Catalysis*, 261(1), 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.10.014>
- Linares, N., Jardim, E. O., Sachse, A., Serrano, E., & García-Martínez, J. (2018). The Energetics of mesopore formation in zeolites with surfactants. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(28), 8724–8728. <https://doi.org/10.1002/anie.201803759>
- López, R. (2002). Caracterización de Medios Procesos Percolativos y de Transporte. *Universidad Nacional De San Luis*.
- Manoli, J. M., Da Costa, P., Brun, M., Vrinat, M., Maugé, F., & Potvin, C. (2004).

- Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over promoted (Ni,P) alumina-supported molybdenum carbide catalysts: Activity and characterization of active sites. *Journal of Catalysis*, 221(2), 365–377. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.08.011>
- Martín Martínez, J. M. (1990). Porosidad de Carbones I Distribución de Tamaños de Poros Histeresis a Baja Presión. In *Universidad de alicante*.
- Medina Castañeda, U. (2013). *Influencia de aditivo orgánico en el desempeño catalítico de un catalizador comercial convencional en reacción de hidrodeshulfuración, para la obtención de diésel ultra bajo azufre*. 96.
- Mehrabadi, B., Eskandari, S., Khan, U., White, R., & Regalbuto, J. (2017). A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. In *Advances in Catalysis* (1st ed., Vol. 61). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2017.10.001>
- Mejía, L. F. (2018). Calidad del aire una prioridad de política pública en Colombia. *Departamento Nacional de Planeación*. [https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Prensa/Presentación Calidad del Aire 15_02_2018.pdf](https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Prensa/Presentación%20Calidad%20del%20Aire%2015_02_2018.pdf)
- Morales, C. (2013). Efecto del contenido de óxido de litio en formulaciones catalíticas CoMo/Al₂O₃-MgO-Li₂O(x) para la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno. *Universidad Autónoma Del Estado de México*.
- Núñez, S. (2010). Evaluación catalítica de sistemas Pd-Pt/Al₂O₃- TiO₂ EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO, 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO E HIDROGENACIÓN DE BIFENILO: EFECTO DEL SOPORTE Y DE LA RELACION Pd:Pt. *Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa*, 53(9), 287.

<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Osorio, L. (2017). Mesoestructuración de la Zeolita Y. *Universidad Nacional de Colombia*.

Prasomsri, T., Jiao, W., Weng, S. Z., & Garcia Martinez, J. (2015). Mesostructured zeolites: Bridging the gap between zeolites and MCM-41. *Chemical Communications*, 51(43), 8900–8911. <https://doi.org/10.1039/c4cc10391b>

Ren, J., Wang, A., Li, X., Chen, Y., Liu, H., & Hu, Y. (2008). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 344(1–2), 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.017>

Resolución 2254. (2017). *Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible*, 11. http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/96-res_2254_de_2017.pdf

Sandoval-Díaz, L. E., González-Amaya, J. A., & Trujillo, C. A. (2015). General aspects of zeolite acidity characterization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 215, 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.038>

Sandoval Díaz, L. E. (2018). *Arquitecturas Jerárquicas a Partir de Zeolitas Y o USY para catalizadores de (hydro) cracking*. 1–261.

Shakeri, M., & Dehghanpour, S. B. (2020). Rational synthesis of TS-1 zeolite to direct both particle size and framework Ti in favor of enhanced catalytic performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 298(July 2019), 110066.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110066>

Shcherban, N., Filonenko, S., Barakov, R., Sergiienko, S., Yu, K., Heinmaa, I., Ivaska, A., & Murzin, D. (2017). New insights in evaluation of acid sites in micro-mesoporous zeolite-like materials using potentiometric titration method. *Applied Catalysis A: General*, *543*, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.05.039>

Solís, D., Agudo, A., Ramírez, J., & Klimova, T. (2006). Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite-alumina composites. *Catalysis Today*, *116*(4), 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.029>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, *87*(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Van Donk, S., Janssen, A. H., Bitter, J. H., & De Jong, K. P. (2003). Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, *45*(2), 297–319. <https://doi.org/10.1081/CR-120023908>

Villanueva, A. (2014). Optimización de la cantidad y localización de Pt en catalizadores Pt/HBETA para hidrocrackeo de poliestireno. In *Facultad De Ciencia Y Tecnología. Leioa*.

Villareal, A., Gutiérrez, A., & Ramírez, J. (2016). Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/SiO₂/Al₂O₃. Estudio por FTIR de la interacción ácido cítrico-soporte. *Superficies y Vacío*, *29*(1), 14–18.

- Vissenberg, M. J., De Bont, P. W., Gruijters, W., De Beer, V. H. J., Van Der Kraan, A. M., Van Santen, R. A., & Van Veen, J. A. R. (2000). Zeolite Y-Supported Cobalt Sulfide Hydrotreating Catalysts: III. Prevention of Protolysis and the Effect of Protons on the HDS Activity. *Journal of Catalysis*, *189*(1), 209–220. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2696>
- Warner, T. E., Galsgaard Klokke, M., & Nielsen, U. G. (2017). Synthesis and Characterization of Zeolite Na-Y and Its Conversion to the Solid Acid Zeolite H-Y. *Journal of Chemical Education*, *94*(6), 781–785. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00718>
- Yu, K., Kumar, N., Aho, A., Roine, J., Heinmaa, I., Murzin, D. Y., & Ivaska, A. (2016). Determination of acid sites in porous aluminosilicate solid catalysts for aqueous phase reactions using potentiometric titration method. *Journal of Catalysis*, *335*, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.010>
- Zhou, W., Wei, Q., Zhou, Y., Liu, M., Ding, S., & Yang, Q. (2018). Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo sulfide catalysts supported on meso-microporous Y zeolite with different mesopore sizes. *Applied Catalysis B: Environmental*, *238*(July), 212–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.042>
- Zhu, J., Meng, X., & Xiao, F. (2013). Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, *7*(2), 233–248. <https://doi.org/10.1007/s11705-013-1329-2>

Apéndices

Anexo A. Identificación y cuantificación de sitios OH para cada soporte.

El análisis de la figura A.1, A.3 y A.4 se realizó por medio del software Fityk V.1.3.1 permitiendo localizar los diferentes tipos de sitios ácidos presentes en cada soporte, así mismo se utilizó las curvas de Gauss, con el objetivo de realizar una deconvolución de los datos que están superpuestos. La cuantificación de cada uno de los tipos de sitios de OH se realizó utilizando el área bajo la curva de cada uno de los picos presentes en la distribución de afinidad protónica (Acevedo Quiroga, 2009), estos resultados se muestran en las figuras 4,5 y 6 de la sección de los resultados (sección 3.3).

- Para la sílice:

Figura A. 1.

Distribución de afinidad protónica en función del pH para la sílice.

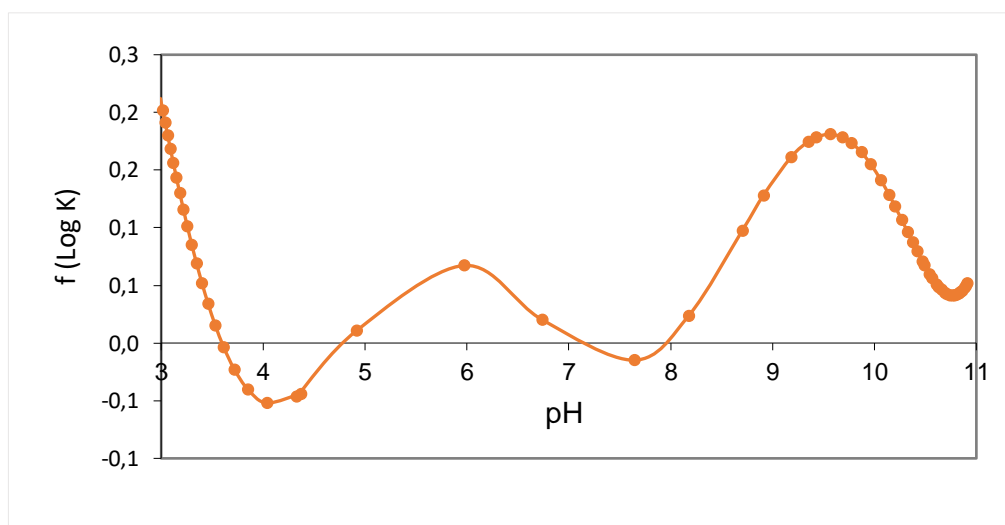


Tabla A. 1.

Cuantificación de sitios OH presentes en la sílice.

Soporte	Tipo de sitios OH [$\text{mmol } H^+ / \text{g soporte}$]		
	SiOH_2^+	SiOH	SiO^-
SiO_2	0.251	0.229	0.532

- Para la alúmina:

Para la localización y cuantificación de los sitios hidroxilos presente en la alúmina, se tuvo en cuenta la tabla A.1 donde se especifica los rangos de pH para cada tipo de sitio presente en la superficie del material.

Tabla A. 2.

Rango de pH para sitios OH presente en la superficie de la alúmina.

<i>Tipo de sitio OH</i>	<i>Rango de pH</i>
<i>III</i>	$2 < \text{pH} < 3.5$
<i>IIA</i>	$3.5 < \text{pH} < 5.5$
<i>IIB</i>	$\text{pH} < 2; \text{pH} > 12$
<i>IA</i>	$5.5 < \text{pH} < 9.5$
<i>IB</i>	$9.5 < \text{pH} < 12$

Figura A. 2.

Modelos superficiales y configuración de sitios para alúmina.

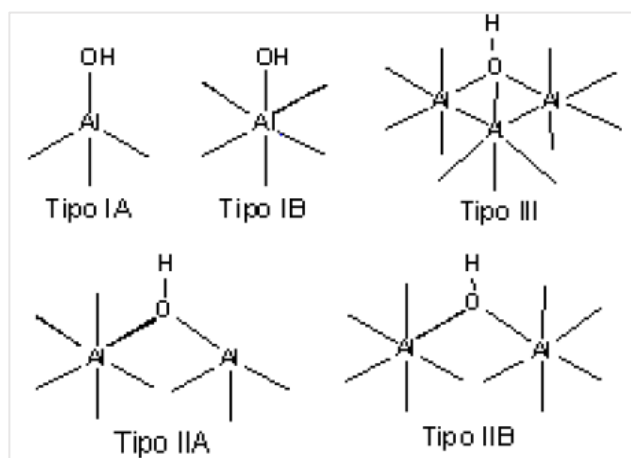
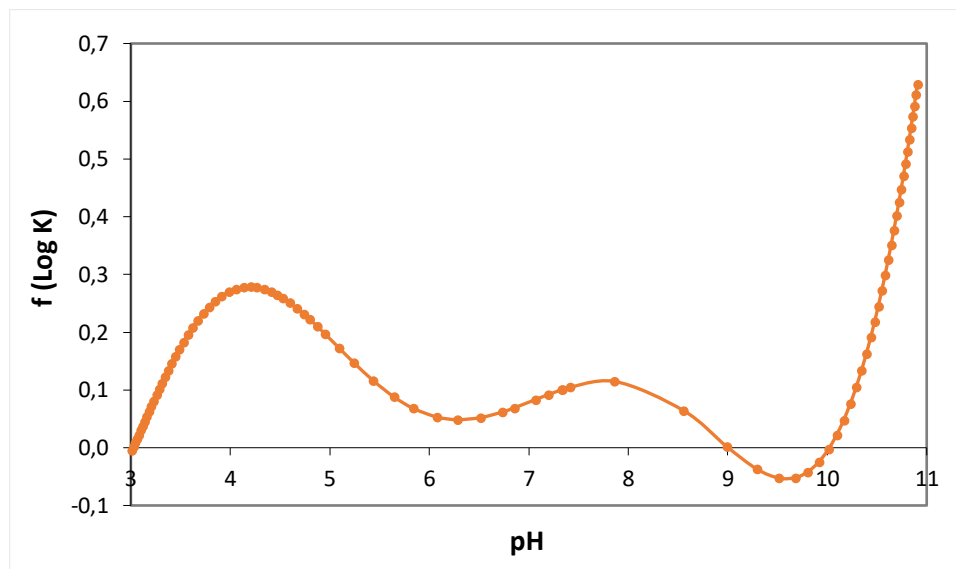


Figura A. 3.

Distribución de afinidad protónica en función del pH y descomposición de picos para la alúmina.

**Tabla A. 3.**

Cuantificación de sitios OH presentes en la alúmina.

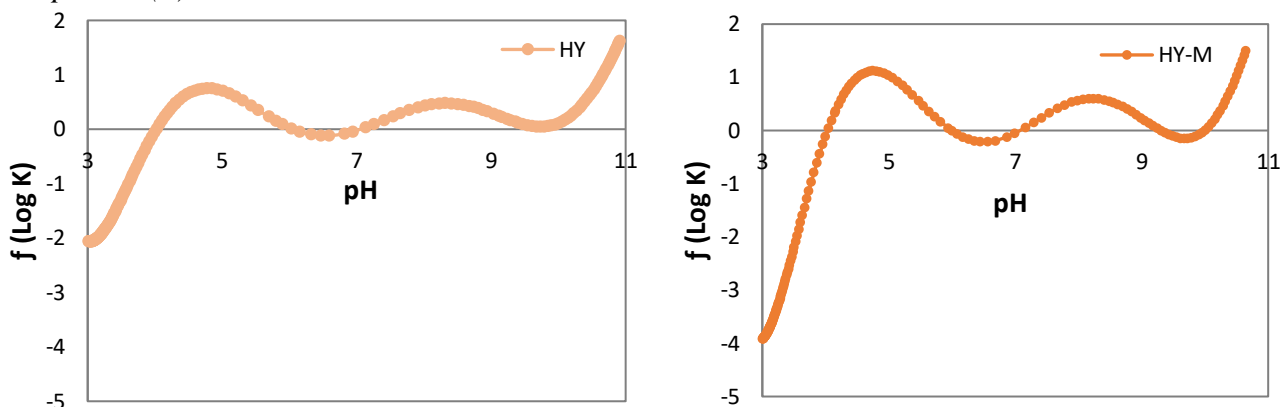
Soporte	Tipo de sitios OH [$mmol H^+ / g$ soporte]		
	IIA	IA	IB
Al ₂ O ₃	0.650	0.434	0.697

- Para las zeolitas:

Para la identificación y cuantificación de los sitios ácidos correspondientes a la curva de PAD de las zeolitas se llevó a cabo los siguientes pasos: primero se le realizó un suavizado (smoothing) a los datos para disminuir el ruido seguido de la generación de una línea base para obtener toda la información en un mismo nivel de referencia y así poder realizar las comparaciones de las dos muestras. Por último, se realizó una deconvolución utilizando curvas de gauss.

Figura A. 4.

Distribución de afinidad protónica en función del pH para la zeolita microporosa (a) y zeolita micro-mesoporosa (b).

**Tabla A. 4.**

Cuantificación de sitios OH presentes en las zeolitas.

Soporte	$C_{\text{OH}} \left[\text{mmol H}^+ / \text{g soporte} \right]$				
	$R_1\text{-H}^+$	$R_2\text{-H}^+$	$R_3\text{-H}^+$	$R_4\text{-H}^+$	$R_5\text{-H}^+$
Zeolita H-Y	0.101	0.339	0.651	0.665	0.255
Zeolita HY-M	0.142	0.503	0.966	0.922	0.2848

Cabe señalar que para la identificación y cuantificación de los grupos hidroxilo superficiales no se tuvieron en cuenta los rango de $\text{pH} > 10$ (Z_1) y $\text{pH} < 4$ (Z_2) debido a que, en estos intervalos de pH ocurre la disolución de la estructura del óxido y la desnaturalización de los sitios ácidos de las zeolitas (Shcherban et al., 2017; Yu et al., 2016).

Anexo B. Cálculo para determinar el porcentaje de impregnación de Molibdeno.

Este porcentaje de impregnación se calculó a partir de la densidad de OH y el área específica (ver tabla 3) para el soporte de la sílice, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$N^{\circ}OH_{Disponible} = Densidad_{OH} * SA_{BET} \quad (\text{Ec. B. 1})$$

Donde $N^{\circ}OH_{Disponible}$ es el número grupos OH disponible en el soporte.

$$N^{\circ}OH_{Disponible} = 5 \frac{OH}{nm^2} * 1.9 * 10^{19} nm^2 = 9,65 \times 10^{19} \text{ moleculas de OH}$$

Teniendo en cuenta que la relación Mo/OH es 1:1, como se muestra a continuación

$$N^{\circ} Mo_{imp} = \frac{N^{\circ} OH_{Disponible}}{1} \quad (\text{Ec. B. 2})$$

Donde $N^{\circ} Mo_{imp}$ es el número de átomos de Molibdeno a impregnar.

Posteriormente se calculó el porcentaje máximo teórico de Mo a impregnar

$$\%_{Mo}^{Max} = \frac{N^{\circ} Mo_{Imp}}{NA} * PM_{Mo} * 100 \quad (\text{Ec. B. 3})$$

Donde NA es el número de Avogadro.

PM_{Mo} Es el peso atómico del molibdeno.

$$\%_{Mo}^{Max} = \frac{9,65 \times 10^{19} \text{ moleculas de OH}}{6.022 * 10^{23} \text{ moleculas/moles}} * 143.95 \frac{g}{moles} * 100 = 2.3\% MoO_3$$

Por lo tanto, se obtuvo un porcentaje máximo de impregnación del 2.3 % en peso, el cual fue establecido para llevar a cabo toda la síntesis de los catalizadores.

Anexo C. Cálculos para la impregnación de Molibdeno en los soportes.

Para calcular la cantidad de precursor de heptamolibdato de amonio necesario para impregnar 4 g de soporte, se usó la siguiente ecuación:

$$M_{PS} = \frac{M_M}{\%P_{PS}} * \frac{PM_{PS}}{PM_M} \quad (\text{Ec. C. 4})$$

Donde M_{PS} y M_M son las masas tanto de la sal precursora como la del metal.

PM_{PS} y PM_M son los pesos moleculares del precursor y del metal

$\%P_{PS}$ es el porcentaje de pureza de la sal precursora.

$$\text{masa de } M_O = \text{masa de soporte} * \left(\frac{\text{porcentaje p/p de } M_O}{1 - \text{porcentaje p/p de } M_O} \right) \quad (\text{Ec. C. 5})$$

$$\text{masa de } M_O = 4 \text{ g} * \left(\frac{2.3\%}{1 - 2.3\%} \right) = 0,0942 \text{ g}$$

$$\text{masa del precursor de } M_O \text{ al } 99\% = \frac{\text{masa de } M_O * \left(\frac{PM \text{ sal precursora}}{PM M_O} \right)}{0,99} \quad (\text{Ec. C. 6})$$

$$\text{masa del precursor de } M_O \text{ al } 99\% = \frac{0,0942 * \left(\frac{1235,86}{95,95} \right)}{0,99}$$

masa del precursor de M_O al 99% = 1,2251 g heptamolibdato de amonio

Posteriormente se calculó la cantidad de hidróxido de amonio

$$M_{NH_4OH} = RM * PM_{NH_4OH} * \frac{Masa_{M_O}}{PM_{M_O}} \quad (\text{Ec. C.7})$$

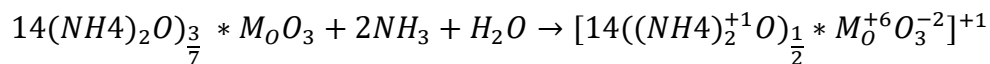
Donde M_{NH_4OH} Es la masa del hidróxido de amonio.

RM Es la relación molar entre el amoniaco y el metal.

PM_{NH_4OH} Es el peso molecular de la solución amoniacal.

$$Volumen NH_4OH = \frac{masa NH_4OH}{\%pureza * \rho_{NH_4OH}} \quad (\text{Ec. C. 8})$$

La impregnación del Mo se lleva a cabo mediante la siguiente reacción



Por tanto, se calculan las moles de hidróxido de amonio con el fin de obtener el complejo catiónico MoO_3 , por consiguiente, se requiere una relación de 7 moles de amoníaco por cada mol de Mo.

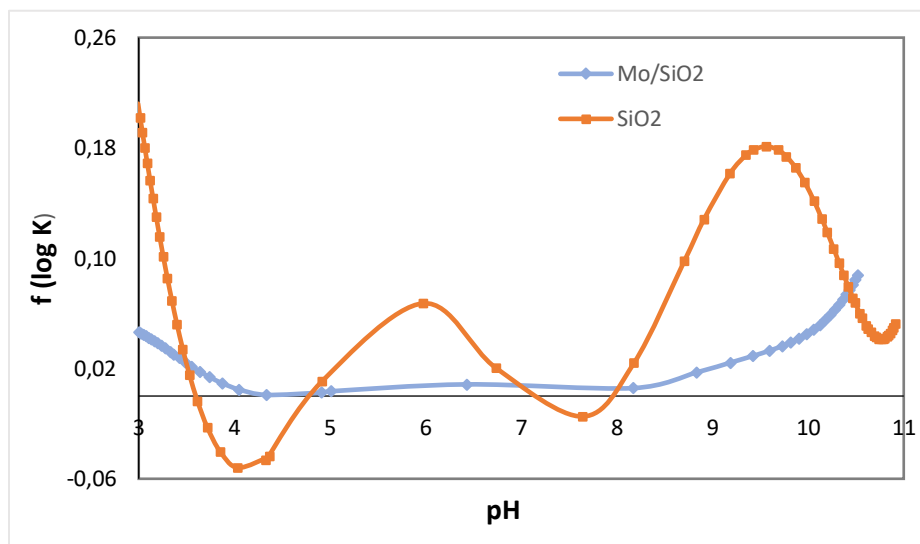
Por lo tanto, la cantidad de amonio a usar será:

$$M_{NH_4OH} = \frac{1}{7} * 35.04 \frac{g}{mol} * \frac{0,0942 g}{95.95 \frac{g}{mol}} = 0.0049 g$$

Anexo D. Calculo para determinar la densidad de OH de la sílice.

Figura A. 5.

Distribución de afinidad protónica en función del pH para Mo/ SiO2.



Para calcular la densidad de OH presente en la superficie de la sílice luego de impregnar el molibdeno, se utilizó la siguiente ecuación, donde únicamente se tuvo en cuenta los grupos silanol,

los cuales se encuentra en un rango de pH entre 4 y 8 (figura A.5). Dando como resultado un valor de 0.43 OH/nm²

$$Densidad_{(OH)} = \frac{V_B * [C] * NA}{SA_{BET}} \quad (\text{Ec. D.1})$$

Donde: V_B Es el volumen añadido de la base [ml].

C Es la concentración de la base [mol / ml].

NA El número de Avogadro [moléculas / moles].

SA_{BET} Es el área superficial [nm²].

Anexo E. Cálculos para la impregnación del níquel en los soportes

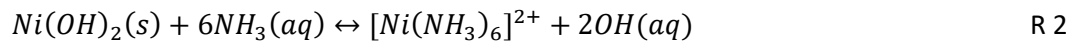
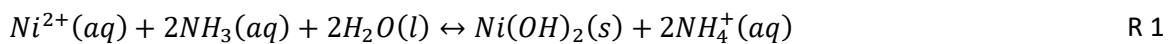
Posteriormente se realizó el mismo procedimiento para el cálculo del porcentaje de impregnación del níquel, teniendo en cuenta la nueva densidad de OH calculada a partir del catalizador sintetizado Mo/SiO₂, la cual permitirá calcular el número de OH disponible para una relación de Ni/OH de 1:2, así mismo la relación estequiometría de la solución amoniacal con el metal (1/8), según las reacciones R₁ y R₂.

$$N^{\circ}OH_{Disponible} = 0,43 \frac{OH}{nm^2} * 1,93 \times 10^{19} nm^2 = 8,299 \times 10^{18} \text{moleculas OH}$$

$$N^{\circ} Ni_{imp} = \frac{8,299 \times 10^{18} \text{moleculas OH}}{2 \text{ moleculas OH } Ni^{2+}} = 4,1495 \times 10^{18} \text{moleculas OH}$$

$$\%_{Mo}^{Max} = 0,04\% Ni$$

La impregnación del Ni se lleva a cabo mediante las siguientes reacciones



Anexo F. Distribución y tamaño de poro para cada uno de los soportes

Figura F.1.

Tamaño y volumen de poro calculado por el método NLDFT (a) SiO₂, (b) Al₂O₃, (c) HY, and, (d) HY-M

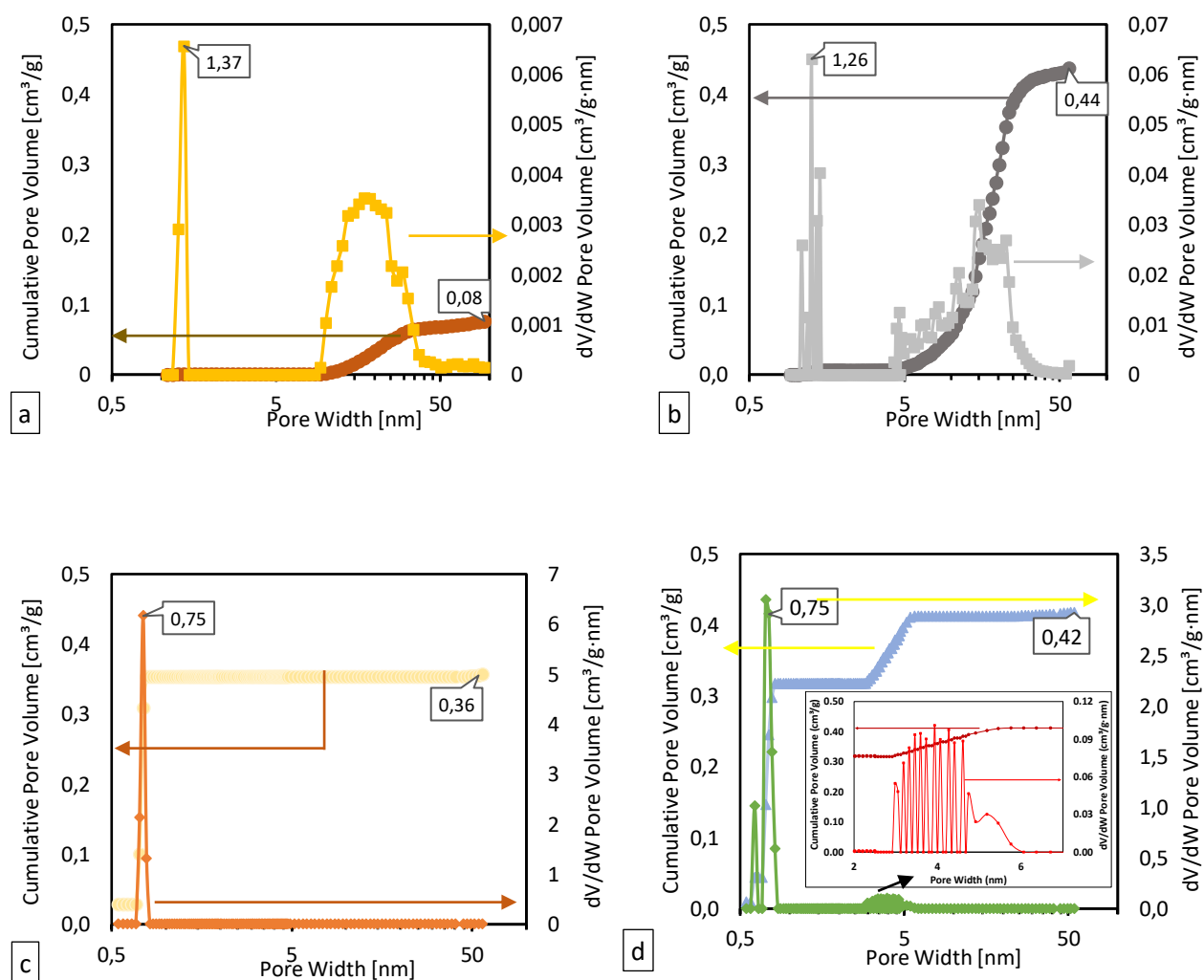


Figura F.2.

Tamaño y volumen de poro calculado por el método BJH (a) SiO₂, (b) Al₂O₃, (c) HY, and, (d) HY-M.

