

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE
CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALUMINOSILICATOS AMORFOS DOPADOS CON Na,
SOBRE SU DESEMPEÑO EN EL HDT DE NAFTA DE
FCC**

EDUAR ANTONIO BECERRA VERGARA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE
CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALUMINOSILICATOS AMORFOS DOPADOS CON Na,
SOBRE SU DESEMPEÑO EN EL HDT DE NAFTA DE
FCC**

EDUAR ANTONIO BECERRA VERGARA

**Tesis presentada para obtener el título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Directora

**SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE
Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D.**

Codirector

**DAVID DE JESÚS PÉREZ MARTÍNEZ
Ingeniero Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

Dedicado a mi madre María Amparo por ser mi ejemplo a seguir; por su amor incondicional, su paciencia, dedicación y enseñanzas; por ser el pilar en el cual se construye mi vida y el motor que me alienta a seguir adelante cada día. Sin ella, lo que soy y todo lo que he logrado no hubiese sido posible.

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Sonia A. Giraldo por sus enseñanzas, su constante apoyo, por la paciencia tenida, por su comprensión y consejos, por los conocimientos brindados y su dedicación en la dirección de esta investigación.

Al Doctor David Pérez por su dedicación en el desarrollo de este proyecto, además por sus conocimientos brindados y valiosos aportes.

A COLCIENCIAS por la beca otorgada en el marco del programa Jóvenes Investigadores e Innovadores convenio N° 525 año 2011

A la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander por la beca de sostenimiento otorgada durante el segundo periodo de 2013 y primer periodo de 2014.

A la Dirección de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander y al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por la financiación del proyecto código: 8552 «Nuevos Esquemas de Refinación: Influencia de las propiedades de catalizadores en hidrotratamiento de nafta de FCC», Convenio de Cooperación Tecnológica # 002 de 2011 ICP-UIS y convenio UIS-ICP en XPS # 5219040.

A mi tía Fanny que siempre me apoyo y alentó a seguir adelante, que se preocupó y estuvo dispuesta a ofrecerme la mano en cualquier momento.

A mi amigo Víctor Alfonso por su colaboración desinteresada, su amabilidad y su compañerismo; por su disposición a ayudar en cualquier momento y por todas las experiencias vividas.

A todos los compañeros del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y especialmente a Maurico, Mayra, Ivan, Edwin, Liseth, Mery Jane y Camilo por su colaboración, apoyo y compañía.

Índice general

	pág.
INTRODUCCIÓN	14
1 ESTADO DEL ARTE	16
2 SECCIÓN EXPERIMENTAL	21
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	21
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	22
2.2.1 Propiedades texturales	22
2.2.2 Composición de los catalizadores	22
2.2.3 Propiedades ácidas	23
2.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	23
2.2.5 Contenido de coque	23
2.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	24
2.3.1 Expresión de resultados	26
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	27
3.1.1 Composición de los catalizadores	27
3.1.2 Propiedades texturales	28
3.1.2.1 Efecto del soporte	28
3.1.2.2 Influencia de la concentración de Mo y Co	30
3.1.3 Propiedades ácidas	32
3.1.3.1 Efecto del soporte	32
3.1.3.2 Efecto del contenido de Co y Mo	34
3.1.4 Reducibilidad de las especies de Mo y Co	37
3.1.4.1 Efecto del soporte	37
3.1.4.2 Efecto de la variación de Mo y Co	38
3.1.5 Contenido de coque formado durante el HDT	41
3.1.5.1 Efecto de la relación Si/(Si+Al)	41

3.1.5.2	Influencia de la variación de la fase activa (CoMo)	41
3.2	EVALUACIÓN CATALÍTICA	44
3.2.1	Actividad de hidrodesulfuración e hidrogenación de olefinas	44
3.2.1.1	Influencia de la variación del contenido de Mo	44
3.2.1.2	Influencia de la variación del contenido de Co	49
3.2.1.3	Efecto del soporte y la relación Si/(Si+Al)	54
3.2.2	Selectividad HDS/HIDO y pérdida del IAD	56
3.2.2.1	Influencia del contenido de Mo	56
3.2.2.2	Influencia del contenido de Co	59
3.2.3	Efecto de las condiciones de operación	63
3.2.3.1	Efecto del alimento	63
3.2.3.2	Efecto de la variación de la temperatura	65
4	CONCLUSIONES	69
5	RECOMENDACIONES	70
	Referencias	71
	Bibliografía	79
	Apéndices	88
A	COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS MÁS RELEVANTES DEL HDT DE NAFTA DE FCC	89
B	CLASIFICACIÓN DE OLEFINAS SEGÚN LA POSICIÓN DEL DOBLE ENLACE	94

Índice de figuras

	pág.
Figura 3.1 Distribución de tamaño de poro en catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na: efecto del Molibdeno y de la relación Co/(Co+Mo).	31
Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro en catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na: efecto del Molibdeno y de la relación Co/(Co+Mo).	31
Figura 3.3 Efecto de la concentración de Mo y Co en la acidez de catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na.	35
Figura 3.4 Efecto de la concentración de Mo y Co en la acidez de catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na.	35
Figura 3.5 Modelos de clusters de las especies tetraédricas de molibdatos. Estos modelos son derivados de la reacción de aniones de MoO ₄ ⁻² y tipos de hidroxilos clasificados por Knozinger [59]. I) dos hidroxilos adyacentes tipo Ia; II) un sitio Lewis originado de un hidroxilo tipo IIa; III) un hidroxilo tipo Ia; IV) un hidroxilo sobre la superficie de Mo octaédrico, en donde X representa un Mo octaédricamente coordinado [57].	36
Figura 3.6 Curvas de reducción a temperatura programada: Efecto del soporte en la reducción de las especies de Mo.	38
Figura 3.7 Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na. a) Efecto de la variación de Mo. b) Efecto de la variación de Co.	39
Figura 3.8 Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na. a) Efecto de la variación de Mo. b) Efecto de la variación de Co.	40

Figura 3.9	Contenido de coque formado durante el HTD de nafta de FCC: a) y c) Efecto de la concentración de Co en catalizadores soportados en ASA15Na y ASA25Na respectivamente, b) y d) Efecto de la concentración de Mo en catalizadores soportados en ASA15Na y ASA25Na respectivamente.	43
Figura 3.10	Efecto del contenido de Mo en catalizadores CoMo soportados en ASA15Na (a) y ASA25Na (b) sobre la HDS y la HIDO de nafta FCC.	46
Figura 3.11	Efecto del contenido de Co en catalizadores CoMo soportados en ASA15Na (a) y ASA25Na (b) sobre la HDS y la HIDO de nafta FCC.	52
Figura 3.12	Efecto del soporte sobre la actividad de HDS y HIDO.	55
Figura 3.13	Efecto del contenido de Mo en catalizadores CoMo soportados en ASA15Na (a) y ASA25Na (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.	57
Figura 3.14	Efecto del contenido de Co en catalizadores CoMo/ASA15Na (a) y CoMo/ASA25Na (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.	60
Figura 3.15	Efecto del alimento sobre (a) la HDS y HIDO y (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.	64
Figura 3.16	Efecto de la temperatura sobre (a) la HDS y HIDO y (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.	66

Índice de tablas

	pág.
Tabla 2.1 Composición del alimento (nafta de FCC)	25
Tabla 2.2 Características del alimento (nafta de FCC)	25
Tabla 3.1 Contenido real de los metales presentes en los soportes sintetizados.	27
Tabla 3.2 Contenido real de los metales presentes en los catalizadores sintetizados.	28
Tabla 3.3 Propiedades texturales de los catalizadores.	29
Tabla 3.4 Acidez total y fuerza ácida de los catalizadores medida por TPD-NH ₃	33
Tabla 3.5 Contenido de coque presente en los catalizadores tras el HDT.	42
Tabla 3.6 Resultados del hidrotratamiento de los compuestos más importantes de la nafta de FCC para todos los catalizadores.	62
Tabla 3.7 Efecto de la temperatura sobre los principales componentes presentes en la nafta de FCC utilizada para las reacciones catalíticas.	68
Tabla A.1 Resultados de hidrotratamiento: Azufre, Aromáticos, Naftenos, n-Parafinas e Iso-parafinas.	90
Tabla A.2 Resultados de hidrotratamiento: Olefinas totales y tipos de olefinas para todos los catalizadores.	91
Tabla A.3 Resultados del hidrotratamiento de olefinas según su clasificación por la posición del doble enlace y tipo de cadena para todos los catalizadores.	92
Tabla A.4 Resultados de hidrotratamiento: RON, MON, IAD, olefinas totales internas y externas para todos los catalizadores.	93
Tabla B.1 Clasificación de n-Olefinas en la nafta de FCC según la posición del doble enlace.	95
Tabla B.2 Clasificación de Iso-Olefinas en la nafta de FCC según la posición del doble enlace.	96

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN ALUMINOSILICATOS AMORFOS DOPADOS CON Na, SOBRE SU DESEMPEÑO EN EL HDT DE NAFTA DE FCC*

AUTOR: EDUAR ANTONIO BECERRA VERGARA **

PALABRAS CLAVE: hidrodesulfuración, hidrogenación, nafta de FCC, olefinas, índice antidetonante, fase activa CoMo, propiedades ácido-base, selectividad.

Se sintetizaron catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASA) dopados con Na a bajas relaciones de $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$, con el propósito de analizar el efecto producido por la variación de la concentración de Mo y Co en la fase activa sobre las propiedades ácido-base del catalizador y su actividad catalítica. Para tal efecto, se varió la concentración de Mo de 10-20% en peso y se utilizó una relación molar de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0,3, 0,4 y 0,5 para cada valor de Mo utilizado. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por técnicas de adsorción-desorción de N_2 , TPR, TPD- NH_3 e ICP-OES, además, se determinó el contenido de coque para cada catalizador tras el hidrotratamiento. Para la evaluación de los catalizadores se utilizó una nafta de craqueo catalítico fluidizado real proveniente de una refinería de Colombia. Los resultados de la actividad catalítica mostraron que al aumentar la concentración de Mo se tiene un efecto positivo sobre la conversión de azufre favoreciendo la selectividad a la hidrodesulfuración, por otro lado, se observó que la hidrogenación de olefinas se inhibe con el incremento de la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ disminuyendo la pérdida del índice antidetonante. También se determinó que mantener el índice antidetonante depende principalmente de evitar la hidrogenación de las olefinas, sin embargo, se encontró que el índice antidetonante también está influenciado por las reacciones de isomerización las cuales están directamente relacionadas con la acidez de los catalizadores.

*Tesis de Investigación para optar al título de Magíster en Ingeniería Química.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directora: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ph. D. Co-director: David de Jesús Pérez Martínez, Ph. D.

ABSTRACT

TITLE:: INFLUENCE OF COMPOSITION CoMo CATALYSTS SUPPORTED ON AMORPHOUS ALUMINOSILICATES DOPED WITH Na, ON THEIR PERFORMANCE IN FCC NAPHTHA HDT***

AUTHOR: EDUAR ANTONIO BECERRA VERGARA****

KEYWORDS: hydrodesulfurization, hydrogenation, FCC naphtha, olefins, anti-knock index, active phase CoMo, acid-base properties, selectivity.

CoMo catalysts supported on amorphous aluminosilicates (ASA) doped with Na at low ratio Si/(Si+Al) were synthesized to analyze the effect of variation in the concentration of Mo and Co in the active phase on catalyst acid-base properties and catalytic activity. Thus, Mo concentration was varied between 10-20 wt. % and was used the molar ratios Co/(Co+Mo) of 0.3, 0.4 and 0.5 for each Mo value used. The synthesized catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption, TPR, TPD-NH₃ and ICP-OES techniques, moreover, coke content was determinate for each catalyst after the hydrotreating. Real naphtha from fluid catalytic cracking refinery in Colombia was used for the evaluation of the catalysts. The results of the catalytic activity showed that increasing the concentration of Mo have an positive effect on sulfur conversion favoring selectivity to the hydrodesulphurization, on the other hand, it was observed that olefins hydrogenation is inhibited with the increase in the Co/(Co+Mo) molar ratio decreasing the loss in anti-knock index. It was also determined that maintaining the anti-knock index depends primarily on avoiding the olefins hydrogenating. However, it was found that anti-knock index is also influenced by isomerization reactions which are directly related with the catalysts acidity.

***Thesis research to obtain the degree of Master in Chemical Engineering.

****Physical-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering school. Advisor: Prof. Sonia A. Giraldo Duarte, Ph. D. Co-director: David de Jesús Pérez Martínez, Ph.D

INTRODUCCIÓN

La reducción de los niveles de azufre en los combustibles se ha constituido en uno de los principales retos en la industria de la refinación, debido a la cada vez más exigentes restricciones ambientales sobre los límites de azufre permitidos que han comenzado a aplicarse en casi todos los países a nivel mundial.

Para el caso colombiano la legislación establece que a partir del 2010 el contenido máximo de azufre en la gasolina debe estar alrededor de 300 ppm, pero se prevé para un futuro cercano una modificación de la ley que regula el contenido máximo de azufre en los combustibles, reduciéndolo en el caso de la gasolina de 300 a 15 ppm, lo que obligará a que se deba hidrotratar toda la nafta de FCC y no solo la nafta pesada de FCC como se hace actualmente.

La gasolina comercial es una mezcla de diversas fracciones que proceden principalmente de las unidades de reformado, isomerización y craqueo catalítico fluidizado (FCC), siendo las corrientes provenientes del proceso FCC las que contienen la mayor cantidad de compuestos de azufre, principalmente tiofenos y sus derivados alquílicos. Por lo tanto, la nafta de FCC es la corriente principal a eliminar el azufre, ya que esta aporta alrededor del 90% del azufre total.

Para la eliminación del azufre presente en la nafta de FCC es necesaria una hidrodesulfuración (HDS) profunda de ésta, aunque hay que tener una especial atención, ya que esta nafta de FCC contiene una cantidad considerable de olefinas (entre 20-40%) que son las que contribuyen a mantener elevado el número de octano (RON) de la gasolina. La hidrogenación de olefinas (HIDO) es casi inevitable a las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción de HDS lo que conlleva a una disminución del RON debido a la saturación de las olefinas. Por lo tanto para cumplir con las normas ambientales y a la vez mantener la calidad de la gasolina las refinerías colombianas tienen el desafío de lograr una desulfuración profunda de la nafta con la menor pérdida en el RON posible, lo que hace necesario la búsqueda de alternativas que permitan resolver esta situación.

Una de las alternativas es la búsqueda de nuevas fases activas y/o la utilización de soportes diferentes a los utilizados con los catalizadores convencionales (CoMo/ γ -Al₂O₃). Se ha mostrado que el soporte tiene una influencia notoria en la selectividad de los catalizadores pues las propiedades ácido-base del soporte influyen en el desempeño de los catalizadores debido a su posible influencia en la estructura y morfología de las fases activas.

De este modo, el reto actual en el hidrotratamiento (HDT) de la nafta de FCC se centra en el desarrollo de catalizadores con características que permitan obtener una HDS profunda sin una saturación apreciable de las olefinas. El desarrollo de catalizadores con un equilibrio apropiado entre las funcionalidades de la fases activa y la estructura del soporte permitirá tener control sobre la selectividad HDS/HIDO de tal manera que se logre producir combustibles más limpios sin disminuir su calidad.

Capítulo 1

ESTADO DEL ARTE

El proceso de refinación de las fracciones del petróleo se enfrenta a grandes retos, debido a la necesidad de producir combustibles más limpios que cumplan con las actuales legislaciones ambientales, especialmente las relacionadas con el contenido de azufre en la gasolina y el diésel [1, 2].

La disminución del azufre presente en los combustibles, es uno de los mayores retos que enfrenta la industria de la refinación debido a las cada vez más estrictas legislaciones ambientales sobre los límites de azufre permitidos que han comenzado a aplicarse en casi todos los países del mundo para la conservación del medio ambiente y la salud humana [3, 4]. Durante las últimas décadas, los combustibles derivados del petróleo han sido considerados como grandes contaminantes del medio ambiente debido a los altos niveles de dióxido de azufre liberado durante la combustión [1, 2, 5]. Para el caso colombiano, se han venido tomando acciones con miras al mejoramiento de la calidad de estos combustibles. Por ejemplo, la resolución 1180 de 2006 decretó que a partir de 2010 la máxima cantidad permisible de contenidos de azufre en la gasolina es de 300 ppm [6]. Sin embargo, actualmente se debe contemplar una reducción mayor en el contenido de azufre como aquellas implementadas en los países desarrollados, donde el nivel máximo de azufre es de 10 ppm [7, 8].

El Hidrotratamiento (HDT) es la tecnología más usada para remover el azufre de los derivados del petróleo y consiste en poner en contacto una fracción de petróleo con hidrógeno a alta temperatura y presión en presencia de un catalizador. Mediante este proceso es posible llevar a cabo la remoción de heteroátomos como S, N y metales [9]; es por esto que el HDT de la nafta de FCC es actualmente la opción preferida en la industria de la refinación para llevar a cabo una disminución significativa de azufre en las gasolinas [3, 10–12].

La gasolina comercial es una mezcla de diferentes fracciones que provienen principalmente de las unidades de reformado, isomerización y craqueo catalítico fluidizado (FCC) [2, 10]. Todas estas corrientes poseen compuestos azufrados, sin embargo, los niveles de azufre de las dos primeras unidades son relativamente bajos pues estas han sido previamente hidrotratadas [10]. Por el contrario, las corrientes provenientes de las unidades de FCC, que representan el 30 % del total de la gasolina, contiene una gran cantidad de compuestos de azufre principalmente sulfuros, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados alquílicos que aportan alrededor de un 90 % del azufre total de la gasolina [1, 2, 10–15]. Así, el problema de la eliminación de azufre presente en la gasolina se centra en la eliminación de éste en la nafta de FCC.

Por otro lado, la nafta de FCC contiene también una cantidad considerable de olefinas (entre el 20-40 %), las cuales contribuyen en el mejoramiento del índice antidetonante (IAD) de la gasolina [1, 2, 15, 16]. Debido a las condiciones de temperatura, presión y tipo de catalizador a las cuales se lleva a cabo la HDS se presentan simultáneamente reacciones de hidrogenación de olefinas (HIDO), lo que conduce a una disminución de la calidad de la gasolina por la saturación de las olefinas [3, 10, 11]. Por lo tanto para cumplir las normas ambientales y al mismo tiempo mantener la calidad de la gasolina se hace necesario buscar alternativas que permitan resolver esa situación. Como soluciones a lo planteado anteriormente, se encuentra el desarrollo de catalizadores con una mejor selectividad HDS/HIDO [10, 17, 18]. Esta opción tiene que ser abordada basándose en la adquisición de conocimiento sobre las funcionalidades del catalizador, de esta manera el mejoramiento de los procesos existentes de HDS se enfoca en la búsqueda de catalizadores que permitan realizar una HDS profunda, evitando la HIDO [3, 10–13, 19–22].

Los catalizadores convencionales de HDT están compuestos por una fase activa que tiene como base sulfuros de metales del grupo VI (Mo, W) promovidos por un metal del grupo VIII (Co, Ni), debido a un efecto de sinergia entre ambos sulfuros se aumenta la actividad en el HDT [12, 23, 24]. Sin embargo, no sólo se promueve la reacción de HDS; también se promueve la HIDO [10, 16, 20, 25, 26]. Por otro lado, se ha observado que dependiendo del promotor usado se promueve una reacción más que la otra. Al utilizar catalizadores convencionales $\text{Co(Ni)Mo(W)/Al}_2\text{O}_3$, el Ni y Co promueven de manera similar la reacción de HDS, sin embargo, el Ni promueve más la HIDO que el Co. Esto muestra una mejor selectividad HDS/HIDO de los

catalizadores promovidos por Co que los promovidos por Ni, así como también explica porque la fase activa CoMo es la más utilizada para la HDS profunda de nafta de FCC [2, 3, 25, 27, 28].

P. Grange y B. Delmon [29] analizaron los diversos sulfuros de molibdeno y encontraron que el MoS₂ presenta actividad catalítica más alta que el MoS₃, MoS₄, Mo₂S₃ y Mo₂S₅, además mostraron que la actividad del MoS₂ es fuertemente promovida por el Co. Otros estudios sugieren que un factor a tener en cuenta en el comportamiento catalítico es la concentración de los metales, ya que se ha mostrado que dependiendo de la proporción de cada uno de estos en la relación bimetalica Co/(Co+Mo) se favorece la reacción de HDS o HIDO [13, 26, 27].

La variación de la concentración de Co y Mo ha sido ampliamente estudiada en catalizadores CoMo/Al₂O₃ encontrándose que la HDS aumenta con el aumento de la relación bimetalica Co/(Co+Mo) mientras que la HIDO disminuye [16, 30–32], este descenso en la HIDO es debido a que los átomos de Co bloquean los sitios insaturados del Mo en los bordes de la fase MoS₂ causando la disminución de sitios activos de hidrogenación.

Estudios realizados por P.A. Nikulshin *et al.* [33] muestran que la variación de la concentración de Co y Mo tiene un efecto significativo sobre la morfología de la fase activa MoS₂ y sobre las propiedades texturales del catalizador, produciendo una disminución en el contenido de mesoporos y un aumento en la cantidad de microporos para relaciones de Co/Mo superiores a 0,35. Así mismo reportan que el aumento del contenido de cobalto promueve la reducción de la superficie específica, el radio de poro promedio y el volumen de poro. Estas transformaciones son posibles debido al debilitamiento del enlace de la fase activa con el soporte y a la modificación de los complejos de óxidos que conducen a un cambio en el mecanismo de sulfuración y a la formación de nuevas especies en la superficie [33].

Pocos estudios se han llevado a cabo para analizar el efecto del cambio de la concentración de Co y Mo en soportes distintos a la alúmina, sin embargo, cuando se utilizan soportes como ZrO₂, TiO₂ y óxidos mixtos (ZrO₂-TiO₂), se observa que el aumento en la relación Co/Mo promueve la reacción de HDS mientras que el aumento en la HID es muy leve [34]. Por otra parte se ha evidenciado en la literatura una relación molar óptima de Co/(Co+Mo) alrededor de 0,35 cuando se utiliza γ -Al₂O₃ como soporte [30–34]; en este mismo sentido se ha encontrado que

la concentración óptima de Mo y de Co para la HDS de compuestos azufrados como DBT y 4,6-DMDBT es de 15 y 3 % en peso respectivamente [30,33]. M. P. Ramírez *et al.* [35] variaron la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con Na y B encontrando mejoras en la selectividad HDS/HIDO, sin embargo, se determinó que la relación óptima de Co/Mo depende de las propiedades ácido-base del catalizador.

No solo la fase activa sino también el soporte influye en la actividad catalítica [20–22, 36–41]. Diferentes trabajos han abordado la modificación del soporte centrándose en las propiedades ácido-base; catalizadores modificados con materiales básicos mostraron que la actividad de HIDO disminuye, esto posiblemente es consecuencia de la disminución en la acidez de los soportes [21, 22, 42, 43]. Por otro lado, al usar materiales de naturaleza ácida, la selectividad HDS/HIDO puede presentar un aumento, es decir la acidez de los catalizadores tiene influencia en la actividad de hidrogenación. D. J. Pérez *et al.* [44] modificaron $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con elementos ácidos o básicos y obtuvieron como resultado un aumento en la selectividad HDS/HIDO, sin embargo se presentó una disminución en la actividad de HDS.

Un estudio realizado por La Parola *et al.* [45] mostró que al usar aluminosilicatos amorfos (ASA) como soporte de catalizadores CoMo se obtiene un aumento en la selectividad HDS/HIDO. Otras investigaciones mostraron que el comportamiento de los catalizadores era función de la variación de la proporción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ [45, 46]; se encontró que tanto la acidez total como la acidez de Brønsted aumentaba con la relación Si/Al conduciendo a reacciones de tipo ácido como el craqueo, la isomerización de olefinas y la alquilación de azufrados las cuales pueden inhibir la reacción de HIDO [47]. Sin embargo, se concluyó que el balance ácido-base que se obtiene con solo la variación de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ no es suficiente para tener un balance fino de la acidez de los catalizadores que permita controlar adecuadamente la selectividad [45–47].

Pérez-Martínez *et al.* [48] ensayaron catalizadores CoMo soportados en ASA con distintas relaciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ y dopados con Na (3 % en peso) obteniendo un catalizador más selectivo hacia la HDS. Además se encontró que los catalizadores con relaciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ entre 0.15 y 0.25 presentan un aumento en la densidad de sitios ácidos de Brønsted lo que genera una transición entre los catalizadores que son más selectivos hacia HDS y los que son más selectivos a la alquilación. Estos ensayos evidenciaron que con la adición de Na a soportes ASA de catalizadores CoMo se podía obtener un aumento en la actividad y selectividad de HDS, debido

por un lado a la creación controlada de sitios ácidos débiles de Brönsted y por otro lado a una importante participación de especies cristalinas β -CoMoO₄ en la distribución de óxidos de Mo en la superficie.

Teniendo en cuenta lo presentado anteriormente, se evidencia una escases de estudios sobre el efecto de la variación de Co y Mo sobre soportes ácidos como los aluminosilicatos amorfos, es por esto que el objetivo de esta investigación fue estudiar el efecto de la variación de la concentración del Co y Mo sobre la estructura de la fase activa cuando estos metales se soportan en aluminosilicatos amorfos dopados con sodio a bajas relaciones Si/(Si+Al) y su desempeño catalítico en el HDT de una nafta de FCC. En este sentido se determinó un rango en la concentración de Mo y la relación molar Co/(Co+Mo) que permitió minimizar el contenido de S y lograr mantener el índice antidetonante en la gasolina; así como lograr correlacionar el contenido de los diferentes tipos de compuestos (parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas) presentes en la carga y su influencia en el índice antidetonante (IAD). La actividad y selectividad de los catalizadores preparados se evaluó con naftas de FCC reales provenientes de crudos pesados de la refinería de Barrancabermeja.

La información obtenida en esta investigación nos permitirá comprender mejor los efectos de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sobre la actividad y selectividad HDS/HIDO, así como también será una valiosa herramienta para la selección de catalizadores de HDT de nafta de FCC para las refinerías colombianas.

Capítulo 2

SECCIÓN EXPERIMENTAL

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

2.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Soportes de aluminosilicatos amorfos (ASA) con relación molar Si/(Si+Al) igual a 0,15 y 0,25 fueron preparados por el método sol-gel descrito por La Parola *et al.* [45] usando las cantidades requeridas de tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 97%) y tetraetil-ortosilicato (Aldrich, 98%) como precursores. Todo el procedimiento fue realizado en atmósfera de N₂. La solución de los precursores se agitó durante 3 h a temperatura ambiente para obtener una mezcla homogénea. Luego la temperatura se aumentó hasta 80 °C, una vez estable la temperatura se agregó agua (pH = 9 ajustado con solución amoniacal) en cantidades estequiométricas a la mezcla agitada de los dos alcóxidos con el fin de promover la hidrólisis [49]. El gel formado se dejó durante 5 h en agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno, luego se dejó secar a condiciones ambientales por mínimo 5 días.

El sólido obtenido fue lavado varias veces con sec-butanol para eliminar las posibles trazas de alcóxidos no hidrolizados. Posteriormente el material fue secado bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco a 70 °C por 2 h y, finalmente calcinado bajo el mismo flujo de aire seco a 500 °C por 12 h.

Los soportes fueron modificados con sodio (3% en peso) por impregnación húmeda incipiente con una solución acuosa de NaNO₃ (Merck, 99.8%). Los sólidos impregnados se secaron bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco a 343 K durante 2

h y, finalmente, calcinados a 773 K durante 12 h. Los soportes modificados contienen 10, 15 y 20 % en peso de MoO₃, para cada porcentaje de MoO₃ se impregnó el % en peso de CoO necesario para obtener una relación molar de Co/(Co+Mo) igual a 0,3, 0,4 y 0,5; tanto el Mo como el Co se adicionaron al soporte por impregnación húmeda incipiente sucesiva mediante una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck) y de Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich) respectivamente. Luego de cada etapa de impregnación se realizó el mismo tratamiento térmico utilizado después de la impregnación del metal alcalino.

Los catalizadores fueron nombrados Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA*zz*Na en donde *xx* representa el porcentaje en peso de MoO₃, *yy* la relación molar Co/(Co+Mo) y *zz* la relación molar Si/(Si+Al).

Como referencia se preparó un catalizador (convencional) CoMo soportado en γ -Al₂O₃ comercial; sobre el soporte se impregnó 15 % en peso de Mo y la cantidad necesaria de Co para obtener un relación Co/(Co+Mo) igual a 0,4, la impregnación de los metales se realizó siguiendo el mismo protocolo que se usó para impregnar el Mo y Co sobre el ASA. El catalizador fue identificado como Mo(15)Co(0,4)/ γ -Al₂O₃.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.2.1. Propiedades texturales

La determinación de las propiedades texturales de los catalizadores y soportes preparados se realizó mediante el análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno que se obtuvieron empleando los equipos ASAP 2020 Micromeritics y Gemini V. El área superficial específica (A_{BET}) se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), el volumen total de poros (VP) y el diámetro promedio de poro (DP) se calcularon utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

2.2.2. Composición de los catalizadores

La composición nominal de los metales en los catalizadores y los soportes (Co, Mo, Na, Si y Al) fue verificada por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) usando un espectrómetro de plasma óptico, Perkin Elmer Optima 2100, según norma técnica UOP 961 y 988.

2.2.3. Propiedades ácidas

La acidez total de los catalizadores en estado óxido se determinó por medio de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃) empleando un sistema de adsorción y desorción de gases en un Micromeritics TPD/TPR 2900 con detector TCD. Se pasó 0,25 g de muestra a 120 °C a través de un flujo de He de 80 ml/min. Luego la muestra se calentó hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, por 1 h, posteriormente se enfrió hasta 150 °C, y se adsorbió NH₃ con 12 pulsos de 1 ml cada uno. La muestra se desgasificó por 1 h a 150 °C. Al cabo de este tiempo se hace la desorción a temperatura programada de NH₃ con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 550 °C. La señal obtenida, asignada al NH₃ fue usada para el análisis de las curvas de TPD de NH₃, las cuales permitieron obtener la distribución de acidez.

2.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR)

La capacidad de reducción de las fases de las especies de Mo y Co en estado óxido de los catalizadores, se realizó mediante TPR. El análisis fue desarrollado en un aparato Autochem II de Micromeritics con un detector de conductividad térmica (TCD). 0,3 g de muestra fue reducida en un flujo de H₂/Ar a 50 ml/min. El rango de temperatura empleado fue desde 30 hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El consumo de hidrógeno se determinó a través del detector TCD.

2.2.5. Contenido de coque

El contenido de coque presente en los catalizadores una vez realizadas las reacciones catalíticas se determinó por medio de la técnica de carbón total LECO utilizando la norma UOP 703-98. Inicialmente el catalizador es sometido a un proceso de limpieza empleando el método Dean Stark. La muestra inicial se pesa y se coloca dentro de un cartucho de celulosa limpio y seco, posteriormente es lavado dentro de un equipo Soxhlet por medio de un solvente; el solvente se evapora y asciende hasta un condensador donde se enfría, cae sobre una trampa de agua y rebosa sobre la muestra lavándola y arrastrando los hidrocarburos y el agua.

Se continúa el proceso de limpieza en el equipo Soxhlet para remover la totalidad de los hidrocarburos, las muestras se secan en un horno a una temperatura de 80 °C, durante este proceso las muestras se pesan hasta lograr peso constante lo cual indica que la muestra queda totalmente seca. El porcentaje de

hidrocarburos se calcula en forma indirecta por método gravimétrico. El porcentaje de agua se calcula usando el volumen de agua recuperada y la densidad del agua. El porcentaje de sólidos se calcula con el peso final de la muestra limpia y seca.

Una vez el catalizador este limpio y seco se mezcla en un crisol de cerámica con aceleradores de combustión (Fe y Cu) para garantizar la total combustión del carbón. La mezcla es introducida en un horno eléctrico de inducción a alta frecuencia en una corriente de oxígeno puro a 1366 K. Los productos de combustión pasan a través de un tren purificador y posteriormente el CO₂ liberado por calentamiento de la trampa se mide por conductividad térmica. Los resultados se ajustan automáticamente por peso y calibración para luego ser reportados como % de carbón. El equipo utilizado para este análisis fue un Determinador de Carbono WR 112 marca LECO.

2.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo. El volumen del lecho catalítico fue de 5 ml, compuesto por 3 g de catalizador con diámetro de partícula entre 0,3-0,6 mm diluido en arena de cuarzo. Previo a la reacción, el catalizador se secó a 120 °C en un flujo de N₂ durante 1 h y se activó con una mezcla de 10,8% en peso de di-metil disulfuro en una nafta virgen, bajo un flujo de H₂ a 400 °C y presión atmosférica, durante 6 h. El flujo total de la mezcla de activación fue de 100 ml/min, tanto el secado como la activación se realizaron *in-situ*.

Inicialmente, fueron realizadas una serie de reacciones de HDS de una carga real de nafta de FCC con un catalizador comercial para definir las condiciones de operación del sistema. Las condiciones de reacción fueron escogidas hasta obtener una conversión de azufre total cercana a la reportada en la industria. Se emplearon las siguientes condiciones de reacción: P=2 MPa, T=300 °C, flujo de carga líquida de 20 ml/h y relación H₂/carga líquida: 500 NL/L. Como carga líquida se usó una nafta de FCC proveniente de la refinería de Barrancabermeja.

Con el fin de determinar el efecto del alimento en la actividad catalítica se usó tres naftas de FCC diferentes como alimento de reacción, sin embargo, estas cargas solo se utilizaron en un grupo de catalizadores (Mo(15)Co(yy)/ASA15Na), las demás reacciones catalíticas se llevaron a cabo con el alimento A. La identificación, composición y propiedades de la carga líquida se presentan en las Tablas 2.1 y 2.2.

Todas las reacciones se llevaron a cabo hasta alcanzar una conversión cons-

tante (16 h). Los productos condensables y el cálculo del índice antidetonante $((RON+MON)/2)$ fueron analizados usando la técnica de GC-PIANO (Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas). La densidad se midió por la norma ASTM D-4052 y el azufre total por la norma ASTM D-5453.

Tabla 2.1: Composición del alimento (nafta de FCC)

Compuesto	Alimento A	Alimento B	Alimento C
n-Parafinas *	4,19	3,55	3,28
Iso-Parafinas *	18,75	17,93	18,10
Aromáticos *	40,56	47,52	44,58
Naftenos *	13,38	11,50	12,77
Olefinas Totales *	21,11	17,16	14,73
n-Olefinas *	4,30	3,57	5,48
Iso-Olefinas *	10,44	8,68	6,77
Nafteno-Olefinas *	5,07	3,99	3,36
Di-Olefinas *	1,27	0,81	0,15
Olefinas Internas *	13,19	10,62	8,46
Olefinas Externas *	1,67	1,61	3,78
Azufre Total †	822	1529	1382
Sulfuros †	160	514	579
Mercaptanos †	0	22	14
Tiofenos †	160	982	1261
Benzotiofenos †	247	260	269

* \rightarrow % en peso; † \rightarrow ppm

Tabla 2.2: Características del alimento (nafta de FCC)

Propiedades	Alimento A	Alimento B	Alimento C
ROM	89,09	88,83	91,96
MON	79,11	79,73	81,18
IAD $[(MON+ROM)/2]$	84,10	84,28	86,57
Densidad •	0,80	0,81	0,81
API	46,1	43,0	43,0

• \rightarrow g/ml

2.3.1. Expresión de resultados

El porcentaje de conversión de azufre total ($\%C_{HDS}$) y el porcentaje de conversión de olefinas ($\%C_{HIDO}$) fueron calculados mediante las ecuaciones (2.1) y (2.2) respectivamente.

$$\%C_{HDS} = \left[\frac{S_a - S_p}{S_a} \right] * 100 \quad (2.1)$$

$$\%C_{HIDO} = \left[\frac{O_a - O_p}{O_a} \right] * 100 \quad (2.2)$$

Donde: S_a y S_p indican la cantidad de S total en el alimento y en el producto respectivamente; O_a y O_p indican la cantidad de olefinas totales en el alimento y en el producto respectivamente.

La selectividad $S_{HDS/HIDO}$ fue calculada mediante la ecuación (2.3).

$$S_{HDS/HIDO} = \left[\frac{C_{HDS}}{C_{HIDO}} \right] \quad (2.3)$$

La pérdida del índice antidetonante P_{IAD} fue definida mediante la ecuación (2.4).

$$P_{IAD} = IAD_a - IAD_p \quad (2.4)$$

Dónde IAD_a y IAD_p indican el índice antidetonante en el alimento y en el producto respectivamente.

El IAD fue calculado como el promedio del RON y MON (índices del número de octano).

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se dan a conocer los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización utilizadas y las reacciones realizadas. Se hace un análisis de los datos y se correlacionan para determinar el efecto de la concentración de Co y Mo en los catalizadores sobre la actividad catalítica. También se hace un pequeño análisis del efecto del alimento y la temperatura sobre el HDT.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Composición de los catalizadores

El análisis de ICP-OES mostró que el contenido real de los metales impregnados (Co, Mo, Na, Si y Al) fue bastante aproximado (error < 5%) al valor nominal calculado para los catalizadores y soportes preparados, lo que confirma que el método de preparación empleado asegura una incorporación adecuada de los metales en el soporte. Los valores reales se pueden observar en las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1: Contenido real de los metales presentes en los soportes sintetizados.

Soporte	Al (% peso)	Si (% peso)	Na (% peso)	Si/(Si+Al) (relación molar)
ASA15	30,94	5,12	----	0,14
ASA25	26,83	8,36	----	0,23
ASA15Na	30,94	5,12	2,85	0,14
ASA25Na	26,83	8,36	2,78	0,23

Tabla 3.2: Contenido real de los metales presentes en los catalizadores sintetizados.

Catalizador	MoO ₃ (% peso)	CoO (% peso)	Co/(Co+Mo) (relación molar)
Mo(15)Co(0,4)/ γ -Al ₂ O ₃	14,36	4,95	0,41
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	10,59	2,40	0,29
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	10,23	3,41	0,39
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	9,32	4,49	0,49
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	14,23	3,13	0,30
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	14,12	4,42	0,38
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	15,45	7,64	0,49
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	18,90	3,94	0,29
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	20,55	6,83	0,39
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	19,47	8,84	0,47
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	10,37	2,20	0,29
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	9,89	3,09	0,38
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	9,38	4,54	0,48
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	15,78	3,26	0,28
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	15,92	5,01	0,38
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	15,14	6,90	0,47
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	19,77	4,09	0,28
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	18,72	6,16	0,39
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	18,71	8,62	0,47

3.1.2. Propiedades texturales

3.1.2.1. Efecto del soporte

Las propiedades texturales de los soportes y de los diferentes catalizadores sintetizados se muestran en la Tabla 3.3. Se observa que los catalizadores soportados en ASA15Na con un contenido de Mo igual a 10 y 15% en peso tienen una mayor área superficial respecto al catalizador convencional (Mo(15)Co(0,4)/ γ -Al₂O₃), por el contrario los catalizadores Mo(20)Co(*yy*)/ASA15Na y Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA25Na presentan un A_{BET} menor, esto posiblemente al mayor contenido de Mo y al bloqueo de los poros en el soporte luego de la adición del Na [45]. Por otro lado, se puede

apreciar que los catalizadores soportados en ASA15Na tienen mayor A_{BET} comparados con los soportados en ASA25Na lo cual puede ser atribuido a que el metal alcalino tiene un efecto más fuerte sobre el ASA25 ya que éste presenta una proporción mayor de microporos que pueden ser fácilmente obstruidos por el Na [45–48].

Tabla 3.3: Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador o Soporte	A_{BET} (m^2g^{-1})	VP (cm^3g^{-1})	DP (Å)
ASA15	395	1,12	114
ASA25	519	1,10	88
ASA15Na	293	0,87	118
ASA25Na	212	0,71	134
Mo(15)Co(0,4)/ γ -Al ₂ O ₃	204	0,51	101
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	253	0,47	74
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	236	0,43	72
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	247	0,42	68
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	217	0,34	62
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	233	0,34	58
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	218	0,31	56
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	178	0,26	57
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	171	0,25	58
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	152	0,22	58
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	200	0,34	79
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	179	0,30	66
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	183	0,26	57
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	132	0,20	61
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	126	0,23	72
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	121	0,21	69
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	126	0,21	67
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	121	0,17	57
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	106	0,14	56

3.1.2.2. Influencia de la concentración de Mo y Co

El aumento del contenido de Mo y Co promueve la reducción progresiva del A_{BET} y el VP en los catalizadores $Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na$ y $Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na$ (Tabla 3.3). Se puede apreciar que el efecto del Mo sobre el A_{BET} es más fuerte que el producido por el Co, llegándose a obtener para una concentración del 20% en peso de Mo que la relación $Co/(Co+Mo)$ tiene un efecto mínimo sobre el área superficial, siendo éste más notorio en los catalizadores soportados en ASA25Na. Por otra parte, se puede observar que para todos los catalizadores el VP decrece con el incremento del Mo mientras que el aumento en la concentración de Co tiene muy poco efecto sobre esta propiedad. Este deterioro de las propiedades texturales en los catalizadores se debe posiblemente al debilitamiento del enlace de la fase activa con el soporte y a la modificación de los complejos de óxidos que generan la formación de nuevas especies en la superficie [33].

En las Figuras 3.1 y 3.2 se presenta la distribución de tamaño de poro de los catalizadores preparados, en estas figuras se puede apreciar que todos los materiales son principalmente mesoporosos (2 a 50 nm) con sólo una pequeña proporción de microporos (< 2 nm), esta distribución de poros es debido a la hidrólisis básica que se utiliza en la síntesis sol-gel de estos materiales [47–50].

En general se observa un cambio en la estructura de los poros después de la deposición de Mo y Co sobre los soportes ASA15Na y ASA25Na, este cambio es generado por el bloqueo de los mesoporos y microporos por parte de los metales, sin embargo, en los catalizadores $Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na$ el efecto que presenta el aumento de la concentración de Mo principalmente sobre la reducción de los mesoporos es más notable en comparación con el aumento del contenido de Co que solo presenta una leve disminución en los mesoporos para relaciones molares $Co/(Co+Mo)$ de 0,4 y 0,5 como se evidencia en la Figura 3.1.

Con respecto a los catalizadores $Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na$, en la Figura 3.2 se aprecia que el aumento en la relación $Co/(Co+Mo)$ tiene un mayor impacto en la reducción de la microporosidad y mesoporosidad en contraste con el mostrado sobre los catalizadores $Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na$, este comportamiento se presenta como una posible explicación al porque los catalizadores soportados en ASA25Na presentan menor A_{BET} en comparación con los catalizadores soportados en ASA15Na y en alúmina.

Figura 3.1: Distribución de tamaño de poro en catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na: efecto del Molibdeno y de la relación Co/(Co+Mo).

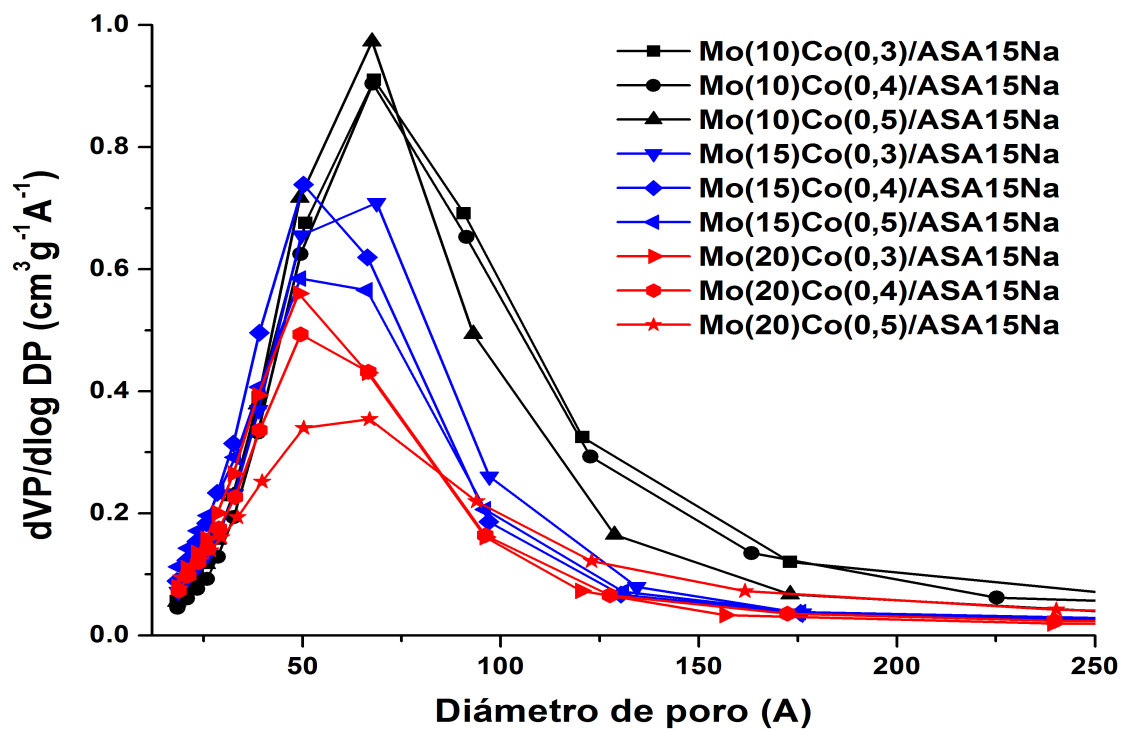
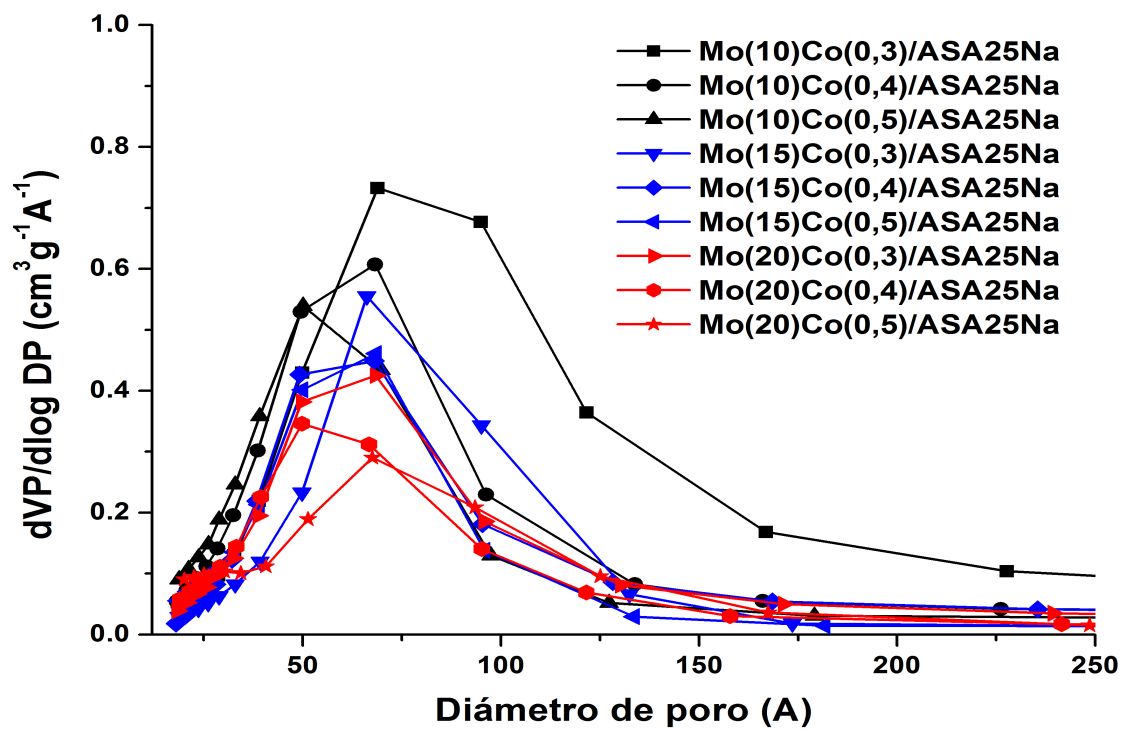


Figura 3.2: Distribución de tamaño de poro en catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na: efecto del Molibdeno y de la relación Co/(Co+Mo).



Por otro lado, por la forma de las curvas en las Figuras 3.1 y 3.2 se evidencia que los soportes ASA25Na y ASA15Na sintetizados por el método sol-gel presentan poros anchos, los cuales son adecuados en soportes de catalizadores usados en el HDT de destilados medios como se ha evidenciado en otros estudios [34, 51].

3.1.3. Propiedades ácidas

3.1.3.1. Efecto del soporte

En la Tabla 3.4 se muestra la acidez total y la distribución de fuerza ácida medida por TPD-NH₃ de los catalizadores sintetizados. La fuerza de los sitios ácidos fue clasificada como débil (< 473 K), media (473-623 K) y fuerte (> 623 K) acorde a la temperatura de desorción de NH₃ [52, 53].

En los catalizadores Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA15Na y Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA25Na, la acidez total decrece drásticamente comparada con el catalizador soportado en alúmina. Esta disminución en la acidez puede producirse de forma análoga a como ocurre en los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-Na, en donde la adsorción selectiva del Na sobre los sitios Lewis en coordinación tetraédrica Al⁺³ de la alúmina genera un aumento en la formación del complejo $[\equiv\text{Al}-\text{OH}]^-\text{Na}^+$ produciendo un incremento en la basicidad del sitio [48].

Además, se observa que la modificación del soporte con el metal alcalino produce un aumento en los sitios débiles y medios a expensas de los sitios fuertes comparado con la alúmina. Este cambio en la distribución de acidez puede darse debido a que la modificación de la Al₂O₃ con SiO₂ permite la creación de nuevos sitios ácidos Lewis y especialmente Brønsted a través de la formación de grupos hidroxilos y a la sustitución isomorfa de iones de Si⁺⁴ por iones Al⁺³ en sitios tetraédricos [54, 55].

Adicionalmente se puede apreciar en la Tabla 3.4 que los catalizadores Mo(10)Co(*yy*)/ASA15Na y Mo(15)Co(*yy*)/ASA25Na presentan la más baja proporción de acidez débil, pero al mismo tiempo presentan la acidez fuerte y media más alta respectivamente. Comportamientos similares se observan para catalizadores Mo(15)Co(*yy*)/ASA15Na los cuales exhiben la mayor acidez total y la más grande distribución de sitios débiles.

Tabla 3.4: Acidez total y fuerza ácida de los catalizadores medida por TPD-NH₃.

Catalizador	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	% Distribución de acidez		
		Débil	Medio	Fuerte
Mo(15)Co(0,4)/g-Al ₂ O ₃	480	16	51	33
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	253	16	56	28
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	263	15	56	29
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	313	23	53	24
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	242	32	53	14
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	303	29	53	18
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	341	31	52	17
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	233	28	58	14
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	258	26	58	16
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	332	33	53	14
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	180	17	59	24
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	202	29	56	15
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	204	26	59	14
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	136	17	66	16
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	172	21	64	15
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	226	18	61	21
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	204	30	59	11
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	209	18	62	20
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	215	27	57	16

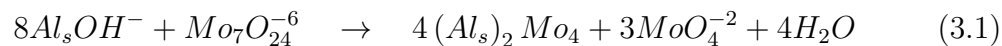
Al comparar los catalizadores soportados en ASA15Na y ASA25Na podemos notar que los primeros presentan una mayor acidez total, este comportamiento no concuerda con la literatura pues la acidez aumenta conforme incrementa la relación Si/(Si+Al) debido a la formación de una fase mixta de Si-Al no homogénea que genera un aumento en la densidad de sitios ácidos [47, 50, 56], sin embargo, este cambio de acidez entre los soportes puede generarse debido a que el ASA25 presenta mayor densidad de sitios ácidos que son bloqueados por el Na disminuyendo la acidez total en comparación con los soportes ASA15 [45, 48].

3.1.3.2. Efecto del contenido de Co y Mo

En las Figuras 3.3 y 3.4 se presenta el efecto de la concentración de Co y Mo sobre las propiedades ácidas de los catalizadores sintetizados. Se puede observar en estas figuras que el incremento del contenido de Co es proporcional al aumento en la acidez total en todos los catalizadores, presentándose el mayor incremento para una relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0,5. Sin embargo, en los catalizadores $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA}25\text{Na}$ el efecto del Co se ve fuertemente diezmado pues la acidez exhibe un crecimiento muy leve.

También se observa que en los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA}15\text{Na}$ y $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA}25\text{Na}$ la variación de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ no tiene un impacto significativo sobre el porcentaje de distribución de sitios medios. En contraste, los catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA}15\text{Na}$ y $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA}25\text{Na}$ exhiben un decrecimiento de sitios ácidos fuertes y un crecimiento de sitios débiles con el aumento en la concentración de Co, por el contrario, los demás catalizadores presentan un aumento en los sitios fuertes mientras los sitios débiles disminuyen.

Respecto a la variación del contenido de Mo, en los diversos grupos de catalizadores se observa diferentes tendencias de la acidez total con el aumento del contenido de MoO_3 , por ejemplo en los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,3)/\text{ASA}15\text{Na}$ la acidez total decrece con el incremento de Mo mientras que en los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA}15\text{Na}$ y $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA}25\text{Na}$ la acidez crece conforme aumenta la concentración de MoO_3 , para los demás grupos de catalizadores no se observa un comportamiento definido, la acidez crece y decrece con el aumento de Mo como se observa en las Figuras 3.3 y 3.4. Estos cambios de acidez total debido al aumento del contenido de MoO_3 puede explicarse por la microestructura del óxido de Mo soportado, ya que se forma una monocapa de óxido de Mo compuesta por especies en coordinación tetraédrica y octaédrica, las especies tetraédricas son formadas por un grupo OH^- con aniones $\text{Mo}_7\text{O}_4^{-2}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ de acuerdo a la ecuación (3.1).



Por otro lado, las especies octaédricas son formadas durante la calcinación de iones de Mo que no son fuertemente enlazados al Al_2O_3 [57].

Figura 3.3: Efecto de la concentración de Mo y Co en la acidez de catalizadores Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA15Na.

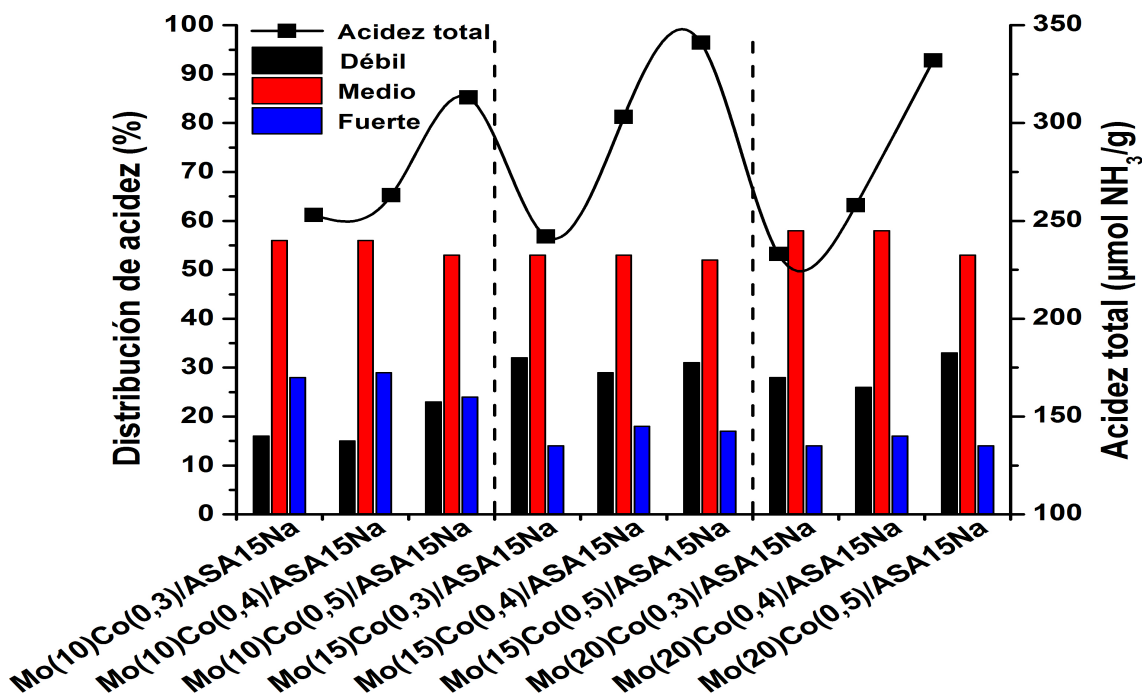
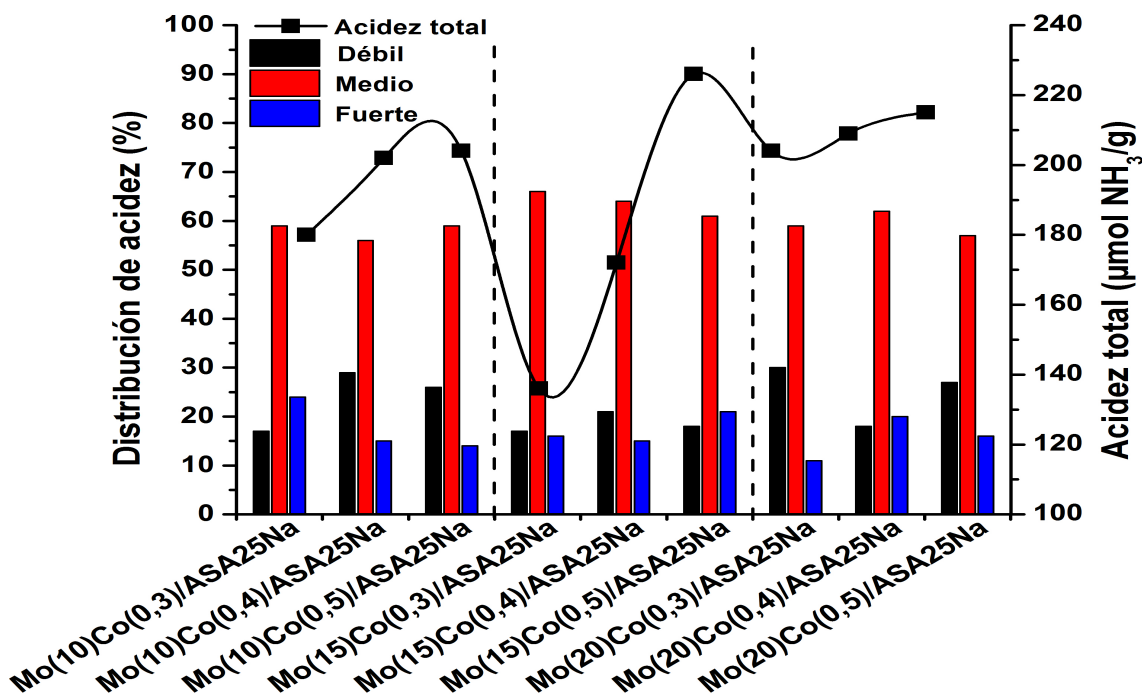
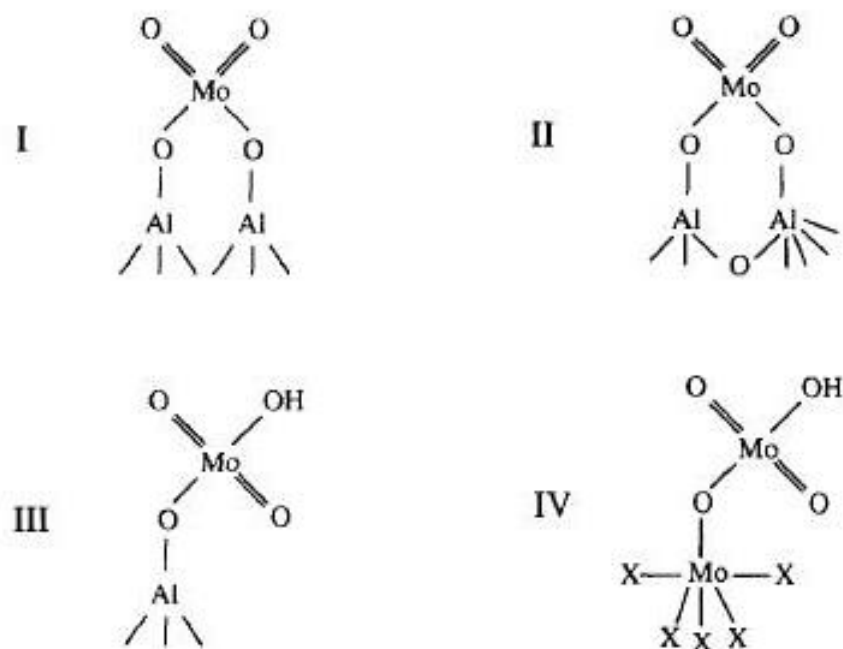


Figura 3.4: Efecto de la concentración de Mo y Co en la acidez de catalizadores Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA25Na.



Adicionalmente, se observa que el aumento en la concentración de Mo presenta una disminución significativa de sitios fuertes mientras se aumenta la densidad de sitios medios y débiles (Fig. 3.3 y 3.4), siendo este comportamiento más notable en los catalizadores Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA15Na, esta aparición de sitios medios y débiles se relaciona con la creación de sitios ácidos de Brönsted mientras que la disminución de sitios fuertes está relacionada con la eliminación de sitios ácidos de Lewis, la reducción de la acidez de Lewis es debida a las altas concentraciones de especies en coordinación octaédrica de molibdatos que ocupan los sitios insaturados coordinados de Al, ya que los molibdatos pueden reaccionar fuertemente formando especies con pares de hidroxilos adyacentes como se muestra en la Figura 3.5 I y 3.5 II. Por otro lado, la creación de sitios ácidos de Brönsted es asociado a especies de molibdeno tetraédricas Al₂(MoO₄)₃ fuertemente enlazadas al Al en el soporte o al Mo en las capas de polimolibdatos (figura 3.5 III y 3.5 IV) [57–59].

Figura 3.5: Modelos de clusters de las especies tetraédricas de molibdatos. Estos modelos son derivados de la reacción de aniones de MoO₄²⁻ y tipos de hidroxilos clasificados por Knozinger [59]. I) dos hidroxilos adyacentes tipo Ia; II) un sitio Lewis originado de un hidroxilo tipo IIa; III) un hidroxilo tipo Ia; IV) un hidroxilo sobre la superficie de Mo octaédrico, en donde X representa un Mo octaédricamente coordinado [57].



3.1.4. Reducibilidad de las especies de Mo y Co

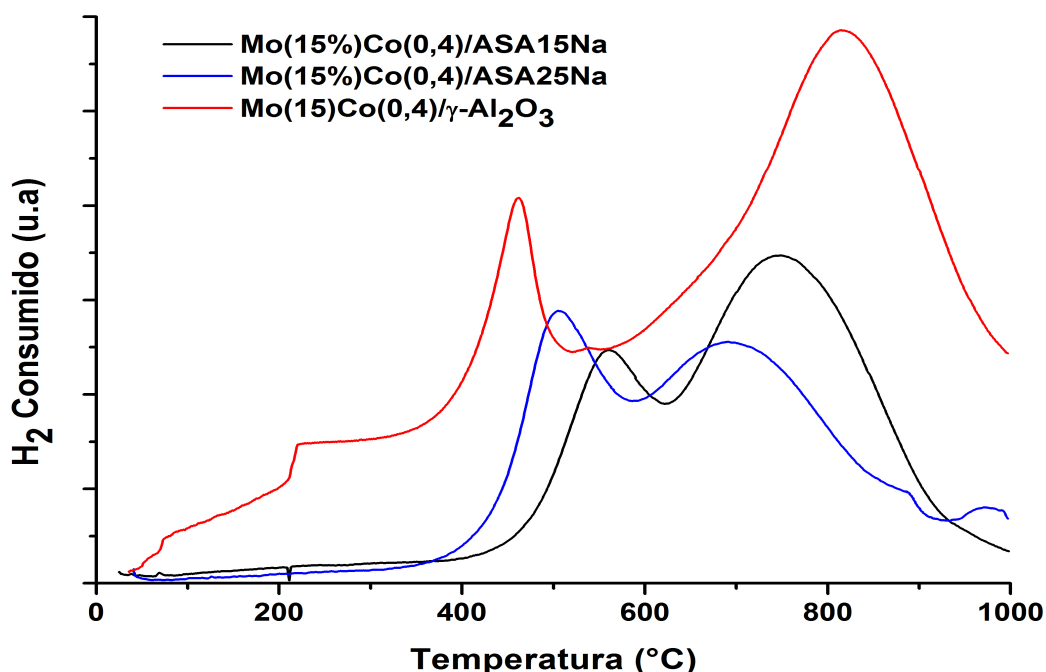
3.1.4.1. Efecto del soporte

La Figura 3.6 muestra los resultados de TPR de los catalizadores $\text{Mo(15)Co(0,4)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na}$ y $\text{Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na}$. La evidencia más importante de reducción del Mo son los picos que aparecen alrededor de 550 y 800 °C en las curvas TPR. El pico de temperatura baja es atribuido a la reducción parcial del Mo^{+6} a Mo^{+4} (especies de Mo octaédrico). El pico de temperatura alta es atribuido a la reducción profunda de todas las especies de Mo incluidas especies de Mo tetraédricas [60–62].

Se observa para los catalizadores soportados en ASA15Na y ASA25Na una disminución en la intensidad del pico tanto a baja como a alta temperatura. Además, los picos de baja temperatura son desplazados a una temperatura mayor comparados con el catalizador soportado en alúmina, ambos comportamientos son atribuidos a una menor capacidad de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica [53]. Por el contrario los picos a alta temperatura se desplazan a una temperatura menor lo que genera una reducción más fácil de las especies Mo^{+6} a Mo^0 [45, 63]. Lo anterior evidencia que las especies de Mo son más fácilmente reducibles en catalizadores soportados en ASA-Na que en la alúmina.

Con respecto a el efecto del ASA, en la Figura 3.6 se observa que para una relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ de 0,25 el pico correspondiente a las especies octaédricas se encuentra a una temperatura más baja mientras que la intensidad del pico es mayor con respecto a la relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ igual a 0,15, esto indica menor reducción de las especies octaédricas en los catalizadores soportados en ASA15Na en comparación con los soportados en ASA25Na; un comportamiento inverso se presenta para los picos de alta temperatura en donde se evidencia un desplazamiento a una temperatura mayor y al mismo tiempo una intensidad más fuerte para una relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ de 0,15, lo que sugiere menor dispersión y una capacidad de reducción más difícil de las especies tetraédricas en los catalizadores soportados en ASA15Na.

Figura 3.6: Curvas de reducción a temperatura programada: Efecto del soporte en la reducción de las especies de Mo.



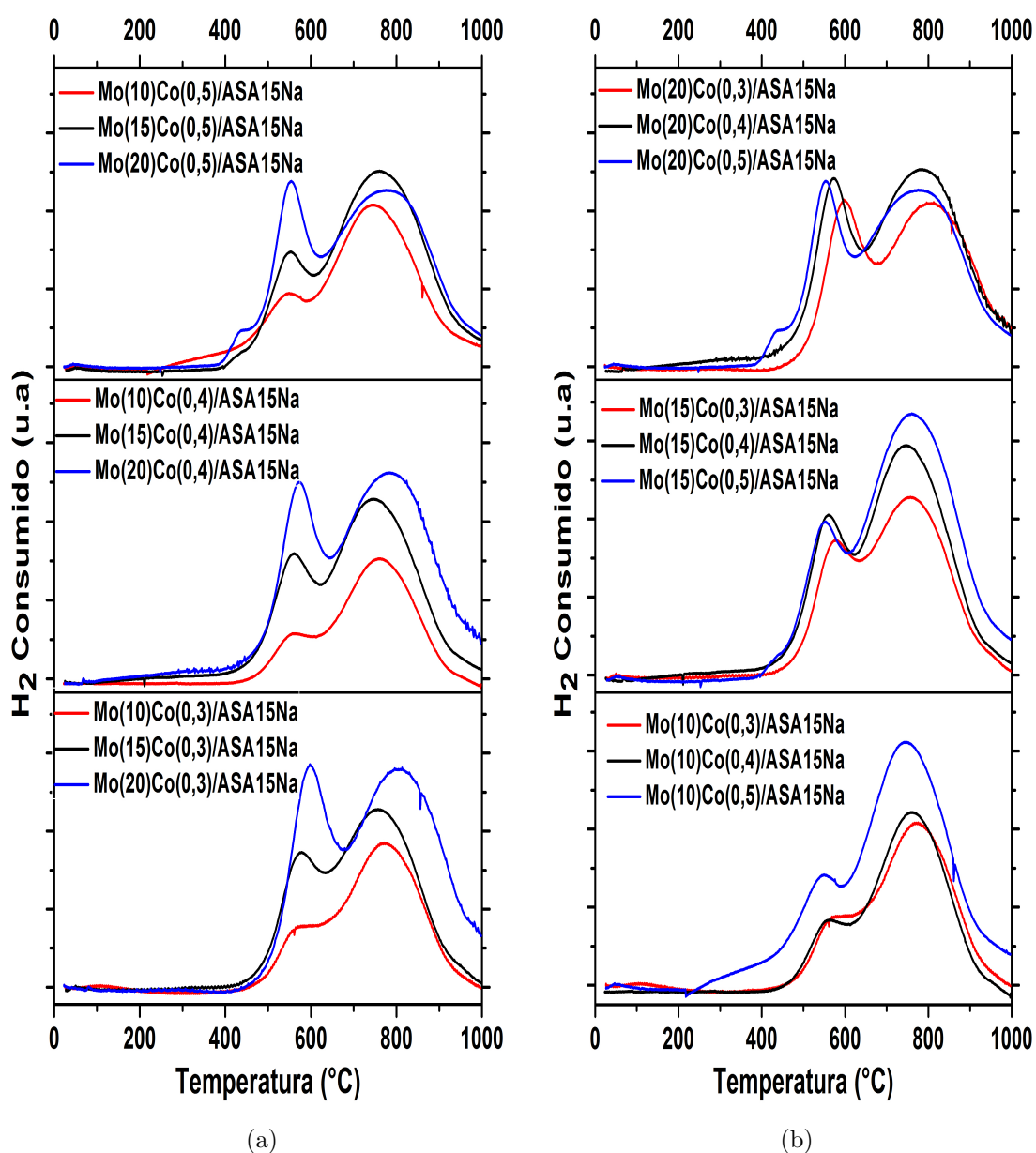
3.1.4.2. Efecto de la variación de Mo y Co

El incremento de la concentración de Mo genera un aumento en la intensidad de los picos en la mayoría de los catalizadores, cabe resaltar que este aumento en la intensidad de los picos es proporcional al incremento del contenido de MoO_3 . Por otra parte, el pico correspondiente a las especies octaédricas no presenta desplazamientos apreciables en la temperatura de reducción en los catalizadores CoMo soportados en ASA15Na y ASA25Na como se observa en las Figura 3.7 y 3.8. Esto implica que el aumento del contenido de Mo no tiene efecto alguno sobre la interacción entre las multicapas de óxido y el soporte. Además, el pico relacionado a las especies tetraédricas (MoO_4^{-2}) soportadas en ASA15Na se desplaza a una mayor temperatura, siendo más notorio el desplazamiento para concentraciones de Mo igual a 10 y 20% en peso (Fig. 3.7a), este desplazamiento está relacionado con la formación de microcristales de MoO_3 y $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ los cuales son más difícil de reducir.

En las Figuras 3.7b y 3.8b se muestra el efecto del Co en la reducción de los óxidos presentes en todos los catalizadores. Un leve desplazamiento a temperaturas más bajas es observado para los picos correspondientes a especies de Mo octaédricas y tetraédricas, lo que claramente indica que la interacción entre las espe-

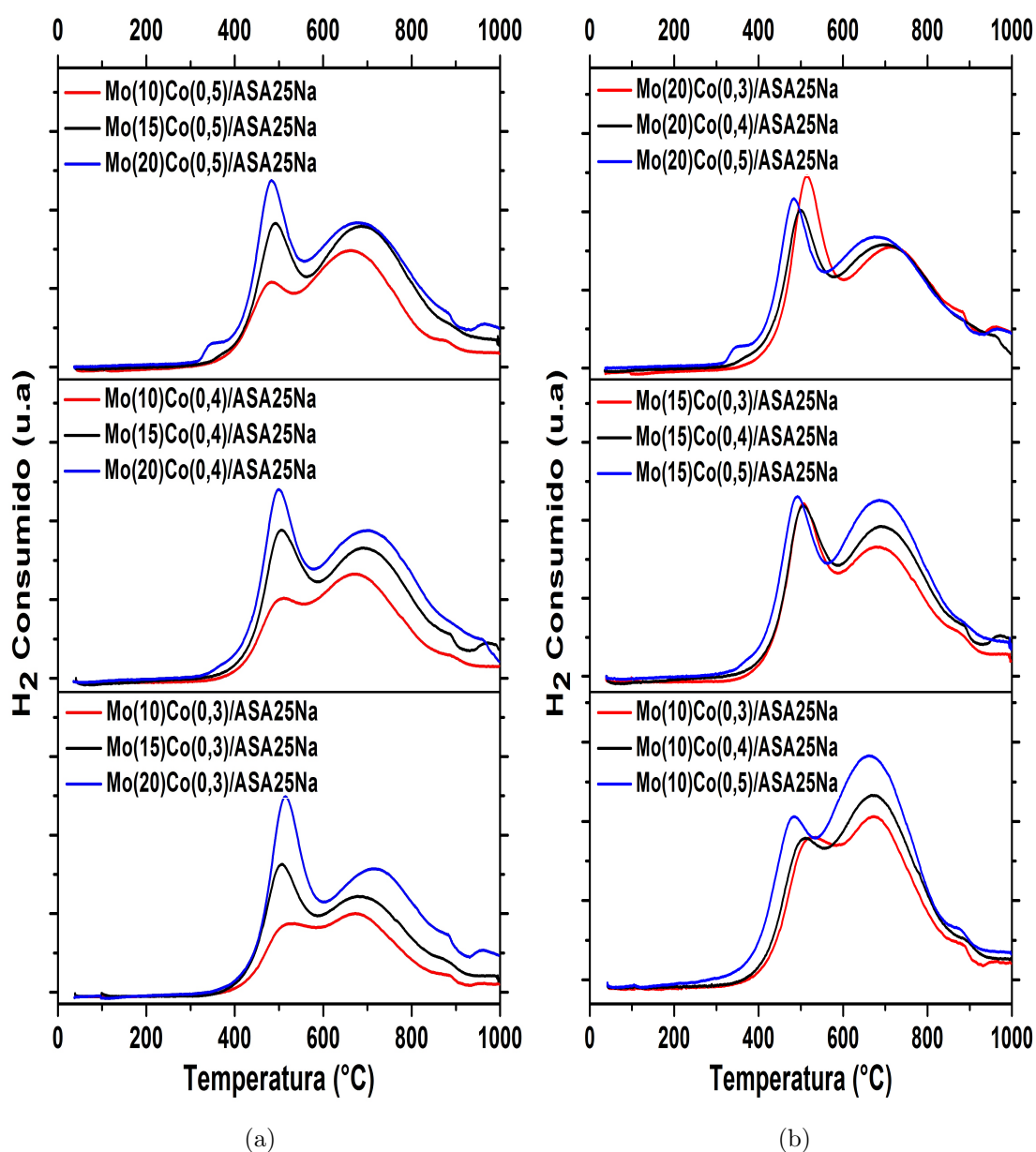
cies de Mo y el soporte decrece con el aumento de la concentración de Co. También se observa un crecimiento en la intensidad de los dos picos con el aumento en la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$, por el contrario, un mayor contenido de Co refleja una disminución en la intensidad del pico de baja temperatura en los catalizadores $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$, estos comportamientos están relacionados con una mayor capacidad de reducción de los óxidos de Mo soportados.

Figura 3.7: Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$. a) Efecto de la variación de Mo. b) Efecto de la variación de Co.



Los resultados de TPR de los catalizadores CoMo soportados en ASA25Na (Fig. 3.8), muestran un comportamiento similar al presentado por los catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na con el incremento del contenido de Mo, sin embargo, para los catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na la intensidad del pico de alta temperatura es menor, generando una baja capacidad de reducción de las especies de Mo tetraédricas en los catalizadores CoMo soportados en ASA25Na comparados con los soportados en ASA15Na.

Figura 3.8: Curvas de reducción a temperatura programada de catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA25Na. a) Efecto de la variación de Mo. b) Efecto de la variación de Co.



Las curvas de TPR en la Figura 3.7 y 3.8 evidencian la falta de un pico alrededor de los 350 °C que demuestra la ausencia de óxidos tridimensionales de cobalto (Co_3O_4) soportados, lo que sugiere una muy buena dispersión de las especies Co^{+3} [64–66]. Sin embargo, la presencia de un pequeño pico alrededor de los 400 °C en los catalizadores $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$ podría ser atribuido a clusters de CoO .

3.1.5. Contenido de coque formado durante el HDT

3.1.5.1. Efecto de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$

En la Tabla 3.5 se muestra la concentración de coque presente en todos los catalizadores como resultado del HDT de la nafta. Se observa que los catalizadores que contienen relación molar $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ igual a 0,15 presentan un contenido de coque más bajo que el exhibido por aquellos con relación molar de 0,25, principalmente para altas concentraciones de Mo (15 y 20 % en peso) y relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ igual a 0,5. Esta diferencia entre los dos soportes puede estar relacionada con las propiedades ácidas que presentan, pues como se discutió en la sección 3.1.3 el soporte ASA25Na tienen una mayor densidad de acidez media, la cual está relacionada con la presencia de sitios ácidos de Brönsted lo que explicaría la desigualdad del contenido de coque entre los soportes, ya que presuntamente la presencia de sitios Brönsted sobre la fase $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ puede generar una mayor deposición de coque a través de la formación de cationes carbonio como intermediarios posiblemente de oligomerización de olefinas [67].

3.1.5.2. Influencia de la variación de la fase activa (CoMo)

En la Figura 3.9 se presenta el efecto del Co y Mo sobre la formación de coque. El aumento del contenido de Mo favorece la formación de coque en la mayoría de los catalizadores, observándose para una concentración de 20 % en peso de MoO_3 el mayor contenido de coque depositado en la superficie del soporte tanto en ASA15 como en ASA25 , este resultado concuerda con estudios realizados [67–69] donde se muestra que a altas concentraciones ($> 8\%$ en peso) el MoO_3 aumenta la cantidad de coque, esto posiblemente porque la fase MoS_2 puede catalizar la formación de coque. Otra posible explicación a la tendencia del coque con el incremento del Mo lo da la acidez total. Los datos obtenidos por TPD-NH_3 (Tabla 3.4) muestran un aumento en la acidez conforme se eleva la cantidad de MoO_3 , esto podría indicar que el incremento de Mo promueve la formación de coque vía reacciones de tipo ácidas.

Tabla 3.5: Contenido de coque presente en los catalizadores tras el HDT.

Catalizador	Muestra Inicial (g)	Agua (% w/w)	HC* (% w/w)	Sólidos (% w/w)	Coque (% w/w)
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	2,13	18,8	4,20	77,00	3,57
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	2,46	4,10	4,70	91,20	3,40
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	3,24	9,30	8,70	82,00	3,30
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	2,50	8,00	5,30	86,70	3,44
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	2,81	7,10	0,40	92,50	3,62
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	2,76	10,90	0,10	89,00	3,88
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	2,88	3,40	1,80	94,80	3,99
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	2,45	4,00	0,90	95,10	3,86
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	2,41	12,50	0,10	87,40	4,15
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	2,83	10,60	3,30	86,10	3,72
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	3,38	8,90	4,30	86,80	3,32
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	3,18	6,30	5,60	88,10	3,62
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	2,48	8,10	3,40	88,50	3,55
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	3,43	8,80	3,30	87,90	3,35
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	2,57	15,50	0,40	84,10	4,95
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	2,81	7,10	1,30	91,60	3,58
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	2,32	12,90	1,40	85,70	3,58
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	3,15	6,30	0,60	93,10	4,69

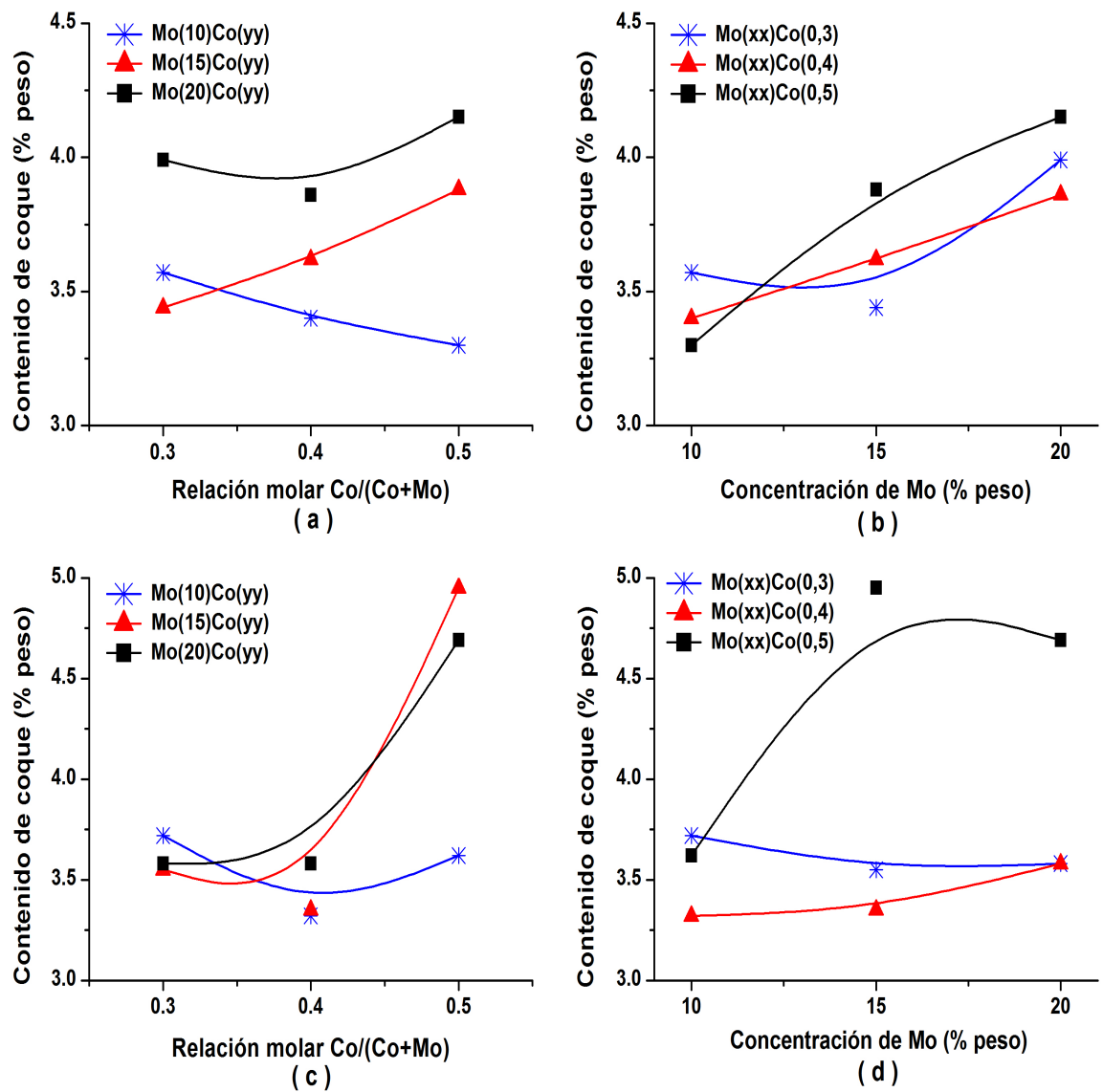
*HC = Hidrocarburos

También se observa que para los catalizadores soportados en ASA15Na el incremento de Mo genera un dramático aumento en la formación de coque, sin embargo, para los catalizadores soportados en ASA25Na éste incremento en la concentración de coque con el aumento de Mo fue más gradual cuando el catalizador contenía más de 15 % en peso de MoO₃ como se observa en la Figura 3.9d.

El aumento de la relación molar Co/(Co+Mo) favorece la inhibición de coque en los catalizadores Mo(10)Co(yy)/ASA15Na y Mo(10)Co(yy)/ASA25Na (Fig. 3.9a y 3.9c). Por otro lado, un comportamiento inverso es presentado por los demás catalizadores, los cuales muestran un fuerte crecimiento en la formación de

coque con el aumento de la concentración de Co principalmente los soportados en ASA25Na, sin embargo, cabe resaltar que el efecto del Co depende en gran medida de la concentración de Mo, esto indica que podría ser el contenido de Mo en el catalizador el que controle el nivel de coque en lugar del Co [68].

Figura 3.9: Contenido de coque formado durante el HTD de nafta de FCC: a) y c) Efecto de la concentración de Co en catalizadores soportados en ASA15Na y ASA25Na respectivamente, b) y d) Efecto de la concentración de Mo en catalizadores soportados en ASA15Na y ASA25Na respectivamente.



3.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA

3.2.1. Actividad de hidrodesulfuración e hidrogenación de olefinas

3.2.1.1. Influencia de la variación del contenido de Mo

La Figura 3.10 muestra el efecto de la variación del Mo en los catalizadores CoMo soportados en ASA15Na y ASA25Na sobre su comportamiento catalítico, además, se presenta el error de algunas reacciones que fueron repetidas al azar. Para los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ se observa dos tendencias diferentes con el aumento del contenido de Mo, en los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,3)/\text{ASA15Na}$ la conversión de azufre presenta un mínimo para 15% en peso de MoO_3 pero es bastante cerca para 10 y 20%, este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos por TPR (fig. 3.7a) en donde se presenta una menor capacidad de reducción de las especies MoO_3 y MoO_4 en forma de microcristales que favorecen la formación de sitios de HDS para concentraciones de 10 y 20% en peso de Mo que coinciden con los catalizadores de mayor conversión ($\text{Mo}(10)\text{Co}(0,3)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(0,3)/\text{ASA15Na}$). Esta primera tendencia también está acorde con los datos obtenidos de coque, pues los catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(0,3)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(0,3)/\text{ASA15Na}$ presentan un contenido de coque bajo y la conversión de HDS más alta.

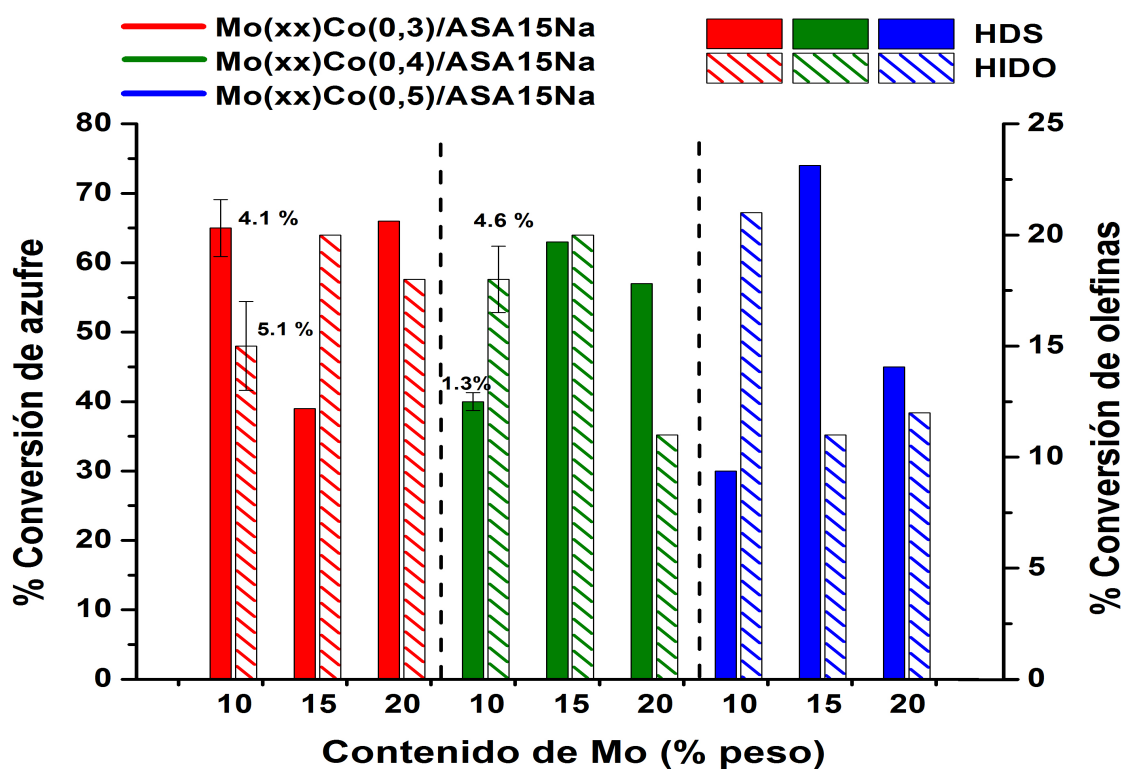
Los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA15Na}$ presentan un comportamiento similar frente a la actividad catalítica. Se observa un máximo en el $\%C_{HDS}$ para 15% en peso de Mo (Fig. 3.10a). El hecho de que contenidos altos de Mo disminuya la eficiencia del catalizador puede explicarse suponiendo que a cargas más allá de la capacidad de adsorción del soporte, la interacción Mo-soporte será más débil, favoreciendo así la formación de fases CoMoO_4 en la etapa de calcinación que conduce a fases Co_9S_8 relativamente inactivas a la actividad catalítica de HDS [70]. Esto es corroborado por las curvas de TPR (fig. 3.7a) en donde se evidencia un aumento en la intensidad y un corrimiento a mayor temperatura del pico correspondiente a especies tetraédricas MoO_4^{-2} para concentraciones de Mo igual a 20% en peso, lo que indica baja interacción con el soporte así como una mejor reducción de las especies tetraédricas que permite la generación de nuevas especies.

El grupo de catalizadores Mo(*xx*)Co(0,3)/ASA15Na presento la mayor C_{HDS} para 20 % en peso de Mo mientras que los catalizadores Mo(*xx*)Co(0,4)/ASA15Na y Mo(*xx*)Co(0,5)/ASA15Na exhibieron la mayor actividad de HDS para una concentración de 15 % en peso MoO₃. Estos resultados concuerdan con los encontrados por Ochoa *et al.* [71] y Giordano *et al.* [72], los cuales estudiaron el efecto del contenido de MoO₃ en catalizadores NiMo y CoMo soportados en γ -Al₂O₃ obteniendo que la concentración óptima se encontraba alrededor del 15 % en peso de MoO₃.

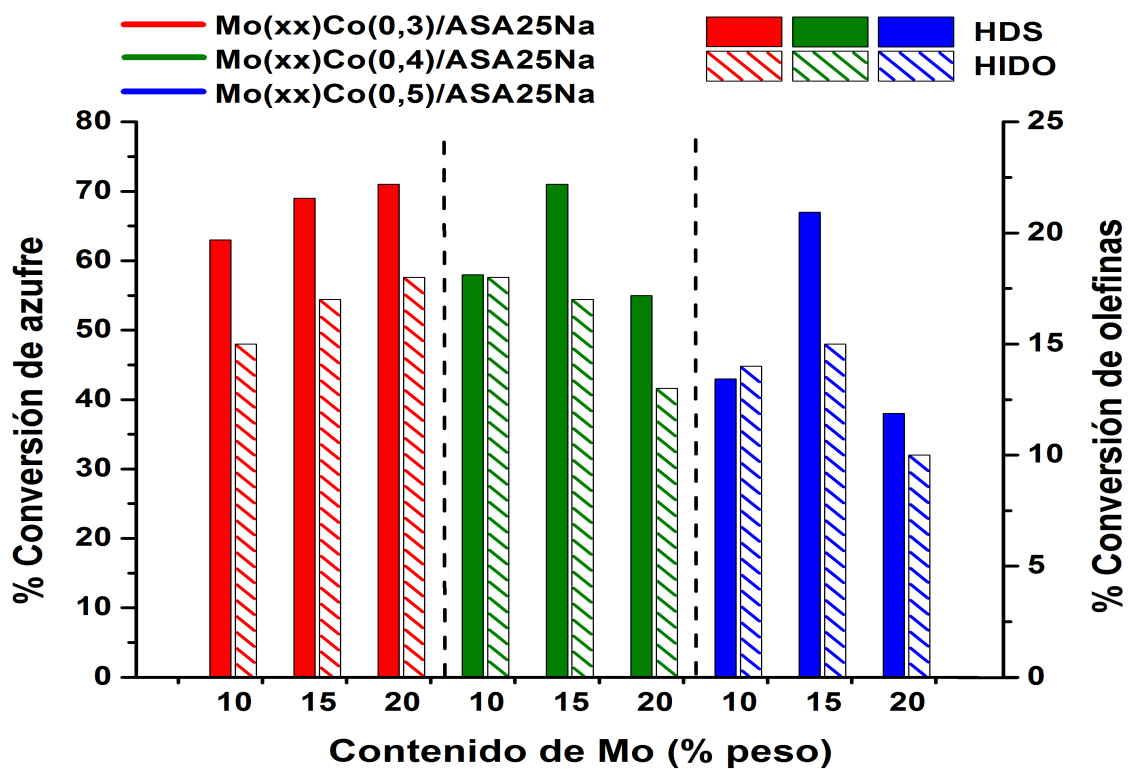
El hecho de que el valor ideal de Mo en la alúmina coincida con el valor de MoO₃ de mayor actividad de los catalizadores Mo(*xx*)Co(*yy*)/ASA15Na está ligado al área superficial, pues como es sabido el contenido óptimo de Mo para alcanzar la mejor actividad catalítica está relacionado con la cantidad de MoO₃ necesario para formar una monocapa que cubra la superficie del soporte [73], esta relación entre cantidad de Mo y área superficial se aprecia en los datos obtenidos por las pruebas de adsorción-desorción de nitrógeno en donde se determinó un A_{BET} similar entre el catalizador soportado en alúmina (204 m²/g) y los catalizadores Mo(*xx*)Co(0,4)/ASA15Na (233 m²/g) y Mo(*xx*)Co(0,5)/ASA15Na (217 m²/g). Del análisis hecho anteriormente sobre la actividad catalítica y el A_{BET} se puede inferir que el contenido óptimo de Mo para los catalizadores Mo(*xx*)Co(0,4)/ASA15Na y Mo(*xx*)Co(0,5)/ASA15Na se encuentra en el rango de 15-20 % en peso de MoO₃.

Como se observa en La Figura 3.10b el grupo de catalizadores Mo(*xx*)Co(0,3)/ASA25Na presenta un ligero crecimiento en la actividad catalítica de HDS conforme aumenta el contenido de Mo, Esto indica que un incremento en la carga de MoO₃ produce crecimiento de las multicapas de óxido de Mo generando sitios activos para la HDS. Por otro lado, este pequeño aumento en la conversión puede estar ligado al cambio de acidez frente a la variación de Mo. Los datos obtenidos de los resultados de TPD en esta investigación, muestran una fuerte disminución de la densidad de sitios ácidos fuertes con el aumento del Mo (Tabla 3.4), este comportamiento podría explicar el aumento en la actividad catalítica de HDS de estos catalizadores, ya que se podría relacionar con una posible inhibición en la formación de coque sobre el catalizador como producto de reacciones ácidas (craqueo y alquilación) de los diferentes compuestos presentes en la carga de nafta de FCC. Los resultados del contenido de hidrocarburos presentes en los catalizadores tras el HDT concuerdan con la idea anterior pues se presenta un ligero decaimiento en la concentración de coque con el aumento de Mo (Fig. 3.9d).

Figura 3.10: Efecto del contenido de Mo en catalizadores CoMo soportados en ASA15Na (a) y ASA25Na (b) sobre la HDS y la HIDO de nafta FCC.



(a)

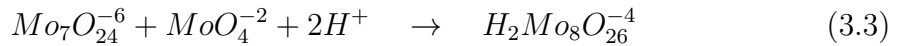
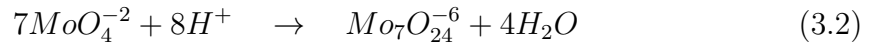


(b)

Con relación a los grupos de catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA25Na}$ y $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA25Na}$, se aprecia un aumento en el $\%C_{HDS}$ con el incremento de Mo (Fig. 3.10b), sin embargo, este comportamiento presenta un punto de inflexión para una concentración de 20 % en peso de Mo en donde se observa una fuerte caída en la actividad catalítica, llegando incluso a presentar una de las conversiones más bajas (38 %) de esta familia de catalizadores.

Altas concentraciones de MoO_3 y CoO resultan en la formación de fases inactivas tales como $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y Co_3O_4 [74] mientras que las fases activas formadas son pequeñas. Ambos efectos pueden causar una disminución en la actividad, sin embargo, la formación de dichas especies inactivas no explica la drástica inhibición en la HDS para una concentración de 20 % en peso de Mo, por lo tanto, la abrupta caída en la actividad puede ser explicada por la naturaleza y el alcance de los procesos que subyacen a la formación de una monocapa y la presencia de las especies de molibdeno que son depositadas en ella, una pista de esto es mostrada en las curvas de TPR (Fig. 3.8a) en donde el pico de baja temperatura presente en el rango de 400 a 600 °C está relacionado con la presencia de especies tipo polimolibdatos las cuales presentan propiedades intermedias a las presentadas por las especies MoO_4^{-2} y MoO_3 que son altamente favorables para generar sitios activos que promueven la HDS.

Los resultados de TPR que se presentan en este trabajo concuerdan con estudios [47,75] en donde se caracterizaron catalizadores similares por espectroscopia Raman que muestran especies de Mo con simetría octaédrica en cúmulos de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$. Lo anterior sugiere que las especies tetraédricas MoO_4^{-2} son polimerizadas a especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$ según las ecuaciones (3.2), (3.3) y (3.4) [74,75].



Las ecuaciones anteriores evidencian que el equilibrio en la formación de las especies de polimolibdatos puede desplazarse hacia las moléculas extremo (MoO_4^{-2} o MoO_3) de acuerdo a la concentración de Mo presente en la superficie, en este

sentido, concentraciones bajas de Mo presentan especies MoO_4^{-2} que exhiben interacción grande, alta dispersión y difícil reducción, mientras que a concentraciones altas se tiene especies MoO_3 que presentan interacción débil, baja dispersión y fácil reducción. Es por esto, que para los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA}25\text{Na}$ y $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA}25\text{Na}$ la concentración de 20 % de Mo estaría desplazando el equilibrio hacia las especies MoO_3 , por lo tanto, no se generarían fases CoMoS_2 que promueven sitios de HDS, sino que se estaría formando clusters de especies MoO_3 causando la fuerte inhibición.

Lo anterior sugiere que para concentraciones de 20 % de Mo la fase activa podría estar excediendo la capacidad de la monocapa y reduciendo la densidad de especies de heptamolibdato, lo que indica que para estos catalizadores el contenido óptimo de Mo se encuentra alrededor de 15 % en peso.

Con respecto a la hidrogenación de olefinas, los dos primeros grupos de catalizadores ($\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,3)/\text{ASA}15\text{Na}$ y $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA}15\text{Na}$) presentan comportamientos similares con el aumento de Mo, exhibiendo el $\%C_{\text{HIDO}}$ más alto para una concentración del 15 % en peso como se observa en la Figura 3.10a. Este resultado puede explicarse por medio de las propiedades ácidas; como ya se mencionó en otras investigaciones [47,48] la presencia de acidez débil y media puede generar inhibición sobre la HIDO; en este sentido, el valor de mayor actividad está de acuerdo con los datos obtenidos de las pruebas de TPD (Tabla 3.4), en donde se observa que los catalizadores $\text{Mo}(15)\text{Co}(0,3)/\text{ASA}15\text{Na}$ y $\text{Mo}(15)\text{Co}(0,4)/\text{ASA}15\text{Na}$ presentan la mayor densidad de sitios fuertes, mientras que la cantidad de sitios débiles y medios son los más bajos.

En el grupo de catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA}15\text{Na}$ se observó para una concentración de Mo media la más baja HIDO, para un contenido de Mo alto una actividad moderada y para una concentración baja de Mo el mayor $\%C_{\text{HIDO}}$. Este comportamiento puede atribuirse a la adsorción de olefina en los iones metálicos de los óxidos. Choi *et al.* [20] indican que los sitios interfaciales (grupos de hidroxilos en el soporte unidos a las fases de sulfuro de molibdeno) podrían desempeñar un papel importante en la hidrogenación de olefinas. Estos resultados sugieren que la adsorción de olefinas en la superficie del soporte promueve la HIDO, de acuerdo a lo anterior, la inhibición de la HIDO causada por la alta concentración de Mo sobre el catalizador, es debido al cubrimiento de la superficie del soporte por fases de molibdeno sulfuradas.

Los catalizadores soportados en ASA15Na solo presentaron dos comportamientos distintos con el aumento de Mo, sin embargo, los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$ muestra tres tendencias diferentes con el incremento en la concentración de Mo como se aprecia en la Figura 3.10b, por ejemplo, el grupo $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,3)/\text{ASA25Na}$ exhibe un crecimiento uniforme en la HIDO a medida que crece el contenido de MoO_3 , este comportamiento es atribuido a un aumento en la concentración de óxidos de Mo generando una mayor densidad de sitios coordinados insaturados favorables a la hidrogenación de olefinas.

Por otro lado, los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA25Na}$ presentan inhibición sobre la HIDO a medida que la concentración de Mo incrementa, este comportamiento está relacionado con los resultados de las pruebas TPD (Tabla 3.4), en donde se evidencia una disminución de sitios débiles a expensas de un aumento de los sitios fuertes. La disminución de acidez débil es atribuida a especies de óxido IV (Fig. 3.5 IV) ancladas a las múltiples capas de óxido que sufren una reducción de Mo^{+6} a Mo^{+4} perdiendo su acidez. Se puede observar que no todos los sitios perdieron su acidez. Esto es consecuencia de la incompleta reducción de las especies III (Fig. 3.5 III) ancladas directamente al soporte.

Finalmente, con los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA25Na}$ se presenta un máximo en la actividad de HIDO para un 15 % en peso de Mo pero decrece para una concentración de 20 % presentando una fuerte inhibición, este descenso en la actividad está relacionado con la presencia de clusters de MoO_3 que reduce los sitios activos de HIDO produciendo un efecto similar al presentado para la HDS.

3.2.1.2. Influencia de la variación del contenido de Co

La Figura 3.11a muestra el efecto de la variación de Co en los catalizadores CoMo soportados en ASA15Na sobre su comportamiento catalítico. Para los catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ se observa una disminución de la actividad de HDS a medida que aumenta la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$. La caída en el $\%C_{HDS}$ mostrada por los catalizadores $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA15}$ puede ser explicada por los resultados de TPD. La Tabla 3.4 muestra un aumento en la acidez conforme se incrementa la concentración de Co, además, estos catalizadores presentan la acidez total más alta, lo que puede generar la desactivación del catalizador debido al bloqueo de los sitios activos de HDS por la deposición de coque como se mencionó anteriormente, de hecho los datos implícitos en la Tabla

3.5 revelan un fuerte crecimiento del contenido de coque con el aumento de la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ lo que reafirma la explicación al declive del $\%C_{HDS}$.

Por otro lado, también se observa en la Figura 3.11a que para los grupos de catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ la más alta conversión de azufre se presentó cuando la relación de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ fue igual a 0,3, debido a este resultado se sintetizó un nuevo catalizador con una relación molar de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ igual a 0,2 obteniéndose una conversión de HDS baja (39 %) y una HIDO elevada (17 %) lo que descarta la posibilidad de un mejor catalizador para relaciones de $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ inferiores a 0,3.

Para los catalizadores $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ el aumento de Co generó una inhibición mayor en el $\%C_{HDS}$ que el mostrado por el grupo de catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$. Esta mayor inhibición puede ser atribuida a un aumento de las especies de Co en coordinación tetraédrica debido a un alto contenido de Mo (20 % en peso), investigaciones [76] han mostrado que estas especies de Co en coordinación tetraédrica promotoras de las fases CoAl_2O_4 y Co_3O_4 causan una mayor interacción del Co con el soporte lo que origina fases menos activas a la HDS.

Una tendencia totalmente contraria presenta el grupo de catalizadores $\text{Mo}(15)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ en donde se observa un incremento en la actividad de HDS conforme la concentración de Co es más alta. El aumento en la HDS puede atribuirse a la presencia de especies Co^{+2} en simetría octaédrica bien dispersas y/o a la densidad de vacantes de azufre. Más específicamente, la mayor actividad de los catalizadores $\text{Mo}(15)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ con el aumento de la carga de Co se atribuye a los dos factores siguientes: En primer lugar, la alta dispersión proporcionada por el Mo soportado, que después de la sulfuración presenta un gran número de sitios coordinados insaturados como vacantes de azufre en los bordes de las losas de la fase MoS_2 [38]. En segundo lugar, al aumento de especies de Co en simetría octaédrica, que son bien dispersadas principalmente en el Mo soportado. La unión de estos dos factores promueve la formación de fases CoMoS aumentando la creación de sitios activos de HDS.

Elevar la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en los catalizadores $\text{Mo}(15)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ provoca un fuerte aumento en la HDS al punto que se obtiene el mayor $\%C_{HDS}$ de los catalizadores soportados en ASA15Na . Los datos obtenidos con los resultados de TPR proporcionan información acerca del compor-

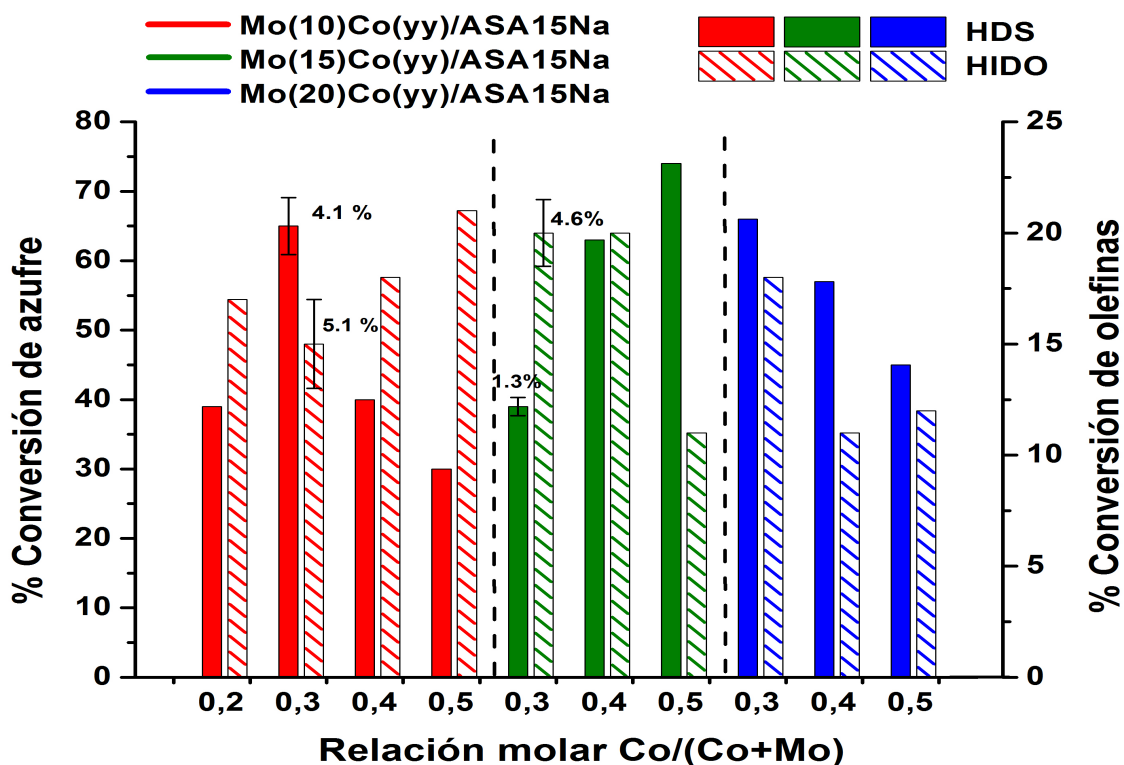
tamiento en la actividad de HDS en los catalizadores Mo(15)Co(*yy*)/ASA15Na. Se observó en los resultados TPR (Fig. 3.7b) un leve desplazamiento a temperaturas más bajas de los picos correspondientes a especies de Mo octaédricas y tetraédricas, lo que indica que la interacción entre las especies de Mo y el soporte es muy débil para una relación molar Co/(Co+Mo) de 0,5. La baja interacción permite una fácil reducción y una mejor interacción de las especies de Mo y Co facilitando la mayor formación de fases favorables a la HDS generando una mejor actividad para el catalizador Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na.

Para los catalizadores soportados en ASA25Na, especialmente los grupos Mo(10)Co(*yy*)/ASA25Na y Mo(20)Co(*yy*)/ASA25Na presentan una disminución en la HDS a medida que la concentración de Co aumenta, exhibiendo tendencias bastante parecidas a las presentadas por los catalizadores Mo(10)Co(*yy*)/ASA15Na y Mo(20)Co(*yy*)/ASA15Na, incluso los resultados de distribución de tamaño de poro, TPD y contenido de coque presentan tendencias similares, por lo que se puede deducir que sin importar el soporte o en este caso la relación Si/(Si+Al) la variación de Co sobre la fase activa CoMo tiene efectos relativamente iguales en estos catalizadores.

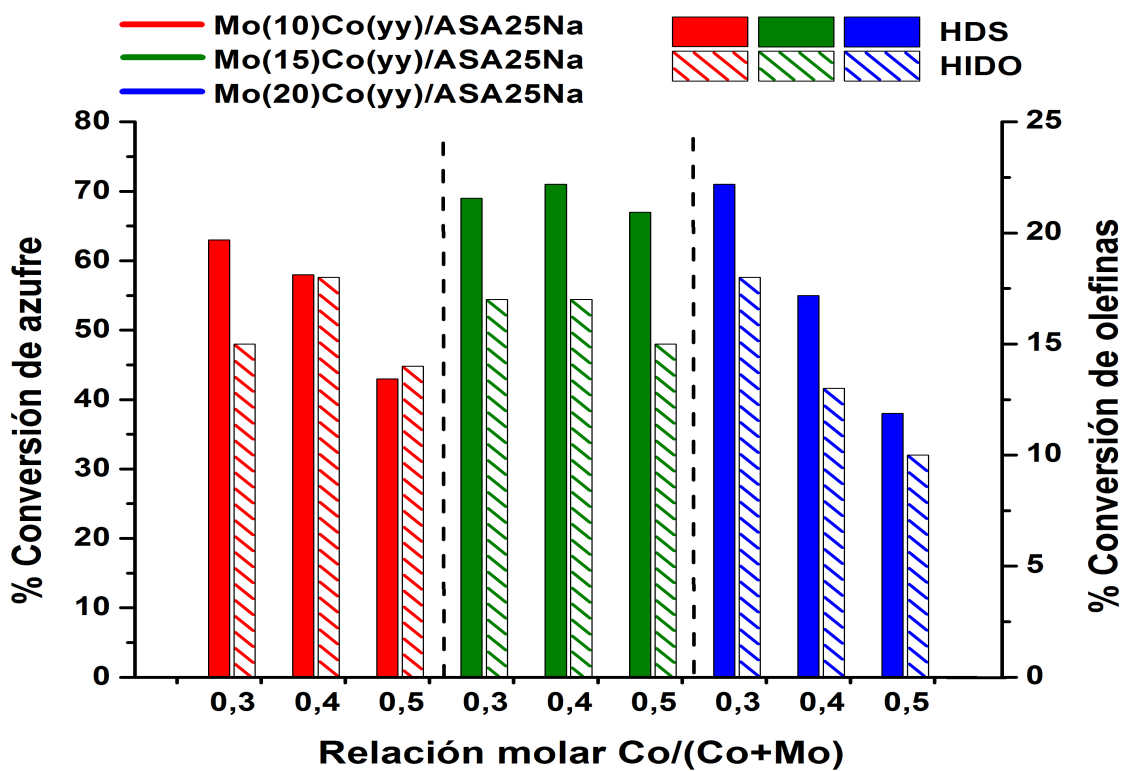
El catalizador Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na exhibió la mayor actividad de HDS respecto a los catalizadores Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na y Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na, el cual no solo presentó el mayor DP sino también el contenido de coque más bajo (Tablas 3.3 y 3.5 respectivamente). Los resultados anteriores concuerdan con las curvas de TPR (Fig. 3.8b) donde la inexistencia de picos alrededor de los 350 °C es atribuido por un lado a la buena dispersión de especies Co⁺³ en simetría octaédrica las cuales participan en la formación de sitios activos para la HDS, y por otro lado, a la ausencia de especies de óxidos tridimensionales de Co que generan fases inactivas a la HDS [61, 76].

Por otra parte, el catalizador Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na presenta una leve disminución en el %C_{HDS}, este resultado podría también ser relacionado con el cambio de las especies de Mo y Co como indican los resultados TPR, donde se observa para relaciones molares Co/(Co+Mo) de 0,5 la presencia de un pico alrededor de los 400 °C atribuido a la deposición de clusters de CoO disminuyendo la HDS en este catalizador. Además, altas concentraciones de Co podría perjudicar la sulfuración de los óxidos de Mo y Co formando especies sulfuradas Co-Mo-S menos activas.

Figura 3.11: Efecto del contenido de Co en catalizadores CoMo soportados en ASA15Na (a) y ASA25Na (b) sobre la HDS y la HIDO de nafta FCC.



(a)



(b)

El efecto de la variación de Co en los catalizadores CoMo soportados en ASA15Na sobre la HIDO se presenta en la Figura 3.11a. En los grupos de catalizadores Mo(15)Co(*yy*)/ASA15Na y Mo(20)Co(*yy*)/ASA15Na se observa el % C_{HIDO} más alto para una relación molar de Co/(Co+Mo) igual a 0,3, mientras que la más baja conversión de olefinas se presenta para relaciones molares de 0,5 y 0,4 respectivamente. Además, el aumento de la relación Co/(Co+Mo) en estos dos grupos de catalizadores presenta un efecto de inhibición sobre la conversión de HIDO.

Estos resultados concuerdan con diversas investigaciones [16, 32, 77] donde se estudió el efecto del contenido de Co en catalizadores CoMo soportados en alúmina sobre las principales reacciones que involucran el HDT de nafta de FCC, reportando que el aumento en la relación Co/(Co+Mo) tiene un ligero efecto de inhibición sobre la hidrogenación de olefinas. Este efecto de inhibición presentado por el aumento en la concentración de Co se debe posiblemente a que la hidrogenación de olefinas se produce en los sitios coordinados insaturados del Mo que se encuentran en el borde de la fase cristalina MoS₂, los cuales son bloqueados por los iones de Co para formar la fase CoMoS₂ [78].

El aumento en la concentración de Co genera un comportamiento inverso en los catalizadores Mo(10)Co(*yy*)/ASA15Na en comparación con los dos grupos anteriores, pues se observa un incremento en la HIDO conforme aumenta la relación molar Co/(Co+Mo) presentando el mayor % C_{HIDO} para una relación de 0,5. La tendencia de estos catalizadores podría atribuirse a una mayor cantidad de especies MoS₂ en la superficie del catalizador aumentando el número de sitios coordinados insaturados que favorecen la HIDO.

El efecto de la variación del contenido de Co en los catalizadores soportados en ASA25Na sobre la HIDO se presenta en la Figura 3.11b. El catalizador Mo(10)Co(*yy*)/ASA25Na presenta la actividad más alta para una relación molar Co/(Co+Mo) de 0,4, esto posiblemente debido a una buena dispersión del Mo generando sitios favorables a la HIDO, sin embargo, se observa para una relación molar de 0,5 la conversión de olefinas más baja, lo anterior atribuido al bloqueo de sitios coordinados insaturados del Mo por la alta concentración de Co.

Los catalizadores Mo(15)Co(*yy*)/ASA25Na y Mo(20)Co(*yy*)/ASA25Na exhiben tendencias similares presentando la mayor HIDO para una relación molar

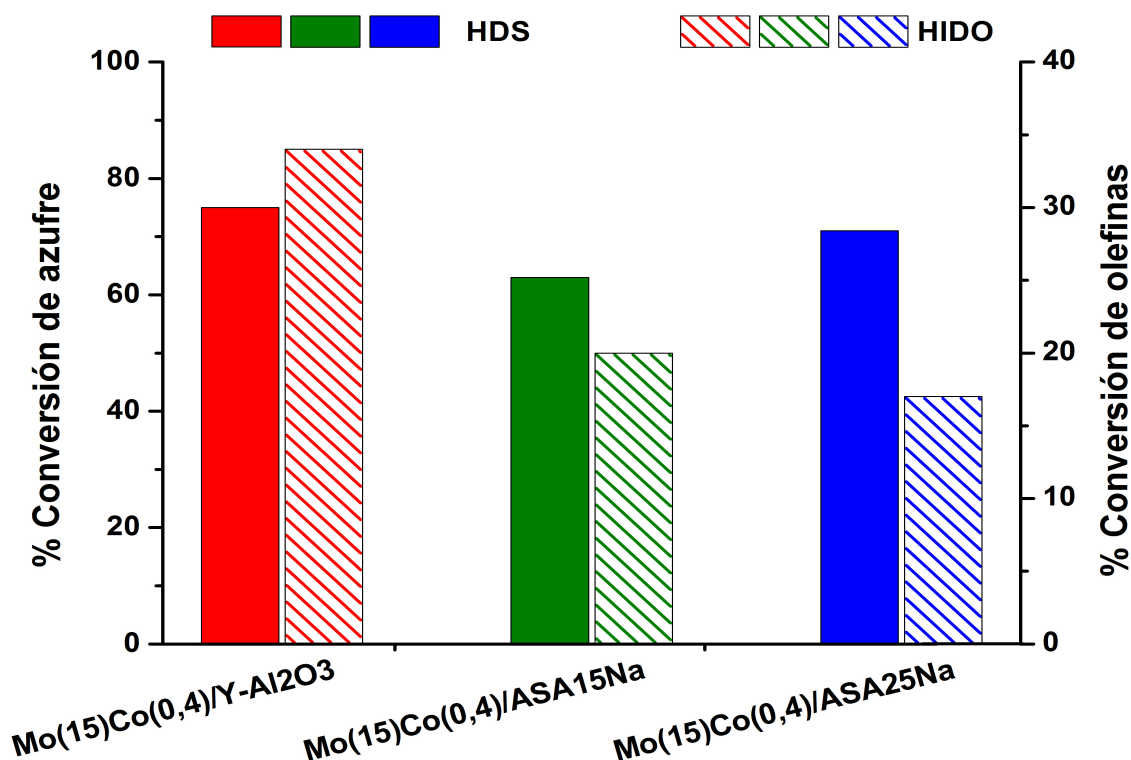
Co/(Co+Mo) de 0,3, mientras que la inhibición más alta se da cuando la relación molar es de 0,5. El hecho de que estos dos grupos de catalizadores presenten las mismas particularidades es evidencia que sobre ellos se presenta el mismo efecto al aumentar la concentración de Co. Por otro lado, al comparar los resultados del % C_{HIDO} entre los catalizadores soportados en ASA15Na y ASA25Na se observa que siguen tendencias muy análogas pues presentan inhibición con el aumento de la relación Co/(Co+Mo). Lo anterior indica que para estos catalizadores el efecto del Co es independiente de la relación Si/(Si+Al).

3.2.1.3. Efecto del soporte y la relación Si/(Si+Al)

En la Figura 3.12 se presenta el efecto del soporte en la HDS y en la HIDO para contenidos de Mo y Co iguales. Se observa que los catalizadores soportados en ASA tienen una actividad un poco menor en comparación con un catalizador convencional usado en la industria (Mo(15)Co(0,4)/ γ -Al₂O₂). Esta leve disminución en la actividad concuerda con los resultados BET donde se presenta que el catalizador soportado en alúmina tiene un diámetro de poro promedio más grande (101 Å) que los catalizadores soportados en ASANA (74-79 Å), esto posiblemente permita una mejor difusión de las moléculas azufradas hacia los sitios activos de HDS dentro de los poros del catalizador.

Al comparar los catalizadores soportados en ASA15Na con los soportados en ASA25Na, nos damos cuenta que para una relación molar de Si/(Si+Al) de 0,25 hay una mayor conversión de HDS. Una posible explicación frente a la diferencia de actividad entre los catalizadores soportados en ASA surge del contenido de SiO₂ (mayor para la relación molar Si/(Si+Al) de 0,25) en los soportes y la formación de la fase Co-Mo-S que promueve la HDS. Un estudio realizado por Okamoto *et al.* [40] muestra la presencia de dos tipos de fase CoMoS: i) Co-Mo-S (II) que se presenta en multicapas de MoS₂ predominantemente producida sobre SiO₂ y ii) Co-Mo-S (I) que se presenta en losas simples principalmente formada sobre Al₂O₃; en este estudio se concluyó que la fase sobre sílice (Co_x-MoS₂/SiO₂) es 1.7 veces más reactiva que la fase soportada sobre alúmina (Co_x-MoS₂/Al₂O₃). Este resultado nos permite tener mejor claridad sobre la mayor actividad de HDS presentada por los catalizadores soportados en ASA25.

Figura 3.12: Efecto del soporte sobre la actividad de HDS y HIDO.



Se observa en la Figura 3.12 que los catalizadores soportados en ASA muestran una inhibición en la HIDO en comparación con la alúmina. La adición de Na es uno de los factores más relevantes a la hora de explicar la diferencia de actividad hacia la HIDO entre los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ y ASA. Particularmente, al dopar el ASA con el metal alcalino se observan cambios significativos en las propiedades ácidas disminuyendo drásticamente la acidez total como consecuencia de la pérdida de sitios ácidos fuertes.

En las secciones previas se discutió que la pérdida de sitios fuertes genera la aparición de sitios débiles y medios los cuales están relacionados con una posible inhibición en la actividad de HIDO. En este sentido, diversos estudios [44, 47, 48] sobre el HDT de Nafta con cargas modelo sobre catalizadores soportados en alúmina y ASA han determinado que la presencia de sitios Brönsted asociados a la acidez media y baja está relacionado con una menor conversión de olefinas, especialmente los sitios débiles, los cuales promueven reacciones de isomerización de olefinas inhibiendo la HIDO.

En cuanto al efecto de la relación molar Si/(Si+Al) sobre el % C_{HIDO} se aprecia un leve aumento en la actividad para el catalizador soportado en ASA15Na (Fig. 3.12). Este ligero aumento puede ser atribuido a la formación de la fase Co-Mo-S, pues como ya se mencionó, el soporte ASA25Na podría presentar una proporción mayor de la fase CoMoS (II), la cual exhibe una mejor actividad y por ende una menor conversión de olefinas pues estudios realizados sugieren que las olefinas interactúan con los sitios activos de HDS [16, 32].

3.2.2. Selectividad HDS/HIDO y pérdida del IAD

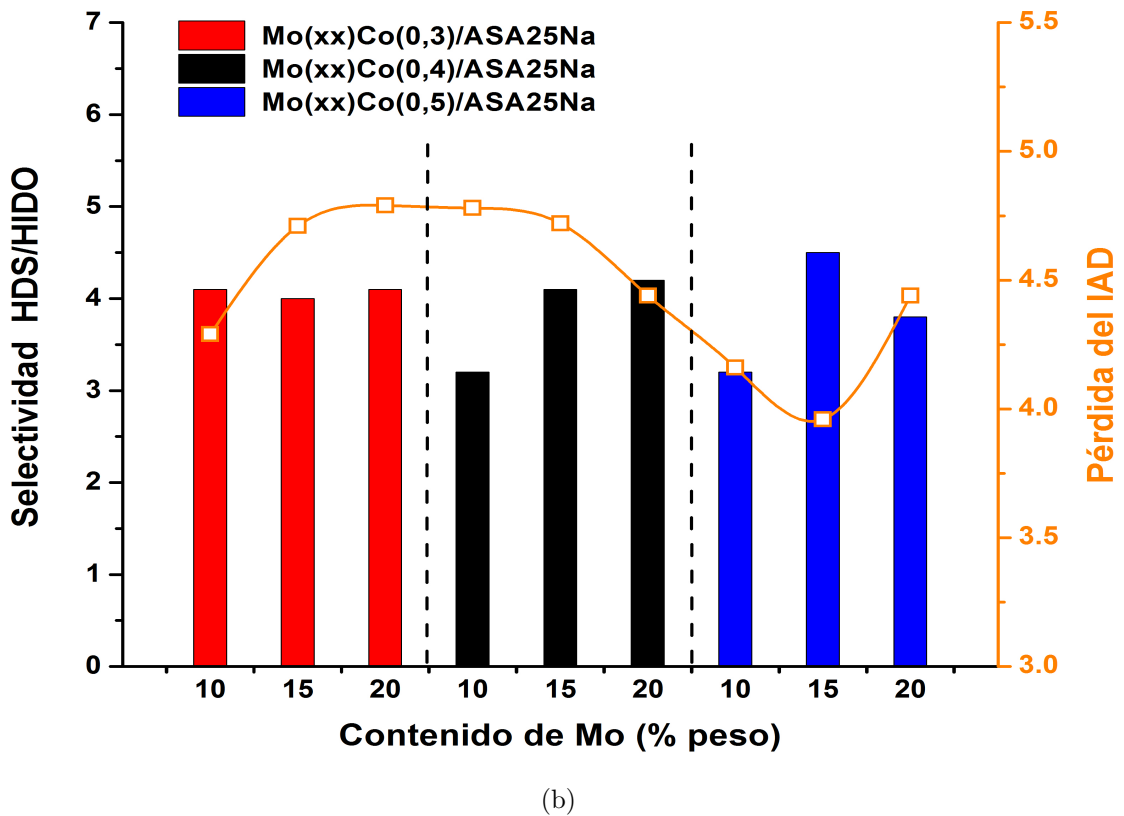
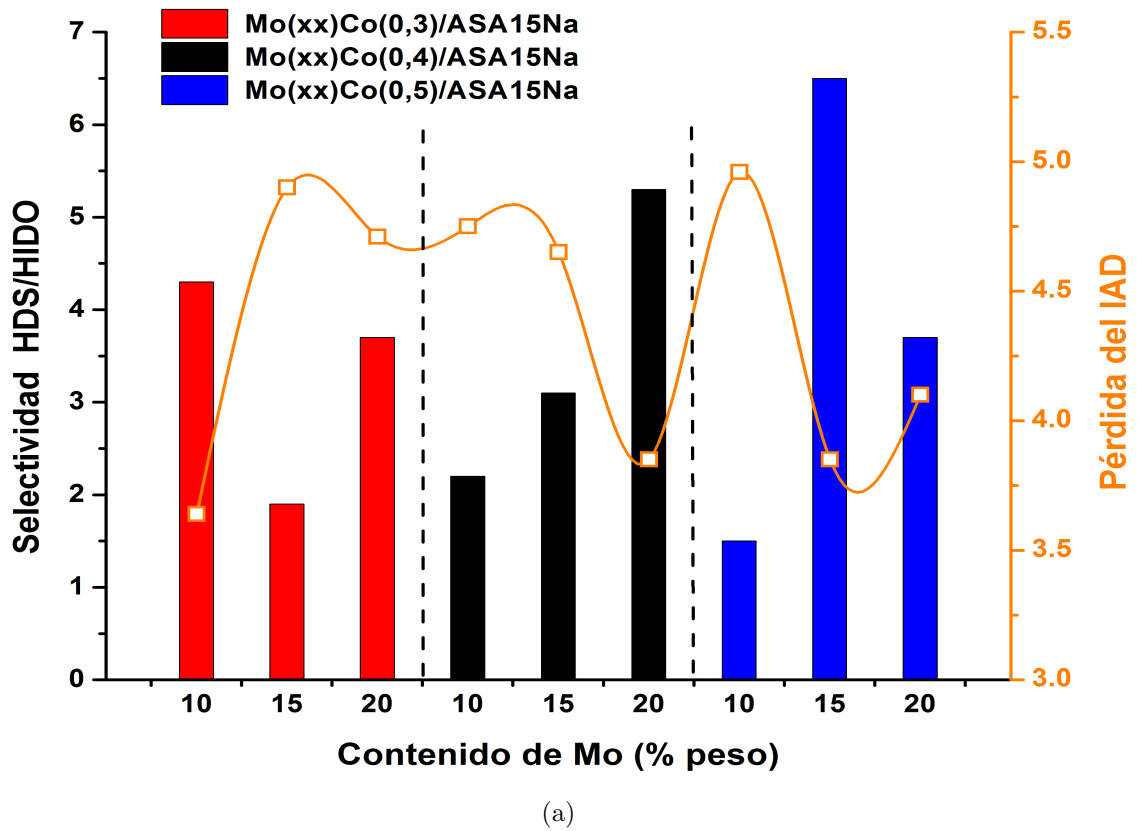
3.2.2.1. Influencia del contenido de Mo

La Figura 3.13 muestra los valores de selectividad HDS/HIDO y pérdida del IAD en función de la concentración de Mo para los diferentes catalizadores. Se observa que el aumento del contenido de Mo tiene un efecto diferente en la selectividad para cada uno de los tres grupos de catalizadores soportados en ASA15Na (Fig. 3.13a). El grupo Mo(xx)Co(0,3)/ASA15Na presenta la máxima $S_{HDS/HIDO}$ para un contenido de Mo de 10 % en peso, mientras que el mínimo corresponde a un 15 % en peso de Molibdeno. En los catalizadores Mo(xx)Co(0,4)/ASA15Na la selectividad es proporcional al contenido de Mo, y el grupo Mo(xx)Co(0,5)/ASA15Na presenta el valor de $S_{HDS/HIDO}$ más alto y más bajo de los catalizadores soportados en ASA15Na para concentraciones de 15 y 10 % en peso de Mo respectivamente.

Los comportamientos y tendencias presentados por los catalizadores Mo(xx)Co(yy)/ASA15Na frente a la selectividad HDS/HIDO concuerdan con los exhibidos por estos mismos catalizadores para la HDS y la HIDO, lo que quiere decir que la selectividad de estos catalizadores no es afectada por compuestos ajenos a los azufrados y olefinas.

En la Figura 3.13a se aprecia que la pérdida del IAD tiende a crecer a medida que aumenta la concentración de Mo en los catalizadores Mo(xx)Co(0,3)/ASA15Na, esto posiblemente a la presencia de sitios coordinados insaturados de Mo y a la baja concentración de Co, que en conjunto favorecen la HIDO teniendo como consecuencia la disminución del IAD.

Figura 3.13: Efecto del contenido de Mo en catalizadores CoMo soportados en ASA15Na (a) y ASA25Na (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.



Por otro lado, se observa que la P_{IAD} se ve fuertemente inhibida en los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA15Na}$ en especial para el contenido más alto de Mo; una tendencia similar presenta el grupo de catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA15Na}$ en donde la P_{IAD} muestra una drástica caída para una concentración media pero vuelve a aumentar para una carga alta de Mo. Los comportamientos manifestados por la pérdida del IAD evidencian que para los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ hay una relación directa entre la P_{IAD} y la selectividad. Lo anterior concuerda con la literatura donde se ha mostrado que las olefinas presentes en una carga de nafta de FCC podrían contribuir a mantener el IAD en la gasolina, lo cual indicaría que a valores altos de $S_{HDS/HIDO}$ se esperaría una menor pérdida del IAD [10–13,16].

En cuanto a los catalizadores soportados en ASA25Na , en la Figura 3.13b se aprecia que las oscilaciones en el comportamiento de la selectividad HDS/HIDO es menor comparado con los catalizadores soportados en ASA15Na , presentándose valores relativamente cercanos para todos los catalizadores. Ejemplo de esto se observa en los resultados del grupo $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,3)/\text{ASA25Na}$ en donde el aumento de Mo no genera cambios apreciables en la $S_{HDS/HIDO}$, por lo que se puede considerar que en este grupo el Mo no presenta efecto alguno sobre la selectividad.

El grupo de catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA25Na}$ presenta un leve incremento en la selectividad HDS/HIDO conforme aumenta la concentración de Mo, presentando el valor más alto de $S_{HDS/HIDO}$ cuando la cantidad de Mo es 20 % en peso, por otro lado, en los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA25Na}$ la selectividad desciende para un contenido de Mo de 15 % pero se vuelve a incrementar para 20 %. El comportamiento de estos catalizadores coincide con la tendencia presentada para la HDS y HIDO, observándose el mismo patrón con la variación de Mo, esta coincidencia de patrones sobre las diferentes variables (HDS, HIDO) sugiere que el molibdeno actúa de forma similar ante la conversión de azufre y la hidrogenación olefinas.

La pérdida del IAD presenta tres tendencias diferentes (Fig. 3.13b). En los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,3)/\text{ASA25Na}$ la P_{IAD} crece conforme se incrementa la cantidad de Mo mientras que en el grupo $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,4)/\text{ASA25Na}$ decrece concordando con los resultados de HIDO. Por otro lado, con los catalizadores $\text{Mo}(xx)\text{Co}(0,5)/\text{ASA25Na}$ la selectividad oscila mostrando una inhibición para 15 % en peso de Mo, además, esta última triada exhibe la P_{IAD} más baja de los tres grupos de catalizadores.

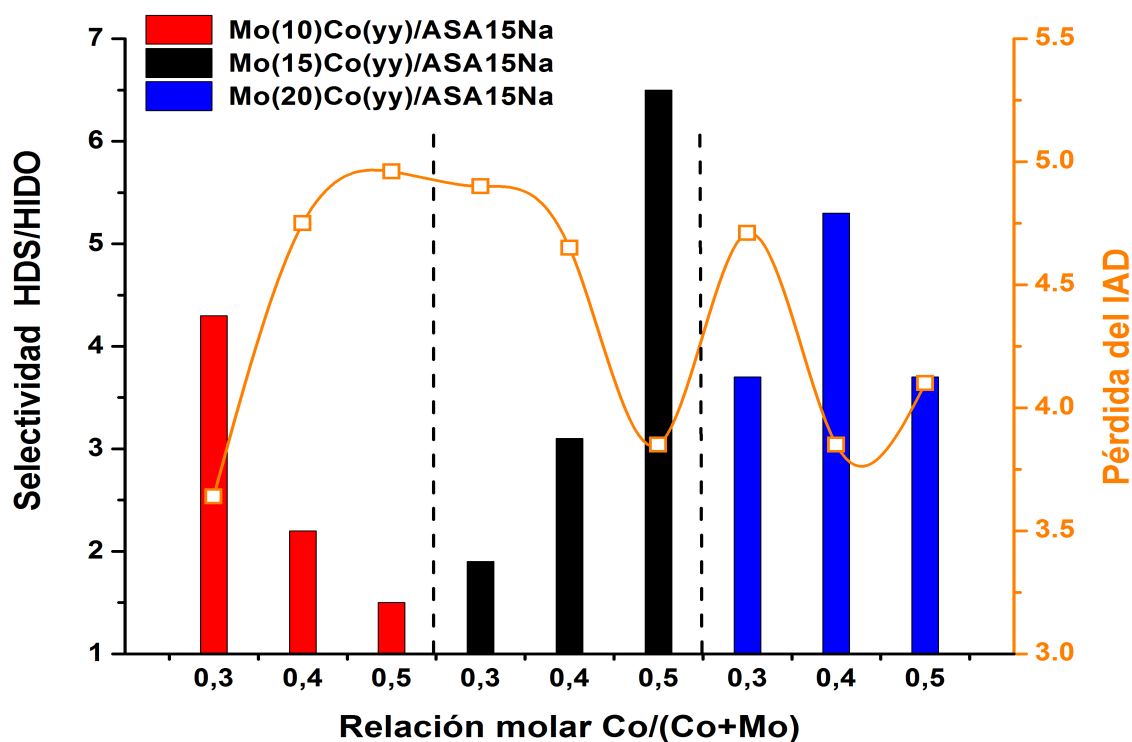
Este comportamiento mostrado por los catalizadores Mo(*xx*)Co(0,5)/ASA25 puede relacionarse con los resultados TPD donde se observa la más alta densidad de sitios débiles (Fig. 3.3), que según estudios realizados por Pérez-Martínez *et al.* [44, 47, 48] pueden promover la isomerización del doble enlace la cual permite la formación de olefinas internas inhibiendo la HIDO debido a que las olefinas internas son termodinámicamente más estables que las externas, por lo cual son menos reactivas a la HIDO [16, 78]. Prueba de esto se encuentra en la Tabla 3.6 donde se observa que la relación olefinas-internas/olefinas-externas es la más alta en estos catalizadores.

3.2.2.2. Influencia del contenido de Co

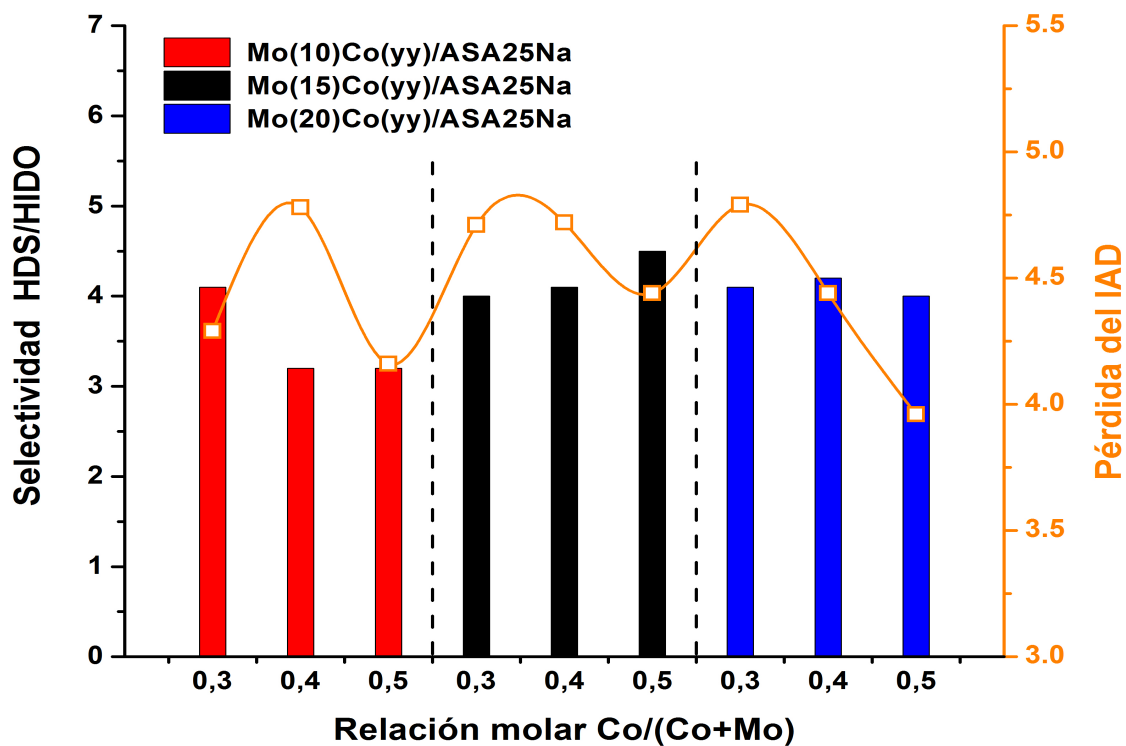
La Figura 3.14 muestra los valores de selectividad HDS/HIDO y pérdida del IAD en función de la concentración de Co para los diferentes catalizadores. En la figura 3.14a se observa que el aumento en la relación Co/(Co+Mo) genera una fuerte inhibición sobre la selectividad en los catalizadores Mo(10)Co(*yy*)/ASA15Na, por el contrario, el grupo Mo(15)Co(*yy*)/ASA15Na presenta un incremento progresivo de la selectividad a medida que sube la concentración de Co, llegando a presentar la máxima selectividad para una relación molar de 0,5. Este comportamiento en la $S_{HDS/HIDO}$ puede explicarse por el efecto de la relación molar Co/(Co+Mo) en la HDS y HIDO ya descrito anteriormente, la actividad de HDS es promovido por la formación de la estructura de Co-Mo-S mientras que la hidrogenación de olefinas se produce en los sitios coordinados insaturados del Mo. Según estas hipótesis, la desaparición de estos sitios de Mo mediante la adición de Co y la formación de la fase Co-Mo-S puede contribuir a mejorar la selectividad.

Los catalizadores Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na y Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na presentan la selectividad más baja de todos los catalizadores sintetizados. Este comportamiento está directamente relacionado con la inhibición de la HDS, que posiblemente se debe a que se promueven las reacciones de tipo ácido tal como la alquilación de compuestos azufrados y la isomerización de olefinas, las cuales para llevarse a cabo normalmente necesitan la presencia de sitios ácidos específicamente tipo Brønsted y sitios coordinados insaturados de Mo [79, 80]. En presencia de sitios ácidos Brønsted este clase de reacciones son energéticamente más favorables que las reacciones de HDS y HIDO [80] y como consecuencia dichas reacciones son inhibidas; por consiguiente, este comportamiento contribuye a la baja actividad catalítica en la HDS que exhibieron los catalizadores Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na y Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na.

Figura 3.14: Efecto del contenido de Co en catalizadores CoMo/ASA15Na (a) y CoMo/ASA25Na (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.



(a)



(b)

Aumentar la concentración de Co promueve fuertemente la P_{IAD} en los catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$, este comportamiento concuerda con los resultados de HIDO pues se observa la misma tendencia con el incremento de la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$, por otro lado, los catalizadores $\text{Mo}(15)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA15Na}$ muestran una marcada inhibición sobre la pérdida del IAD, esta caída en la P_{IAD} probablemente se deba a la influencia del aumento en la concentración de Co sobre la HIDO (Fig. 3.11a), el cual genera una disminución en la conversión de olefinas lo que se traduce en el aumento del IAD.

El efecto de la variación de la concentración de Co sobre la selectividad HDS/HIDO en la familia de catalizadores soportados en ASA25Na se muestra en la Figura 3.14b. Los resultados obtenidos muestran una pequeña disminución en la $S_{HDS/HIDO}$ con el aumento de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ para el grupo de catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$, esta inhibición en la selectividad obedece al $\%C_{HDS}$ (Fig. 3.11b), el cual presenta la misma tendencia que la $S_{HDS/HIDO}$. Por otro lado, los grupos de catalizadores $\text{Mo}(15)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$ exhiben una tendencia similar, pues solo presentan variaciones muy leves con el incremento de la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$, por lo tanto, pareciera que cambios en el contenido de Co no tuviera influencia en la selectividad HDS/HIDO en estos catalizadores.

Con relación a la pérdida del IAD, se observa un aumento seguido de un descenso para relaciones molares $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0,4 y 0,5 en los catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$, mientras que para los dos grupos restantes se observa una inhibición en la P_{IAD} conforme aumenta la concentración de Co, presentándose el valor más bajo para una relación molar de 0,5 siendo el catalizador $\text{Mo}(10)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$ el que muestra la menor pérdida del IAD. Por otro lado, las curvas de P_{IAD} presentan una relación inversa con respecto a la $S_{HDS/HIDO}$ para todas las figuras anteriormente analizadas. Sin embargo, la tendencia mostrada por algunos catalizadores de la familia $\text{Mo}(xx)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$ no concuerda con ese patrón observado hasta ahora, más específicamente los catalizadores $\text{Mo}(10)\text{Co}(0,5)/\text{ASA25Na}$ y $\text{Mo}(20)\text{Co}(yy)/\text{ASA25Na}$ exhiben valores más bajos en la P_{IAD} . Estos resultados implican que debe haber otro efecto que contribuya a mantener el IAD.

Una explicación probable al comportamiento de la pérdida IAD se muestra en la Tabla 3.6, donde se puede observar que las iso-olefinas se saturan produciendo iso-

parafinas, las cuales tienen mayor IAD que las n-parafinas. Además, se observa que al aumentar el contenido de Co se incrementa la relación iso-olefinas-internas/iso-olefinas-externas en los catalizadores Mo(20)Co(yy)/ASA25Na, que coincide con la tendencia de mantener el IAD como se evidencia en la Figura 14b, en la cual la P_{AID} de este grupo de catalizadores disminuye con el aumento del contenido de Co.

Tabla 3.6: Resultados del hidrotratamiento de los compuestos más importantes de la nafta de FCC para todos los catalizadores.

Catalizador	n-Olefinas (% peso)	Iso-Olefinas (% peso)	O_{in}/O_{ex} (% peso)	n-Parafinas (% peso)	Iso-Parafinas (% peso)
Alimento A	4,3	10,4	7,9	4,2	18,8
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	3,7	9,0	7,5	5,1	19,7
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	3,2	8,2	7,2	5,8	20,7
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	3,1	8,0	7,1	5,8	20,8
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	3,1	8,0	7,1	5,7	20,8
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	3,1	8,0	6,8	5,4	20,6
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	3,6	8,9	7,4	5,3	19,9
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	3,2	8,3	6,4	5,7	20,3
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	3,6	9,0	7,5	5,3	19,9
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	3,6	8,9	6,6	5,4	20,1
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	3,4	8,5	6,5	5,4	20,3
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	3,2	8,2	6,4	5,8	20,7
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	3,7	8,6	6,5	5,4	20,1
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	3,2	8,7	6,9	5,8	20,6
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	3,3	8,7	7,0	5,7	20,5
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	3,4	8,8	6,9	5,5	20,2
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	3,2	8,7	6,8	5,8	20,6
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	3,5	9,1	6,9	5,7	20,3
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	3,7	9,5	7,1	5,5	19,8

O_{in}/O_{ex} = Relación olefinas internas/olefinas externas

3.2.3. Efecto de las condiciones de operación

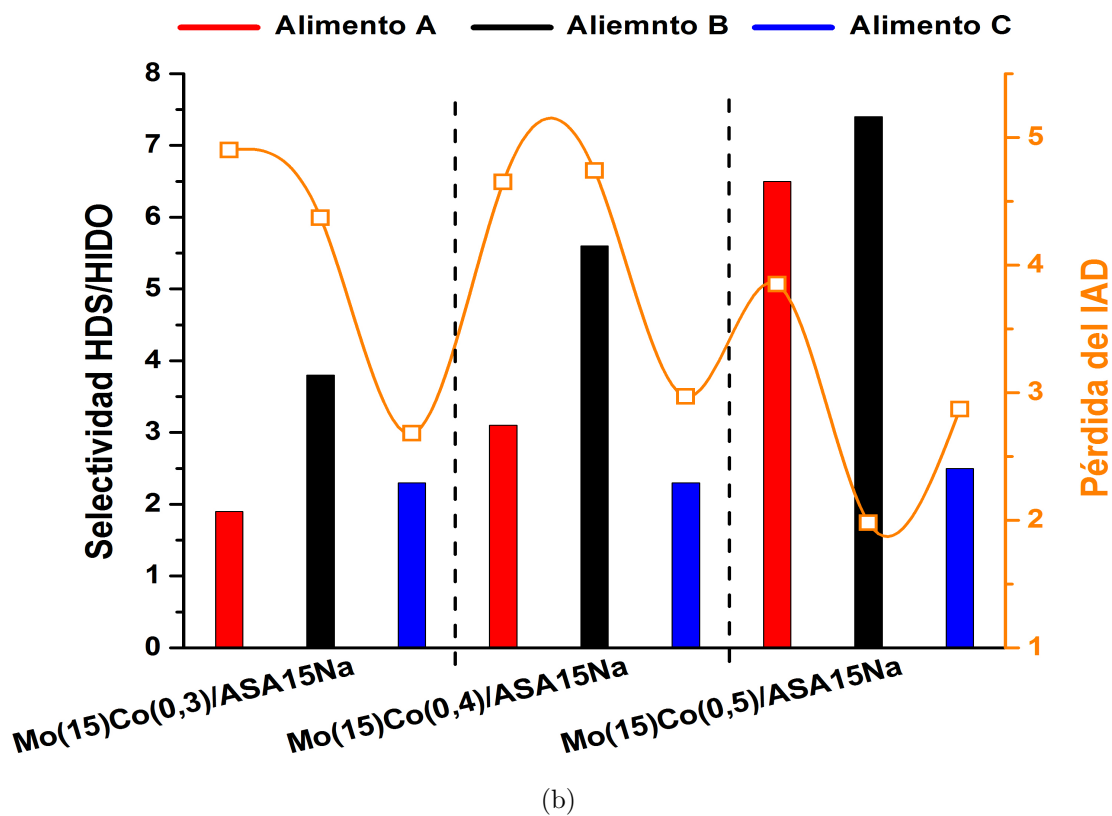
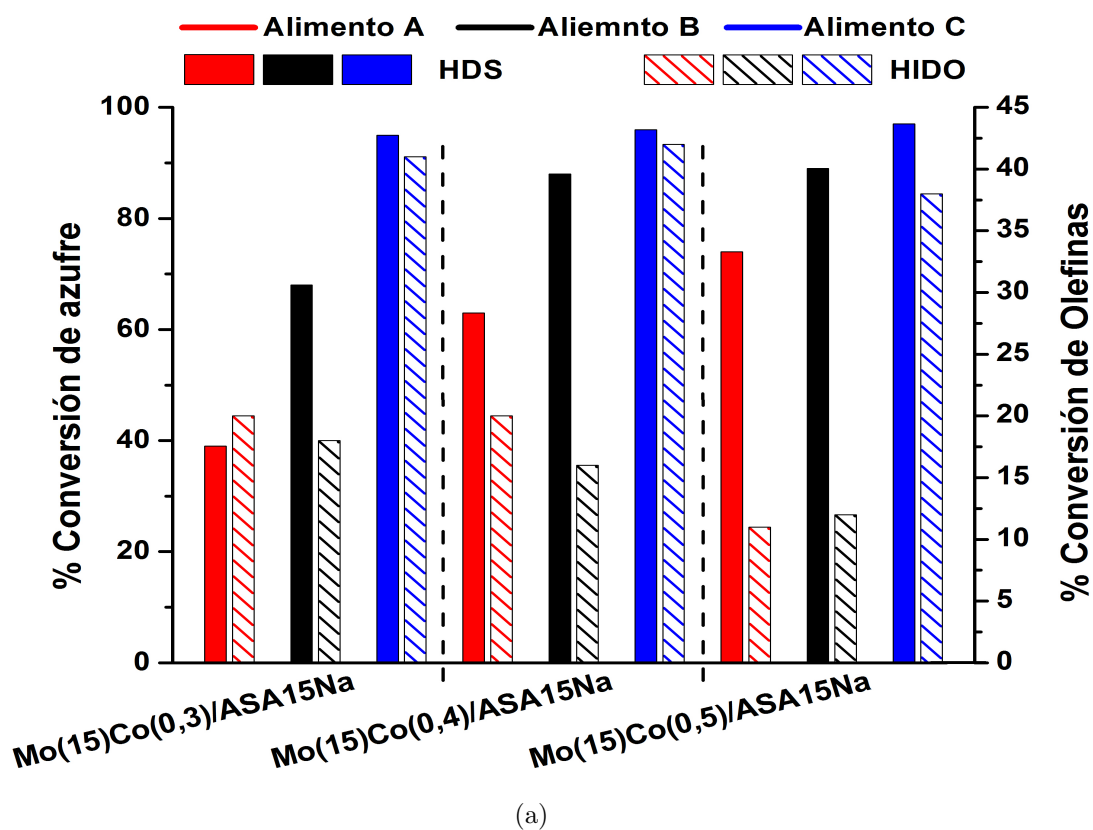
3.2.3.1. Efecto del alimento

Se escogió una familia de catalizadores (Mo(15)Co(*yy*)/ASA15Na) a la cual se le realizó una serie de reacciones de actividad cambiando el alimento (nafta de FCC) como se muestra en Figura 3.15. Se utilizó tres cargas diferentes cuya identificación y propiedades se exhiben en las Tablas 2.1 y 2.2. Se observa que para los tres catalizadores la HDS presenta un comportamiento similar obteniéndose el %C_{HDS} más bajo para el alimento *A*, mientras que el alimento *B* y *C* muestran las conversiones más altas de azufre especialmente para los catalizadores Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na y Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na, esta diferencia en el %C_{HDS} puede explicarse por el contenido de azufre en cada uno de los alimentos, pues como se aprecia en la Tabla 2.1, el alimento *B* tiene un 46 % más de azufre mientras que el alimento *C* tiene un 41 % más de *S* con respecto al alimento *A*.

No solo la cantidad de azufre influye en la actividad de HDS sino también la clase de azufrados presentes, por ejemplo el alimento *A* tiene una concentración de sulfuros y tiofenos bastante menor en comparación con las otras dos naftas (Tabla 2.1). Por otro lado, la cantidad de benzotiofenos que son las moléculas más refractarias a la hidrodeshulfuración se encuentran en concentraciones similares para los tres alimentos, esto posiblemente es lo que más influencia tiene en la HDS ya que los tiofenos y sulfuros son menos refractarios, y al tener mayor concentración de estos compuestos el %C_{HDS} será más alto.

Los resultados obtenidos de HDS para el alimento *B* son muy aproximados a los presentados por el alimento *C* (Fig. 3.15a), los cuales fueron obtenidos en un trabajo realizado previamente en el CICAT por M. P. Ramírez [81]; esta similitud es debido a que las dos naftas tienen concentraciones muy parecidas en todos los compuestos excepto en el contenido de olefinas. El hecho de que dos trabajos de manera independiente obtengan resultados similares (error del 4,3 %) para el %C_{HDS} confirma la reproducción de los resultados y ratifica lo obtenido por Ramírez *et al.*

Figura 3.15: Efecto del alimento sobre (a) la HDS y HIDO y (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.



En cuanto a la HIDO, en la Figura 3.15a se observa que el alimento *A* y *B* presentan el $\%C_{HIDO}$ más bajo en especial para el catalizador Mo(15)Co(0,5)/ASA5Na, mientras que el alimento *C* exhibe un $\%C_{HIDO}$ muy elevado ($\approx 40\%$), esta gran diferencia de conversiones entre los dos primeros alimentos (*A* y *B*) y el alimento *C* es debido a la composición de olefinas en las naftas. Aunque el alimento *C* tiene la menor cantidad de olefinas totales, se observa que también contiene alrededor de un 50% más de olefinas terminales las cuales se hidrogenan más fácilmente, mientras que los alimentos *A* y *B* contienen la mayor cantidad de olefinas internas que son más refractarias a la HIDO.

En la Figura 3.15b se aprecia la misma tendencia de la selectividad con el cambio de alimento para los tres catalizadores, observándose la mayor $S_{HDS/HIDO}$ para el alimento *B* mientras que el alimento *C* exhibe la más baja selectividad. Este comportamiento concuerda con lo observado en la HIDO, pues aunque el alimento *C* presenta la más alta C_{HDS} también presenta la mayor hidrogenación de olefinas.

Por otro lado, la pérdida del IAD tiende a disminuir cuando se cambia del alimento *A* al alimento *C*; sin embargo la pérdida del IAD está directamente relacionado con la hidrogenación de olefinas, a pesar de esto, el alimento *C* presenta la menor pérdida del IAD aunque la HIDO en esta carga fue la más alta. Este comportamiento posiblemente se deba a que la clase de iso-olefinas presentes en el alimento *C* se estén saturando para formar iso-parafinas las cuales como ya se mencionó pueden contribuir a mantener el IAD.

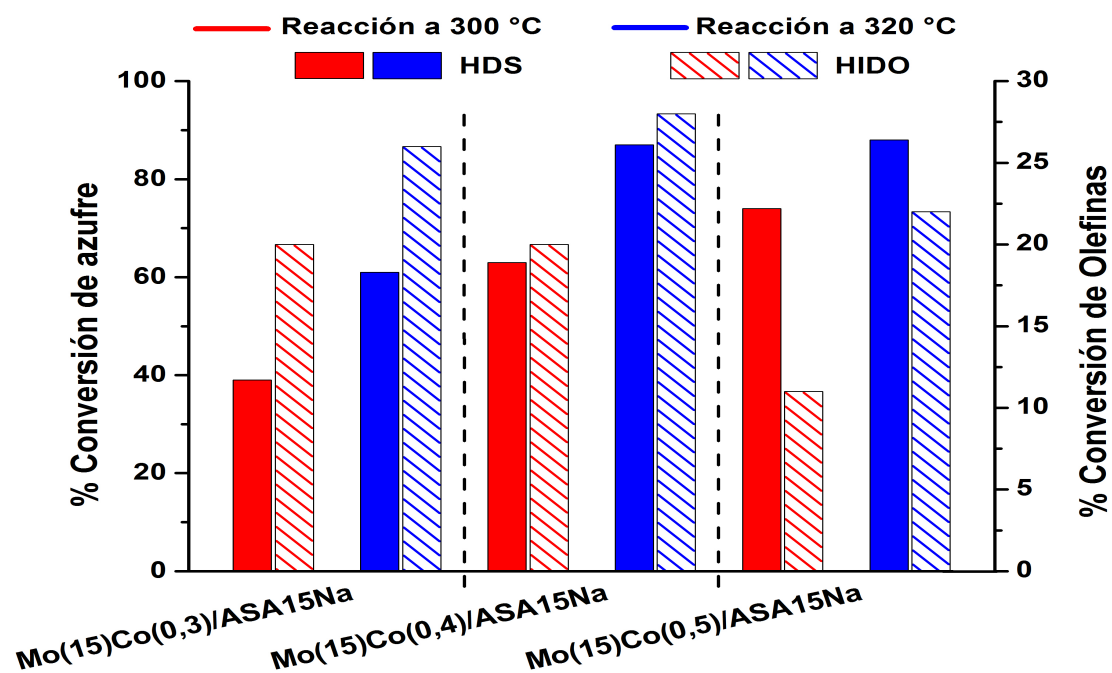
Según lo analizado anteriormente la composición del alimento tiene una fuerte influencia en las reacciones de HDT y en la P_{IAD} , sin embargo, los mejores resultados los sigue presentando el catalizador con relación molar Co/(Co+Mo) igual a 0,5 como se observa en la figura 3.15.

3.2.3.2. Efecto de la variación de la temperatura

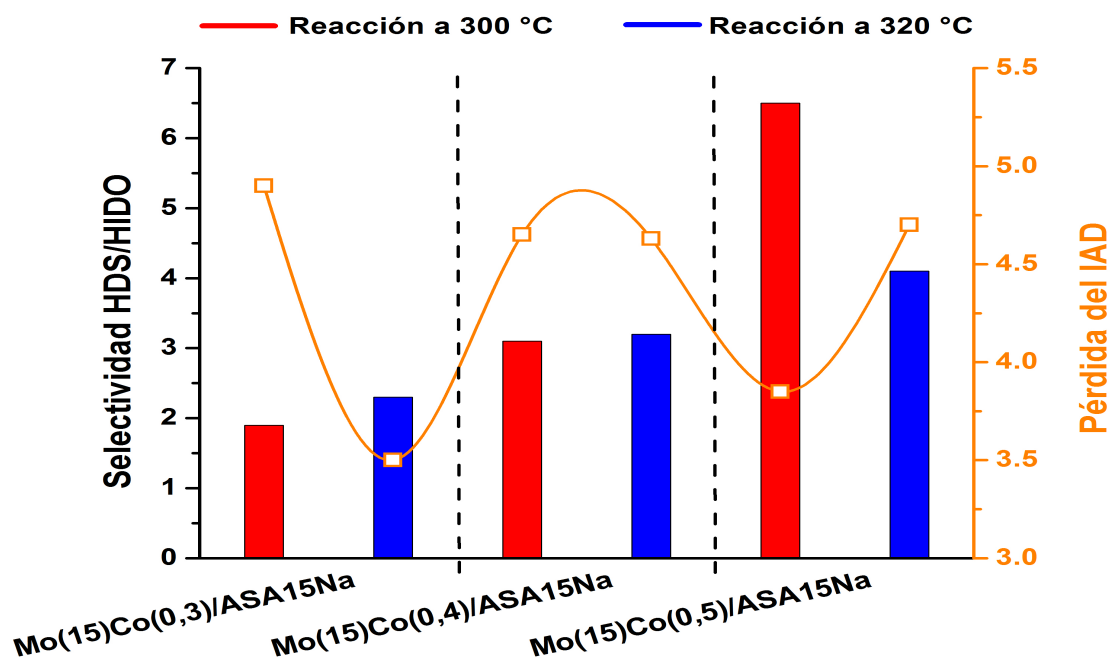
Se realizó una serie de tres reacciones catalíticas variando la temperatura en dos puntos 300 y 320 °C como se muestra en la Figura 3.16, para tal fin se utilizó el grupo de catalizadores Mo(15)Co(*yy*)/ASA15Na. Se puede apreciar en la Figura 3.16a que la HDS aumenta con la temperatura para todos los catalizadores, esto debido a que el incremento de la temperatura genera una fuerte reducción en la concentración de todos los compuestos azufrados principalmente en los tiofenos y benzotiofenos que son los más refractarios a la HDS; en este sentido, el mejor resultado lo pre-

sentó el catalizador Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na obteniendo una conversión del 95 % de tiofenos y 99 % de benzotiofenos (Tabla 3.7).

Figura 3.16: Efecto de la temperatura sobre (a) la HDS y HIDO y (b) sobre la selectividad HDS/HIDO y la pérdida del IAD.



(a)



(b)

Por otro lado, el aumento de la temperatura tiene un efecto en la HIDO similar al presentado por el HDS presentándose un leve aumento sobre la concentración de iso-olefinas para todos los catalizadores, mientras que el contenido de n-olefinas solo desciende para el catalizador Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na (Tabla 3.7), por lo que el aumento en la HIDO es debido al fuerte descenso del contenido de nafteno-olefinas y di-olefinas.

El comportamiento exhibido por la selectividad concuerda con lo observado por la HDS y HIDO, no obstante, se presentan diferencias significativas en la $S_{HDS/HIDO}$ entre los distintos catalizadores utilizados, esto se ve reflejado en la pérdida del IAD la cual no coincide con la HIDO para los catalizadores Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na y Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na. Dar una explicación a este comportamiento no es sencillo pues se observa grandes diferencias en los valores de HDS, HIDO y selectividad entre estos dos catalizadores por lo que no se puede hacer una correlación de los resultados pues no se puede descartar que estos comportamientos puedan estar relacionados con un efecto cinético.

El aumento de la temperatura se realizó con el fin de determinar el desempeño del catalizador a unas condiciones más severas, en este sentido se obtuvo como resultado un muy buen comportamiento de los catalizadores pues aunque aumenta la HIDO la pérdida del IAD tiende a mantenerse, esto debido a que se logra evitar una fuerte caída en la concentración de olefinas que más incluyen en el IAD.

Tabla 3.7: Efecto de la temperatura sobre los principales componentes presentes en la nafta de FCC utilizada para las reacciones catalíticas.

Compuesto	Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na		Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na		Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	
	300 °C *	320 °C *	300 °C *	320 °C *	300 °C *	320 °C *
n-Parafinas †	5,7	4,8	5,4	5,3	5,3	4,7
Iso-Parafinas †	20,8	19,4	20,6	20,6	19,9	26,4
Aromáticos †	39,6	40,4	40,0	40,3	39,6	33,0
Naftenos †	13,38	13,9	15,4	14,7	14,7	17,8
Olefinas Totales †	16,9	15,6	16,9	15,3	18,7	16,5
n-Olefinas †	3,1	3,1	3,1	3,0	3,6	2,2
Iso-Olefinas †	8,0	9,4	8,0	8,7	8,9	9,4
Nafteno-Olefinas †	12,0	4,9	11,0	4,4	4,0	2,2
Di-Olefinas †	3,0	1,2	3,0	1,2	1,0	0,7
Olefinas Internas †	11,2	11,8	10,1	10,0	9,8	8,0
Olefinas Externas †	1,5	1,7	1,4	1,7	1,4	1,6
Azufre Total •	503,1	385,3	306,7	102,4	211,8	94,9
Sulfuros •	82,4	71,1	75,3	18,3	25,6	1,8
Mercaptanos •	51,9	6,6	25,0	5,4	6,7	1,7
Tiofenos •	671,1	431,5	596,6	145,3	163,0	8,4
Benzotiofenos •	71,5	22,8	54,5	4,9	5,3	0,03

* → Temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción; † → % en peso; • → ppm

Capítulo 4

CONCLUSIONES

- Se observó que el Molibdeno presenta una mejor capacidad de reducción sobre los soportes ASA-Na inhibiendo la pérdida del IAD y favoreciendo la selectividad HDS/HIDO con el aumento del contenido de Mo, además se determinó que el mejor desempeño de los catalizadores usados en esta investigación se encuentra para una concentración entre 15-20 % en peso de MoO₃.
- La actividad de la Fase MoS₂ es fuertemente promovida por el Co inhibiendo la hidrogenación de olefinas con el incremento de la relación Co/(Co+Mo). También se encontró que la relación molar Co/(Co+Mo) para la cual se alcanza un equilibrio entre las variables analizadas (HDS, HIDO, $S_{HDS/HIDO}$ y P_{IAD}) se encuentra alrededor de 0,5.
- Para el grupo de catalizadores estudiados, preservar el índice antidetonante depende en gran medida del aumento de la selectividad HDS/HIDO principalmente por la inhibición en la hidrogenación de olefinas, sin embargo, el IAD también se ve influenciado por las propiedades ácidas del catalizador, relacionadas directamente con las reacciones de isomerización y craqueo.
- Se demostró que la implementación de catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos a bajas relaciones molares de Si/(Si+Al) y dopados con sodio en el hidrotratamiento de una nafta de FCC real junto con la relación adecuada entre cobalto (Co/(Co+Mo) \approx 0,5) y molibdeno (15-20 % en peso) puede llevar a catalizadores con alta actividad de hidrodesulfuración y al mismo tiempo lograr disminuir la pérdida del índice antidetonante.

Capítulo 5

RECOMENDACIONES

Profundizar en el estudio del efecto de Mo y Co en catalizadores CoMo soportados en ASA-Na sobre el hidrotratamiento de una carga real de nafta de FCC utilizando concentraciones en un rango de 15 a 20% en peso de MoO₃ y una relación molar Co/(Co+Mo) alrededor de 0,5.

Ampliar y profundizar el estudio realizando reacciones de actividad a diferentes temperaturas y cambiando las cargas de alimento con el fin de obtener un mejor entendimiento del efecto de estas variables sobre el desempeño de los catalizadores. Además, estudiar el comportamiento de los catalizadores cuando la concentración de azufre es inferior a 15 ppm, pues a estas condiciones la HIDO es más severa.

Referencias

- [1] T. C. Ho and B. S. White. Exact solution of catalyst inhibition problems: Application to hydrodesulfurization for clean fuel production. *Chem. Eng. Sci.*, 66(6):1060–1068, 2011.
- [2] I. V. Babich and J. A. Moulijn. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel*, 82(6):607–631, 2003.
- [3] C. Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*, 86(1):211–263, 2003.
- [4] X. Ma, L. Sun, and C. Song. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. *Catal. Today*, 77(1):107–116, 2002.
- [5] F. Miccio and F. M. Okasha. Fluidized bed combustion and desulfurization of a heavy liquid fuel. *Chem. Eng. J.*, 105(3):81–89, 2005.
- [6] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia. *Resolución 1180*, 21 de Junio de 2006.
- [7] <http://www.env.go.jp/en/headline/headline.php?serial=226>. consultado Abril 2013.
- [8] European Union Parliament and Council: Directive 2003/17/EC of the European Parliament and Council of the 3 March 2003 concerning the quality of petrol and diesel fuel. *Official Journal of the European Union*, L76:10–19, 2003.
- [9] H. Topsøe, B. S. Clausen, and F. E. Massoth. Hydrotreating Catalysis. *Catalysis-Science and Technology*, 11:1–269, 1996.
- [10] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, and F. Diehl. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review. *Appl. Catal., A*, 278(2):143–172, 2005.
- [11] T. G. Kaufmann, A. Kaldor, G. F. Stuntz, M. C. Kerby, and L. L. Ansell. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. *Catal. Today*, 62(1):77–90, 2000.

- [12] P. Grange and X. Vanhaeren. Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges. *Catal. Today*, 36(4):375–391, 1997.
- [13] J. T. Miller, W. J. Reagan, J. A. Kaduk, C. L. Marshall, and A. J. Kropf. Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS₂ catalysts: The role of cobalt. *J. Catal.*, 193(1):123–131, 2000.
- [14] D. Salazar-Sotelo, R. Maya-Yescas, E. Mariaca-Domínguez, S. Rodríguez-Salomón, and M. Aguilera-López. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution. *Catal. Today*, 98(1):273–280, 2004.
- [15] M. A. B. Siddiqui, S. Ahmed, A. M. Aitani, and C. F. Dean. Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives. *Appl. Catal., A*, 303(1):116–120, 2006.
- [16] S. Hatanaka, M. Yamada, and O. Sadakane. Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 2. The difference between HDS active site and olefin hydrogenation active site. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(12):5110–5117, 1997.
- [17] A. M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, and G. Deganello. Nature of cobalt active species in hydrodesulfurization catalysts: Combined support and preparation method effects. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 271(1):238–245, 2007.
- [18] V. La Parola, B. Dragoi, A. Ungureanu, E. Dumitriu, and A. M. Venezia. New HDS catalysts based on thiol functionalized mesoporous silica supports. *Appl. Catal., A*, 386(1):43–50, 2010.
- [19] N. Dos Santos, H. Dulot, N. Marchal, and M. Vrinat. New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline. *Appl. Catal., A*, 352(1):114–123, 2009.
- [20] J. S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, C. Petit-Clair, and D. Uzio. Alumina-supported cobalt–molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: Application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins. *Appl. Catal., A*, 267(1):203–216, 2004.
- [21] D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, and F. Diehl. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. *J. Catal.*, 227(2):436–447, 2004.
- [22] R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, and C. Liu. Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Process. Technol.*, 81(3):201–209, 2003.

- [23] A. N. Startsev. Concerted mechanisms in heterogeneous catalysis by sulfides. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 152(1):1–13, 2000.
- [24] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, and H. Topsøe. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Appl. Catal., A*, 189(2):205–215, 1999.
- [25] E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, and P. Raybaud. A DFT study of the origin of the HDS/HydO selectivity on Co(Ni)MoS active phases. *J. Catal.*, 260(2):276–287, 2008.
- [26] E.S. Ellis, T.R. Halbert, and G.F. Stuntz. Naphtha desulfurization process, U. S. patent 20060151359, Julio 13, 2006.
- [27] M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, and C. Bouchy. Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts: Promotion effect on the activity and on the involvement of H₂S in the reaction. *Appl. Catal., A*, 289(1):44–50, 2005.
- [28] C. Fontaine, Y. Romero, A. Daudin, E. Devers, C. Bouchy, and S. Brunet. Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline. *Appl. Catal., A*, 388(1):188–195, 2010.
- [29] P. Grange and B. Delmon. The role of cobalt and molybdenum sulphides in hydrodesulphurisation catalysts: A review. *J. Less Common Metals*, 36(1):353–360, 1974.
- [30] Y. S. Al-Zeghayer, P. Sunderland, W. Al-Masry, F. Al-Mubaddel, A. A. Ibrahim, B. K. Bhartiya, and B. Y. Jibril. Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: Effects of Co/Mo ratio and drying condition. *Appl. Catal., A*, 282(1):163–171, 2005.
- [31] L. A. Santillan-Vallejo, J. A. Melo-Banda, A. I. Reyes de la Torre, G. Sandoval-Robles, J. M. Domínguez, A. Montesinos-Castellanos, and J. A. de los Reyes-Heredia. Supported (NiMo, CoMo)-carbide,-nitride phases: Effect of atomic ratios and phosphorus concentration on the HDS of thiophene and dibenzothiophene. *Catal. Today*, 109(1):33–41, 2005.
- [32] M. Toba, Y. Miki, Y. Kanda, T. Matsui, M. Harada, and Y. Yoshimura. Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al₂O₃ sulfide catalyst. *Catal. Today*, 104(1):64–69, 2005.

- [33] P. A. Nikulshin, A. V. Mozhaev, A. A. Pimerzin, V. V. Konovalov, and A. A. Pimerzin. CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio. *Fuel*, 100:24–33, 2012.
- [34] J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. De Los Reyes, M. A. Cortés, V. Santes, E. Gómez, and J. G. Pacheco. Effect of Mo and Co loading in HDS catalysts supported on solvo-thermally treated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides. *Catal. Today*, 133:282–291, 2008.
- [35] M. P. Ramírez, E. A. Becerra, D. J. Pérez-Martínez, and S. A. Giraldo. Influencia del soporte y de la relación Co/(Co+Mo) en la selectividad HDS/HIDO de catalizadores para HDT de nafta de FCC, En XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis. Medellin, Colombia, Septiembre de 2014.
- [36] Y. Okamoto, M. Breyse, G. M. Dhar, and C. Song. Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels. *Catal. Today*, 86(1):1–3, 2003.
- [37] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, and M. Vrinat. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catal. Today*, 86(1):5–16, 2003.
- [38] M. Daage and R. R. Chianelli. Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: The rim-edge model. *J. Catal.*, 149(2):414–427, 1994.
- [39] C. Yin and C. Liu. Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts. *Appl. Catal., A*, 273(1):177–184, 2004.
- [40] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi, and T. Kubota. Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts. *Appl. Catal., A*, 226(1):115–127, 2002.
- [41] M. S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, and S. K. Maity. Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent. *J. Catal.*, 246(1):100–108, 2007.
- [42] L. Kaluža, D. Gulková, Z. Vit, and M. Zdražil. Effect of support type on the magnitude of synergism and promotion in CoMo sulphide hydrodesulphurisation catalyst. *Appl. Catal., A*, 324:30–35, 2007.
- [43] T. Klimova, D. Solís Casados, and J. Ramírez. New selective Mo and Ni-Mo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides. *Catal. Today*, 43(1):135–146, 1998.

- [44] D. J. Pérez-Martínez, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, and A. Centeno. Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid–base balance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal., A*, 390(1):59–70, 2010.
- [45] V. La Parola, G. Deganello, and A. M. Venezia. CoMo catalysts supported on aluminosilicates: Synergy between support and sodium effects. *Appl. Catal., A*, 260(2):237–247, 2004.
- [46] A. M. Venezia, F. Raimondi, V. La Parola, and G. Deganello. Influence of sodium on the structure and HDS activity of Co–Mo catalysts supported on silica and aluminosilicate. *J. Catal.*, 194(2):393–400, 2000.
- [47] D. J. Pérez-Martínez, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, and A. Centeno. Interpretation of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 335(1):112–120, 2011.
- [48] D. J. Pérez-Martínez, E. M. Gaigneaux, and S. A. Giraldo. Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts. *Appl. Catal., A*, 421:48–57, 2012.
- [49] J. B. Miller and E. I. Ko. Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method. *Catal. Today*, 35(3):269–292, 1997.
- [50] V. La Parola, G. Deganello, S. Scirè, and A. M. Venezia. Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates. *J. Solid State Chem.*, 174(2):482–488, 2003.
- [51] A. L. Dicks, R. L. Ensell, T. R. Phillips, A. K. Szczepura, M. Thorley, A. Williams, and R. D. Wragg. A study of relationships between pore size distribution, hydrogen chemisorption, and activity of hydrodesulphurisation catalysts. *J. Catal.*, 72(2):266–273, 1981.
- [52] P. Berteau and B. Delmon. Modified aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. *Catal. Today*, 5(2):121–137, 1989.
- [53] J. Vakros, A. Lycourghiotis, G. A. Voyiatzis, A. Siokou, and C. Kordulis. CoMo/Al₂O₃SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene. *Appl. Catal., B*, 96(3):496–507, 2010.

- [54] W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, and H. Knözinger. Enhanced surface acidity in mixed alumina–silicas: A low-temperature FTIR study. *Appl. Catal., A*, 196(2):247–260, 2000.
- [55] E. J. M. Hensen, D. G. Poduval, V. Degirmenci, D. A. J. Michel Ligthart, W. Chen, F. Mauge?, M. S. Rigutto, and J. A. Rob van Veen. Acidity characterization of amorphous Silica–Alumina. *J. Phys. Chem. C*, 116(40):21416–21429, 2012.
- [56] C. Defosse, P. Canesson, P. G. Rouxhet, and B. Delmon. Surface characterization of silica-aluminas by photoelectron spectroscopy. *J. Catal.*, 51(2):269–277, 1978.
- [57] S. Rajagopal, J. A. Marzari, and R. Miranda. Silica-alumina-supported Mo oxide catalysts: Genesis and demise of brønsted-lewis acidity. *J. Catal.*, 151(1):192–203, 1995.
- [58] K. Kouachi, G. Lafaye, S. Pronier, L. Bennini, and S. Menad. Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the Biginelli reaction. Effect of Mo loading. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 395:210–216, 2014.
- [59] H. Knözinger and Ph. Ratnasamy. Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 17(1):31–70, 1978.
- [60] S. Rajagopal, H. J. Marini, J. A. Marzari, and R. Miranda. Silica-alumina-supported acidic molybdenum catalysts-TPR and XRD characterization. *J. Catal.*, 147(2):417–428, 1994.
- [61] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Matralis, G. A. Voyiatzis, and Ch. Koridulis. Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques. *J. Colloid Interface Sci.*, 274(1):159–166, 2004.
- [62] L. Qu, W. Zhang, P. J. Kooyman, and R. Prins. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. *J. Catal.*, 215(1):7–13, 2003.
- [63] M. C. Abello, M. F. Gomez, and O. Ferretti. Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane: Effect of Mo loading. *Appl. Catal., A*, 207(1):421–431, 2001.

- [64] P. Arnoldy, M. C. Franken, B. Scheffer, and J. A. Moulijn. Temperature-programmed reduction of CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.*, 96(2):381–395, 1985.
- [65] W. J. Wang and Y. W. Chen. Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts. *Appl. Catal.*, 77(2):223–233, 1991.
- [66] J. Vakros, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis. Cobalt oxide supported γ -alumina catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration. *Langmuir*, 18(2):417–422, 2002.
- [67] E. Furimsky and F. E. Massoth. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catal. Today*, 52(4):381–495, 1999.
- [68] M. Ternan, E. Furimsky, and B. I. Parsons. Coke formation on hydrodesulphurization catalysts. *Fuel Process. Technol.*, 2(1):45–55, 1979.
- [69] K. P. de Jong, D. Reinalda, and C. A. Emeis. Coke deposition in trickle-bed reactors during heavy oil processing - Catalytic and physical effects. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88:155–166, 1994.
- [70] J. A. Rob Van Veen, E. Gerkema, A. M. van der Kraan, P. A. J. M. Hendriks, and H. Beens. A ⁵⁷CO Mössbauer emission spectrometric study of some supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. *J. Catal.*, 133(1):112–123, 1992.
- [71] O. Ochoa, R. Galiasso, and P. Andreu. Study of some variables involved in the preparation of impregnated catalysts for the hydrotreatment of heavy oils. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3:493–506, 1979.
- [72] N. Giordano, J. C. J. Bart, A. Vaghi, A. Castellan, and G. Martinotti. Structure and catalytic activity of MoO₃·Al₂O₃ systems: I. Solid-state properties of oxidized catalysts. *J. Catal.*, 36(1):81–92, 1975.
- [73] J. Leyrer, B. Vielhaber, M. I. Zaki, S. Zhuang, J. Weitkamp, and H. Knözinger. Structure and surface properties of supported oxides. *Mater. Chem. Phys.*, 13(3):301–314, 1985.
- [74] F. E. Massoth. Characterization of molybdena catalysts. *Advances in Catalysis*, 27:265–310, 1979.

- [75] G. Mestl and T. K. K. Srinivasan. Raman spectroscopy of monolayer-type catalysts: Supported molybdenum oxides. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 40(4):451–570, 1998.
- [76] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Matralis, Ch. Kordulis, and A. Lycourghiotis. On the relationship between the preparation method and the physico-chemical and catalytic properties of the CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *J. Colloid Interface Sci.*, 261(1):146–153, 2003.
- [77] K. Inamura and R. Prins. The role of Co in unsupported Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene. *J. Catal.*, 147(2):515–524, 1994.
- [78] M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, and Y. Yoshimura. Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst. *Appl. Catal., B*, 70(1):542–547, 2007.
- [79] G. Muralidhar, F. E. Massoth, and J. Shabtai. Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst. *J. Catal.*, 85(1):44–52, 1984.
- [80] A. Corma. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.*, 95(3):559–614, 1995.
- [81] M. P. Ramírez. Influencia del soporte y la relación Co/(Co+Mo) en la selectividad de catalizadores para hidrotratamiento de nafta de FCC. Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2014.

Bibliografía

A. Corma, Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions, *Chem. Rev.* 95 (1995) 559-614.

A.L. Dicks, R.L. Ensell, T.R. Phillips, A.K. Szczepura, M. Thorley, A. Williams, R.D. Wragg, A Study of Relationships between Pore Size Distribution Hydrogen chemisorption, and activity of hydrodesulphurization catalysts, *J. Catal.* 72 (1981) 266-273.

A.M. Venezia, F. Raimondi, V. La Parola, G. Deganello, Influence of Sodium on the Structure and HDS Activity of Co-Mo Catalysts Supported on Silica and Aluminosilicate, *J. Catal.* 194 (2000) 393-400.

A.M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, G. Daganello, Nature of cobalt active species in hydrodesulfurization catalysts: Combined support and preparation method effects, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 271 (2007) 238-245.

A.N. Startsev, Concerted mechanisms in heterogeneous catalysis by sulfides, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 152 (2000) 1-13.

C. Defossé, P. Canesson, P.G. Rouxhet, B. Delmon, Surface characterization of silica-aluminas by photoelectron spectroscopy, *J. Catal.* 51 (1978) 269-277.

C. Fontaine, Y. Romero, A. Daudin, E. Devers, C. Bouchy, S. Brunet, Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline, *Appl. Catal. A.* 388 (2010) 188-195.

C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today* 86 (2003) 211-263.

C. Yin, C. Liu, Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite-supported Ni-Mo-S catalysts, *Appl. Catal. A.* 273 (2004) 177-184.

Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, Ch Kordulis, A. Lycourghiotis, On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts, *J. Colloid Interface Sci.* 261 (2003) 146-153.

Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, Ch. Kordulis, Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques, *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 159-166.

D. J. Pérez-Martínez, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, A. Centeno, Interpretation of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties, *J. of Molec. Catal. A: Chemical* 335 (2011) 112-120.

D.J. Pérez-Martínez, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts, *Appl. Catal. A.* 421 (2012) 48-57.

D.J. Pérez-Martínez, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno, Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid-base balance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A.* 390 (2010) 59-70.

D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, J, HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium, *J.Catal.* 227 (2004) 436-447.

D. Salazar, R. Maya, E. Mariaca, S. Rodriguez, M. Aguilera, Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution, *Catal Today* 98 (2004) 273-280.

E. Furimsky and FE. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Cat. Today* 52 (1999) 381-495.

E.J.M. Hensen, D.G. Poduval, V. Degirmenci, D.A J. Michel Ligthart, W. Chen, F. Mauge, M. S. Rigutto, and J.A. Rob van Veen, Acidity Characterization of Amorphous Silica-Alumina, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 21416-21429.

E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud, A DFT study of the origin of the HDS/HYDO selectivity on Co(Ni)MoS active phases, *J. Catal.* 260 (2008) 276-287.

E.S. Ellis, T.R. Halbert, G.F. Stuntz, Naphtha desulfurization process, US patent 20060151359. 2006 Jul 13.

European Union Parliament and council: Directive 2003/17/EC of the European Parliament and Council of the 3 March 2003 concerning the quality of petrol and diesel fuel, *off. J. Eur. Commun.* L76 (2003) 10.

F. E. Massoth, Characterization of Molybdena Catalysts, *Adv. Catal.* 27 (1978) 265-310.

F. Miccio and F.M. Okasha, Fluidized bed combustion and desulfurization of a heavy liquid fuel, *Chem. Eng. J.* 105 (2005) 89-91.

G. Mestl and T. K. K. Srinivasan, Raman Spectroscopy of Monolayer-Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 40 (4) (1998) 451-570.

G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, Catalytic functionalities of support sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst, *J. Catal.* 85 (1984) 44-52.

H. Knözinger and P. Ratnasamy, Catalytic Aluminas Surface Models and Characterization of Surface Sites, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17(1) (1978) 31-70.

H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Catalysis-Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.

<http://www.env.go.jp/en/headline/headline.php?serial=226>; consultado Abril 2013.

I. V. Babich; J. A. Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review; *Fuel* 82 (2003) 607-631.

J. A. Rob Van Veen, E. Gerkema, A. Van Der Kraan, P. A. J. M. Hendriks, and H. Beens, A ^{57}Co Mössbauer Emission Spectrometric Study of Some Supported CoMo Hydrodesulfurization Catalysts, *J. Catal.* 133 (1992) 112-123.

J. B. Miller, E. I. Ko, Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method, *Catal. Today* 35 (1997) 269-292.

J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. De Los Reyes, M.A. Cortés, V. Santes, E. Goómez, J.G. Pacheco, Effect of Mo and Co loading in HDS catalysts supported on solvothermally treated ZrO₂-TiO₂ mixed oxides, *Catal. Today* 133 (2008) 282-291.

J. Leyrer, B. Vielhaber, M. I. Zaki, S. Zhuang, J. Weitkamp, and H. Knozinger, Structure and surface properties of supported oxides, *Mat. Chem. Phys.*, 13 (1985) 301-314.

J. S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio, Alumina-supported cobalt-molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins, *Appl. Catal. A: Gen.* 267 (2004) 203-216.

J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, J. Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS₂ Catalysts: The Role of Cobalt, *J. Catal.* 193 (2000) 123-131.

J. Vakros, A. Lycourghiotis, G.A. Voyiatzis, A. Siokoub, C. Kordulis, CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene, *App. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 496-507.

J. Vakros, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, Cobalt Oxide Supported γ -Alumina Catalyst with Very High Active Surface Area Prepared by Equilibrium Deposition Filtration, *Langmuir* 18 (2002) 417-422.

K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, Catalyst and Process Technologies for Ultra Low Sulfur Diesel, *Appl. Catal. A: Gen* 189 (1999) 205-215.

K. Inamura and R. Prins, The role of Co in unsupported Co-Mo sulfides in the hydrodesulfurization of thiophene, *J. Catal.* 147 (1994) 515.

K. Kouachi, G. Lafaye, S. Pronier, L. Bennini, S. Menad, Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the Biginelli reaction. Effect of Mo loading, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 395 (2014) 210-216.

K.P. de Jong, D. Reinalda and C.A. Emeis, Coke deposition in trickle-bed reactors during heavy oil processing - Catalytic and physical effects, in: B. Delmon and G.F. Froment (Eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 88 (1994) 155-166.

L. Kaluza, D. Gulková, Z. Vít, M. Zdrzil, Effect of support type on the magnitude of synergism and promotion in CoMo sulphide hydrodesulphurisation catalyst, *Appl. Catal. A.* 324 (2007) 30-35.

L. Qu, W. Zhang, P.J. Kooyman and R. Prins, MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports, *J. Catal.* 215 (2003) 7-13.

L.A. Santillán-Vallejo, J.A. Melo-Banda, A.I. Reyes de la Torre, G. Sandoval-Robles, J.M. Domínguez, A. Montesinos-Castellanos, J.A. de los Reyes-Heredia, Supported (NiMo,CoMo)-carbide, -nitride phases: Effect of atomic ratios and phosphorus concentration on the HDS of thiophene and dibenzothiophene, *Catal. Today* 109 (2005) 33-41.

M. A. B. Siddiqui, S. Ahmed, A. M. Aitani, C. F. Dean, Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives, *App. Catal. A: Gen.* 303 (2006) 116-120.

M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts Promotion effect on the activity and on the involvement of H₂S in the reaction, *Appl. Catal. A.* 289 (2005) 44-50.

M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Overview of support effects in hydrotreating catalysts, *Catal. Today.* 86 (2003) 5-16.

M.C. Abello, M.F. Gomez, O. Ferretti, Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. Effect of Mo loading, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 421-431.

M. Daage, R.R. Chianelli, Structure-Function relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The Rim-Edge-Model, *J. Catal.* 149 (1994) 414-427.

Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia. Resolución 1180. 21 de Junio de 2006.

M. P. Ramírez, E. A. Becerra, D. J. Pérez-Martínez, S. A. Giraldo, Influencia del soporte y la relación Co/(Co+Mo) en la selectividad HDS/HIDO de catalizadores para HDT de nafta de FCC, En XXIV Congreso Iberoamericano de Catálisis, Medellín, Colombia, Septiembre de 2014.

M. P. Ramírez, Influencia del soporte y la relación Co/(Co+Mo) en la selectividad de catalizadores para hidrotreatmento de nafta de FCC, Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2014)

M.S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, S.K. Maity, Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent, *J. Catal.* 246 (2007) 100-108.

M. Ternan, E. Furimsky and B.I. Parsons, Coke formation on hydrodesulfurization catalysts, *Fuel Process. Technol.*, 2 (1979) 45-55.

M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst, *Appl. Catal. B: Env.* 70 (2007) 542-547.

M. Toba, Y. Miki, Y. Kanda T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al₂O₃ sulfide catalyst, *Catal. Today* 104 (2005) 64-69.

N. Dos Santos, H. Dulot, N. Marchal, M. Vrinat New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasolina, *Appl. Catal. A.* 352 (2009) 114-123.

N. Giordano, J.C.J. Bart, A. Vaghi, A. Castellan, G. Martinotti, Structure and catalytic activity of MoO₃·Al₃O₃ systems: I. Solid-state properties of oxidized catalysts, *J. Catal.* 36 (1975) 81-92.

O. Ochoa, R. Galiasso, P. Andreu, Study of Some Variables Involved in the Preparation of Impregnated Catalysts for the Hydrotreatment of Heavy Oils, Preparation of Catalysts II, Studies Surface Sci. and Catal. 3 (1979) 493-506.

P.A. Nikulshin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, V.V. Konovalov, A.A. Pimerzin, CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio, Fuel 100 (2012) 24-33.

P. Arnoldy, M.C. Franken, B. Scheffer and J. A. Moulijn, Temperature-Programmed Reduction of CoO-MoO₃/Al₂O₃ Catalysts, J. Catal. 96 (1985) 381-395.

P. Berteau, B. Delmon, Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD, Catal. Today 5 (1989) 121-137.

P. Grange, B. Delmon, The role of cobalt and molybdenum sulphides in hydrodesulphurisation catalysts: A review, J. Metals, 36 (1974) 353-360.

P. Grange, X. Vanhaeren, Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges, Catal. Today. 36 (1997) 375-391.

R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu, Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. Fuel Process. Technol. 81 (2003) 201-209.

S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review, Appl. Catal. A. 278 (2005) 143-172.

S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5110-5117.

S. Rajagopal, H.J. Marini, J.A. Marzari, R. Miranda, Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts - TPR and XRD Characterization, J. Catal. 147 (1994) 417-428.

- S. Rajagopal, J. A. Marzari, and R. Miranda, Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Bronsted-Lewis Acidity, *J. Catal.* 151 (1995) 192-203.
- T.C. Ho, B.S. White, Exact solution of catalyst inhibitions problems: Application to hydrodesulfurization for clean fuel production, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1060-1068.
- T.G. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels, *Catal. Today.* 62 (2000) 77-90.
- T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 - $\text{MgO}_{(x)}$ mixed oxides, *Catal. Today.* 43 (1998) 135-146.
- V. La Parola, B. Dragoi, A. Ungureanu, E. Dumitriu, A. M. Venezia, New HDS catalysts based on thiol functionalized mesoporous silica supports, *App. Catal. A: Gen.* 386 (2010) 43-50.
- V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia, CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects, *Appl. Catal. A.* 260 (2004) 237-247.
- V. La Parola, G. Deganello, S. Sciré, A. M. Venezia, Effect of the Al/Si atomic ratio on Surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates, *J. Solid State Chem.* 174 (2003) 482-488.
- W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas: a low-temperature FTIR study, *Appl. Catal. A: Gen.* 196 (2009) 247-260.
- W. J. Wang and Y. W. Chen, Influence of metal loading on the reducibility and hydrogenation activity of cobalt/alumina catalysts, *Appl. Catal.*, 77 (1991) 223-233.
- X. Ma, L. Sun, C. Song, A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, *Catal. Today*, 77 (2002) 107-116.

Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi, T. Kubota, Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts, *Appl. Catal. A*. 226 (2002) 115-127.

Y. Okamoto, M. Breysse, G. M. Dhar, C. Song, Effect of support in hydrotreating catalysis for ultra clean fuels, *Catal. Today*. 86 (2003) 1-3.

Y.S. Al-Zeghayer, P. Sunderland, W. Al-Masry, F. Al-Mubaddel, A.A. Ibrahim, B.K. Bhartiya, B.Y. Jibril, Activity of CoMo/g-Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition, *App. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 163-171.

Apéndices

Apéndice A

COMPOSICIÓN DE LOS PRODUCTOS MÁS RELEVANTES DEL HDT DE NAFTA DE FCC

Tabla A.1: Resultados de hidrotratamiento: Azufre, Aromáticos, Naftenos, n-Parafinas e Iso-parafinas.

Catalizador	Azufre	Aromáticos	Naftenos	n-Parafinas	Iso-Parafinas
Alimento <i>A</i>	822	40,6	13,4	4,2	18,8
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	320	39,9	14,6	5,1	19,7
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	491	39,5	15,1	5,8	20,7
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	575	39,6	15,3	5,8	20,8
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	503	39,6	15,3	5,7	20,8
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	307	40,0	15,4	5,4	20,6
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	212	39,6	14,7	5,3	19,9
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	278	39,3	15,2	5,7	20,3
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	355	39,5	14,6	5,3	19,9
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	465	39,4	14,7	5,4	20,1
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	303	39,7	14,9	5,4	20,3
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	346	39,3	15,2	5,8	20,7
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	465	39,5	14,9	5,4	20,1
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	256	39,5	14,7	5,8	20,6
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	235	39,7	14,6	5,7	20,5
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	268	39,8	14,4	5,5	20,2
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	236	39,9	14,6	5,8	20,6
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	372	39,4	14,3	5,7	20,3
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	512	39,5	14,1	5,5	19,8

Todos los valores son dados en % peso

Tabla A.2: Resultados de hidrotratamiento: Olefinas totales y tipos de olefinas para todos los catalizadores.

Catalizador	Olefinas	n-Olefinas	Iso-Olefinas	Nafteno-Olefinas	Di-Olefinas
Alimento A	21,1	4,3	10,4	5,1	1,3
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	18,9	3,7	9,0	4,9	1,3
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	17,2	3,2	8,2	4,5	1,2
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	16,8	3,1	8,0	4,5	1,2
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	16,9	3,1	8,0	4,4	1,2
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	16,9	3,1	8,0	4,5	1,2
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	18,7	3,6	8,9	4,8	1,3
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	17,4	3,2	8,3	4,5	1,3
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	18,8	3,6	9,0	4,8	1,3
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	18,5	3,6	8,9	4,8	1,2
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	17,9	3,4	8,5	4,7	1,3
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	17,2	3,2	8,2	4,5	1,3
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	18,2	3,7	8,6	4,7	1,1
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	17,5	3,2	8,7	4,4	1,1
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	17,4	3,3	8,7	4,3	1,1
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	18,0	3,4	8,8	4,4	1,2
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	17,4	3,2	8,7	4,3	1,2
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	18,3	3,5	9,1	4,5	1,2
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	19,1	3,7	9,5	4,6	1,2

Todos los valores son dados en % peso

Tabla A.3: Resultados del hidrotratamiento de olefinas según su clasificación por la posición del doble enlace y tipo de cadena para todos los catalizadores.

Catalizador	n-Olefinas internas	n-Olefinas externas	Iso-Olefinas internas	Iso-Olefinas externas
Alimento A	3,85	0,45	9,34	1,22
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	2,65	0,40	6,99	1,03
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	3,17	0,45	7,92	1,07
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	3,16	0,45	8,06	1,07
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	3,20	0,46	8,03	1,07
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	2,83	0,41	7,30	1,01
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	2,68	0,44	7,07	1,00
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	2,70	0,40	7,14	1,01
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	2,83	0,41	7,26	1,13
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	3,16	0,44	7,80	1,17
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	2,96	0,43	7,42	1,15
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	2,80	0,41	7,17	1,13
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	3,27	0,44	7,56	1,17
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	2,84	0,41	7,62	1,10
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	2,87	0,41	7,63	1,09
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	2,99	0,42	7,74	1,12
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	2,78	0,41	7,57	1,11
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	3,09	0,43	7,93	1,15
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	3,26	0,45	8,31	1,17

Todos los valores son dados en % peso

Tabla A.4: Resultados de hidrotratamiento: RON, MON, IAD, olefinas totales internas y externas para todos los catalizadores.

Catalizador	Olefinas internas	Olefinas externas	RON	MON	IAD
Alimento A	13,2	1,7	89,1	79,1	84,1
Mo(10)Co(0,3)/ASA15Na	9,6	1,4	82,7	78,2	80,5
Mo(10)Co(0,4)/ASA15Na	11,1	1,5	81,5	77,2	79,4
Mo(10)Co(0,5)/ASA15Na	11,2	1,5	81,2	77,1	79,1
Mo(15)Co(0,3)/ASA15Na	11,2	1,5	81,3	77,1	79,2
Mo(15)Co(0,4)/ASA15Na	10,1	1,4	81,5	77,4	79,5
Mo(15)Co(0,5)/ASA15Na	9,8	1,4	82,5	78,0	80,2
Mo(20)Co(0,3)/ASA15Na	9,8	1,4	81,6	77,2	79,4
Mo(20)Co(0,4)/ASA15Na	10,1	1,5	82,6	78,0	80,3
Mo(20)Co(0,5)/ASA15Na	10,8	1,6	82,2	77,8	80,0
Mo(10)Co(0,3)/ASA25Na	10,4	1,6	82,0	77,6	79,8
Mo(10)Co(0,4)/ASA25Na	10,0	1,5	81,5	77,8	79,3
Mo(10)Co(0,5)/ASA25Na	10,8	1,6	82,1	77,8	80,0
Mo(15)Co(0,3)/ASA25Na	10,5	1,5	81,6	77,2	79,4
Mo(15)Co(0,4)/ASA25Na	10,5	1,5	81,5	77,2	79,4
Mo(15)Co(0,5)/ASA25Na	10,7	1,5	81,8	77,5	79,7
Mo(20)Co(0,3)/ASA25Na	10,4	1,5	81,5	77,2	79,3
Mo(20)Co(0,4)/ASA25Na	11,0	1,6	81,9	77,4	79,6
Mo(20)Co(0,5)/ASA25Na	11,6	1,6	82,5	77,8	19,8

Todos los valores son dados en % peso

Apéndice B

CLASIFICACIÓN DE OLEFINAS SEGÚN LA POSICIÓN DEL DOBLE ENLACE

Tabla B.1: Clasificación de n-Olefinas en la nafta de FCC según la posición del doble enlace.

Nombre de olefina	Tipo de cadena	Posición del doble enlace	Nombre de olefina	Tipo de cadena	Posición del doble enlace
Butene-1	Lineal	Externo	c-Octene-2	Lineal	Interno
t-Butene-2	Lineal	Externo	c-Nonene-2	Lineal	Interno
c-Butene-2	Lineal	Interno	C9 - Olefin - 1	Lineal	Externo
Pentene-1	Lineal	Externo	Nonene-1	Lineal	Externo
t-Pentene-2	Lineal	Interno	C10-MonoNaph-1	Lineal	Externo
c-Pentene-2	Lineal	Interno	trans-4-Nonene	Lineal	Interno
Hexene-1	Lineal	Externo	t-Nonene-2	Lineal	Interno
t-Hexene-3	Lineal	Interno	4-Decene	Lineal	Interno
c-Hexene-3	Lineal	Interno	2-Decene, (Z)	Lineal	Interno
t-Hexene-2	Lineal	Externo	----	----	----
c-Hexene-2	Lineal	Interno	----	----	----
t-Heptene-3	Lineal	Interno	----	----	----
c-Heptene-3	Lineal	Interno	----	----	----
t-Heptene-2	Lineal	Interno	----	----	----
c-Heptene-2	Lineal	Interno	----	----	----
Octene-1	Lineal	Externo	----	----	----
t-4-Octene	Lineal	Interno	----	----	----
t-Octene-3	Lineal	Interno	----	----	----
t-Octene-2	Lineal	Interno	----	----	----

Tabla B.2: Clasificación de Iso-Olefinas en la nafta de FCC según la posición del doble enlace.

Nombre de olefina	Tipo de cadena	Posición del doble enlace	Nombre de olefina	Tipo de cadena	Posición del doble enlace
3-Methylbutene-1	Ramificada	Externa	2-Pentene, 3-ethyl-2-methyl-	Ramificada	Interna
2-Methylbutene-1	Ramificada	Externa	4-Methyl-2-heptene	Ramificada	Interna
3,3-Dimethylbutene-1	Ramificada	Externa	2-Ethylhexene-1	Ramificada	Externa
2-Methylbutene-2	Ramificada	Interna	3-Heptene, 3-methyl-	Ramificada	Interna
4-Methylpentene-1	Ramificada	Externa	5-Methyl-3-heptene	Ramificada	Interna
3-Methylpentene-1	Ramificada	Externa	2,6-Dimethylheptene-1	Ramificada	Externa
4-Methyl-t-pentene-2	Ramificada	Interna	2-Hexene, 3,5-dimethyl-	Ramificada	Interna
4-Methyl-c-pentene-2	Ramificada	Interna	C8 - Iso-Olefin - 4	Ramificada	Interna
2-Methylpentene-1	Ramificada	Externa	3,5-Dimethyl-3-heptene	Ramificada	Interna
2-Ethylbutene-1	Ramificada	Externa	2,2-Dimethyl-3-heptene trans	Ramificada	Interna
2-Methylpentene-2	Ramificada	Interna	3-Heptene, 4-ethyl-	Ramificada	Interna
3-Methyl-c-pentene-2	Ramificada	Interna	3-Heptene, 2,6-dimethyl-	Ramificada	Interna
3-methyl-c-pentene-2	Ramificada	Interna	2-Methyloctene-1	Ramificada	Externa
2,3,3-Trimethylbutene-1	Ramificada	Externa	C9 - IsoOlefin - 1	Ramificada	Externa

3,4-Dimethylpentene-1	Ramificada	Externa	C9 - IsoOlefin - 2	Ramificada	Interna
2,4-Dimethylpentene-1	Ramificada	Externa	2,3-Dimethyl-3-heptene, (Z)-	Ramificada	Interna
3-Ethylpentene-1	Ramificada	Externa	C9 - IsoOlefin - 3	Ramificada	Interna
3-Methylhexene-1	Ramificada	Externa	2,4-Dimethylheptene-1	Ramificada	Externa
2-Methyl-c-hexene-3	Ramificada	Interna	2-Methyloctene-2	Ramificada	Interna
5-Methylhexene-1	Ramificada	Externa	t-7-Methyloctene-3	Ramificada	Interna
1-Pentene, 2,3-dimethyl-	Ramificada	Externa	2,3-Dimethylheptene-2	Ramificada	Interna
2-Methyl-t-hexene-3	Ramificada	Interna	t-2-Methyloctene-3	Ramificada	Interna
2-Ethyl-3-methylbutene-1	Ramificada	Externa	C10 - IsoOlefin - 1	Ramificada	Externa
4-Methylhexene-1	Ramificada	Externa	C10 - IsoOlefin - 2	Ramificada	Interna
4-Methyl-t/c-hexene-2	Ramificada	Interna	C10 - IsoOlefin - 3	Ramificada	Interna
5-Methyl-t-hexene-2	Ramificada	Interna	t-2,2,5,5-Tetramethylhexene-3	Ramificada	Interna
4,4-Dimethyl-c-pentene-2	Ramificada	Interna	3-ethyl-2,5-dimethyl-3-hexene	Ramificada	Interna
3,4-Dimethyl-c-pentene-2	Ramificada	Interna	3-ethyl-2-methyl-2-heptene	Ramificada	Interna
3-Methyl-c-hexene-3	Ramificada	Interna	C10-iso-olefin-5	Ramificada	Interna
3-Methyl-c-hexene-2	Ramificada	Interna	2,3-Dimethyl-2-octene	Ramificada	Interna

2-Methyl-2-hexene	Ramificada	Interna	C10 - Iso-olefin - 6	Ramificada	Interna
3-Methyl-t-hexene-3	Ramificada	Interna	C10 - Iso-olefin - 7	Ramificada	Interna
3-Ethylpentene-2	Ramificada	Interna	C10-iso-olefin-9	Ramificada	Externa
3-Methyl-t-hexene-2	Ramificada	Interna	3-Nonene, 3-methyl-, (E)-	Ramificada	Interna
2,3-dimethyl-2-pentene	Ramificada	Interna	C10 -iso-olefin-10	Ramificada	Interna
C7 - Iso-Olefin - 1	Ramificada	Externa	C10-iso-Olefin-11	Ramificada	Interna
Hexane, 2-methyl-4-methylene-	Ramificada	Externa	C11 - IsoOlefin - 5	Ramificada	Interna
3-Hexene, 2,3-dimethyl-	Ramificada	Interna	C11 - IsoOlefin - 1	Ramificada	Externa
2-Hexene, 2,4-dimethyl-	Ramificada	Interna	C11 - IsoOlefin - 2	Ramificada	Interna
2,3-Dimethyl-1-hexene	Ramificada	Interna	C11 - IsoOlefin - 3	Ramificada	Interna
C8 - Iso-Olefin - 1	Ramificada	Externa	C11 - IsoOlefin - 4	Ramificada	Interna
