



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**

Puerto Colombia, 25 de noviembre de 2021

Señores

DEPARTAMENTO DE BIBLIOTECAS

Universidad del Atlántico

Cuidad

Asunto: Autorización Trabajo de Grado

Cordial saludo,

Yo, **TANIA ELIZABETH ÁLVAREZ OLIVERA.**, identificado(a) con **C.C. No. 1140852253** de Barranquilla, autor(a) del trabajo de grado titulado **EFFECTO DE LA ADICIÓN DE GALIO Y VANADIO EN LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NAFTALENO UTILIZANDO $V_2O_5/Al_2O_3/Ga_2O_3$** presentado y aprobado en el año **2021** como requisito para optar al título Profesional de **QUIMICO.**; 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,

TANIA ELIZABETH ALVAREZ OLIVERA

C.C. No. 1140852253 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, **25 de noviembre de 2021**

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:	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE GALIO Y VANADIO EN LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NAFTALENO UTILIZANDO NiMo/V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃
Programa académico:	QUIMICA

Firma de Autor 1:							
Nombres y Apellidos:	TANIA ELIZABETH ALVAREZ OLIVERA						
Documento de Identificación:	CC	X	CE	PA	Número:	1140852253	
Nacionalidad:	COLOMBIANA			Lugar de residencia:	BARRANQUILLA		
Dirección de residencia:	CARRERA 19 #14^a-36- SEGUNDO PISO, BARRIO LA PLAYA						
Teléfono:	3017280954			Celular:	3017280954		



FORMULARIO DESCRIPTIVO DEL TRABAJO DE GRADO

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO DE GRADO	EFECTO DE LA ADICIÓN DE GALIO Y VANADIO EN LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NAFTALENO UTILIZANDO NiMo/V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃
AUTOR(A) (ES)	TANIA ELIZABETH ÁLVAREZ OLIVERA.
DIRECTOR (A)	ESNEYDER PUELLO POLO
CO-DIRECTOR (A)	NO
JURADOS	ANA KATHERINE DIAZ DURAN EDGAR MARQUEZ BRAZÓN
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE PROGRAMA	QUIMICO
PREGRADO / POSTGRADO	QUIMICA
FACULTAD	PREGRADO
SEDE INSTITUCIONAL	CIENCIAS BÁSICAS
AÑO DE PRESENTACIÓN DEL TRABAJO DE GRADO	SEDE NORTE.
NÚMERO DE PÁGINAS	2021
TIPO DE ILUSTRACIONES	48
MATERIAL ANEXO (VÍDEO, AUDIO, MULTIMEDIA O PRODUCCIÓN ELECTRÓNICA)	DESCRIBIR TIPO DE ILUSTRACIONES: FIGURAS Y TABLAS
PREMIO O RECONOCIMIENTO	NO APLICA



**EFECTO DE LA ADICIÓN DE GALIO Y VANADIO EN LA HIDROGENACIÓN
CATALÍTICA DE NAFTALENO UTILIZANDO $\text{NiMo}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$**

**TANIA ELIZABETH ALVAREZ OLIVERA
TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO**

**PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
PUERTO COLOMBIA**

2021



**EFEECTO DE LA ADICIÓN DE GALIO Y VANADIO EN LA HIDROGENACIÓN
CATALÍTICA DE NAFTALENO UTILIZANDO NiMo/V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃**

TANIA ELIZABETH ÁLVAREZ OLIVERA

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO

DIRECTOR

ESNEYDER PUELLO POLO

QCO., Ph. D(esneyderpuello@mail.uniatlantico.edu.co)

**PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
PUERTO COLOMBIA**

2021

NOTA DE ACEPTACION

DIRECTOR(A)

JURADO(A)S

DEDICATORIA

A mi padre, porque aún en la distancia supo apoyarme y siempre creer en mí.

A mi hijo, Samuel, por ser mi soporte desde hace 5 años, todo ha sido por ti mi pequeño amor, ¡TE AMO!

AGRADECIMIENTOS

A Dios, siempre, porque me ha dado TODO para seguir este largo camino.

A la universidad del atlántico por formarme todo este tiempo y permitirme conocer excelentes profesores, amigos y compañeros.

A el grupo de investigación en Oxi/Hidrotratamiento catalítico y nuevos materiales, por permitirme trabajar con ellos.

A mi director, Esneyder Puello, por toda su paciencia conmigo, por sus excelentes correcciones, ¡gracias profesor!

A mis amigos, Vanessa, Álvaro, Thalia, Migue, Kathy, Paula y stephany, por todos sus ánimos, fuerzas para seguir y las jornadas de estudio, mil gracias.

A mis compañeros que tomaron su tiempo para instruirme, Ana, José, Jonathan, ¡les agradezco demasiado!

A mi gran amigo y compadre, Carlos Maury, por todos sus apoyos en el proceso.

Y finalmente, a Víctor Vacca Escobar, porque ha sido un enorme apoyo en este proceso, gracias por sus indicaciones, consejos y apoyo incondicional, ¡mil gracias señor Víctor!

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE GALIO Y VANADIO EN LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NAFTALENO UTILIZANDO CATALIZADORES DE NiMo/V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃

RESUMEN

Se sintetizaron precursores catalíticos de NiMo₆ a partir de polioxometalatos tipo Anderson soportados sobre Al₂O₃ y modificados con galio y vanadio, variando el método de síntesis y aplicados en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Los catalizadores y soportes fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X (FRX), propiedades texturales (S_{BET} , D_p y V_p), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con análisis elemental (MEB/EDS). Los resultados obtenidos por el método BET mostraron isothermas que se ajustaban al tipo IV y con ciclos de histéresis del tipo H₂, característicos de materiales mesoporosos. En el análisis FRX se determinaron los elementos metálicos y la relación Mo/Ni de los catalizadores, para NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M1) fue de 6.19 y para NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M2) fue de 6.3. El análisis DRX mostró la presencia de los polioxometalatos tipo Anderson los cuales presentaron estructuras amorfas. El análisis EDS confirmó que los elementos Ni, Mo, Ga, V y S están bien distribuidos en el soporte de NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M1). La espectroscopía Raman mostró los modos activos principales E_{2g}^1 y A_{1g} y se confirmó la presencia del sulfuro de molibdeno. La densidad de sitios ácidos de los catalizadores mostró mayor densidad de sitios para NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M2) = 16.55 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$ en comparación con NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M1) = 12.21 $\mu\text{eq}/\text{m}^2$. Los resultados La evaluación catalítica mostró que el principal producto fue la tetralina para NiMo/Al₂O₃, NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M1) y NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M2), sin embargo, NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M2) presentó un mayor porcentaje de conversión (42.40%) con respecto a los otros catalizadores sintetizados, pero mostrando menor porcentaje de selectividad (55%) en comparación con los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M1) 97% y 98% respectivamente.

PALABRAS CLAVE: polioxometalatos Anderson, Hidrogenación, Naftaleno, Galio, Vanadio.

ABSTRACT

NiMo₆ catalytic precursors were synthesized from Anderson-type polyoxometalates supported on Al₂O₃ and modified with gallium and vanadium, varying the synthesis method and applied in the naphthalene hydrogenation reaction. The catalysts and supports were characterized by X-ray fluorescence (XRF), textural properties (SBET, Dp and Vp), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with elemental analysis (SEM/EDS). The results obtained by the BET method showed isotherms conforming to type IV and with hysteresis cycles of type H₂, characteristic of mesoporous materials. In the XRF analysis the metallic elements and the Mo / Ni ratio of the catalysts were determined, for NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) it was 6.19 and for NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M2) it was 6.3. The XRD analysis showed the presence of Anderson-type polyoxometalates, which presented amorphous structures. EDS analysis confirmed that Ni, Mo, Ga, V and S elements are well distributed on the NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M1) support. Raman spectroscopy showed the main active modes E_{2g}¹ and A_{1g} and the presence of molybdenum sulfide was confirmed. The acid site density of the catalysts showed higher site density for NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M2) = 16.55 μeq/m² compared to NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M1) = 12.21 μeq/m². The results The catalytic evaluation showed that the main product was tetralin for NiMo / Al₂O₃, NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M1) and NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2), however, NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2) presented a higher percentage of conversion (42.40%) with respect to the other synthesized catalysts, but showing a lower percentage of selectivity (55%) in comparison with the NiMo/Al₂O₃, NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ catalysts (1% M1) 97% and 98% respectively.

KEY WORDS: Anderson polyoxometalates, Hydrogenation, Naphthalene, Gallium, Vanadium.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación del petróleo según grados API.....	10
Tabla 2. Composición experimental para NiMo/Al ₂ O ₃ , VNiMo/Al ₂ O ₃ , NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1% M1) y NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1% M2)	27
Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores y soportes.	28
Tabla 4. Relación tetraédrica/octaédrica del análisis RMN ²⁷ Al.....	32
Tabla 5. Titulación potenciométrica de n-butilamina de los catalizadores.	34
Tabla 6. % Conversión de HYD de Naftaleno y selectividad a productos al 20% de conversión de catalizadores.....	36

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. a) Proceso de destilación figura 1.b) proceso de destilación al vacío	12
Figura 2. Mecanismo propuesto para la reacción de hidrogenación de naftaleno	14
Figura 3. Capa unitaria de la estructura del MoS ₂	15
Figura 4. Modelo “Rim Edge” planteado por Daage y Chianelli	16
Figura 5. Imagen de un cristal de Ni-Mo-S	17
Figura 6. Estructura de la fase tipo Anderson, ([XM ₆ O ₂₄ Hx] ⁿ⁻)	18
Figura 8. Espectro Raman de los catalizadores: (--) NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1) (---) NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2)	30
Figura 9. Análisis RMN ²⁷ Al de los soportes y catalizadores: (----) Al ₂ O ₃ (----) Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1) (----) Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2) (----) VNiMo/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1) (----) VNiMo/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2)	31
Figura 10. Titulación potenciométrica de n-butilamina para (●) VNiMo/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (M1)	33
Figura 11. Titulación potenciométrica de n-butilamina para (*) VNiMo/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (M2)	33
Figura 12. Conversión de naftaleno como una función del tiempo de reacción (Δ) NiMo/Al ₂ O ₃ , (●) NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1) y (*) NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2).	35
Figura 13. Rendimiento de productos como una función de la conversión de naftaleno. NiMo/Al ₂ O ₃ , (◇) tetralina, (o) cis-decalina y (□) trans-decalina	37
Figura 14. Rendimiento de productos como una función de la conversión de naftaleno. VNiMo/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1), (◇) tetralina, (o) cis-decalina y (□) trans-decalina	37
Figura 15. Rendimiento de productos como una función de la conversión de naftaleno. VNiMo/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2), (◇) tetralina, (o) cis-decalina y (□) trans-decalina	38

LISTA DE ACRÓNIMOS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
API	Instituto americano de petróleo
HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDN	Hidrodeshidrogenación
HDO	Hidrodeshidroxigenación
HYD	Hidrogenación
HDM	Hidrodeshidrometalización
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno
FRX	Fluorescencia de rayos X.
DRX	Difracción de rayos X
MEB/EDS elemental	Microscopía electrónica de barrido con análisis elemental

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	8
2. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE.....	10
2.1. PETRÓLEO	10
2.1.2. Refinación del petróleo.....	12
2.1.3. Hidrotratamiento (HDT)	13
2.1.4. Hidrogenación de hidrocarburos.....	13
2.1.5. Hidrogenación de Naftaleno	13
2.2. CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO	14
2.2.1. Modelo Rim-Edge.....	16
2.2.2. Modelo Brim	16
2.2.3. Polioxometalatos (POM).....	17
2.2.4. Heteropolioxometalatos tipo Anderson.....	17
2.2.5. Catalizadores más Utilizados en HDT	18
2.3. MODIFICACIÓN DE LA ALÚMINA PARA HDT	19
3. METODOLOGÍA.....	22
3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES Y SOPORTES.....	22
3.1.1. Preparación de γ -alúmina (Al_2O_3) mesoporosa modificada con galio: Método 1: síntesis One Pot de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{M1}$).	22
3.1.2. Método 2: síntesis por impregnación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{M2}$). 22	
3.1.3. Síntesis de sal de amonio tipo Anderson de NiMo: $((\text{NH}_4)_4 [\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O})$.22	
3.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES CATALÍTICOS: NiMoV/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{M1}$ y NiMoV/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{M2}$	23
3.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	23
3.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).....	23
3.3.2. Propiedades texturales	23
3.3.3. Difracción de rayos X (DRX).....	24

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido con análisis semicuantitativo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (MEB/EDS).....	24
3.3.5. Espectroscopia Raman	25
3.3.6. RMN ²⁷ Al	25
3.3.7. Titulación potenciométrica de n-butilamina.....	25
3.4. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO.....	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1. Espectroscopia Raman de los catalizadores NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1) y NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2).....	29
4.2. Análisis RMN ²⁷ Al de los catalizadores NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1) y NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2).	30
4.3. Titulación potenciométrica de n-butilamina de los catalizadores NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1) y NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2).	32
4.4. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO.....	34
5. CONCLUSIONES.....	39
6. RECOMENDACIONES	41
7. REFERENCIAS.....	42

1. INTRODUCCIÓN

Según reportes establecidos se conoce que durante los últimos 80 años el planeta se ha abastecido del petróleo como fuente principal de energía [1], siendo a nivel industrial de gran ayuda pues es utilizado para generar combustible, sin embargo, una gran problemática que esto abarca es la emanación de gases tóxicos que se generan en el proceso de su combustión [2,3] y ciertas fracciones como los policíclicos aromáticos responsables de la disminución del índice de cetano y la densidad del combustible diésel.

Una manera eficaz y rentable de tratar las fracciones del crudo es someterlo a procesos de hidrogenación en las refinerías, estos procesos constituyen una variedad de reacciones que van desde la eliminación de heteroátomos hasta la apertura de anillos nafténicos [4]. Además, para que algunas reacciones sucedan en HDT es necesaria la hidrogenación de anillos aromáticos hasta el punto que se pueda disminuir el impedimento estérico de moléculas alquil-aromáticas en reacciones de eliminación de heteroátomos [5,6]. De aquí que, mejorar la capacidad hidrogenante del catalizador puede ser una excelente alternativa que conlleve a una mejor eliminación de contaminantes presente en las fracciones de crudo.

El HDT por ser de gran interés en las refinerías es sometido habitualmente a nuevas regulaciones ambientales, en la normatividad ambiental colombiana (Resolución 9 0963 de 2014) en la actualidad no contempla un rango o valor máximo permisible para poliaromáticos. El único antecedente en esta materia se encuentra contenido en la Resolución 40619 de 30 de junio de 2017 la cual modificó el artículo 4 de la Resolución 898 de 1995 de manera transitoria, como medida de aseguramiento de suministro de combustible, estableciendo un parámetro de contenido de poliaromáticos en promedio mensual máximo de 8%p/p, con picos máximos de 11%p/p [7-8]. Hasta ahora, las especificaciones de los combustibles definidas por las normas ambientales se han alcanzado

utilizando catalizadores convencionales con ciertas modificaciones al proceso de refinado, lo que aumenta los costos de producción [9].

Una forma de mejorar los catalizadores convencionales es con la incorporación de galio y vanadio, podría promover el incremento en el número de sitios ácidos. Por tal motivo, en esta investigación se realizó la modificación del soporte de un catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ con galio y vanadio para evaluar el efecto de estos metales en la reacción modelo de hidrogenación de naftaleno.

2. MARCO DE REFERENCIA Y ESTADO DEL ARTE

2.1. PETRÓLEO

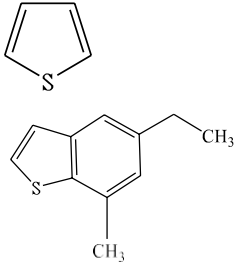
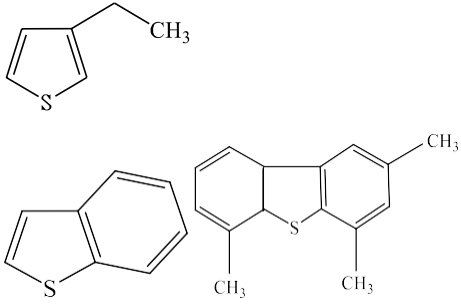
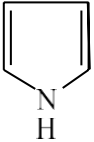
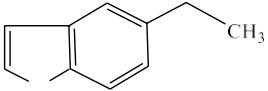
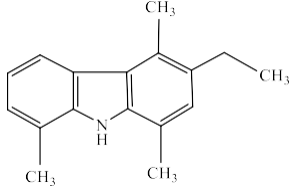
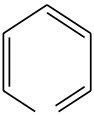
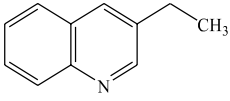
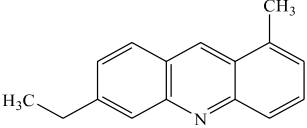
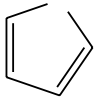
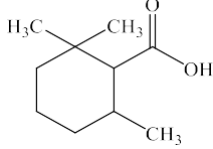
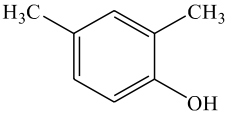
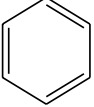
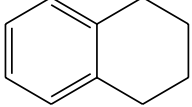
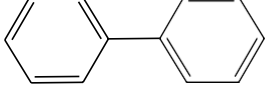
El petróleo se define como un líquido inflamable, oleoso de origen natural donde sus principales componentes son una mezcla de hidrocarburos y compuestos orgánicos que contienen algunos heteroátomos como oxígeno, azufre y nitrógeno [10], también se reportan algunos metales traza como Vanadio, Níquel, Hierro, Aluminio y Cobre, su concentración dependerá del tipo de petróleo crudo y la región en donde se formó [11]. De acuerdo con la industria petrolera mundial, el petróleo se puede clasificar según su densidad o gravedad [12], siguiendo la American Petroleum Institute, (API, por sus siglas en inglés) clasifica al petróleo de acuerdo a la tabla 1.

Tabla 1. clasificación del petróleo según grados API

Tipo de petróleo	Grados API
Liviano o ligero	Mayor a 31,1° API
Mediano o medio	Entre 22,3° y 31,1° API
Pesado	Entre 10° y 22,3 ° API
Extrapesado	Menos a 10° API

En el siguiente cuadro se muestran algunos de los compuestos más comunes encontrados en las fracciones del petróleo (ver cuadro 2) [13].

Cuadro 1. Heteroátomos y aromáticos encontrados en las fracciones del petróleo.

Clase de compuesto	Estructura		
Compuestos sulfurados			
Tiofenos benzotiofenos y dibenzotiofenos			
Compuestos nitrogenados			
Piroles, índoles, Carbazoles.			
Piridinas, quinolinas acridinas			
Furanos, ácidos carboxílicos y fenoles	Compuestos oxigenados		
			
Compuestos aromáticos			
Bencenos, tetralinas y bifeniles			

2.1.2. Refinación del petróleo

Una vez el petróleo crudo llega a las refinerías es almacenado en grandes tanques para ser tratado, la primera etapa de procesamiento del crudo consiste en separar los diferentes hidrocarburos dependiendo de sus puntos de ebullición, lo que se conoce como destilación fraccionada o atmosférica donde se aplican temperaturas altas y presión atmosférica (figura 1-a). En el interior de la columna hay numerosos compartimientos denominados “bandejas” o “platos” cada una tiene una temperatura diferente y cumple la función de fraccionar los componentes del petróleo. Los componentes más ligeros, como los gases, se concentran en la parte más alta de la columna, mientras que los más pesados, como los lubricantes o el betún, quedan en la parte inferior [14].

En una segunda columna está la unidad de destilación al vacío donde se da la destilación de las fracciones de hidrocarburos que no pueden ser destiladas en la etapa atmosférica debido a las elevadas temperaturas que conllevan a su descomposición, como lo ilustra la figura 1-b, aquí se obtienen productos más ligeros o el denominado gasóleo de vacío.

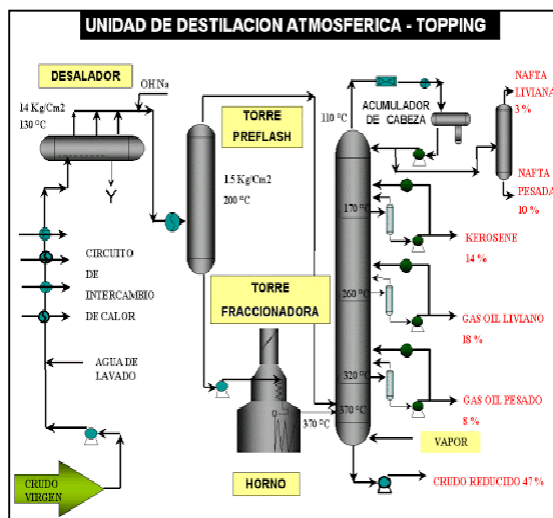


Figura 1. a) Proceso de destilación atmosférica del crudo, tomado de [16]

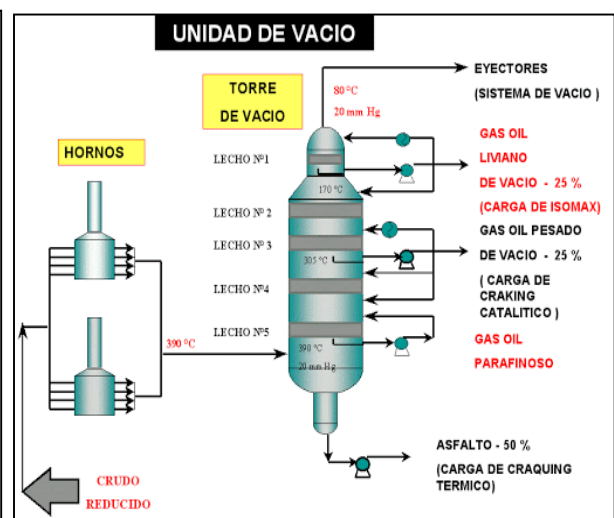


figura 1.b) proceso de destilación al vacío, tomado de [16]

2.1.3. Hidrotratamiento (HDT)

Proceso en el cual se lleva a cabo la adición de hidrógeno en la estructura molecular de un compuesto químico eliminando azufre y reduciendo la contaminación metálica de los destilados del petróleo [15], esto es posible en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operaciones adecuadas, cuyo fin es convertir las fracciones más pesadas en ligeras [16], su eficiencia se debe a que abarca casi todas las fracciones del petróleo desde naftas hasta residuos. Para llevar a cabo el proceso y que además sea eficiente y rentable es necesario tener en cuenta ciertas condiciones adecuadas, como la temperatura, presión, selección del reactor, tipo del catalizador y selectividad.

2.1.4. Hidrogenación de hidrocarburos.

La reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos es reversible y exotérmica donde la temperatura al ser aumentada afecta el alcance de la reacción al equilibrio, por tanto, la temperatura es un parámetro importante en la hidrogenación de aromáticos y es favorecida a bajas temperaturas [17]. A nivel de laboratorio, se emplean moléculas modelos las cuales son representativas de las cargas a tratar, así mismo, tiene la capacidad de convertir hidrocarburos de gran utilidad para la sociedad en productos más livianos, este método permite reacciones como desalquilación de aromáticos, la apertura de anillos nafténicos, el hidrocraqueo de cadenas de parafina, la eliminación de heteroátomos y la saturación de enlaces carbono-carbono [18]. En el caso de la hidrogenación de aromáticos es sabido que la presencia de poliaromáticos inhibe las reacciones de HDS, HDN, HDO, HDM y HDA además de la formación de coque en la unidad de hidrotratamiento.

2.1.5. Hidrogenación de Naftaleno.

El naftaleno es un hidrocarburo aromático policíclicos con propiedades similares al benceno, pero sus núcleos son más condensados y tienden a ser más reactivos,

[19].El naftaleno se considera una de las moléculas más representativas del proceso de hidrogenación de aromáticos [20], por ser un poliaromático más reactivo en comparación con compuestos de anillos monoaromáticos [21], es hidrogenado a cis y trans decahidronaftaleno a través de un intermediario parcialmente hidrogenado, el trahidronaftaleno (tetralina), como se ilustra en la figura 2, la cual, representa el mecanismo de reacción para la hidrogenación de naftaleno [22,23].

La hidrogenación catalítica concede una mejoría en cuanto al diésel, pues el índice de cetano es uno de los parámetros más importante que determinará su calidad, es decir, mientras mayor sea este mayor será su calidad, porque tal efecto va ligado a la cantidad de poliaromáticos presentes en diésel de tal manera que, a mayor cantidad de policíclicos aromáticos menor índice de cetano y por consiguiente afecta la eficiencia del diésel [24]. Para lograr un aumento del índice de cetano y la disminución de la densidad basta con la hidrogenación total de naftaleno a decalina logrando mejores características en el combustible.

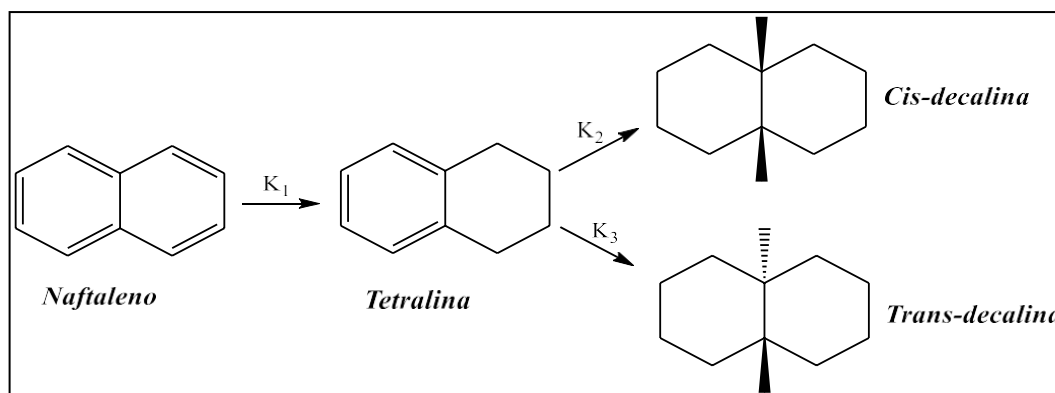


Figura 2. Mecanismo propuesto para la reacción de hidrogenación de naftaleno [25].

2.2. CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

En hidrotratamiento los catalizadores que se emplean son nanopartículas de sulfuros de molibdeno (MoS_2) o sulfuros de tungsteno (WS_2) promovidos por cobalto o níquel, distribuidas en un soporte de alta área específica, generalmente

alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sin embargo, también puede ser zeolitas, sílice-alumina, sílice o magnesia [26]. Estos cristalitas de MoS_2 consisten en aglomeración de capas unidas entre sí por fuerzas de van der Waals y con un tamaño promedio de 2-3 nm (ver figura 3), donde cada bloque consiste en tres capas compuestas por dos planos de geometría hexagonal de átomos de azufre (S) y un plano intermedio de átomos de Molibdeno (Mo). Cuando el MoS_2 está soportado sobre alúmina concede una mayor actividad para la eliminación de S, N y O en comparación con los sulfuros de níquel y cobalto, por lo tanto, el sulfuro de molibdeno se considera como el catalizador. Además, se conoce también que el Co y Ni agregado al MoS_2 aumenta la reactividad de los catalizadores y que solo es suficiente una pequeña cantidad de estos en relación con el molibdeno, por tanto, se consideran promotores [26].

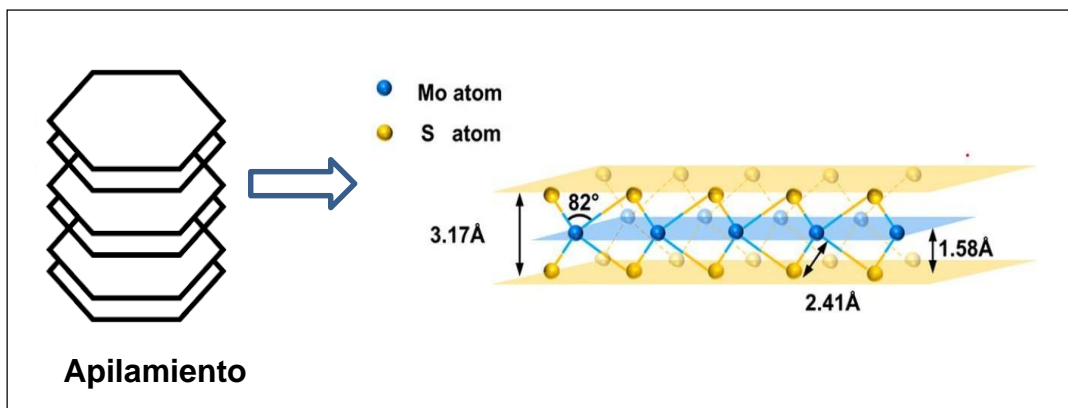


Figura 3. Capa unitaria de la estructura del MoS_2 [27].

Con el fin de saber dónde ocurre la catálisis en las reacciones de HDT según sea, Topsøe & Daage y Chianelli han propuesto dos modelos conocidos como sitios Brin y sitios Rim.

2.2.1. Modelo Rim-Edge.

En 1994 Daage y Chianelli proponen la existencia 2 sitios activos representado en la figura 4 [28], conocido como el modelo de “Rim edge” donde los discos del tope y el fondo son los llamados “Rim”, mientras que los discos “sándwiched” entre el tope y el fondo son asociados con los bordes “edge” [29,30]. Los “Rim” son activos a las reacciones de HYD y la ruptura del enlace C-S. Mientras que, los sitios "Edge" son activos solo en la escisión del C-S (DDS).

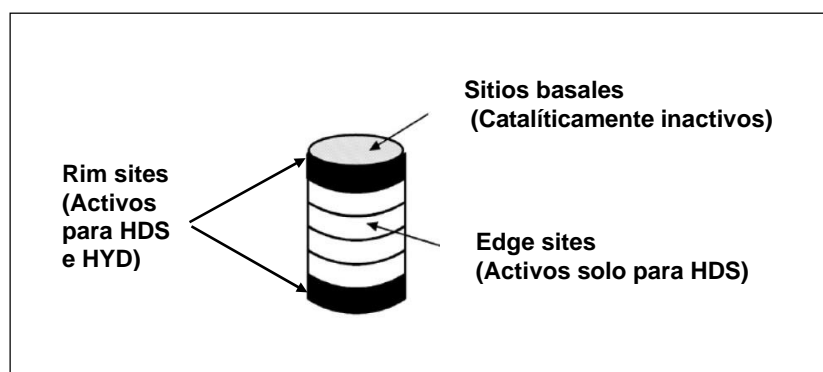


Figura 4. Modelo “Rim Edge” planteado por Daage y Chianelli.

2.2.2. Modelo Brim.

En el modelo de Topsoe, identificaron una zona de alta densidad electrónica en la arista de la parte superior del cristal de MoS₂, que llamaron “Brim sites” en el que existen sitios que presentan propiedades metálicas capaces de llevar a cabo la ruta de hidrogenación [31], estos sitios fueron observados por la microscopia de efecto túnel (STM) y combinado con los cálculos teóricos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT), en el cual se observa el sitio Brim como una zona más brillante adentro en el borde del cristal como lo ilustra la figura 5.

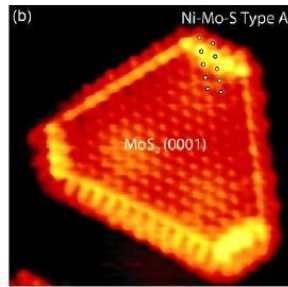


Figura 5. Imagen de un cristal de Ni-Mo-S, donde se muestra el sitio Brim como una zona iluminada. Imagen tomada de [32].

2.2.3. Polioxometalatos (POM)

Los polioxometalatos (POM) [33], también llamados polioxoaniones o clústeres metal-oxígeno, consisten en tres o más oxoaniones de metales de transición unidos a través de un átomo de oxígeno compartido para formar grandes redes tridimensionales condensadas [34]. Actualmente, estos sistemas se pueden clasificar en dos grupos, isopolioxometalatos y los heteropolioxometalatos; los isopolioxometalatos, son aquellos que contienen únicamente metales de transición enlazados con oxígeno, mientras que, los heteropolioxometalatos son aquellos en los que se introduce un metal diferente al metal de transición (P, Si, Al, Te, entre otros) [35]. Tanto los isopolioxometalatos como los heteropolioxometalatos se pueden representar como:

$[M_mO_y]^{n-}$ isopolioxometalatos y $[X_xM_mO_y]^{n-}$ heteropolioxometalatos, (M= Metal, X= heteroátomo).

2.2.4. Heteropolioxometalatos tipo Anderson.

Los polioxoaniones tipo Anderson de fórmula general $[XM_6O_{24}H_x]^{n-}$ se ilustra en la figura 6. Cada sistema MO_6 comparte una arista con dos octaedros MO_6 y un vértice con el octaedro XO_6 y poseen una estructura plana hexagonal con simetría D_{3d} [36]. Los heteropolioxometalatos se clasifican en dos grupos de acuerdo al

número de protones unidos al octaedro, para $x = 0$ es tipo A (XO_6) y para $x = 6$ es tipo B ($X(OH)_6$) [37].

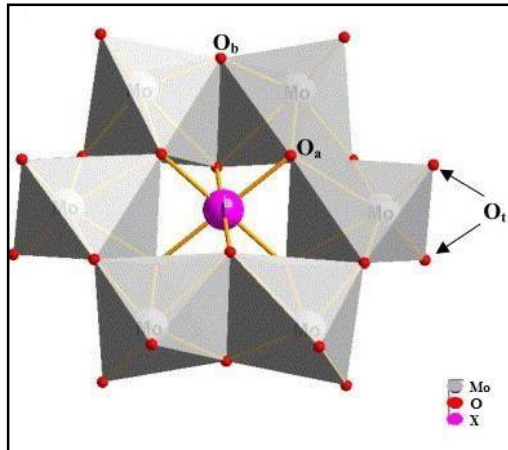


Figura 6. Estructura de la fase tipo Anderson, ($[XM_6O_{24}H_x]^{n-}$), heteroátomo central (X) y a su alrededor está compuesto por 6 octaedros (MO_6 , $M=Mo$ o W).

2.2.5. Catalizadores más Utilizados en HDT

Los catalizadores de cobalto-molibdeno (Co-Mo) son los más utilizados en el proceso de hidrodesulfuración de diésel, puesto que, es posible la eliminación de azufre de manera directa de la molécula que lo contiene sin necesidad de hidrogenar, por el contrario, los catalizadores Ni-Mo se eligen cuando se requiere de una actividad más alta para la saturación mediante hidrogenación de compuestos aromáticos policíclicos (naftaleno, antraceno), o para la remoción simultánea de nitrógeno y compuestos sulfurados [38].

Cuevas y col, informaron sobre la hidrogenación de naftaleno empleando catalizadores de níquel soportados sobre mordenita (Ni/H-MOR), usando tres maneras de impregnación, Impregnación de humedad incipiente (IWI), deposición-precipitación (DP) e intercambio iónico (IE), así, llegaron a la conclusión que todos los catalizadores presentaron una alta actividad de hidrogenación inicial, el uso de los DP e IE produce pequeñas partículas de Ni que conducen a la hidrogenación de naftaleno hasta la formación de trans y cis-decalinas; mientras que, (IWI), se

produce un catalizador con partículas grandes de metal que solo alcanza la hidrogenación parcial de naftaleno [39].

similar a la investigación anterior, Monteiro-Gezork y col, trabajaron con los catalizadores NiMo y Ni/Al₂O₃ en la hidrogenación de naftaleno, para Ni/Al₂O₃ se obtuvo una baja actividad en la hidrogenación de naftaleno y se concluyó que para este tipo de catalizadores debe usarse en un ambiente libre de azufre para aprovechar sus propiedades, mientras que, para NiMo/Al₂O₃ presentaron mayor actividad en la hidrogenación de naftaleno en la forma presulfurada [40].

Honglin Chen y col, sintetizaron catalizadores de Pt/ROH soportado sobre zeolitas y fueron evaluados en la hidrogenación de 1-hexeno, 1-ciclohexeno y naftaleno; concluyeron que, las partículas de Pt provocaron una alta conversión de 1-hexeno, 1-ciclohexeno y naftaleno, la conversión de naftaleno aumentó significativamente cuando se mezcló Pt/RHO con zeolita HY [41]. Vargas-Villagrán, desarrollaron catalizadores de níquel, pero soportados sobre SBA-15 y Al-SBA-15 donde usaron dos precursores diferentes (nitrato de níquel y un complejo Ni: EDTA) se pudo inferir que los catalizadores preparados con el complejo Ni: EDTA fueron más activos que los preparados con nitrato de níquel y mostraron una alta selectividad para la formación de cis y trans decalinas [42].

2.3. MODIFICACIÓN DE LA ALÚMINA PARA HDT

La alúmina (γ -Al₂O₃) es el soporte más utilizado y adecuado en los procesos de hidrotratamiento, su gran utilidad se debe a sus características de estabilidad, capacidad de dispersar la fase actividad y bajo costo [43], sin embargo, su acidez puede influir en las características del catalizador, ya que influye en su capacidad para formar enlaces con precursores de fases activas, crear interacciones metal-soporte y afectarse la dispersión del metal, causando la desactivación o el envenenamiento del catalizador [44].

La literatura tiene un gran número de publicaciones acerca de la alúmina como soporte, a continuación, se presentan algunos de estos y algunas modificaciones

de la misma. Se investigaron los catalizadores de hidrotratamiento bifuncionales NiWS/SiO₂-Al₂O₃ para la apertura del anillo de decalina, con el fin de aumentar el índice de cetano en el combustible diésel, utilizando fósforo y flúor para modificar la función ácida de soporte. La adición de flúor aumenta notablemente la acidez Bronsted de Sílice-alúmina amorfa (ASA), lo que conduce a una mayor actividad del catalizador, mientras que, el fósforo no tiene un efecto significativo sobre el rendimiento del catalizador [45]. Otra manera de aprovechar las propiedades del catalizador es utilizar un aditivo en el soporte; Haneda, planteó en su trabajo que el galio se encuentra bien disperso en la alúmina y que tiene una estructura local en la superficie de la alúmina[46]; del mismo modo, se logró mostrar que la selectividad a propileo aumenta con la adición de Galio, mientras que la desactivación del catalizador y la formación de coque disminuyen cuando aumenta el contenido de Galio. Posteriormente, Díaz de León, mostró que los óxidos mixtos de γ -Al₂O₃- α -Ga₂O₃ binarios tienen un gran potencial como soporte para los catalizadores de eliminación de hidrocarburos y azufre [47]. Picquart y col, reportaron el efecto de la adición de Galio en catalizadores de NiWS/ γ -Al₂O₃ sobre la HDS de 4,6-dimetil-dibenzotiofeno modificando la alúmina con una composición entre 0% y 3% p/p de Galio, concluyeron que el Galio provocó el aumentando los sitios activos de NiWS, resultando mayor actividad de HDS [48].

También se conoce que, dopar con cantidades pequeñas de vanadio al catalizador convencional se puede mejorar sus propiedades hidrogenantes; Rankell y Rollman, demostraron que adicionar pequeñas cantidades de vanadio al catalizador lo hacía más activo para HDT, aunque menos activo que el CoMoS [49], Asaoka, afirmó que el V₃S₄ depositado durante la hidrodeshidrogenación (HDM), funcionó como autocatalizador en esta reacción [50]. Asimismo, La Hidrogenación de tolueno en catalizadores de NiMo se incrementó con la presencia de Vanadio por su efecto sinérgico en la fase VMoS [51].

Investigadores se han centrado en desarrollar una nueva generación de catalizadores para HDT que presenten mayor actividad y estabilidad; de ahí que,

Lacroix, preparó V_2S_3 resultando más activo para la HDS de dibenzotiofeno que MoS_2 y WS_2 [52]. Paulino y col, han obtenido catalizadores de NiV, VNiMo que exhiben actividades de HDS y HDN de LCO 10 veces mayores al MoS_2 , aunque disminuye la hidrodesaromatización (HDA) [53,54,55].

Las revisiones expuestas hacen notoria las ventajas que representan los catalizadores en el proceso de HDT al ser modificados con estos dos metales, por tal motivo, en este trabajo se evaluó el efecto de la adición de galio y vanadio en catalizadores NiMo/ V_2O_5/Al_2O_3 - Ga_2O_3 sobre la hidrogenación de naftaleno.

3. METODOLOGÍA.

3.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES Y SOPORTES (*Catalysts* 2020, 10, 894).

3.1.1. Preparación de γ -alúmina (Al_2O_3) mesoporosa modificada con galio:

Método 1: síntesis One Pot de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{M1}$).

Para la obtención de 5 g de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1% p/p Ga_2O_3) se utilizó el método sol-gel de Haneda modificado [56]. Se mezcló alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99.7%), con isopropóxido de aluminio ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$, Sigma-Aldrich, 98%) y acetilacetonato de galio ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{GaO}_6$, Sigma-Aldrich, 99.9%), entre 75-77 °C por 4 horas bajo agitación constante. Inmediatamente, esta solución se mezcló con otra solución que contenía agua desionizada, hidróxido de tetrametil amonio ($(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})$, Sigma-Aldrich, 25%) y bromuro de hexadeciltrimetil amonio ($(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) Sigma-Aldrich, 97%). La solución resultante se le ajustó a pH entre 8-9 y se agitó a 500 r.p.m durante 2 horas, dando lugar a la formación de un gel que se dejó en añejamiento durante 48 h. Posteriormente, se filtró y se secó a 110°C por 12h y el sólido que se obtuvo se calcinó a 610 °C por 6h.

3.1.2. Método 2: síntesis por impregnación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{M2}$).

Se llevó a cabo la síntesis de la alúmina de alta área específica, utilizando el método aplicado en la sección anterior sin adicionar acetilacetonato de Galio. Una vez se obtuvo la alúmina, se impregnó 5 g de ésta con una solución acetilacetonato de galio (1% p/p, Ga_2O_3) a exceso de volumen de poro a 50°C y bajo agitación constante, hasta eliminación del solvente por evaporación. Luego, el sólido obtenido se secó a 110°C por 12h, y seguidamente se calcinó a 610 °C por 6h.

3.1.3. Síntesis de sal de amonio tipo Anderson de NiMo: $(\text{NH}_4)_4 [\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

La sal de amonio tipo Anderson de NiMo se obtuvo por coprecipitación acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, y nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ en proporciones estequiométricas 1:6 de Ni y Mo. El producto obtenido se filtró y lavó con agua destilada, y finalmente se dejó secar

a temperatura ambiente por 24 h para luego secarlo a 105°C por 12 h. La sal de amonio tipo Anderson de NiMo se denotará de ahora en adelante como NiMo₆.

3.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES CATALÍTICOS: NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃M1 y NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ M2.

Primero se obtuvo V₂O₅/Al₂O₃ y V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃, se tomaron 3 g de Al₂O₃ o Al₂O₃-Ga₂O₃, y se mezclaron mecánicamente con una cantidad apropiada de metavanadato de amonio (5% p/p V₂O₅, Sigma-Aldrich, 98%) se humectó con unas gotas de acetona (C₃H₆O, sigma-aldrich 99.9%) hasta homogenizar la mezcla y luego se calcinó a 500°C por 4h. Los soportes Al₂O₃, V₂O₅/Al₂O₃ y V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃ se impregnaron a exceso de volumen de poro con una solución acuosa de NiMo₆ (20% p/p Mo), a 50°C y bajo agitación constante, hasta eliminación del solvente por evaporación. Por último, el sólido que se obtuvo se secó a 105 °C por 12 h.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

3.3.1. Fluorescencia de rayos X (FRX).

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 llevó a cabo 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.

3.3.2. Propiedades texturales.

Con este análisis se determinó el área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de cada una de las muestras, estas se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato (*Micromeritics*). Luego se procedió a 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 3FLEX™ (*Micromeritics*). Las áreas superficiales de las muestras se calcularon mediante el método multipunto de Brunauer-Emmett-Teller (BET) El estudio de área específica (SBET) se realizó en un equipo (*Micromeritics 3FLEX™*) mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a partir de las mediciones de fisisorción de nitrógeno a 77 K. Asimismo, para la estimación de la distribución de tamaño de poro y volumen de poro total se aplicó el método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Antes de las medidas, las muestras fueron desgasificadas en 573K por 16h en vacío de 10⁻⁶ mmHg y se hizo en un intervalo de presión relativa (P/P₀) 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 en las medidas [57].

3.3.3. Difracción de rayos X (DRX).

El análisis DRX permitió identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores, se utilizó un Rigaku Miniflex II con fuente de radiación CuK alpha operado a 30KV y 15mA. El ángulo de barrido será de 5-75° en 2θ a un tamaño de paso 0.02° y una velocidad de adquisición de 0.08°/s. La identificación de las diferentes fases fue hecha utilizando la base de datos de difracción JCPDS library Power Diffraction File, ICDD, Newtown Square Philadelphia 1999.

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido con análisis semicuantitativo por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (MEB/EDS).

La morfología de las muestras se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (JEOL, modelo JSM-7800F, Japón) operado a 1 kV. Las micrografías del análisis elemental se adquirieron simultáneamente a 15 kV utilizando el analizador de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) acoplado a JEOL 7800F.

3.3.5. Espectroscopia Raman.

Se utilizó la espectroscopia Raman con el fin de obtener información detallada acerca de la presencia y estructura molecular de los sulfuros de molibdeno superficiales de los catalizadores. Los espectros Raman de los catalizadores se obtuvieron en un microespectrometro, Horiba Scientific modelo LabRam HR Evolution, a temperatura ambiente, equipado con un láser de 532 nm, una potencia entre (41.1-87.6) KW, y un tiempo de integración entre (10-15) s.

3.3.6. RMN ²⁷Al

Se utilizó RMN ²⁷Al para estudiar la alúmina como soporte de los catalizadores. Los espectros de RMN cuantitativos se registraron a 295 K en un espectrómetro de RMN Varian/Agilent Premium Compact 600 con rotores de ZrO₂ (diámetro 4,2 mm). Se determinaron los desplazamientos químicos (ppm) en relación con la solución externa 1,0 M de Al (NO₃)₃ (0,0 ppm).

3.3.7. Titulación potenciométrica de n-butilamina

La acidez para los materiales se midió mediante el método potenciométrico con n-butilamina para determinar la cantidad de sitios ácidos y fuerza ácida de los catalizadores, clasificándolos de acuerdo a la siguiente información: $E_i > 100$ 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)[58]. Se utilizó un pH-metro (LAQUA-HORIBA scientific) y un electrodo (pH/ION/ COND-METER- F-74 BW), (Water quality meter), se tituló usando una solución de n-butilamina (0,1 N) y 0,10 g de sólido en 50 mL de acetonitrilo puro a 0.2 mL/2min.

3.4. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO.

Inicialmente se realizó la activación de 1 g del precursor catalítico por sulfuración, se hizo pasar 0.33 mL/min de CS₂ (2%vol)/n-heptano y 70-80 mL/min de hidrógeno durante 6 h, en un reactor de flujo continuo y lecho fijo a 345 °C y presión atmosférica.

El procedimiento que se siguió para la evaluación de la hidrogenación de diésel fue el siguiente:

- a) Se colocaron 80 mL de ciclohexano con 1.20 g de naftaleno previamente, preparado en el reactor por lotes.
- b) Se pesaron 0.25 g del catalizador activado y se agregaron al reactor por lotes.
- c) Se purgó el reactor con N₂ y se presurizó a 600 psi de H₂.
- d) Se inició la agitación del reactor y el ciclo de calentamiento, simultáneamente, hasta alcanzar 320 °C y 1100 psi de H₂. La reacción se llevó a cabo por 6 horas y se tomaron muestras a: 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 min. (Se procuró extraer solo el líquido necesario en cada muestra y para ello se utilizaron insertos que minimizan la cantidad requerida de muestra para el análisis de productos en el cromatógrafo).
- e) Se analizaron las muestras en un cromatógrafo de gases CG-2014-shimadzu, con detector de ionización a la flama. Utilizando estándares marca Merck de: naftaleno (Sigma-Aldrich, 98%), 1, 2, 3,4-Tetrahidronaftaleno (Sigma-Aldrich, 97%) y Decahidronaftaleno (Sigma-Aldrich, 99%).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las técnicas analíticas utilizadas para caracterizar los soportes y catalizadores fueron realizadas en colaboración con las siguientes instituciones: análisis elemental (Department of Chemistry Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio-Brazil), propiedades texturales (Universidad Industrial de Santander), Difracción de rayos X (Universidad Nacional de Colombia). Estos resultados fueron publicados en *Catalysts* 2020, 10, 894. Debido a que los catalizadores utilizados en este trabajo de grado, coinciden con los empleados en la publicación, en una primera parte se resumirán esas caracterizaciones y en una segunda parte se colocaron nuevas caracterizaciones a efectos de discutir la relación de la composición y propiedades fisicoquímicas sobre la hidrogenación de naftaleno.

Parte 1:

El análisis elemental mostrado en la tabla 2 evidencia la presencia de los metales presentes en la formulación propuesta del catalizador (Mo, Ni, V₂O₅ y Ga₂O₃), confirmando las relaciones atómicas Mo/Ni y (V+Ni)/(V+Ni+Mo) de 6.19 y 6.30, respectivamente [¡Error! Marcador no definido.].

Tabla 2. Composición experimental para NiMo/Al₂O₃, VNiMo/Al₂O₃, NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M1) y NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1% M2)

Material	Composición experimental (%p/p)					
	Mo	Ni	V ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃	$\frac{V + Ni}{V + Mo + Ni}$	$\frac{Mo}{Ni}$
NiMo/Al ₂ O ₃	25.20	1.62	-	-	-	9.50
VNiMo/Al ₂ O ₃	29.36	3.18	3.02	-	-	5.10
NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga (1% M1)	24.02	2.37	3.62	0.74	0.20	6.19
NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga (1% M2)	25.56	2.48	3.68	0.70	0.19	6.30

El análisis por sorptometría de N₂ demostró que los materiales son mesoporosos y las histéresis de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ la presencia de mesoporos tipo cuello de botella y/o laminares [59]. La Tabla 3 resume las

características texturales de los soportes y catalizadores, de aquí que, el área específica y el volumen de poros, se incrementa en el orden descendente: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) $> \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) $> \text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) $> \text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1% M1) $> \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) $> \text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) $> \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2), respectivamente. Estos resultados demuestran la influencia del método de modificación de la alúmina con galio sobre la forma, volumen y diámetro de poros y, área específica [¡Error! Marcador no definido.].

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores y soportes.

Material	A_s (m^2/g)	V_{meso} (cm^3/g)	D_p (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	265	0.57	8.20
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	233	0.26	7.24
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1% M1)	259	0.52	8.23
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1% M2)	238	0.45	8.13
$\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1% M1)	172	0.37	8.19
$\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1% M2)	139	0.23	5.01

A_s : área específica, V_{meso} : Volumen mesoporoso, D_p : Diámetro de poro.

La identificación con la base de datos de difracción JCPDS library Power Diffraction File, ICDD, Newtown Square Philadelphia 1999 de los patrones de difracción que se obtienen para los soportes y los precursores catalíticos, indistintamente del método de modificación de la alúmina, solo se observó la presencia de las fases Al_2O_3 (JCPDS 10-0425) y $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 22-0506) [¡Error! Marcador no definido.]

La microscopía SEM de los catalizadores $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) y $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2), mostró que las morfologías consisten en cúmulos de partículas con geometrías irregulares, siendo las partículas más pequeñas para $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1). El mapeo elemental por EDS confirmó la presencia de los elementos que componen los catalizadores, en este caso, Mo, Ni, Al, O, Ga, V y S [59].

Parte 2:

4.1. Espectroscopia Raman de los catalizadores NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) y NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2).

La figura 8 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) y NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2). Los espectros representan dos modos Raman, E^{1}_{2g} y A_{1g} correspondientes a 283 cm⁻¹ y 408cm⁻¹, respectivamente. Los dos modos activos son debido a las vibraciones tanto en el plano (E^{1}_{2g}) como fuera del plano (A_{1g}) de los enlaces S-Mo-S, lo que sugiere la presencia del sulfuro de molibdeno en los catalizadores (fase activa) [61]. En los espectros de los dos catalizadores hay un aumento en la frecuencia de los modos de vibración, que puede estar relacionado con la presencia de galio y vanadio y/o con el número de capas de MoS₂ pues se ha demostrado que A_{1g} aumenta su frecuencia al aumentar el número de capas de MoS₂ [62]. La diferencia de intensidades de los modos de vibración de E^{1}_{2g} y A_{1g} demuestran que el catalizador NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2) presenta un mayor tamaño de los cristales de sulfuro de molibdeno presente en los catalizadores.

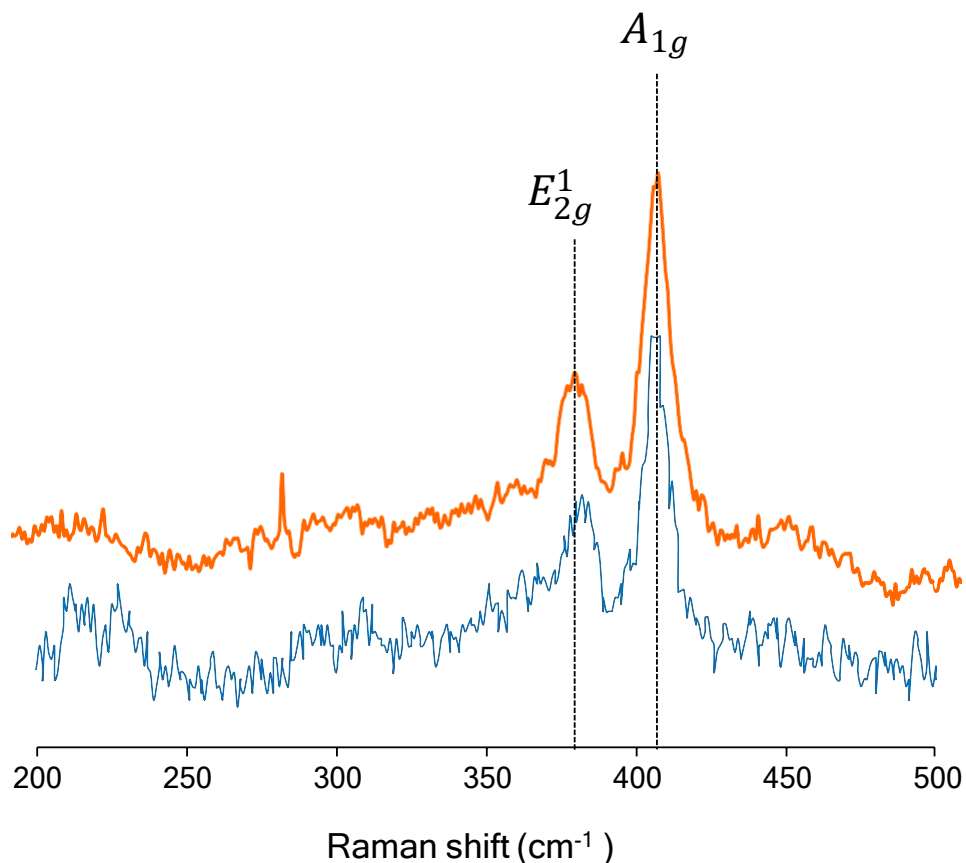


Figura 7. Espectro Raman de los catalizadores: (---) NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) (---) NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2)

4.2. Análisis RMN ²⁷Al de los catalizadores NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) y NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2).

La figura 9 muestra los espectros de RMN de ²⁷Al, los desplazamientos químicos en coordinación tetraédrica y octaédrica. Independientemente, del método de síntesis los desplazamientos químicos de la fase γ -Al₂O₃ corresponden a 10.8-12.6 ppm, atribuidos a la coordinación AlO₆(octaédrica) con picos estrechos y 70.1-76.5 ppm, atribuidos a la coordinación AlO₄ (tetraédrica) con picos amplios [¡Error! Marcador no definido.,63].

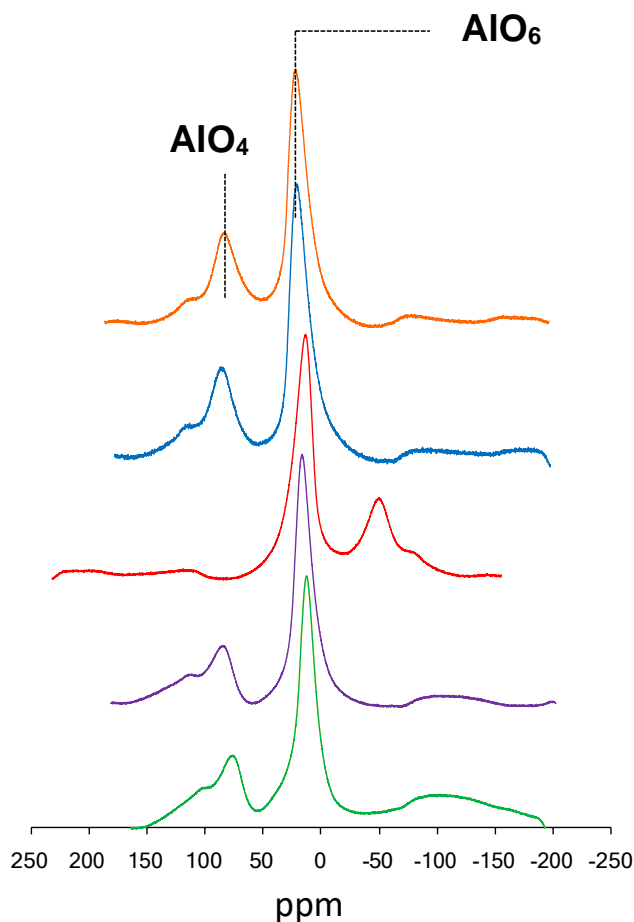


Figura 8. Análisis RMN ^{27}Al de los soportes y catalizadores: (---) Al_2O_3 (---) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) (---) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) (---) $\text{VNiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) (---) $\text{VNiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2).

Finalmente, el AlO_4 contenido en cada especie muestra una dependencia por el método de síntesis del soporte; sugiriendo que el método por impregnación, el Ga está interactuando con los sitios tetraédricos de la alúmina como GaAlO_4 [**Error! Marcador no definido.**]; estos datos se corroboran con la actividad catalítica hacia la reacción de hidrogenación de naftaleno, pues el catalizador impregnado con galio posee mayor adsorción por la fase Anderson sobre el soporte, por ende, más sitios activos.

La tabla 4 constituye la relación tetraédrica/octaédrica del Al, que resulta al integrarse las áreas de los picos siguiendo el orden: $\text{VNiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) > $\text{VNiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) > Al_2O_3 > $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1).

Tabla 4. Relación tetraédrica/octaédrica del análisis RMN ^{27}Al

Sólido	Al_T/Al_O (RMN ^{27}Al)
Al_2O_3	0.25
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1).	0.20
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2)	0.32
VNiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1)	0.30
VNiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2)	0.33

4.3. Titulación potenciométrica de n-butilamina de los catalizadores NiMoV/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) y NiMoV/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2).

El análisis de las figuras 10 y 11 indican que al alcanzar el plateau, muestra el número total de sitios ácidos en el catalizador y el E_i indica la máxima fuerza de los sitios. La fuerza acida de los catalizadores que se observó sigue el orden: VNiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) > VNiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1), este aumento en los catalizadores se debe a la disposición de sitios en la fase activa por efectos del método de incorporación del galio.

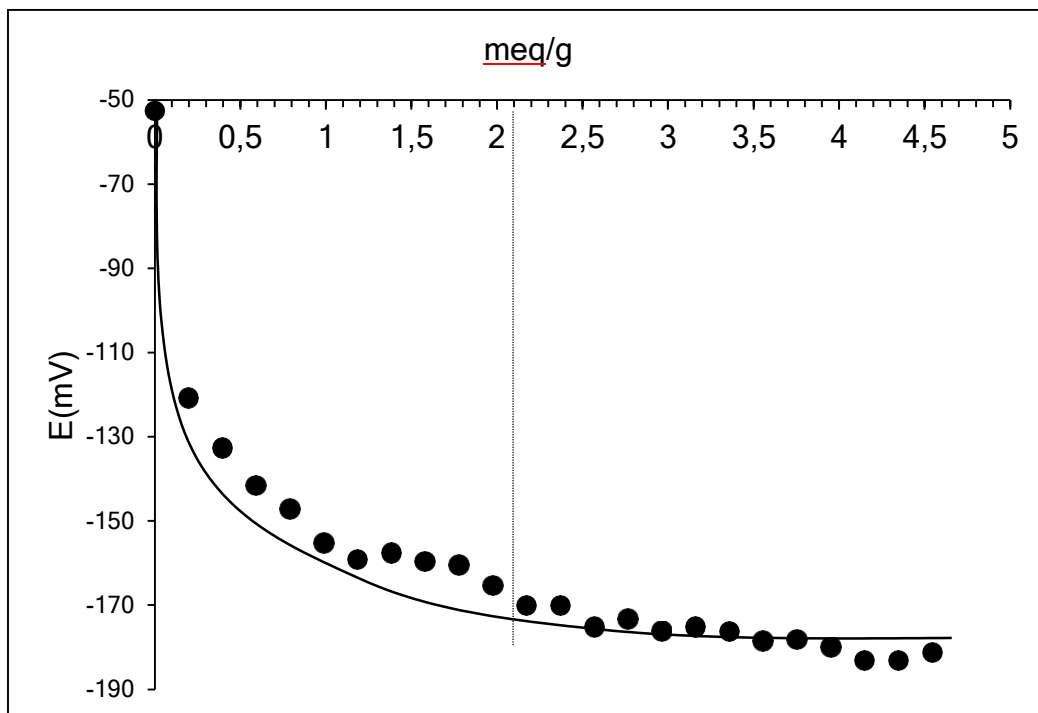


Figura 9. Titulación potenciométrica de n-butilamina para (●) VNiMo/Al₂O₃-Ga₂O₃ (M1)

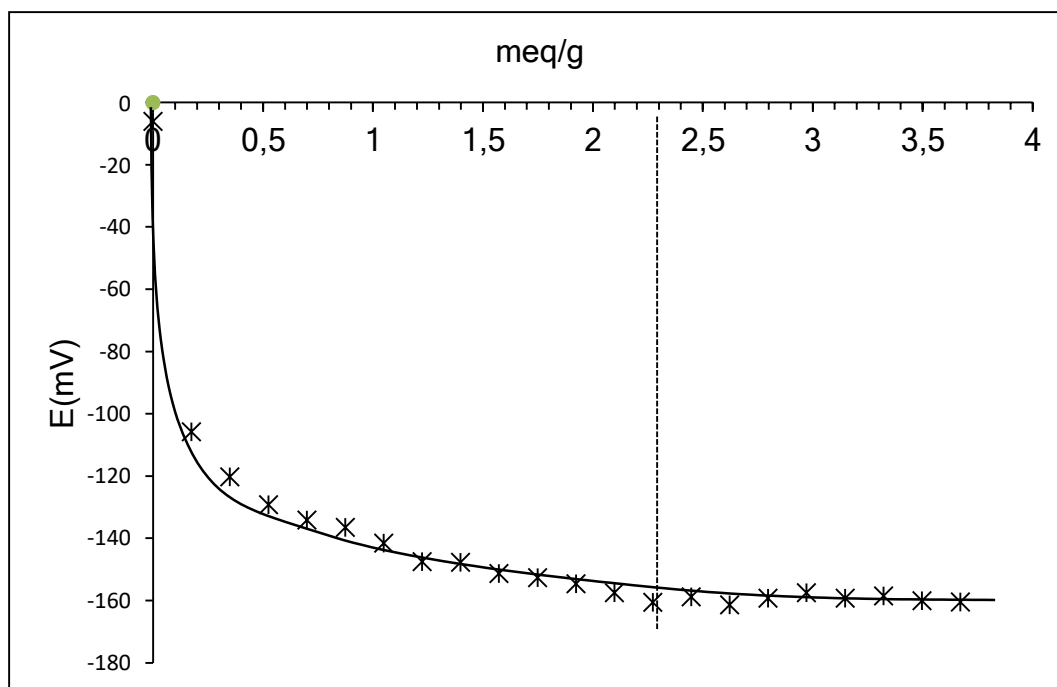


Figura 10. Titulación potenciométrica de n-butilamina para (*) VNiMo/Al₂O₃-Ga₂O₃ (M2)

La tabla 5 muestra la cantidad de sitios ácidos para cada catalizador y teniendo en cuenta esto y el área se calculó la densidad de sitios ácidos ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$), dando valores de $12.21 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ y $16.55 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ para $\text{VNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) y $\text{VNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M), respectivamente.

Tabla 5. Titulación potenciométrica de n-butilamina de los catalizadores.

Material	S_{BET} (m^2/g)	Densidad de sitios ($\mu\text{eq}/\text{m}^2$)	E(mV)	Clasificación
$\text{VNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1)	172	12.21	-167.7	Ácido muy débil
$\text{VNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2)	139	16.55	-159.6	Ácido muy débil

S_{BET} : Área específica, E(mV): Potencial inicial.

4.4. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO.

En la figura 12 se muestra la conversión de naftaleno en función del tiempo, la gráfica muestra que a medida que aumenta el tiempo (horas) aumenta el porcentaje de conversión para los catalizadores sintetizados. Estos resultados muestran que, el catalizador que favorece la ruta de hidrogenación fue $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}$ (1%M2) a pesar de tener una menor área superficial ($139 \text{ m}^2/\text{g}$), mostrando un mayor porcentaje de conversión (42,4% Vs 35.1% y 31.3%) en comparación con los catalizadores de áreas más altas como $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con $233 \text{ m}^2/\text{g}$ (35.1%) y $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) con un área de $172 \text{ m}^2/\text{g}$ (31.3%), lo cual podría estar relacionado con la cantidad de sitios activos presentes sobre la superficie del material, de ahí que, el catalizador $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2), presentó mayor cantidad de sitios ácidos en comparación con $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1).

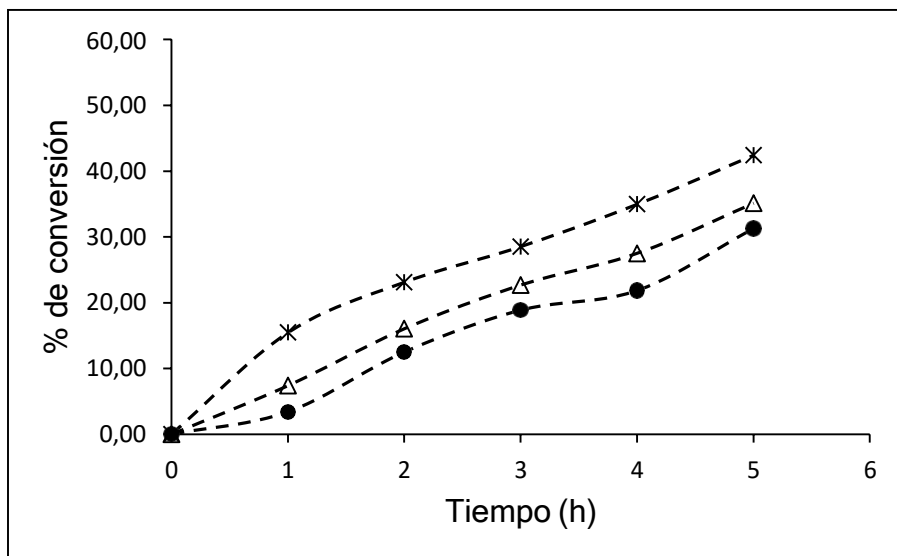


Figura 11. Conversión de naftaleno como una función del tiempo de reacción (Δ) NiMo/Al₂O₃, (●) NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) y (*) NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2).

Según el análisis Raman, el catalizador NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M2), tiene mayor número de capas o pilas (relacionado con el modelo estructural "Rim-edge") lo que da el suficiente espacio para las reacciones de hidrogenación total donde el intermediario tetralina reacciona provocando la presencia de las decalinas.

En cuanto al método de síntesis, sugiere que la forma de incorporar Ga en el soporte influye en la dispersión de la fase activa sobre el soporte; por tanto, el catalizador impregnado con Ga posee mejor adsorción de la fase Anderson sobre el soporte (mayor disposición de los sitios activos al sulfurarlo) lo que favorece la capacidad hidrogenante del catalizador; estos resultados son confirmados con el análisis de RMN de ²⁷Al, descrito anteriormente, donde hay una afinidad por parte del soporte hacia el método de impregnación.

En la tabla 4 se indican los resultados obtenidos para la evaluación catalítica de los catalizadores para la reacción de HYD de naftaleno con diferentes tiempos de reacción (1, 3 y 5h) y las selectividades al 20% de conversión. La selectividad hacia tetralina de los catalizadores sigue el orden: NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) > NiMo/Al₂O₃ > NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2).

Tabla 6. % conversión de HYD de Naftaleno y selectividad a productos al 20% de conversión de catalizadores.

Catalizador	% Conversión Naftaleno			% Selectividad (20%)		
	1h	3h	5h	Tetralina	Trans-decalina	Cis-decalina
NiMo/Al ₂ O ₃	7.4	22.7	35.1	97	1.52	0.88
NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M1)	3.4	18.9	31.3	94	3.18	1.98
NiMoV/Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ (1%M2)	15.4	28.5	42.4	55	28.0	16.1

Finalmente, las figuras 13, 14 y 15 se puede ver la distribución de los productos en la HYD, el naftaleno primero se hidrogena a tetralina y esta a su vez se hidrogena a decalina, produciendo dos isómeros cis-decalina y trans-decalina; las figuras muestran un comportamiento similar : el producto principal es la tetralina, dado que su constante de formación es de un orden de magnitud mayor que la constante de consumo de las decalinas, además, en la literatura se ha reportado que moléculas poli-aromáticas son más reactivas que las mono-aromáticas, dando explicación a la diferencia en rendimiento [64]. La presencia de gran cantidad de sitios “BRIM” proporciona una gran cantidad de hidrogeno hemolítico dissociado lo que favorece la hidrogenación de naftaleno a tetralina y consecuentemente la hidrogenación del siguiente anillo aromático como lo ilustra la figura 15, donde se puede observar el mayor porcentaje de conversión, el producto principal y los productos de isomerización, siendo la trans-decalina más estable termodinámicamente [65] (la trans-decalina es más estable debido a que no tiene sustituyentes no axiales).

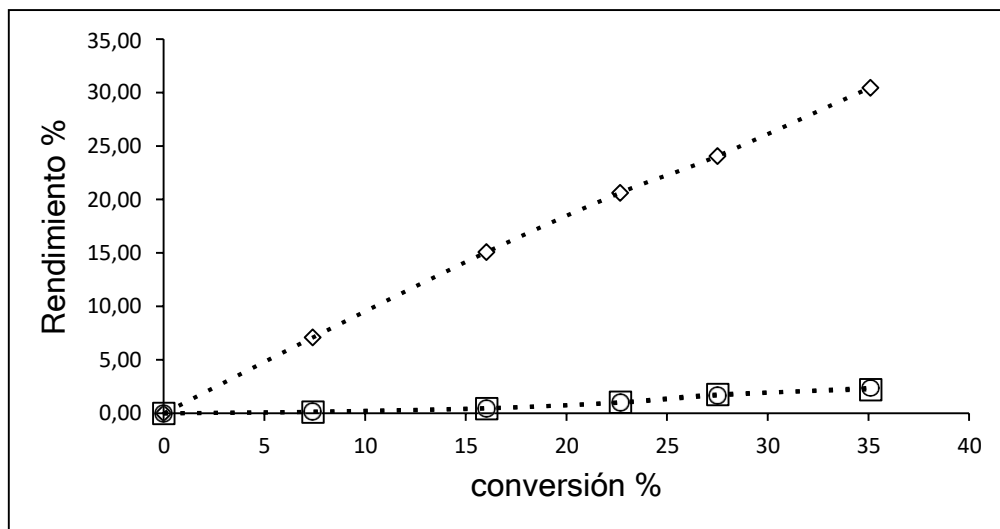


Figura 12. Rendimiento de productos como una función de la conversión de naftaleno. NiMo/Al₂O₃, (◇) tetralina, (o) cis-decalina y (□) trans-decalina.

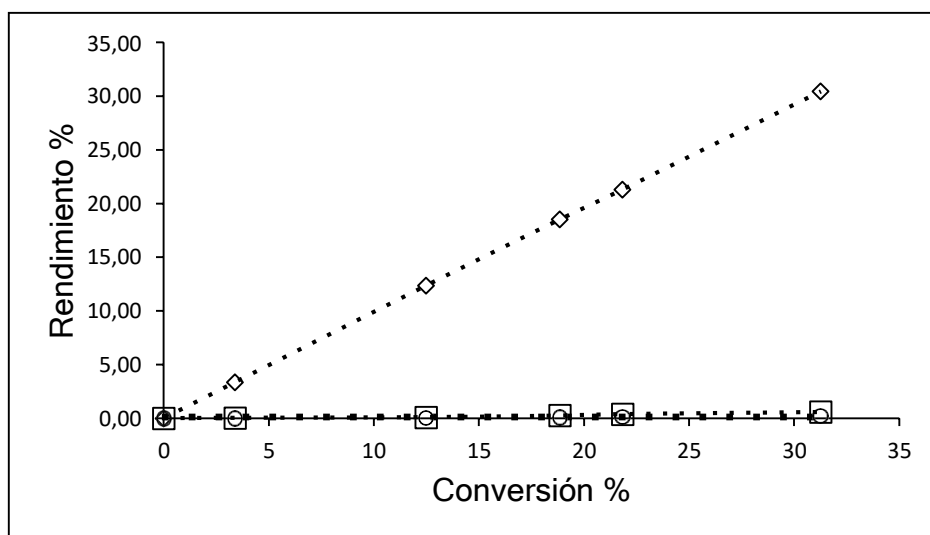


Figura 13. Rendimiento de productos como una función de la conversión de naftaleno. VNiMo/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1), (◇) tetralina, (o) cis-decalina y (□) trans-decalina.

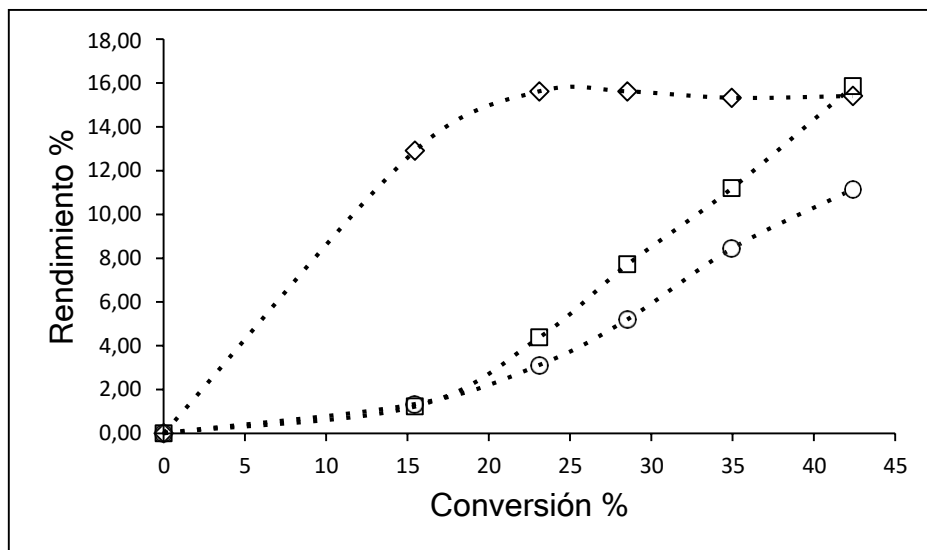


Figura 14. Rendimiento de productos como una función de la conversión de naftaleno. VNiMo/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2), (◊) tetralina, (o) cis-decalina y (◻) trans-decalina.

5. CONCLUSIONES.

1. El análisis FRX mostró los principales componentes de cada uno de los catalizadores, se determinó su composición experimental, al compararlos se obtuvo que la relación Mo/Ni para NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M1) fue 6.19 y NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M2) fue 6.3; valores cercanos al teórico.
2. Todos los precursores mostraron isothermas tipo IV y ciclos de histéresis tipo H2, H1/H2 y H2/H3. En general el orden decreciente del área específica fue: γ -Al₂O₃ > γ -Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) > γ -Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2) > NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) > NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2) y volúmenes γ -Al₂O₃ > γ -Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) > γ -Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2) > NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) > NiMo/Al₂O₃ > NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃(1%M2), respectivamente.
3. Los resultados DRX confirmó la presencia de la fase cristalina (NH₄)₄ [NiMo₆O₂₄H₆] • 5H₂O.
4. El análisis MEB/EDS confirmaron la presencia de Ni, Mo, V, Ga, S, Al y O bien dispersos en el soporte. El mapeo elemental por EDS confirma que la forma de incorporar Ga en el soporte influye en la dispersión de especies promotoras (V⁵⁺) y además, Ga y V actúan como promotores estructurales en los catalizadores de NiMo soportados sobre Al₂O₃ que contribuyen en la mayor generación de sitios BRIM que permiten la HYD de naftaleno.
5. El análisis de Raman de los catalizadores presentaron los dos modos principales activos E_{2g}¹ y el A_{1g} indicando la formación del sulfuro de molibdeno (MoS₂).
6. El análisis de RMN ²⁷Al mostró los desplazamientos químicos de la fase γ -Al₂O₃ corresponden a 10.8-12.6 ppm, atribuidos a la coordinación AlO₆(octaédrica) y 70.1-76.5 ppm, atribuidos a la coordinación AlO₄ (tetraédrica). La relación tetraédrica/octaédrica del Al sigue el orden: VNiMo/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2) > Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M2) > VNiMo/Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1) > Al₂O₃ > Al₂O₃-Ga₂O₃ (1%M1).

7. La densidad de sitios ácidos fue $16.55 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ para $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) y $12.21 \mu\text{eq}/\text{m}^2$ para $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) y se clasificaron en el rango de ácidos muy débiles.
8. Los catalizadores $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M1) y $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1%M2) presentaron porcentajes de conversión de 42.4% y 31.3% respectivamente, los catalizadores presentaron selectividad entre 55% y 98% hacia la tetralina como producto principal en la HYD de naftaleno.

6. RECOMENDACIONES.

1. Hacer HRTEM a los catalizadores para conocer la longitud promedio, apilamiento y dispersión de los cristales de MoS₂.
2. Hacer un análisis de desorción a temperatura programada de piridina (TPD) para determinar los sitios ácidos de Lewis y Brønsted en los catalizadores.
3. Hacer un análisis de espectroscopía de fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar los estados de oxidación de los metales y galio que constituyen la superficie del catalizador.

7. REFERENCIAS

-
1. Pozos, J. T. Evaluación catalítica y caracterización de sistemas de NiW/Al₂O₃-TiO₂ para HDS profunda. México, tesis en maestría en ciencias químicas, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, facultad de ciencias básicas e ingeniería. **2011**
 2. Arias, J. A. Contaminación de suelos y aguas por hidrocarburos en Colombia. Análisis de la fitorremediación como estrategia biotecnológica de recuperación. Revista de Investigación Agraria y *Ambiental*, **2017**, vol. 8, 151-166.
 3. Pinkus-Rendon, M. J., & Contreras Sanchez, A. Impacto socioambiental de la industria petrolera en Tabasco: el caso de la Chontalpa. Revista Liminar. Estudios Sociales y Humanísticos **2012**, vol. 10, 123-144.
 4. Garba, M. D. & Galadima, A. Catalytic hydrogenation of hydrocarbons for gasoline production. *J. Phys. Sci.*, **2018**, vol. 29, N°2, 153-176,
 5. Shafi, R., & Hutchings, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catalysis Today*, **2000**, vol 59, 423-442.
 6. Alves Monteiro-Gezork A.C, Reyna Natividad, John Mike Winterbottom., Hydrogenation of naphthalene on NiMo-Ni- and Ru/Al₂O₃ catalysts: Langmuir-Hinshelwood kinetic modelling. *Catalysis Today* **2008**, vol 130, 471-485.
 7. Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible y ministerio de minas y energía, resolución 40619 de **2017**, Colombia.
 8. Norma nacional de calidad de combustibles Diésel y biodiesel ministerio de ambiente y desarrollo sostenible con apoyo de ministerio de minas y energía, Colombia, **2019**.
 9. Pascual, F. R. Unidad de hidrotreatmento de la refinería de repsol de a coruña. . Máster Universitario en Investigación Química y Química, Universidade da Coruña. **2018**
 10. En línea, disponible en:
https://www.ambientum.com/enciclopedia_medioambiental/energia/el_petroleo.asp fecha de consulta 30 de Enero de **2020**.
 11. Alfonso V. Botello, Jaime Rendón von Osten, Gerardo Gold-Bouchot y Claudia Agraz-Hernández. Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. **2005**, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696

-
12. Jaimes N., Miguel A. Petróleo: historia y perspectivas geopolíticas. Aldea Mundo, **2012**, vol. 17 N° 3, 65-70.
13. Beltran. V. K. A. Estudio de la incorporación de fase activa asistida por quelantes y liofilización sobre soportes mesoporosos base Si, en las propiedades de catalizadores para HDS: Tesis de maestría, centro de investigación en materiales avanzados S. C. Mexico, **2015**
14. En línea, disponible en <https://www.repsol.com/es/conocenos/que-hacemos/refino/index.cshtml> fecha de consulta 19-10-**2020**
15. Palacios Sampedro, E. M., & Ulin Avila, C. A. "Dimensionamiento de una unidad para la producción de hidrogeno a partir de gases residuales.: Tesis de grado, Universidad Autonoma Metropolitana, departamentdoe ingeniería de procesos e hidráulica, ciencias basicas e ingeniería. Mexico, D.F, **2002**.
16. Leon Galindo A. J. & Ortega M. K., Estudio del proceso de desulfuración de petróleo y su aplicación en los crudos pesados y extrapesados: Tesis de grado, Universidad de oriente, escuela de ingeniería de petróleo. Maturin, Venezuela. **2013**.
17. Jiménez Sánchez C. Efectos de compuestos azufrados en la hidrogenación de bifenilo utilizando catalizadores de paladio-platino soportado en óxido mixto de titania-circonia. Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa , división de ciencias básicas e ingeniería, posgrado en ingeniería química. Mexico, **2005**.
18. Garba, M. D. & Galadima, A. Catalytic hydrogenation of hydrocarbons for gasoline production. Journal of Physical Science, **2018**, Vol. 29 N° 2, 153-176.
19. Robles, H. Naphthalene. Encyclopedia of Toxicology, **2005**,185-188.
20. Albertazzi, S., Rodriguezcastellon, E., Livi, M., Jimenezlopez, A., & Vaccari, A. Hydrogenation and hydrogenolysis/ring-opening of naphthalene on pd/pt supported on zirconium-doped mesoporous silica catalysts. Journal of catalysis, **2004**. Vol.228 N° 1, 218-224.
21. Girgis, M. J., & Gates, B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. Industrial & Engineering Chemistry Research, **1991**, vol. 30 N°9, 2021-2058
22. Sun, Y., Li, C. y Zhang, A. Preparation of Ni/CNTs catalyst with high reducibility and their superior catalytic performance in benzene hydrogenation. Applied Catalysis A: General, **2016**, vol. 522, 180-187.

-
23. Xiangling Deng, Lihua Zhu, Huan Zhang, Anna Kroner, Jinbao Zheng, Nuowei Zhang, Jun He, Bing Hui Chen. Ruthenium stabilized on transition metal-on transition metal oxide nanoparticles for naphthalene hydrogenation. *International journal of hydrogen energy*, **2018**, 1-9.
24. Escobar, J., Barrera, M. C., Santes, V., & Terrazas, J. E. Naphthalene hydrogenation over Mg-doped Pt/Al₂O₃. *Catalysis Today*, **2017**, vol. 296, 197-204.
25. Ortega-Domínguez, R. A., Vargas-Villagrán, H., Peñaloza-Orta, C., Saavedra-Rubio, K., Bokhimi, X., & Klimova, T. E. A facile method to increase metal dispersion and hydrogenation activity of Ni/SBA-15 catalysts. *Fuel*, **2017**, vol. 198, 110-122.
26. Lauritsen, J., Kibsgaard, J., Olesen, G., Moses, P., Hinnemann, B., Helveg, S., Lagsgaard, E. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, **2007**, vol. 249 N°2, 220–233.
27. Li, M., Shi, J., Liu, L., Yu, P., Xi, N., & Wang, Y. Experimental study and modeling of atomic-scale friction in zigzag and armchair lattice orientations of MoS₂. *Science and Technology of Advanced Materials*, **2016**, Vol. 17, N°1, 189–199.
28. Ching, T. J. Effects of catalyst morphology on hydrotreating reactions. *Eng. Sci. Technol.* **2008**, 117 – 123.
29. Lizama Hoth, Y. Desarrollo de catalizadores de Hidrodesulfuración preparados a partir de heteropoliácidos soportados en SBA-15 modificado con Al, Zr y Ti. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, programa de maestría y doctorado en ciencias químicas. México, **2009**.
30. Salazar R. Mariam F. caracterización de catalizadores como soportados en alúminas con diferentes diámetros de poros y evaluación de su reactividad en reacciones de desulfuración selectiva de gasolina. Tesis de maestría, Universidad Central de Venezuela, Caracas, **2009**.
31. A. Cabrera-Munguia, D., Rosales-Marines, L., Rubio-Ríos, A., Farías-Cepeda, L., & Romero-Galarza, A. The Silicon on the Catalysis: Hydrodesulfurization of Petroleum Fractions, **2019**, Silicon Materials.
32. Besenbacher, F., Brorson, M., Clausen, B. S., Helveg, S., Hinnemann, B., Kibsgaard, J., Topsøe, H. Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects. *Catalysis Today*, **2008**, vol. 130 (1), 86-96.

33. Long, D.-L., Burkholder, E., & Cronin, L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, vol. 36(1), 105–121

34. María Gabriela Egusquiza, Nuevos materiales catalíticos: Síntesis, caracterización y aplicación de heteropolioxotungstos complejos en procesos de importancia industrial, Tesis Doctorado, facultad de ciencias exactas, Universidad nacional de la Plata, Argentina, **2009**.

35. Cardenas, D; Gaviria, A, estudio del efecto de los polioxometalatos en el pretratamiento oxidativo con cal de bagazo de caña de azúcar, tesis de grado, universidad de los andes, facultad de ingeniería, departamento de ingeniería química, Bogotá, **2013**.

36 Cabello, C. I., Muñoz, M., Botto, I. L., & Payen, E. The role of Rh on a substituted Al Anderson heteropolymolybdate: Thermal and hydrotreating catalytic behavior. *Thermochimica Acta*, 447. **2006**, Vol. 1, 22–29.

37. Ayala-G, M., Puello P, E., Quintana, P., González-García, G., & Diaz, C. Comparison between alumina supported catalytic precursors and their application in thiophene hydrodesulfurization: $(\text{NH}_4)_4[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoOx}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conventional systems. *RSC Advances*, **2015**, 5 (124), 102652–102662.

38. Medina Castañeda, U. Influencia de aditivo orgánico en el desempeño catalítico de un catalizador comercial convencional en reacción de hidrodeshulfuración, para la obtención de diésel ultra bajo azufre. Tesis de pregrado, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de estudios superiores Zaragoza, Programa de ingeniería. México, **2013**.

39. Cuevas-García R, Téllez-Romero JG, Ramírez J, Sarabia-Bañuelos P, Puente-Lee I, Salcedo-Luna C, Hernández-González S, Nolasco-Arizmendi VA, Effect of the preparation method on particle size and reaction selectivity on naphthalene hydrogenation over Ni/H-MOR catalysts, *Catalysis Today*, **2019**.

40. Alves Monteiro-Gezork A.C, Reyna Natividad, John Mike Winterbottom., Hydrogenation of naphthalene on NiMo- Ni- and Ru/Al₂O₃ catalysts: Langmuir-Hinshelwood kinetic modelling. *Catalysis Today* **2008**, vol 130, 471-485.

41 Chen, H., Yang, H., Omotoso, O., Ding, L., Briker, Y., Zheng, Y., & Ring, Z. Contribution of hydrogen spillover to the hydrogenation of naphthalene over diluted Pt/RHO catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **2009**, vol. 358, N°2, 103-109.

42. Vargas-Villagrán, H., Ramírez-Suárez, D., Ramírez-Muñoz, G., Calzada, L. A., González-García, G., & Klimova, T. E. Tuning of activity and selectivity of Ni/(Al)SBA-15 catalysts in naphthalene hydrogenation. *Catalysis Today*. **2019**

-
43. Stolyarova, E. A., Danilevich, V. V., Klimov, O. V., Gerasimov, E. Y., Ushakov, V. A., Chetyrin, I. A., Noskov, A. S. Comparison of alumina supports and catalytic activity of CoMoP/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts obtained using flash calcination of gibbsite and precipitation method. *Catalysis Today*. **2019**.
44. Vicbellon, S; Monjas Serrano, C; Moreno, J; Romero, E; Gomez, J; (**2005**), Catalizador de níquel, procedimiento de obtención del mismo y usos. Patente N° WO 2006/125832 A1; Madrid, España.
45. Di Felice, L., Catherin, N., Piccolo, L., Laurenti, D., Blanco, E., Leclerc, E., ... Calemma, V. Decalin ring opening over NiWS/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂. *Applied Catalysis A: General*, **2016**, vol. 512, 43-51.
46. Haneda, M., Kintaichi, Y., Shimada, H., & Hamada, H. Selective Reduction of NO with Propene over Ga₂O₃-Al₂O₃: Effect of Sol-Gel Method on the Catalytic Performance. *Journal of Catalysis*, **2000**, Vol.192, 137-148.
47. J.N. Díaz de León. Binary -Al₂O₃-Ga₂O₃ as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, Vol. 181. 524-533.
48. Díaz de León, J. N., Picquart, M., Massin, L., Vrinat, M., & de los Reyes, J. A. Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2012**, vol. 363-364, 311–321.
49. Rankel, L.A., Rollman, L.D. Catalytic activity of metals in petroleum and their removal, *Fuel*, **1983**, Vol. 62, 44-46.
50. Asaoka, S., Nakata, S., Shiroto, Y., Takeuchi, C. In metal complexes in fossil fuels, *ACS Symposium Series*, **1987**, vol. 344, 275-289
51. S. De Jonghe, R. Hubaut, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, T. DesCourieres, D. Faure, Hydrodemetallation of a vanadylporphyrin over sulfided NiMo γ -Al₂O₃, Mo γ -Al₂O₃, and γ -Al₂O₃ catalysts effect of the vanadium deposit on the toluene hydrogenation, *Catalysis Today*, **1990**, vol. 7, 569-585
52. M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Breyse, Hydrogenating properties of unsupported transition metal sulphides, *Journal of Catalysis*, **1989**, vol. 120, 473-477.
53. C.E. Scott, B.P. Embaid, F. Gonzalez-Jimenez, R. Hubaut, J. Grimblot, Behavior of iron-vanadium sulfide catalysts for hydrotreating reactions, *Journal of Catalysis*. **1997**, vol. 166, 333-339.

-
54. Betancourt, A. Rives, C.E. Scott, R. Hubaut, Hydrotreating on mixed vanadium-nickel sulphides: a study of the synergetic effect, *Catalysis Today*, **2000**, 57,201-207.
55. Betancourt, P., Marrero, S., Castilla, P.S. V-Ni-Mo sulfide supported on Al₂O₃: Preparation, characterization and LCO hydrotreating. *Fuel Processing Technology*, **2013**, vol.114,21-25
56. Masaaki Haneda, Yoshiaki Kintaichi, Hiromichi Shimada, and Hideaki Hamada. Selective Reduction of NO with Propene over Ga₂O₃-Al₂O₃: Effect of Sol-Gel Method on the Catalytic Performance. *Journal of Catalysis*, **2000**, vol. 192, 137-148.
57. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, vol.87, N 9-10
58. Pizzio, L. R., & Blanco, M. N. Isoamyl acetate production catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀ on their partially substituted Cs or K salts. *Applied Catalysis A: General*, **2003**. vol 255(2), 265-277.
59. Garcia. C. Adsorción de compuestos clorados en sílices dopadas: Cu/SiO₂, Fe/SiO₂ y Ag/SiO₂ para aplicaciones ambientales, tesis de grado, Universidad Autónoma de Puebla, facultad de ingeniería química, Mexico, **2019**.
60. Puello-Polo, E., Pájaro, Y., & Márquez, E. Effect of the Gallium and Vanadium on the Dibenzothiophene Hydrodesulfurization and Naphthalene Hydrogenation Activities Using Sulfided NiMo-V₂O₅/Al₂O₃-Ga₂O₃. *Catalysts*, **2020**, vol. 10 (8), 894.
61. Puello-Polo, E., Reales, Y.P., Marquez, E. et al. Effect of Gallium and Vanadium in NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ Catalysts on Indole Hydrodenitrogenation. *Catal Lett* , **2021**, vol. 151, 2038-2055
- 62 . Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J., & Ryu, S. Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano*, **2010**, vol. 4(5), 2695-2700.
63. Baklanova, I. V., Krasil'nikov, V. N., Tyutyunnik, A. P., Enyashin, A. N., Baklanova, Y., Gyrdasova, O. I., Vovkotrub, E. G. Synthesis, spectroscopic and luminescence properties of Ga-doped γ -Al₂O₃. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117658. **2020**, 227,
64. Girgis, M. J., & Gates, B. C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1991**, vol. 30(9), 2021-2058.

65. Encarnación.G.C. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nanoestructuras metal noble Titania, tesis doctoral, instituto politécnico nacional, escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas sección de estudios de posgrado e investigación. México, **2011**.