



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-109

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Autor1

Puerto Colombia, **27 de Abril de 2020**

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

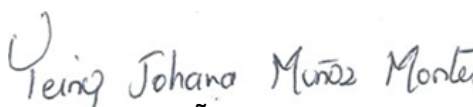
Cordial saludo,

Yo, **YEINY JOHANA MUÑOZ MONTES**, identificado(a) con **C.C. No. 1.047.357.923** de **SANTO TOMÁS**, autor(a) del trabajo de grado titulado **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NIMOW SOPORTADO SOBRE AL2O3 MODIFICADA CON ZNO APLICADO A LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL** presentado y aprobado en el año **2019** como requisito para optar al título Profesional de **QUÍMICO**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma 
YEINY JOHANA MUÑOZ MONTES
C.C. No. 1.047.357.923 de SANTO TOMÁS



Universidad
del Atlántico

CÓDIGO: FOR-DO-109

VERSIÓN: 0

FECHA: 03/06/2020

**AUTORIZACIÓN DE LOS AUTORES PARA LA CONSULTA, LA
REPRODUCCIÓN PARCIAL O TOTAL, Y PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DEL
TEXTO COMPLETO**

Autor2

Puerto Colombia, **27 de Abril de 2020**

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **YARLIN CAROLINA LEONES ARRIETA**, identificado(a) con **C.C. No. 1.143.159.136** de **BARRANQUILLA**, autor(a) del trabajo de grado titulado **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NIMOW SOPORTADO SOBRE AL2O3 MODIFICADA CON ZNO APLICADO A LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL** presentado y aprobado en el año **2019** como requisito para optar al título Profesional de **QUÍMICO**; autorizo al Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico para que, con fines académicos, la producción académica, literaria, intelectual de la Universidad del Atlántico sea divulgada a nivel nacional e internacional a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios del Departamento de Bibliotecas de la Universidad del Atlántico pueden consultar el contenido de este trabajo de grado en la página Web institucional, en el Repositorio Digital y en las redes de información del país y del exterior, con las cuales tenga convenio la Universidad del Atlántico.
- Permitir consulta, reproducción y citación a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde Internet, Intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer.

Esto de conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

Atentamente,

Firma *Yarlin Leoner Arrieta*

YARLIN CAROLINA LEONES ARRIETA

C.C. No. 1.143.159.136 de BARRANQUILLA

DECLARACIÓN DE AUSENCIA DE PLAGIO EN TRABAJO ACADÉMICO PARA GRADO


Este documento debe ser diligenciado de manera clara y completa, sin tachaduras o enmendaduras y las firmas consignadas deben corresponder al (los) autor (es) identificado en el mismo.

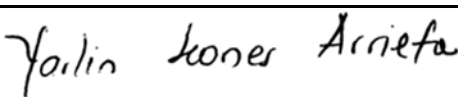
Puerto Colombia, **27 de Abril de 2020**

Una vez obtenido el visto bueno del director del trabajo y los evaluadores, presento al **Departamento de Bibliotecas** el resultado académico de mi formación profesional o posgradual. Asimismo, declaro y entiendo lo siguiente:

- El trabajo académico es original y se realizó sin violar o usurpar derechos de autor de terceros, en consecuencia, la obra es de mi exclusiva autoría y detento la titularidad sobre la misma.
- Asumo total responsabilidad por el contenido del trabajo académico.
- Eximo a la Universidad del Atlántico, quien actúa como un tercero de buena fe, contra cualquier daño o perjuicio originado en la reclamación de los derechos de este documento, por parte de terceros.
- Las fuentes citadas han sido debidamente referenciadas en el mismo.
- El (los) autor (es) declara (n) que conoce (n) lo consignado en el trabajo académico debido a que contribuyeron en su elaboración y aprobaron esta versión adjunta.

Título del trabajo académico:	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NIMOW SOPORTADO SOBRE AL2O3 MODIFICADA CON ZNO APLICADO A LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL
Programa académico:	QUÍMICA

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	YEINY JOHANA MUÑOZ MONTES						
Documento de Identificación:	CC	X	CE		PA	Número:	1.047.357.923
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		

Firma de Autor 2:							
Nombres y Apellidos:	YARLIN CAROLINA LEONES ARRIETA						
Documento de Identificación:	CC	X	CE		PA	Número:	1.143.159.136
Nacionalidad:					Lugar de residencia:		
Dirección de residencia:							
Teléfono:					Celular:		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NIMOW SOPORTADO SOBRE AL₂O₃ MODIFICADA CON ZNO APLICADO A LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL
AUTOR(A) (ES)	YEINY JOHANA MUÑOZ MONTES YARLIN CAROLINA LEONES ARRIETA
DIRECTOR (A)	PH.D ESNEYDER PUELLO POLO
CO-DIRECTOR (A)	PH.D CARLOS TOLOZA TOLOZA
JURADOS	MARIA LILINA OSPINO JAYSON FALS
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR ALTITULO DE	QUÍMICO
PROGRAMA	QUÍMICA
PREGRADO / POSTGRADO	PREGRADO
FACULTAD	CIENCIAS BÁSICAS
SEDE INSTITUCIONAL	SEDE NORTE PUERTO COLOMBIA
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	2019
NÚMERO DE PÁGINAS	65
TIPO DE ILUSTRACIONES	ILUSTRACIONES, TABLAS Y GRÁFICOS
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	NO APLICA
PREMIO O RECONOMIENTO	NO APLICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NiMoW SOPORTADO EN Al₂O₃
MODIFICADA CON ZnO APLICADO A LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE
INDOL**

**YARLIN CAROLINA LEONES ARRIETA
YEINY JOHANA MUÑOZ MONTES**

**UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN OXI/HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO Y
NUEVOS MATERIALES
BARRANQUILLA - ATLÁNTICO
2019**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NiMoW SOPORTADO EN Al₂O₃
MODIFICADA CON ZnO APLICADO A LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE
INDOL**

YARLIN CAROLINA LEONES ARRIETA

yarlinleones@gmail.com

YEINY JOHANA MUÑOZ MONTES

yeinymontes@gmail.com

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE QUÍMICO

Director:

ESNEYDER PUELLO POLO Ph.D

esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co

Codirector:

CARLOS TOLOZA TOLOZA Ph.D

carlostoloz@mail.uniatlantico.edu.co

UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN OXI/HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO Y

NUEVOS MATERIALES

BARRANQUILLA - ATLÁNTICO

2019

NOTA DE ACEPTACIÓN

DIRECTOR

Ph.D Esneyder Puello Polo

CO-DIRECTOR

Ph.D CARLOS TOLOZA TOLOZA

JURADOS

MARIA LILIANA OSPINO

JAYSON FALS

AGRADECIMIENTOS

Le agradecemos a Dios por habernos acompañado y guiado a lo largo de nuestra carrera, por ser nuestra fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarnos una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a nuestro director, Ph. Esneider Puello Polo, por brindarnos su conocimiento, valioso estímulo y dedicación que impulsaron la concreción del presente trabajo de grado. A nuestro co-director Ph. Carlos Toloza Toloza por el apoyo y asesoramiento ofrecido en la presente investigación.

A la Universidad del Atlántico, Facultad de Ciencias Básicas, en especial al Semillero de Investigación en Oxi/Hidro tratamiento catalítico y nuevos materiales, donde logramos desarrollar las tareas de laboratorio necesarias para la realización de este trabajo.

Por último, queremos agradecer a nuestras familias, en especial a nuestros padres y madres ya que por el esfuerzo que realizaron nos ayudaron a alcanzar este logro, a nuestros amigos y a todos aquellos que de alguna u otra forma hicieron posible la realización de este trabajo.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NiMoW SOPORTADO EN Al₂O₃ MODIFICADA CON ZnO APLICADO A LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL

RESUMEN

El catalizador tipo Anderson de NiMo₅W soportado sobre γ -Al₂O₃-ZnO en la hidrodensnitrógenación (HDN) de Indol fue investigado. Los sólidos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido con análisis semicuantitativo por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (MEB/EDS), análisis elemental (CHONS), propiedades texturales (S_{BET} , D_p y V_p), espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman y acidez superficial (titulación potenciométrica con n-butilamina). La MEB reveló tamaños de agregados de partículas para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ entre 0,7 μm y 4,1 μm , y para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO entre 0,5 μm y 3,5 μm . Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ fueron de tipo IV característica de materiales mesoporosos, sus áreas específicas fueron γ -Al₂O₃ (207 m²/g), γ -Al₂O₃-ZnO (185 m²/g), NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ (97 m²/g) y NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (121 m²/g). FTIR demostró que la inclusión de ZnO en el soporte promueve una mejor adsorción del polioxometalato en la superficie por la ausencia de señales dioxo-terminales Mo-O₂ (1000-800 cm⁻¹), Mo-O-Mo (750-550 cm⁻¹) y Mo-O-Ni (< 450 cm⁻¹) en NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO. La espectroscopía Raman de los catalizadores mostró los dos modos característicos del MoS₂ A_{1g} (378 cm⁻¹) y E_{2g}¹ (404 cm⁻¹), sin evidencia de señales relacionadas al sulfuro de tungsteno. La acidez superficial indicó una mayor densidad de sitios ácidos para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ (0,0206 meq/m²) frente a NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (0,0152 meq/m²), lo que se relacionó con la basicidad del ZnO. El catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ presentó una mayor conversión HDN para el Indol que NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (47,7% vs. 39,2%), aunque

la incorporación de zinc permitió una mayor conversión a productos hidrogenados con un 81,4% para NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO frente a 66,4% para NiMo₅W/γ-Al₂O₃.

Palabras claves: Hidrodesnitrogenación, indol, polioxometalato, NiMo₅W, modificación de soporte, óxido de zinc.

ABSTRACT

The Anderson-type catalyst NiMo₅W supported on γ-Al₂O₃-ZnO in Indol's Hidrodenitrogen (HDN) is investigated. Solids were characterized by X-ray fluorescence (FRX), scanning electron microscopy with semi-quantitative analysis by X-ray energy dispersion spectrometry (MEB/EDS), elemental analysis (CHONS), textural properties (S_{BET}, D_p and V_p), infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy and surface acidity (potentiometric titration). The MEB revealed particle aggregate sizes for NiMo₅W/γ-Al₂O₃ between 0,7 and 4,1 nm and for NiMo₅W/Al₂O₃-ZnO between 0,5 and 3,5 μm. The adsorption-desorption isotherms of N₂ were of type IV characteristic of mesoporous materials, its specific areas were γ-Al₂O₃ (207 m²/g), γ-Al₂O₃-ZnO (185 m²/g), NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (97 m²/g) and NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (121 m²/g). FTIR demonstrated that the inclusion of ZnO in the support promotes better adsorption of polyoxometalate on the surface by the absence of Mo-O₂ dioxo-terminal signals (1000-800 cm⁻¹), bridge-like joints Mo-O-Mo (750-550 cm⁻¹) and Mo-O-Ni (<450 cm⁻¹) in NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO, observed in NiMo₅W/γ-Al₂O₃. The Raman spectroscopy of the catalysts showed the two characteristic modes of MoS₂ A_{1g} (378 cm⁻¹) and E_{2g}¹ (404 cm⁻¹), with no evidence of signals related to tungsten sulfide. Surface acidity indicated a higher density of acid sites for NiMo₅W/γ-Al₂O₃ (0,0206 meq/m²) versus NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (0,0152 meq/m²), which was related to the basicity of ZnO. The NiMo₅W/γ-Al₂O₃ catalyst featured a higher HDN conversion for indol than NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO (47,7% vs. 39,2%), although the incorporation of zinc allowed a greater conversion to

hydrogenated products with 81,4% for NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO versus 66,4% for NiMo₅W/γ-Al₂O₃.

Keywords: Hydrodenitrogenation, indole, polyoxymetalate, NiMo₅W, support modification, zinc oxide.

CONTENIDO

	Página
LISTA DE TABLAS	13
LISTA DE FIGURAS	14
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE	18
1.1 HIDROTRATAMIENTO	19
1.2 HIDRODESINITROGENACIÓN	21
1.2.1 Compuestos nitrogenados en el petróleo.....	22
1.2.2 Reactividad de los compuestos nitrogenados en HDN.....	24
1.2.3 Mecanismo de hidrodensnitración de Indol.....	25
1.3 CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO	26
1.3.1 Heteropolioxometalatos Tipo Anderson.....	28
1.3.2 Modelo de catalizadores: "RIM-EDGE"	29
1.4 ANTECEDENTES	31
2. METODOLOGÍA.....	35
2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES	35
2.1.1 Preparación de γ -alúmina (γ -Al ₂ O ₃) mesoporosa	35
2.1.2 Preparación de γ -alúmina dopada con óxido de zinc (γ -Al ₂ O ₃ -ZnO)	35
2.1.3 Síntesis de heteropolioxomolibdato de níquel-tungsteno tipo Anderson ((NH ₄) ₄ [NiMo ₅ WO ₂₄ H ₆]•5H ₂ O).....	36
2.1.4 Síntesis de catalizadores (NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ , NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO)	36
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES	36
2.2.1 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X y CHNOS	37
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis semicuantitativo por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (MEB/EDS)	37
2.2.3 Propiedades texturales.....	37
2.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).....	38
2.2.5 Espectroscopía Raman	38

2.2.6	Determinación de acidez Superficial mediante la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina.....	38
2.3	ACTIVACIÓN Y ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL.....	39
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1	ANÁLISIS ELEMENTAL (FXR, CHONS Y MEB-EDS) Y MISCROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	41
3.2	PROPIEDADES TEXTURALES	44
3.3	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER	46
3.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	47
3.5	DETERMINACIÓN DE ACIDEZ SUPERFICIAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON n-BUTILAMINA	49
3.6	EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL	51
4.	CONCLUSIONES.....	54
5.	RECOMENDACIONES	56
	REFERENCIAS	57

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Clasificación del petróleo según la densidad y grado API.....	18
Tabla 2. Clasificación de subprocesos de hidrotratamiento catalítico.....	21
Tabla 3. Compuestos nitrogenados contenidos en el petróleo.....	23
Tabla 4. Contenido de Nitrógeno en cortes de destilación según su fuente de alimentación.....	24
Tabla 5. Análisis elemental de los catalizadores.....	43
Tabla 6. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores.....	43
Tabla 7. Determinación de acidez superficial mediante titulación potenciométrica con n-butilamina.....	50
Tabla 8. Porcentaje de conversión de los catalizadores para hidrogenación y HDN.....	53
Tabla 9. Selectividad de los catalizadores a 36% de conversión HDN.....	53

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema de hidrotratamiento catalítico.....	20
Figura 2. Mecanismo de hidrodesnitrogenación de Indol.....	26
Figura 3. Representación fase tipo Anderson ($[XM_6O_{24}H_x]^{n-}$). Mo (azul); O (rojo); Ni (verde).....	29
Figura 4.. Modelo “Rim-Edge”.....	31
Figura 5. Imagen de un cristal de Ni-Mo-S, donde el sitio BRIM es la zona iluminada en el cristal.....	31
Figura 6. Rampa de calcinación para síntesis de γ -Al ₂ O ₃	35
Figura 7. Rampa de calcinación para síntesis de γ -Al ₂ O ₃ -ZnO.....	36
Figura 8. Microscopía electrónica de barrido de (a) NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ y (b) NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO.....	42
Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores, (●) γ -Al ₂ O ₃ , (◆) γ -Al ₂ O ₃ -ZnO,(▲)NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ , (■)NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO.....	45
Figura 10. Distribución volumen de poro de los soportes y catalizadores, (●) γ -Al ₂ O ₃ , (◆) γ -Al ₂ O ₃ -ZnO,(▲)NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ , (■)NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO.....	45
Figura 11. Espectros FT-IR de (a) γ -Al ₂ O ₃ , (b) γ -Al ₂ O ₃ -ZnO, (c) NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ y (d) NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO.....	47
Figura 12. Espectro Raman de los catalizadores (a) NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ y (b) NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO.....	48
Figura 13. Titulación potenciométrica con n-butilamina de soportes y catalizadores (◆) γ -Al ₂ O ₃ , (●) γ -Al ₂ O ₃ -ZnO, (▲)NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ , (■) NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	50
Figura 14. Porcentaje de conversión HDN de indol utilizando catalizadores de (◆)NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ y (●)NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO ₃	51
Figura 15. <i>Selectividad de productos: (▲)Indolina, (■)o-etilanilina (◆)Etilbenceno, (●)Etilciclohexano, para los catalizadores (a)NiMo₅W/γ-Al₂O₃, (b)NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO.....</i>	52

GLOSARIO

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: nitrato de aluminio nonahidratado.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$: úrea.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$: almidón.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$: ácido cítrico

$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: cloruro de zinc dihidratado.

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: heptamolibdato de amonio tetrahidratado.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: nitrato de níquel hexahidratado.

$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: metatungstato de amonio tetrahidratado.

$((\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_5\text{WO}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O})$: heteropolioxomolibdato de níquel-tungsteno

INTRODUCCIÓN

En una refinería, el petróleo se destila en varias fracciones que deben ser purificadas para disminuir el contenido de azufre, nitrógeno y metales, con el fin de generar menores emisiones de contaminantes cuando se produzca la combustión de dichas fracciones [1]. Actualmente, debido al agotamiento de crudo liviano, las tendencias generales de las refinerías de petróleo ha sido el uso de fracciones de crudo pesado [2,3]. Se conoce que los depósitos de petróleo crudo se caracterizan por presentar una composición más pesada y más agria, es decir, tanto las fracciones generadas y sus productos poseen compuestos organoazufrados, oxigenados y nitrogenados, con una concentración más alta de azufre, nitrógeno y oxígeno, produciendo diferentes efectos adversos en el ambiente como la lluvia ácida, el smog fotoquímico, reducción de la calidad del aire y posiblemente el calentamiento global [4-6]. Además, por el uso de cargas de menor calidad, dentro de las refinerías surgen problemas adicionales para su tratamiento, tales como condiciones más severas de funcionamiento, altas temperaturas y presiones, desactivación y el envenenamiento del catalizador por su baja capacidad de resistencia a los heteroátomos y algunos metales, siendo uno de los retos en cuanto a catálisis se refiere, el desarrollo de catalizadores que puedan llegar a soportar condiciones de operación severas [3,7].

Debido a la estricta normativa ambiental para la emisión de SO_x, NO_x, CO y poliaromáticos y al aumento de la abundancia de las fracciones pesadas del petróleo en la refinería, se ha hecho necesario el desarrollo de nuevos materiales catalíticos o modificación de los existentes para valorizar el crudo pesado y generar productos que sean respetuosos con el ambiente y motive la investigación en la mejora de las propiedades de los catalizadores de hidrotratamiento con el fin de disminuir tales emisiones de contaminantes [6,8,9].

Para lograr la disminución de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno en las fracciones de petróleo dentro de la refinería se utiliza el hidrotreamiento catalítico, siendo un paso crítico en la refinación de hidrocarburos. Con el fin de obtener la degradación de compuestos organonitrogenados y mantener las emisiones de NOx inferiores a los niveles de regulación que según el ministerio de ambiente y desarrollo sostenible de Colombia es de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [10], actualmente está siendo empleado el proceso de hidrogenación (HDN) [11-15]. Los catalizadores de HDN convencionales, están compuestos principalmente por metales de transición del grupo VI y VIII, utilizando como soporte γ -alúmina. Se ha demostrado que el uso de NiMoW no soportado llamado comercialmente NEBULA exhibe una mayor actividad catalítica en hidrogenación (HDS) y HDN que los catalizadores tradicionales debido a la mayor concentración de sitios activos [1,16,17].

Para mejorar las propiedades del catalizador en HDN y HDS uno de los enfoques que se utiliza es la modificación o reemplazo del soporte con el fin de mejorar las propiedades de la fase activa y así satisfacer las necesidades actuales en la refinación [18,19]. En este sentido, se ha reportado que, la modificación de la alúmina con zinc, cambia sus propiedades y acidez por la formación de agregados de aluminatos de zinc, dando lugar a mejoras en la selectividad de los catalizadores en algunas reacciones [20]. Con este proyecto de investigación se pretende responder la siguiente pregunta: ¿Cómo influye la modificación del soporte con zinc en catalizadores NiMoW/ Al_2O_3 en la actividad catalítica de hidrogenación de indol?

1. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE

El petróleo se encuentra constituido por una mezcla de hidrocarburos incluyendo impurezas como el agua, sales y sedimentos. En la industria de petróleo, la palabra crudo se refiere al petróleo en su forma natural, tal como es extraído de la tierra [1]. Los crudos están constituidos por mezclas de un número muy elevado de componentes puros, aumentando la dificultad de la descripción de sus fracciones. Los hidrocarburos se componen por carbono e hidrógeno además de otros componentes llamados heteroátomos como azufre, oxígeno y nitrógeno, y ciertos metales como níquel y vanadio. Una composición media elemental es: 85%C, 12%H, 3%(S + O + N) y algunos elementos metálicos [21-24]. La proporción de estos componentes varía según el yacimiento de donde sea extraído, por lo que se encuentran varios tipos de crudos que van desde líquido opaco, negro y grueso, tan pesado como el agua, hasta crudos de color más claro y con tres cuartos del peso del agua. De manera general, el petróleo es una mezcla que se encuentra compuesto por cinco fracciones: hidrocarburos lineales y ramificados, hidrocarburos insaturados, compuestos aromáticos y poliaromáticos, resinas y asfaltenos [20,24]. Según el instituto americano de petróleo (API) este se clasifica de acuerdo a su densidad y grado, tal como se muestra en la tabla 1 [20,21,25].

Tabla 1. Clasificación del petróleo según la densidad y grado API

Petróleo	API (grados)	Densidad (g/cm ³)
Condensado	> 50	<0.780
Ligero	29.999-50	0.876-0.780
Medio	19.999-30	0.934-0.877
Pesado	9.999-20	1.0-0.935
Extra pesado	0-10	> 1.0

Al estar compuesto principalmente por moléculas hidrocarbonadas la densidad del crudo será menor cuanto mayor sea la relación atómica H/C [24].

Durante décadas el petróleo ha venido siendo la principal fuente de abastecimiento energético y de ingresos para muchos gobiernos [26,27]. En la actualidad se está incrementando el uso de crudos con altos contenidos de azufre y nitrógeno debido al agotamiento de los reservorios, lo cual implica que el residuo de la destilación contenga altos niveles de azufre y nitrógeno. Para poder aprovechar óptimamente el petróleo crudo como energético, es necesario separarlo en diferentes fracciones que constituyen los diferentes combustibles como gasolina, querosina, gasóleo ligero y gasóleo pesado. En las refinerías de petróleo, este se separa en varias fracciones, que deben ser purificadas para disminuir el contenido de azufre, nitrógeno y metales, con el fin de generar menor emisión de contaminantes de óxidos de azufre y de nitrógeno que se forman por la combustión de estas fracciones del petróleo [1-3].

La refinación agrega valor mediante la conversión del petróleo crudo en una variedad de productos refinados, incluidos los combustibles para transporte. El principal objetivo económico de la refinación consiste en maximizar el valor agregado en la conversión del petróleo crudo en productos terminados de alta calidad [21].

1.1 HIDROTRATAMIENTO

Uno de los procesos más importantes para la reducción del contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en el petróleo es el hidrotratamiento; el cual se basa en hacer reaccionar hidrógeno con los diferentes compuestos presentes en el petróleo que permite la disminución de compuestos azufrados y nitrogenados, además de convertir olefinas en hidrocarburos saturados y reducir el contenido de aromáticos. Este proceso tiene la capacidad de eliminar aproximadamente el 90% de contaminantes presentes en el petróleo [28,29].

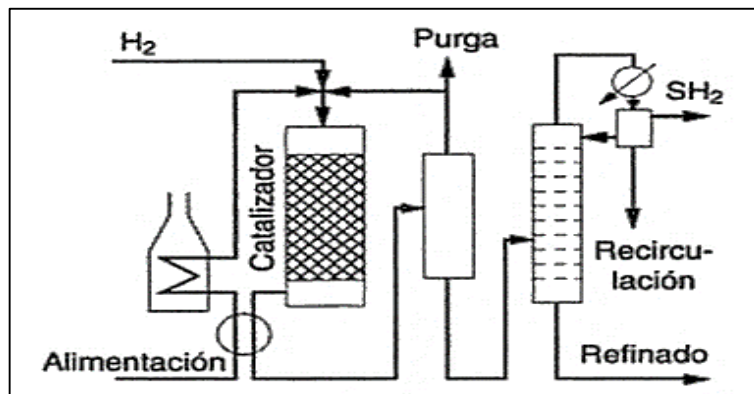


Figura 1. Esquema de hidrot ratamiento catalítico [23].

El proceso de hidrot ratamiento requiere altas presiones y temperaturas; la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido que cuenta con un sistema de purga, horno, separadores, entre otros (ver figura 1). Este tratamiento se referencia como hidrot ratamiento sólo cuando no se acompaña de formación de grietas en los hidrocarburos [23]. La mayoría de las corrientes de petróleo en una refinería deben ser tratadas con hidrógeno; en consecuencia, el hidrot ratamiento es la aplicación más grande en la catálisis industrial basada en la cantidad de material procesado por año [30].

Cuando se habla de hidrot ratamiento, se hace referencia a dos grupos: la hidroconversión (capacidad de transformar la estructura de las moléculas orgánicas que convierten los crudos pesados en productos livianos) y la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo (purificación) [31].

El tratamiento con hidrógeno se clasifica en [19,31]:

- **Hidrot ratamiento:** proceso por el que se reduce el tamaño de las moléculas y es posible remover S, N, O, V y Ni.
- **Hidrorefinación:** proceso por el que se reduce la masa molecular de pequeñas cantidades de alimentación (>10%).
- **Hidrocraqueo:** proceso por el que se reduce la masa molecular del 50% o más de la alimentación.

En dichos tratamientos pueden efectuarse los siguientes subprocesos:

Tabla 2. Clasificación de subprocesos de hidrotratamiento catalítico

Subproceso	Tratamiento
Hidrodesulfuración (HDS)	Conduce a la remoción de azufre y compuestos del petróleo mediante su conversión a H ₂ S y a productos de hidrocarburos.
Hidrodesnitrogenación (HDN)	Remoción de nitrógeno de una molécula orgánica nitrogenada.
Hidrodesoxigenación (HDO)	Remoción de oxígeno de una molécula orgánica oxigenada
Hidrodesmetalización (HDM)	Remoción de metales de una molécula orgánica que contenga algún metal.
Hydrogenación (HID)	Conversión de compuestos insaturados en saturados.
Hidrocraqueo (HCQ)	Rompimiento de una molécula orgánica larga en otra más corta.
Hidrodesaromatización (HDA)	Conversión de compuestos aromáticos.

Las regulaciones ambientales de la emisión de contaminantes (azufre y nitrógeno) de los combustibles, han llevado a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores que puedan llevar a cabo una eficiente remoción de los heteroátomos [3,7].

1.2 HIDRODESINITROGENACIÓN

En el hidrotratamiento los residuos de petróleo son tratados con hidrógeno a altas presiones y temperaturas sobre un catalizador sólido. En la HDS el azufre se elimina de la materia prima en forma de sulfuro de hidrógeno y en la HDN el nitrógeno en forma de amoníaco. La no remoción de estos compuestos contribuye a la formación de SO_x y NO_x, causantes de la lluvia ácida y del smog fotoquímico. Además, el

nitrógeno contenido en las diferentes fracciones de petróleo actúa como un veneno para los catalizadores en las reacciones de hidroprocesamiento [4-6,32]; de aquí la importancia de la aplicación de la HDN [33].

Las presiones usadas en HDN para compuestos cíclicos, son más altas que las requeridas en HDS, debido a la mayor aromaticidad de los anillos que contienen nitrógeno, con respecto a los que contiene azufre; haciendo más difícil el proceso de hidrodesnitrogenación. Además de esto, los enlaces C-N son más fuertes que los enlaces C-S y la eliminación de nitrógeno requiere la saturación del anillo anterior por lo que necesita una mayor cantidad de hidrógeno (H₂) [1].

1.2.1 Compuestos nitrogenados en el petróleo

Los compuestos nitrogenados en el petróleo se encuentran con un máximo de proporción de un 0.5%, principalmente en fracciones con puntos de ebullición mayores de 250°C [34]. Estos compuestos se dividen en dos grupos: heterociclos y no heterociclos [35, 36].

También se clasifican como compuestos básicos y no básicos. Los compuestos no básicos consisten en cadenas heterocíclicas de cinco miembros como el pirrol, indol, carbazol, entre otros. Los compuestos básicos incluyen cadenas heterocíclicas de seis miembros como la quinolina, la piridina, acridina, etc. En la tabla 3. se muestra la clasificación de los compuestos nitrogenados encontrados en el petróleo [35].

El tipo de compuesto y la cantidad total de nitrógeno varían de una fuente de alimentación a otra. [38-39]. Los anillos nitrogenados de cinco y seis miembros, clasificados como compuestos no básicos y básicos, respectivamente, son estructuras predominantes. Sin embargo, bajo condiciones de hidroprocesamiento, esta distinción puede ser menos importante debido a que los compuestos nitrogenados no básicos se hidrogenan rápidamente a compuestos básicos [35, 36].

La tabla 4 proporciona un desglose del contenido de nitrógeno en los cortes de destilación obtenidos por diferentes fuentes de alimentación.

Tabla 3. Compuestos nitrogenados contenidos en el petróleo


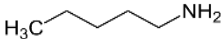

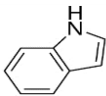
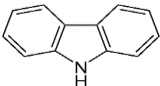

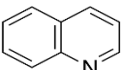
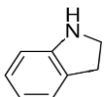
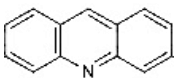
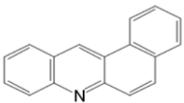
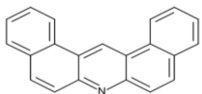
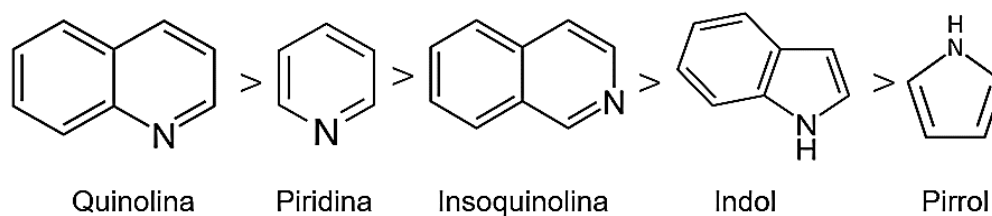
	Compuesto	Fórmula	Estructura
Compuestos no heterocíclicos	Anilina	$C_6H_5NH_2$	
	Pentilamina	$C_5H_{11}NH_2$	
Compuestos heterocíclicos no básicos	Pirrol	C_4H_5N	
	Indol	C_8H_7N	
	Carbazol	$C_{12}H_9N$	
Compuestos heterocíclicos básicos	Piridina	C_5H_5N	
	Quinolina	C_9H_7N	
	Indolina	C_8H_9N	
	Acridina	$C_{13}H_9N$	
	Benz(a)acridina	$C_{17}H_{11}N$	
	Diben(c,h)acridina	$C_{21}H_{13}N$	

Tabla 4. Contenido de Nitrógeno en cortes de destilación según su fuente de alimentación.

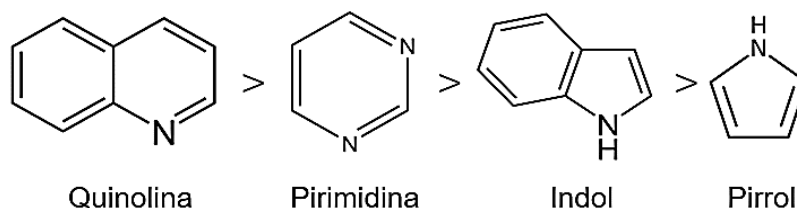
Fuente de alimentación	Corte de destilación	Contenido de Nitrógeno (ppm)
Primera destilación	Nafta	2
Árabe ligero	Gasóleo	430
	Gasóleo al vacío	1200
Productos de craqueo catalítico de Gasóleo al vacío	Gasolina	23
	Gasóleo	600
	Gasóleo pesado	2100
Coque retrasado	Gasolina	165
	Gasóleo	630
Coque fluido	Gasóleo pesado	8000
Reducción de la viscosidad	Gasolina	15
	Gasóleo	500
	Aceite de vacío	2600

1.2.2 Reactividad de los compuestos nitrogenados en HDN

El orden de reactividad de los compuestos nitrogenados es el siguiente:



Comúnmente, las velocidades de HDN están determinadas por las velocidades de hidrogenación de los anillos no saturados que contienen el nitrógeno, y disminuye en el siguiente orden:



De las reactividades de estos compuestos se ha determinado que los derivados metilados de indol, quinolina, anilina tienen una mayor reactividad con respecto a los carbazoles y los carbazoles sustituidos [40].

La característica fundamental de los compuestos no básicos es que tienen presente un átomo de nitrógeno con un par de electrones disponible para donación ante un ácido tipo Lewis [37].

1.2.3 Mecanismo de hidrogenación de Indol

El indol es una molécula aromática que consta de un anillo carbocíclico y un anillo heterocíclico de cinco miembros. En estudios recientes se ha demostrado que la reacción de HDN de indol es comparable a la reacción de HDN de quinolina, la cual inicia con la hidrogenación del anillo heterocíclico y el anillo de benceno antes de la ruptura del enlace C-N, por lo tanto, en la HDN de indol (IND) la reacción inicial de hidrogenación es la del anillo heterocíclico para formar indolina (2,3-dihidroindol) (HIN) de forma reversible [1]. Posteriormente, se proponen dos rutas que conducen a la formación de etilciclohexano (ECH) y etilbenceno (EB), correspondientes a los dos productos principales de las reacciones de HDN de indol [26, 38].

Una ruta se produce a partir de la hidrogenólisis de indolina a o-etilanilina (OEA), dicha conversión de OEA tiene lugar por medio de dos vías: la formación de EB a partir la hidrogenación directa del enlace C-N o la formación de o-etilciclohexilamina

(OECHA) por medio de la hidrogenación del anillo de benceno. Una segunda ruta surge a partir de la hidrogenación de indolina a octahidroindol (OHI), seguido de la apertura del anillo de pirrolidina dando lugar a la formación de OECHA [1, 38, 39].

El compuesto intermediario OECHA es muy reactivo, por lo que rápidamente se produce la escisión del enlace C-N mediante una reacción de eliminación dando lugar a la formación de etilciclohexeno (ECHE). Esta ruta culmina con la hidrogenación del enlace doble de ECHE generando como producto final etilciclohexano. El subproducto principal de las reacciones de HDN es el amoniaco [40, 41].

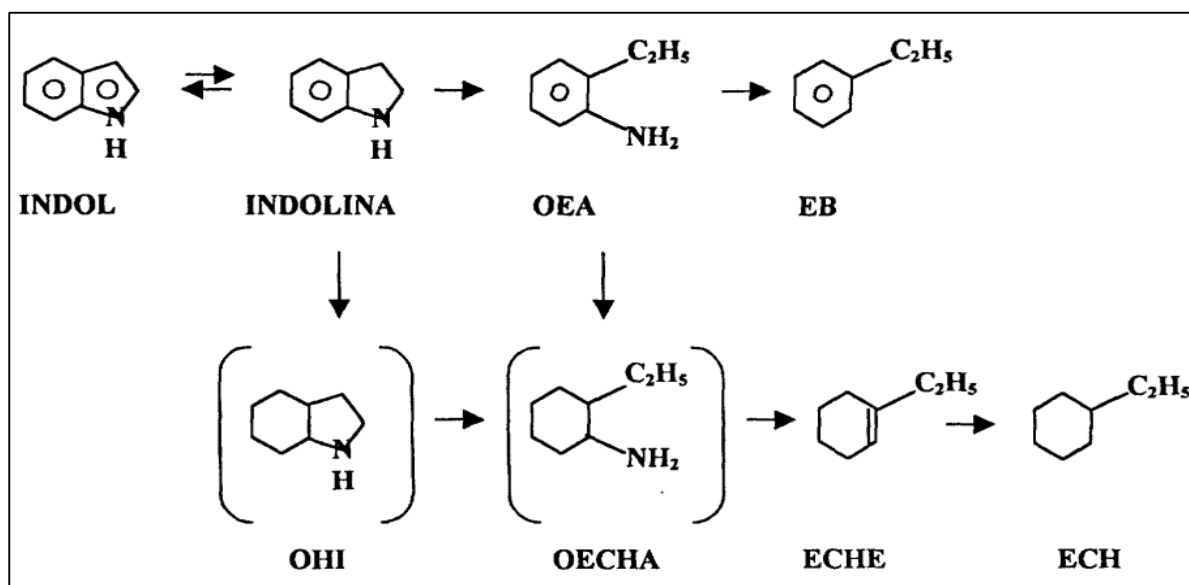


Figura 2. Mecanismo de hidrodeshidrogenación de Indol.

1.3 CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO

Los catalizadores de hidrotreatmento convencionales se ha encontrado que son activos para HDN, pero la demanda de catalizadores selectivos para la

hidrodesnitrogenación crecerá con la necesidad para procesar los recursos más pesados y, posiblemente, las materias primas sintéticas derivados de carbón [1-3].

Las regulaciones ambientales relacionadas con la emisión de contaminantes (azufre y nitrógeno) de los combustibles especialmente de transporte, han llevado a la necesidad de desarrollar catalizadores más eficaces, para llevar a cabo un buen hidrotratamiento, siendo la alúmina uno de los óxidos metálicos más importantes y utilizado ampliamente como soportes de catalizadores, en varios procesos de refinación de petróleo y petroquímica por su bajo costo y propiedades estructurales [42].

Los catalizadores más usados son: NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ siendo este último el más usado a nivel industrial debido a su gran porcentaje de conversión. Los catalizadores de hidrotratamiento están típicamente compuestos por sulfuros de metales de transición (Mo o W), promovidos químicamente por Ni o Co, soportados en γ -alúmina, siendo el componente activo el Mo en forma de óxido y el otro metal permite incrementar la actividad del catalizador actuando como promotor. Los catalizadores CoMo, se utilizan generalmente para HDS y para HDN NiMo [1, 19, 31].

Actualmente las investigaciones en cuanto a catalizadores para hidrotratamiento se enfocan en los sulfuros de metales formando la fase activa para mejorar la selectividad y actividad. Dentro de las posibilidades para preparar catalizadores más activos se encuentra [19, 31]:

- **Ruta de síntesis:** realizando modificaciones en la parte experimental, en cuanto al método de impregnación, calcinación y temperatura de calcinación, entre otros.
- **Naturaleza de la fase activa:** utilizando aditivos para modificarla generalmente fósforo, metales nobles, nitruros, entre otros o variando la cantidad de la fase activa.

- **Modificación o cambio del soporte:** la modificación o reemplazo del soporte alúmina, para mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de Ni útil en el catalizador y reducir la desactivación por la formación de depósitos de coque.

1.3.1 Heteropolioxometalatos Tipo Anderson

Los Polioxometalatos (POM's) o polianiones constituyen una familia de iones minerales condensados en forma de isopolianiones ($[M_mO_y]^{n-}$) y heteropolianiones ($[X_xM_mO_y]^{n-}$). Los polioxometalatos consisten en tres o más oxoaniones de metales de transición unidos a través de oxígenos que se comparten, dando lugar a la formación de redes tridimensionales condensadas, se encuentran formados desde un punto de estructural por octaedros Mo_6 compartiendo aristas o vértices, unidos por puentes oxígeno [31].

Los heteropolioxometalatos Tipo Anderson se basan en un arreglo de siete octaedros que comparten aristas. Su estructura $[XMo_6O_{24}H_6]^{n-}$, fue propuesta por primera vez por Anderson en 1937, donde la describía como una estructura plana, sin embargo, esta estructura en realidad no es planar. Numerosos átomos centrales pueden formar la estructura de Anderson, cationes trivalentes tales como Te, Cr, Co, Al, Fe, Ga y cationes divalentes tales como Cu, Zn y Ni. Los heteropolioxoaniones de Mo y W, han atraído mucho la atención en el área de las reacciones catalíticas, por mostrar ventajas sobre otros sistemas, debido a sus características estructurales como: disposición ordenada de elementos metálicos que asegura la uniformidad en la deposición, propiedades ácidas asociados a la presencia de heteroátomos, la disponibilidad de sitios de diferente reactividad en la estructura, estabilidad y preservación de la estructura en solución, buena solubilidad, relación metálica definida, etc.[31,43].

Los investigadores informaron que los catalizadores de sulfuro de NiMoW trimetálicos soportados son más activos que los sulfuro bimetálico W (Mo) de Ni soportados para la HDS, mostrando aumento del número de sitios activos

(tungsteno (molibdeno) de sulfuro y/o fases de sulfuro de níquel) sobre la mezcla de los sulfuros individuales, el cual es un heteropolioxometalato tipo Anderson de la forma $[\text{NiMo}_{6-x}\text{W}_x]$ conocido como “NEBULA”, donde el W puede sustituir átomos de Mo en la estructura del catalizador, que fue desarrollado por asociación de ExxonMobil, Akzo Nobel y Nippon Ketjen que es varias veces más activo que los catalizadores de hidrotratamiento utilizados actualmente en las industrias [44].

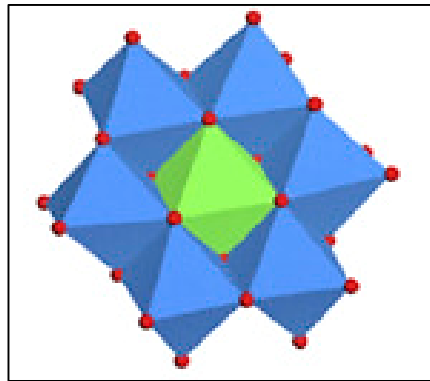


Figura 3. Representación fase tipo Anderson ($[\text{XM}_6\text{O}_{24}\text{H}_x]^{n-}$). Mo (azul); O (rojo); Ni (verde) [43].

1.3.2 Modelo de catalizadores: “RIM-EDGE”

La alúmina, especialmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se ha utilizado ampliamente como soportes de catalizadores, en varios procesos de refinación de petróleo y petroquímica, principalmente debido a su bajo costo, alta superficie específica, estabilidad térmica, acidez, y la interacción con metales de transición depositados. Sus propiedades para uso en la catálisis dependen en gran medida de la estructura cristalográfica y textural [16-44].

Tradicionalmente es sabido que el papel de la alúmina es dispersar y estabilizar la fase activa del catalizador, efecto causado por la interacción fuerte entre la alúmina y el sulfuro de molibdeno y/o tungsteno (MoS_2 y WS_2 , respectivamente). La estructura de estos dos sulfuros es similar con radios iónicos casi parecidos, 59 pm para Mo^{6+} y 60 pm para W^{6+} , por lo que es posible que el tungsteno reemplace los

sitios del molibdeno en la estructura del POM's [46]. A pesar de que estos sulfuros no son los más activos en comparación con los de otros metales como Ru, Re, Pt, Pd e Ir, presentan una ventaja económica y su actividad aumenta gracias al efecto promotor por la adición de Ni o Co. Debido a esto las investigaciones se centran en la descripción de la estructura de los catalizadores, por lo que han surgido varios modelos para la promoción de MoS₂ y WS₂ por Ni y la naturaleza de los sitios catalíticos activos [45]. Uno es la pseudo-intercalación, donde los átomos promotores se insertan en capas triples alternas, cerca del borde de MoS₂, lo que conduce a más cationes de Mo expuestos produciendo una mejor actividad [46]. Sin embargo, este efecto de la intercalación no se consideró suficiente para explicar el fuerte aumento de la actividad de hidrotratamiento, lo que llevo a introducir el concepto de sinergia de contacto donde los metales están presentes en fases separadas, como capas sulfuro de Mo y clúster de sulfuro de Ni, pero están en fuerte contacto, siendo el papel del promotor, proveer electrones creando sitios Mo reducidos, que son activos para la hidrogenación [47, 48]. Otro concepto es la creación de una fase NiMoS o CoMoS, donde se observó que el Ni/Co predomina en los bordes de las capas de MoS₂, reemplazando átomos de Mo individuales adaptándose a la estructura emparejada en capas de MoS₂. Se cree que el efecto promotor de Ni/Co proviene de la donación de electrones a MoS₂. La transferencia de carga entre Mo y el promotor es posible sobre los átomos S compartidos, permitiendo una la transferencia de electrones *d* de Ni/Co a orbitales *d* de Mo. La mayor densidad de electrones en Mo disminuye la fuerza de unión a azufre y, por lo tanto, aumenta la actividad [46].

El modelo Rim-Edge, desarrollado por Daage y Chianelli, describe al MoS₂ como una pila de varias capas, como se muestra en la figura 4. El perímetro de la capa superior e inferior se considera "rim" o arista y los perímetros de los bloques intercalados entre ellos son el "edge" o borde. El plano basal en la parte superior de la pila MoS₂ se supone que es catalíticamente inactivo. La hidrogenólisis puede ocurrir en el rim y edge, mientras que la hidrogenación se limita a la región del rim.

Las vacantes de azufre en los edges de MoS₂ se identifican como sitios de adsorción para S, N y compuestos aromáticos. Un tipo alternativo de sitio activo fue propuesto por Topsøe, el MoS₂, denominado “Brim”, de carácter metálico por el enriquecimiento electrónico del sulfuro (ver figura 5), que se considera adsorbe y activa incluso grandes moléculas S, N y aromáticas, ya que el impedimento estérico es pequeño comparado con los sitios de “Edge” [46].

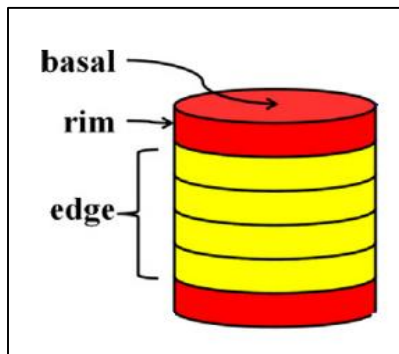


Figura 4.. Modelo “Rim-Edge”[45].

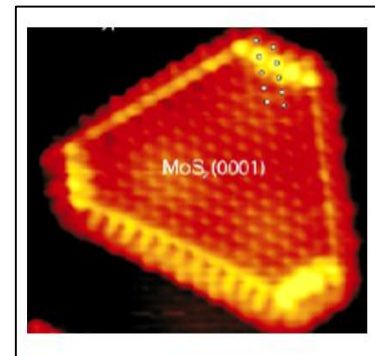


Figura 5. Imagen de un cristal de Ni-Mo-S, donde el sitio BRIM es la zona iluminada en el cristal [46].

1.4 ANTECEDENTES

Generalmente, los estudios realizados sobre HDN se realizan usando como soporte alúmina. Se sabe que la acidez del soporte juega un papel importante en el hidrotratamiento. Debido a esto se han realizado estudios acerca de la variación de las propiedades características de la alúmina en hidrotratamiento [49]. La acidez de la alúmina, tiene la capacidad de interactuar con la fase activa, disminuyendo la actividad del catalizador. Al realizar la modificación del soporte lo que se busca es disminuir la interacción de la alúmina con la fase activa, y así obtener fases más dispersas y mayor reducibilidad de los óxidos precursores [31].

M. P. Borque y compañeros, realizaron estudios en la reacción de HDS de gasoil y HDN de piridina en mezcla, y en la HDS de tiofeno, utilizando como soporte de catalizadores Co(Ni)Mo soportados sobre alúmina dopada con TiO_2 , obteniendo un aumento en la actividad del catalizador [50]. Por otra parte, se han usado catalizadores soportados con $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ para varias reacciones ácidas, usando como fase activa NiMo, estos catalizadores mostraron una mayor actividad en HDS comparada con los catalizadores libres de boro [50-51].

Estudios realizados recientemente por Liu y compañeros, mostraron que los soportes de alúmina modificada con carbón activado (AAC), usados en la HDS de dibenzotiofeno exhiben características mesoporosas y mayor resistencia mecánica, mientras que sus fases separadas, muestran características de microporosidad. Estos catalizadores demostraron tener una alta actividad y estabilidad, concedida a la alta dispersión de Ni y Mo generada por el soporte modificado [52].

Sánchez y colegas, evaluaron la hidrogenación de naftalenos preparando catalizadores de NiMo soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con diferente contenido de SiO_2 en el soporte (0 y 10% en peso), concluyendo que el catalizador con sílice presenta una menor dificultad para transformar las moléculas de naftalenos a productos. La modificación con sílice disminuye la interacción de la alúmina con Ni y Mo, conduciendo a un mayor apilamiento [53, 54]. Cedeño y colaboradores, estudiaron catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con Nb en HDS de tiofeno, encontrando una mayor actividad para al incorporar Nb al catalizador de Mo Al_2O_3 , debido a que el Nb promueve un cambio en la dispersión del Mo presente, favoreciendo la formación de polimolibdatos y de especies activas más reducibles y sulfurables [55].

Polo en el 2015, realizó estudios en HDS de tiofeno con heteropolioxometalato de NiMo modificando Al_2O_3 con Ce, donde los catalizadores con el soporte modificado revelaron mejores resultados de actividad relativa que el catalizador de uso

convencional, y asume que este tipo de catalizadores presentan un mayor número de centros activos expuestos en la superficie del catalizador [31].

Por otra parte, Ferdous indicó un aumento en la actividad de HDN de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ modificado con un 1.7 % de boro, debido a la formación de nuevos sitios de ácido fuerte en la superficie del catalizador. Las conversiones de nitrógeno total (TN), básico (BN) y no básico (NBN) aumentaron de 61.9 a 78.0 % en peso, de 78.9 a 93.0 % en peso y de 52.8 a 70.0 % en peso, respectivamente, mostrando un aumento en la actividad catalítica del catalizador modificado [32].

En el estudio realizado por M. Jones et al., se observó que la adición de zinc al soporte de Al₂O₃ produce una alta dispersión del zinc en la superficie y que la modificación de la alúmina con óxido de zinc por debajo del 10 % no afecta significativamente la cristalinidad del catalizador debido a la tendencia del Zn de introducirse en las vacancias de la estructura de la alúmina [56].

S. Schmidt et al., en un estudio realizado a partir de una modificación de alúmina con zinc, observa que la adición de Zn hasta un 10 % a la alúmina produce una mayor selectividad del catalizador y una disminución de los sitios ácidos debido a la formación de enlaces entre el Zn y grupos terminales de la alúmina [57]. Resultados similares fueron encontrados por R. Santos y J. A. Biscardi donde la selectividad a las reacciones de transferencia de hidrógeno en la conversión catalítica de n-hexano aumentó para catalizadores con una modificación de zeolita Beta con zinc, demostrando ser un potencial aditivo para los catalizadores de FCC debido a su buena actividad en el craqueo de Compuestos parafínicos y sulfurados. La adición de zinc a la zeolita Beta disminuye el número de sitios ácidos medida que aumenta el contenido de zinc, encontrando un punto de máxima conversión a modificación de 2% [58-59].

H. Liu y C. Liu prepararon el catalizador Zn-MoS₂ por reacción de ZnCl₂ con (NH₄)₂MoS₄, encontrando que el zinc no participaba en la donación de electrones de Mo debido a que tiene los orbitales 3d de completamente ocupados [60]. Y. Chen

y colaboradores, sintetizan un catalizador multimetálico NiZnAlMoW con estructura en capas, el cual mostró un mayor rendimiento en comparación con el catalizador comercial atribuyéndose al alto contenido de metal activo, la estructura en capas y el efecto del promotor Zn. Y. Chen., encontró que el Zn disminuye la interacción entre la alúmina y los componentes activos Ni, Mo y W, obteniendo más sitios activos para formar más especies activas de Ni(Zn)–Mo(W)–S. Además, el dopaje con Zn también redujo la energía de activación aparente de los catalizadores y da como resultado un mayor volumen de poros y un mayor tamaño de poros para los catalizadores [61-62].

Liu Y. Y colaboradores demostraron que la estructura mesoporosa ordenada se mantiene en catalizadores formados por Cu-ZnO-Al₂O₃, dando como resultado una estabilidad térmica y grandes áreas de superficie específica y volúmenes de poros en los adsorbentes Cu-ZnO-Al₂O₃. La estructura mesoporosa ordenada podría proporcionar una estructura de poros más grande, permitiendo así la alta dispersión de ZnO mejorando la actividad de desulfuración [63].

Teniendo en cuenta lo anterior, la modificación de la alúmina muestra ser una alternativa eficiente en el proceso de hidrotratamiento. La alúmina al estar acompañada de otros óxidos, ayuda a reducir la interacción fuerte con los metales de la fase activa y como consecuencia aumento de la actividad, por tal motivo se sintetizó y caracterizó NiMoW soportado en Al₂O₃ modificada con ZnO aplicado en la hidrodensificación de indol.

2. METODOLOGÍA

2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES

2.1.1 Preparación de γ -alúmina (γ - Al_2O_3) mesoporosa

Se mezclaron en agua desionizada 34,587 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (sigma-aldrich, $\geq 98\%$), 5,879 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (sigma-aldrich, 99.0-100.5%), 29,054 g $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (sigma-aldrich), y 3,458 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (sigma-aldrich, 99.0%), en relaciones de 1:10,9:0,54:0,1, manteniéndose bajo agitación constante, a 85°C y pH entre 8 y 10 con hidróxido de amonio 3N hasta la formación de un gel. Posteriormente se secó el gel obtenido a 110°C por 12h y luego se calcinó a 630°C por 6h con una rampa como se muestra en la figura 6 [31].

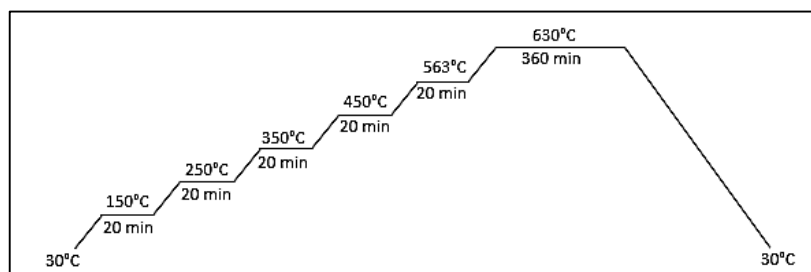


Figura 6. Rampa de calcinación para síntesis de γ - Al_2O_3 .

2.1.2 Preparación de γ -alúmina dopada con óxido de zinc (γ - Al_2O_3 -ZnO)

Se mezclaron en agua desionizada 115,296 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 19,60 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ y 16,054 g $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ y 3,458 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ en relaciones de 1:10,9:0,54. Por otro lado, se mezclaron 11,53 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ y 3,453 g $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, $\geq 99.0\%$) manteniéndose bajo agitación constante, a 85°C y, pH entre 8 y 10 con hidróxido de amonio 3N hasta la formación de un gel. Posteriormente se secó el gel obtenido a 110°C por 12h y luego se calcinó a 630°C por 6h con una rampa como se muestra en la figura 7 [31].

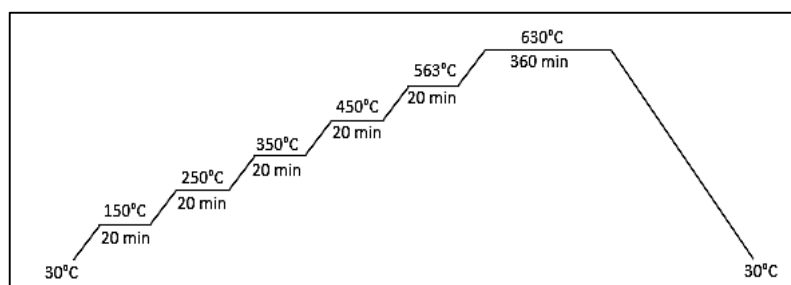


Figura 7. Rampa de calcinación para síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

2.1.3 Síntesis de heteropolioxomolibdato de níquel-tungsteno tipo Anderson ((NH₄)₄[NiMo₅WO₂₄H₆]•5H₂O)

La preparación de la fase tipo Anderson se realizó por el método de co-precipitación de soluciones acuosas que contenían 3,046 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O (merck, 99.3-101.8 %), 1,751 g Ni(NO₃)₂•6H₂O (merck, ≥98.5%) y 4,502 g (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀•4H₂O (merck, ≥99.99%), agitando constantemente a temperatura ambiente, y ajustando el pH entre 5 y 6 con hidróxido de amonio 3N. Posteriormente se filtró y se lavó con agua destilada y se secó a 105°C por 12h [31].

2.1.4 Síntesis de catalizadores (NiMo₅W/γ-Al₂O₃, NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO)

Se tomaron 5g de γ-Al₂O₃ y γ-Al₂O₃-ZnO, se mezclaron mecánicamente con una cantidad apropiada de NiMo₅W (34%p/p Mo) humectándolo con unas gotas de acetona (sigma-aldrich, 99.9%) hasta homogenizar la mezcla y sequedad del solvente. Por último, el sólido obtenido se secó a 105 °C por 12h [31].

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES

Con el fin de determinar las propiedades fisicoquímicas de los soportes y catalizadores se realizaron las siguientes técnicas de caracterización.

2.2.1 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X y CHNOS

Estos análisis permitieron determinar el porcentaje de los elementos presentes en la muestra. Las muestras a analizar (sin dilución) sobre base de cera espectrométrica de la marca Merck, fueron llevadas a una prensa hidráulica a 120 kN por minuto. De este modo se obtuvieron cuatro pastillas prensadas de 36 mm de diámetro. El análisis se realizó con el software SemiQ, haciendo 11 barridos, con el fin de detectar todos los elementos presentes en la muestra. Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4KW. Este equipo tiene una sensibilidad de 200ppm (0.02%) en la detección de elementos pesados metálicos. El análisis elemental CHNOS fue utilizado para la determinación del contenido de azufre presente en los catalizadores al activarlos antes de la reacción HDN. Este análisis fue llevado a cabo por oxidación térmica a 1000°C y separación cromatográfica de los gases resultantes usando un equipo EA 1108 Thermo (Carlo Erba) CHNS-O.

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido con análisis semicuantitativo por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (MEB/EDS)

Se observó por microscopía electrónica de barrido la morfología y topología superficial de los catalizadores en un equipo Philips modelo XL-30, a fin de estudiar los cambios de la impregnación de los catalizadores y los efectos de la síntesis sobre la distribución en el soporte. Adicionalmente, se hicieron análisis químicos semicuantitativos por EDS en un equipo marca EDAX modelo DX-4 para verificar la composición metálica de los diferentes sólidos.

2.2.3 Propiedades texturales.

Con este análisis se determinaron el área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de los catalizadores pesados en celdas de 9nm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato. Luego se realizó la desgasificación a 300°C y presión de vacío de 6 Pa de las muestras en un equipo Vac Prep 061. La captura

de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K se realizó en un equipo 3FLEXTM (*Micromeritics*).

Las áreas específicas (S_{BET}), de las muestras se calcularon mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el área específica externa (S_{ext}) y el volumen de microporos (V_{micro}) se evaluó mediante el método t-plot. El área de microporos (S_{micro}) fue calculada por $S_{\text{micro}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$ [64]. El volumen de mesoporos (V_{meso}) fue estimado por Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y el volumen total (V_{total}) es la sumatoria del volumen de microporos y volumen de mesoporos [64, 66]. Los ensayos se realizaron en un intervalo de presión relativa (P/P_0) desde 0,0025 hasta 0,95 y el análisis de los datos se realizó en el software 3FLEX V.3.02 incorporado al equipo empleado para las medidas.

2.2.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

Esta técnica permitió determinar los grupos funcionales que están presentes en los catalizadores. Se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier (Shimadzu FTIR MODELO AFFINITY-1), empleando un rango de barrido entre 400 y 4000 cm⁻¹ utilizando pastillas de KBr.

2.2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permitió obtener información detallada acerca de la presencia y estructura molecular de los sulfuros metálicos. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibracional único que es asociado a su estructura. Este análisis se realizó en un Horiba Scientific modelo LabRam HR Evolution, equipado con un láser de 532 nm, una potencia entre (41,1-87,6) KW, y un tiempo de integración entre (10-15) s.

2.2.6 Determinación de acidez Superficial mediante la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina.

Para determinar la cantidad de sitios ácidos y fuerza de los catalizadores y soportes, se tomaron 50 mL de acetonitrilo (J. T Baker) y se le adicionaron 0,2 mL de la

solución titulante de n-butilamina (0,1 N en acetonitrilo). Posteriormente se agregaron entre 0,10-0,15g de muestra. Se agitó constante y vigorosamente durante 3h. Se tomaron las medidas de potencial (mV) con un multímetro marca LAQUA-HORIBA scientific y un electrodo (pH/ION/COND-METER-F-74BW, Water quality meter) adicionando de 0,2 mL de solución titulante cada 2 minutos hasta obtener potencial constante, indicando el final de la neutralización de los sitios ácidos. En la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina, la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales (MFA) es indicado por el potencial inicial (E_i) del electrodo y el rango donde el potencial se mantiene estable indica el número total de sitios ácidos (NTSA en meq de n-but/g de sólido). Los sitios ácidos son clasificados de acuerdo con la siguiente escala del potencial: $E_i > 100$ mV (sitios muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes), $-100 < E_i < 0$ (sitios débiles), y $E_i < -100$ mV (sitios muy débiles) [67].

2.3 ACTIVACIÓN Y ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESINITROGENACIÓN DE INDOL.

Inicialmente se realizó la activación de 1g del catalizador por sulfuración, haciéndole pasar un flujo de 70-80 mL/min de hidrógeno a una solución de CS₂ (2%vol)/n-heptano, durante 4h en un reactor de flujo continuo lecho fijo a presión atmosférica y a una temperatura de 320°C-350°C.

Posteriormente se evaluó la hidrodensitrogenación de indol como sigue:

1. Se colocaron 100 mL de la mezcla reactiva de 850 ppm indol (100 ppm de N) en decalina previamente preparada al reactor.
2. Se pesaron 0.40 g del catalizador y se agregaron rápidamente al reactor.
3. Se purgó el reactor con N₂ e H₂ y se presurizó con H₂ a 450 psi.
4. Se inició la agitación del reactor y el ciclo de calentamiento simultáneamente hasta que se alcanzó una temperatura de 320°C a una presión final de 1200 psi.
5. La reacción se llevó a cabo por 4 horas tomando muestras en los siguientes tiempos: 0, 30, 60, 120, 180 y 240 min.

6. Por último, se analizaron las muestras en un cromatógrafo de gases, con detector de ionización a flama [31, 49], utilizando patrones para identificar los reactantes y productos: indol (sigma-aldrich, $\geq 99\%$), indolina (sigma-aldrich, 99%), etilbenceno (sigma-aldrich, 99.8%), etilciclohexano (sigma-aldrich, $\geq 99\%$), o-etilanilina (sigma-aldrich, 98%).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ANÁLISIS ELEMENTAL (FXR, CHONS Y MEB-EDS) Y MISCROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La tabla 5 presenta que la modificación del soporte con óxido de zinc provocó una disminución en el %p/p de Ni, Mo y W. No se observan desviaciones entre los datos teóricos (nominal) y experimentales por FRX, comprobando las relaciones Ni:Mo:W de 1:5:1 correspondiente a la fórmula química NiMo₅W. Las desviaciones obtenidas entre los datos teóricos y los resultados obtenidos a partir del análisis MEB-EDS, sugieren que el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ presenta una composición más uniforme que el catalizador de NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO, es decir, una mayor dispersión de los metales sobre éste. El porcentaje de azufre experimental de 1,33% para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ y 1,51% para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO, indica que se logró mayor sulfuración del catalizador que contiene óxido de zinc, posiblemente a una menor interacción de la fase activa con el soporte; sin embargo, las desviaciones con los datos teóricos señala que las condiciones de sulfuración utilizadas en este trabajo no resultó tan óptima para la sulfuración de especies de tungsteno, generando una sulfuración incompleta para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ y NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO; por ello, la disminución del porcentaje de azufre con respecto al teórico en la tabla 5 (1,72% si son sulfurados Ni, Mo y W) [62,66-71].

En la MEB de la figura 8 se observa que los catalizadores tienen morfología laminar y conglomerados de partículas con geometrías irregulares [65]. El catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ (figura 13a.) presenta una distribución superficial de agregados más compacta y dispersión relativamente más uniforme con tamaños entre 0,7 μ m y 4,1 μ m, mientras que el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (figura 13b.) muestra una superficie más agrietada y con una dispersión de partículas variada con tamaños entre 0,5 μ m y 3,5 μ m. A diferencia del catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO tiene un mayor apilamiento de partículas en su superficie, lo que puede deberse a la introducción del óxido de zinc en el soporte catalítico [65,

69-72], donde la proporción y el tamaño de la estructura laminar aumenta por la presencia de ZnO [72-78].

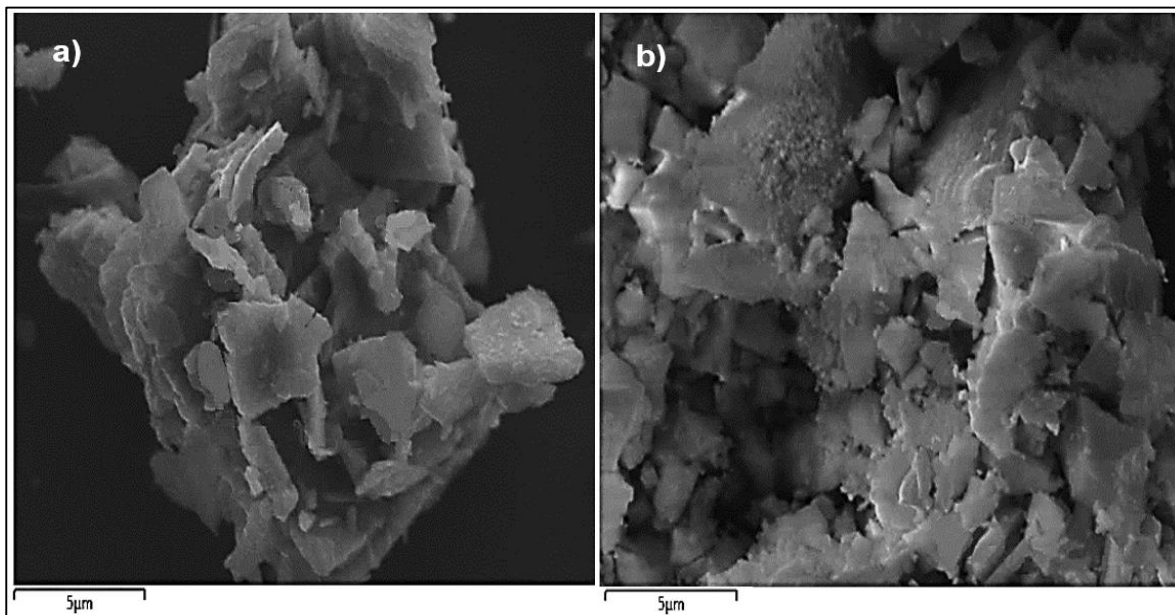


Figura 8. Microscopía electrónica de barrido de (a) $NiMo_5W/\gamma-Al_2O_3$ y (b) $NiMo_5W/\gamma-Al_2O_3-ZnO$.

Tabla 5. Análisis elemental de los catalizadores

Sólidos	Nominal (%p/p)				Experimental (%p/p)								
					FRX (%p/p)				MEB-EDS (%p/p)				CHON-S (%p/p)
	Ni	Mo	W	ZnO	Ni	Mo	W	ZnO	Ni	Mo	W	Zn	S
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃	4,32	35,28	13,52	-	4,45	36,37	13,94	-	4,90	46,00	16,70	-	1,33
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	4,32	35,28	13,52	4,42	4,31	35,52	13,52	4,42	2,30	14,90	13,00	4,5	1,51

$$\%S_T = 1,36 (\%S_{(MoS_2)}) + 0,27 (\%S_{(WS_2)}) + 0,09 (\%S_{(NiS_2)})$$

Tabla 6. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores

Sólidos	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	D _p (nm)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)	S _{micro} /S _{BET} (%)
γ-Al ₂ O ₃	207	186	21	7,3	0,25	0,009	0,26	10
γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	185	179	6	5,9 ; 2,9	0,25	0,001	0,25	3
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃	97	87	11	5,9	0,15	0,005	0,15	10
NiMo ₅ W/γ-Al ₂ O ₃ -ZnO	121	124	3	7,5 ; 2,7	0,22	-	0,22	2

3.2 PROPIEDADES TEXTURALES

En la Figura 9 se ilustran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los soportes y catalizadores. Todas las isotermas son de tipo IV característica de materiales mesoporosos según la clasificación IUPAC [66]. Los soportes presentan una histéresis H2, correspondientes a mesoporos tipo cuello de botella, mientras que los catalizadores muestran una combinación de histéresis H2 y H3, característico de mesoporos tipo cuello de botella y de materiales que consisten en aglomerados de partículas en forma de placas con distribución de tamaño de poros no uniforme [66, 79]. Las características texturales de los soportes y catalizadores se resumen en la Tabla 6, donde el área específica y el volumen de poros aumenta en el orden: NiMo₅W/γ-Al₂O₃ < NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO < Al₂O₃-ZnO < γ-Al₂O₃. La disminución del área específica y diámetro de poros fue de 207 m²/g y 7,3 nm en Al₂O₃ a 185 m²/g y 5,9 nm en Al₂O₃-ZnO lo que puede deberse a la inclusión del óxido de zinc. El volumen de mesoporo se mantiene constante alrededor de 0,25 cm³/g; este comportamiento da una idea de que el ZnO hace parte de la estructura del Al₂O₃ (Zn²⁺ (0,075 nm) más grande que Al³⁺ (0,053 nm)), hecho que se comprueba con la relación S_{micro}/S_{BET} de 10 % para Al₂O₃ y 3 % para Al₂O₃-ZnO, donde el Zn induce la reducción de la microporosidad en el soporte. Para los catalizadores, el contenido de Mo, W y Ni, promueve la disminución del área específica y el diámetro de poros de 121 m²/g y 7,5 nm en NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO a 97 m²/g y 5,9 nm en NiMo₅W/γ-Al₂O₃, respecto a los soportes, lo que se relaciona con el hecho de que los metales tienden a migrar a los poros del soporte durante el proceso de impregnación, siendo el efecto menos marcado para el material que contiene ZnO [68,80].

Con respecto a la distribución del tamaño de los poros, la mayoría de los tamaños de los poros se ubican alrededor de 8 nm (mesoporos) [81]; sin embargo, en el catalizador NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO hay otro máximo en la distribución (pico u hombro), a tamaños de poros inferiores, alrededor de 1-3 nm, lo que corresponde a una distribución bimodal para estos materiales (Figura 10) [68,82-83]

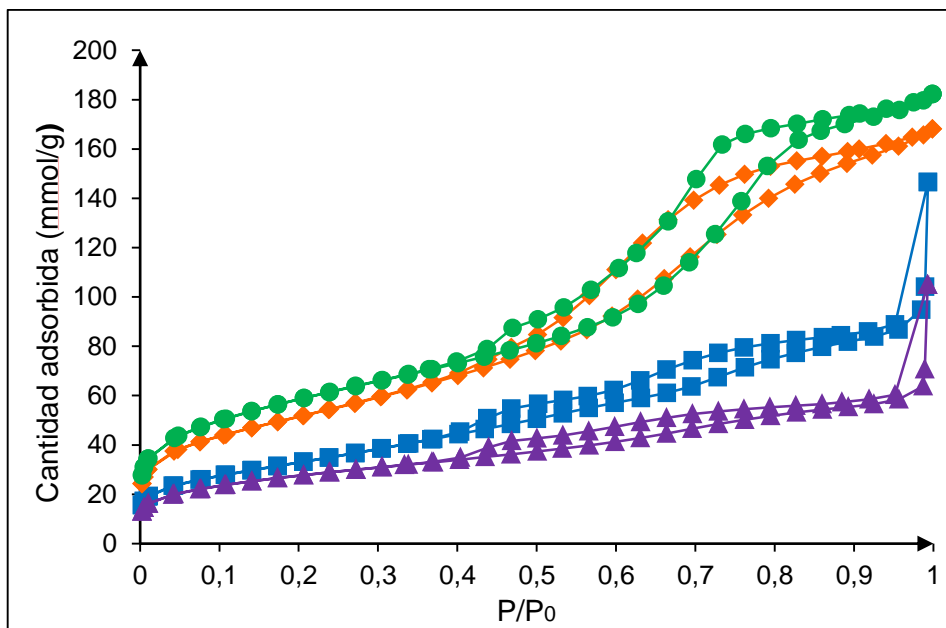


Figura 9. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores, (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◆) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, (▲) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (■) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

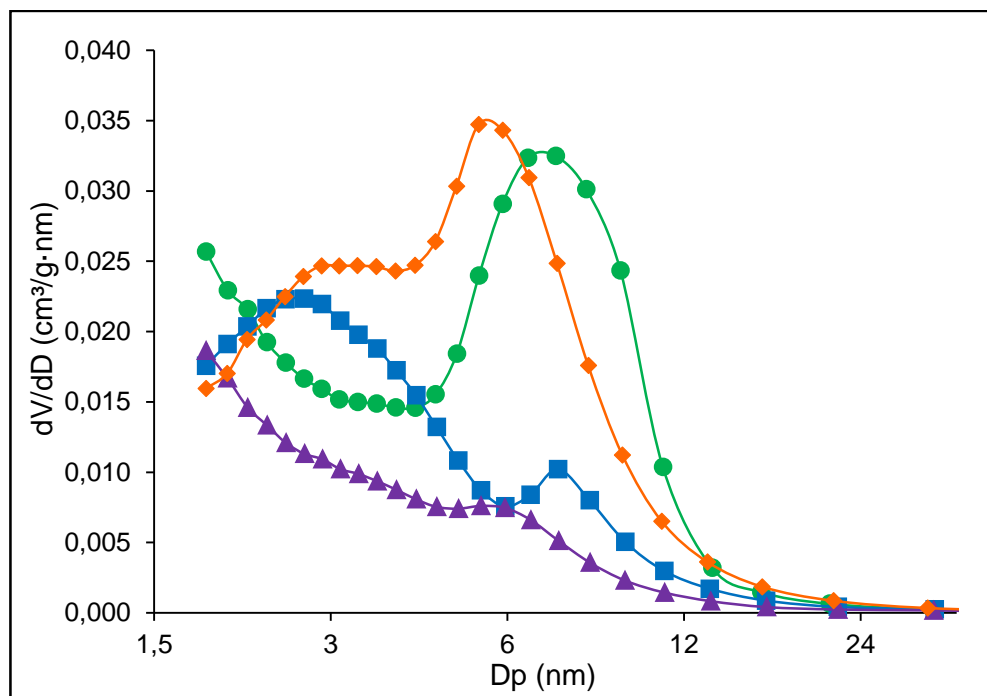


Figura 10. Distribución volumen de poro de los soportes y catalizadores, (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (◆) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, (▲) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (■) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

3.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Los espectros de vibración FT-IR para todos los catalizadores y soportes en el rango de 4000–400 cm^{-1} , se observan en la figura 11. Las bandas que aparecen aproximadamente en las regiones entre 3600–2800 cm^{-1} , 1700–1400 cm^{-1} y, 3370–2270 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos O–H y/o N–H, las flexiones O–H y N–H, y CO_2 presente en el ambiente durante la medición [80,84-87]. La intensidad y la forma de dichas bandas dependen del material [88-90]. Las bandas entre 1600 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} presentes en los soportes están asociadas a la tensión de grupos carboxilatos (COO^-) enlazados con átomos de aluminio aportados durante la síntesis de alúmina. Alrededor de 439 cm^{-1} y 583 cm^{-1} aparecen las bandas relacionadas con el enlace Zn-O-Al, no observadas en el espectro, lo que indica que el zinc se encuentra dentro de la estructura del soporte y/o el polioxomolibdotungstato esté adsorbido sobre estos sitios en la superficie del soporte modificado [31,91].

Los polioxomolibdatos se caracterizan por presentar tres bandas a 1000-800 cm^{-1} , 750-550 cm^{-1} y <450 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos simétricos y anti-simétricos del enlace dioxo terminal Mo–O₂ y las vibraciones de las uniones puentes Mo–O–Mo, lo cual nos indica la presencia de óxidos Mo en los catalizadores y las vibraciones características del enlace tipo puente Mo-O-Ni respectivamente, observadas sólo en el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, indicando que el ZnO puede promover la amorficidad de la alúmina que impide observar los modos vibracionales por FTIR del polioxomolibdotungstato sobre la superficie [31, 84-86].

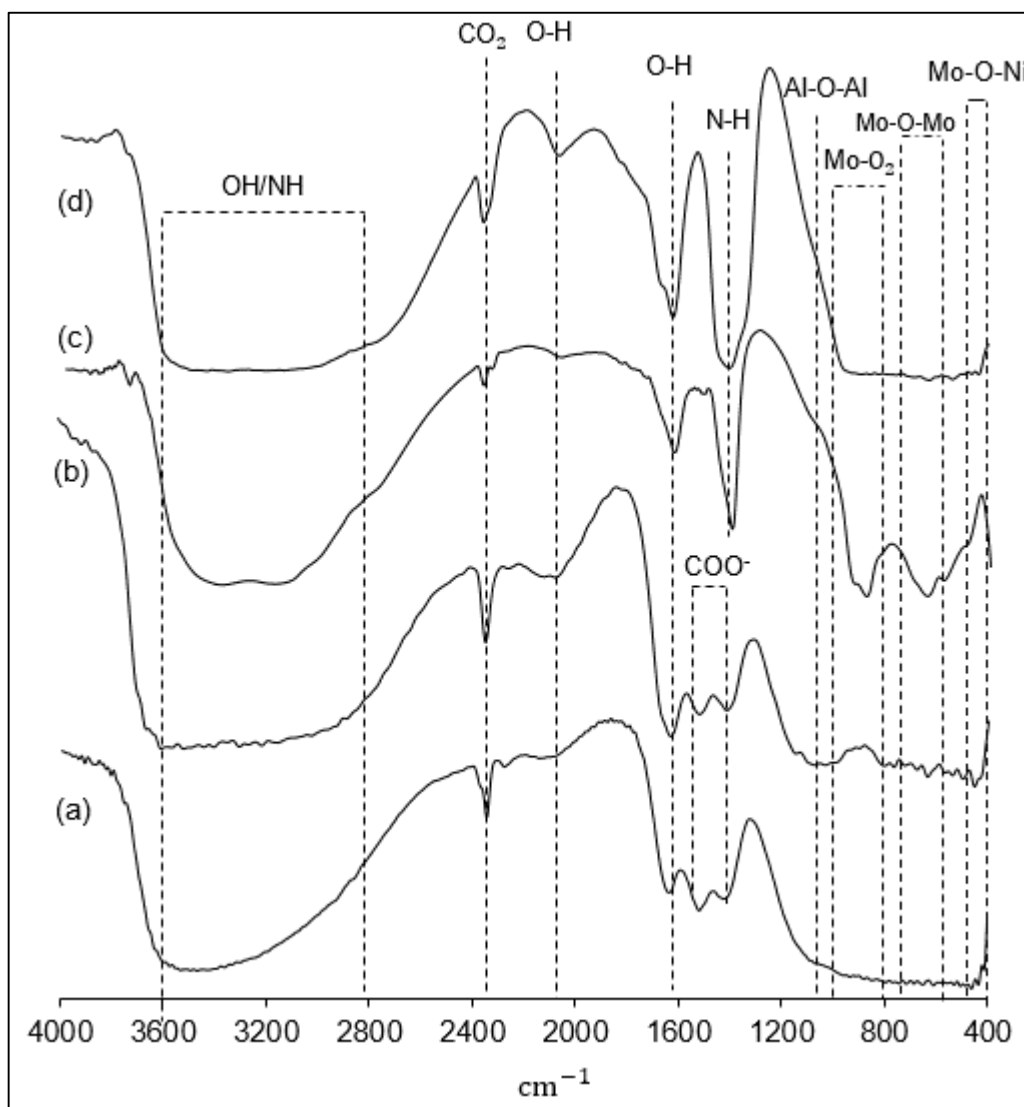


Figura 11. Espectros FT-IR de (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, (c) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (d) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la figura 12 se presenta el espectro Raman característico de la formación del sulfuro de molibdeno (MoS_2), donde el modo A_{1g} corresponde a una vibración fuera del plano de los átomos de azufre, mientras que el modo E_{2g}^1 a una vibración en el plano de los átomos de molibdeno y azufre [92-95]. Los modos vibracionales E_{2g}^1 y A_{1g} para el MoS_2 han sido reportados a 378 cm^{-1} y 404 cm^{-1} y, para el WS_2 a 351

cm^{-1} y 420 cm^{-1} (que no aparece en el espectro Raman de estas muestras). En el espectro Raman para los catalizadores obtenidos se distinguen las señales asociadas MoS_2 , a 383 cm^{-1} y 406 cm^{-1} para el $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y para el $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ a 378 cm^{-1} y 405 cm^{-1} , observándose un aumento en la frecuencia de los dos modos de vibración de $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ a $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicando que existe una mayor interacción de la fase activa con el soporte en $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que suprime las vibraciones del MoS_2 [95-98].

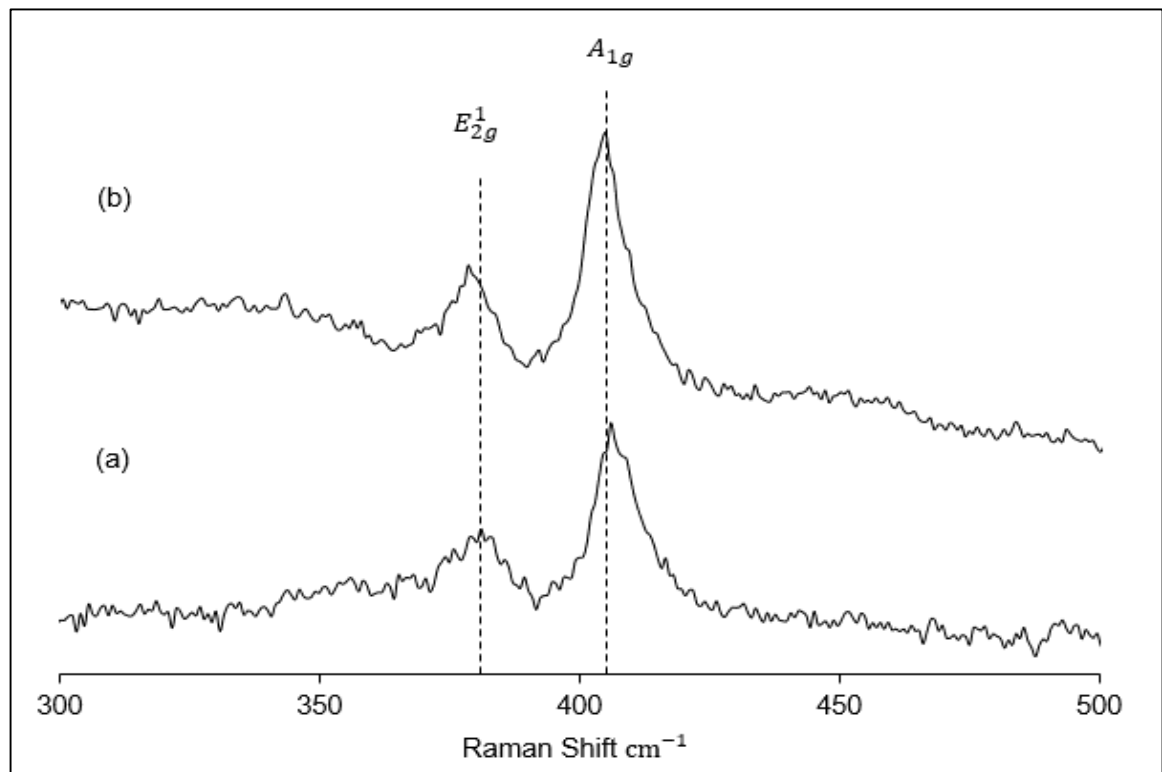


Figura 12. Espectro Raman de los catalizadores (a) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (b) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

La diferencia de intensidad de los catalizadores apunta a que la modificación con ZnO provoca un mayor apilamiento y número de capas de sulfuro de molibdeno (3-4 capas). Las señales relacionadas al sulfuro de tungsteno (WS_2) no son observadas, esto puede relacionarse en el hecho de que los catalizadores de tungsteno provenientes de sales oxídicas son difíciles de sulfurar, debido a que los

enlaces W-O-Al y/o los W-O son más fuertes con respecto a los enlaces Mo-O-Al y/o Mo-O, como también se demostró en el análisis elemental [93-100].

3.5 DETERMINACIÓN DE ACIDEZ SUPERFICIAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON n-BUTILAMINA

En la figura 13 se observa el perfil de neutralización de los soportes y catalizadores sintetizados. En la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina, la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales (MFA) es indicado por el potencial inicial (E_i) del electrodo y el rango donde el potencial se mantiene estable indica el número total de sitios ácidos (NTSA en meq de n-but/g de sólido). La máxima fuerza ácida obtenida fue de -170,4, -155,8, -95,9 y -12,7 mV para γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-ZnO, NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO, respectivamente.

Según la clasificación reportada, los catalizadores NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO presentan sitios ácidos débiles en menor proporción; mientras que los soportes γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-ZnO presentan sitios ácidos muy débiles encontrados entre -170 y -220 mV. El aumento del potencial de los catalizadores se debe a la disposición de los sitios de la fase activa [101-102]. Por otro lado, un valor mayor en el potencial para el soporte γ -Al₂O₃-ZnO da indicio que el ZnO aumentó la fuerza ácida de γ -Al₂O₃, probablemente por la creación de sitios Lewis.

En la tabla 7 se exhibe que la cantidad de sitios ácidos aumenta de la siguiente manera: γ -Al₂O₃-ZnO < γ -Al₂O₃ < NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO < NiMo₅W/ γ -Al₂O₃, indicando que la adición de ZnO al soporte conlleva a una disminución de los sitios ácidos debido a la formación de enlaces entre el Zn y grupos terminales de la alúmina o que éste ocupe sitios de la γ -Al₂O₃ dentro de su estructura [57].

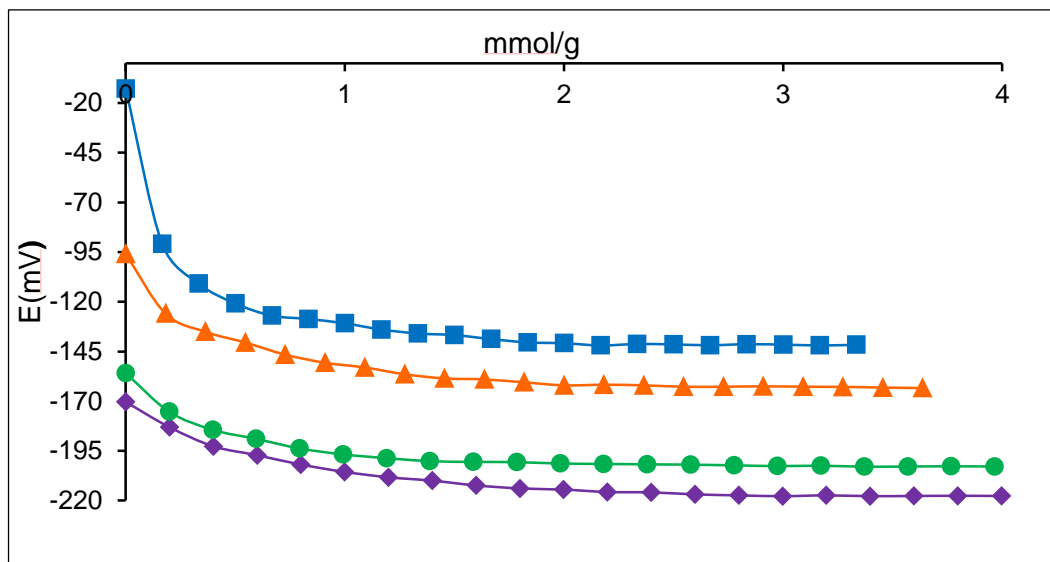


Figura 13. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina de soportes y catalizadores (♦) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, (▲) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (■) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$.

Tabla 7. Determinación de acidez superficial mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina

Sólidos	Cantidad de sitios ácidos (mmol/g)	Densidad de sitios ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Potencial E_i (mV)	Clasificación
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,99	9,7	-170,4	Muy débil
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	1,95	10,6	-155,8	Muy débil
$\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2,00	20,6	-95,5	Débil
$\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$	1,83	15,2	-12,7	Débil

Teniendo en cuenta los resultados de área específica y la cantidad total de sitios ácidos, se determinó la densidad de sitios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), obteniendo valores de $20,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $15,2 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ para $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ver tabla 7).

3.6 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LA HIDRODESNITROGENACIÓN DE INDOL

En la figura 14 se observan los porcentajes de conversión de HDN de indol en función del tiempo (minutos) para las cuatro horas de reacción. El catalizador $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó una conversión de HDN de indol de 47,7% y $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ de 39,2%. Mientras que en la selectividad de los productos obtenidos de la reacción con $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (ver figura 15), se contempla la reacción de hidrogenación de indol (saturación del anillo de pirrol) para producir Indolina (HIN), dando paso a la hidrogenólisis de HIN resultando en la apertura del anillo, para la formación de o-etilanilina (OEA). A partir de la OEA se producen productos etilciclohexano (ECH) y etilbenceno (EB). El EB se produce a partir de la hidrogenación directa del enlace C-N (hidrogenólisis), mientras que ECH proviene de la hidrogenación de anillo de benceno presente en OEA. Los resultados demuestran que el catalizador $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una mayor actividad para la producción de ECH y EB, mientras que el catalizador $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ hacia OEA, además de una consistencia con el mecanismo de reacción reportado en la literatura (figura 2).

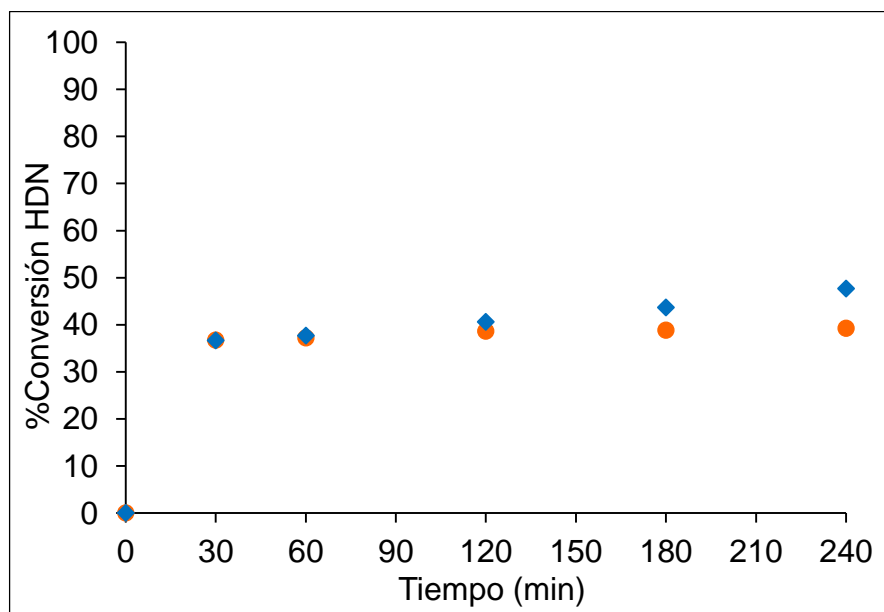


Figura 14. Porcentaje de conversión HDN de indol utilizando catalizadores de (\blacklozenge) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (\bullet) $\text{NiMo}_5\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

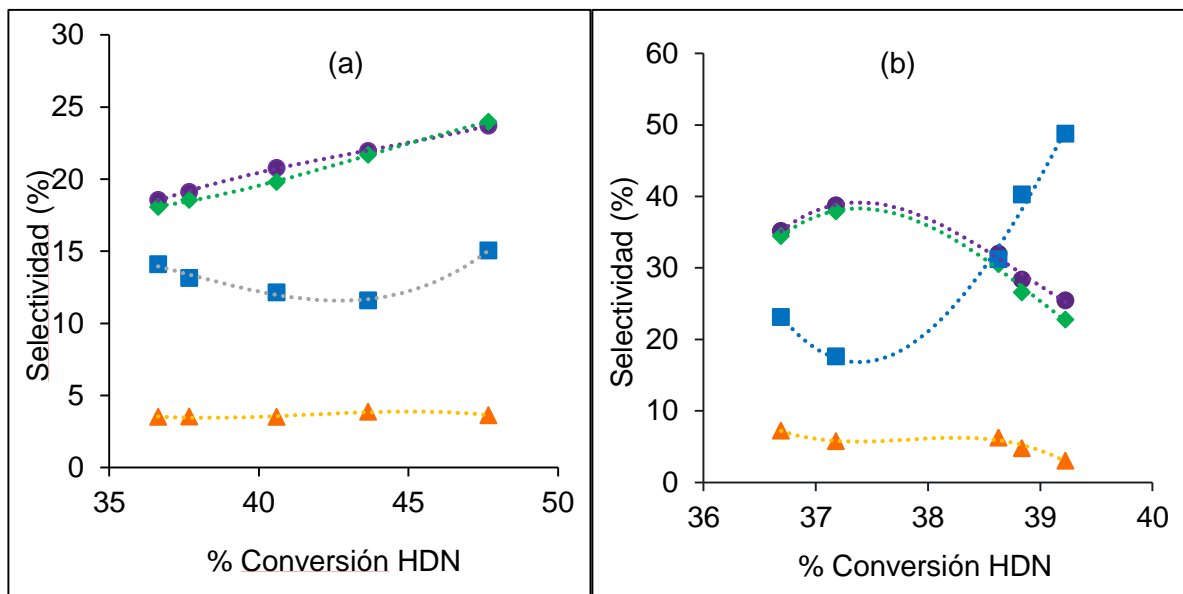


Figura 15. Selectividad de productos: (▲) Indolina, (■) o-etilanilina (◆) Etilbenceno, (●) Etilciclohexano, para los catalizadores (a) NiMo₅W/γ-Al₂O₃, (b) NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO.

En la tabla 8 se observa que el catalizador NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO presenta una mayor conversión de indol (hidrogenación) con 81,4% frente a 66,4% de NiMo₅W/γ-Al₂O₃ y la tabla 9 muestra que la selectividad a productos de HDN de Indol a un valor de isoconversión del 36% es mayor para NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO. Es sabido, que en el indol los electrones extras del nitrógeno, que usualmente confieren basicidad, se encuentran involucrados en la nube electrónica del anillo y no disponibles para interactuar con ácidos; por tanto, las reacciones de hidrogenación son más rápidas que las de hidrogenólisis del enlace C-N y, el aumento de la acidez aumentará preferentemente la velocidad de reacciones de escisión del enlace C-N aumentando el porcentaje de HDN de la reacción [75,103-105], dejando claro las tendencias en la reacción donde las diferencias en actividad hacia HDN no son muy significativas en las primeras 2 horas de reacción a pesar de los poca densidad de sitios ácidos y menor dispersión que tiene el catalizador NiMo₅W/γ-Al₂O₃-ZnO con relación a NiMo₅W/γ-Al₂O₃; lo que permite decir que el mejor catalizador para la HDN de indol es NiMo₅W/γ-Al₂O₃.

Tabla 8. Porcentaje de conversión de los catalizadores para hidrogenación y HDN

Catalizador	%Conversión de Indol				%Conversión HDN			
	1h	2h	3h	4h	1h	2h	3h	4h
NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃	54,3	56,3	59,1	66,4	37,7	40,6	43,7	47,7
NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	52,7	61,8	70,7	81,4	37,2	38,6	38,8	39,2

Tabla 9. Selectividad de los catalizadores a 36% de conversión HDN

Catalizador	Selectividad a productos de HDN (%)			
	ECH	EB	OEA	HIN
NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃	18,7	18,1	14,1	3,5
NiMo ₅ W/ γ -Al ₂ O ₃ -ZnO	35,2	34,5	23,1	7,2

4. CONCLUSIONES

- El análisis elemental por FRX de los catalizadores encontró que los valores de relación Ni:Mo:W de 1:5:1 corresponde a la fase activa de fórmula NiMo₅W.
- Según la MEB-EDS, la inclusión de óxido de zinc en el soporte provocó disminución de la dispersión de la fase activa y tamaño de partículas, siendo para el catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ (0,7 y 4,1 μ m) frente a NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (0,5 y 3,5 μ m). Los catalizadores presentan morfología laminar, donde la proporción y tamaño aumenta con la presencia de óxido de zinc.
- La modificación del soporte con ZnO provocó disminución de las propiedades texturales sin destrucción de la estructura mesoporosa para los soportes y catalizadores. El área específica y diámetro disminuyeron de 207 m²/g y 7,3 nm en Al₂O₃ a 185 m²/g y 5,9 nm en Al₂O₃-ZnO.
- La espectroscopía infrarroja FT-IR de Al₂O₃, Al₂O₃-ZnO, NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ y NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO, no mostró señales relacionadas a óxidos de Zn ni de aluminato de zinc, lo indica que el zinc se encuentra dentro de la estructura del soporte. El catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ exhibió señales características del polioxomolibdotungstato de níquel, no observadas en NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO, posiblemente a la promoción por parte del óxido de zinc a la adsorción del polioxomolibdato sobre la superficie del soporte.
- Los análisis de Espectroscopia Raman, de los catalizadores modificados y sin modificar con ZnO mostraron dos modos Raman activos característicos del MoS₂. El modo A_{1g} y el modo E¹_{2g}, lo cual demuestra la presencia y estructura molecular de los sulfuros de molibdeno superficiales.
- La determinación de acidez demostró que los soportes presentan sitios ácidos muy débiles, mientras que los catalizadores sitios ácidos débil, donde la cantidad de sitios ácidos (mmol/g) aumenta de la siguiente manera: γ -Al₂O₃-ZnO < γ -Al₂O₃ < NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO < NiMo₅W/ γ -Al₂O₃.

- La reacción de hidrogenación de Indol siguió el mecanismo de reacción reportado en la literatura. El catalizador NiMo₅W/ γ -Al₂O₃ (47,7%) presentó una mayor conversión HDN para el Indol que NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO (39,2%). Sin embargo, la incorporación de zinc permitió obtener una mayor selectividad y una mayor conversión de Indol con un 81,4% para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃-ZnO frente a 66,4% para NiMo₅W/ γ -Al₂O₃.

5. RECOMENDACIONES

1. Realizar un estudio por HRTEM de los catalizadores para verificar tamaño de partícula y el apilamiento de los sulfuros sobre los soportes.
2. Estudios de temperatura programada de desorción de piridina (TPD) para determinar que sitios son ácidos lewis o brönsted en los soportes.
3. Obtener información acerca de la composición atómica de la muestra, tipo de compuesto, ambiente químico y estado de oxidación de los metales que constituyen la superficie del catalizador utilizando la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
4. Análisis termogravimétrico (TGA) para conocer la interacción fase activa soporte en presencia de ZnO.

REFERENCIAS

- [1] Prins R., *Advan. Catal.* 2000, 46.
- [2] Melo-Banda J., Dominguez J., Sandoval G., *Stud. Surf. Scien. Catal.*, 2000, 130, 2843-2848
- [3] Ogunlaja A., Khene S., Antunes E., Nyokong T., Torto N., Tshentu Z. *Appl. Catal. A: General.* 2013, 462– 463, 157– 167.
- [4] Bauserman JW., Mushrush GW., Hardy DR., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 2867-2875
- [5] Girgis J., Gates B., *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2021-2056.
- [6] Song C. *Catal. Today.* 2003, 86, 211-263.
- [7] Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Qian EW, Kabe T. *Appl. Catal. A.* 2005, 279, 279-287
- [8] Ogunlaja A., Alade A. *Egyp. J. of Pet.* 2017.
- [9] Ahmed HS, Shaban SA, Menoufy MF, Kady FY. *Egyp. J. Pet.* 2013, 22, 367-372
- [10] Resolución 2257 de 2017. Ministro de ambiente y desarrollo sostenible de Colombia.
- [11] Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Perot G., Lemaire M., *Catal. Today.* 2003, 84, 129.
- [12] Babich I.V., Moulijn J.A., *Fuel Energy Abs.* 2003, 82, 607.
- [13] Song C., *Catal. Today.* 2003, 86, 211–263.
- [14] Song C., Ma X., *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, 41, 207.
- [15] G. Li, Y. Liu, Z. Tang, C. Liu. *Appl. Catal.* 2012, 437-438, 79-89.
- [16] Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006, 68, 38–48.
- [17] Wang Y., Changlong Y., Xuepin Z., Chenguang L. *Catal. Commun.* 2017, 88, 13–17.

- [18] Benítez P. Estructura de los catalizadores de NiW/Al₂O₃ F y su actividad en reacciones de HDS, HDN e Hidrocraqueo. Tesis doctoral. Departamento de ciencias, Universidad Complutense de Madrid. España. 2002, p. 5-7, 11-16.
- [19] Gómez Suárez M. Segunda etapa de hidrotratamiento catalítico de gasóleos del petróleo maya empleando catalizadores CoMo y NiMo soportados. Tesis profesional. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos. Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla, México. 2005, Cap. 2,4.
- [20] Silva-Rodrigo R., López-Goerne T., Bertin-Mardel V., Gómez-Romero R., Salas-Castillo P. Revista Mexicana de Ingeniería Química. 2005, 4, 141-145.
- [21] Introducción A La Refinación Del Petróleo Y Producción De Gasolina Y Diésel Con Contenido Ultra Bajo De Azufre. The international council on clean transportation Icct. 2011.
- [22] De la Cruz Amador E. Análisis de las propiedades de calidad de un crudo. Tesis profesional. Facultad de Química. Universidad Autónoma del Estado de México. 2016. 1-72
- [23] Ortuño Vian A. Introducción A La Química Industrial. Editorial Reverté S.A, Barcelona-España. 1995. Cap 12,13.
- [24] Wauquier J.P. El refino del petróleo: petróleo crudo, Productos Petrolíferos. Edición Technip. 1994. Cap 1,10.
- [25] Selley R., Sonnenberg St. Nonconventional Petroleum, Elements of Petroleum Geology, Third Edition, 2015. cap. 9, 427–482.
- [26] Isaacs E. Canadian oil Sand: Development and Future Outlook. Alberta Energy Research Institute. Calgary, Alberta, Canada. 2005. 1-3.
- [27] Davis G. Energy Security and Sustainability, UNECE Sust. Energy Committee, Geneva, 2002.
- [28] Meyer R. Handbook of petroleum Refining Processes. 3° Edicion. McGarw Hill. Estados Unidos. 2004.
- [29] Ledesma B., Anunziata O., Beltramone R. Appl. Catal. B, Environ. 2016, 192, 220–233.
- [30] Plantenga F., Leliveld R., Appl Catal A. 2003, 248, 1-7.

- [31] Polo A. Influencia del Ce en la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno sobre heteropolioxomolibdatos de níquel tipo Anderson. Tesis profesional. Departamento de química. Universidad del Atlántico, Colombia. 2015. 1-56.
- [32] Hunter M., Gentry A., Lee A., Groeneveld S., Oliver L., Pappal., D. NPRA 2000.
- [33] Jongpatiwut S., Lii Z., Resasco D., Alvarez W., Sughrue G., Dodwell G. Appl. Catal A. 2004, 262, 241-253.
- [34] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. Catal. Today. 2010, 153,1–68.
- [35] Maldonado J. Hidrogenólisis e hidrotratamiento de residuos de vacío de petróleo tipo Maya. Tesis profesional. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos. Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla, México. 2004, Cap. 4.
- [36] Vasconcelos G., Pereira R., Santos C., Carvalho V., Tose L., Romão W., Vaz B. Int. J. Mass Spect. 2016, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.11.019>.
- [37] Huerta M. Modelación de un reactor de hdt de crudo pesado y su aplicación en integración energética. Tesis doctoral. Programa de maestría y doctorado en ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007
- [38] Zhang. L., Ozkan. U.S., Studies in Surface Science and Catalysis,1996, 1223–1232.
- [39] Adamski. G., Dyrek. K., Kotarba. A., Sojka. Z., Sayag, C., Djéga-Mariadassou. G., Catalysis Today, 2004, 90(1-2), 115–119.
- [40] Kim. S. C., Massoth F. E., Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 1705-1712
- [41] Bunch. A., Zhang. L., Karaka., G., Ozkan. U. S., (2000). App. Catal. A: General, 2000, 190(1-2), 51–60.
- [42] Cooper B.H., Knudsen K.G., Practical Adv. in Petroleum Processing, 2006, 297.
- [43] Nikulshin P., Mozhaev A., Lancelot C., Blanchard P., Payen Ed., Lamonier C. Comptes Rendus Chimie. 2016, 19, 1276-1285.
- [44] F.L. Plantenga t, R. Cerfontain', S. Eijsbouts', F. van Houtert' G.H. Anderson z, S. Miseo 3, S. Soled 2, K. Riley 2 K. Fujita 4, Y. Inoue

- [45] Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Montanari E., Moscotti D., Pollesel P. J. *Catal.* 2013, 308, 189-200.
- [46] Schachtl E. Mechanistic studies of reactions of polyaromatic compounds on metal sulfide catalysts. Technische Universität München, 2015.
- [47] Berhault G., Perez De la Rosa M., Mehta A., Yácaman M., Chianelli R. *Appl. Catal. A.* 2008, 345, 80–88.
- [48] Rangarajan S., Mavrikakis M. *ACC Catal.* 2016, 501-509.
- [49] Nguyen M., Tayakout-Fayolle M., Chainet F., Pirngruber G., Geanteta C. *Appl. Catal. A.* 2017, 530, 132–144.
- [50] Borque M., López A., Olguin E., Vrinat M., Cedeño L., Ramirez J. *Appl. Catal. A.* 1999, 180,53-61.
- [51] Mancera T., Ramírez J., Gutiérrez A., Cuevas R. *Rev. Mex. de Ing. Quím.* 2006, 5, 219-226.
- [52] Liu F., Xu S., Chi Y., Xue D. *Catal. Communications.* 2011, 12, 521-524.
- [53] Ramos N. Hidrotratamiento de un destilado intermedio de aceites crudo Maya (200-300°C) utilizando catalizadores de NiMo/Al₂O₃SiO₂ con diferente concentración de SiO₂. Tesis Ingeniero Químico, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, Instituto Politécnico Nacional. 2014.
- [54] Villarreal A., Gutiérrez A., Ramírez J. *Superficies y Vacío.* 2016, 29, 14-18.
- [55] Cedeño L., Romero R., Ramírez J. *Rev. Mex. de Ing. Quím.* 2013, 2, 75-81.
- [56] Jones. M., Hutchings. G. J., Willock. D. J., Scott. J., & Taylor. S. H. *Journal of Catalysis*, 364, 102–111.
- [57] Schmidt. S. A., Peurla. M., Kumar. N., Eränen. K., Murzin. Y., Salmi. T., *Appl. Catal. A: General* 490 (2015) 117–127
- [58] Santos. R., Freire. D., De Aguiar. D., Lau. L., Pontes. A., *Molecular Catal.* 470 (2019) 112–119
- [59] Biscardi. J., Meitzner. G., Iglesia E., *J. Catal.* 179,1998, 192–202.
- [60] Liu. H., Liu. C., Yin. C., Chai. Y., Li. Y., Liu D., Li X., Wang Y., *Appl. Catal. B: Environmental* 174 (2015) 264–276.

- [61] Chen. Y., Wang. L., Liu X., Liu. T., Huang B., Li. P., Jiang. Z., Li. C., Appl. Catal. A: Gen. (2015).
- [62] Chen. Y., Wang. L., Zhang. Y., Liu T., Liu. X., Jiang. Z., Li. C., App. Catal. A: General 474 (2014) 69–77.
- [63] Liu. Y., Pan. Y., Wang. H., Liu. Y., Liu. C., Chinese Journal of Catalysis 39 (2018) 1543–1551.
- [64] Sing. K.S.W., Everett. D.H., Haul. R.A.W., Moscou L., Pierotti. R.A., Rouquerol. J., Siemieniewska. T., Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.
- [65] Nieto J., Montes de Oca J., Calzada A., Klimova T., Catal today, (2019).
- [66] Gregg. S. J., Sing K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, London 1982.
- [67] Cid. R., Pecchi. G., Appl. Catal. (1985) 14, 15-21.
- [68] Ayala M., Puello E., Quintana P., González G., Díaz C. RSC Adv 2015, 5, 102652-102662.
- [69] Huirache-Acuña R., Rivera-Muñoz E.M., Pawelec B., Ostrooumov M., Maya-Yescas R., Ricoa J.L., Catal. Today 220-222 (2014), 301-309.
- [70] Duan A., Li T., Zhao Z., Liu B., Zhou X., Jiang G., Liu J., Wei Y., Pan S., Appl. Catal. B: Env.165, (2015), 763-773.
- [71] Peng S., Xueyi G., Shujun J. Adv. Powder Tech. 20, (2009), 542-547.
- [72] Yi Y., Zhang B., Jin. X., Wang L, Williams C., Xiong G., Su. D., Liang. C., J. Mol. Catal A: Chem. 351 (2011) 120-127.
- [73] Amaya S., Núñez G., Reyes J., Fuentes S., Echavarría A., Fuel 139 (2015) 575-583.
- [74] Nava H., Espino J., Berhault G., Alonso-Nuñez G., Appl. Catal. A: General 302 (2006) 177-184
- [75] Brenda C., Ledesma O., Anunziata A., Appl. Catal. A: Environmental, 2016.

- [76] Chen., Tang., Sun., Sun., Li., Qi., Li., Li., Catal. Today. 2017
- [77] Vela-Monroy C., Saavedra-Alemán M., Carriazo-Baños J., "Catalizadores homogéneos y heterogéneos de Fe^{3+} , Co^{2+} y Cu^{2+} para la degradación de metilparatión en medio acuoso diluido", Tecno Lógicas, vol. 19. 2016 (37) 13-28.
- [78] Gomez-Orozco S.Y., Huirache-Acuña R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Rivera-Muñoz E.M., Lara-Romero J., Alonso-Nuñez G., Catal. Today, (2018), 305, 152-161.
- [79] Puello-Polo E., Marquez E., L. Brito J. One-pot synthesis of Nb-modified Al_2O_3 support for NiMo hydrodesulfurization catalysts. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018.
- [80] Vega-Garita V., Matamoros-Quesada M., VegaBaudrit J., "Síntesis de CeO_2 : propiedades del sol-gel y caracterización de las nanopartículas obtenidas". Tecnología en Marcha., 27, 62-69, 2014.
- [81] Chena Y., Wang L., Zhanga Y., Liua T., Liua X., Jianga Z., Li C., Appl. Catal. A, 2014, vol (474), 69-77.
- [82] Puello P., Díaz Y., L.Brito J., Catal. Communications. 2017. 5052.
- [83] Puello-Polo E., Ayala-G M., Brito J., Catal. Communications. 2014. 3886.
- [84] Pérez J., Arriolam B., Espinosa J., Mendoza M., Hernández S., Fuentes E., Rubio V., Rodríguez. Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias., 1, 24-37, 2010.
- [85] Thomazeau C., Geantet C., Lacroix M., Harle V., Benazeth S., Marhic C., Danot M., J. of Solid-State Chem. (2001), 160, 147-155.
- [86] Rangel M., Rodriguez J., Solano C., Meza E., XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis: Uso de catalizadores de Ni/Al y Ni/Zn-Al en la reacción WGS. (2016).

- [87] Kaufherr N., Mendelovici L., Steinberg M., *Journal of the Less Common Metals.*, 107, 281– 289, 1985.
- [88] Nikulsin A., Mozhaev V., Pimerzin A., Konovalov V., *Fuel*, 2012, 100, 24-33
- [89] Nikulsin A., Eremina V., Tomina N., Pimerzin A., *Pet. Chem*, 2006, 46(5), 343-348.
- [90] Yang H., Liu H., Ouyang J., *Appl. Clay Sci.*, 47, 438–443, 2010.
- [91] Lei Z., Ying L., Han G., Huihui Z., Ning Z., Tasawar H., Yubing S., *env pollution*, 2019. doi: 10.1016/j.envpol.2019.01.126
- [92] Wu C., Chang X., Chu T., Chen H., Wu C., Lin S., *Nano lett*, 2016, 16, 7093-7097.
- [93] Wu, C.R., Chu, T.W., Chen, K.C., Lin, S.Y. *J. Vis. Exp.* (129), e56494.
- [94] Catita L., Quoineaud A., Espinat D., Pichon C., Delpoux O., *Appl: Catal A, General*: disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.039>
- [95] Cervantes. M., Arroyo. M, Pérez. A., Balbuena P., Espino. J., *Fuel* 113 (2013) 733–743.
- [96] Mueller A., Weinstock N., Scwlze H., *Spectrochim Actas*, 1971, 28. 1075-1082.
- [97] Tan A.L., Ng S.S., Abu Hassan H., *Ceramics International*, disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.065>.
- [98] Huirache-Acuña R., Albiter M.A., Espino J., Ornelas C., Alonso-Nuñez G., Paraguay-Delgado F., Rico J.L., Martínez-Sánchez R., *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 124-130.
- [99] Chen Y., Wang L., Liu X., Huang B., Li P., Jiang Z., Li C., et al., *Catal. A: Gen.* 2015.
- [100] Julio J., Puello E., Brito J., *ITECKNE*, Vol 13. Número 1, 2016.

- [101] García R., Robles S., “Determinación de la acidez superficial en materiales sólidos mediante titulación potenciométrica con n-butilamina”, Revista enlace químico, Universidad de Guanajuato, 2008.
- [102] Nguyen M., Pirngruber G., Albrieux F., Chainet F., Tayakout-Fayolle M., Geantet C., *Energy Fuels* 2019, 33, 1467–1472.
- [103] A. Bunch, L. Zhang, G. Karakas, U. S. Ozkan, *Appl. Catal. A* 190, (2000), 51-60.
- [104] G. Adamski G., Dyrek K., Kotarba A., Sojka Z., Sayag C., Djéga-Mariadassou G., *Catal. Today* 90 (2004) 115–119.
- [105] Laredo G., De los Reyes J., Efecto de los Compuestos Nitrogenados característicos del Diesel en la Velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Tesis Doctoral. División Ciencias básicas e ingeniería. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. 2001