

**CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
MODIFICADA CON B Y METALES ALCALINOS UTILIZANDO EL MÉTODO DE
DISTRIBUCIÓN DE AFINIDAD PROTÓNICA (PADs)**

GUILLERMO ANDRES ACEVEDO QUIROGA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
MODIFICADA CON B Y METALES ALCALINOS UTILIZANDO EL MÉTODO DE
DISTRIBUCIÓN DE AFINIDAD PROTÓNICA (PADs)**

GUILLERMO ANDRES ACEVEDO QUIROGA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Químico**

Director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

Co-director

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

*A Dios por haberme dado salud y fortaleza
para lograr este objetivo.*

*A mis padres, los seres que más quiero, quienes con tanto
esfuerzo me brindaron la oportunidad de estudiar, y
formarme como profesional.*

*A Neisy Marcela porque siempre estuvo a mi lado en esta
etapa importante de mi vida brindándome su apoyo en
los momentos difíciles.*

*A mis hermanos Tatiana y Mateo por su comprensión,
cariño, apoyo y por motivarme cada día a ser mejor
persona.*

*A los profesores Aristóbulo Centeno y Sonia Giraldo, por
creer siempre en mí y hacer esto posible.*

Y a todas aquellas personas que nunca creyeron en mí.

Guillermo A

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de COLCIENCIAS, en el marco del proyecto 112-06-17636.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química, por la oportunidad de formarme como profesional.

Al profesor Aristóbulo Centeno, quién además de ser mi director de tesis, me ha dado la oportunidad de crecer como persona y académicamente transmitiéndome su pasión por la investigación.

A la profesora Sonia Giraldo, quien como codirectora de la tesis aportó un granito de arena en la construcción de este trabajo.

A todos los miembros del CICAT, por su oportuna colaboración, especialmente al Ingeniero David Pérez por su orientación y permanente asesoramiento en el desarrollo de este proyecto, al Ingeniero Víctor Gabriel Baldovino por sus valiosos aportes a este trabajo y al ingeniero Camilo Castro por su orientación y asesorías.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	5
1.1. DETERMINACIÓN DE LOS PADs	6
1.1.1. TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA	6
1.1.2. TRATAMIENTO MATEMÁTICO	6
1.1.3. CUANTIFICACIÓN	7
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	9
2.1. DETERMINACIÓN DE LOS PADs	9
2.1.1. PADs DE LA ALÚMINA SIN MODIFICAR	9
2.1.2. INCORPORACIÓN DE Co Y Mo EN ALÚMINA Y SU EFECTO EN LOS PADs	10
2.1.3. MODIFICACIÓN DEL SOPORTE CON B Y SU EFECTO EN LOS PADs	11
2.1.4. PADs DE Mo Y CoMo SOPORTADOS EN ALÚMINAS MODIFICADAS CON B	14
2.1.5. MODIFICACIÓN DE LA ALÚMINA CON METALES ALCALINOS (Na Y K) Y SU EFECTO EN LOS PADs	17
2.1.6. INCORPORACIÓN DE LOS METALES ACTIVOS Co Y Mo SOBRE γ -Al ₂ O ₃ MODIFICADA CON METALES ALCALINOS (Na Y K)	19
CONCLUSIONES	24
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelos superficiales y configuración de sitios para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1
Figura 2. Distribución de afinidad protónica en función del pH para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y descomposición de picos.	9
Figura 3. Distribución de afinidad de protones en función del pH para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	10
Figura 4 Distribución de afinidad de protones en función del pH para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (y).	12
Figura 5. Distribución de afinidad de protones en función del pH para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (y).	15
Figura 6. Cuantificación de sitios OH en función del contenido de B_2O_3 para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	15
Figura 7. Distribución de afinidad de protones en función del pH para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (x).	17
Figura 8. Distribución de afinidad de protones en función del pH para: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (x).	17
Figura 9. Distribución de afinidad de protones en función del pH para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (x).	20
Figura 10. Distribución de afinidad de protones en función del pH para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (x).	21
Figura 11. Cuantificación de sitios OH en función del contenido de K para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	21
Figura 12. Cuantificación de sitios OH en función del contenido de Na para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	22

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Identificación de catalizadores preparados.	5
Tabla 2. Rango de pH para sitios OH presente en la superficie de la γ -Al ₂ O ₃ .	8
Tabla 3. Cuantificación de sitios OH para γ -Al ₂ O ₃ y para la incorporación de los metales activos.	10
Tabla 4. Cuantificación de sitios OH para γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (y).	13
Tabla 5. Cuantificación de sitios OH para Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (y)	14
Tabla 6. Cuantificación de sitios OH para γ -Al ₂ O ₃ -Na(x) y γ -Al ₂ O ₃ -K(x)	18
Tabla 7. Cuantificación de sitios OH para Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(x) y Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(x)	19

RESUMEN

TITULO: Caracterización de la superficie de catalizadores Co-Mo/ γ -Al₂O₃ modificada con B y metales alcalinos utilizando el método de distribución de afinidad protónica (PADs) *

AUTOR: GUILLERMO ANDRES ACEVEDO QUIROGA**

PALABRAS CLAVES: PADs, sitios OH, HDT, alúmina.

Se evaluó las propiedades superficiales de catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃ modificada con B, Na y K en diferentes cantidades, utilizando el método de distribución de afinidad de protones (PADs). Este método utiliza isotermas de adsorción las cuales se pueden obtener por titulación potenciométrica en un rango determinado de pH para los catalizadores aquí estudiados. Las isotermas de adsorción son obtenidas por aplicación de estadística a los datos obtenidos en la titulación potenciométrica, lo cual permite obtener una función que representa la isoterma de absorción del sistema facilitando los cálculos de distribución de afinidad protónica; así mismo las PADs obtenidas son sometidas a un tratamiento analítico utilizando un software para hacer la deconvolución de los picos presentes en estos PADs identificando los grupos OH característicos y permitiendo su cuantificación.

Los resultados obtenidos evidencian el cambio en la estructura superficial de la γ -Al₂O₃ al ser modificada con B, Na y K, permitiendo relacionar la selectividad de los agentes modificantes a depositarse sobre ciertos sitios OH de esta con las propiedades ácido-base adquiridas con cada modificación. De igual manera permitió relacionar la composición superficial de estos obtenida en los PADs con la actividad y selectividad de los catalizadores CoMo soportados en estas alúminas modificadas con el comportamiento de estos tanto en reacciones de descomposición de 2-propanol como en reacciones de HDT de nafta sintética.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Prof. Aristóbulo Centeno. Prof. Sonia A. Giraldo.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION OF THE SURFACE OF CoMo/ γ -Al₂O₃ CATALYST MODIFIED WITH BORON AND ALKALI METALS USING PROTON AFFINITY DISTRIBUTIONS METHOD *.

AUTHORS: GUILLERMO ANDRES ACEVEDO QUIROGA**

KEYWORDS: PADs, OH groups, HDT, Alumina.

The CoMo catalysts supported on different amount of B, Na y K modified γ - aluminas are prepared and evaluated the surface properties. Its surface properties were determined using the proton affinity distributions (PADs) method. This method uses potentiometric titrations in a determined pH range to estimate adsorption isotherms. Adsorption isotherms are obtained by application of statistical data obtained in the potentiometric titration, which provides a function that represents the adsorption isotherm of the system to facilitate the calculations of proton affinity distribution; also, the PADs are subjected to an analytical treatment using software for the deconvolution of the peaks in these PADs identifying characteristic OH groups and allowing its quantification.

The results obtained show changes in the surface structure of the B, Na and K γ - aluminas modified compared with pure γ - alumina. The acid-base properties are related with the OH groups occupied by the B, Na and K during its adsorption in the γ - alumina surface. In the same way, the concentration of the different surface OH groups is related with the catalytic behavior of the CoMo catalysts supported on the modified γ - aluminas in the 2-propanol decomposition and the naphtha HDT reactions.

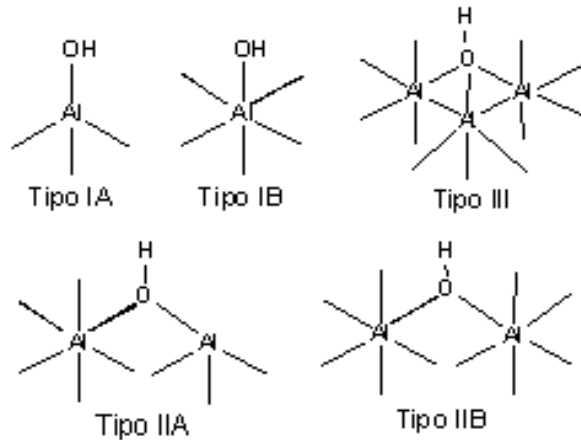
* Final studies work report.

** Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School.
Prof. Aristóbulo Centeno. Prof. Sonia A. Giraldo.

INTRODUCCION

El estudio de las propiedades superficiales de los sólidos utilizados como soporte de catalizadores es de gran importancia, ya que éstas propiedades influyen en la selectividad y la actividad de los catalizadores [1]. En el caso de las reacciones de HDT para la producción de combustibles limpios, las características de la superficie del soporte pueden afectar la dispersión de los metales que componen la fase activa, bien sea en su forma óxido o en su forma sulfurada [1, 2]. Por lo tanto, es importante conocer la forma cómo interactúa el soporte con los precursores de los metales que componen la fase activa con el fin de diseñar catalizadores más activos y selectivos para una reacción en particular. Dependiendo del soporte utilizado, los metales de la fase activa se adsorberán selectivamente sobre un determinado tipo de sitios de su superficie y de esto dependerá en gran parte la dispersión y la formación de nuevas especies activas. También, los grupos de superficie están relacionados con las propiedades ácido-base del catalizador; las cuales influyen directamente sobre su selectividad [3-5].

Figura 1. Modelos superficiales y configuración de sitios para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Fuente: Knözinger y Ratnasamy [6].

La alúmina es el soporte más ampliamente usado en los catalizadores de HDT. Ésta presenta diversas fases cristalinas dependiendo de la ruta de preparación, entre las cuales la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una de las más utilizadas en la preparación de catalizadores [6-9]. Las propiedades de las alúminas que marcan su importancia son: estabilidad térmica, resistencia mecánica, características texturales,

disponibilidad, reproducibilidad, bajo costo y su carácter anfótero, que tiene origen en las características ácido-base de los grupos hidroxilo presentes en su superficie [6, 10]. Knözinger y Ratnasamy [6] encontraron que las alúminas presentan cinco sitios receptores potenciales de protones, los cuales se diferencian por su número de coordinación y por la configuración de los iones Al^{+3} . En la Figura 1 se puede observar la estructura de estos sitios. Los sitios más ácidos denominados sitios tipo III presentan coordinación triple respecto al grupo OH, octaédrica con respecto a los Al. Los sitios intermedios denominados sitios tipo II presentan coordinación doble con respecto al grupo OH y se subdividen en los sitios IIA y IIB que se diferencian por su coordinación ya sea tetraédrica u octaédrica de alguno de los cationes Al^{+3} , Por último los sitios de carácter más básico denominados tipo I, son de coordinación simple con respecto al OH y también se dividen en dos; IA y IB, por las mismas razones expuestas para los sitios tipo II. Los sitios IIA pueden generar sitios IA y IB si es retirado uno de sus cationes, mientras que los sitios IIB solo pueden generar sitios IB [6].

Los catalizadores del tipo $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son los catalizadores convencionales utilizados en los procesos de HDT [1, 5, 8, 11, 12]. Una de las formas de obtener nuevos catalizadores más activos y selectivos es a través de la modificación del soporte del catalizador mediante la adición de ciertos elementos dopantes (Na, K, B etc.) [5, 7, 8] ó mediante el uso de soportes totalmente nuevos [13-22]. En la literatura se han reportado cambios en la acidez y basicidad debido a la modificación del soporte con elementos como potasio, litio, sodio, flúor y estaño [13, 15, 16, 21, 23, 24], y óxidos como B_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 [7, 14, 25], cambiando la actividad y selectividad del catalizador dependiendo de la cantidad incorporada de agentes dopantes [7, 13, 14, 17, 19, 21, 25-30]. Los efectos del cobalto y el molibdeno sobre la superficie de la alúmina pura fueron reportados por Ratnasamy et al. [2], quienes a través de sus resultados de espectroscopia IR revelan la adsorción de complejos de Co y Mo sobre los grupos OH tipo IIA y IIB. Una descripción del proceso de enlace de ligandos iónicos a los sustratos utilizados como soportes catalíticos a través de sus sitios OH es un paso

fundamental en el desarrollo de bases científicas sólidas para la preparación de catalizadores [25,31]. Para explicar la forma como se lleva a cabo la transferencia de protones en la interface oxido-solución es necesario implementar un modelo de sitios de enlace junto con el modelo electrostático necesario para explicar el efecto eléctrico de la interface [31,32]. Por lo general una caracterización como esta requiere el uso de técnicas especializadas y no disponibles en Colombia en la actualidad como por ejemplo NMR, IR de muestras deshidratadas in situ, etc. [2, 7, 25]. Una forma de aproximarse a este tipo de caracterización es utilizando el concepto de afinidad protónica, que no es más que la localización de aquellos sitios presentes en la superficie de un óxido que permiten la adsorción o desorción de protones cuando éste se encuentra en solución y el medio es modificado ya sea por la adición de un ácido o una base [31,32]. Los PADs (del Inglés, Proton affinity distributions) son medidas por titulación potenciométrica, las cuales permiten identificar los sitios de afinidad de protones de la superficie sólida [31, 32]. Estas titulaciones presentan ciertas limitaciones en el rango de pH en el que se pueden hacer. Esto se debe a que para ciertos valores de pH, se presenta el llamado *índice buffer*, el cual representa la tendencia del sistema a resistirse al cambio de pH con la adición de un ácido o una base fuerte. Por lo tanto, titular fuera del rango indicado conduciría a errores en la medición y por tanto en el cálculo de los PADs [25,31]. Además se ha observado, en el caso específico de la alúmina que ésta se vuelve soluble en valores de pH extremos [31].

Una de las formas más utilizadas para el cálculo de la distribución de afinidad protónica (PAD) es la aplicación del método propuesto por Rudzinski y Jagiello (RJ) [22, 25, 31-35]. Este método se utiliza para encontrar la distribución de energía de adsorción de un sistema gas-sólido. La ecuación 1 representa este tipo de sistema, en donde $\Theta(\varepsilon, p, T)$ es una isoterma de adsorción en función de la energía de adsorción (ε), la presión (p) y la temperatura (T), mientras que $\chi(\varepsilon)$ es la distribución de energía de adsorción. Este método asume que la superficie del sólido se conforma por una cantidad infinita contable de sitios en los cuales

existe una mayor probabilidad de que se presente el fenómeno de adsorción [36-39].

$$v(p,T) = \int_0^{\infty} \Theta(\varepsilon, p, T) \cdot \chi(\varepsilon) \cdot d\varepsilon \quad (1)$$

Para poder usar el método mencionado anteriormente en nuestro sistema, se debe hacer un cambio de variables teniendo en cuenta que ya no es un sistema gas-sólido, ya que las determinaciones de afinidad protónica se hacen en fase acuosa. Para este nuevo sistema líquido-sólido se puede eliminar la variable presión permitiendo establecer que la isoterma local de adsorción sería únicamente función de la energía de adsorción (ε) y de la temperatura (T), lo cual conduce al modelo descrito en la ecuación 2.

$$\Theta = \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \theta(K, [H]) \cdot f(\log K) \cdot d(\log K) \quad (2)$$

En donde Θ es la suma del grado de protonación de cada sitio, $\theta(K, [H])$ es la isoterma de adsorción en función de la concentración de H^+ y la constante de equilibrio. Mientras $f(\log K)$ es la función de distribución de afinidad protónica. La distribución de afinidad protónica se obtiene al resolver la integral de la ecuación 2, el resultado es una serie infinita en derivadas parciales de la isoterma de adsorción respecto al $\log [H^+]$ como se muestra en la ecuación 3 [31-34].

$$f(\log K) = \left[\frac{\partial \theta}{\partial \log [H]} - \frac{\pi^2}{3! \cdot \ln^2(10)} \cdot \frac{\partial^3 \theta}{\partial \log [H]^3} + \frac{\pi^4}{5! \cdot \ln^4(10)} \cdot \frac{\partial^5 \theta}{\partial \log [H]^5} + \dots \right]_{\log [H] = -\log K} \quad (3)$$

En este trabajo se utilizaron medidas de PADs para caracterizar por un lado los sitios OH presentes en alúminas modificadas con metales alcalinos (Na y K) y con B, así como catalizadores CoMo soportados en dichas alúminas modificadas. Los resultados se compararon con los de una alúmina sin modificar, con el objetivo de correlacionar la modificación de la alúmina con los cambios en las propiedades ácido-base de los catalizadores y la aparición de ciertas modificaciones estructurales.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método utilizado para la caracterización de la superficie de los soportes y catalizadores, el cual involucra la localización y cuantificación de los sitios hidroxilo presentes en la superficie de estos sólidos utilizando la técnica de PADs. Los sólidos analizados fueron γ -Al₂O₃ modificada con distintas cantidades de B, Na y K, así como catalizadores CoMo soportados en estas alúminas modificadas. También se describe brevemente la preparación de dichos catalizadores y soportes.

PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

En la Tabla 1 se presentan cada uno de los catalizadores preparados.

Tabla 1. Identificación de catalizadores preparados

Catalizador				
γ -Al ₂ O ₃ -B(2)	γ -Al ₂ O ₃ -K(1)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -B(2)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(5)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(5)
γ -Al ₂ O ₃ -B(3)	γ -Al ₂ O ₃ -K(3)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -B(3)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(1)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(1)
γ -Al ₂ O ₃ -B(8)	γ -Al ₂ O ₃ -K(5)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -B(8)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(3)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(3)
γ -Al ₂ O ₃ -Na(1)	Co/ γ -Al ₂ O ₃	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(1)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B(2)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(1)
γ -Al ₂ O ₃ -Na(3)	Mo/ γ -Al ₂ O ₃	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(3)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B(3)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(3)
γ -Al ₂ O ₃ -Na(5)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(5)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B(8)	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(5)

Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso nominal del componente correspondiente (B es adicionado como B₂O₃, Na y K)

Se prepararon alúminas modificadas con K, Na y B en varias concentraciones (γ -Al₂O₃-K(x), γ -Al₂O₃-Na(x), γ -Al₂O₃-B₂O₃ (y); x = 1, 3 y 5 % en peso; y = 2, 3 y 8 % en peso) por impregnación húmeda incipiente de una γ -Al₂O₃ comercial Procatalyse con soluciones acuosas de KNO₃, NaNO₃ y H₃BO₃ en la concentración adecuada para obtener alúminas con los contenidos indicados anteriormente. Después de la impregnación los sólidos se secaron a 120 °C por 12 h y posteriormente se calcinaron a 500 °C por 4 h bajo un flujo de 10 ml/min de aire seco. Estas alúminas modificadas se usaron como soporte de catalizadores CoMo; el Co y el Mo se adicionaron a los soportes por impregnación húmeda incipiente sucesiva para obtener catalizadores con composición nominal de 2% CoO y 10% en peso de MoO₃; después de cada impregnación se secaron y

calcinaron los sólidos bajo las mismas condiciones que los soportes modificados. Se guardó cierta cantidad de material después de cada calcinación, con el fin de analizar los intermediarios y seguir la evolución de cada catalizador después de la adición de cada elemento. Un catalizador convencional soportado en una alúmina sin modificar fue preparado de la misma manera para efectos de comparación [40-42].

1.1. Determinación de los PADs

Como se ha establecido anteriormente, los catalizadores se caracterizaron mediante la determinación de PADs y para esto se siguieron los siguientes pasos:

1.1.1. Titulación potenciométrica

La caracterización PAD se llevó a cabo mediante una titulación potenciométrica de los materiales en suspensión. Los materiales se maceraron y tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula correspondiente a una malla N° 200 ($D_p < 74 \mu\text{m}$) para garantizar la homogeneidad en las suspensiones preparadas. La titulación se realizó con la ayuda de un titulador Titroline Alpha (SCHOTT), que tiene una precisión de 0.001mV para la medida del pH y 0.001 mL para la adición de las soluciones. Se pesó 0.5 g de muestra y se adicionó a 50 mL de una solución acuosa de NaNO_3 0.1 M. Esta suspensión se dejó en agitación constante hasta estabilizar el pH. A continuación la suspensión se tituló con HNO_3 0.1 N adicionando volúmenes de 0.05 mL y dejando estabilizar el pH por un tiempo de 90 s entre cada adición de titulante, hasta llegar a un pH final de 3. Para cada una de los materiales se repitió el procedimiento bajo las condiciones mencionadas anteriormente y con una muestra fresca, pero utilizando NaOH 0.1 N como titulante hasta llegar a un pH final de 11.

1.1.2. Tratamiento matemático

Los datos de pH y volumen de titulante obtenidos para cada titulación se utilizaron para determinar el consumo de protones mediante la ecuación 4 [22 ,32-34].

$$H^+ = \Delta V \cdot N_t - \left((V_0 + \Delta V) \cdot \left([H^+] - [OH^-] \right) \right) \quad (4)$$

En donde ΔV es el volumen de titulante adicionado, N_t es la normalidad del titulante (positiva para ácido y negativa para base), V_0 es el volumen inicial de la solución de NaNO_3 , $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ son las medidas de concentración para un instante dado de un volumen $(V_0 + \Delta V)$ [22,32-34]. Después de aplicar el balance y obtener el consumo de protones para cada instante de la titulación, se normalizaron estos valores dividiendo entre la masa de la muestra titulada [34]. Los valores estándar de consumo de protones " Q_{exp} [$\text{mmol H}^+\cdot\text{g}^{-1}$ catalizador]" se correlacionaron con el pH para obtener una expresión matemática que se llamará de ahora en adelante Q (pH) [$\text{mmol H}^+\cdot\text{g}^{-1}$ catalizador]. Esta correlación se determinó considerando que las variables se relacionaban siguiendo un modelo polinomial. Para la determinación del grado del polinomio se utilizó una regresión lineal múltiple. Se graficó R^2 vs P , en donde R^2 representa el coeficiente de determinación y P el numero de regresores ($P = K+1$, K representa el grado del polinomio), escogiendo el grado del polinomio a partir del cual la variación de R^2 es prácticamente constante. Además, se utilizó la bondad de ajuste para determinar si el polinomio correlaciona correctamente con los datos mediante el uso de un estadístico de prueba ($F_0 = \text{MS}_R / \text{MS}_E$), en donde MS es la media de los cuadrados y los subíndices R y E denotan regresión y error respectivamente [43]. La expresión matemática que se encontró después del tratamiento estadístico representa la isoterma de absorción del sistema, la cual se utilizó para el cálculo de los PADs a partir de la siguiente expresión:

$$f(\log K) = \left[-\frac{\partial Q}{\partial \text{pH}} + \frac{\pi^2}{3! \cdot \ln^2(10)} \cdot \frac{\partial^3 Q}{\partial \text{pH}^3} - \frac{\pi^4}{5! \cdot \ln^4(10)} \cdot \frac{\partial^5 Q}{\partial \text{pH}^5} + \dots \right]_{\text{pH}=\log K} \quad (5)$$

El cálculo de las derivadas de la ecuación 5 se hizo utilizando el modelo hallado por regresión lineal (Q (pH)), permitiendo graficar los PADs para cada muestra.

1.1.3. Cuantificación

En las curvas de distribución de afinidad protónica se pueden localizar fácilmente los sitios hidroxilo presentes en los catalizadores estudiados, ya que estos se muestran en estas curvas como un pico o señal de gran intensidad, aunque

algunas veces se pueden ver solapados entre si. La localización y cuantificación de los picos correspondientes a cada grupo OH, según los rangos reportados en la literatura (Tabla 2) [31, 32, 34], se realizó con la ayuda de un software especializado (Origin Pro 8) para el análisis de curvas. Primero que todo se hizo un suavizado (*smoothing*) de los datos para disminuir el ruido, seguido de la generación de una línea base la cual se sustrae de la curva para obtener toda la información en un mismo nivel de referencia y poder realizar comparaciones entre las muestras. Para localizar los posibles picos debido a la presencia de sitios hidroxilo en un determinado rango de pH, se utilizó el criterio de la segunda derivada del rango de datos, el cual permitió localizar los picos que no se observan a simple vista o que están solapados con otros, en las curvas de distribución. Una vez localizados los picos se realizó una deconvolución de los que estaban solapados, utilizando curvas de Gauss. Las curvas de Gauss fueron las que mejor se adaptaron a los datos para buscar la convergencia del sistema con un mínimo error respecto a los datos originales. La cuantificación de cada uno de los tipos de sitios OH se hizo utilizando el área bajo la curva de cada uno de los picos presentes en la distribución de afinidad protónica [25].

Tabla 2. Rango de pH para sitios OH presente en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [31, 32, 34]

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

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

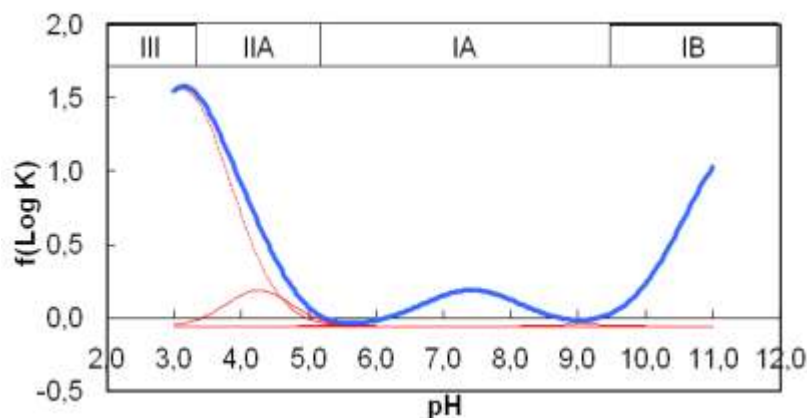
En este capítulo se presentan los resultados de los PADs de la alúmina, del catalizador de referencia y se muestran los efectos de la incorporación de B, Na y K y su posterior cuantificación; así mismo se discutirá sobre la relación entre los PADs y el comportamiento de estos catalizadores en reacciones de HDT [40-42] y reacciones de descomposición de 2-propanol [44] basados en trabajos previos llevados a cabo en nuestro laboratorio.

2.1. Determinación de los PADs

2.1.1. PADs de la alúmina sin modificar

En la figura 2 se presenta la curva PADs de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A simple vista se evidencia la formación de tres picos, el punto máximo de estos picos se encuentra alrededor de un pH que corresponde a la presencia de sitios OH tipo III, IA y IB según la clasificación hecha por Knözinger [6].

Figura 2. Distribución de afinidad protónica en función del pH para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y descomposición de picos.

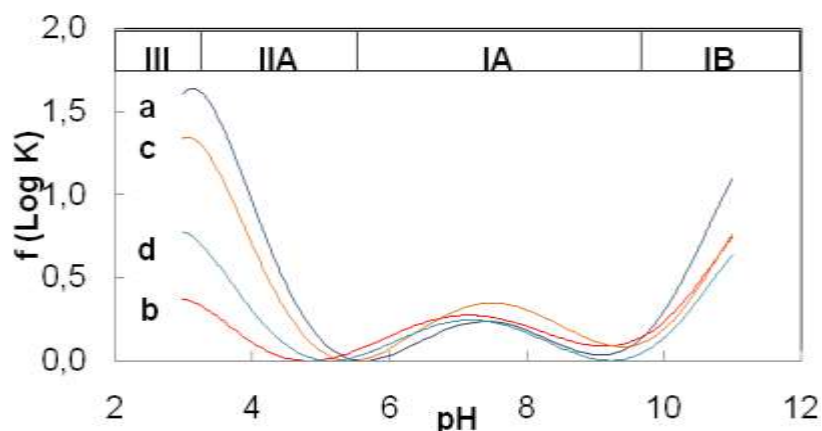


Sin embargo la deconvolución de los picos (líneas rojas Figura 2), muestra la aparición de un pico correspondiente a sitios tipo IIA. Se puede observar que el orden en el que aumenta la intensidad de los picos es: III > IB > IA > IIA, de lo cual se puede decir que la alúmina presenta mayoritariamente sitios ácidos (tipo III) y sitios básico (tipo IB), primando para este sólido los sitios de carácter ácido como se puede evidenciar en la Tabla 3, que se presentará más adelante.

2.1.2. Incorporación de Co y Mo en alúmina y su efecto en los PADs

En la Figura 3 se muestran los cambios en los PADs que se llevan a cabo en la γ - Al_2O_3 cuando se incorporan los metales activos; se analizará inicialmente el efecto individual de la introducción de cada metal y posteriormente se hará una comparación entre la γ - Al_2O_3 y el catalizador de referencia (CoMo/ γ - Al_2O_3).

Figura 3. Distribución de afinidad de protones en función del pH para: (a) γ - Al_2O_3 , (b) Mo/ γ - Al_2O_3 , (c) Co/ γ - Al_2O_3 , (d) CoMo/ γ - Al_2O_3



La Tabla 3 muestra la cuantificación de los picos para cada una de las curvas mostradas en la Figura 3.

Tabla 3. Cuantificación de sitios OH para γ - Al_2O_3 y para la incorporación de los metales activos.

Catalizador	Tipo de sitios [$\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$ Cata]			
	*III	IIA	IA	*IB
γ - Al_2O_3	1,647	0,299	0,454	0,796
Co/ γ - Al_2O_3	1,211	0,252	0,807	0,521
Mo/ γ - Al_2O_3	0,285	0,020	0,755	0,545
CoMo/ γ - Al_2O_3	0,706	0,000	0,528	0,420

La composición nominal de los metales activos en el catalizador es: Mo = 10% MoO_3 , Co = 2% CoO,* indica una cuantificación parcial de estos sitios.

En los PADs obtenidos cuando es incorporado el molibdeno sobre γ -alúmina (Figura 3-trazo b), y el Co (Figura 3-trazo c) se observa una disminución de los sitios tipo III, IIA y IB respecto a la γ -alúmina, mientras que se observa un aumento de los sitios tipo IA. Sin embargo la disminución de los sitios tipo III es menos marcada para la incorporación del Co, mientras que los sitios IA aumentan mas drásticamente si se compara cuando es incorporado el molibdeno. Por otro lado,

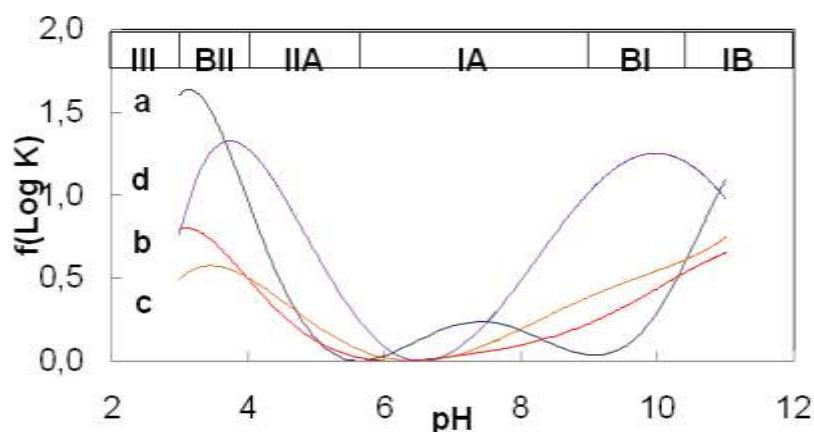
los sitios tipo IIA disminuyen más con la adición de Mo que con Co. En la tabla 3 se pueden verificar estos resultados. Para el catalizador de referencia ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), los PADs muestran una mayor disminución de los sitios tipo III, IIA y IB comparado con la adición de Co solo en el soporte, mientras los sitios IA aumentan su concentración respecto a la γ -alúmina. La cuantificación de los PAD para este catalizador señala la desaparición total de los sitios tipo IIA. El aumento del pico en la zona correspondiente a los sitios IA para estos catalizadores se ha referenciado en la literatura, y es atribuido más que a la generación de grupos OH terminales IA a la no reducción de los precursores de estos metales durante la calcinación lo cual lleva a la formación de un compuesto heteropolimolibdato [1, 33]. Los anteriores resultados evidencian la preferencia de los metales activos a depositarse sobre los sitios OH tipo IIA, lo cual podría justificar el consumo total de estos sitios cuando se han impregnado los dos metales sobre el soporte. Ratnasamy et al. [2], reportan una alta selectividad del cobalto y el molibdeno a depositarse en los sitios tipo IIA y tipo IIB de la γ -alúmina. Otra característica que se puede notar en los PADs por la incorporación de los metales activos, es el desplazamiento del pico correspondiente a los sitios tipo IA, lo que evidencia que en realidad este pico no corresponde a grupos OH. Para los catalizadores $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, este pico se desplaza hacia la izquierda, lo que podría ligarse a grupos molibdato y sugiere un aumento en la fortaleza ácida de estos sitios en comparación con los grupos IA, generando así un aumento en la acidez de esos catalizadores. Para el caso del catalizador $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ este pico se desplaza hacia la derecha, que podría estar ligado a la aparición de un aluminato de Co ampliamente reportado en la literatura [1] lo que provoca una disminución en la acidez del catalizador como se menciona en la literatura [2, 4, 5, 11, 12, 18, 26].

2.1.3. Modificación del soporte con B y su efecto en los PADs

En la Figura 4 se muestran las curvas correspondientes a los PADs obtenidos para alúmina modificada con B ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (γ)), en comparación con los

obtenidos para la alúmina sin modificar. La modificación del soporte con B cambia de manera significativa los PADs. El cambio más notable se da en el pico correspondiente a los sitios tipo IA, mostrando una disminución exagerada al aumentar el contenido de boro, de igual forma se puede observar una disminución de los picos para los sitios tipo III, IIA y IB, mientras que al aumentar el contenido de boro se observa la aparición de una señal en el intermedio de los sitios tipo III y IIA y otra en el intermedio de los sitios IA y IB.

Figura 4. Distribución de afinidad de protones en función del pH para: (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (2), (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (3), (d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (8)



Estos nuevos sitios son generados por la deposición de boro en configuración trigonal y tetraedral en la superficie de la alúmina; los sitios OH del boro trigonal se caracterizan por tener carga neta cero y poseen un carácter más básico que los sitios IIB de la alúmina debido a que el boro posee una mayor electronegatividad que el aluminio, por lo que se presentan en el intervalo ($3 < \text{pH} < 4$). Estos sitios se han denominado BII por su similitud con los sitios tipo II de la alúmina. Los sitios OH del boro tetraedral se caracterizan por tener carga neta -0.25 pero debido a la electronegatividad del boro adquieren un carácter más básico que los sitios IA de la alúmina por lo que se presentan en el intervalo ($9 < \text{pH} < 10$). Estos sitios se han denominado sitios BI por su similitud con los sitios tipo I de la alúmina. La cuantificación de estos PADs se muestra en la Tabla 4. En esta tabla se puede observar que los sitios tipo III disminuyen para todas las modificaciones del soporte con B_2O_3 respecto al soporte sin modificar. Dicha disminución no presenta

un patrón, ya que para modificaciones con B₂O₃ 2 y 3% estos sitios disminuyen al incrementarse el contenido de boro, pero para alúmina con B₂O₃ (8%) es mayor la concentración de estos sitios respecto a las modificaciones con cantidades menores de boro. Los sitios OH tipo BII y BI presentan un aumento al aumentar el contenido de boro. Los sitios tipo IIA por su parte disminuyen notablemente con el contenido de boro hasta llegar a la desaparición total para contenidos de boro superiores al 3%.

Tabla 4. Cuantificación de sitios OH para γ -Al₂O₃-B₂O₃ (y)

Catalizador	Tipo de sitios [mmol H ⁺ g ⁻¹ Cata]					
	*III	BII	IIA	IA	BI	*IB
γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (2)	0,453	0,501	0,075	0,006	0,229	0,870
γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (3)	0,315	0,689	0,027	0,000	0,537	0,964
γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (8)	1,029	1,501	0,000	0,000	3,253	0,162

Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso nominal de B₂O₃,* indica una cuantificación parcial de estos sitios

La disminución del pico para los sitios IA puede corroborarse con los datos de su cuantificación, los cuales señalan la desaparición para contenidos de boro >2%, mientras que los sitios tipo IB aumentan al aumentar el contenido de boro de 2-3% y disminuyen para la modificación con 8% de boro. La cuantificación de los PADs para las alúminas modificadas con boro muestra la desaparición de los sitios OH tipo IA, lo cual permite determinar la selectividad del boro a depositarse sobre este tipo de sitios, Flego et al. [7], reportaron que para γ -alúmina boratada caracterizada mediante espectroscopia UV-Vis-NIR, desaparecía la banda en 1406 nm del espectro de la γ -alúmina que corresponde a sitios tetraédricos (sitios IA), lo cual es atribuido a la modificación con boro. El consumo de sitios IA justifica el aumento en la acidez del soporte boratado, sin importar el desplazamiento del pico del extremo izquierdo (sitios III, BII y IIA) en la Figura 4, debido a que la evidente generación de sitios en configuración trigonal ó tetraédrica [7, 45] por parte del boro es suficiente para explicar dicho desplazamiento y el aumento en la acidez. Sato et al. [45] reportan un aumento en la acidez total debido a un aumento de los sitios Brønsted y una disminución de los sitios Lewis, lo que

permite correlacionar el aumento de la acidez total con la aparición de los sitios BII y BI y el evidente consumo de los sitios IA y IIA de la alúmina al aumentar el contenido de boro. En el caso de la reacción de 2-propanol [44] se observa el aumento de sitios ácidos y la desaparición de la basicidad.

2.1.4. PADs de Mo y CoMo soportados en alúminas modificadas con B.

Tabla 5. Cuantificación de sitios OH para Mo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ (y)

Catalizador	Tipo de sitios [mmol H ⁺ *g ⁻¹ Cata]					
	*III	BII	IIA	IA	BI	*IB
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (2)	0,665	0,173	0,000	0,000	0,232	0,836
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (3)	0,383	0,095	0,000	0,000	0,137	0,950
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (8)	1,393	0,035	0,000	0,000	0,188	1,748

Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso nominal de B₂O₃ en el catalizador; Mo = 10% MoO₃, * indica una cuantificación parcial de estos sitios.

La incorporación de Mo en soportes boratados modifica la concentración de todos los sitios. Si se comparan los datos de la Tabla 5 con los de la Tabla 4, se puede observar que los sitios tipo III y IB aumentan cuando se incorpora el molibdeno respecto a los soportes modificados con boro. Los sitios BII y BI son consumidos por el molibdeno ya que se presenta disminución en la concentración de éstos cuando se incorpora el molibdeno. Además en las curvas de los PADs (no presentadas) se observó para estos catalizadores una señal en el intervalo en el de los sitios IA de la alúmina. Basados en los resultados precedentes, que indican que cuando se incorpora el boro a la alúmina los sitios tipo IIA y IA desaparecen totalmente, se concluye que esta señal no corresponde a ninguno de esos sitios. Por esta razón, este efecto podría explicarse considerando la formación de iones de heteropolimolibdatos, por la no reducción del molibdeno en la etapa de calcinación. Los PADs para el catalizador CoMo soportado en γ -alúmina modificada con boro se muestran en la Figura 5. La cuantificación de los sitios OH presentes en estos catalizadores (Figura 6) muestra que los sitios tipo III aumentan respecto al catalizador de referencia; los sitios BII por su parte aumentan para 2 y 3% de boro y desaparecen totalmente para 8% de boro. Tanto los sitios básicos IA y los sitios IIA ácidos de la alúmina están ausentes totalmente

en estos catalizadores; mientras que los sitios tipo BI muestran un aumento en su concentración respecto a los soportes boratados por la aparición del compuesto heteropolimolibdato, la cuantificación presentada en la figura 6 es después de descontar la concentración debida a la formación de heteropolimolibdato de cobalto.

Figura 5. Distribución de afinidad de protones en función del pH para:(a) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (2), (c) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (3), (d) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (8)

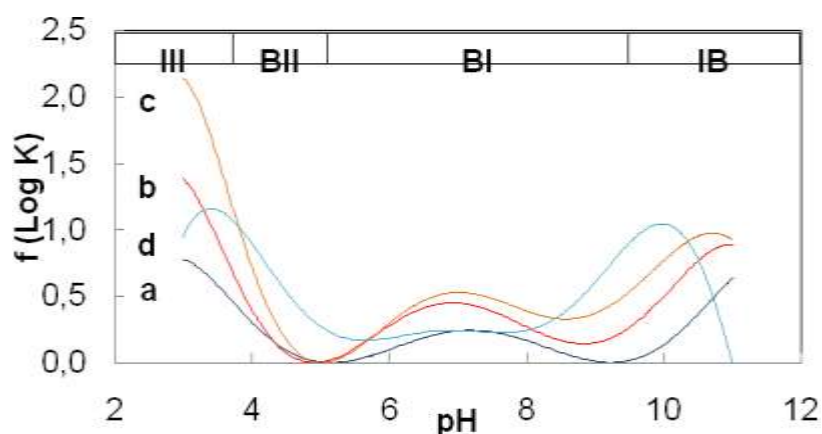
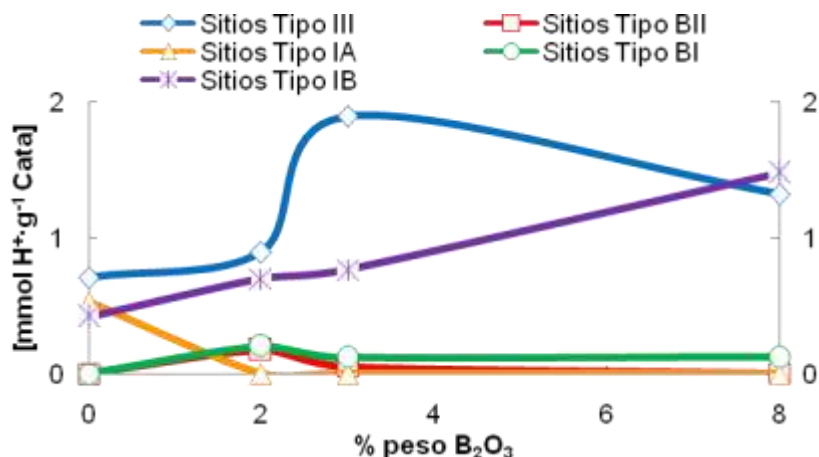


Figura 6. Cuantificación de sitios OH en función del contenido de B_2O_3 para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



La presencia de boro en el catalizador altera la selectividad para la adsorción del cobalto debido a la ausencia de sitios tipo IIA, pero se fija en sitios OH con características similares a éstos como lo son los sitios BII generados por el boro. El desplazamiento hacia la izquierda de todos los picos en los PADs indica un aumento en la acidez de estos catalizadores debido al fortalecimiento del carácter ácido de todos los sitios con respecto al catalizador de referencia.

Un trabajo previo de nuestro grupo en el cual se realizó la caracterización de la acidez de estos catalizadores mediante la descomposición de 2-propanol [44], muestra como producto mayoritario propeno y pequeñas trazas de di-isopropiléter y acetona las cuales correlacionan con la disminución de los sitios básicos del catalizador observadas en el actual trabajo (sitios IA); la selectividad hacia dichos productos depende de la fuerza y distribución de sitios ácidos o básicos, primando para este caso los sitios ácidos. Los resultados obtenidos en la reacción de 2-propanol en estos catalizadores mostraron un aumento en el número de sitios activos y en la densidad y fuerza de éstos [44]. Este comportamiento correlaciona con los resultados de la caracterización PADs efectuados, la cual mostró un aumento en la acidez del catalizador por desaparición de los sitios tipo IA y al hecho de que la incorporación de los metales generó sitios de carácter más ácido que los presentes en el catalizador de referencia, lo que según Sato et al. [45] se debe a la transformación de sitios Lewis a sitios Brønsted. Los ensayos de reacciones de típicas de HDS de 2MT en presencia de olefinas ramificadas y lineales sobre catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [40,42] mostraron que la conversión tanto para 2MT como de las olefinas ramificadas es primero decreciente y después creciente con la cantidad de boro en el catalizador con un mínimo para el catalizador con 3% de boro, mientras que la conversión para la olefinas lineales permanece constante. Sin embargo, la conversión hacia productos típicos de funciones ácidas como craqueo, isomerización estructural y alquilación aumenta. Estos cambios en el comportamiento catalítico de los catalizadores modificados con B relativos al catalizador de referencia ponen en evidencia la correlación entre el aumento de los sitios tipo BI y IB en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ con la disminución en la conversión de 2MT, olefinas ramificadas y las funciones HDS y HID que también disminuyeron.

La literatura reporta que la intensidad de un pico específico ($\text{pH} \approx 6$) en la distribución de afinidad protónica puede ser correlacionado con la variación en la actividad HDS para catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]. El aumento en las funciones

ácidas de estos catalizadores está de acuerdo con el aumento en los sitios de carácter ácido tipo III y BII.

2.1.5. Modificación de la alúmina con metales alcalinos (Na y K) y su efecto en los PADs

Los PADs para la modificación del soporte con metales alcalinos se muestran en las Figuras 7 y 8 correspondientes a las alúminas modificadas con Na y K respectivamente.

Figura 7. Distribución de afinidad de protones en función del pH para: (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (1), (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (3), (d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (5)

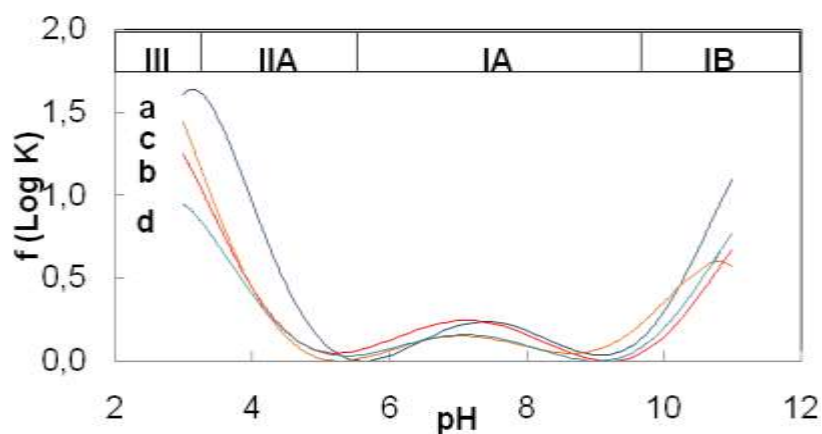
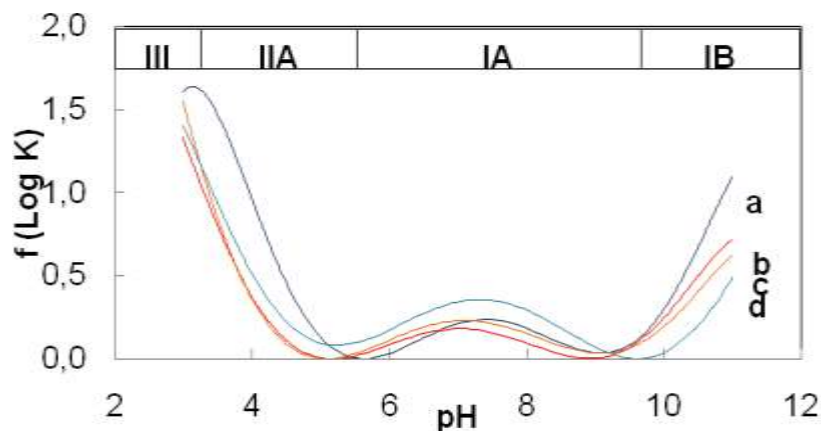


Figura 8. Distribución de afinidad de protones en función del pH para: (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (1), (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (3), (d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (5)



Es evidente la similitud entre los PADs para cuando se modifica el soporte con sodio y con potasio, este resultado era de esperarse por la semejanza en las

propiedades de estos metales que se diferencian por un pequeño cambio en la electronegatividad.

Tabla 6. Cuantificación de sitios OH para γ -Al₂O₃-Na(x) y γ -Al₂O₃-K(x)

Catalizador	Tipo de sitios [mmol H ⁺ *g ⁻¹ Cata]			
	*III	IIA	IA	*IB
γ -Al ₂ O ₃ -Na(1)	0,972	0,084	0,556	0,438
γ -Al ₂ O ₃ -Na(3)	1,056	0,050	0,305	0,712
γ -Al ₂ O ₃ -Na(5)	0,871	0,039	0,328	0,540
γ -Al ₂ O ₃ -K(1)	0,732	0,239	0,360	0,590
γ -Al ₂ O ₃ -K(3)	0,755	0,258	0,523	0,485
γ -Al ₂ O ₃ -K(5)	0,996	0,225	0,908	0,222

Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso nominal de Na y K,* indica una cuantificación parcial de estos sitios.

La Tabla 6 presenta los resultados de la cuantificación de los PADs para la modificación del soporte con metales alcalinos. Los sitios tipo III, IIA y IB disminuyen tanto para las alúminas modificadas con K como para las modificadas con Na respecto al soporte sin modificar. Los sitios tipo IA presentan una concentración mayor que para la γ -alúmina para contenidos de Na (1%) y K (3 y 5%) mientras que para contenidos de Na (3 y 5%) y K (1%) la concentración de estos sitios es menor. Con el potasio los sitios tipo IA aumentan al aumentar el contenido de metal, pero con el sodio no se encuentra ese mismo patrón. Los resultados de la cuantificación de los PADs mostrados en la Tabla 6 señalan una disminución de los sitios tipo III, IIA y IB cuando el soporte es modificado con metales alcalinos, sin embargo no se podría asegurar que estos metales sean selectivos sobre los sitios tipo III y IB ya que la cuantificación de estos sitios por esta técnica es parcial y se podría incurrir en errores. Por otro lado la cuantificación de los sitios IIA y IA es más confiable, por lo que la selectividad de los metales alcalinos para depositarse sobre ellos es incuestionable. Esta aseveración coincide con resultados expuestos por De Miguel et al. [24], quienes reportaron que el potasio altera la señal de los sitios hidroxilo con configuración tetraédrica en un espectro Al-MAS-NMR. Estos sitios con configuración tetraédrica podrían ser sitios IA o IIA, así mismo de Miguel reporta alteraciones en las bandas

correspondientes a los sitios IA y IIA en un espectro IR de los grupos hidroxilo para modificaciones de alúmina con sodio. Lycourghiotis et al. [27], reportan la supresión de sitios hidroxilo ácidos con el incremento de sodio, mientras que Contescu et al. [31], reportan alteraciones en los PAD principalmente en los picos correspondientes a sitios tipo IIA y IA cuando la γ -alúmina es modificada con sodio. La selectividad de estos metales hacia sitios tetraédricos está ligada a la formación del complejo $[\equiv Al-OH]^- K^+$ [24], ó $[\equiv Al-OH]^- Na^+$ [46].

En cuanto a la acidez del soporte, debido al consumo de los sitios OH más ácidos (III y IIA), es de esperarse una disminución en la acidez total de los soportes modificados con Na y K, tal como se observó en la reacción de descomposición de 2-propanol y en las reacciones ácidas ligadas al HDT de naftas [40-42, 44]. En la literatura se encuentra que la formación del complejo mencionado anteriormente envenena los sitios ácidos (sitios IIA) [21, 23, 24, 27, 46] generando un decrecimiento de la acidez total. En cuanto a los sitios tipo IA se puede observar en las Figuras 7 y 8 que el pico correspondiente a éstos se desplaza hacia la izquierda aumentando su fortaleza ácida. Esto sugiere, como lo mencionó Contescu [31], la formación de una nueva clase de sitios ácidos de naturaleza muy débil comparados con los normalmente encontrados en la alúmina.

2.1.6. Incorporación de los metales activos Co y Mo sobre γ -Al₂O₃ modificada con metales alcalinos (Na y K)

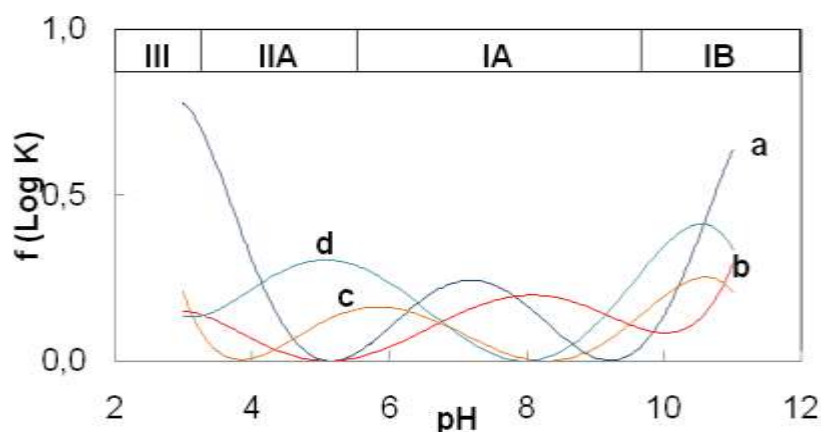
Tabla 7. Cuantificación de sitios OH para Mo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃, Mo/ γ -Al₂O₃-Na(x) y Mo/ γ -Al₂O₃-K(x)

Catalizador	Tipo de sitios [mmol H ⁺ *g ⁻¹ Cata]			
	*III	IIA	IA	*IB
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(1)	0,099	0,137	0,344	0,504
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(3)	0,074	0,169	0,406	0,601
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -Na(5)	0,021	0,914	0,415	0,760
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(1)	0,000	0,214	1,181	0,941
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(3)	0,000	0,293	0,921	0,934
Mo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(5)	0,000	0,983	1,880	2,345

Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso nominal del componente correspondiente (Na y K); Mo = 10% MoO₃, * indica una cuantificación parcial de estos sitios.

Al impregnar los metales activos sobre soportes modificados, se puede observar cambios importantes en la distribución de afinidad de protones respecto a los soportes modificados. Para analizar dichos cambios se usaran los datos de cuantificación para cuando se impregna Mo sobre γ -alúmina modificada con Na y K presentados en la Tabla 7, comparados con la cuantificación de los soportes modificados (tabla 6); la concentración de los sitios tipo III disminuye por la incorporación del molibdeno tanto en soportes modificados con sodio como para los modificados con potasio. Los sitios IIA, IA y IB en la mayoría de los casos presentan un aumento de su concentración, con excepción del resultado correspondiente a la incorporación con molibdeno en soportes modificados con Na 1 y 3% donde disminuyen la concentraciones de sitios IA y IB respectivamente, mientras que en el catalizador de Mo sobre el soporte modificado con K 1% presenta disminución de los sitios IIA. De acuerdo al análisis presentado anteriormente se puede inferir que la selectividad del molibdeno a depositarse en sitios tipo IIA se altera al modificar el soporte con metales alcalinos. Aunque para algunos soportes modificados se presenta consumo de estos sitios, se observa que el molibdeno no tiende a fijarse sobre los sitios tipo IIA y que la selectividad hacia éstos depende de la cantidad Na y K con que se modifique la γ -Al₂O₃.

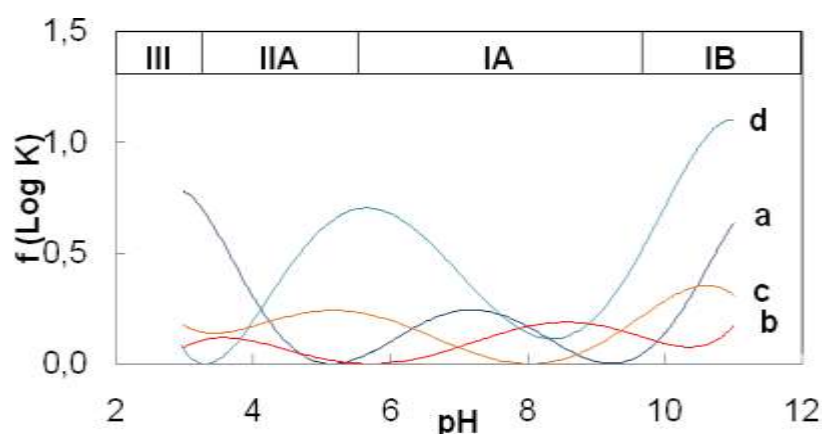
Figura 9. Distribución de afinidad de protones en función del pH para:(a) CoMo/ γ -Al₂O₃, (b) CoMo/ γ -Al₂O₃-K (1), (c) CoMo/ γ -Al₂O₃-K (3), (d) CoMo/ γ -Al₂O₃-K (5)



La selectividad del molibdeno se modifica debido a cambios en la estructura superficial de los catalizadores de Mo soportados en metales alcalinos, los cuales

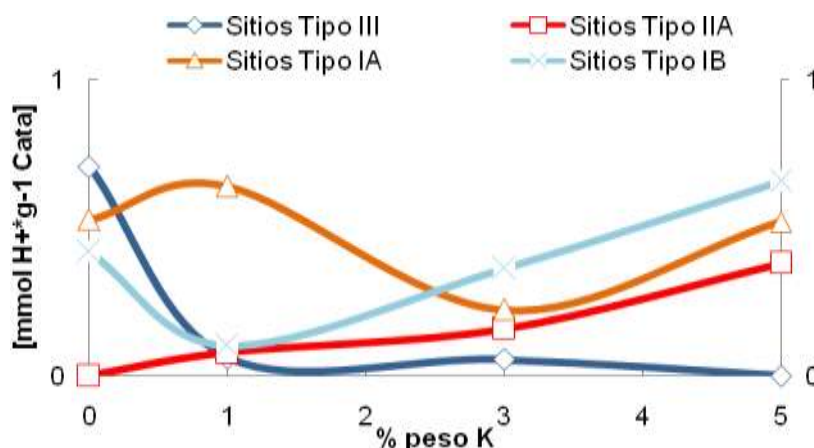
forman especies de Na_2MoO_4 como se ha reportado en la literatura [28]. Los catalizadores CoMo soportados en γ -alúmina modificada con metales alcalinos presentan PADs similares entre sí, estos PADs se caracterizan por poseer curvas más suaves que el catalizador de referencia a excepción del catalizador modificado con 5% de sodio y potasio que presenta picos más pronunciados, estos PADs se presentan en las Figuras 9 y 10 para K y Na respectivamente.

Figura 10. Distribución de afinidad de protones en función del pH para:(a) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (1), (c) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (3), (d) $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ (5)



La cuantificación de los PADs para catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con potasio y sodio se muestran en las Figuras 11 y 12 respectivamente.

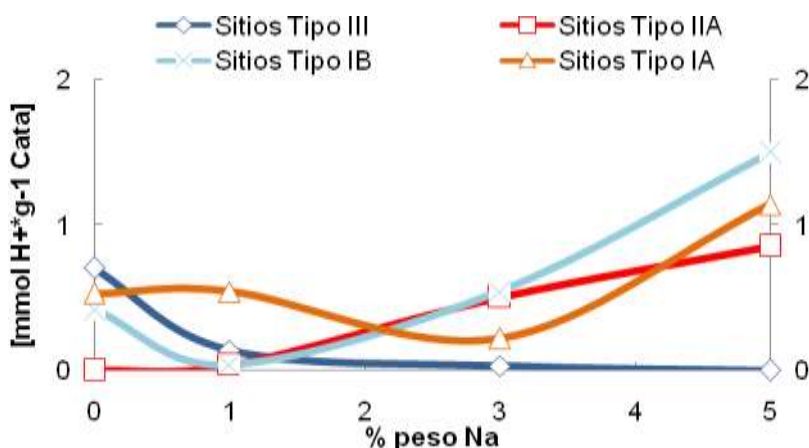
Figura 11. Cuantificación de sitios OH en función del contenido de K para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Se puede observar que la cuantificación parcial de los sitios tipo III indican una disminución en la concentración de estos al aumentar el contenido de metal

alcalino. Los sitios tipo II a diferencia de los sitios tipo III aumentan progresivamente al aumentar el contenido de metal alcalino en el catalizador. Sin embargo un análisis detallado de la posición del pico muestra que estos sitios no corresponden exactamente a sitios tipo IIA, sino a un tipo de grupos OH con una acidez mucho más débil, tal como constataron Contescu et al. [31].

Figura 12. Cuantificación de sitios OH en función del contenido de Na para $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



En el caso de los sitios ácidos (III y IIA) los catalizadores modificados con sodio presentan mayores concentraciones de éstos que los modificados con potasio, lo que significa, que el sodio genera más de estos sitios, tal vez debido a su carácter más básico. Los sitios tipo IA para el catalizador modificado con potasio aumentan respecto al catalizador de referencia para la modificación con K (1%) pero disminuye para contenidos superiores de K. Para los catalizadores modificados con sodio el comportamiento es similar, la modificación con Na (3%) presenta un mínimo en la concentración de sitios IA y se ve un aumento respecto al catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para modificaciones con 1 y 5% de Na. La cuantificación de los sitios IB para ambas modificaciones muestra una disminución cuando el contenido de metal alcalino es 1% y un aumento lineal en la concentración de estos sitios respecto al catalizador de referencia para contenidos superiores de metal.

Los resultados para la descomposición de 2-propanol para estos mismos catalizadores [44] relacionados con los cambios en la selectividad y conversión, permitieron establecer que se presentaba una disminución en la densidad de los

sitios ácidos debido a la incorporación de los metales alcalinos, aunque no dan una base fuerte para inferir sobre la fuerza de estos sitios. Los PADs mostrados en la Figuras 9 y 10 muestran un desplazamiento de todos los picos hacia la derecha, esto puede ser observado con mayor facilidad para bajos contenidos de metal alcalino en los sitios IA. En este orden de ideas la disminución en la conversión y selectividad para la descomposición de 2-propanol puede ser atribuida al desplazamiento que sufren los picos en los PADs que está asociado a una disminución de la fortaleza ácida y de la densidad de los sitios ácidos como ha sido mostrado también por otros autores [21, 24, 45]. La evaluación de catalizadores CoMo modificados con Na y K en reacciones HDT [40, 41], presentan una disminución en la conversión de 2MT y de olefinas ramificadas a medida que incrementa el contenido de metal alcalino en el catalizador, un comportamiento similar es mostrado en la HDS y HID. El catalizador modificado con 1% de sodio es el único que presenta aumento en la conversión de 2MT y de las funciones principales HDS y HID. Estos catalizadores presentan baja alquilación y pequeñas proporciones de productos de craqueo e isomerización estructural. En los resultados mostrados para el comportamiento de los catalizadores en reacciones HDT nuevamente se evidencia que la disminución en la conversión de 2MT y de las funciones HDS y HID de la fase activa se debe al incremento tanto de los sitios básicos (IA y IB) como a la disminución del carácter ácido de estos sitios, de igual manera la disminución en los productos de funciones ácidas es atribuido a la disminución de los sitios ácidos del catalizador y a la disminución de su carácter ácido como lo muestra el desplazamiento hacia la derecha de los picos en los PADs.

En general el método PADs permite obtener resultados confiables en cuanto a concentración de sitios OH de los catalizadores permitiendo determinar la selectividad de los agentes modificantes (B, Na y K) y de los metales activos para adsorberse en determinado tipo de sitio. Este método permitió correlacionar la concentración de sitios OH y las señales presentadas en los PADs, con cambios en la acidez de los catalizadores asociadas a las diferentes modificaciones así

como el comportamiento de estos en reacciones HDT. Además, se observó la coincidencia en las conclusiones derivadas de los PADs con la de otras técnicas analíticas más especializadas como son IR y RMN reportadas en la literatura.

CONCLUSIONES

Se demostró que la técnica de PADs es confiable en la determinación de los sitios OH presentes, tanto en alúminas modificadas como en los catalizadores CoMo soportados en ellas y la coincidencia entre las conclusiones que se pueden sacar de los PADs con los de otras técnicas experimentales como IR y RMN.

La modificación del soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con B, Na y K altera las propiedades superficiales en cuanto a la concentración de los grupos hidroxilo de los catalizadores CoMo, mostrando una distribución de afinidad protónica diferente para cada modificación.

Los cambios en la distribución de los sitios OH debido a las modificaciones del soporte con B, Na y K, pueden ser relacionados con la variación en las propiedades ácido-base de los diferentes catalizadores, lo cual influye en el comportamiento catalítico de estos sólidos en reacciones de HDT.

Se pudo relacionar la distribución de afinidad de protones (PAD) de catalizadores CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con B, Na y K con la actividad de dichos catalizadores en reacciones HDT. El incremento de los sitios OH ácidos podría ser relacionado con el aumento en la distribución de productos de funciones de tipo ácido como lo son la alquilación, el craqueo e isomerización.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. M. Adachi, C. Contescu, J.A. Schwarz. Catalyst Preparation Variables That Affect the Creation of Active Sites for HDS on Co/Mo/Al₂O₃ Catalytic Materials. J. Catal.1996,162,66-75
2. Ratnasamy.P, Sivasanker. S. Structural Chemistry of Co-Mo-alumina Catalysts. Catal.Rev. 1980,22:3,401-429
3. K. Tanabe; "Solid Acids and Bases." Academic Press, New York, 1970
4. Pérez. D, Giraldo. S, Centeno. A; "*Efecto de la acidez del catalizador en las funciones ácida, HDS y HID de olefinas en ambientes de HDT*". Memorias V simposio Colombiano de Catálisis. Bucaramanga, Octubre de 2007.
5. Sarbak Z; Acidity, cumene conversion and thiophene hydrodesulfurization over alumina and surface modified aluminas. Applied Catalysis. 159 , 147-157 (1997)
6. Knözinger. H, Ratnasamy. P; Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of surface sites. Catal.Rev. 1978,17:1,31-70
7. Flego. C, Parker. W; Characterization of γ -alumina and borated alumina catalysts. Appl.Catal. 1999,185 ,137-152
8. Trawczyfiski. J, Walendziewski. J; Doped aluminas as hydrorefining catalyst supports. Appl.Catal. 1994,119, 59-67
9. Yang. X, Sun. Z, Wang. D, Forsling. W; Surface acid–base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum hydroxides. Journal of Colloid and Interface Science 2006
10. Tanabe. K, Misono. M, Ono. Y, Hattori. H; New Solid Acids and Bases, 1989,51
11. Hatanaka. S, Yamada. M; Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site. Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 5110-5117
12. Song. C; An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. Catal.Today.2003, 86, 211–263
13. Mey. D, Brunet. S, Canaff. C, Maugé. F, Bouchy. C, Diehl. F. J.catal. 2004, 227, 436
14. Mey. D, Brunet. S, Pérot. G,Appl.catal.2005, 278, 143
15. Choi. J, Maugé. F, Pichon. C, Oliver-Fourcade. J, Jumas. J, Petit. C, Uzio. D. Appl.Catal.2004,267 ,203
16. Muralidhar. G, Massoth. F, Shabtai. J. J.catal.1984,85,44

17. Hatanaka. S, Miyama. T. E.P. Patent 0736589 (1996)
18. Hatanaka. S, Yamada. M, Sadakane. O; Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline.1. Inhibiting effects of olefins on HDS of Alkyl (benzo) thiophenes contained in catalytic cracked gasoline. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997,36(5):1511-1519
19. Venezia. A.M, Raimondi. F, La Parola. V, Deganello. G; Influence of sodium on the structure and HDS activity Co-Mo catalysts supported on silica and aluminosilicate. *J. Catal.* 2000,194, 393-400
20. Bouwens. S, Vanzon. F, Van Dijk. M, Van der Kraan. A, De Beer. V, Van Veen. J, Koningberger. D; On the structural differences between alumina- supported CoMoS type I and alumina-silica and carbon-supported CoMoS type II phases studied by XAFS, MES and XPS. *J. Catal.*1994,146(2),375-393
21. Sarbak. Z; Acidity and catalytic activity of cobalt-molibdenum catalyst supported on alumina. The effect of incorporation sequence of sodium and fluoride ions. *Appl.Catal.* 1997,164 (1-2),13-19
22. Contescu. C, Jagiello. J, Schwarz. J.A; Chemistry of surface tungsten species on WO_3/Al_2O_3 composite oxides under aqueous conditions. *J. Phys. Chem.* 1993,97,10152-10157
23. De Miguel. S, Caballero. A, Castro. A, Scelza. O; Effect of lithium addition upon $\gamma-Al_2O_3$ for isopropanol dehydration. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1996,65,131-136
24. De Miguel. S, Scelza. O, Castro. A, Soria. J; Characterization of γ -alumina doped with Li and K by infrared studies of CO adsorption and Al-NMR. *Topics in catalysis* I.1994,87-94
25. Contescu. C, Popa. V, Miller. J, Ko. E, Schwarz. J.A; Proton affinity distributions of TiO_2-SiO_2 and ZrO_2-SiO_2 mixed oxides and their relationship to catalyst activities for 1-butene isomerization. *J. Catal.*1995,157, 244-258
26. Verbruggen. N, Knözinger. H; Reducibility and Hydrodesulfurization Activity of K-doped MoO_x/Al_2O_3 and MoO_x/SiO_2 catalysts. *Langmuir.* 1994,10,3148-3155
27. Lycourghiotis. A, Defosse. C, Delannay. F, Lemaitre. J, Delmon. B; parte 1.Effect of sodium on the $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ system. Influence of sodium content on the state of dispersion and on the nature of the cobalt supported on $\gamma-Al_2O_3$. *J.C.S.faraday I.*1980,76,1677-1688
28. Lycourghiotis. A, Defosse. C, Delannay. F, Delmon. B; parte 2. Effect of sodium on the $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ system. Influence of sodium content and preparation methods on the state of dispersion and nature of molybdenum supported on $\gamma-Al_2O_3$. *J.C.S.faraday I.*1980,76,2052-2064

29. La Parola. V, Deganello. G, Venezia. A; CoMo catalysts supported on aluminosilicates synergy between supported and sodium effects. *Appl. Catal.* 2004,206,237-247
30. Al-Zeghayer. V.S, Jibrill. B. Y; On the effects of calcination conditions on the surface and catalytic properties of γ -Al₂O₃ supported CoMo hydrodesulfurization Catalysts. *Appl.Catal.* 2005,292,287-294
31. Contescu. C, Jagiello. J, Schwarz. J.A; proton affinity distributions: A scientific basis for the design and construction of supported metal catalysts. *Preparation of catalysts VI*, G. Poncelet et al (eds),1995,237-251
32. Contescu. C, Jagiello. J, Schwarz. J.A; Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/ solution interface. *Langmuir.*1993,9,1754-1765
33. Adachi. M, Contescu. C, Schwarz. J.A; The use of proton affinity distributions for the characterization of active sites of alumina-supported Co-Mo catalysts. *J. Catal.*1996,158,411-419
34. Contescu. C, Contescu. A, Schwarz. J.A; Thermodynamics of proton binding at the alumina/ aqueous solution interface. A phenomenological approach. *J.Phys.Chem.*1994,98,4327-4335
35. Rudzinski. W, Jagiello. J, Grillet. Y; Physical Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces: Evaluation of the Adsorption Energy Distribution from Adsorption Isotherms and Heats of Adsorption. *J. Colloid interface sci.*1982,87,478-491
36. Cerofolini. G. F; Distribution function of adsorption energy in relation to the overall adsorption isotherm; *Chem. Phys.*1978,33,423-434
37. Nederlof. M. M, Van Riemsdijk. W. H, Koopal. L. K; Determination of adsorption affinity distributions: a general framework for methods related to local isotherm approximations. *J. Colloid interface sci.*1990,135,410-426
38. Rudzinski. W, Jagiello. J; Low-temperature adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: surfaces with random topography. *J. Low temperature Phys.*1981,45,1-19
39. Jagiello. J, Ligner. G, Papirer. E; Characterization of Silicas by Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration: Determination of the Adsorption Energy Distribution Function. *J. Colloid interface sci.*1990,137,128-136
40. Pérez. D, Lozano. A, Arias. C, Porras. V, Olarte. G, Giraldo. S, Centeno. A; The performance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst modified with boron and potassium in simultaneous reactions of olefins hydrogenation and 2-methylthophene hydrodesulfurization. *Rev. Colomb. Quim.*2008,37(2),219-231
41. Olarte. G, Porras. G; Determinación de la influencia de Na y K, sobre la actividad y selectividad en reacciones simultáneas de HDS y HID de olefinas. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2008.

42. Arias. C, Lozano. A; Comportamiento del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ modificado con boro, en reacciones simultáneas de hidrogenación de olefinas e hidrodesulfuración del 2-metiltofeno. Bucaramanga: UIS. CICAT, 2008.

43. Montgomery. D, Runge. G; Probabilidad y estadística aplicada a la ingeniería. Mc Graw Hill.1996,cap(9-10)

44. Moreno. A, Orozco. A; Implementación de un método para determinar acidez de sólidos utilizando la reacción de deshidratación de 2-propanol. . Bucaramanga: UIS. CICAT, 2008.

45. Sato. S, Kuroki. M, Sodesawa. T, Nozaki. F, Maciel. G; Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts. J. Mol.Catal.Chem.1995,104,171-177

46. Deo. A. V, Chuang. T. T, Dalla. I. G; infrared studies of adsorption and surface reactions of some secondary alcohols, C₃ to C₅, on γ -alumina and γ -alumina doped with sodium hydroxide. J.Phys.Chem.1971,75,234-239