



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

**PREPARACIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS  
DE SÍLICE-ALÚMINAS AMORFAS**

Autor

Luna ArboledaCastrillón

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de ingeniería química

Medellín, Colombia

2021



Preparación asistida por microondas de sílice-alúminas amorfas

Luna Arboleda Castrillón

Informe de investigación  
como requisito para optar al título de: Ingeniera Química

Asesores

Jorge Andrés Moreno Lopera, Químico  
Roger José Solano Cayama, Ingeniero Químico

Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de ingeniería química  
Medellín, Colombia

2021

## **AGRADECIMIENTOS**

*En primer lugar, quiero agradecerle a Dios por darme la oportunidad de trabajar de la mano con personas tan prestas a brindar un servicio de enseñanza tan valedero.*

*Un agradecimiento muy especial a mi co-asesor Roger Solano, por su valiosa contribución académica y paciencia. Gracias por su condicional apoyo, y oportunas enseñanzas.*

*Al profesor Andrés moreno por invitarme a ser parte de este proyecto de investigación.*

*Gracias a los integrantes de QUIREMA, en especial, al profesor Oswaldo, Natalia y Jennifer Laverde por sus aportes, apoyo administrativo y colaboración.*

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1. RESUMEN</b> .....	5
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	7
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	9
3.1 Objetivo general.....	9
3.2 Objetivos específicos .....	9
<b>4. MARCO TEÓRICO</b> .....	10
a. Refinación de petróleo.....	10
b. Hidrocraqueo .....	11
c. Sílice-alúminas amorfas .....	14
d. Función acida sílice-alúminas amorfas.....	15
e. Función hidrogenante/ deshidrogenante.....	17
f. Metodología sílice-alúminas amorfas.....	18
g. Métodos de caracterización sílice-alúminas amorfas .....	19
<b>5. METODOLOGÍA</b> .....	22
5.1 Metodología síntesis sílice-alúminas amorfas .....	22
5.2 Caracterización sílice-alúminas amorfas .....	24
<b>6. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	25
6.1 Síntesis de sílice-alúminas amorfas .....	25
6.2 Caracterización sílice-alúminas amorfas .....	25
6.2.1 Propiedades estructurales y morfológicas .....	25
6.2.2 Propiedades texturales.....	31
6.2.3 Propiedades acidas .....	33
6.3 Actividad catalítica .....	35
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	39
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	40
<b>ANEXOS</b> .....	41
<b>RESULTADOS</b> .....	41

## 1. RESUMEN

A partir del desarrollo e implementación de tecnologías ecológicas como los biocombustibles y los motores eléctricos e híbridos se ha contribuido en cierto grado a la deseada independencia de los combustibles fósiles; Sin embargo, la demanda mundial hacia productos de uso final obtenidos del petróleo como gasolina, diésel y keroseno sigue en aumento. Estimando una demanda en incremento hasta el 2040 según el informe presentado por la Agencia Internacional de Energía sobre las perspectivas energéticas mundiales del 2016 [1].

El hidrocraqueo se ha destacado como uno de los procesos de mayor interés en los esquemas modernos de refinación, en el cual se lleva a cabo la conversión catalítica de estas fracciones pesadas a compuestos de menor peso molecular, ofreciendo gran variedad y mejora en la calidad de los productos finales [2].

Los catalizadores utilizados en el hidrocraqueo son sistemas bifuncionales que contienen una función hidrogenante y una función ácida [3]. Particularmente la función ácida contribuye a catalizar las reacciones de isomerización y craqueo, las cuales tienen un impacto directo en la selectividad. Actualmente, en la industria petroquímica son procesados crudos más pesados por el contenido de heteroátomos, que conllevan a la necesidad de utilizar sólidos con poros más grandes y acidez moderada; las sílice-alúminas amorfas(ASA's) son sólidos de particular interés, que han llamado la atención en el campo catalítico por la presencia de fuerza ácida moderada y la posibilidad de controlar el rango de porosidad en la síntesis de estos.

Las metodologías desarrolladas en los últimos años han brindado información relevante respecto a los alcances del control de acidez y porosidad en estos sólidos, con el objetivo de aplicar su funcionalidad como catalizadores [2]; las metodologías desarrolladas han implementado semillas de zeolitas, agentes directores de estructura y porógenos que permiten tener control sobre las propiedades ácidas y morfológicas de estos sólidos amorfos, sin embargo, estas metodologías presentan desventajas significativas en cuanto a relación de costo beneficio e impacto ambiental, y en su mayoría involucran diferentes etapas por tiempos prolongados; las pocas metodologías implementando calentamiento asistido por microondas han conducido a reducir drásticamente los largos periodos de calentamiento convencionales, obteniendo ASA's con propiedades promisorias para la catálisis. El calentamiento asistido por microondas en los procesos de síntesis, presentan inconvenientes en cuanto a la capacidad de los equipos; los volúmenes máximos de muestra se realizan a una escala de laboratorio, y las condiciones de operación (presión y temperatura), no pueden exceder unos rangos restringidos,

donde las reacciones altamente exotérmicas no tienen cabida en este tipo de equipos.

Los precursores y aditivos convencionalmente utilizados en la síntesis de estos sólidos representan costos elevados, para lo cual se pretende explorar por medio de la propuesta de investigación, precursores de bajo costo que logren la rentabilidad deseada para las aplicaciones industriales.

A partir de lo anterior, el nuevo reto implica desarrollar metodologías en pro de estandarizar de manera efectiva la síntesis de estos sólidos, variando los precursores convencionalmente aplicados, disminuyendo los tiempos de mesoestructuración asistidos por microondas, obteniendo propiedades ácidas y texturales, con un rendimiento considerable como catalizadores o soportes catalíticos.

En el siguiente trabajo se expondrá una propuesta de investigación, la cual busca implementar una metodología para la preparación de sílice-alúminas amorfas a partir de precursores comerciales de bajo costo asistido por microondas, con funciones ácidas e hidrogenantes efectivas para el desarrollo de reacciones de hidrocrackeo y las correspondientes limitaciones respecto al tamaño de poro para obtener productos de mayor valor agregado.

## 2. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los desarrollos tecnológicos relacionados con los combustibles para el sector de transporte hacia productos de uso final obtenidos del petróleo como gasolina, diésel y keroseno han incursionado fuertemente en procesos ecológicamente viables.

El petróleo no convencional es un candidato potencial para satisfacer la demanda energética mundial, sin embargo, contiene una cantidad de impurezas considerables como metales pesados, compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno, provocando una rápida desactivación del catalizador, formación de coque y alta caída de presión durante el funcionamiento en lecho fijo. Se ha demostrado que el hidrocrqueo en fase de suspensión (SHC) en presencia de catalizador disperso en aceite pesado, logra mejorar el desempeño del proceso.[4]

El sector petroquímico en pro de suplir la demanda mundial se encuentra explorando nuevas alternativas para incrementar el rendimiento de las fracciones de petróleo en las reacciones de hidrocrqueo. Los procesos desarrollados convencionalmente, han permitido aumentar el rendimiento de la industria petroquímica por medio de catalizadores, sin embargo, los costos de los precursores comercialmente utilizados para desarrollar estos sólidos son elevados, y los tiempos de mesoestructuración prolongados.

La química del aluminio y del silicio, han permitido explorar nuevos precursores comerciales de bajo costo, que permiten obtener sólidos con propiedades ácidas y texturales para su aplicación en catálisis; esto sumado al rápido efecto del calor irradiado en microondas, durante tiempos cortos, han permitido disminuir de manera relevante los costos operativos y energéticos, con un alto desempeño de los sólidos en reacciones de hidrocrqueo.

Los catalizadores obtenidos a partir de la variación de los precursores y composiciones de las fuentes de silicio y aluminio se reconocen comercialmente como sílice-alúminas amorfas; sólidos con propiedades ácidas y porosas, sin morfología definida, que permiten la práctica del hidrocrqueo a un menor costo, con un porcentaje de conversión efectivo para la industria petroquímica.

Las sílice-alúminas amorfas son materiales ácidos, que han sido sintetizados implementando una metodología que ha comenzado a llamar la atención, la cual consiste en la formación de “semillas” durante el hidrotratamiento de las muestras, que permiten la incorporación del aluminio tetraédrico en una matriz silícea, generando acidez tipo Brønsted, necesaria para las reacciones de hidrocrqueo,

mientras son favorecidos la formación de mesoporos por medio de agentes directores de estructura mesoporosa. [3]

La aplicación de estos sólidos en la industria química ha sustituido materiales ácidos como las zeolitas, obteniendo rendimientos competitivos a un menor costo. La reducción de costos incide en la implementación de precursores usados a escala industrial y tecnologías con un gasto energético menor; la metodología para la preparación de estos sólidos ha sido evaluada bajo diferentes tecnologías y fuentes de silicio y aluminio, que han permitido tener un panorama informativo de las nuevas pautas marcadas para la implementación de un esquema metodológico para la obtención de estos sólidos de manera estándar.

En el siguiente trabajo se caracterizarán diferentes sílice-alúminas amorfas sintetizadas por calentamiento asistido por microondas y convencionalmente a partir de precursores comerciales de bajo costo, con el objetivo de obtener sólidos ácidos para la aplicación catalítica con propiedades texturales, morfológicas y estructurales.



### **3. OBJETIVOS**

#### 3.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología para la preparación de sílice-alúminas amorfas mesoestructuradas asistidas por microondas a partir de precursores comerciales de bajo costo.

#### 3.2 Objetivos específicos

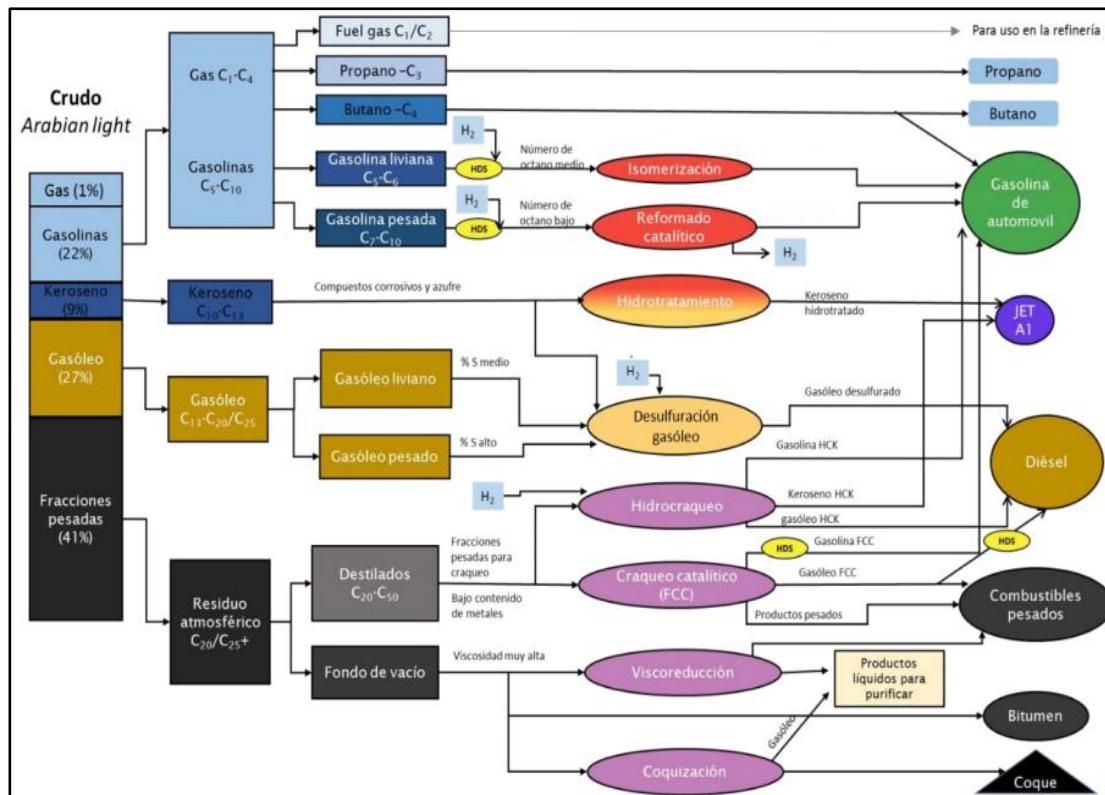
- ✓ Analizar el efecto del calentamiento asistido por microondas en la preparación de sílice-alúminas amorfas.
- ✓ Evaluar el impacto de aditivos en las propiedades texturales y ácidas de los sólidos preparados.
- ✓ Explorar el potencial catalítico de algunas sílice-alúminas amorfas en reacciones de hidrocrqueo.

## 4. MARCO TEÓRICO

### a. Refinación de petróleo

El petróleo es la materia prima a partir de la cual, se obtiene una amplia variedad de productos, entre los cuales se encuentran combustibles de automóviles, aviones, solventes y productos de base petroquímica, entre otros; la obtención de los productos con fines industriales, se dan a partir de procesos de separación, conversión e hidroprocesos en refinerías.[2]

En la figura 1, se ilustra el proceso de refinación del petróleo en la industria.



**Figura 1.** Esquema general de la refinación de petróleo [2]

En un principio, se realiza un proceso de separación por medio de una destilación, en la cual se obtienen diferentes hidrocarburos presentes en la mezcla de crudo según su punto de ebullición; de esta manera, para temperaturas inferiores a 40 °C se obtienen gases entre uno y cuatro átomos de carbono (C1 - C4). Entre 40 °C y 200 °C se obtienen gasolinas entre cinco y diez átomos de carbono (C5 - C10). En

un rango de 200 °C a 300 °C se obtiene queroseno (C10 - C13). Entre 250 °C y 350 °C se obtiene diésel o gasóleo (C13 - C20/C25).

Los compuestos livianos captados por medio de la destilación son sometidos a procesos de hidroconversión catalítica con el objetivo de aumentar la calidad de dichos productos, bajo condiciones de proceso establecidas.

Sin embargo, el tratamiento de las fracciones pesadas representa un importante desafío operativo y económico para la industria petroquímica. La complejidad y cantidad de compuestos azufrados a hidrotatar, limitan la efectividad de los procesos de separación en una sola etapa sin procesos adicionales.

En los años 90, las unidades eran utilizadas para producir diésel específico con 1500-350 ppm de S; actualmente, la misma unidad debe encargarse de producir <10 ppm de SULSD (diesel ultra bajo de azufre) sin sacrificar la producción y logrando un aumento de API en el diésel[5].

A pesar del alcance del hidrocrackeo para la eliminación de impurezas, las cargas sometidas a este proceso tienen un alto contenido de compuestos con heteroátomos y aromáticos polinucleares que suelen desactivar los catalizadores o disminuir la conversión del proceso. Debido a esto, las cargas suelen necesitar un procedimiento de hidrotatamiento previo a su hidroconversión[3].

La eliminación de azufre y nitrógeno en los sólidos debe realizarse de manera contigua en el proceso, con el objetivo de realizar un proceso químicamente eficiente; lo cual incide en las condiciones operacionales de las unidades de hidrosulfuración, aumentando la presión y temperatura para obtener la separación deseada; evaluando la estabilidad del catalizador a largo plazo, en caso de presentar segregación gradual de las fases activas aumentando la deposición de coque [5].

Debido a las adversidades anteriormente descritas, se evalúan opciones para renovar las unidades de hidrotatamiento o construir nuevas, lo cual implica altos costos económicos pero asequible; la demanda de los productos obtenidos en fondo disminuye comparativamente con los productos obtenidos por medio del destilado, lo cual incentiva la implementación de tecnologías para aumentar la conversión de las fracciones pesadas en productos con mayor demanda industrial [2].

#### b. Hidrocrackeo

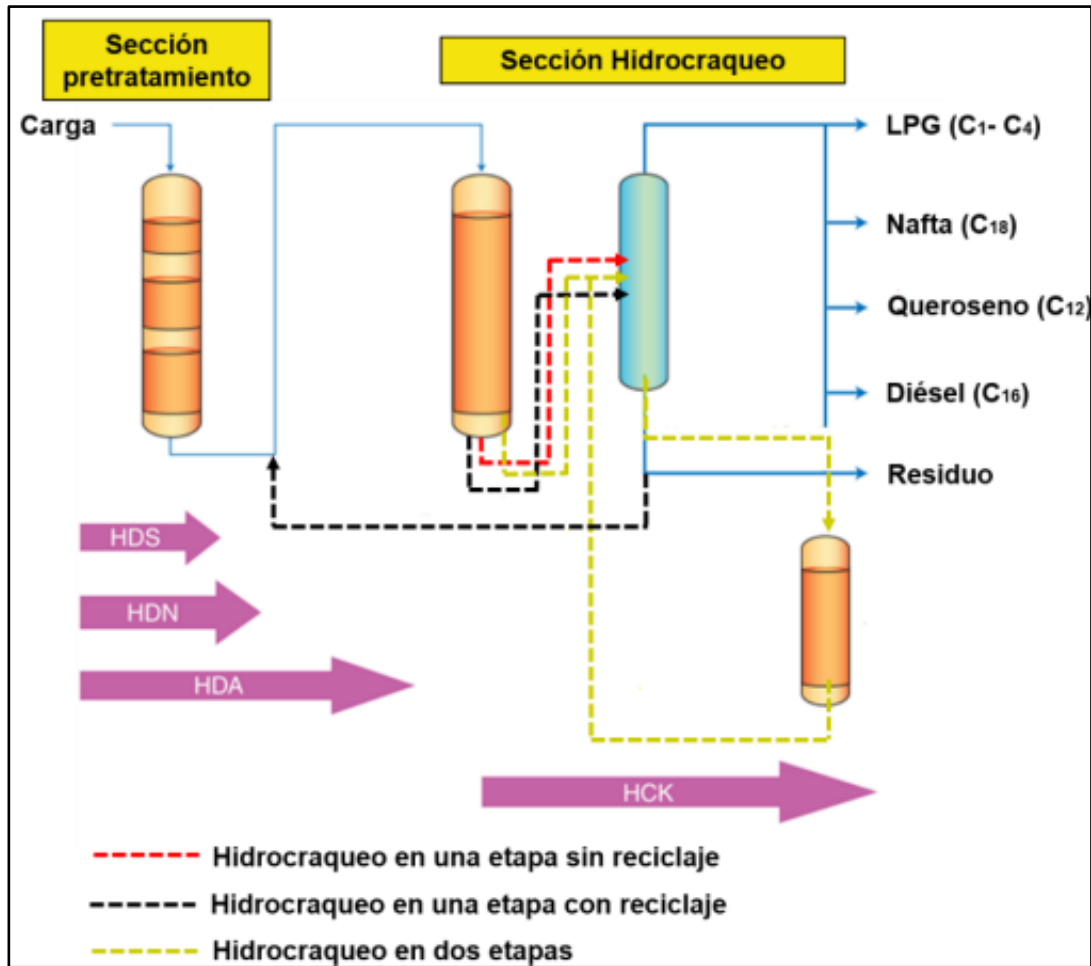
Actualmente, las diversas fuentes de petróleo contienen cada vez más contaminantes como azufre, nitrógeno entre otros heteroátomos los cuales requieren una alta técnica de proceso para satisfacer las demandas energéticas mundiales. Actualmente, el hidrocrackeo en fase de suspensión es la actualización de la

tecnología de procesamiento de petróleo pesado. Ha sido investigado y perfeccionado durante décadas y gradualmente afirmó su importante posición en la industria del petróleo. Los reactores de fase de suspensión (SPR) se trabajan basándose en el catalizador suspendido en un líquido en modo discontinuo o continuo, en contracorriente o corriente con el flujo de gas [4].

El hidrocrqueo (HCK) es una tecnología de refinación, parte de la familia de hidroprocesamiento; altamente apreciada en la industria de la refinación por la flexibilidad y versatilidad.

Este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas y presiones de hidrógeno[3], aplicado regularmente para mejorar las fracciones de hidrocarburos pesados a gasolina y destilados medios como diésel y combustibles para aviones. Los catalizadores utilizados en procesos de HCK se denominan *bifuncionales* por su función hidrogenante/deshidrogenante, a menudo en un metal noble, y un sólido con acidez mayormente Brønsted, como zeolitas, alúminas, alúminas cloradas o sílice-alúminas amorfas. Los catalizadores bifuncionales son utilizados de manera frecuente en la industria de la refinación en procesos como la hidroisomerización de parafina, el hidrotratamiento de aceites vegetales y el HCK de fracciones de petróleo y ceras Fischer-Tropsch. La reacción de hidrocrqueo consiste en romper uno o más enlaces carbono-carbono de los hidrocarburos y saturar las valencias libres creadas con hidrógeno[6].

En la Figura 2, se plasma el proceso de hidrocrqueo al cual se someten las fracciones de hidrocarburos pesados posterior al hidrotratamiento.



**Figura 2.** Esquema proceso de hidrocrackeo posterior al hidrot ratamiento [3].

En la sección de pretratamiento se eliminan las impurezas a través de procesos de hidrot ratamiento como hidrot ratamiento de azufre (HDS), hidrot ratamiento de nitrógeno (HDN) e hidrot ratamiento de oxígeno (HDO) y la hidrogenación de compuestos aromáticos (HDA) [3]. Estos productos son tratados en la sección de hidrocrackeo, lo cual puede darse en una o dos etapas como se ilustra en la Figura 2; para el proceso monofásico, la carga obtenida del hidrot ratamiento entra a la sección de hidrocrackeo donde se obtienen de manera directa los productos de uso final (LPG, nafta, queroseno, diésel), y el producto no convertido posteriormente se somete a craqueo catalítico fluidizado (FCC) con el objetivo de obtener el mayor rendimiento de los residuos; para el proceso bifásico, la fracción no convertida en el proceso de hidrocrackeo es reciclada y retornada a la sección, obteniendo una mayor conversión y aumenta la selectividad de interés hacia el diésel [3].

### c. Sílice-alúminas amorfas

Las sílice-alúminas (ASA's) son estructuras amorfas compuestas por silicio, aluminio y oxígeno con una composición variable; caracterizadas por la presencia de sitios ácidos Brønsted fuerte y débiles; y con una distribución porosa caracterizada por la mesoestructura (2-4 nm), de considerable utilidad práctica en la catálisis industrial [7].

Son usados como sólidos ácidos o soportes de para metales o sulfuros metálicos finamente dispersos en una amplia gama de procesos. Estos sólidos están presentes en los catalizadores aplicados al hidrocrackeo para obtener destilados medios a partir de fracciones de petróleo pesado; estos catalizadores son de acidez débil al ser comparados con una zeolita, ya que la acidez Brønsted en las zeolitas se debe al puente originado en la sustitución del  $\text{Si}^{4+}$  presente en la estructura cristalina por  $\text{Al}^{3+}$ , cristalinidad de la cual carecen estos sólidos estructuralmente amorfos. Aunque estos sólidos contienen sitios ácidos similares a los sitios de acidez tipo Brønsted, estos están presentes con menor fuerza. Los experimentos de craqueo en hidrocarburos sugieren que la baja de acidez en los sólidos comparados con las zeolitas podría ser una consecuencia de una concentración muy baja de sitios de acidez similar a la de los grupos hidroxilo puente en zeolitas [7].

Los modelos superficiales propuestos para las ASA's contienen alrededor de cuatro tipos diferentes de aluminio: (i) Al por sustitución en la red de sílice y en la superficie, aisladas; (ii) Al tetraédrico; (iii) Al octaédrico; (iv) otras formas agregadas de Al [7].

La estabilidad térmica, intercambio iónico, porosidad y acidez son las propiedades más relevantes en estos sólidos. Las aplicaciones se han desarrollado en diferentes sectores industriales, en la síntesis de materiales cerámicos, aditivos en cementos, adsorbentes, intercambiadores iónicos, como soporte catalítico y catalizadores (Craqueo de hidrocarburos, alquilación en fase líquida, oligomerización de olefinas ligeras, tratamiento de curdos sintéticos (syncrude HTFT, *hightemperature Fischer-Tropsch*), desarrollo de ceras (LTFT, *lowtemperature Fischer-Tropsch*), catalizadores de Pt para oxidación, hidrogenación de (etil)antra quinona, hidrocrackeo) [8].

Las sílice-alúminas amorfas han sido sintetizadas durante un largo tiempo utilizando métodos de calentamiento convencionales, los cuales implican tiempos de tratamiento solvotérmico extensos; sin embargo, las nuevas tecnologías han permitido disminuir los tiempos de calentamiento considerablemente, conservando las propiedades de interés para las aplicaciones en catálisis (acidez y porosidad).

El método de preparación aplicado para las sílice-alúminas es:

- (i) Mezcla de precursores fuente de silicio y aluminio; la relación Si/Al es variable.
- (ii) Adición de aditivos a la mezcla de precursores; estos corresponden a agentes directores de estructura y agentes porógenos.
- (iii) Proceso de envejecimiento o formación de semilla; tratamiento hidrotérmico por tiempo corto.
- (iv) Tratamiento solvotérmico de la mezcla resultante con pH aproximado a 9; asistido por microondas en un tiempo que oscila de 5-60 minutos o convencionalmente en un horno de síntesis en un tiempo que oscila de 5-50 horas.
- (v) Secado y calcinación del sólido resultante.

La caracterización de las muestras obtenidas para los diferentes sólidos variando los parámetros y condiciones de operación reportados en la literatura, indistintamente del método utilizado en el tratamiento solvotérmico, se asemejan bajo los mismos lineamientos. Los sólidos reportados en la literatura, realizando el calentamiento de manera convencional y asistido por microondas difieren en la acidez tipo Brønsted (acidez de interés para la aplicación de catálisis) [3].

Los métodos asistidos por microondas tienen grandes ventajas a los procesos asistidos por calentamiento convencional; estos toman tiempos cortos de procesado, ahorro energético, mayor rendimiento y es amigable con el medio ambiente; sin embargo, la nueva tecnología presenta ciertas desventajas para realizar un calentamiento uniforme al interior de sistemas a gran escala, reacciones extremadamente exotérmicas, limitaciones de volumen, presión y temperatura máxima [10].

#### d. Función acidez de las sílice-alúminas amorfas

La catálisis ácida representa un sector principal en la catálisis industrial. Los catalizadores con funciones ácidas, que pueden ser protónicos tipo Brønsted o Lewis, interactúan con reactivos caracterizados por cierta basicidad activándolos y orientando la reacción hacia los productos deseados [12].

Los ácidos relativamente débiles, del tipo Brønsted o Lewis, son generalmente suficientes para la activación de bases, tales como compuestos nitrogenados, oxigenados y sulfurados. En cambio, para activar los hidrocarburos insaturados, que

actúan como bases  $\pi$ , y aún más, los hidrocarburos parafínicos, que son bases  $\sigma$  muy débiles, se necesitan ácidos de Brønsted muy fuertes. Los sólidos con acidez Brønsted, como las zeolitas protónicas, son excelentes catalizadores y materiales amigables con el medio ambiente comparativamente con los catalizadores superácidos líquidos como los ácidos fluorhídrico y sulfúrico o los ácidos de tipo Friedel Crafts[12].

Sin embargo, el uso de catalizadores ácidos sólidos fuertes se ve frecuentemente obstaculizado por la coquización rápida. Por tanto, la acidez de los catalizadores debe ajustarse con frecuencia para que tengan suficiente actividad junto con una baja velocidad de desactivación [12].

Las sílice-alúminas son una familia de materiales caracterizados por una acidez sintonizable media fuerte. Han sido desarrollados para sustituir las bentonitas activadas por ácido utilizadas en los procesos de craqueo [12].

La caracterización de la acidez de estos sólidos es de gran importancia en los procesos industriales de: craqueo, isomerización de alcanos y alquenos, alquilación de aromáticos, deshidratación de alcoholes y reacciones de esterificación [11]. Las reacciones principales de estos procesos toman lugar en los sitios ácidos Brønsted de la superficie de los materiales ácidos. Suelen ser usados los óxidos ácidos como función ácida, donde se resaltan las zeolitas como los materiales ácidos con mayor actividad hacia las reacciones de craqueo [3].

La literatura reporta comparaciones entre la variación de la actividad ácida de una zeolita y una sílice-alúmina amorfa en función de la temperatura de reacción, en presencia de una fracción de gasóleo de vacío (VGO) [2]. Para obtener el mismo grado de conversión de la muestra de VGO, se hace necesario incrementar la temperatura de 35-40°C para obtener el mismo grado de conversión cuando la función ácida es una sílice-alúmina amorfa, respecto a la temperatura de reacción cuando se usa una zeolita[2].

Aunque la función ácida no presenta una relación directa con el tipo, fuerza y cantidad de sitios ácidos [2], el origen de los sitios ácidos Lewis y Brønsted, permiten predecir el comportamiento de los sólidos en reacciones de hidrocrqueo.

#### ✓ **Acidez Lewis**

La naturaleza tipo Lewis, puede correlacionarse con la presencia de aluminio según su entorno; siendo este el único elemento que genera una instauración coordinativa que tiene la capacidad de aceptar un par de electrones. La naturaleza de estos sitios ácidos, presentan una resistencia medio o fuerte, según el entorno del átomo de aluminio caracterizado, la resistencia fuerte se encuentra relacionada átomos de Al(III) y media Al(IV) [2]. Las sílice-alúminas amorfas



ricas en sílice, presentan naturalmente una menor cantidad de sitios ácidos tipo Lewis [2].

### ✓ Acidez Brønsted

Para intentar explicar el origen de la acidez tipo Brønsted en las sílice-alúminas amorfas, inicialmente, se propuso la idea de reemplazar átomos de silicio por átomos de aluminio que generan protones para compensar cargas lábiles, como en el caso de las zeolitas. Sin embargo, los picos obtenidos por medio de la caracterización de los sólidos se asemejaban a otro tipo de catalizadores; actualmente, la acidez tipo Brønsted, se identifica con una estructura atómica local precisa, no es sencillo dada la escasa cantidad de información accesible analíticamente por un lado y, por otro lado, la complejidad de estos sólidos, que difieren, especialmente en cuanto a su método de síntesis. Sin embargo, las estructuras de los sitios ácidos Brønsted fuertes más expuestos actualmente son [2]:

- la existencia de Si-OH-Al (zeolita)
- la existencia de pares (SiOH, Al<sup>3+</sup>)
- la existencia de OHspseudo-punteados

#### e. Función hidrogenante/ deshidrogenante

El incremento de crudos cada vez más pesados y la presencia de compuestos con heteroátomos, provoca una desactivación de las fases hidrogenantes como consecuencia de la desactivación de los catalizadores. Debido a lo anterior, la función hidrogenante/deshidrogenante utilizada en procesos de hidrocrackeo de fracciones pesadas consiste en sulfuros de metales de transición como molibdeno o tungsteno promovidos con cobalto o níquel, debido a su alto rendimiento en la remoción de heteroátomos y a la disminución de la velocidad en formación de coque [2].

Los sulfuros de metales de transición se han usado en catalizadores bifuncionales con zeolitas y sílice-alúminas amorfas como funciones ácidas. El disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) es comúnmente usado como función hidrogenante, con una estructura cristalina que consiste en láminas débilmente acopladas de S-Mo-S, donde una capa de átomos de molibdeno está rodeada por capas de átomos de azufre. Los cristales de MoS<sub>2</sub> se componen de láminas apiladas, que se mantiene juntas por interacciones de Van der Waals [3]. La actividad depende de los planos de borde desordenados en el entorno de reacción. Los planos de los bordes suelen tener una gran actividad, mientras que los planos basales parecen inertes. En el modelo, el

sitio del borde muestra la función de hidrogenación y la ruptura del enlace C-S mientras que los sitios del borde están activos solo para la ruptura del enlace C-S [4].

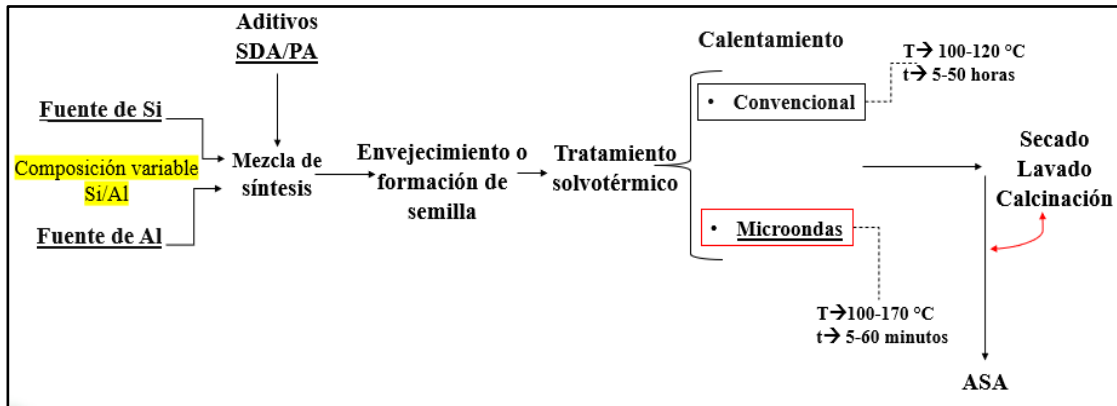
Se han realizado muchas investigaciones sobre sulfuros dispersos con el objetivo de obtener una función hidrogenante, para optimizar la actividad al reducir el tamaño de partícula y exponer mayormente el área superficial, aumentando la transferencia de masa y evitando el craqueo excesivo junto con la formación de coque, generado por el bloqueo de radicales libres promovidos en las reacciones de policondensación [3].

#### f. Metodología de síntesis para sílice-alúminas amorfas

Las metodologías de estos materiales involucran el uso de especies inorgánicas precursoras de silicio y aluminio y el uso de agentes directores de la estructura mesoporosa, lo cual implica varias etapas en los métodos de preparación. Una de las metodologías desarrolladas en los últimos años incluye la búsqueda de formación de semillas de zeolita, con lo cual se mejora la estabilidad hidrotérmica, las propiedades ácidas y las propiedades texturales. Las metodologías reportadas, parten de soluciones que contienen los precursores de silicio y aluminio, las cuales son envejecidas con el objetivo de conducir la cristalización en el sólido; las mezclas son llevadas a tratamiento hidrotérmico, formando micelas en torno a las semillas. Posteriormente, la mezcla es añadida a una solución que contiene un agente director de estructura mesoporosa y el gel resultante se trata hidrotérmicamente. El sólido obtenido luego del tratamiento térmico es lavado, secado y calcinado [3].

El desarrollo de la mesoporosidad en sílice-alúminas mesoestructuradas se basa en el uso de agentes directores de estructura mesoporosa como surfactantes. La presencia de estos agentes y de precursores inorgánicos de silicio y aluminio en medio acuoso conduce al desarrollo de interacciones favorables entre el agente director de estructura mesoporosa y las paredes inorgánicas en formación. Este proceso se da bajo condiciones específicas de concentración de reactivos, pH y temperatura; conduciendo a la formación de materiales híbridos que consisten en mesofases micelares incrustadas en una matriz inorgánica. Por último, la porosidad se obtiene de la eliminación del agente director de estructura mesoporosa, ya sea por procesos de eliminación química o calcinación. La mesoporosidad proporciona mayor accesibilidad a las moléculas a sitios activos por la reducción en la resistencia difusional y obtención de materiales con altas áreas superficiales necesarias para una mayor dispersión de componentes activos [3].

La síntesis de sílice-alúminas amorfas se realiza en cuatro etapas: (i) prehidrólisis, (ii) formación de semilla, (iii) mesoestructuración y (iv) lavado, secado y calcinación. La metodología general de síntesis hidrotérmica para la síntesis de las ASA's se representa en la Figura 3. Los aditivos adicionados a la mezcla de síntesis corresponden al agente director de estructura (SDA) responsable de los microporos y agente porógeno (PA) responsable de la mesoporosidad.



**Figura 3.** Metodología general para la preparación de sílice-alúminas amorfas.

Bajo el esquema metodológico ilustrado en la Figura 3, se desarrollaron las síntesis de las sílice-alúminas amorfas

g. Métodos de caracterización sílice-alúminas amorfas

Las muestras preparadas, fueron sometidas a las siguientes metodologías de caracterización:

✓ XRD

Las sílice-alúminas amorfas son caracterizadas por difracción rayos X, con el objetivo de reconocer estructuras porosas en los sólidos. Los patrones de XRD se corren generalmente para ángulos bajos ( $1.2^{\circ}$ - $8.0^{\circ}$ ) [3], con el objetivo de evidenciar alrededor de los  $2^{\circ}$ - $4^{\circ}$  alguna reflexión que correlacione la distribución de poros, indicando materiales puramente silíceos que poseen una mesoestructura hexagonal con poros tridimensionales tipo “wormhole” (agujero de gusano).

En la literatura son reportados diferentes metodologías para la obtención de sílice-alúminas amorfas caracterizadas por medio de difracción de rayos X. A partir de una solución con precursor de síntesis libre de agente de plantilla orgánico con calentamiento convencional, se obtienen patrones de difracción de rayos X con picos anchos a  $2\theta = 15^\circ \sim 30^\circ$  que son atribuidos a la fase amorfa, independientemente de la relación de los precursores en los sólidos sintetizados. No se obtienen picos de difracción característicos en la región de  $1^\circ < 2\theta < 6^\circ$ , lo que revela que todas las muestras de ASA's no poseen mesoporos ordenados de largo alcance, como normalmente se identifican en las zeolitas [9].

Otras metodologías reportadas en la literatura para calentamiento asistido por microondas con síntesis a partir de especies protozeolíticas, se obtienen patrones a ángulos bajos con una intensa reflexión a  $2\theta = 2.1^\circ$  correspondiente a una distancia de correlación poro-poro de 4.2 nm, además de una amplia señal a  $2\theta = 4^\circ$ ; estas dos señales pueden ser indexadas a mesoestructuras hexagonales con poros tridimensionales desordenados tipo 'wormhole'; para ángulos altos, se muestra una amplia señal centrada en  $2\theta = 23^\circ$ , la cual es propia de materiales amorfos [3].

Para las metodologías asistidas por microondas, a mayor tiempo de irradiación en la etapa de mesoestructuración, la intensidad en las señales de difracción disminuye [3].

#### ✓ SEM-EDX

Las sílice-alúminas amorfas son caracterizadas por SEM-EDX, con el objetivo de reconocer la estructura, cantidad y distribución de los sitios ácidos en los sólidos. Las imágenes tomadas, permiten realizar una cuantificación aproximada de la relación de Si/Al en diferentes zonas de los sólidos, comparando con el TPD, donde se espera un aumento de la acidez total de los sólidos en cuanto se logre incorporar una mayor cantidad de aluminio en la matriz silícea.

Sin embargo, la cantidad de aluminio presente en la relación Si/Al del gel de síntesis, disminuye para la relación obtenida en el gel de síntesis, lo cual implica que a medida que la relación Si/Al en el gel disminuye, la incorporación de aluminio se hace menos eficiente, debido a una disolución parcial de los precursores de aluminio en la solución inicial que no puede ser incorporado en la matriz sólida final [3].

En cuanto a la morfología de los aluminosilicatos con distinta relación Si/Al, se observa que un aumento en el contenido de Al limita la evolución hacia partículas de morfología definida [3].

Los métodos de síntesis reportados en la literatura para sólidos obtenidos por calentamiento convencional o asistidos por microondas, se obtienen imágenes SEM bastante semejantes morfológicamente [3] [9]. Se obtienen formas irregulares construidas mediante la reorganización de nanopartículas en estado sólidos; se identifican morfologías esféricas incompletas como cascarones y totalmente formadas con diámetros inferiores a 50 nm. El análisis elemental para los sólidos asistidos por calentamiento convencional, presentan una relación Si/Al semejante entre la mezcla inicial y el gel de síntesis [9]; a diferencia de los sólidos asistidos por microondas, los cuál reducen la relación en gran medida [3]. En las superficies sólidas no se observan especies de aluminio agregadas o nanopartículas pequeñas de alúmina en la superficie de ASA. Se encuentra homogeneidad incluso a 20 nm, del silicio y aluminio en la superficie sólida, lo que indica una buena distribución de Al en la red de sílice.

✓ Fisisorción de nitrógeno/ Distribución de tamaño de poro

Las sílice-alúminas amorfas son caracterizadas por fisisorción de nitrógeno con el objetivo de cuantificar el área superficial y distribución de tamaños de poros de sólidos. Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> permiten cuantificar la cantidad de nitrógeno adsorbido por los sólidos respecto a la presión relativa del nitrógeno. A partir de las isothermas obtenidas, se pueden caracterizar los sólidos como micro, meso, y macroporosos, que son corroborados por medio de la distribución de poros.

Los métodos de síntesis reportados en la literatura para sólidos obtenidos por calentamiento convencional o asistidos por microondas, las cantidades de nitrógeno adsorbida en la región de  $P/P^0 < 0,1$  es bastante baja, lo que indica escasez de microporos en todos los materiales y el posterior aumento en las curvas de isoterma a 0,4, atribuido a la adsorción en multicapa en la superficie de los agregados, lo que indica la existencia de mesoporos [3][9]. La distribución del tamaño de poro derivada de la curva de adsorción, aplicando el modelo BJH, presenta picos entre 3-4 nanómetros que corresponden a sólidos mesoporosos; el tamaño de poro varía ligeramente con los cambios de la relación Si/Al [3][9].

✓ Desorción de amoníaco temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD)

Las sílice-alúminas amorfas son caracterizadas por NH<sub>3</sub>-TPD con el objetivo de reconocer la cantidad y fuerza de los sitios ácidos en los sólidos. Los perfiles de análisis de TPD se realizan para determinar la acidez total (tipo Brønsted/Lewis); la variación entre las temperaturas a la cual se realiza la desorción entre los

diferentes sólidos sintetizados permite identificar la presencia de sitios ácidos con mayor o menor fuerza de acidez ligeramente cambiante entre ellos [3].

Los métodos de síntesis reportados en la literatura para sólidos obtenidos por calentamiento convencional o asistidos por microondas, reportan perfiles que sugieren la presencia de al menos dos tipos de sitios ácidos con fuerza ácida diferente [3]. Los primeros eventos de desorción de amoníaco son asociados a la existencia de sitios ácidos débiles, mientras que la desorción realizada a temperaturas superiores confirma la existencia de sitios ácidos con mayor fortaleza, siendo la cantidad de los sitios más ácidos la que menor aporte tiene en la acidez total de los sólidos. Los materiales sintetizados convencionalmente presentan la desorción de amoníaco a temperaturas ligeramente inferiores a los materiales asistidos por microondas; esto sugiere que el material sintetizado por síntesis hidrotérmica asistida por microondas presenta sitios ácidos con una fuerza ácida ligeramente mayor comparado con los demás materiales [3] [9].

## **5. METODOLOGÍA**

### **5.1 Metodología para la preparación de sílice-alúminas amorfas**

La metodología desarrollada en la preparación de las sílice-alúminas amorfas se realizó bajo las siguientes condiciones de operación:

#### **1. Prehidrólisis:**

Se prepara una mezcla con el nitrato de aluminio nonahidratado (0,4 g) y sílice coloidal (20,8 g); es necesario adicionar una cantidad aproximada de 5 g de agua para lograr una mezcla, aunque lechosa, parcialmente homogénea de los precursores de silicio y aluminio. Esta mezcla se adiciona a una solución de agua ultrapura (19,8 g) y TEAOH (27,8 g). La mezcla obtenida se envejece durante 2 horas a temperatura ambiente (25 °C) con agitación magnética. La mezcla, aunque homogénea, presenta un aspecto lechoso.

#### **2. Formación de semilla**

La mezcla envejecida, es transferida a una autoclave y sometida a un tratamiento hidrotérmico durante 3 horas a 100 °C. Este calentamiento se da bajo condiciones estáticas para inducir la formación de la semilla de sólido. La mezcla de síntesis del autoclave se deja enfriar y se adiciona una mezcla de agua ultrapura (233,3 g) y CTABr (9,3 g). La mezcla final se somete a agitación

magnética para obtener una mezcla homogénea, mientras se ajusta el pH con ácido sulfúrico concentrado hasta aproximadamente 9.

### 3. Mesoestructuración

El proceso de mesoestructuración se realiza asistido por el calentamiento en microondas; se realiza durante 5 minutos a 180 °C. Es necesario tener en cuenta que la curva de calentamiento para llegar a esta temperatura, y el tiempo que torna en enfriarse nuevamente, toma alrededor de 2 horas aproximadamente.

### 4. Secado y calcinación

Los sólidos obtenidos finalmente son centrifugados y lavados con agua ultrapura tres veces a 5000 rpm por 10 min; las muestras se secan durante 24 horas a 100 °C y calcinadas durante 4 horas a 600 °C.

*Nota: Las cantidades reportadas corresponden a la metodología finalmente lograda; sin embargo, las muestras analizadas tienen variaciones en la cantidad de precursores adicionados y la asistencia de calentamiento, como se reporta en la Tabla 1. El subíndice al interior del paréntesis identificado con “C” hace alusión a calentamiento asistido convencionalmente y “ $\mu W$ ” asistido por microondas; el subíndice por fuera del paréntesis hace alusión a la relación molar inicial de Si/Al.*

**Tabla 1.** Sílice-alúminas preparadas.

Muestra	Calentamiento	Precursor silicio	Precursor aluminio	Cantidad H <sub>2</sub> O	Cantidad TEAOH	Precursor silicio	Precursor aluminio
(ASA <sub><math>\mu W</math></sub> ) <sub>20</sub>	Microondas	6,04 g	0,69 g	21,27 g	27,85 g	Sílice coloidal	nitrato de aluminio
(ASA <sub>C</sub> ) <sub>45</sub>	Convencional	14,9417 g	0,6945 g	15,88 g	27,82 g	Sílice coloidal	nitrato de aluminio
(ASA <sub><math>\mu W</math></sub> ) <sub>45</sub>	Microondas	15,01 g	0,70 g	27,75 g	15,93 g	Sílice coloidal	nitrato de aluminio
(ASA <sub><math>\mu W</math></sub> ) <sub>21</sub>	Microondas	15,04 g	0,70 g	27,77 g	15,89 g	TEOS	Isopropóxido de aluminio

## 5.2 Caracterización sílice-alúminas amorfas

### ✓ XRD

Las sílice-alúminas amorfas fueron caracterizados por XRD en un difractómetro PANaliticalEmpyrean usando una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) con un tubo de rayos X operando a 40 kV y 40 mA de corriente de emisión. Las muestras se analizaron a temperatura ambiente en un rango de escaneo de ángulos bajos entre 1.2 y 8.0 °; el tamaño de paso se estableció en 0.026.

### ✓ SEM-EDX

Las imágenes SEM fueron tomadas en un Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7100 para observar la morfología de los sólidos sintetizados. Adicionalmente, se realizó análisis químico de Si y Al mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) para la determinación de la relación molar Si/Al de los sólidos calcinados.

### ✓ Fisisorción de nitrógeno/ Distribución tamaño de poro

Las propiedades texturales fueron realizadas por fisisorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$  fueron determinadas en un sistema Micromeritics ASAP 2020 después del pretratamiento de las muestras bajo vacío durante 12 horas a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . La distribución del tamaño de poro fue determinada por el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) basado en la rama de adsorción de las isothermas.

### ✓ Desorción a temperatura programada de amoníaco ( $\text{NH}_3$ -TPD)

Para la medición de  $\text{NH}_3$ -TPD con detector TCD, cada muestra (0.2g, empastillada y tamizada entre 212 – 500  $\mu\text{m}$ .) fue pretratada por 20 minutos en flujo de helio a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , enfriada a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  y saturada con amoníaco por 30 minutos; la eliminación de amoníaco fisisorbido se realizó con flujo de helio a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. La desorción de amoníaco se realizó a una velocidad de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  en el rango de temperatura de 50 – 500  $^\circ\text{C}$  en flujo constante de helio ( $30 \text{ mLmin}^{-1}$ )



## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 6.1 Preparación de sílice-alúminas amorfas

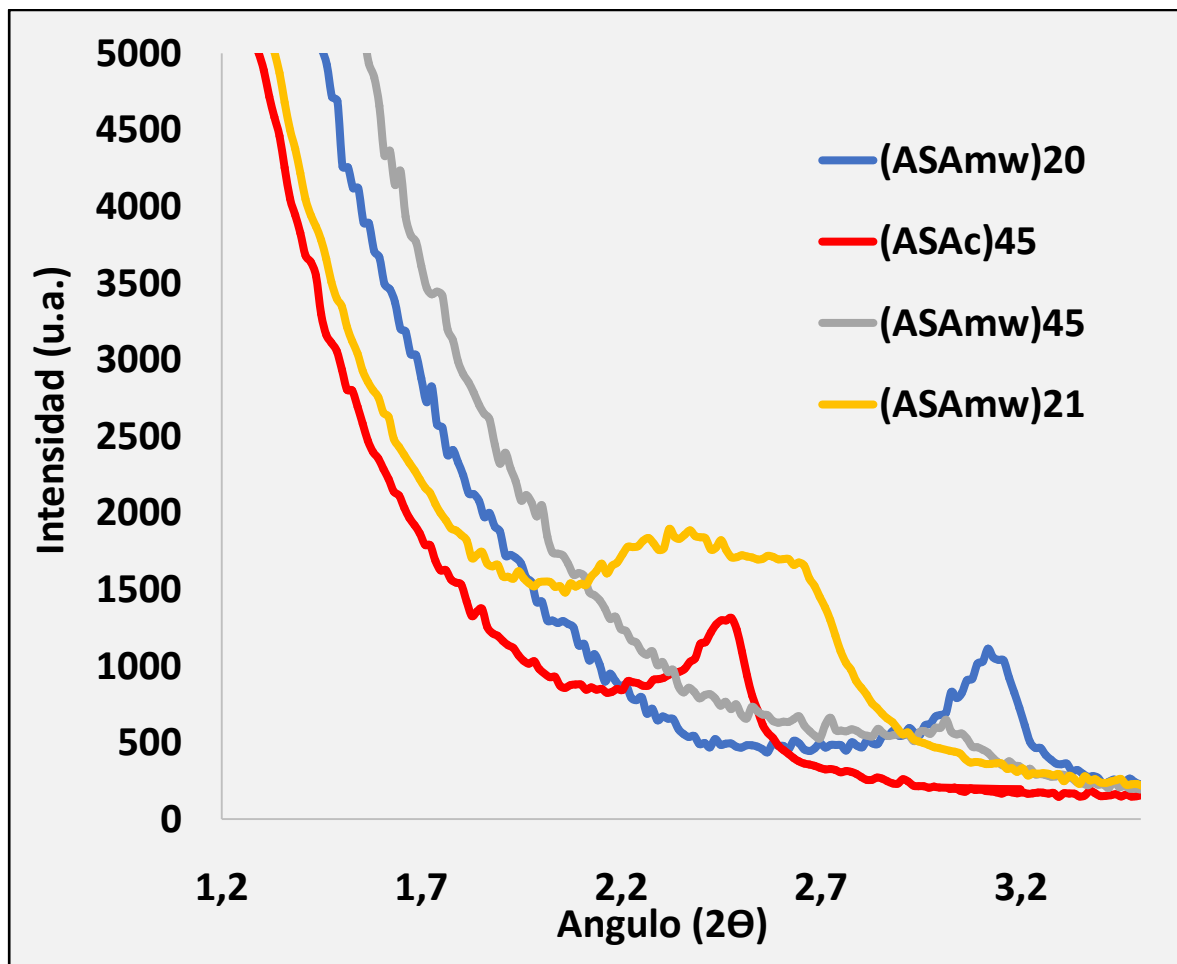
Las sílice-alúmina amorfas preparadas, tuvieron variaciones en cuanto a las cantidades adicionadas de las fuentes de precursores (Si y Al). Debido a la variación en la química y composición de los precursores comerciales seleccionados, las cantidades de estos y los demás compuestos son reajustados. Las muestras fueron preparadas con calentamiento asistido por microondas y convencional (convección, en estufa), comparando los resultados entre ambas metodologías según el calentamiento de las muestras solidas.

### 6.2 Caracterización sílice-alúminas amorfas

La caracterización se realizó a las 4 muestras especificadas en la Tabla 1; sin embargo, los resultados entre sólidos son semejantes y son analizados con los resultados correspondientes a la muestra (ASA<sub>μW</sub>)<sub>20</sub>.

#### 6.2.1 Propiedades estructurales y morfológicas

La Figura 4, ilustra los patrones de difracción de rayos X para ángulos bajos de las sílice-alúminas amorfas sintetizadas (ASA<sub>μW</sub>)<sub>20</sub>, (ASA<sub>μW</sub>)<sub>45</sub> y (ASA<sub>μW</sub>)<sub>21</sub> bajo calentamiento asistido por microondas y (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub> convencionalmente; los precursores y las cantidades utilizadas en cada sólido están estipuladas en la Tabla 1. Los patrones XRD a ángulos bajos evidencian un pico alrededor de  $2\theta = 2^\circ$  y una amplia señal a  $2\theta = 4^\circ$  que implican una distancia de correlación poro-poro de 2-4 nm. Estas señales pueden ser indexadas a mesoestructuras hexagonales con poros tridimensionales desordenados tipo 'wormhole'. Los materiales no fueron evaluadas a ángulos altos, ya que no se espera obtener algún tipo de señal cristalina, por el contrario, no se espera obtener señales relacionadas a zeolitas o alúminas segregadas en los sólidos [8].



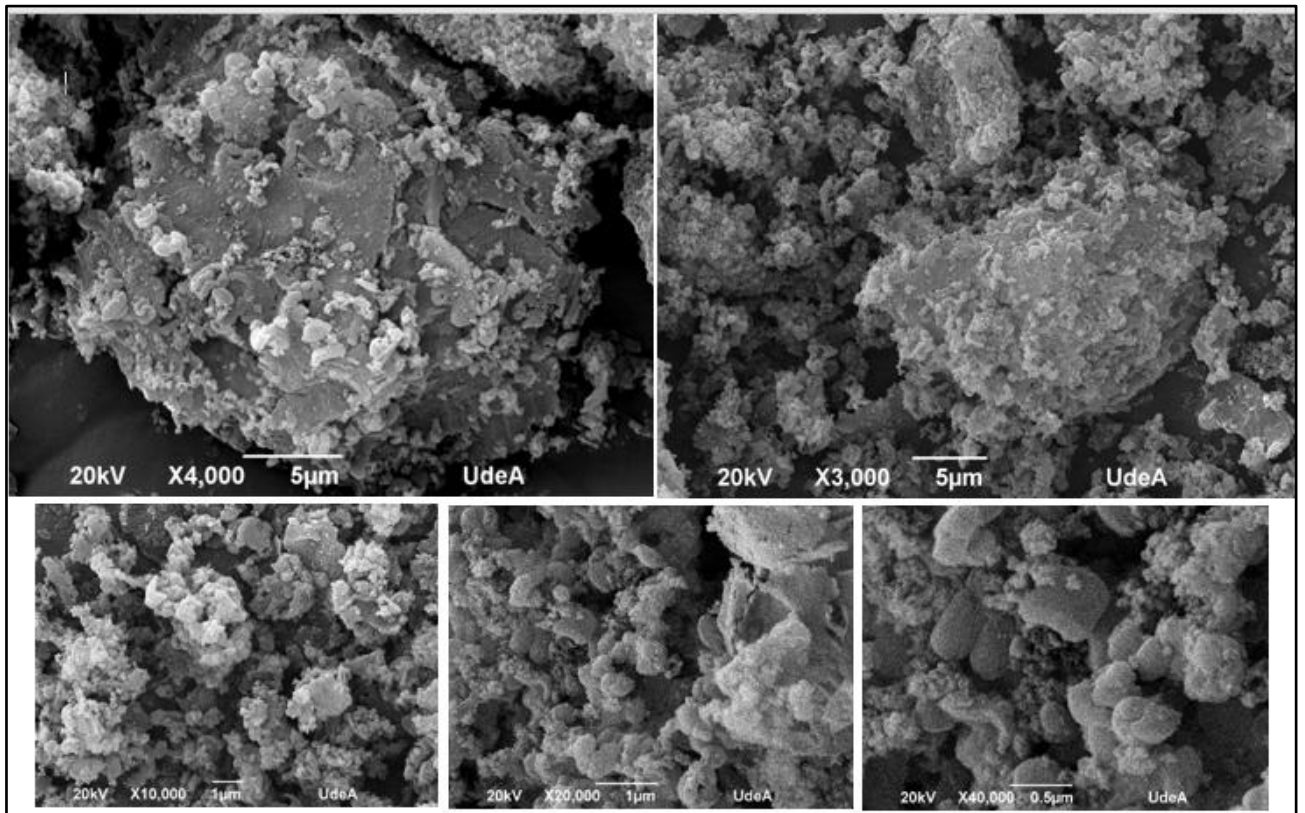
**Figura 4.** Patrones de difracción de rayos X en el dominio de ángulos bajos para sílice-alúminas amorfas preparadas.

Según los patrones de difracción ilustrados en la Figura 4, el pico de la  $(ASAmw)_{20}$  dentro del rango mesoporoso se encuentra alrededor de  $2\theta = 3^\circ$ , lo cual indica un tamaño de mesoporo pequeño a diferencia de la  $(ASAc)_{45}$ ; la  $(ASAmw)_{21}$  presenta un amplio pico en el rango de ángulos de mesoestructuración, lo cual indica una posible variedad de tamaños mesoporosos en el sólido.

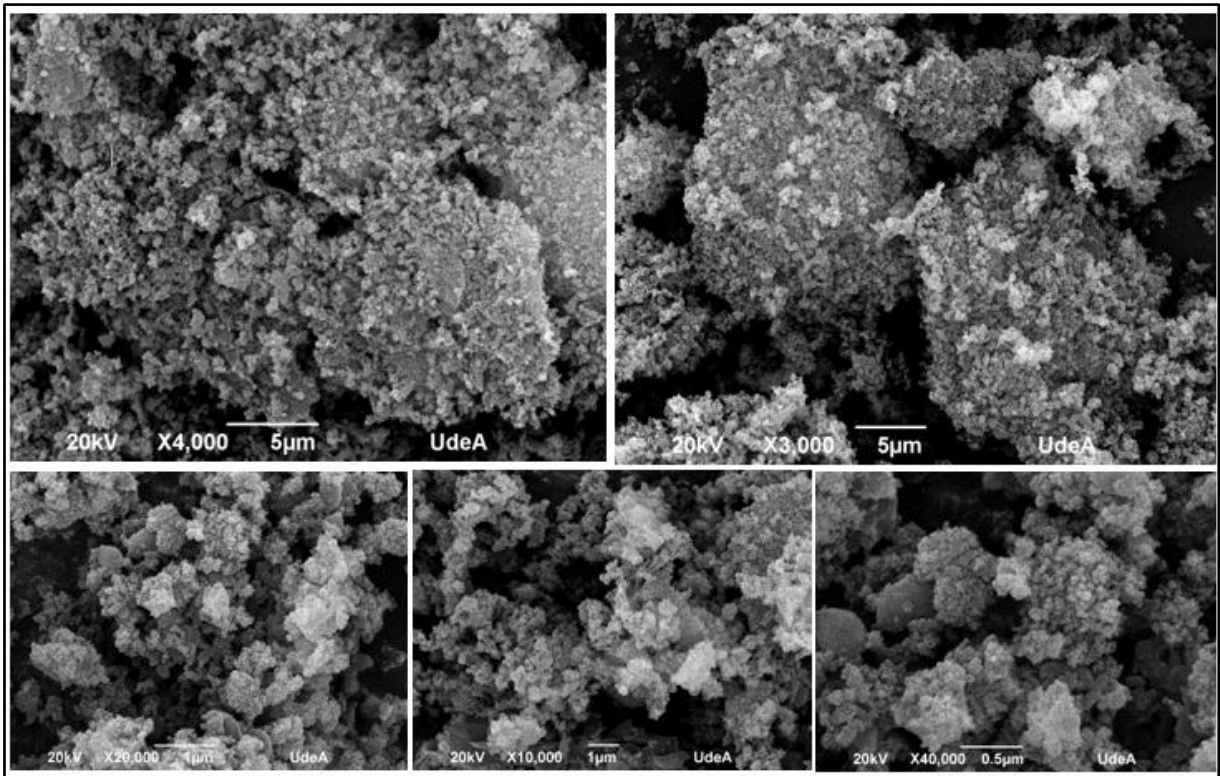
Independientemente del método de calentamiento utilizado en la síntesis de las muestras, las estructuras evidencian mesoporos en los diferentes sólidos, variando ligeramente la magnitud del poro entre 2nm y cercano a los 4 nm; esto sugiere un resultado efectivo al realizar un calentamiento asistido por microondas durante 5 minutos, comparado con un calentamiento convencional durante 48 horas.

Las imágenes SEM obtenidas para las diferentes ASA's se ilustran en la figura 5 a la 8; en las síntesis hidrotérmicas asistidas por microondas (Figura 5,7 y 8) al igual

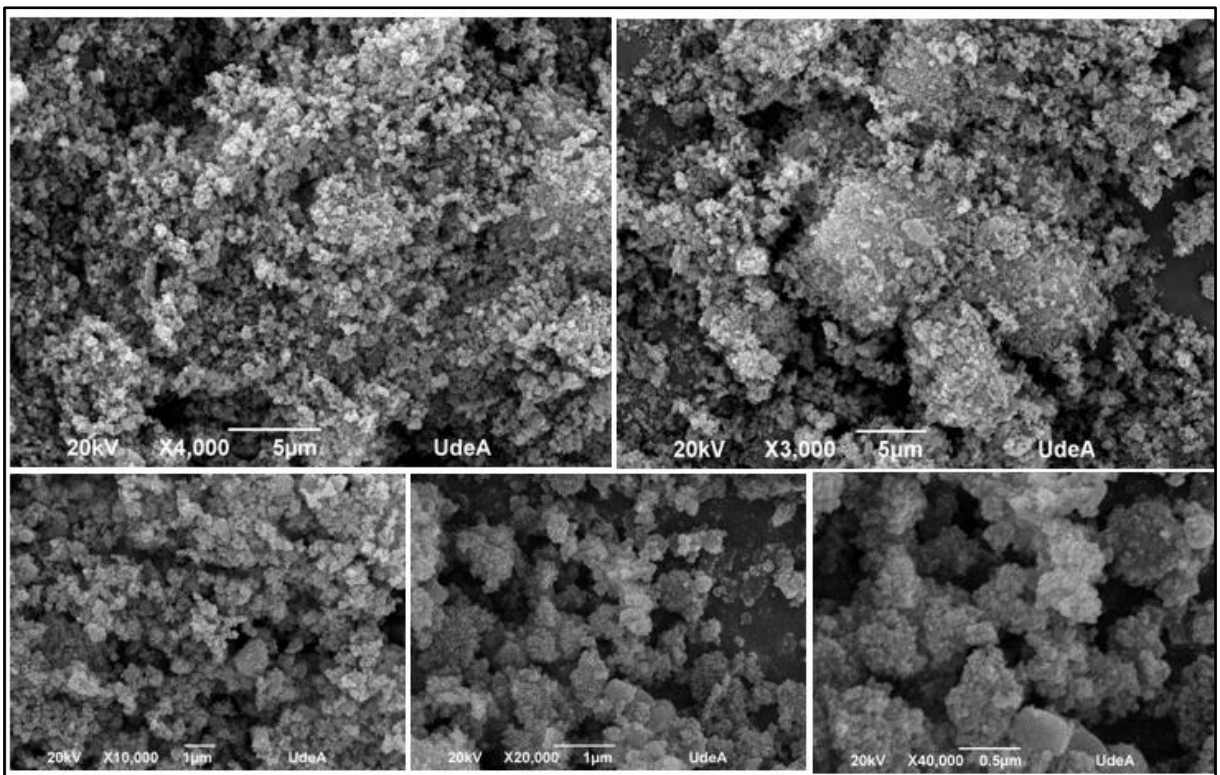
que en la realizada por medio de un calentamiento convencional (Figura 6), se observan partículas sin morfología definida aglomeradas entre sí con tamaño de partículas inferiores a  $5\ \mu\text{m}$ , lo cual efectivamente coincide con la estructura mesoporosa evidenciada en la difracción de los rayos X a ángulos bajos. En un rango cercano a  $1\ \mu\text{m}$ , se identifican estructuras dispuestas en forma de “arrecife” con unas pocas partículas esféricas lisas y corrugadas; se confirma por medio de las micrográficas SEM, que la implementación de la irradiación de microondas promueve la formación de materiales con morfologías heterogéneas, y tendencia a estructuras esféricas o cascarones que permiten exponer de manera efectiva y organizada superficies acidas para una mejor actividad catalítica [9].



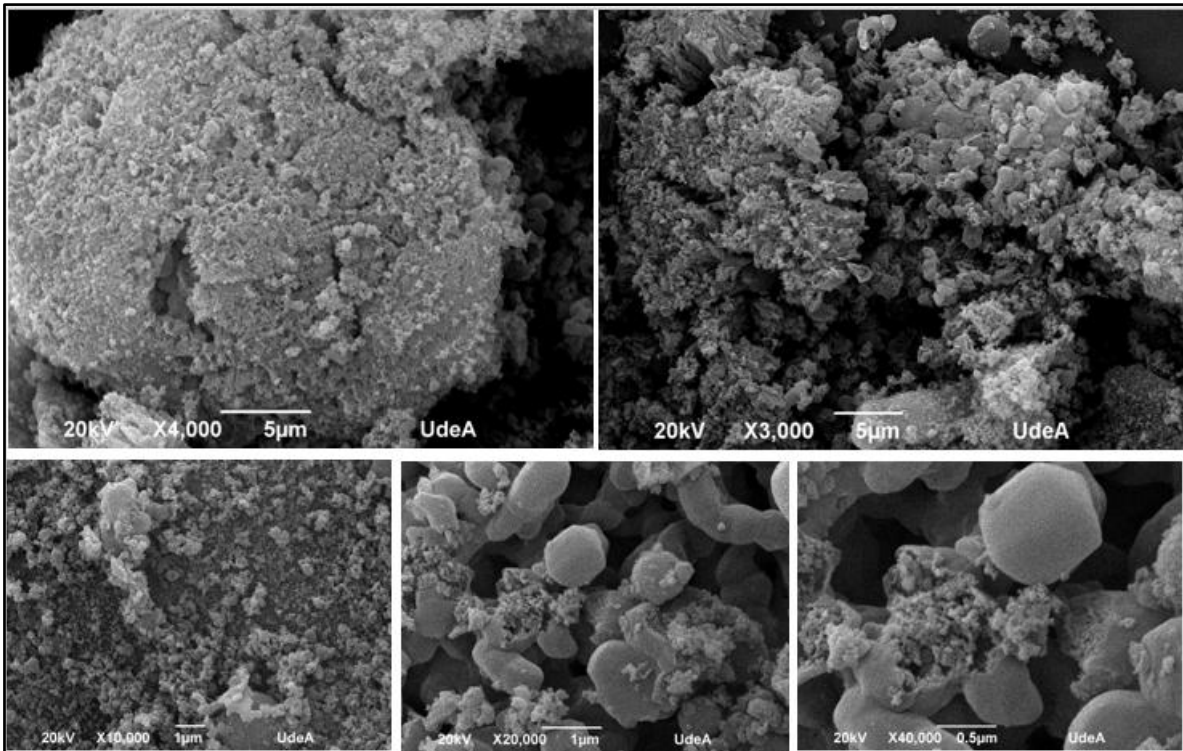
**Figura 5.** Imágenes SEM ( $ASA_{\mu W}20$ ).



**Figura 6.** Imágenes SEM ( $ASA_C$ )<sub>45</sub>.

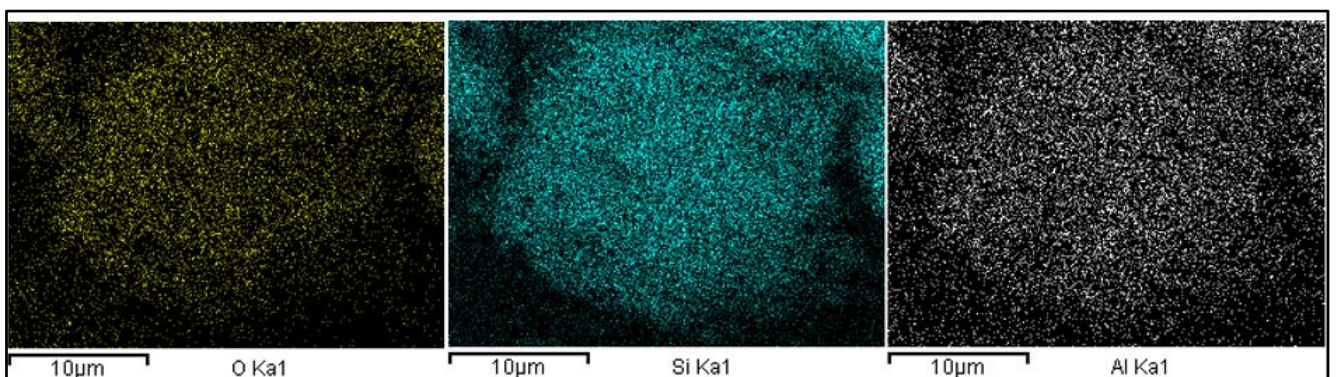


**Figura 7.** Imágenes SEM ( $ASA_{\mu W}$ )<sub>45</sub>.



**Figura 8.** Imágenes SEM ( $ASA_{\mu W}21$ ).

La distribución superficial del silicio, oxígeno y aluminio fueron obtenidos por medio de imágenes de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), donde los compuestos se dispersan de una manera homogénea sobre los diferentes solidos como se observa en la Figura 9, en este caso para la ( $ASA_{\mu W}20$ ) (muestra representativa).



**Figura 9.** Distribución oxígeno, silicio y aluminio ( $ASA_{\mu W}20$ ).

La relación Si/Al para la solución de síntesis varía para cada una de las síntesis, al igual que para los diferentes geles de síntesis; los valores se reportan en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Relación Si/Al gel de síntesis para sílice-alúminas preparadas.

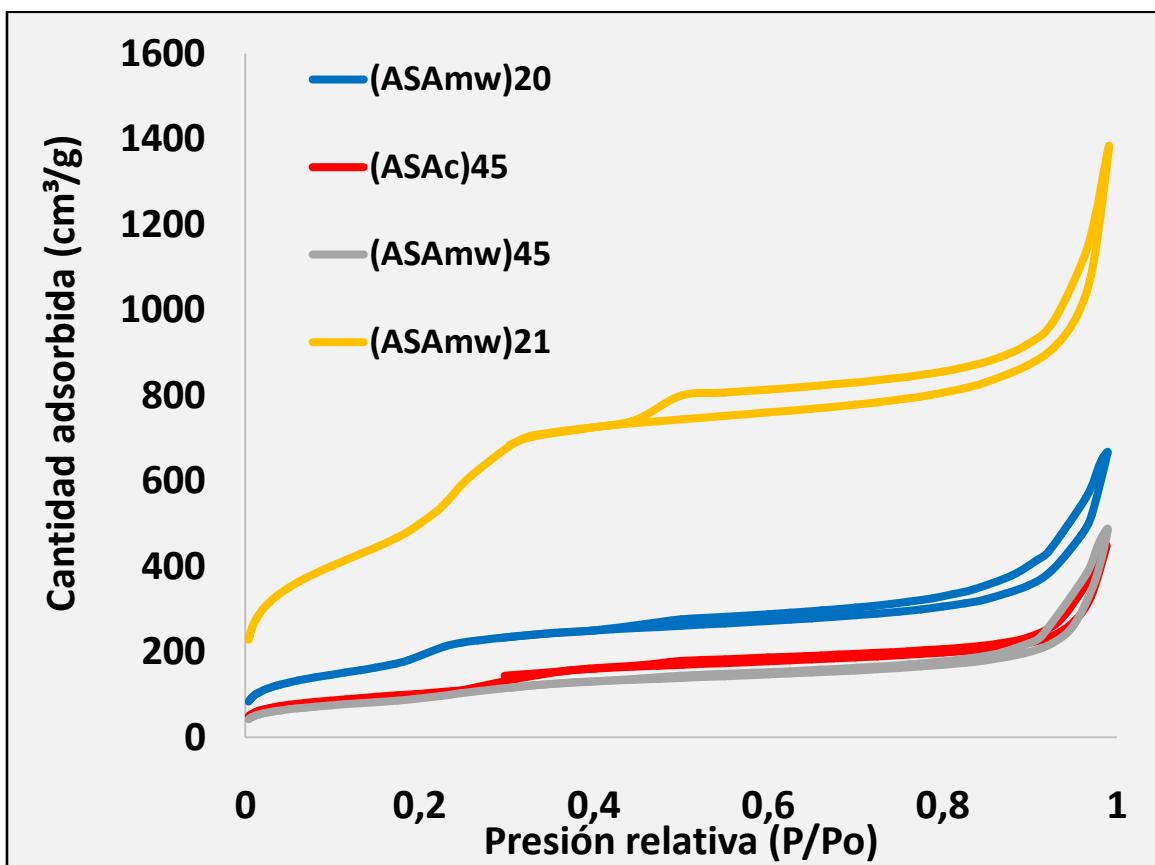
Muestra	Si/Al gel de síntesis	Si/Al sólido	Precursor silicio	Precursor aluminio
(ASA <sub>μW</sub> ) <sub>20</sub>	18,58	13,93	Sílice coloidal	nitrate de aluminio
(ASA <sub>C</sub> ) <sub>45</sub>	45,49	31,13	Sílice coloidal	nitrate de aluminio
(ASA <sub>μW</sub> ) <sub>45</sub>	45,49	28,92	Sílice coloidal	nitrate de aluminio
(ASA <sub>μW</sub> ) <sub>21</sub>	21,01	13,57	TEOS	Isopropóxido de aluminio

A partir de las relaciones Si/Al de gel y sólido reportados en la Tabla 2, son relacionados los valores Si/Al en el sólido con el gel de síntesis, obteniendo valores semejantes para todos los sólidos. La relación para los primeros dos sólidos es un poco elevada comparada con los últimos dos sólidos; esto indica una proporción de aluminio mayor en el gel de síntesis y/o de silicio en el sólido obtenido. No obstante, aunque la relación Si/Al en el sólido obtenido para la ASA asistida por microondas con una relación molar inicial de 20 es satisfactoria, el aluminio adherido al sólido finalmente obtenido decrece comparado con el aporte inicial por el precursor de aluminio, situación que se contrarresta en el sólido asistido por microondas con una relación molar inicial de 21, obteniendo un menor cociente entre la relación Si/Al del sólido respecto al gel de síntesis.

La variación entre las diferentes relaciones Si/Al entre gel de síntesis y sólido, se atribuye a la incorporación aluminio en la red silíceo; sin embargo, la relación no disminuye de manera proporcional para los diferentes sólidos, ya que las muestras (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub> y (ASA<sub>μW</sub>)<sub>45</sub>, disminuye alrededor de un 35%, la muestra (ASA<sub>μW</sub>)<sub>20</sub> un 25% y la muestra (ASA<sub>μW</sub>)<sub>21</sub> aproximadamente 35%; desfases derivados de las variaciones en los gramajes utilizados para los precursores de silicio y aluminio y mecanismo de calentamiento utilizado. A mayor porcentaje de decaimiento en la relación Si/Al del sólido respecto al gel de síntesis, la incorporación de aluminio es menos eficiente, debido a una disolución parcial de los precursores de aluminio en la solución inicial que no es incorporada en la matriz del sólido final [3]; sin embargo, aunque la relación disminuye de manera semejante para las muestras (ASA<sub>μW</sub>)<sub>21</sub>, (ASA<sub>μW</sub>)<sub>45</sub> y (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub>, este efecto puede atribuirse a la química de los precursores utilizados en la muestra (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub> y (ASA<sub>μW</sub>)<sub>45</sub>, diferentes a los utilizados en la muestra (ASA<sub>μW</sub>)<sub>21</sub>, como se reporta en la Tabla 2.

### 6.2.2 Propiedades texturales

Para evaluar las propiedades texturales en los sólidos, se realizaron pruebas de fisisorción de nitrógeno. Como se ilustra en la Figura 10, la cantidad adsorbida por las muestras se incrementa entre un rango de presión relativa de 0,2 a 0,4, lo cual confirma la presencia de tamaños mesoporosos. Sin embargo, la  $(ASA_{\mu W})_{21}$ , presenta una mayor adsorción de nitrógeno, lo cual indica una mayor porosidad asociada a los precursores de Si y Al (isopropóxido de aluminio/ TEOS), los cuales son utilizados a escala de laboratorio con un costo elevado comparativamente con los precursores usados en las demás síntesis (Sílice coloidal/nitrato de aluminio) [3].

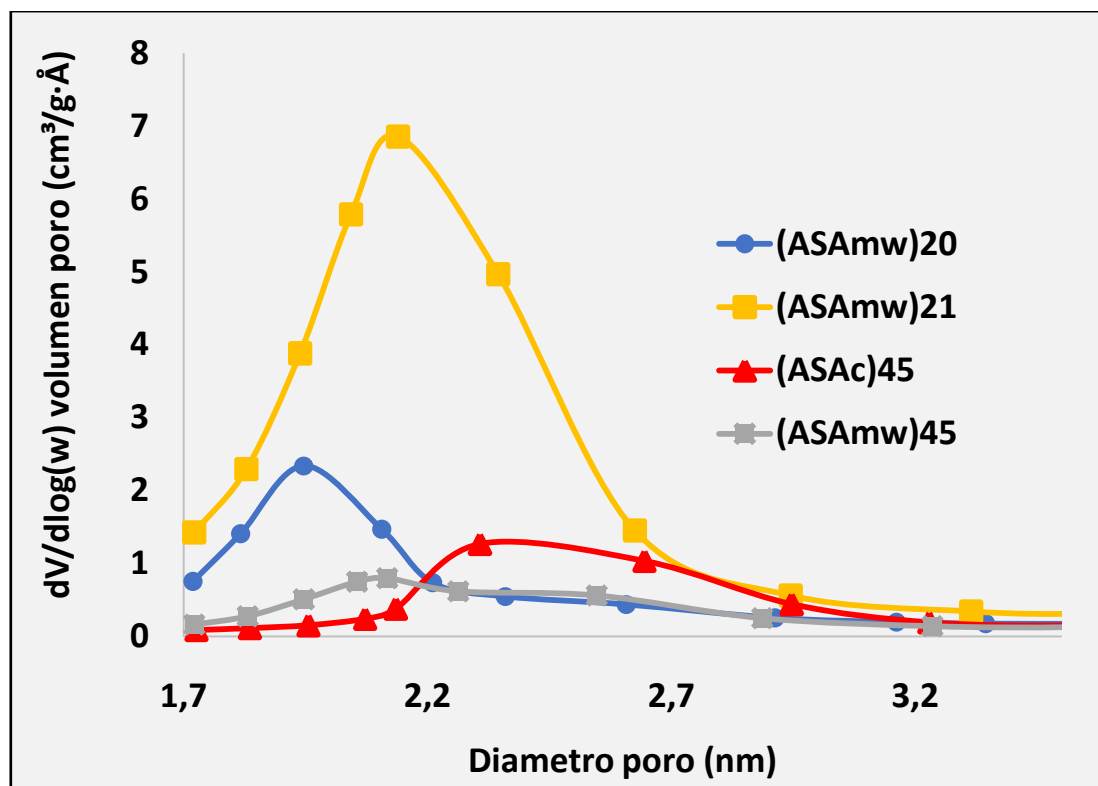


**Figura 10.** *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para sílice-alúminas amorfas preparadas*

La cantidad adsorbida por las muestras  $(ASA_C)_{45}$  y  $(ASA_{\mu W})_{45}$ , presentan el menor desempeño, lo cual indica impedimento en la adsorción del nitrógeno, como se confirma con la distribución de poro en la Figura 11; se observa un ciclo de histéresis estrecho para la  $(ASA_C)_{45}$ ,  $(ASA_{\mu W})_{45}$  y  $(ASA_{\mu W})_{20}$  (Figura 10) formados

por las ramas de adsorción y desorción posicionadas de manera horizontal y paralelas entre sí, con lo cual se espera tener un mayor grado de ordenamiento de la estructura porosa, específicamente en el rango mesoporoso; sin embargo, la  $(ASA_{\mu W})_{21}$  no presenta una histéresis tan estrecha y por el contrario, una amplia distribución de tamaño de poros en el rango micro y meso, es decir, un menor ordenamiento de la estructura porosa como se confirma en la Figura 11.

La distribución de tamaño de poros se ilustra para los cuatro sólidos preparados en la Figura 11.



**Figura 11.** Distribución de tamaño de poro para sílice-alúminas amorfos preparadas

Como se ilustra en la Figura 11, las muestras  $(ASA_{\mu W})_{45}$  y  $(ASA_C)_{45}$ , que son realizadas bajo los mismos parámetros variando el calentamiento (microondas/convencional) no generan cambios significativos en las propiedades texturales, presentando una distribución estrecha, lo que implica, una limitada diferencia de tamaños mesoporosos en estos sólidos al igual que para la  $(ASA_{\mu W})_{20}$ ; sin embargo, el sólido obtenido a partir de precursores aplicados a escala de laboratorio  $(ASA_{\mu W})_{21}$ , tiene una distribución de poro en el rango de mesoporos amplio, es decir, con contribución del rango de microporos, corroborando los



resultados obtenidos por medio de la difracción de rayos X y las isothermas de nitrógeno.

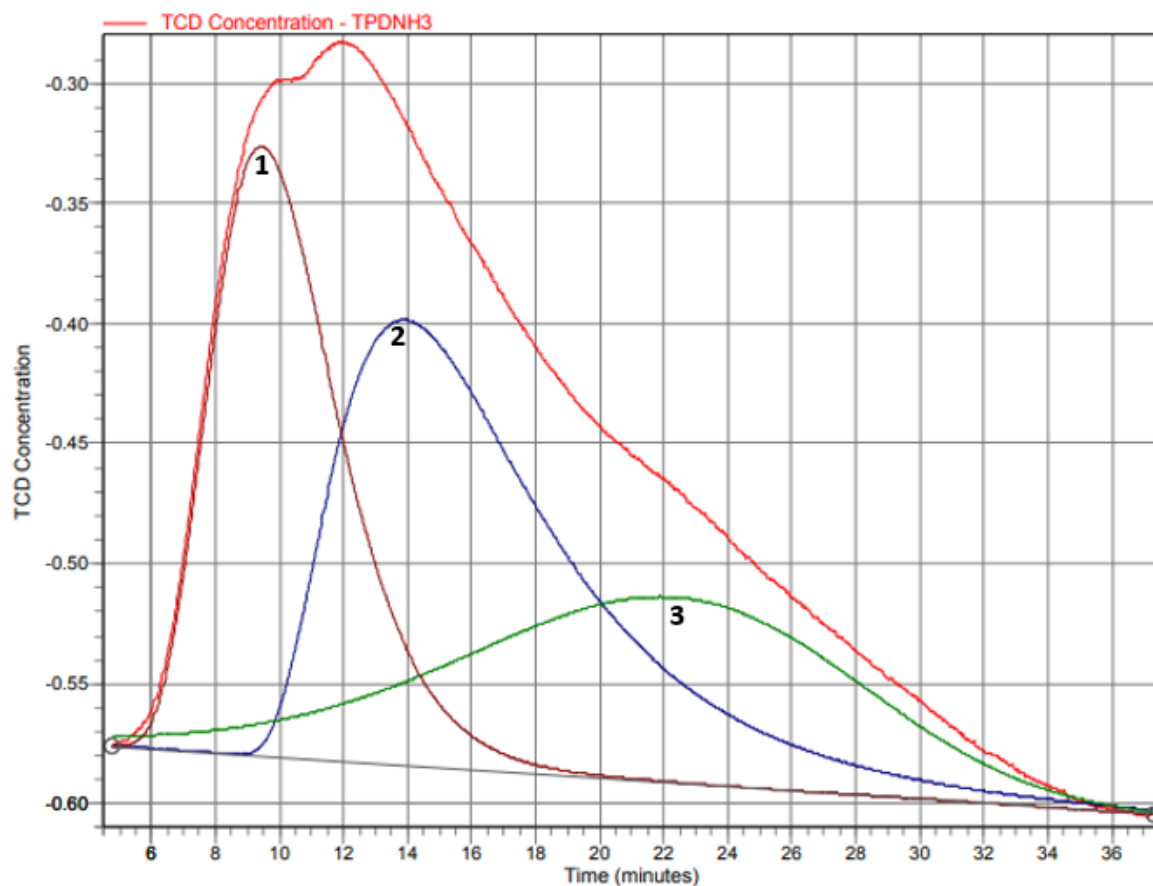
Los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro máximo de poro son reportados en la Tabla 3. Los materiales asistidos por microondas presentan un volumen total de poro superior a la muestra asistida con calentamiento convencional; el área superficial y volumen total de poro reportados para la  $(ASA_{\mu W})_{20}$ , tiene un valor significativo comparativamente con los demás sólidos preparados a partir de precursores de bajo costo ( $(ASA_C)_{45}/(ASA_{\mu W})_{45}$ ); el diámetro de poro para las muestras se encuentra en un rango mesoporoso, en un rango de 6 a 9 nanómetros aproximadamente como se había obtenido en la distribución de tamaño de poro. De lo cual se concluye que las propiedades texturales de las sílice-alúminas amorfas varían de manera significativa a partir los precursores utilizados y las relaciones molares definidas.

**Tabla 3.** *Propiedades texturales sílice-alúminas amorfas preparadas.*

Muestra	Área superficial BET ( $m^2 g^{-1}$ )	Volumen total de poro ( $cm^3 g^{-1}$ )	Diámetro de poro (nm)
$(ASA_{\mu W})_{20}$	749	0,95	6,1
$(ASA_C)_{45}$	417	0,66	6,6
$(ASA_{\mu W})_{45}$	363	0,72	9,1
$(ASA_{\mu W})_{21}$	2125	1,94	4,4

### 6.2.3 Propiedades acidas

Las propiedades acidas fueron evaluadas por TPD con amoníaco; los perfiles se realizaron con el objetivo de estimar la acidez total (Brønsted y Lewis) los cuales sugieren la presencia de al menos tres tipos de sitios ácidos con fuerzas acidas diferentes como se ilustra en la Figura 12.



**Figura 12.** Perfil  $\text{NH}_3$ -TPD para  $(\text{ASA}_{\mu\text{W}})_{20}$ .

Las tres zonas de desorción son ilustradas en la Figura 12; las bandas representan los diferentes sitios ácidos presentes en el sólido; la primera banda se asocia con los sitios ácidos débiles, ya que, la desorción del amoníaco a bajas temperaturas ( $\approx 133,2^\circ$ ) es asociado con sitios ácidos de menor fortaleza [3]; en este sentido, la segunda banda es relacionada con la acidez media, a una mayor temperatura de desorción de amoníaco ( $\approx 176,9^\circ$ ) comparada con la primera banda, y por último la tercera banda con los sitios ácidos fuertes, con una temperatura de desorción de amoníaco superior ( $\approx 260,3^\circ$ ) a las dos bandas anteriores.

La acidez total para la muestra ilustrada en la Figura 12, se detalla en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Relación Si/Al gel de síntesis y valores de acidez para  $(\text{ASA}_{\mu\text{W}})_{20}$ .

<b>Muestra</b>	<b>Si/Al en el sólido</b>	<b>Acidez débil (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	<b>Acidez media (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	<b>Acidez fuerte (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>	<b>Acidez Total (<math>\mu\text{mol g}^{-1}</math>)</b>
(ASA <sub><math>\mu</math>W)</sub> <sub>20</sub>	13,9	82,8	106,8	77,4	267,1

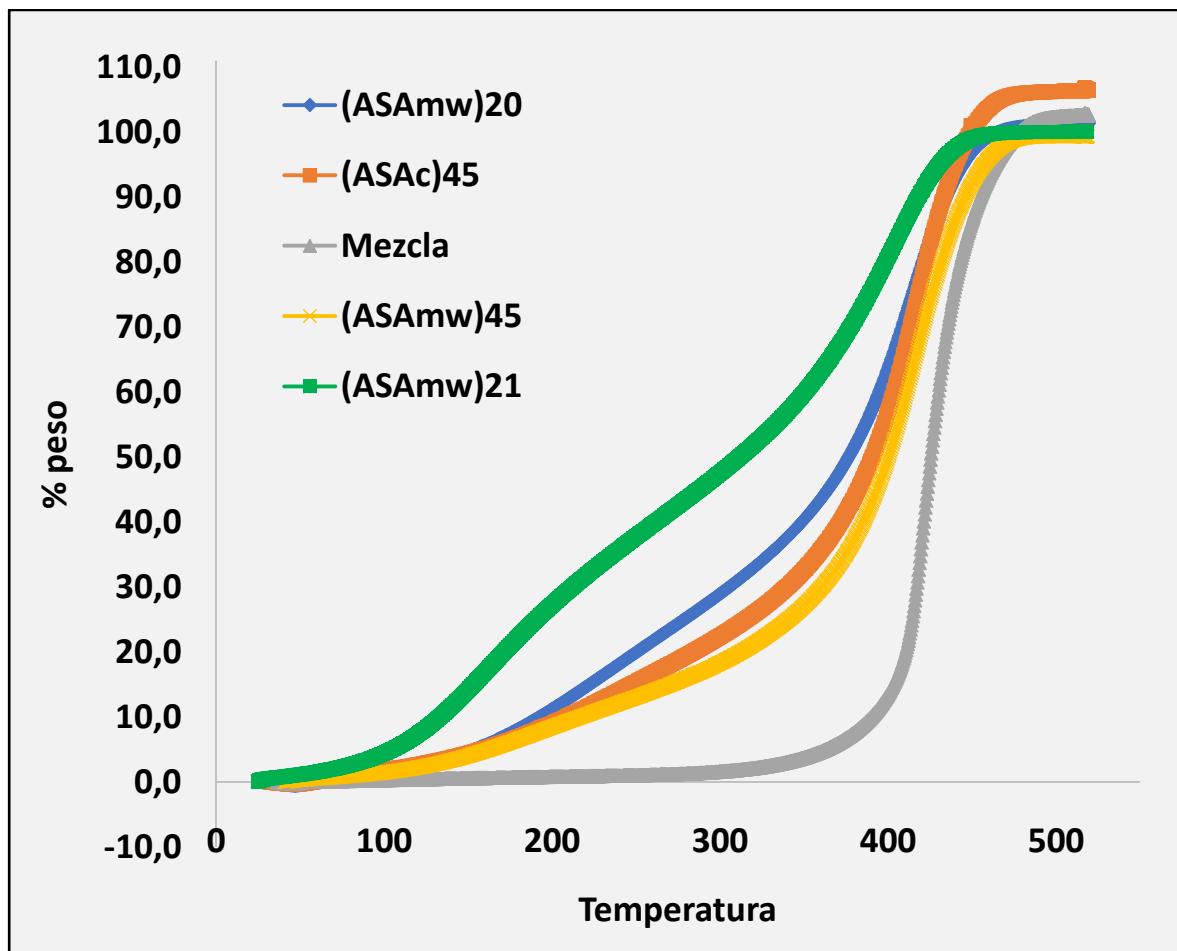
Los sitios ácidos fuertes, se encuentran en menor cantidad en el sólido a diferencia de los sitios ácidos débiles; la mayor atribución a la acidez total de la muestra se atribuye a los sitios de acidez media.

### 6.3 Actividad catalítica

El desempeño catalítico de las muestras se evaluó en presencia de octoato de molibdeno (0,13g) y disulfuro de carbono (15,3  $\mu\text{L}$ ) como precursores de molibdeno y azufre respectivamente. La cantidad de UCO a tratar fue de aproximadamente 27 gramos en presencia de 1 gramo de sílice-alúmina amorfa.

Las reacciones se llevaron a cabo en un microreactor tipo batch (Parr 4598); la reacción se lleva a cabo a una presión 40 bares y a una temperatura constante de 400°C en presencia de hidrogeno, durante 4 horas.

En la Figura 13, se ilustran los resultados correspondientes al TGA de las muestras (ASA <sub>$\mu$ W)</sub><sub>20</sub>, (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub> y la mezcla de aceite crudo (UCO).



**Figura 13.** TGAASA's preparadas y Mezcla UCO.

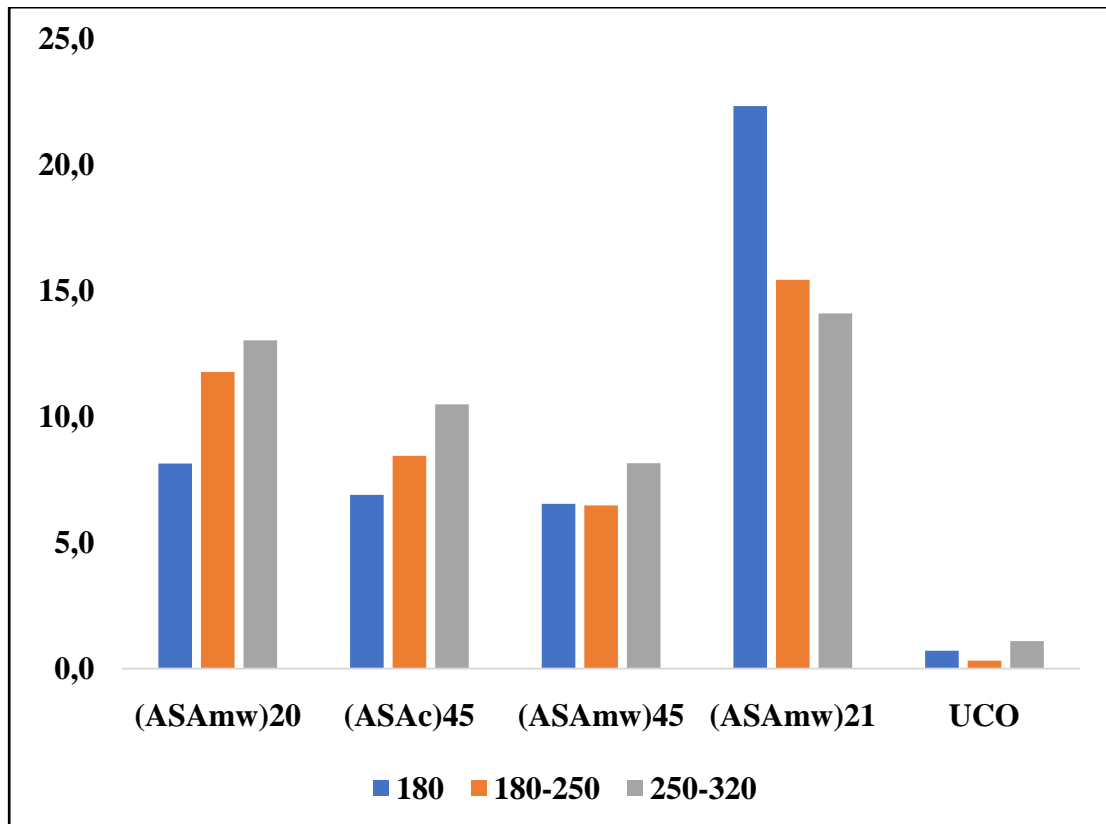
A partir de los datos ilustrados en la Figura 13, se obtiene la conversión de las muestras evaluadas, los valores de conversión obtenidos para rangos de temperatura superiores a los 320°C se reportan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Propiedades texturales sílice-alúminas amorfas preparadas.

Muestra	Conversión (%)
(ASA <sub>μW</sub> ) <sub>20</sub>	31,51
(ASA <sub>C</sub> ) <sub>45</sub>	24,24
(ASA <sub>μW</sub> ) <sub>45</sub>	19,47

A partir de las muestras evaluadas catalíticamente, se obtiene una mejor conversión para la(ASA<sub>μW</sub>)<sub>21</sub> asistida por microondas; sin embargo, para los sólidos preparados a partir de precursores de bajo costo, se obtiene una conversión hasta del 31,51% que es un valor bastante bueno en presencia de un aceite crudo sin pretratamiento.

La distribución de producto para la ASA's preparadas y la mezcla de aceite crudo (UCO), se ilustran en la Figura 14.



**Figura 14.** Distribución de producto ASA's y Mezcla UCO.

La distribución de productos para las mezclas de ASA's evaluadas, para temperaturas inferiores a los 180°C se obtuvo gasolina y nafta; para un rango de temperaturas entre 180°C-250°C, se obtiene el keroseno y los combustibles utilizados en aviación; el rango siguiente, entre 250°C-320°C es obtenido el diesel; finalmente para temperaturas superiores a los 320°C, se obtienen los compuestos pesados.

Los catalizadores usados normalmente en la industria son simulados en pruebas a condiciones operativas de segunda etapa del proceso hidrocraqueo a imitación de la industria. En un rango de temperaturas específico, para obtener una conversión típica (40%-60%) [13]; la distribución de productos que se obtiene en rangos inferiores a los 180°C corresponde a nafta; los destilados medios entre 180°C-360°C y los compuestos pesados como aceites crudos (UCO) a temperaturas superiores a los 360°C.

Basados en la distribución de productos obtenidos, se puede asemejar su comportamiento a catalizadores comerciales; sin embargo, aunque los grados de conversión obtenidos son menores a los comercialmente reportados, la ASA obtenida asistida por microondas tiene el % de conversión más semejante.

## 7. CONCLUSIONES

Se obtienen sílice-alúminas amorfas utilizando fuentes de precursores comerciales de bajo costo mediante tratamiento hidrotérmicas asistidas por microondas, con propiedades estructurales, texturales y acidas adecuadas para ser incorporadas como función acida de catalizadores, activos en el hidrocraqueo. Se confirma el beneficio del calentamiento asistido por microondas, disminuyendo significativamente el tiempo de irradiación en la etapa de mesoestructuración, pasando de días en la síntesis hidrotérmica convencional a periodos de 5 minutos; tiempo en el cual, se logran obtener materiales con acidez tipo Brønsted, características estructurales y texturales comparables con sílice-alúminas obtenidas por síntesis hidrotérmica convencional.

A partir de la variación de la cantidad de precursores adicionados a la mezcla de síntesis, se presenta un cambio significativo en la relación Si/Al del gel de síntesis; donde las muestras  $(ASA_{\mu W})_{45}$  y  $(ASA_C)_{45}$ , sintetizadas con una mayor cantidad de silicio y precursores comerciales de bajo costo presentan una relación Si/Al alrededor de 30, a diferencia de la  $(ASA_{\mu W})_{21}$ , que presenta una buena relación de Si/Al alrededor de 13 y es sintetizada con las mismas cantidades reportadas para las dos muestras anteriores, pero utilizando precursores de mayor costo. Esto nos conduce a analizar la química de cada uno de los precursores utilizados en las síntesis realizadas, más específicamente en la reducción del % atómico de aluminio presente en las muestras  $(ASA_{\mu W})_{45}$  y  $(ASA_C)_{45}$ , al ser comparado con la  $(ASA_{\mu W})_{21}$  debido a las relaciones molares obtenidas para los precursores modificados.

Los características morfológicas, estructurales y texturales, dependen directamente de la relación Si/Al entre los precursores adicionados inicialmente a la mezcla de síntesis; encontrándose resultados más promisorios en sólidos de menores cantidades añadidas de silicio para precursores comerciales y más económicos como lo es la  $(ASA_{\mu W})_{20}$ , corroborado por la  $(ASA_{\mu W})_{21}$ , que a una relación Si/Al de la solución de síntesis, se obtiene una relación Si/Al para el gel de síntesis semejante a la muestra  $(ASA_{\mu W})_{20}$ .

La acidez presente en la muestra evaluada  $(ASA_{\mu W})_{20}$ , presenta tres tipos de acidez con intensidad baja, media y alta; sin embargo, la acidez de interés para las aplicaciones en catálisis, aunque presente en menor cantidad, permite realizar un desempeño satisfactorio de la muestra en la reacción de hidrocraqueo; la reacción de hidrocraqueo presenta mayor rendimiento en el sólido asistido por microondas, donde efectivamente la acidez del sólido y las propiedades texturales son más prometedoras.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IEA, *World Energy Outlook*. 2016.
- [2] H. Toulhoat and P. Raybaud, *Catalysis by Transition Metal Sulphides: From Molecular Theory to Industrial Application*. 2013.
- [3] J.Quinchia,*Trabajo de grado*UdeA. 2018.
- [4] Chul Wee Lee, *A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil*. 2016
- [5]Jorge Noé Díaz de León,*Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review*. 2019.
- [6] Carlos-Alexander Trujillo,*Fluorene hydrocracking over bifunctional platinum catalysts in a high-pressure simultaneous thermal analyzer*. 2021
- [7] Emiel J.M Hensen,*Acidity Characterization of Amorphous Silica–Alumina*. 2012
- [8] BuscaGuido, *Silica-alumina catalytic materials: A critical review*.2020
- [9] Yong Yang, *Synthesis and characterization of amorphous silica-alumina with enhanced acidity and its application in hydro-isomerization/cracking*. 2020
- [10] ETHOS ONE de Milestone, *Manejo básico del microondas QUIREMA*.2017
- [11] Pérez Oliveros Jaime Olmedo et al. Determinación de la acidez de sólidos por la prueba catalítica de la deshidratación del 1-butanol. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, num. 33 (junio, 2005); pp 7-20. 0120-6230.
- [12] Busca Guido, *Silica-alumina catalytic materials: A critical review*. 2019
- [13] Golubev I.S, *The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking*. 2021



## ANEXOS

### RESULTADOS

- ✓ Resultados difracción de rayos X

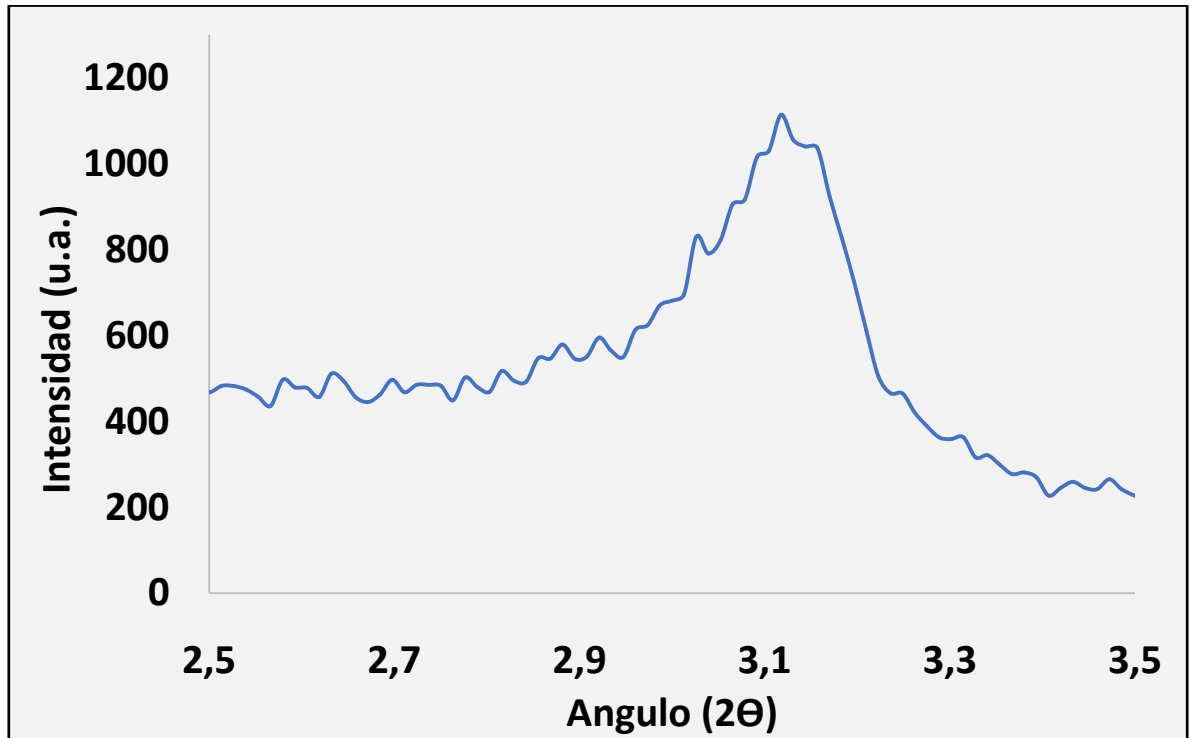


Figura 15. Difracción rayos X ( $ASA_{\mu W}$ )<sub>20</sub>.

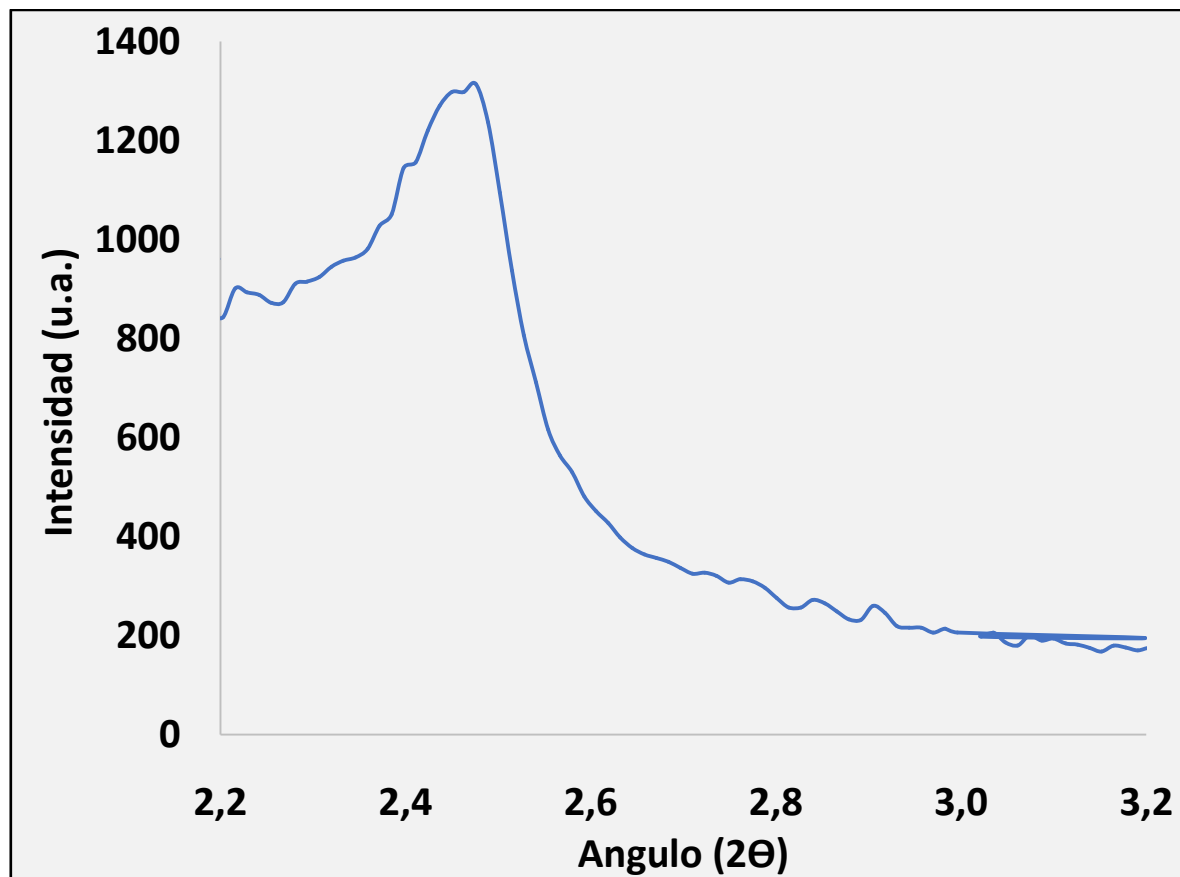
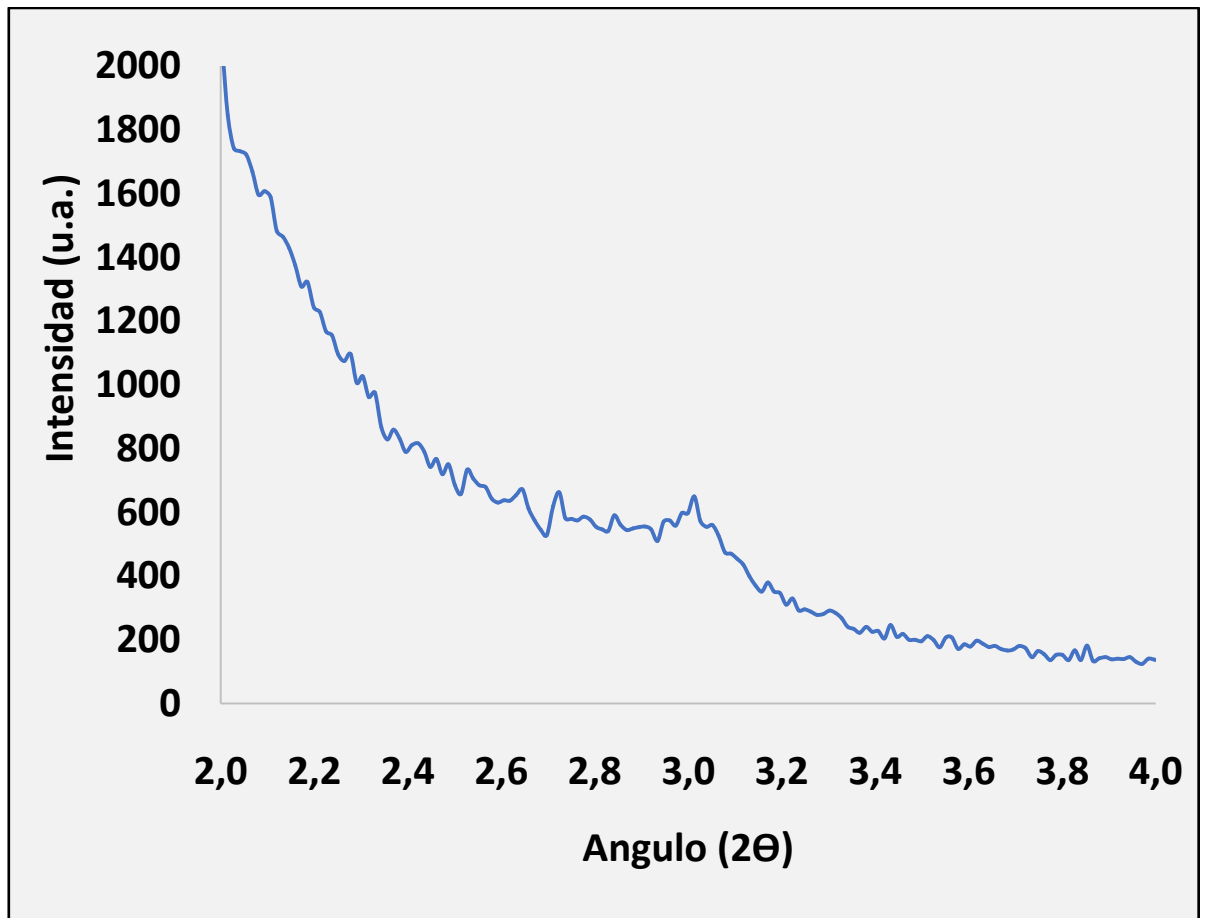
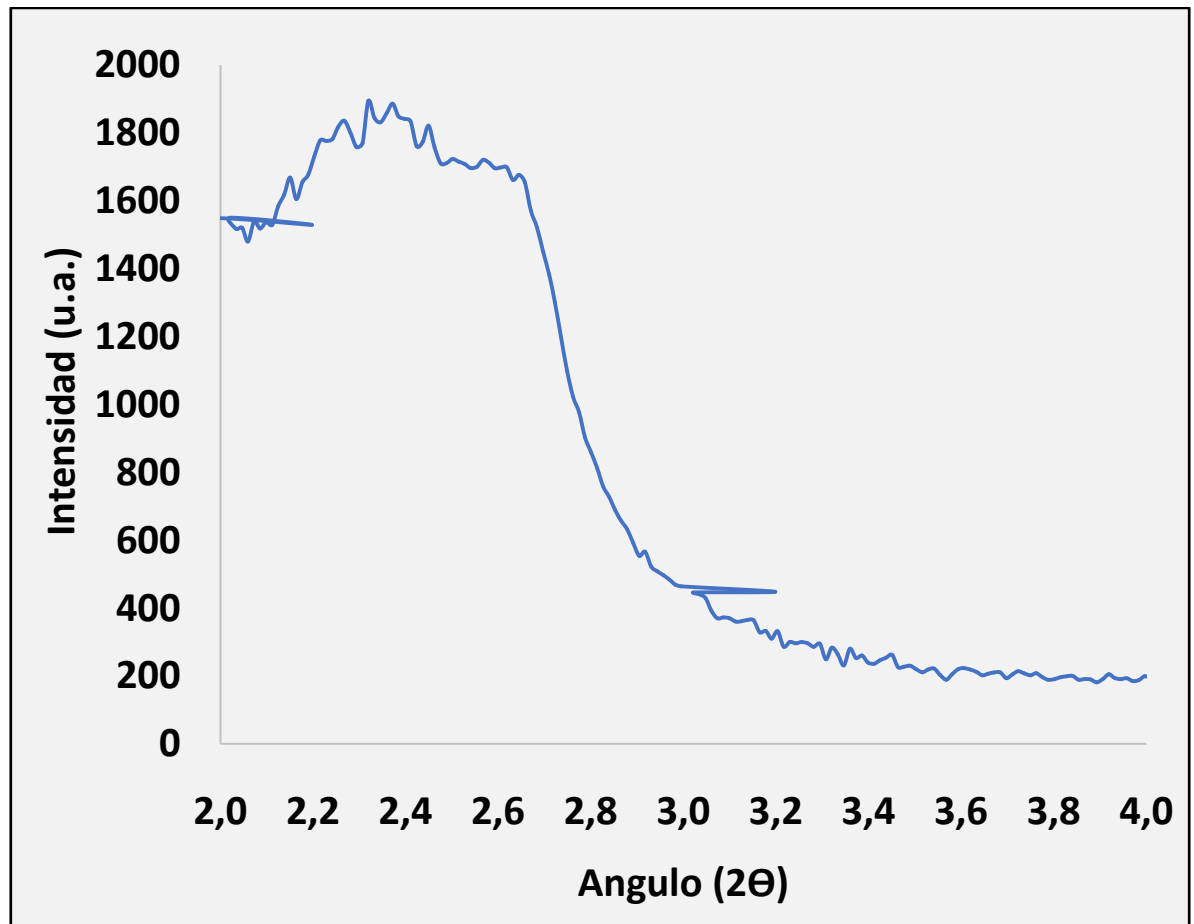


Figura 16. Difracción rayos X (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub>.

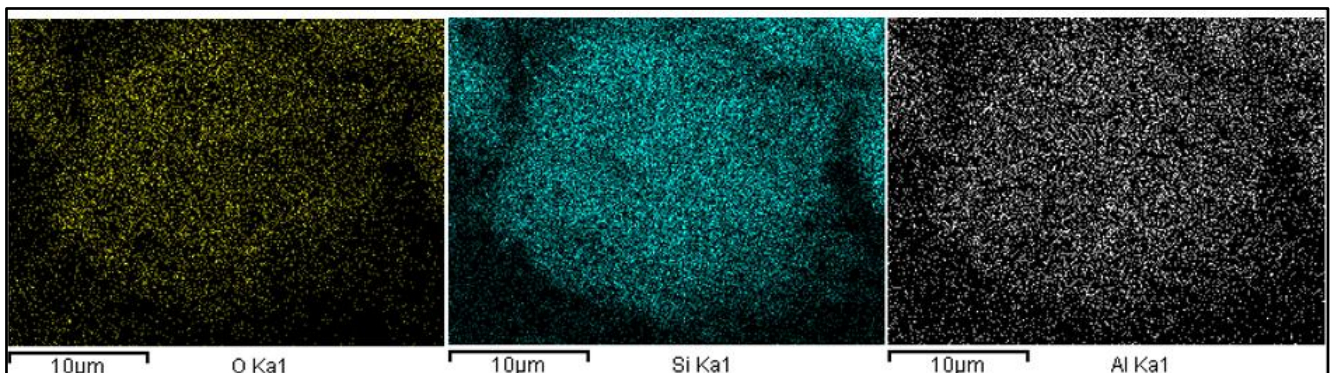


**Figura 17.** Difracción rayos X ( $ASA_{\mu W}45$ ).

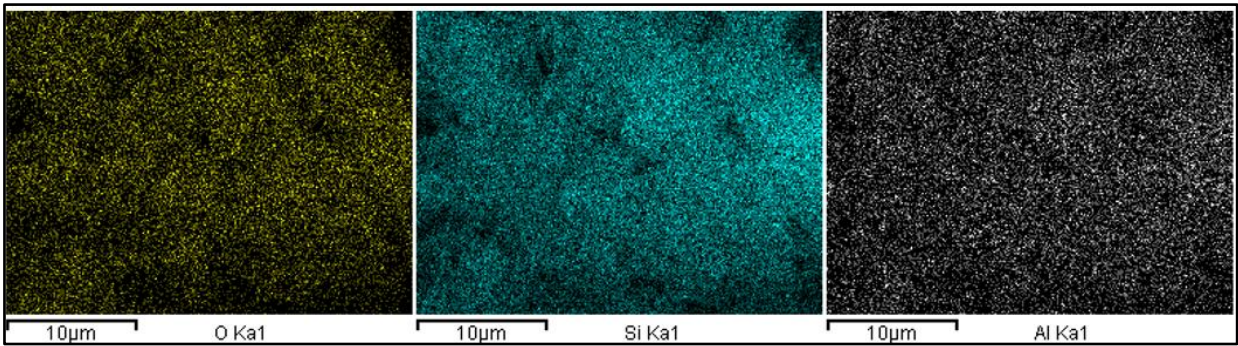


**Figura 18.** Difracción rayos X ( $ASA_{\mu W}$ )<sub>21</sub>.

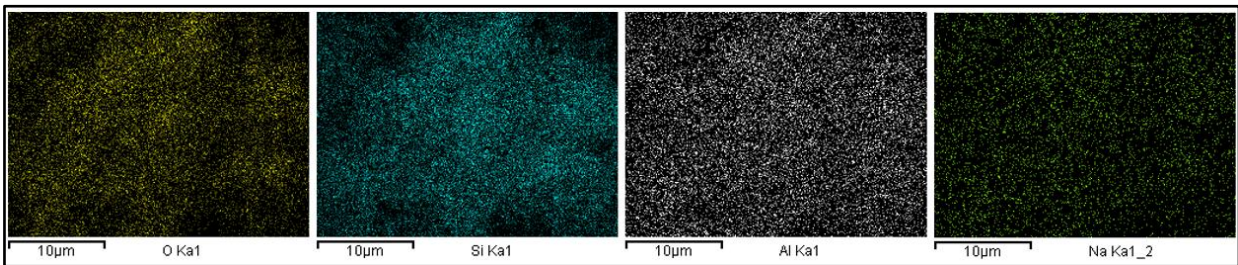
✓ Resultados EDX



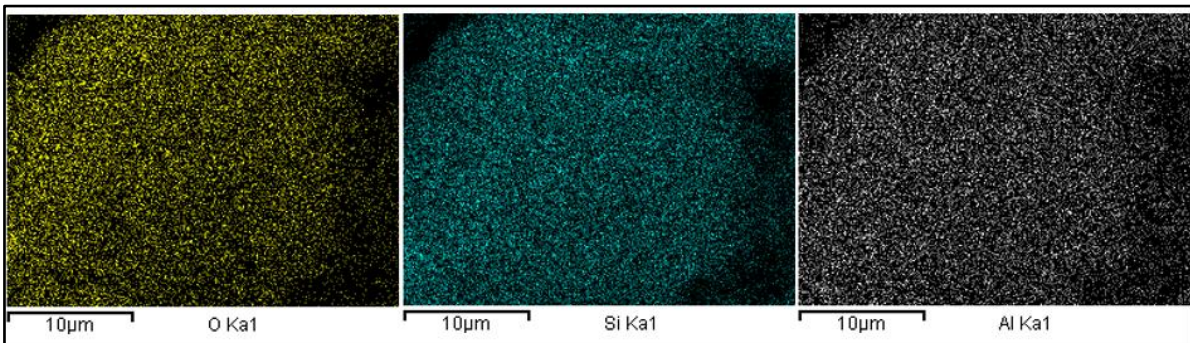
**Figura 19.** Distribución oxígeno, silicio y aluminio ( $ASA_{\mu W}$ )<sub>20</sub>.



**Figura 20.** *Distribución oxígeno, silicio y aluminio (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub>.*

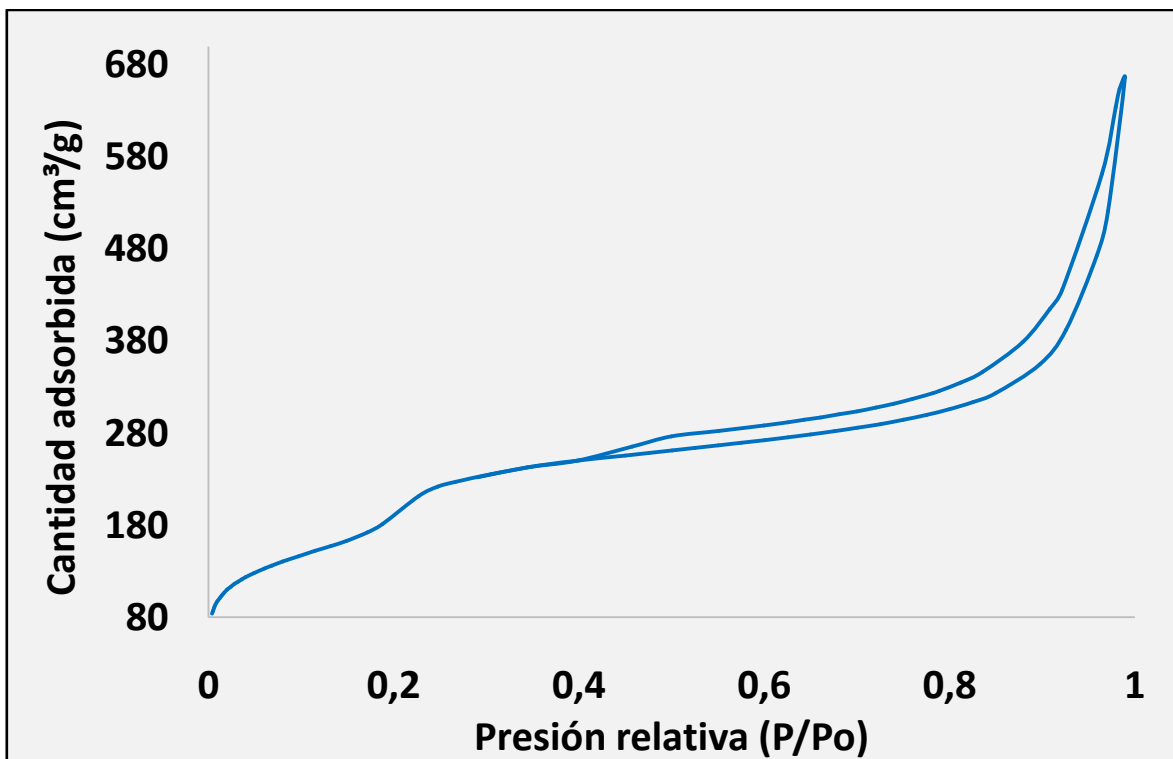


**Figura 21.** *Distribución oxígeno, silicio y aluminio (ASA<sub>µW</sub>)<sub>45</sub>.*



**Figura 22.** *Distribución oxígeno, silicio y aluminio (ASA<sub>µW</sub>)<sub>21</sub>.*

✓ Resultados Fisorción de Nitrógeno/ Distribución de poros



**Figura 23.** *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno ( $ASA_{\mu W}20$ ).*

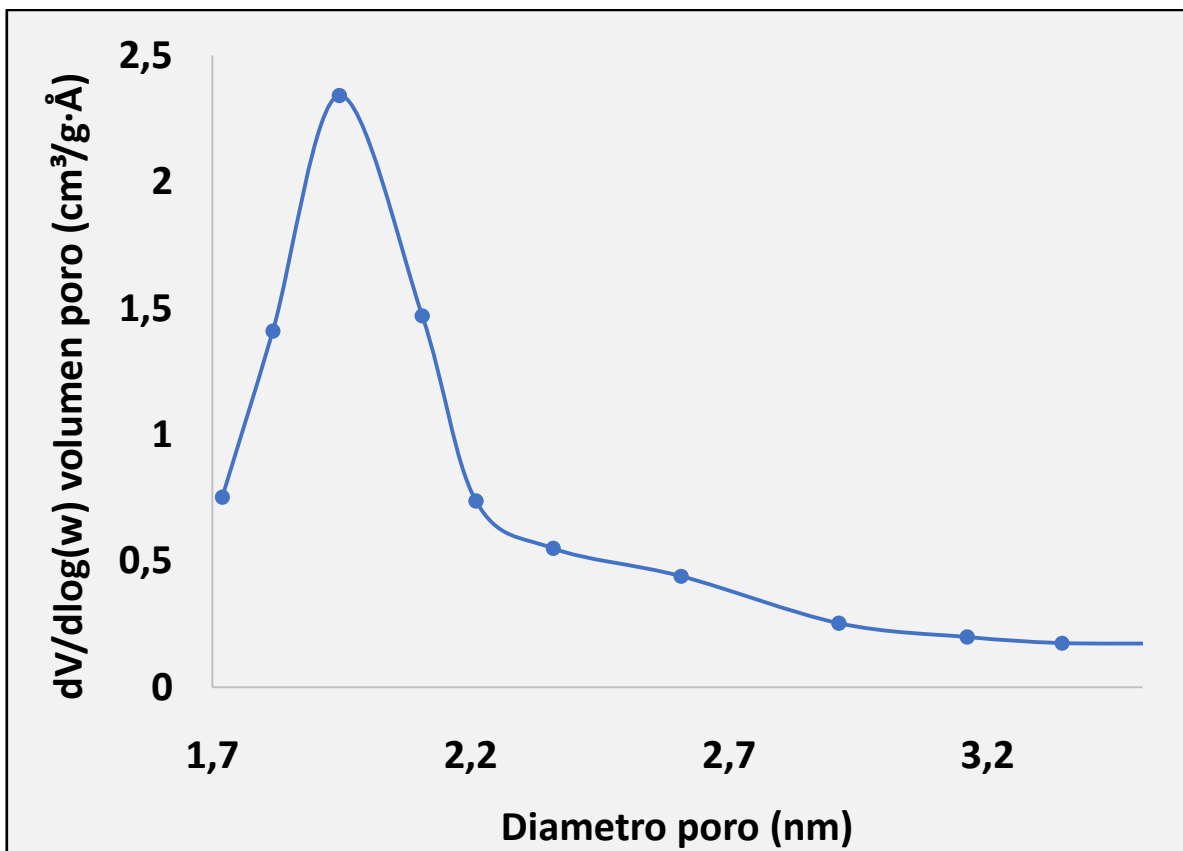
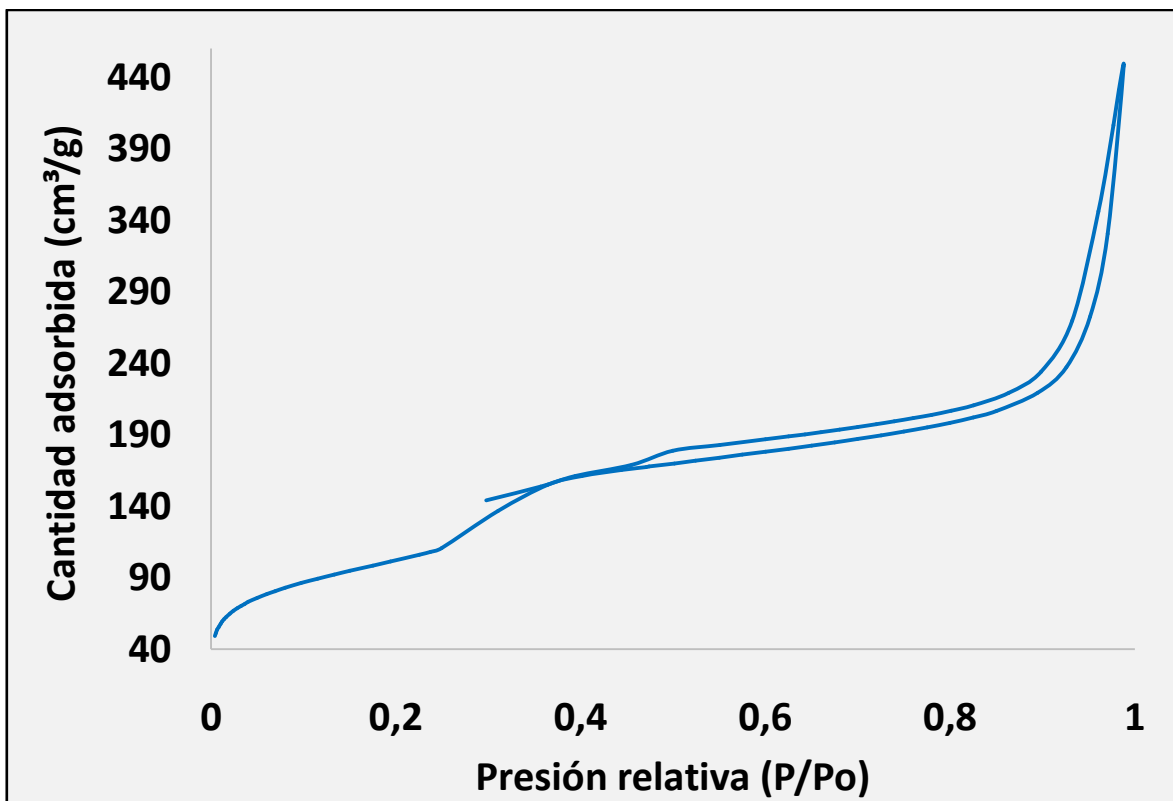


Figura 24. Distribución de tamaño de poro ( $ASA_{\mu W}$ )<sub>20</sub>.



**Figura 25.** *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub>.*



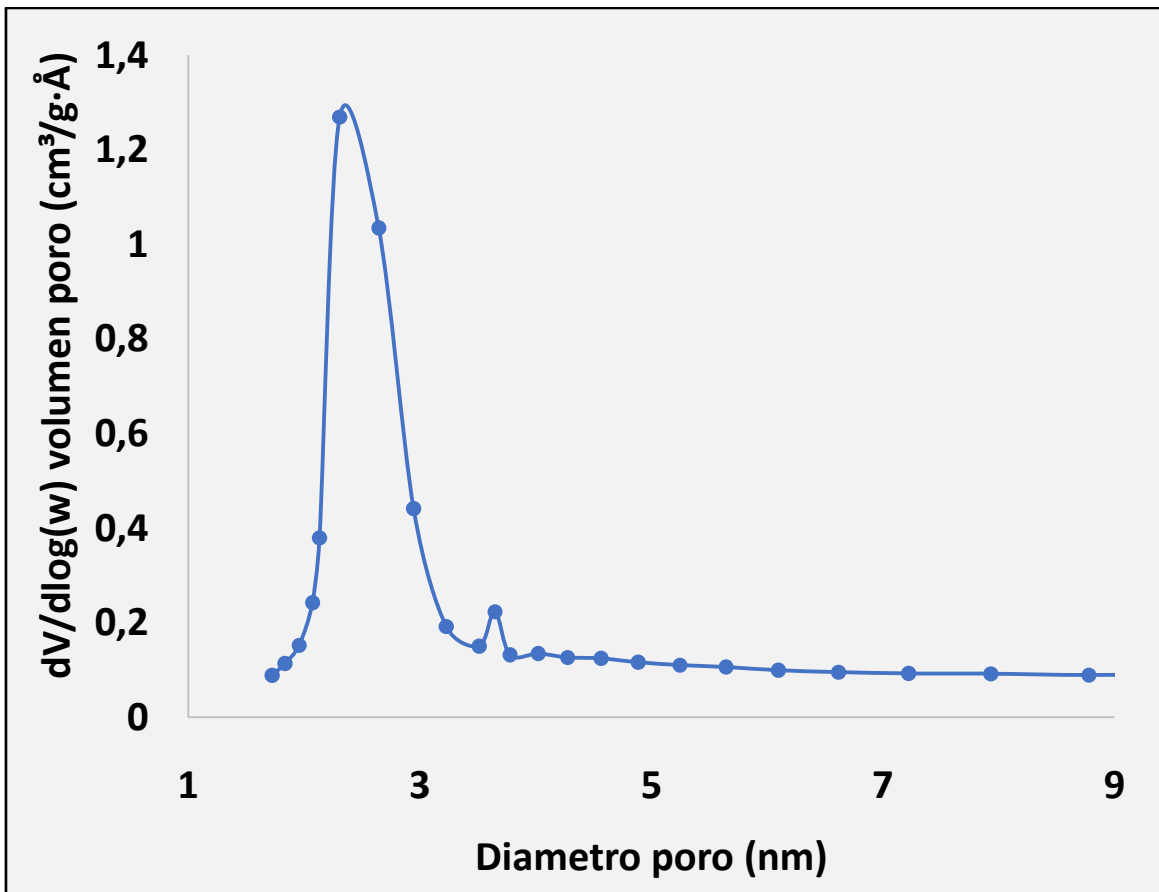
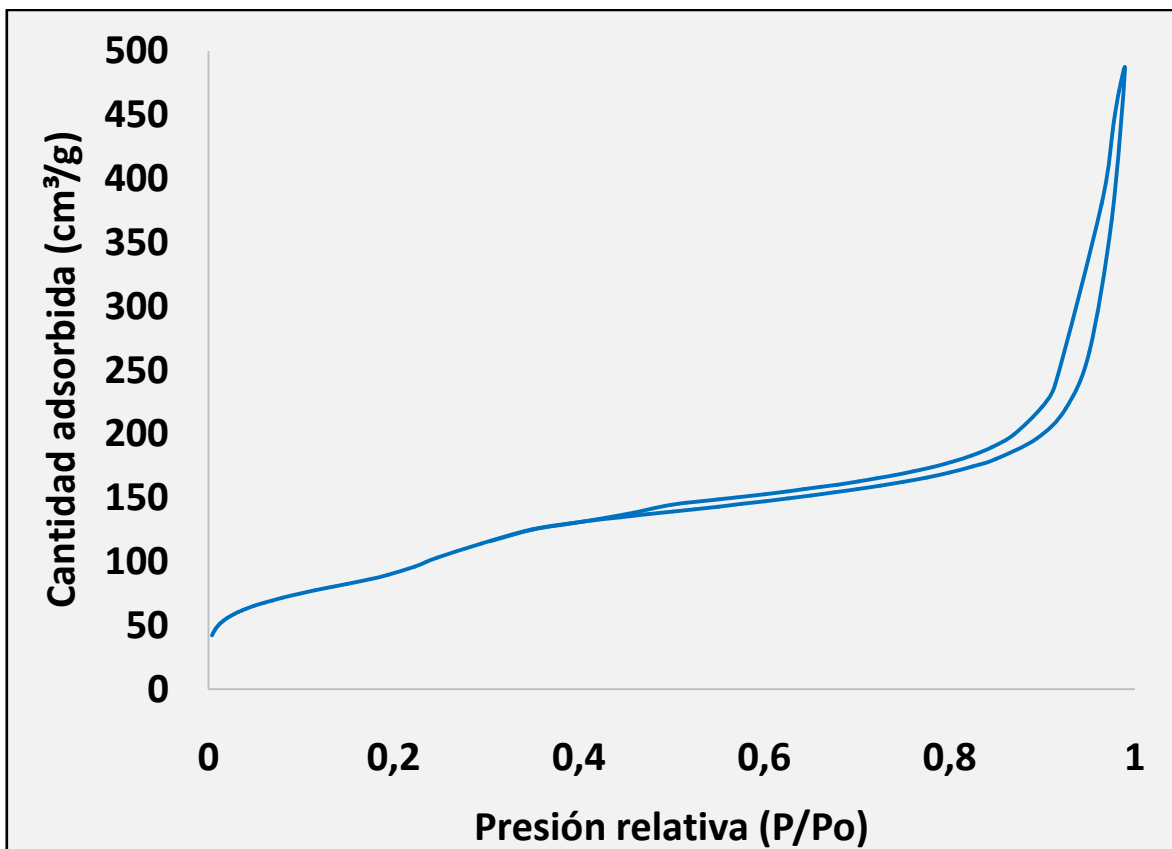
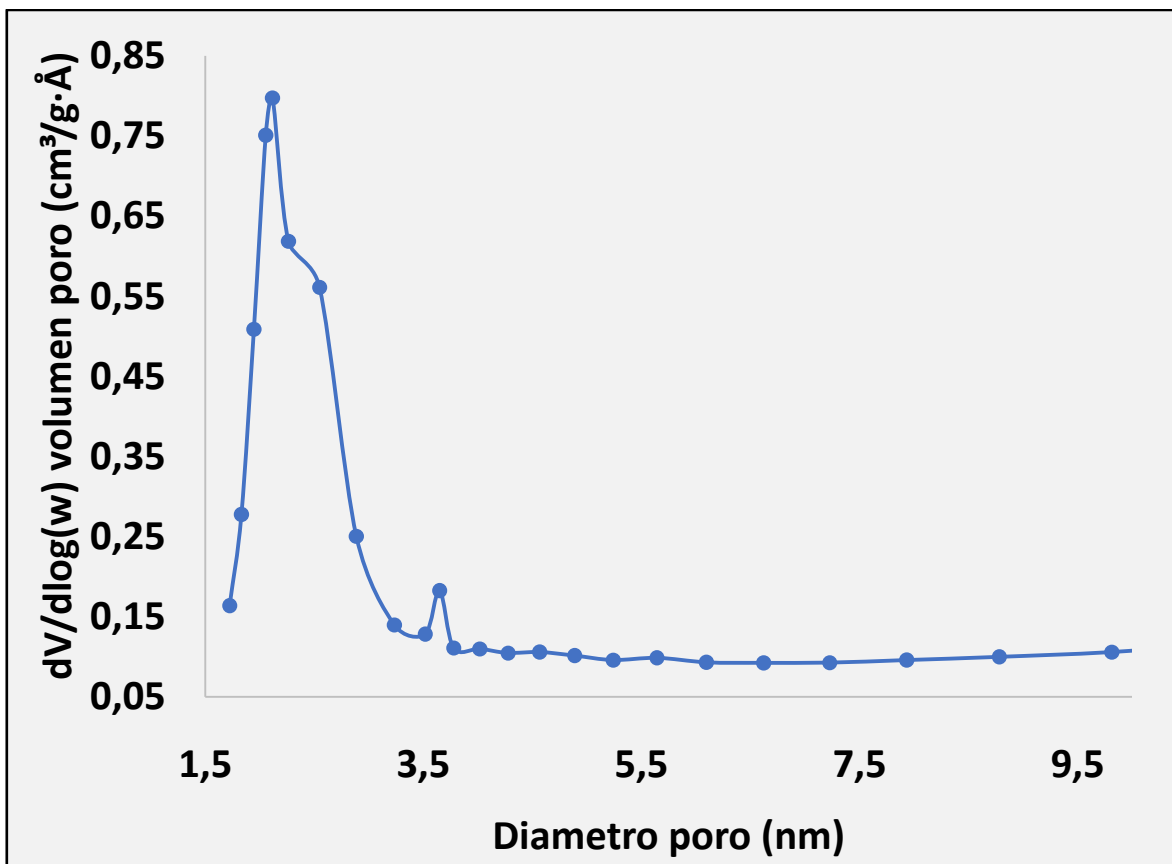


Figura 26. Distribución de tamaño de poro (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub>.



**Figura 27.** *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (ASA<sub>μW</sub>)<sub>45</sub>.*



**Figura 28.** Distribución de tamaño de poro ( $ASA_{\mu W}45$ ).

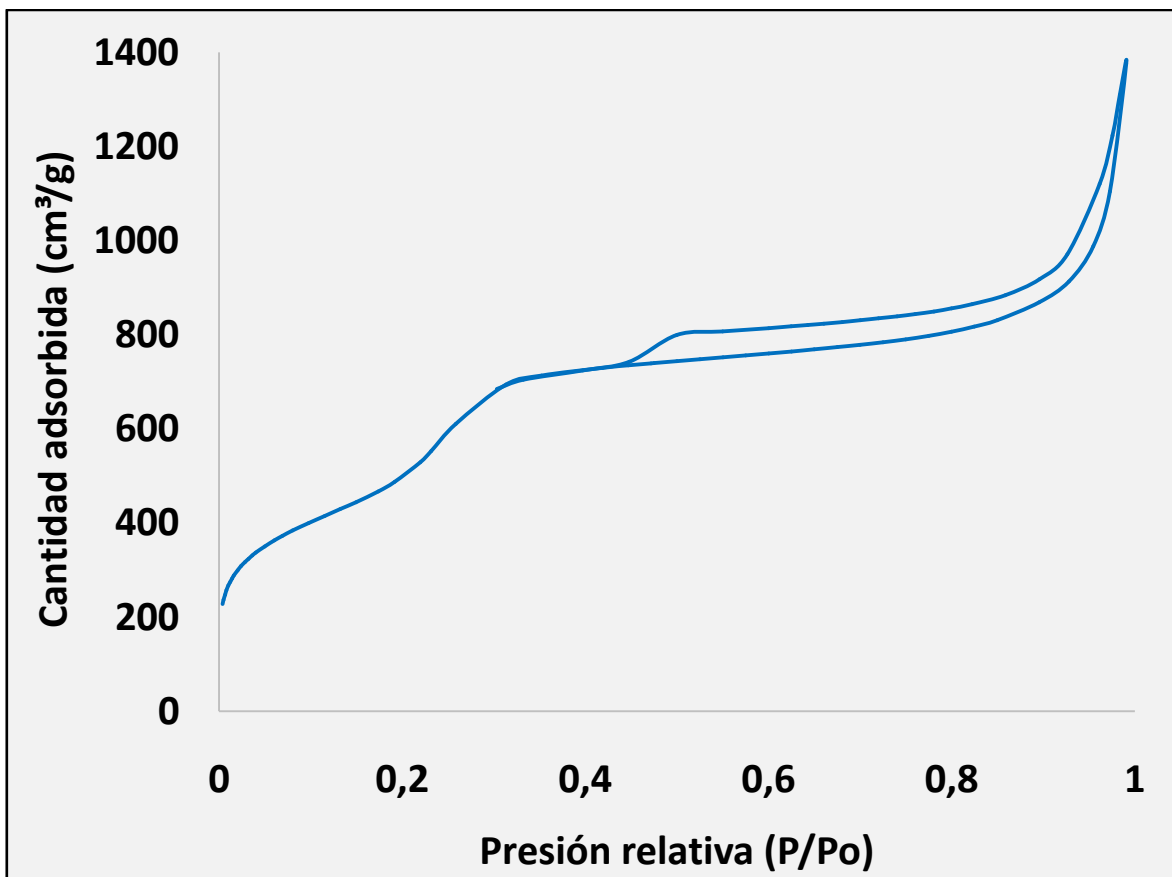
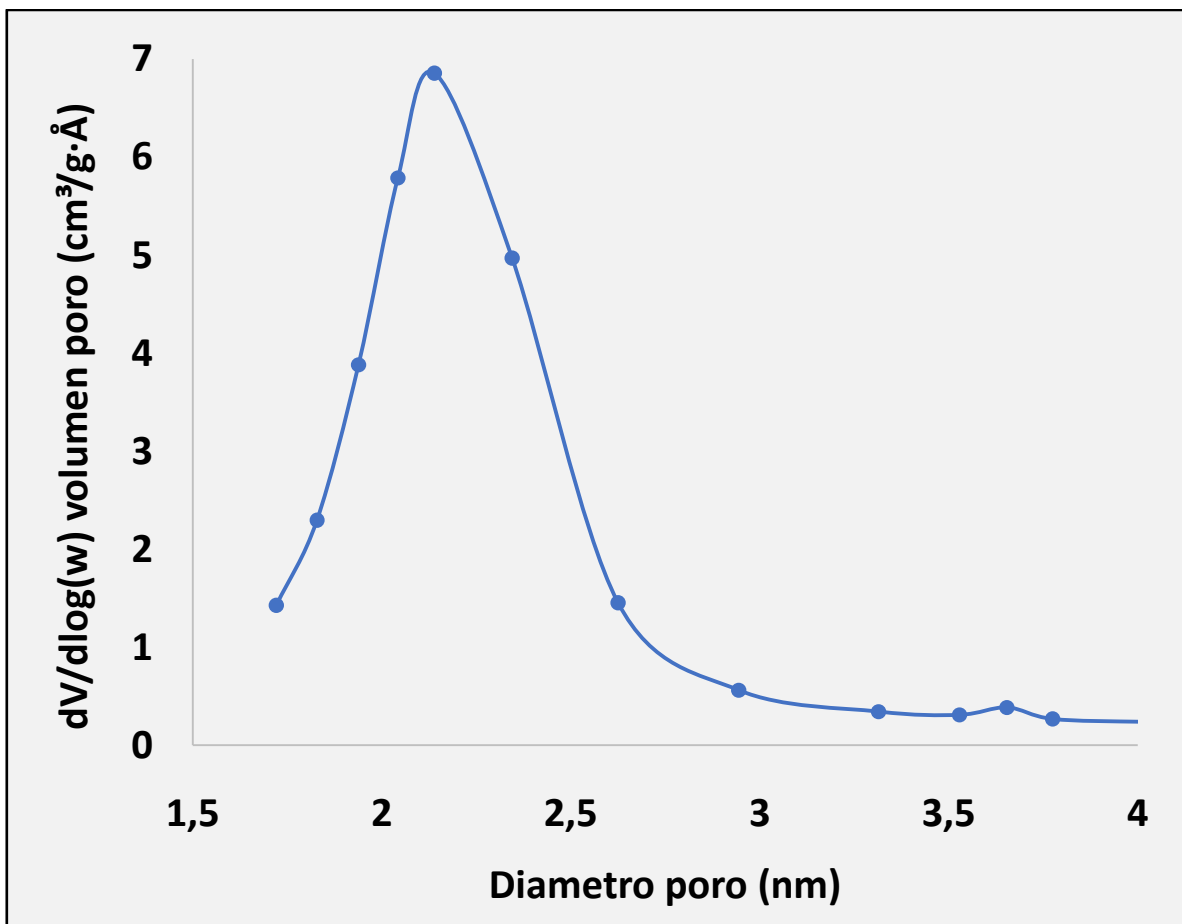
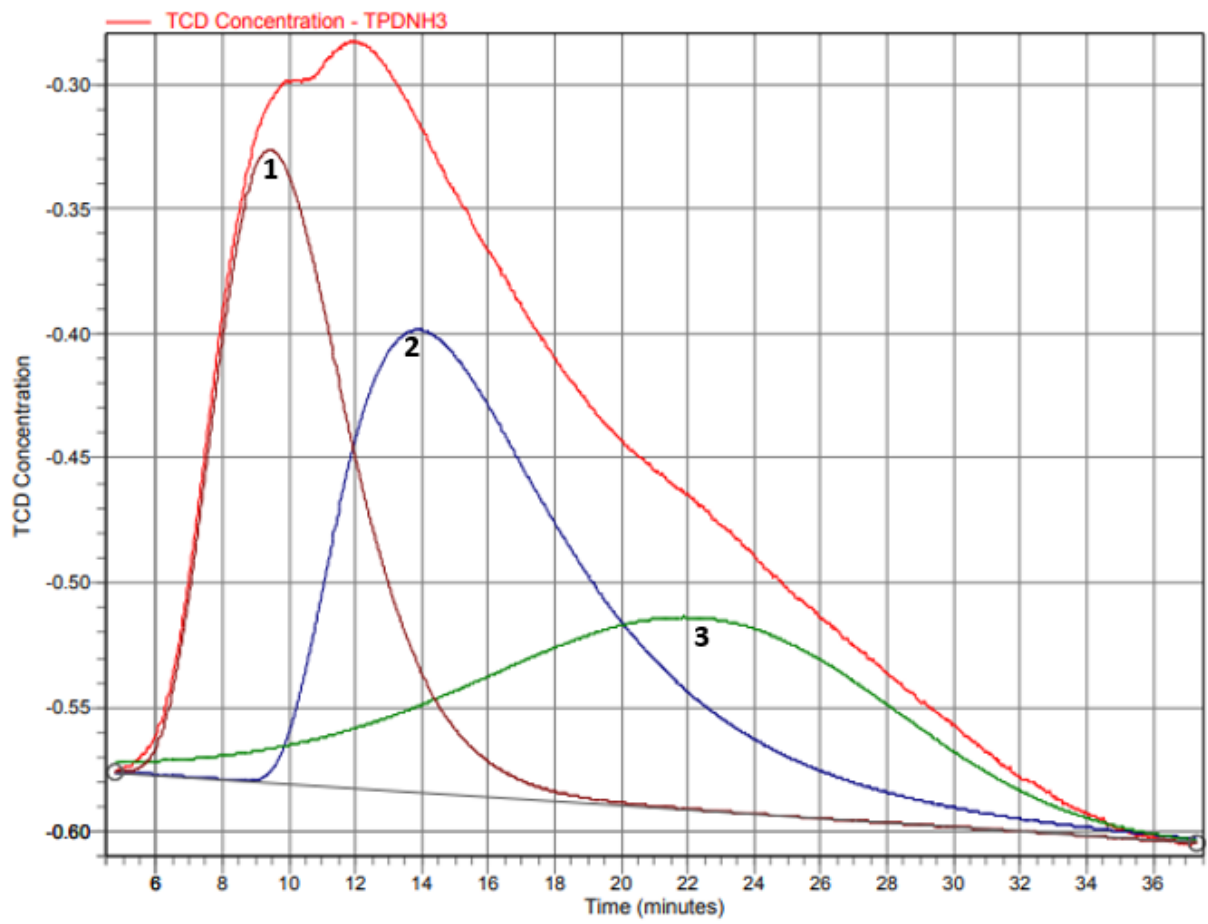


Figura 29. *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (ASA<sub>μW</sub>)<sub>21</sub>.*



**Figura 30.** Distribución de tamaño de poro ( $ASA_{\mu W}$ )<sub>21</sub>.

✓ Resultados TPD NH<sub>3</sub>



**Figura 31.** TPD  $NH_3(ASA_{\mu W})_{20}$ .

✓ Resultado catálisis

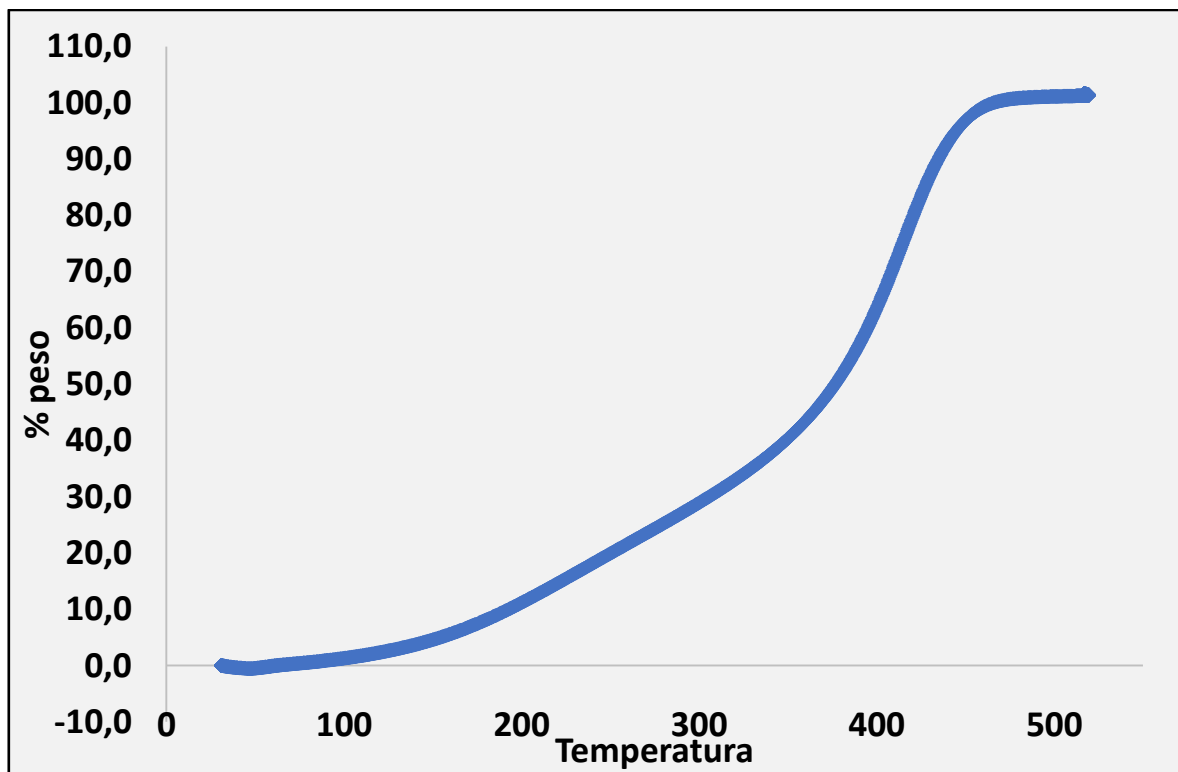


Figura 32. TGA (ASA<sub>μW</sub>)<sub>20</sub>

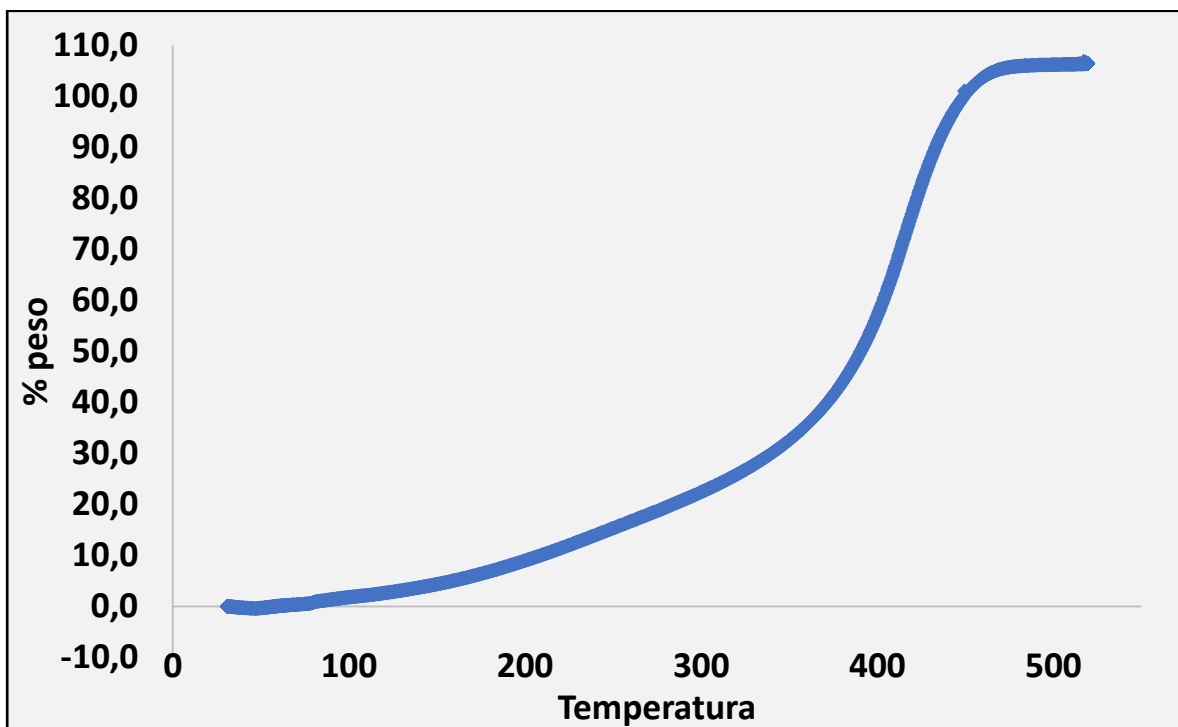


Figura 33. TGA (ASA<sub>C</sub>)<sub>45</sub>

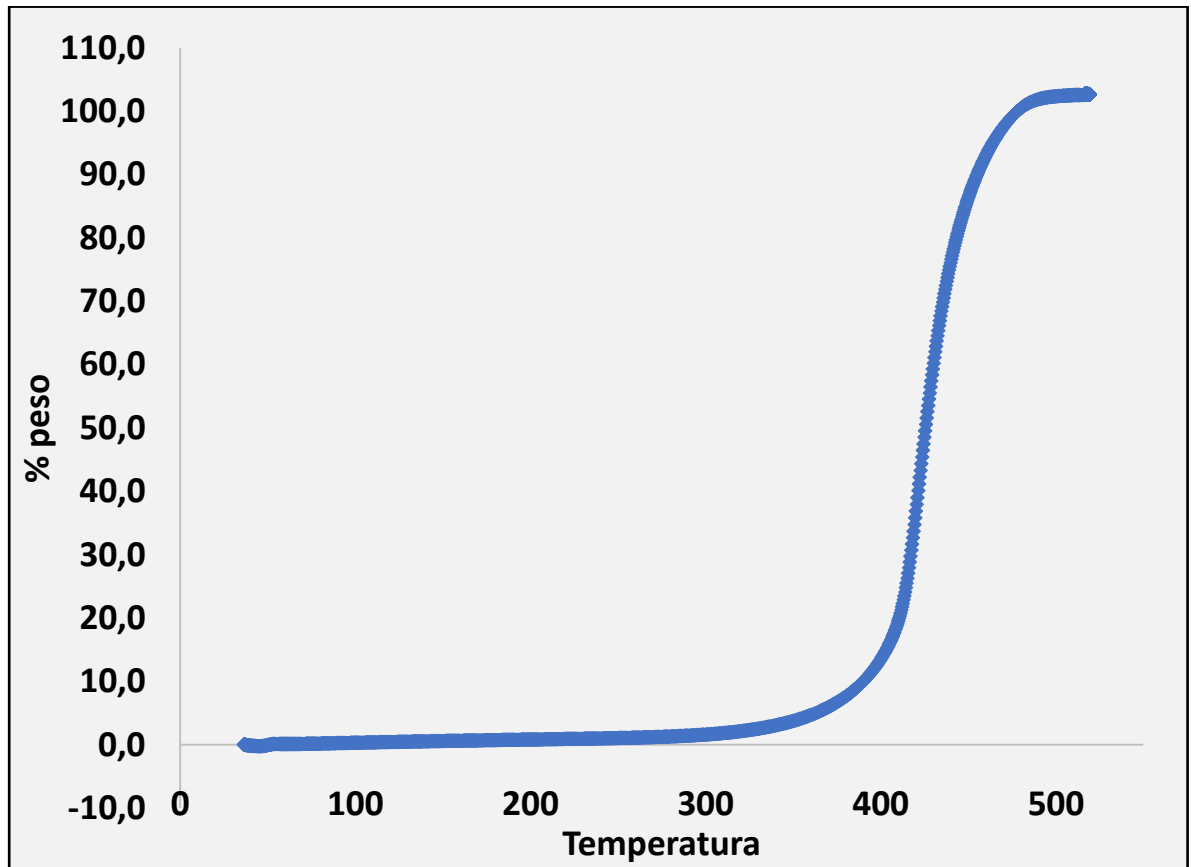


Figura 34. TGA muestra de UCO.



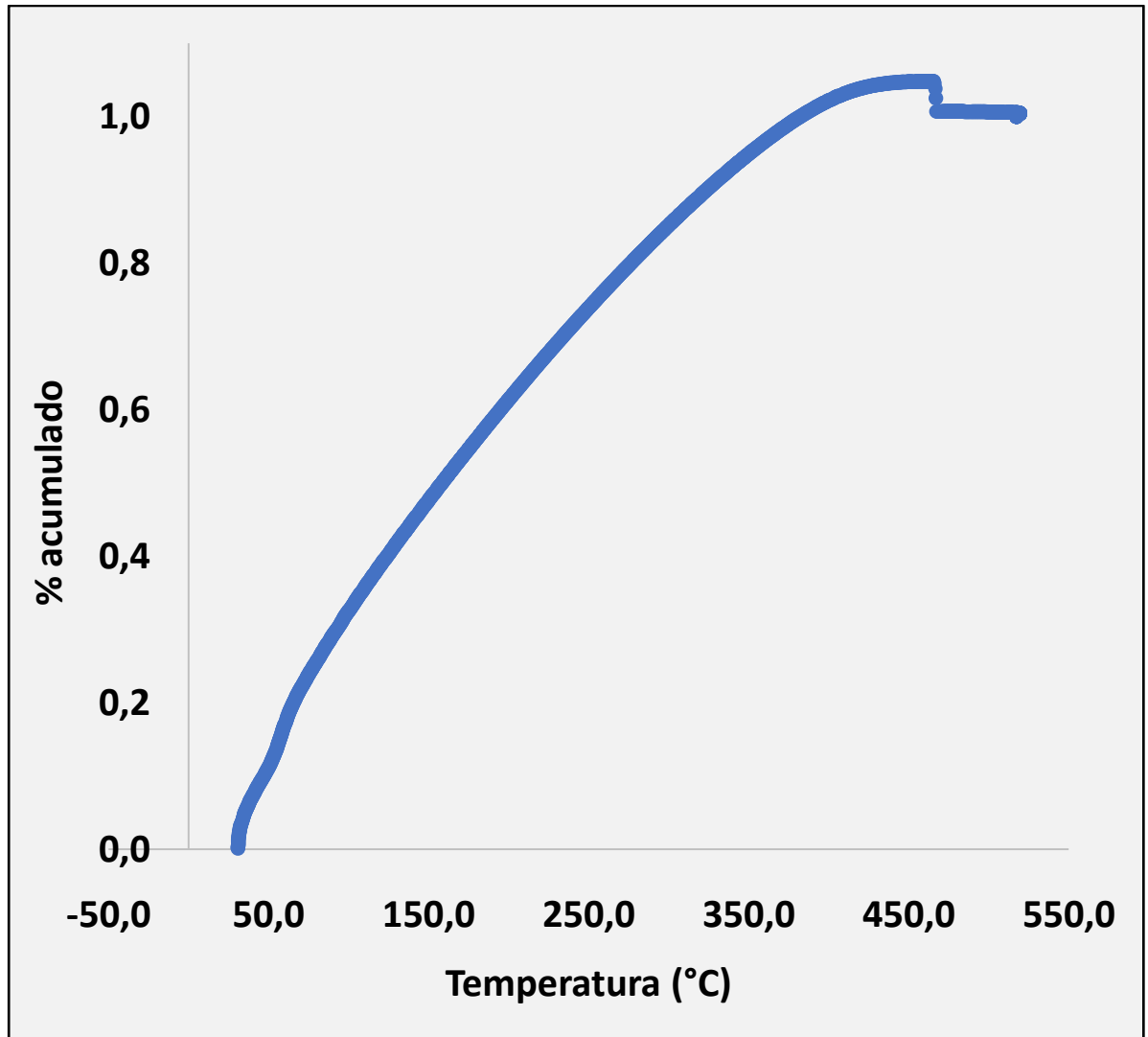


Figura 35. Distribución de productos  $(ASA_{\mu W})_{20}$

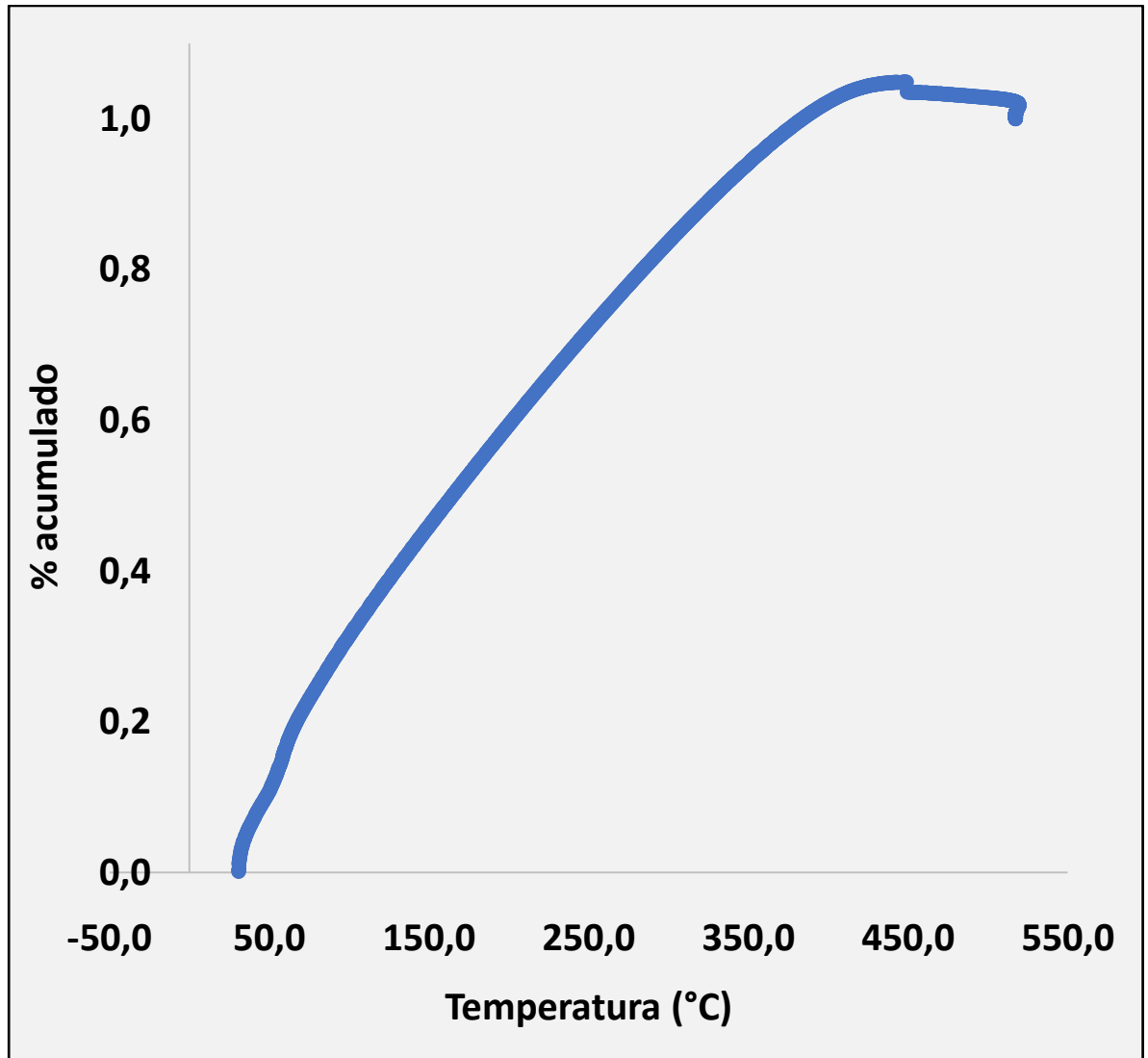
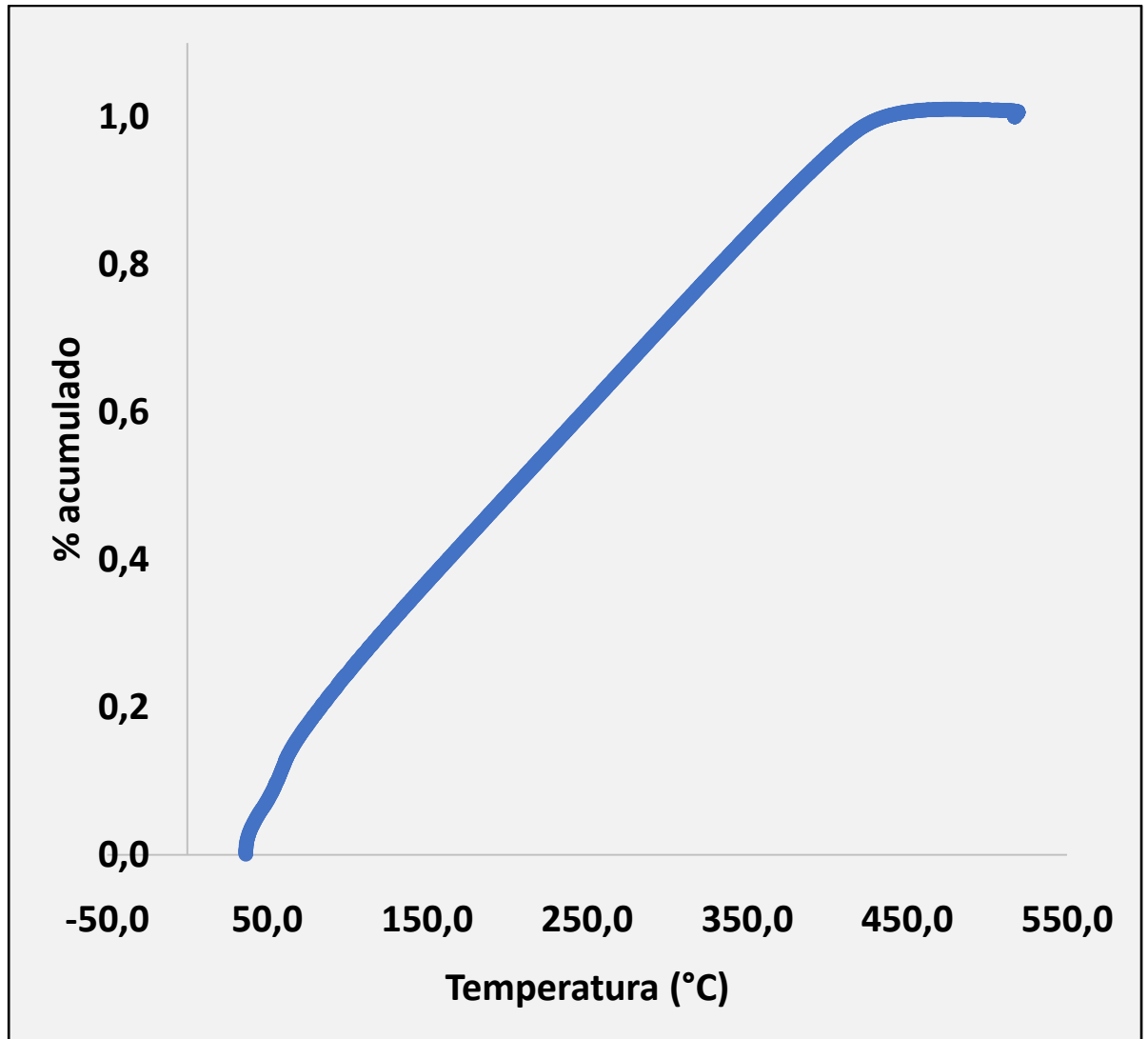


Figura 36. Distribución de productos (ASAc)<sub>45</sub>



**Figura 37.** *Distribución de productos muestra UCO*