

DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE Na Y K, SOBRE LA ACTIVIDAD
Y SELECTIVIDAD EN REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HDS Y HID DE
OLEFINAS

GIOVANNY ARNULFO OLARTE SUÁREZ

VLADIMIR CAMILO PORRAS HERNÁNDEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE Na Y K, SOBRE LA ACTIVIDAD
Y SELECTIVIDAD EN REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HDS Y HID DE
OLEFINAS

GIOVANNY ARNULFO OLARTE SUÁREZ

VLADIMIR CAMILO PORRAS HERNÁNDEZ

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

Director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

Co-director

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008

Quiero dedicar este trabajo a Dios y a mi Familia
En especial a mi abuelita, mi mamá, y hermanos, quienes con su apoyo y
ayuda, me permitieron alcanzar mis objetivos.

A mis primos Diego, Mauricio, Alejandra, Omaira y Fernando, por sus
consejos y colaboración.

A mis amigos y mi compadre Javier por su apoyo incondicional.

GIOVANNY A. OLARTE SUÁREZ

A mí madre y padre por su gran apoyo, afecto y firmeza en la
Construcción de este sueño
el cual no hubiera sido
posible sin su respaldo.

A mis hermanas por el cariño y afecto que me han brindado.

A yesenia por su apoyo en los momentos adversos.

A Zulay por su apoyo incondicional.
Vladimir

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos sinceros agradecimientos a:

El profesor Aristóbulo Centeno, quién además de ser nuestro guía, nos ha transmitido gran parte de su valiosa experiencia y pasión por la investigación.

La profesora Sonia Giraldo, por su comprensión y valiosas contribuciones a este trabajo.

Al Ingeniero David Pérez Martínez, por su invaluable orientación en el desarrollo de este proyecto.

A todos nuestros amigos y compañeros del CICAT, por su oportuna colaboración en la realización de esta investigación.

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química, por la oportunidad de formarnos como profesionales.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	5
2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	5
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	7
2.3. EVALUACION CATALÍTICA	8
3. RESULTADOS	11
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	11
3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA	14
3.2.1. Actividad y selectividad de los catalizadores modificados con potasio.	14
3.2.1.1. Reacciones Tipo I (Olefinas ramificadas)	15
3.2.1.2. Reacciones Tipo II (Olefinas lineales)	17
3.2.2. Actividad y selectividad de los catalizadores modificados con Sodio.	19
3.2.2.1. Reacciones Tipo I (Olefinas ramificadas)	19
3.2.2.2. Reacciones Tipo II (Olefinas lineales)	21
3.2.3. Influencia del metal alcalino en la alúmina modificada	23
3.2.3.1. Reacciones Tipo I (Olefinas ramificadas)	23
3.2.3.2. Reacciones Tipo II (Olefinas lineales)	24
4. DISCUSIÓN	25
5. CONCLUSIONES	29
6. BIBLIOGRAFIA	31
ANEXO A	35

ANEXO B

41

ANEXO C

42

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1. pH de las soluciones impregnantes.	6
Tabla 2.2. Identificación de los catalizadores.	6
Tabla 3.1. Propiedades texturales de los soportes y de los Catalizadores, y su acidez.	11
Tabla 3.2. Productos de las reacciones del 2-MT y de las Olefinas (Tipo I y Tipo II).	13
Tabla 3.3. Efecto de la alúmina modificada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K(3\%)}$, sobre la conversión y producción (Tipo I).	24

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquemas de reacción.	10
Figura 2. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, sobre la conversión y producción En reacciones Tipo I.	16
Figura 3. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, sobre la selectividad (Tipo I)	17
Figura 4. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, sobre la conversión y producción En reacciones Tipo II.	18
Figura 5. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, sobre la selectividad (Tipo II).	19
Figura 6. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$, sobre la conversión y producción En reacciones Tipo I.	20
Figura 7. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$, sobre la selectividad (Tipo I)	21
Figura 8. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$, sobre la conversión y producción En reacciones Tipo II.	22
Figura 9. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$, sobre la selectividad (Tipo II)	23
Figura 10. Efecto de la alúmina modificada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(3\%)$, sobre La conversión y producción (Tipo I).	24

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

ANEXO B. PROCEDIMIENTO TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESORCIÓN DE AMONÍACO (TPD NH₃)

ANEXO C. ISOTERMA DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂, DEL CATALIZADOR CoMo/ γ -Al₂O₃-Na(5%).

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA INFLUENCIA DE Na y K, SOBRE LA ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HDS Y HID DE OLEFINAS.*

AUTOR: OLARTE S. Giovanni A., PORRAS H. Vladimir C.**

PALABRAS CLAVES: FCC, HDS, HID, olefinas ramificadas, olefinas lineales.

RESUMEN

Buscando desarrollar nuevos catalizadores para hidrodeshidrosulfuración, se estudio el efecto de la variación de las características acido-base del catalizador CoMo soportado en γ -Al₂O₃, modificando ésta con Na y K, sobre su actividad y selectividad en reacciones simultáneas de hidrogenólisis e hidrogenación de olefinas. Se prepararon catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K y CoMo/ γ -Al₂O₃-Na con diferentes contenidos de K y Na (1, 3 y 5% en peso). Los catalizadores fueron caracterizados mediante Absorción Atómica, Análisis Textural, TPD de NH₃, Difracción de Rayos X. Para la evaluación catalítica se utilizó una carga modelo compuesta por 2-metiltofenos y olefinas disueltas en n-heptano. Se hicieron 2 tipos de reacciones según el tipo de olefina utilizada; una con una mezcla de trimetil-1-penteno y trimetil-2-penteno, representativos de las olefinas ramificadas internas y externas respectivamente (Tipo I) y otra con 1-Octeno como representante de las olefinas lineales (Tipo II).

En las reacciones tipo I se observó un aumento en la selectividad definida por la relación entre la producción de hidrocarburos C₅, resultado de la reacción de HDS, y la conversión de olefinas internas con el aumento en la concentración de Na y K, así como un aumento en isomerización del doble enlace del 1-octeno en las reacciones tipo II. Se presentó una disminución en la actividad para HDS y HID en los catalizadores modificados con K y Na comparados con el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, esta disminución se hizo más pronunciada a medida que se aumentó el contenido del metal alcalino. En general, se puede concluir que al modificar suavemente las propiedades acido-base del soporte del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, con pequeñas cantidades de K y Na, es posible controlar su actividad y selectividad en las reacciones que ocurren durante la HDS de nafta de FCC.

* Proyecto de grado.

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

TITLE: DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE INCORPORATION OF Na AND K ON THE ACTIVITY AND SELECTIVITY IN SIMULTANEOUS REACTIONS OF HDS AND HYD OF OLEFINS.*

AUTHOR: OLARTE S. Giovanni A., PORRAS H. Vladimir C.**

KEY WORDS: FCC, HDS, HYD, graft olefins, linear olefins.

ABSTRACT

The effect of the variation of the acid-base properties of the CoMo catalysts supported on γ - Al_2O_3 on its activity and selectivity in simultaneous reactions of hydrogenolysis and hydrogenation of olefins was studied. The γ - Al_2O_3 was modified with Na y K. CoMo/ γ - Al_2O_3 -K and CoMo/ γ - Al_2O_3 -Na catalysts were prepared with several contents of K and Na (1, 3 y 5% wt.). The catalysts were characterized by means of atomic adsorption, Textural Analysis, TDP of NH_3 , X-ray diffraction. The catalysts were evaluated using a model gasoline composed by 2-methylthiophene and olefins dissolved on n-heptane. Two types of reactions were carried out. Reactions type I where a mixture of trimethyl-1-pentene and trimethyl-2-pentene was used as representative molecules of external and internal branched olefins, respectively. Reactions type II where 1-octene was used as representative molecule of linear olefins.

In type I reactions the selectivity defined as the relation between the hydrodesulfuration of 2-MT and the conversion of the internal olefins increased when the content of K and Na in the catalyst was increased. In type II reactions the products of the isomerization reaction also increased. A decrease in the HDS and HYD activity of the catalysts modified with K and Na was observed, when the content of the alkaline metal was increased. In conclusion, the selectivity of the reactions that take place in the hydrotreatment of FCC Naphtha can be controlled by the modification of the acid-base properties of the CoMo/ γ - Al_2O_3 catalyst with low amounts of Na and K.

* Grade work.

** Engineering Physical-Chemical Faculty, Chemical Engineering School, Arist6bulo Centeno, Sonia Giraldo.

1. INTRODUCCIÓN

Las legislaciones ambientales impuestas a la industria de los combustibles, cada vez son más exigentes en cuanto a la disminución de heteroátomos (S, N, O, Ni, V, etc.) y estructuras poliaromáticas, las cuales han provocado grandes cambios en la industria de la refinación [1]. El Hidrotratamiento catalítico (HDT) es el procedimiento más utilizado para purificar y modificar fracciones provenientes de la destilación del petróleo, en cuanto a la eliminación de los heteroátomos presentes en estas [1, 2]. En este tienen lugar reacciones simultáneas de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos [3]. En Colombia, la resolución 1180 del 21 de junio del 2006, decretó la propuesta de calidad de los combustibles; para el caso de la gasolina el contenido de azufre para diciembre del 2010 debe estar alrededor de 300 ppm. Por lo tanto para cumplir con las nuevas regulaciones concernientes a la cantidad de azufre presente en los combustibles, el principal reto para la industria de la refinación, es el desarrollo de sistemas catalíticos más activos y selectivos para una desulfuración profunda [4].

En la actualidad la mayor parte de los combustibles para el transporte proviene de combustibles fósiles como el petróleo; la gasolina es uno de los más utilizados y la fracción más importante a desulfurizar de esta es la nafta de FCC (de las siglas en inglés, *Fluidized Catalytic Cracking*), que constituye entre el 30 y 40% del *pool* de la gasolina y representa la mayor contribución al octanaje de este combustible, debido a su alto contenido en olefinas (20-40%) [1, 2, 3, 5]. Sin embargo, esta corriente de la refinería también aporta entre el 85 y 95% del azufre total de la gasolina, siendo el tiofeno y sus

derivados alquílicos, la clase más importante de compuestos de azufre presentes (60% del azufre total) [2]. Así pues, el desafío consiste en eliminar un máximo de impurezas de azufre y a su vez evitar la saturación de las olefinas con el objeto de mantener el octanaje de este importante combustible.

Desde el punto de vista del HDT la mejor alternativa para la desulfuración de la nafta de FCC, teniendo en cuenta que no se requiere modificaciones en el proceso existente en la refinería, es el desarrollo de catalizadores que sean más selectivos hacia la HDS (Hidrodesulfuración) de compuestos azufrados que hacia la HID de olefinas [1, 2, 3].

Se han estudiado varias formas de favorecer las reacciones de HDS de la nafta FCC, una de ellas, es la modificación del soporte de los catalizadores empleados para tal fin [5, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. Referente a esto se ha encontrado que la adición de elementos como el K, Na y el Sn, y óxidos como el SiO_2 , TiO_2 y ZrO_2 , influyen directamente sobre la acidez y basicidad del soporte, de tal forma que la actividad y selectividad pueden aumentar o disminuir, dependiendo de las cantidades incorporadas [5, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

La gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se ha convertido en el soporte más usado en HDT debido a varias razones entre las que podemos mencionar: su facilidad de producción y manejo, su bajo costo, su estabilidad térmica bajo condiciones de reacción y regeneración, su carácter anfotérico y por permitir la dispersión de las fases activas. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee características texturales (área superficial específica, distribución de tamaño de poro, volumen de poro) y superficiales (características ácidas-básicas de los grupos hidroxilos) que son propias del origen de cada alúmina [6, 7, 8].

La adsorción de iones metálicos sobre la superficie de la alúmina está influenciada de manera importante por el pH de la solución y por las características ácidas y básicas de la superficie, las cuales son responsables iniciales del proceso de adsorción [6, 7, 8].

La existencia de diversos grupos hidroxilos con diferentes características ácidas y básicas sobre la superficie de la alúmina permite que a cualquier pH utilizado en la impregnación, la superficie posea en mayor o menor grado sitios disponibles para interactuar con aniones y/o cationes [4, 5, 6].

También existen notables diferencias en el comportamiento de los catalizadores, dependiendo de los componentes del alimento y de las cantidades relativas de estos [9, 11].

Con respecto a los metales alcalinos Venecia et al. [12] y Bouwens et al. [13]; establecieron que la adición de estos al soporte de un catalizador CoMo afecta de manera positiva la dispersión de la fase activa. Además, otros autores [9, 10] han reportado que al modificar los catalizadores comerciales con cantidades apropiadas de K, la selectividad puede mejorar, debido a una disminución en la acidez, que genera una caída mayor de la actividad HID de olefinas respecto a la HDS del 2-metiltiofeno. Sarbak et al. [14], presentaron un estudio sobre la incorporación de Na a catalizadores CoMo en diferentes secuencias de impregnación, sobre su actividad en la HDS de tiofeno, mostrando una disminución de la acidez Brønsted al adicionar este metal alcalino, y una mejora en la actividad HDS al incorporarse el Na directamente al soporte, en comparación con los otros catalizadores modificados en el intermedio o al final de la preparación del catalizador CoMo convencional. Se

ha encontrado que para el caso de las olefinas las principales reacciones comprenden la HID, isomerización, craqueo, recombinación con H_2S , alquilación y oligomerización [2, 9], mientras que para el 2-metiltiofeno dos rutas principales de reacción para HDS se han evidenciado, una ruta hidrogenante con el 2-metiltetrahidrotiofeno (2MTHT) como compuesto intermediario y una ruta directa cuyo intermediario es el 1,3-pentadieno; ambas conducen a la formación de una mezcla de pentenos que posteriormente se hidrogena a n-pentano (C5s) [3, 7].

En este trabajo se pretende analizar la influencia que tiene la incorporación de metales alcalinos (K y Na) sobre la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$ en sus propiedades ácido-base del catalizador.

Los catalizadores modificados serán evaluados principalmente en las funciones de hidrogenólisis del enlace C-S e hidrogenación de olefinas (HID), y también sobre funciones secundarias asociadas con la acidez, tales como el craqueo, isomerización y alquilación. Utilizando como carga modelo el 2-metiltiofeno (molécula representativa de los compuestos azufrados); y dos tipos de olefinas: olefinas ramificadas (mezcla en proporción 3:1 de 2,4,4-trimetil-1-penteno y 2,4,4-trimetil-2-penteno), y olefinas lineales (1-octeno).

Nuestro propósito es encontrar catalizadores más eficientes para la hidrodesulfuración (HDS) selectiva de la nafta de FCC Con lo cual se espera encontrar la mejor relación entre la cantidad de metal alcalino incorporado a la $\gamma-Al_2O_3$ en catalizadores CoMo, y la HDS selectiva; evaluados en reacciones simultáneas de HID de olefinas e hidrodesulfuración (HDS) en ambientes de hidrotratamiento (HDT).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃ modificada con Na y K, así como los procedimientos de caracterización: espectrometría de absorción atómica, isothermas de adsorción y desorción de N₂; espectrometría de difracción de rayos X (DRX), y cálculo de la acidez de los catalizadores (TPD de NH₃), además de las condiciones para la evaluación catalítica de los catalizadores.

2.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

El soporte utilizado fue una alúmina comercial de *Procatalyse*. La alúmina se trituro y tamizó a un tamaño de partícula entre 0.3 - 0.6mm. Posteriormente se secó en flujo de aire (100ml/min), 2°C/min a 120°C por 2h y luego se calcinó a 500°C, 5°C/min durante 4h. Sus características texturales son: A_{BET}, 208 m²/g; Volumen de poro, 0.60 cm³/g; diámetro promedio de poro, 116 Å.

La modificación de la γ -Al₂O₃, con K se efectuó mediante impregnación de una solución acuosa de KNO₃ (MERCK, 99%), para obtener soportes γ -Al₂O₃-K con contenidos de 1, 3 y 5% de K. La modificación con Na se hizo a través de una solución acuosa de NaNO₃ (MERCK, 99%) para obtener soportes γ -Al₂O₃-Na con contenidos de 1, 3 y 5% de Na por el método de

impregnación húmeda incipiente. Los soportes fueron secados con un flujo de aire de $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ por 12 h a 120°C y calcinados a 500°C durante 4 h. Sobre estos soportes se impregnaron el Mo(10% MoO_3) y el Co(2% CoO) por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva, usando como sales precursoras $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (MERCK, 99%) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99.5%) respectivamente. En la Tabla 2.1 se muestran los pH's de las soluciones impregnantes. Después de cada impregnación los sólidos se sometieron al mismo tratamiento térmico utilizado durante la modificación de la alúmina. Los catalizadores preparados se nombraron $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$, donde x representa el porcentaje de K y Na respectivamente. Además, para efectos de comparación se preparó un catalizador convencional $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y un catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ llamado blanco, el cual en el paso de la impregnación del metal alcalino solo se usó agua destilada. En la Tabla 2.2 se presenta la identificación de los catalizadores.

Tabla 2.1 pH de las soluciones impregnantes.

<i>Sal</i>	<i>pH</i>	<i>Sal</i>	<i>pH</i>
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(10)$	5.37	$\text{KNO}_3(5)$	5.11
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}(2)$	5.40	$\text{NaNO}_3(1)$	4.89
$\text{KNO}_3(1)$	4.92	$\text{NaNO}_3(3)$	4.73
$\text{KNO}_3(3)$	5.06	$\text{NaNO}_3(5)$	4.63

Todas las sales están disueltas en un volumen calculado de agua destilada para impregnación húmeda incipiente. Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso nominal del componente correspondiente (MoO_3 , CoO , Na y K).

Tabla 2.2 Identificación de los catalizadores preparados.

<i>Catalizador</i>	
$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ K}(1)$	$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ Na}(1)$
$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ K}(3)$	$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ Na}(3)$
$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ K}(5)$	$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \text{ Na}(5)$
$\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Referencia)	* $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Blanco)

Los números entre paréntesis indican el porcentaje en peso nominal del componente correspondiente (Na y K); Mo =10% MoO_3 . Co = 2% CoO .

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Las propiedades texturales; área BET (A_{BET}), volumen de poro (PV) y diámetro promedio de poro, de los soportes y catalizadores preparados se determinaron a través de un análisis de adsorción-desorción de N_2 utilizando un equipo NOVA 1200 de Quantachrome, la superficie específica se determinó con base en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET); el volumen y la distribución del tamaño de poro son calculados con base en el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH).

Para determinar el contenido real de los metales impregnados en los catalizadores se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380.

Para la determinación de las fases cristalinas en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ (donde x representa 3 y 5 %, en cada catalizador), se realizó una difracción de rayos X, llevada a cabo en un difractómetro de polvo marca RIGAKU, modelo D/MAX III B, utilizando las siguientes condiciones: voltaje 40 kV, corriente 20 mA, rango de medición $2\text{-}70^\circ 2\theta$, radiación $\text{CuK}\alpha_1$. El análisis cualitativo de las fases presentes en la muestra se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del ICDD. Los resultados se muestran en detalle en el anexo A.

Se determinó la acidez total de los catalizadores preparados por la técnica de temperatura programada de desorción de amoníaco (TPD NH_3) en un equipo

CHEMBET 3000 de Quatachrome, el procedimiento de la técnica se muestra en detalle en el anexo B.

2.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA.

La actividad catalítica se evaluó en un reactor continuo a alta presión, bajo una presión total de 17 bar y una temperatura de 250°C, empleando 0.35 g de catalizador diluido a 1 ml con esferas de borosilicato. Antes de iniciar la reacción, los catalizadores fueron secados *in situ* con N₂ a 120°C durante 1 h, y activados *in situ* a 400 °C, con una mezcla de H₂S/H₂ (15/85 v/v) por 3 h, a presión atmosférica, y después fueron enfriados hasta la temperatura de trabajo bajo la misma mezcla. La carga modelo, compuesta por 2% en peso de 2-metiltofeno (2MT), 20% de olefinas, 2% de dodecano, utilizado como estándar interno de cromatografía y n-heptano como solvente, fue inyectada en el reactor, a un flujo de 20 ml/h, junto con un flujo de H₂ de 166 ml/min, para una relación volumétrica H₂/carga líquida de 500. Las olefinas utilizadas fueron una mezcla comercial de trimetilpentenos (TMP) constituida principalmente por 2,4,4-trimetil-1-penteno (TM1P) y 2,4,4-trimetil-2-penteno (TM2P), con una relación aproximada de 3:1. Estas dos moléculas se usan como representantes de las olefinas ramificadas externas e internas respectivamente, para las reacciones Tipo I (olefinas ramificadas); y para las reacciones Tipo II (olefinas lineales), se utilizó como molécula representativa de olefinas lineales el 1-octeno (1-oct). Los productos condensables de las reacciones fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100 m x 0.25 mm x 0.5 µm). La identificación de los productos se llevó a cabo por GC-MS y por comparación de los tiempos de retención de algunos de los productos y reactivos de la reacción.

Para la expresión de la actividad catalítica se tuvo en cuenta la conversión total del 2MT y de olefinas respectivamente (2MT, TM1P, TM2P, 1-oct) [ver tabla 3.1], y la conversión parcial del reactivo A_i hacia cada uno de sus diferentes productos de reacción B_j , se expresó como la producción del componente B_j , calculada mediante la siguiente ecuación:

$$PB_j = 100 * \frac{MolB_{j-finales}}{\alpha_{ij} * MolA_{i-iniciales}} \quad \text{Ec.(1)}$$

Donde, α_{ij} , es la relación entre los coeficientes estequiométricos del producto i al reactivo j . $Mol B_{j-finales}$ y $Mol A_{i-iniciales}$, son los moles del producto B a la salida del reactor y los moles del reactivo A en el alimento, respectivamente.

La selectividad (S), para las reacciones Tipo I (olefinas ramificadas) de cada catalizador se expresa mediante la relación entre la producción de C5s, resultado de la HDS y la conversión de cada una de las olefinas (internas, externas y totales), así:

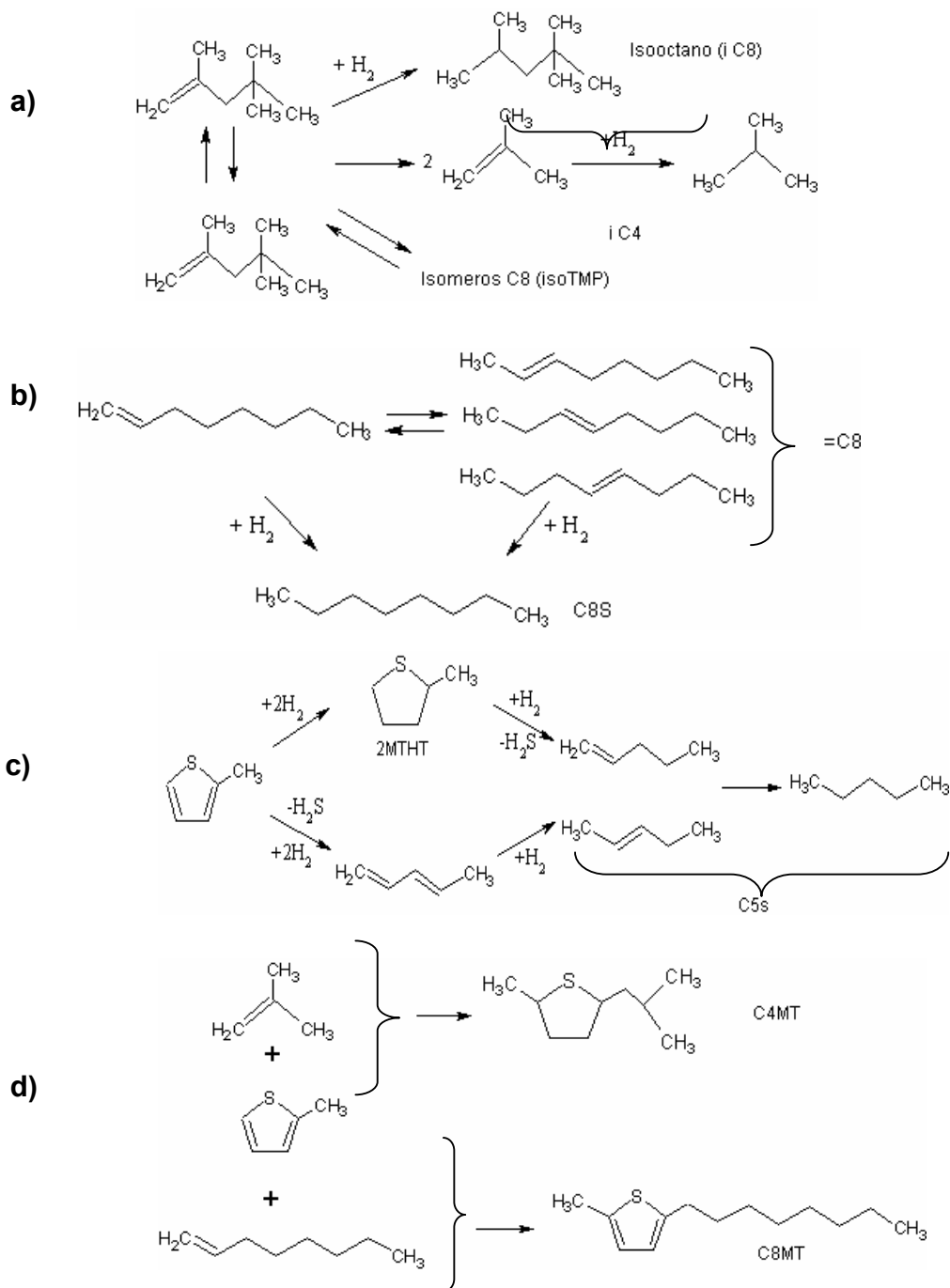
$$S = \frac{C5s}{C_{Olefina}} \quad \text{Ec. (2)}$$

Para las reacciones Tipo II (olefinas lineales), la selectividad (S), se decidió definirla como S_1 y S_2 , como sigue:

$$S_1 = \frac{C.2MT}{HID} \quad \text{Ec. (3)} \quad S_2 = \frac{C5S}{HID} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde HID representa la producción de octanos (C8s), y la HDS la producción de n-pentano, 1-penteno y 2-penteno (C5s). Ver Figura 1 [3].

Figura 1. Esquemas de reacción.



a) Reacciones en las que participan las olefinas ramificadas, **b)** Reacciones en las que participa la olefina lineal, **c)** Esquema de la HDS del 2MT, **d)** Reacciones de alquilación del 2MT con el isobuteno, en el caso de las olefinas ramificadas y con el 1-octeno en el caso de las olefinas lineales. [3].

3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los principales resultados de los efectos de la incorporación de metales alcalinos (K y Na) sobre el soporte y los catalizadores preparados.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En la Tabla 3.1 se muestran las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores. Tomando como referencia la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observa una disminución leve en el PV y el PD de todos los catalizadores; esto puede atribuirse principalmente a la impregnación de los metales activos (Co y Mo). Además se observa, que el A_{BET} disminuye cuando se agrega K y Na; de acuerdo a Venezia, et al [10] y La Parola, et al [17] esta reducción es debida a la influencia de la carga del metal alcalino sobre la estructura de la fase activa CoMo y su dispersión sobre el soporte, pero estas modificaciones estructurales no son lo suficientemente importantes para evidenciar su presencia en los resultados del análisis DRX. Todos los catalizadores estudiados presentaron características similares en cuanto a las isothermas de adsorción y la distribución de poros. Las isothermas de adsorción son de Tipo II. Las isothermas presentan un fenómeno de histéresis tipo A, que indica la presencia de poros cilíndricos abiertos a ambos lados. Las curvas de distribución de tamaño de poros calculados por el método BJH indican que los catalizadores son mesoporosos ($25 < PD < 150 \text{ \AA}$), ver resultados en la Tabla 3.1 y la gráfica de las isothermas en el anexo C.

El análisis de AA mostró que el contenido real de los metales impregnados, es prácticamente igual al valor nominal en todos los catalizadores preparados, lo que confirma que el método de preparación empleado asegura una incorporación eficiente de estos.

Tabla 3.1 Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores, y su acidez.

Material	A_{BET} (m^2/g)	PV (cm^3/g)	PD (Å)	Acidez Total [$\mu eqNH_3/g$ Catalizador]
$\gamma-Al_2O_3$	208	0.60	116	-
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$	205	0.51	100	292
$\gamma-Al_2O_3$ -K(3)	188	0.54	115	-
$\gamma-Al_2O_3$ -K(5)	184	0.51	111	-
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -K(1)	190	0.50	106	187
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -K(3)	179	0.48	108	135
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -K(5)	162	0.45	104	127
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -Na(1)	194	0.51	106	202
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -Na(3)	183	0.48	106	180
CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -Na(5)	164	0.45	113	138

**A_{BET} : área específica, PV: volumen de poro, PD: diámetro promedio de poro.
Entre paréntesis: % nominal K o Na.**

En todos los casos los difractogramas de rayos X (anexo B) de las muestras exhibieron los patrones amorfos típicos del correspondiente soporte. En el catalizador CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ (referencia), se observan solamente picos de $\gamma-Al_2O_3$, de acuerdo a lo encontrado por Al-Zeghayer [21], indicando que los componentes activos están dispersos uniformemente; estas observaciones según Knözinger [15], indican una interacción entre los compuestos de oxido de molibdeno y la superficie de Al_2O_3 .

Para los catalizadores CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ -K(x), siendo x = 3 y 5% de K, se observó la presencia de oxidos de gamma alúmina, lo que determina una alta

dispersión tanto del metal alcalino, como de las fases metálicas activas, además se pueden observar pequeños picos de K_2MoO_4 y MoO_3 en el catalizador $CoMo/\gamma-Al_2O_3-K(5)$, que puede deberse a la transformación del MoO_3 en especies monoméricas MoO_4^{2-} como consecuencia de los altos contenidos de K en el soporte del catalizador [15].

Para los catalizadores $CoMo/\gamma-Al_2O_3-Na(x)$, ($x = 3$ y 5% de Na), se identifica la presencia de Na_2MoO_4 , en el catalizador $CoMo/\gamma-Al_2O_3-Na(5)$, la cual es atribuída a un cambio del Mo octaedral a tetraedral al aumentar el contenido de Na [16]. Según La Parola, et al. [17] esto sucede a expensas de la presencia de $CoMoO_4$ en la superficie del catalizador. En la muestra $CoMo/\gamma-Al_2O_3-Na(5)$ analizada se observa una reflexión en 12.92° (en grados de 2θ) la cual no pudo ser asignada a alguna fase conocida reportada en la base de datos de la ICDD.

Los resultados de las pruebas TPD de amoníaco (ver Tabla 3.1) para determinar la acidez de los catalizadores, evidencian una disminución en esta propiedad al aumentar la cantidad de metal alcalino impregnado sobre el soporte [9, 12, 13, 16]. Estudios realizados por Bocanegra [21], revelan que el K, Na y Li, bloquean los sitios ácidos de la alúmina, localizándose principalmente en la configuración OH Tipo Ia (grupo OH unido al Al^{+3} tetraedral), en la cual tienden a posicionarse estos cationes de acuerdo al modelo superficial de la alúmina propuesto por Ratnasamy y Knözinger [7, 8]. Al ocupar el metal alcalino las posiciones tetraedrales disponibles en la superficie de la alúmina, se favorece la adsorción selectiva del Mo en los sitios octaedrales, los cuales tienen una menor interacción con la alúmina, provocando una disminución de la interacción existente entre el molibdeno y el soporte [9, 12, 13].

3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Los productos de reacción obtenidos para todos los catalizadores estudiados en la reacción de HDS del 2MT y del HID de las olefinas ramificadas TMP (Tipo I) y de las olefinas lineales 1-octeno (Tipo II), se presentan en la Tabla 3.2, con estos se puede establecer los esquemas de reacción propuestos en la figura 1 [3].

Tabla 3.2 Productos de las reacciones del 2-MT y de las olefinas.

Reactivo	Productos de reacción
2-metiltiofeno (2MT)	C5s (1-penteno + 2-penteno + n-pentano) 2MTHT (2-metiltetrahidrotiofeno) C4MT(butilmetiltiofeno+isobutilmetiltiofeno) C8MT(octilmetiltiofeno)
2,4,4-trimetilpentenos (TMP): TM1P y TM2P (Tipo I)	iC8 (isooctano) iC4 (isobuteno + isobutano) isoTMP (Isómeros de los trimetilpentenos) C4MT(butilmetiltiofeno+isobutilmetiltiofeno)
1 – octeno (1-oct) (Tipo II)	C8s (octanos) C8= (isómeros) C8MT(octilmetiltiofeno)

3.2.1. Actividad y selectividad de los catalizadores modificados con Potasio.

En las Figuras 2, 3, 4 y 5, se presentan los resultados de la actividad y selectividad correspondiente a los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, en los cuales se incorporó K sobre el soporte de impregnación de los precursores de las fases activas.

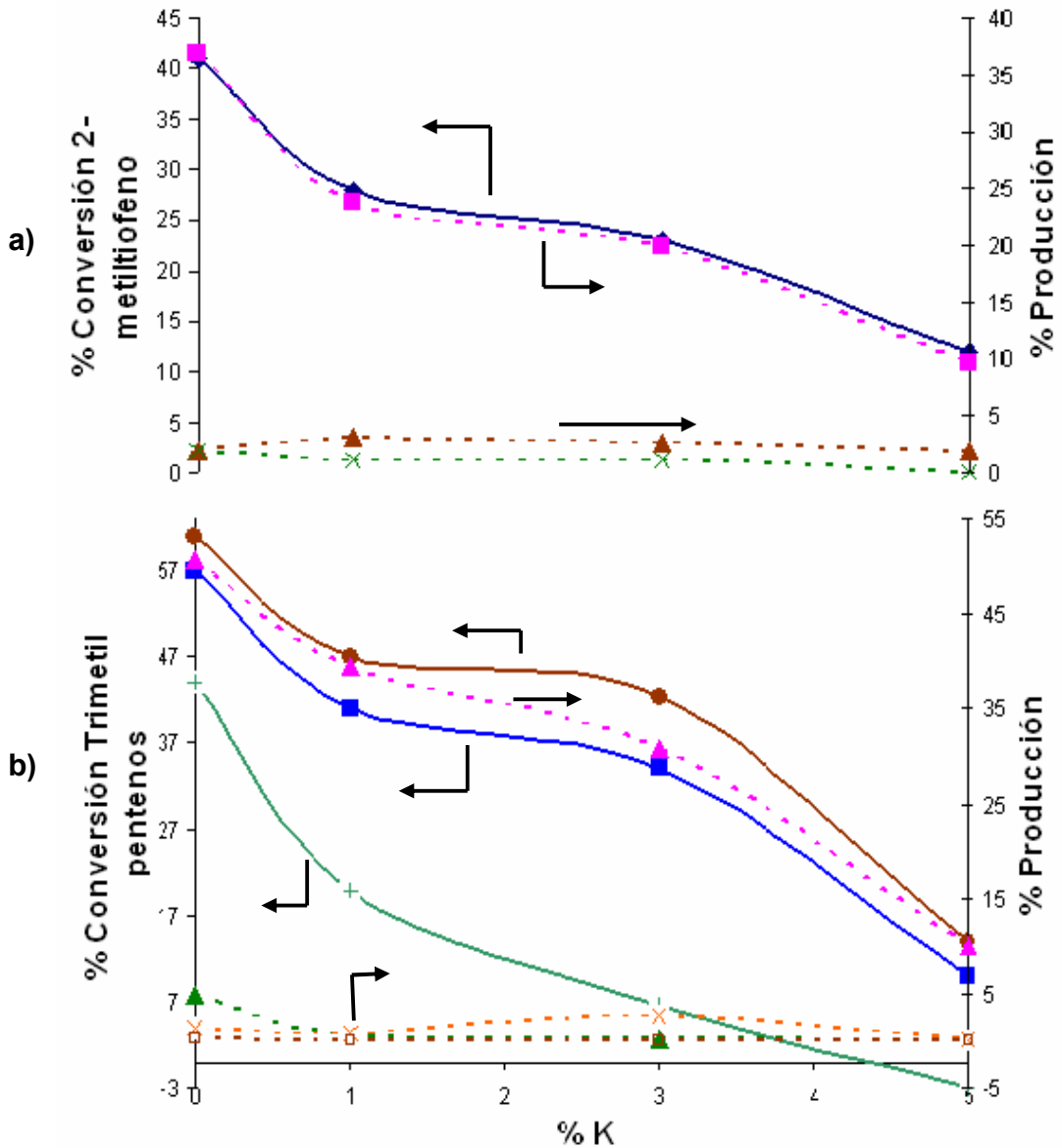
3.2.1.1. Reacciones Tipo I.

En la Figura 2 se muestra el efecto del contenido de K en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ sobre la conversión total del 2MT, la conversión de olefinas internas y externas de las olefinas ramificadas así como las conversiones parciales de estos reactivos a sus productos de reacción. En esta figura se puede observar que a medida que se incrementa el contenido de K, se provoca una disminución en la actividad HDS (conversión del 2MT hacia productos C5s).

También, se puede notar en la Figura 2a que la conversión total del 2MT presenta un comportamiento similar a la actividad HDS, se encontró una baja presencia del 2MTHT. Además, la producción de dialquiltiofenos (C4MT) fue imperceptible y se observa una proporción baja de isómeros estructurales de las olefinas ramificadas, como otros trimetilpentenos, dimetilhexenos etc., los cuales se agruparon como los isoTMP; reflejo de la menor acidez en estos catalizadores, que se puede deducir de la menor actividad en hidrocrqueo en comparación con la alúmina sin modificar y que va de acuerdo a los resultados del TPD de amoniaco. El producto más importante de las olefinas ramificadas al utilizar los catalizadores con K y convencional, fue el isoocetano (iC8), resultado de la HID de éstas. Se observa que también puede ocurrir una isomerización del doble enlace del TM1P al TM2P. Sin embargo, esta reacción no fue posible seguirla debido a la presencia de ambas olefinas en el alimento, incluso se encuentra para el contenido más alto de K, una mayor concentración de estas últimas en los productos que en la carga por eso se presenta la conversión negativa que se observa en la Figura 2b. En consecuencia la selectividad respecto a las olefinas internas aumenta con el contenido de K, que puede ser debido a la inhibición en la hidrogenación e isomerización de las olefinas internas y la isomerización de una parte de las olefinas externas a internas, como se muestra en la Figura 3. La selectividad

para el K(5%) no se pudo calcular debido al comportamiento especial presentado por la olefina interna en la Figura 2b.

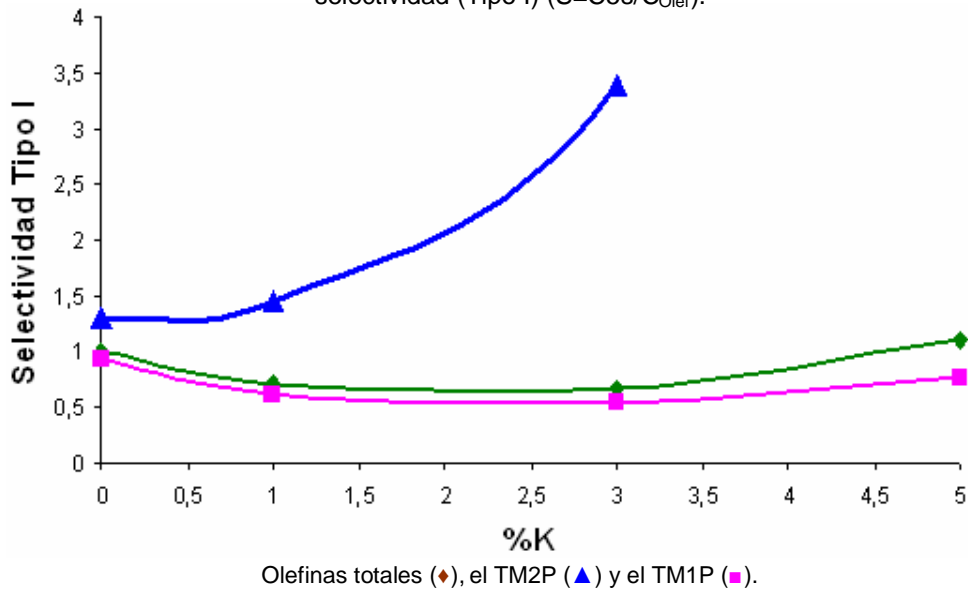
Figura 2. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ sobre la conversión y la producción de cada uno de los compuestos (Tipo I).



Conversión (líneas continuas), producción (líneas punteadas). **a):** C.2MT (♦), C5s (■), 2MTHT (▲), C4MT+C8MT (x). **b):** TM1P (●), TM2P (+), olefinas totales (-), iC8 (▲), iC4 (▲), isoTMP (□), C4MT (x).

En la Figura 3 además se observa que la selectividad respecto a olefinas totales y externas disminuye un poco para contenidos intermedios de K, pero se recupera con el catalizador soportado en la alúmina con 5% de K.

Figura 3. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ sobre la selectividad (Tipo I) ($S=\text{C}5\text{s}/\text{C}_{\text{Olef}}$).



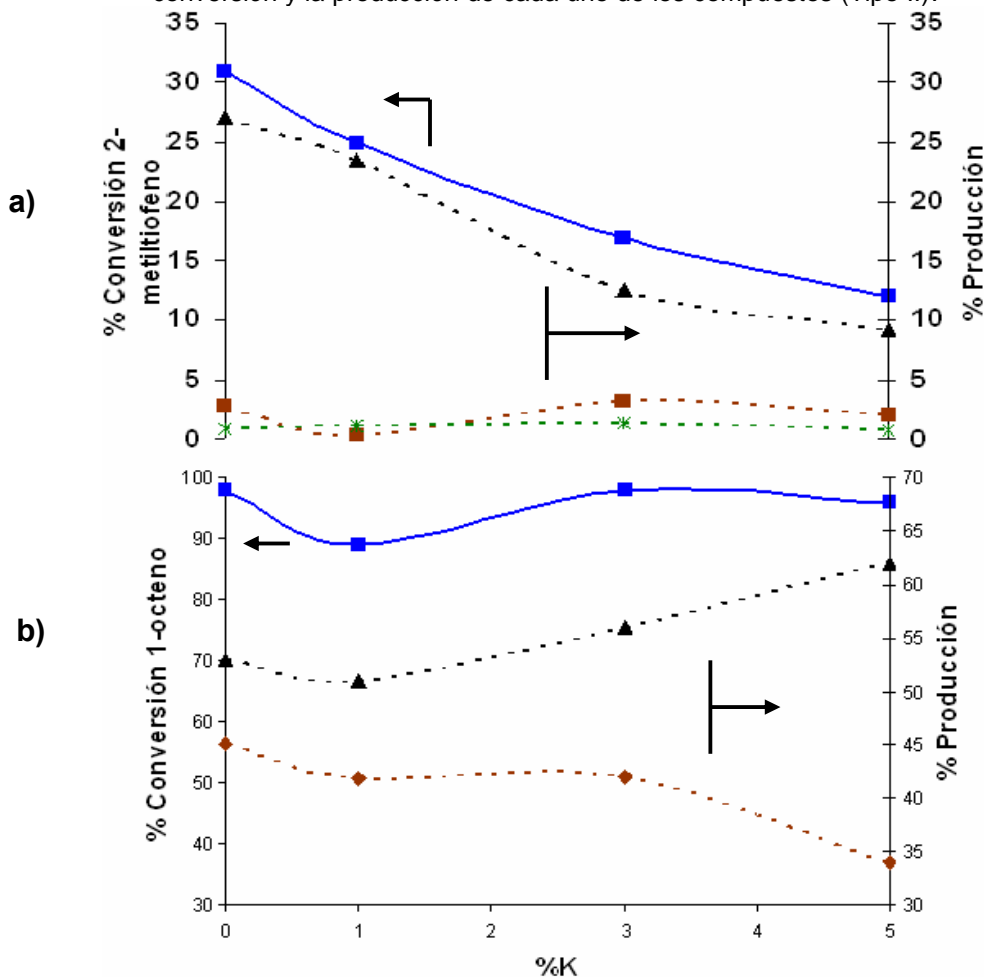
3.2.1.2. Reacciones Tipo II.

En la Figura 4, se presenta el efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$, sobre la conversión del 2MT, conversión del 1-octeno (olefina lineal), así como las conversiones parciales de estos reactivos a sus productos de reacción. En la figura se puede observar una disminución apreciable en la actividad HDS, a medida que se aumenta la cantidad de K incorporada en el soporte del catalizador, en las olefinas lineales las únicas reacciones que se llevan a cabo son la isomerización del doble enlace, para producir olefinas lineales internas ($\text{C}8=$) y la HID de las olefinas para producir octano ($\text{C}8\text{s}$). La producción de isómeros de doble enlace, aumenta en los catalizadores con cantidades de K mayores al 1%. Esto se debe a la alta conversión del 1-octeno y la baja producción de octanos, que va asociada a la estabilidad que le confiere su estructura lineal,

comparada con la mayor reactividad de las olefinas ramificadas [3, 7], la HID del 1-octeno disminuye del mismo modo. El aumento en las olefinas internas (2, 3 y 4-octeno; C8=), tiene un efecto positivo sobre el octanaje total, por ser estos de mayor octanaje en comparación con el 1-octeno [22].

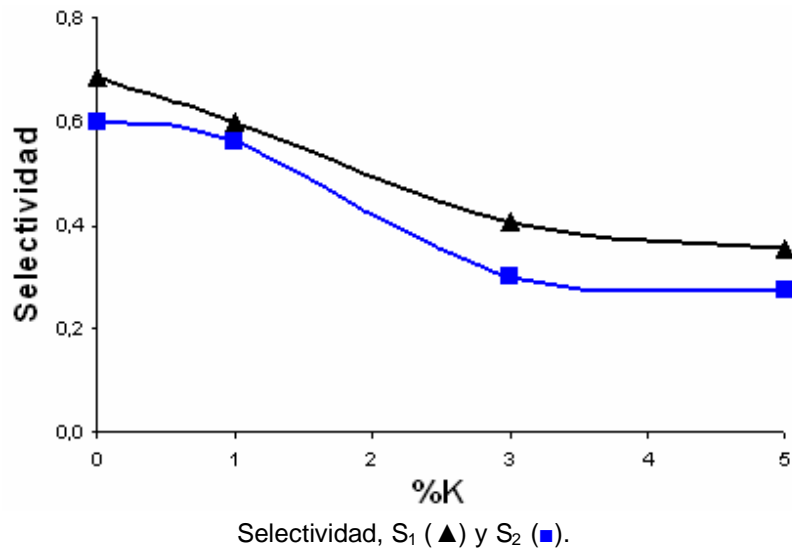
En la Figura 5, se aprecia una disminución tanto en la selectividad S_1 y S_2 , en los catalizadores a medida que el contenido de K es mayor; pero es mucho más notable esta caída en los catalizadores con contenidos de K del 3 y 5%.

Figura 4. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ sobre la conversión y la producción de cada uno de los compuestos (Tipo II).



Conversión (líneas continuas), producción (líneas punteadas). a): C.2MT (■), C5s (▲), 2MTHT (■), C8MT (x). b): 1-oct (■), C8s (◆), C8= (▲).

Figura 5. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ sobre la selectividad (Tipo II). ($S_1 = \text{C. 2MT/HID}$; $S_2 = \text{C5s/HID}$)



3.2.2. Actividad y selectividad de los catalizadores modificados con sodio.

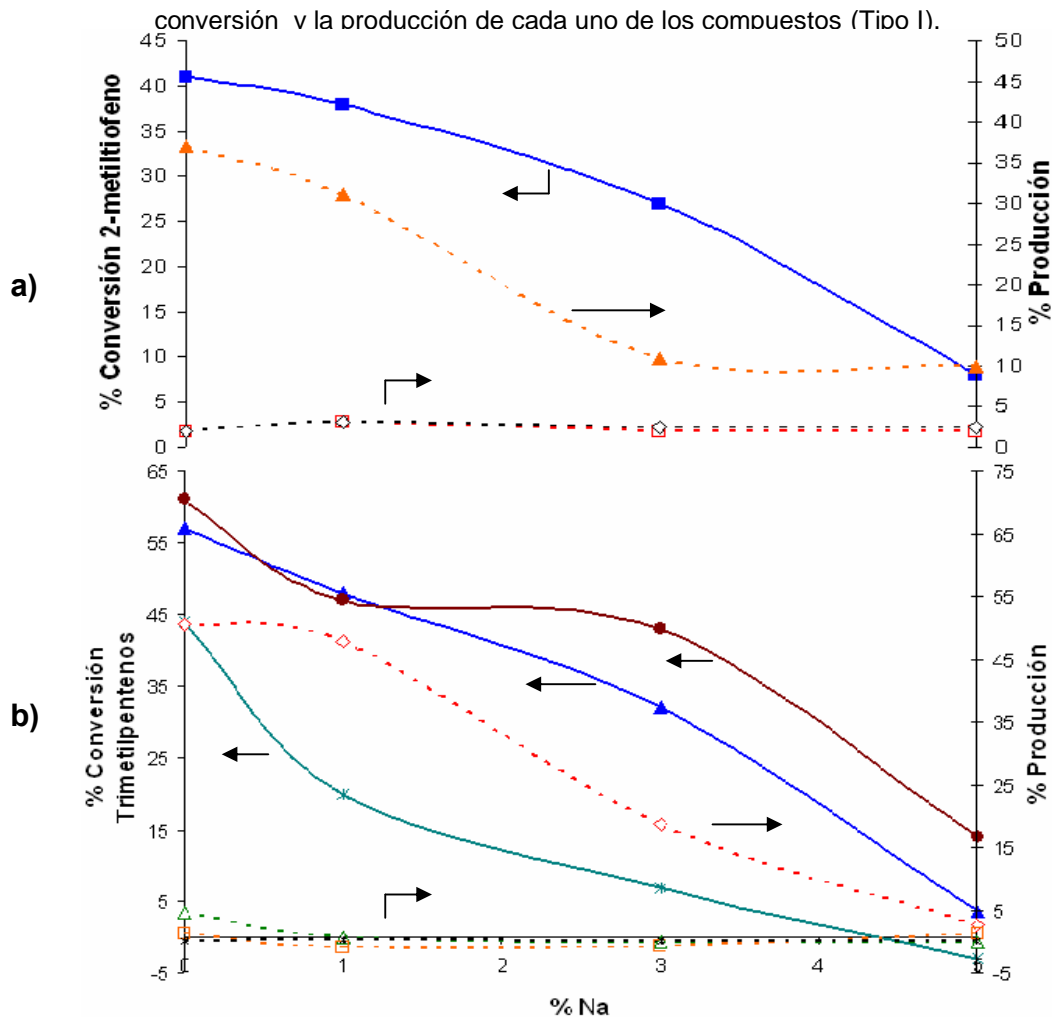
En las Figuras 6, 7, 8 y 9 se presentan los resultados de la actividad, y selectividad catalítica correspondiente a los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$, en los cuales se incorporó Na sobre el soporte de impregnación de los precursores de las fases activas.

3.2.2.1. Reacciones Tipo I.

En la Figura 6 se presenta la influencia del contenido de Na en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ sobre la conversión total del 2MT, conversiones de olefinas internas y externas de las olefinas ramificadas así como las conversiones parciales de estos reactivos a sus productos de reacción. En esta figura se puede observar que a medida que se incrementa el contenido de Na (superior al 1%), se provoca una disminución en la actividad HDS. Comparado con los catalizadores sobre soportes

modificados con K, la baja actividad es más notable en la modificación con Na.

Figura 6. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ sobre la conversión y la producción de cada uno de los compuestos (Tipo I).

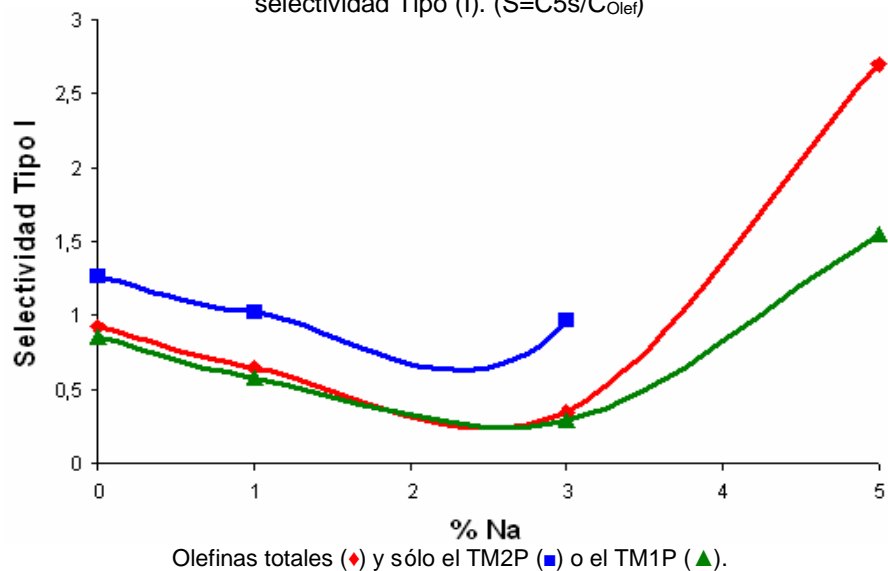


Conversión (líneas continuas), producción (líneas punteadas). **a):** C.2MT (■), C5s (▲), 2MTHT (□), C4MT+C8MT (◇). **b):** TM1P (◆), TM2P (+), olefinas totales (▲), iC8 (◇), iC4 (▲), isoTMP (□), C4MT (x).

También, se puede notar en la Figura 6a que la conversión total del 2MT presenta una disminución a medida que aumenta la cantidad del álcali en el soporte del correspondiente catalizador, mientras que la conversión del 2MTHT se mantiene muy baja. También con estos catalizadores no hay presencia apreciable de productos alquiltiofenicos (C4MT); reflejo de la

menor acidez en estos, que se deduce además con la menor actividad en hidrocrqueo en comparación con la alúmina sin modificar. Al igual que con el K, se observa una proporción baja de isómeros estructurales de las olefinas ramificadas (isoTMP). En general se presenta un comportamiento semejante al descrito para el K en el apartado 3.2.1.1., como se muestra en la Figura 7.

Figura 7. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ sobre la selectividad Tipo I. ($S=\text{C5s}/\text{C}_{\text{Olef}}$)



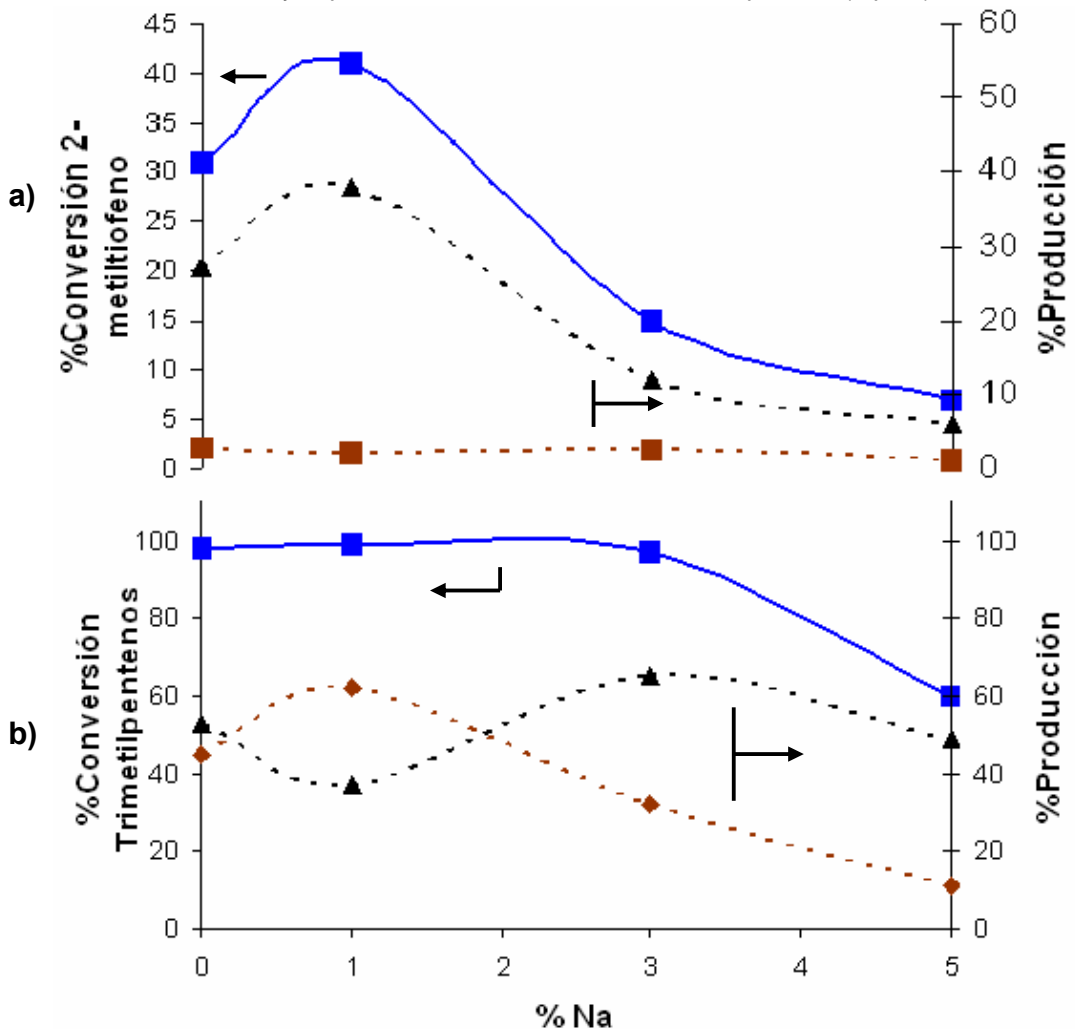
Además se observa un aumento en la selectividad de las olefinas externas y totales en los catalizadores con 5% de Na.

3.2.2.2. Reacciones Tipo II.

En la Figura 8, se presenta la influencia de los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$, sobre la conversión del 2MT, conversión del 1-octeno (olefina lineal), así como las conversiones parciales de estos reactivos a sus productos de reacción. En la figura se puede observar un pequeño aumento en la actividad HDS para el catalizador con 1% de Na con respecto al de referencia,

comportamiento contrario es observado en los catalizadores con contenidos de Na mayores al 1%, también se puede observar en la Figura 8 que la conversión del 1-octeno, no varía apreciablemente en los catalizadores con contenidos menores al 3%, comportamiento contrario presenta el catalizador con 5% de Na, para el cual la conversión del 1-octeno y la HID disminuyen, se aprecia que la isomerización del 1-octeno, aumenta en el catalizador con contenido de 3% de Na.

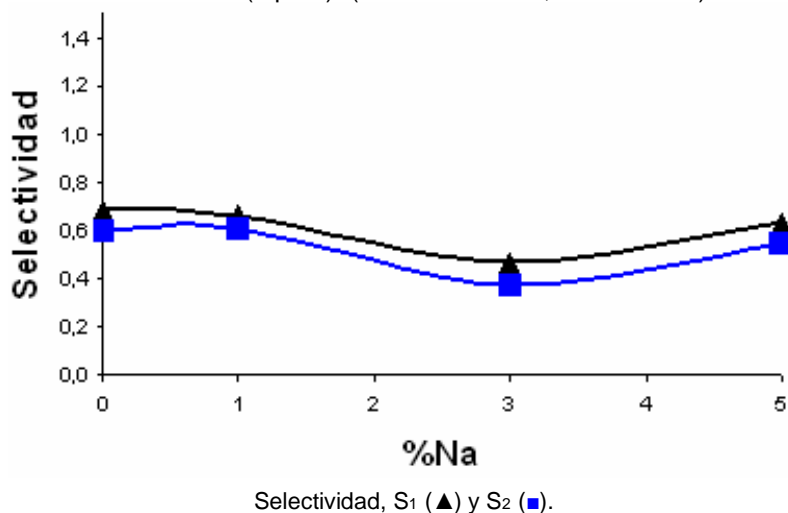
Figura 8. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ sobre la conversión y la producción de cada uno de sus compuestos (Tipo II).



Conversión (líneas continuas), producción (líneas punteadas). **a):** C.2MT (■), C5s (▲), 2MTHT (■). **b):** 1-oct (■), C8s(◆), C8=(▲).

En la Figura 9, no se aprecia una variación perceptible, ni en la selectividad S_1 y S_2 , en los catalizadores con 1% y 5% de Na. Diferente comportamiento presenta el catalizador con contenido intermedio de Na (3%), para la el cual las selectividades disminuyen.

Figura 9. Efecto del contenido de sodio en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ sobre la selectividad (Tipo II). ($S_1 = \text{C. 2MT/HID}$; $S_2 = \text{C5s/HID}$)



3.2.3. Influencia del metal alcalino en la alúmina modificada.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos sobre el efecto que presenta la incorporación del metal alcalino sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificada con un contenido de 3% de K, y alúmina sin modificar, evaluadas en los dos tipos de reacciones (Tipo I y Tipo II).

3.2.3.1. Reacciones Tipo I.

En este ensayo se detectó una conversión de 8% para la alúmina sin modificar y cuando se incorporó K (3%) la actividad fue nula (ver Tabla 3.3). Resultado que puede ser debido a la neutralización de los grupos OH ácidos presentes en la alúmina [9, 10, 12, 13, 15, 21].

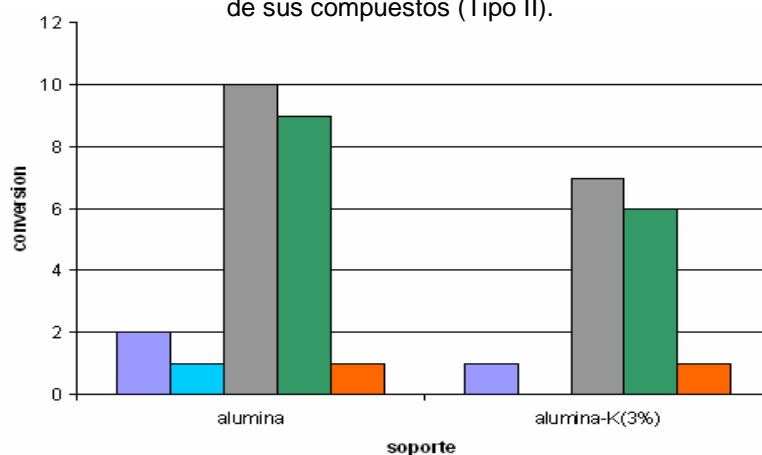
3.2.3.2. Reacciones Tipo II.

En la Figura 10, puede observarse la completa inhibición sobre la producción de alquiltiofenos, de acuerdo a los resultados obtenidos por Mey, et al. [9] y otros autores [10,13]. Además se observan reducciones sobre la isomerización del doble enlace, y en la conversión del 1-octeno (1-oct) y 2-metiltiofeno (2MT) comparadas con la alúmina sin modificar, mientras que la HID en los soportes ensayados es semejante.

Tabla 3.3. Efecto de la alúmina modificada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(3\%)$ sobre la conversión y producción de sus compuestos (Tipo I).

SOPORTE	Conv. 2MT	C4MT	C5s	2MTHT	iC4	iC8	IsoTMP
alumina	0	0	0	0	0	0	8
alumina-K(3%)	0	0	0	0	0	0	0

Figura 10. Efecto de la alúmina modificada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(3\%)$ sobre la conversión y producción de sus compuestos (Tipo II).



C. 2MT(■), PC8MT (■), C. 1-oct (■), C8= (■), P. C8s (■).

Se realizaron pruebas semejantes sobre un blanco, con lo cual se pudo concluir que los efectos térmicos no tienen una influencia apreciable en la actividad HID de olefinas y HDS en los catalizadores modificados con K y Na.

4. DISCUSIÓN.

La discusión se enfocará alrededor de la influencia sobre el comportamiento catalítico en HDS y HID al modificar la superficie sobre la cual se impregnan los precursores de las fases activas. Estos aspectos se analizarán a partir de los resultados obtenidos en la etapa experimental, teniendo en cuenta los cambios de actividad y selectividad, comparados con otros de la literatura.

Se observa que a medida que se incrementa el contenido del metal alcalino (K y Na), se provoca una disminución en la actividad HDS. Resultado que coincide con los de Hatanaka et al. [11], quienes reportaron una disminución de la HDS, utilizando diisobutileno y tiofeno como moléculas modelo. De la misma forma Yu Fan et al. [23] obtuvieron una disminución en la actividad HID y HDS, en catalizadores CoMo soportados en alúmina modificada con K. Otros resultados han mostrado que la adición de Na causa una disminución de la fase activa lo cual supondrá una disminución en la actividad [21]. Al igual Verbruggen y Knözinger [15] reportaron una disminución de la actividad HDS del tiofeno, asociada con la formación de estructuras monomolibdato con Mo^{+6} en coordinación tetraédrica con el oxígeno, como consecuencia de la introducción del K. Igualmente Lycourghiotis et al. [16], reportaron la variación en la coordinación del Mo octaedral a tetraedral con el oxígeno, debido al aumento en el contenido de Na, apreciándose una formación de Na_2MoO_4 , a expensas de la monocapa Mo, acorde a lo que se puede apreciar en los resultados obtenidos por DRX en alúminas modificadas con contenidos superiores al 5% de Na y K. La formación de estas especies disminuye la reducibilidad del Mo causando la disminución en la actividad

HDS del catalizador [15]. Otros efectos debidos a la introducción del K y Na en los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃, tales como la marcada disminución en el área superficial y por otro lado la disminución en la cantidad de sitios ácidos presentes en los catalizadores modificados, factores que combinados pueden llevar a una disminución tanto en la actividad HDS de compuestos azufrados como en la HID de olefinas. Esto puede explicar la baja actividad obtenida para estos catalizadores.

Una disminución en la HID y HDS en reacciones con 1-octeno, fue observada en los catalizadores modificados con K y Na, resultados semejantes en catalizadores convencionales soportados en alúmina modificada con Na y Ca es reportada por Muradlihar et al. [19], quienes evaluaron sus catalizadores en reacciones independientes con tiofeno y 1-hexeno en presencia de H₂S.

Mey et al. [9] también encontraron resultados parecidos en cuanto a la disminución de la actividad y el aumento en la selectividad respecto a las olefinas internas, aunque ellos lo que modificaron con K fue el catalizador en sí y no el soporte como en nuestro caso. Se atribuyeron estos resultados a una disminución de la isomerización de las olefinas internas a externas, las cuales son más fáciles de hidrogenar [5, 11]. Sin embargo, estos autores no descartaron la influencia de efectos electrónicos inducidos por la incorporación de K y Na al catalizador. Sarbak et al. [14] prepararon catalizadores modificados con Na cambiando el orden de la impregnación, encontraron que los mejores resultados en la HDS de tiofeno fueron los exhibidos por el catalizador donde el Na se impregnó directamente sobre la Al₂O₃.

Si se toman los resultados con ambos tipos de modificaciones, K y Na, se puede observar que aunque cada una de estas modificaciones conduce a

obtener propiedades básicas distintas y según lo reportado en la literatura a modificaciones estructurales diferentes [9, 11, 12, 15, 16, 17], la selectividad HDS/HID de olefinas se presentan en las figuras 3 y 7 para cada tipo de olefina y para las olefinas totales en función del contenido de K y Na. La selectividad HDS/HID de olefinas, calculada teniendo en cuenta las olefinas totales (TMP) o sólo las olefinas externas (TM1P) disminuyó para los catalizadores con 1 y 3% de K y Na comparada con la del catalizador sin modificar. Sin embargo, la selectividad HDS/HID de olefinas internas aumenta al incrementar el contenido de K y Na en el catalizador, que puede ser debido a la caída en la cantidad de sitios ácidos que conducen a una mejoría en la selectividad HDS/HID de olefinas internas. Este resultado es muy importante debido a que este tipo de olefinas son las que se encuentran en mayor proporción en la nafta de FCC [5, 11]. Una diferencia fue la pequeña variación presente en la selectividad con respecto a las olefinas externas para los catalizadores soportados en alúminas modificadas con K, mientras que se presenta un aumento en el catalizador dopado con 5% de Na.

Se observó que para los catalizadores soportados en alúmina modificada con K y Na, la producción de octano disminuye apreciablemente en los soporte con 5% de K y Na, mientras que la producción de C₈= aumenta en los catalizadores modificados con 5% K y 3% Na. Sin embargo, a diferencia de las reacciones con olefinas ramificadas se mantiene una producción apreciable de octano, manteniéndose una tendencia a la disminución de HID y por otro lado el aumento de la reacción de isomerización del doble enlace. Esto es beneficioso desde el punto de vista del octanaje, ya que las olefinas lineales internas tienen un número de octano mucho mayor al de las olefinas lineales externas [22].

Para los catalizadores evaluados en las reacciones Tipo I y las reacciones Tipo II, se pudo apreciar una notable diferencia en la conversión del 2MT, posiblemente debida a un efecto inhibitor particular para cada tipo de olefina. De esta manera se puede atribuir el efecto inhibitor a las olefinas lineales sobre la HDS que las olefinas ramificadas, en concordancia con los resultados reportados por Hatanaka [11].

5. CONCLUSIONES

Cuando se utilizan catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ y $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ se inhiben principalmente reacciones de tipo ácido, como la isomerización y el craqueo de olefinas, y la alquilación del 2MT con las olefinas presentes en grandes concentraciones, con poca actividad de HDS y una HID de olefinas también baja, comparadas con la de un catalizador soportado en alúmina sin modificar. Sin embargo, la adición de metales alcalinos a la alúmina no solamente modifica la función ácida, a medida que se aumenta su cantidad en el soporte, sino también afecta la formación de los óxidos de la fase metálica, evidencia en los resultados de DRX, y en la Figuras 10 y la Tabla 3.3, donde se evidencia la influencia del álcali (K) sobre la alúmina, pero también indujeron cambios importantes en la selectividad hacia la HDS de tiofenos relativa a la HID de olefinas. Este comportamiento los convierte en buenos candidatos para el HDT de la nafta de craqueo. Por otro lado, las funciones catalíticas asociadas directamente al soporte modificado, mostraron un comportamiento opuesto, se favoreció la isomerización del doble enlace en olefinas ramificadas en los dos casos.

La disminución de la actividad en los catalizadores modificados en el soporte puede estar asociado a los cambios estructurales de la fase activa por la presencia del metal alcalino, evidente en los resultados de DRX y la caída en el área superficial (análisis texturales) sobre los catalizadores modificados con K y Na. Mientras que la disminución en la cantidad de sitios ácidos (resultados del TPD de amoniaco), puede tener un mayor efecto sobre la selectividad.

En general se puede decir que al modificar suavemente las propiedades ácido-base del soporte del catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con pequeñas cantidades de K y Na, es posible controlar la selectividad en las reacciones que ocurren durante la HDS de naftas FCC.

Además variando las propiedades ácido-base del soporte con K y Na es posible modificar las funciones ácidas, presentando una baja alquilación, pequeñas proporciones en los productos de craqueo y poca presencia de isómeros estructurales.

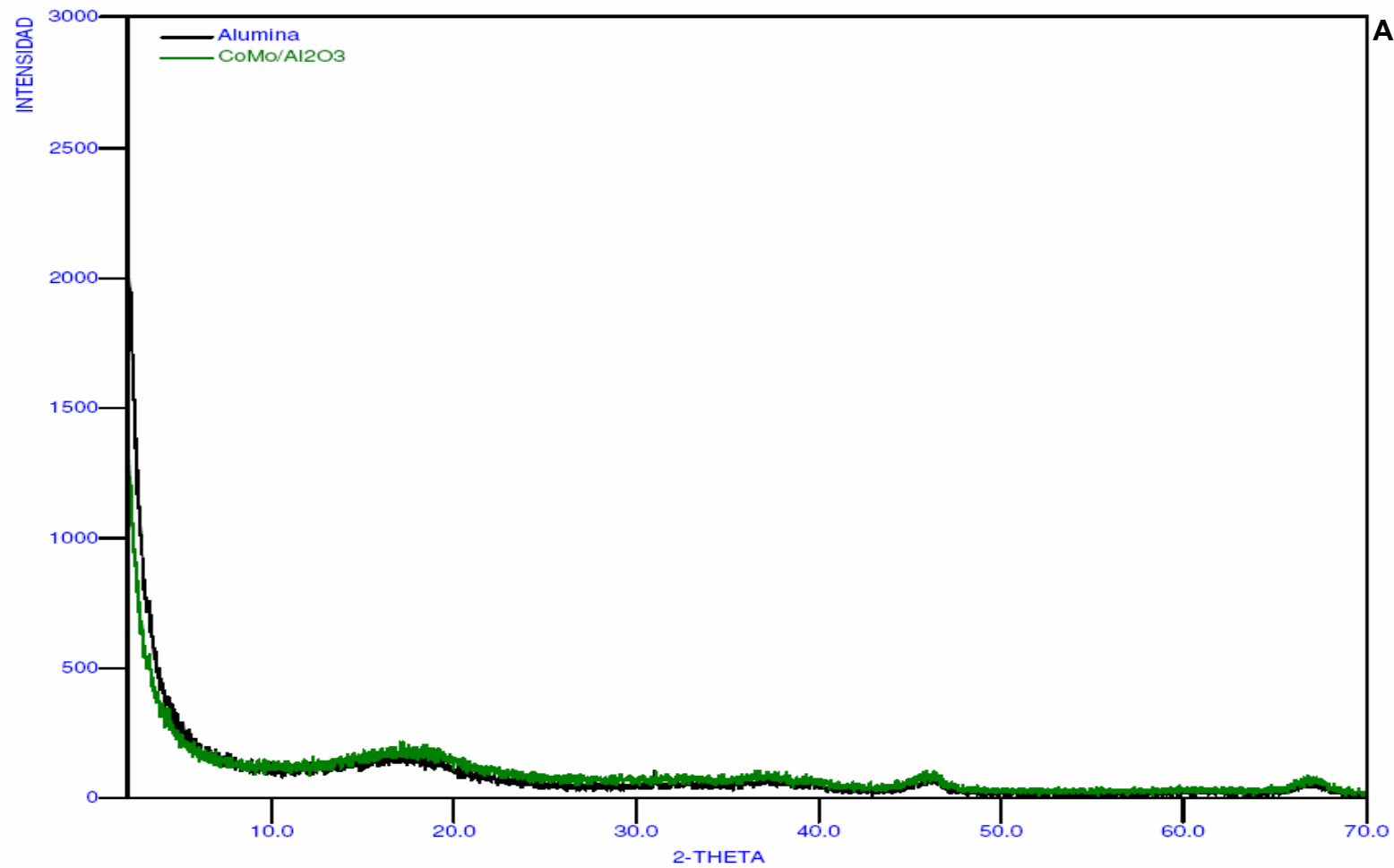
6. BIBLIOGRAFÍA

1. 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.
2. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. Kaufmann T.G.; Kaldor A.; Stuntz G.F.; Kerby M.C.; Ansell L.L. *Catal. Today*. 2000. 62: 77-90
3. Pérez-Martínez D.; Giraldo S.A.; Centeno A. Efecto de la acidez del catalizador en las funciones ácida, HDS y HID de olefinas en ambientes de HDT. *Memorias del V Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga, Octubre de 2007.
4. Pérez-Martínez D.; Giraldo S.; Centeno A. Effects of the H₂S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. *Appl. Catal. A*. 2006. 315: 35-43.
5. Brunet S.; Mey D.; Pérez G.; Bouchy C.; Diehl F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline. A review. *Appl. Catal. A*. 2005. 278: 143-172.

6. Morterra C.; Magnacca G. A case of study: Surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catal. Today*. 1996. 497-532.
7. Ratnasamy P.; Sivasanker S. Chemistry of Co-Mo-Alumina Catalysts. *Catal. Rev-Sci. Eng.* 1980. 22(3):401-429.
8. Knözinger H.; Ratnasamy P. Catalytic Aluminas: Surface Models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.* 17:1:31-70.
9. Mey D.; Brunet S.; Canaff C.; Maugé F.; Bouchy C.; Diehl F. HDS of a model FCC Gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Effect of the addition of potassium. *J. Catal.* 2004. 227(2): 436-447.
10. Hatanaka S.; Miyama T. E.P. Patent 0736589. 1996.
11. 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.
12. Venezia A.M.; Raimondi F.; La Parola V.; Deganello G. Influence of sodium on the structure and HDS activity of Co-Mo catalysts supported on silica and aluminosilicate. *J. Catal.* 2000. 194: 393-400.
13. Bouwens S.M.A.M.; Vanzon F.B.M.; Van Dijk M.P.; Van der Kraan A.M.; De Beer V.H.J.; Van Veen J.A.R.; Koningsberger D.C. 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.

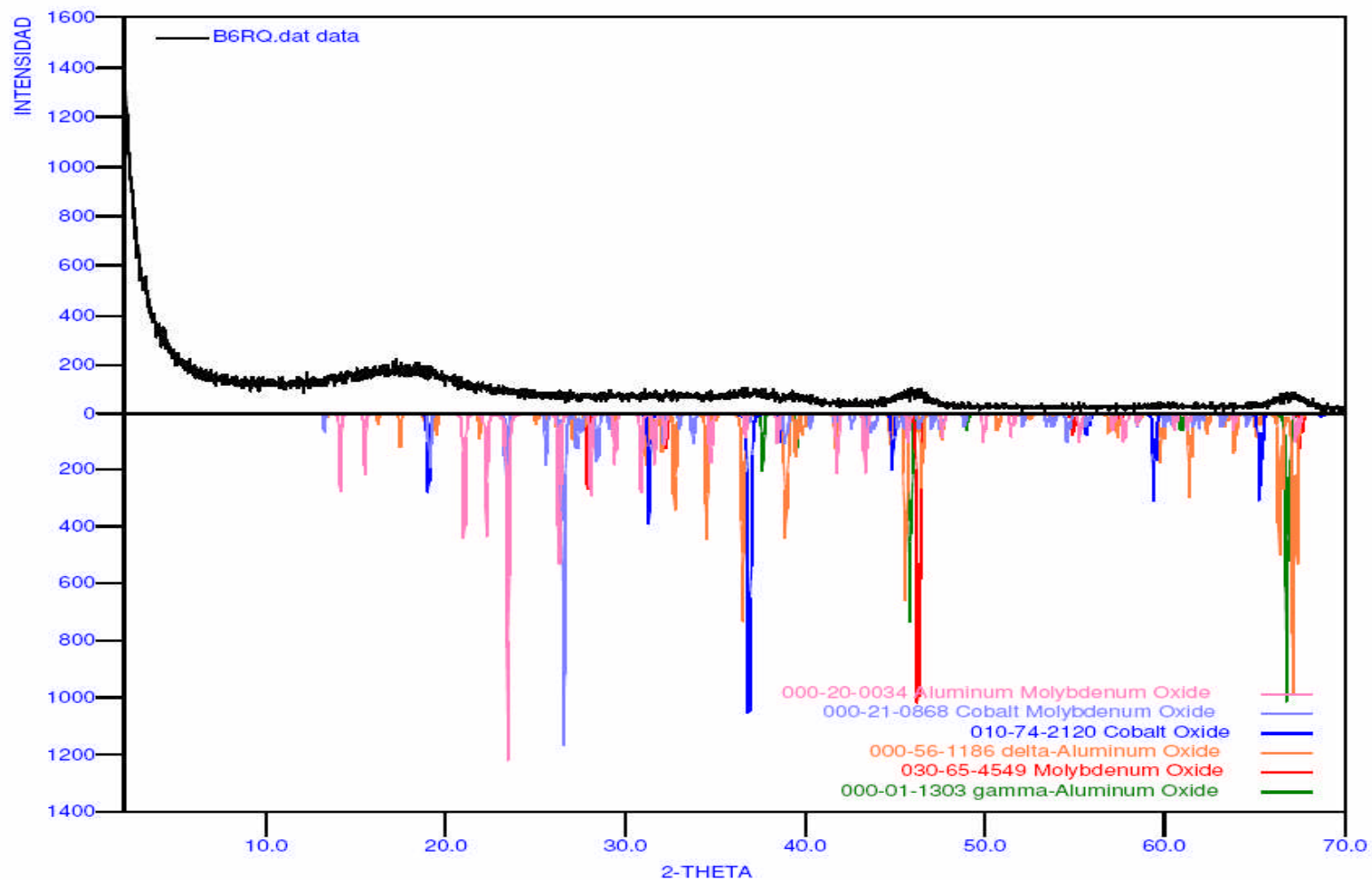
14. Sarbak Z. Acidity and catalytic activity of cobalt-molybdenum catalyst supported on alumina. The effect of incorporation sequence of sodium and fluoride ions. *Appl. Catal. A.* 1997. 164(1-2): 13-19.
15. Verbruggen N.F.D.; Knözinger H. Reducibility and hydrodesulfurization activity of K-doped $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ catalysis. *Langmuir.* 1994.10(9): 3148-3155.
16. Lycourghiotis A.; Defosse C.; Delannay F.; Delmon B. Effect of sodium on the $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. Part 2. *J.C.S. Faraday I.* 1980. 76: 2052-2064.
17. La Parola V.; Deganello G.; Venezia A.M. CoMo catalysts supported on aluminosilicates synergy between support and sodium effects. *Appl. Catal. A.* 2004. 206: 237-247.
18. Miller J.T.; Reagan W.J.; Kaduk J.A.; Marshall C.L.; Kropf A.J. Selective hydrodesulfurization of FCC naphta with supported MoS_2 Catalysts: The role of cobalt. *J. Catal.* 2000. 193: 123-131.
19. Muralidhar G.; Massoth F.E.; Shabtai J. Catalytic functionalities of supported sulfides. 1. Effect of support and additives on the CoMo catalyst. *J. Catal.* 1984. 85: 44-52.
20. Al-zeghayer Y.S.; Jibril B.Y. On the effects of calcination conditions on the surface and catalytic properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -supported CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Appl. Catal. A.* 2005. 292: 287-294.

21. Bocanegra S. Characteristics of metallic phase of Pt/Al₂O₃ and Na-doped Pt/Al₂O₃. Catalysts for light paraffins dehydrogenation. Chem. Eng. J. 2006. 118: 161-166.
22. Gruse W.; Stevens D. The chemical technology of petroleum. 2nd edición. McGraw Hill. New York. 1942.
23. Fan Y.; Lu J.; Shi G.; Liu H.; Bao X. Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfuration performance of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst. Catal. Today. 2007. 220-228.

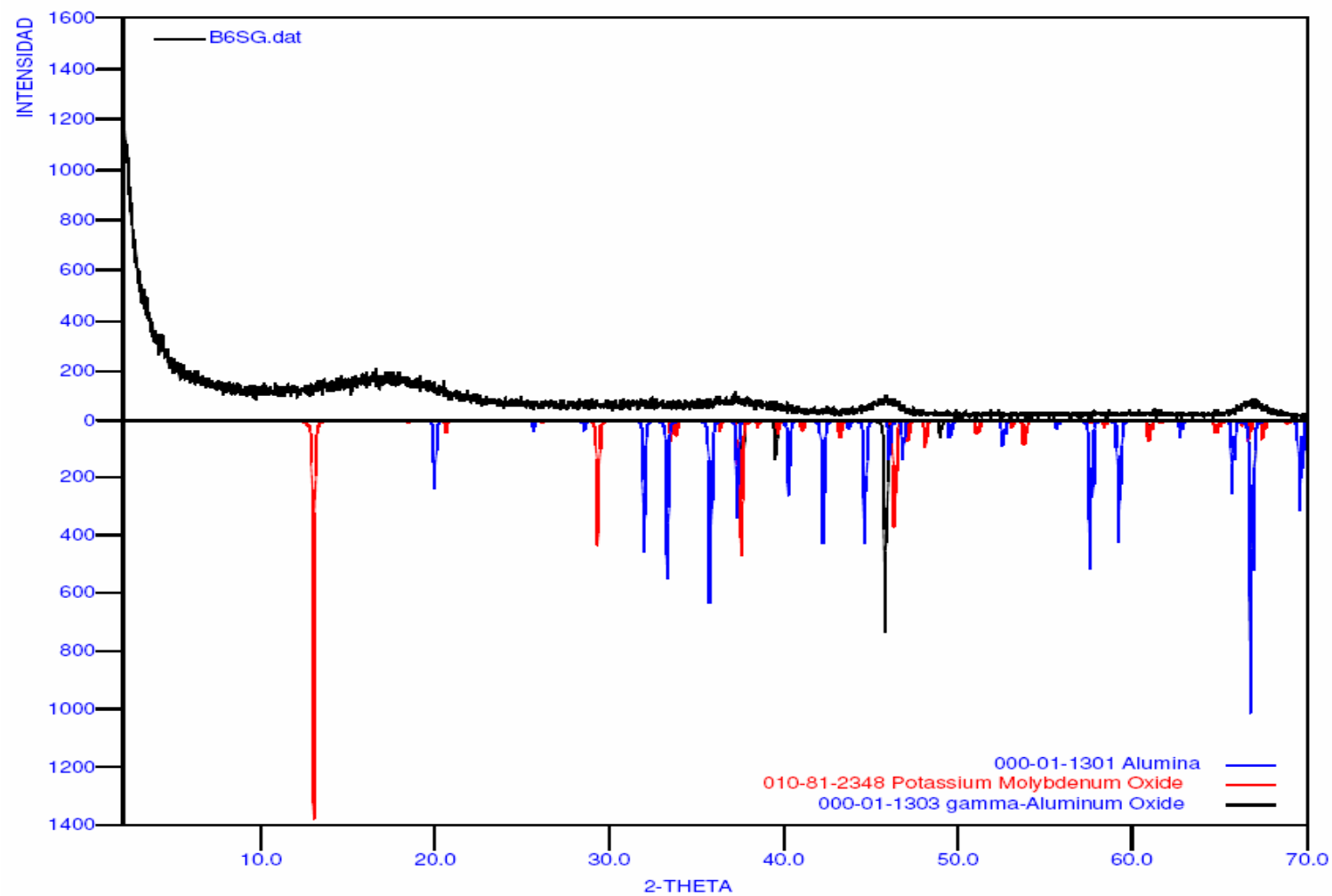


ANEXO A

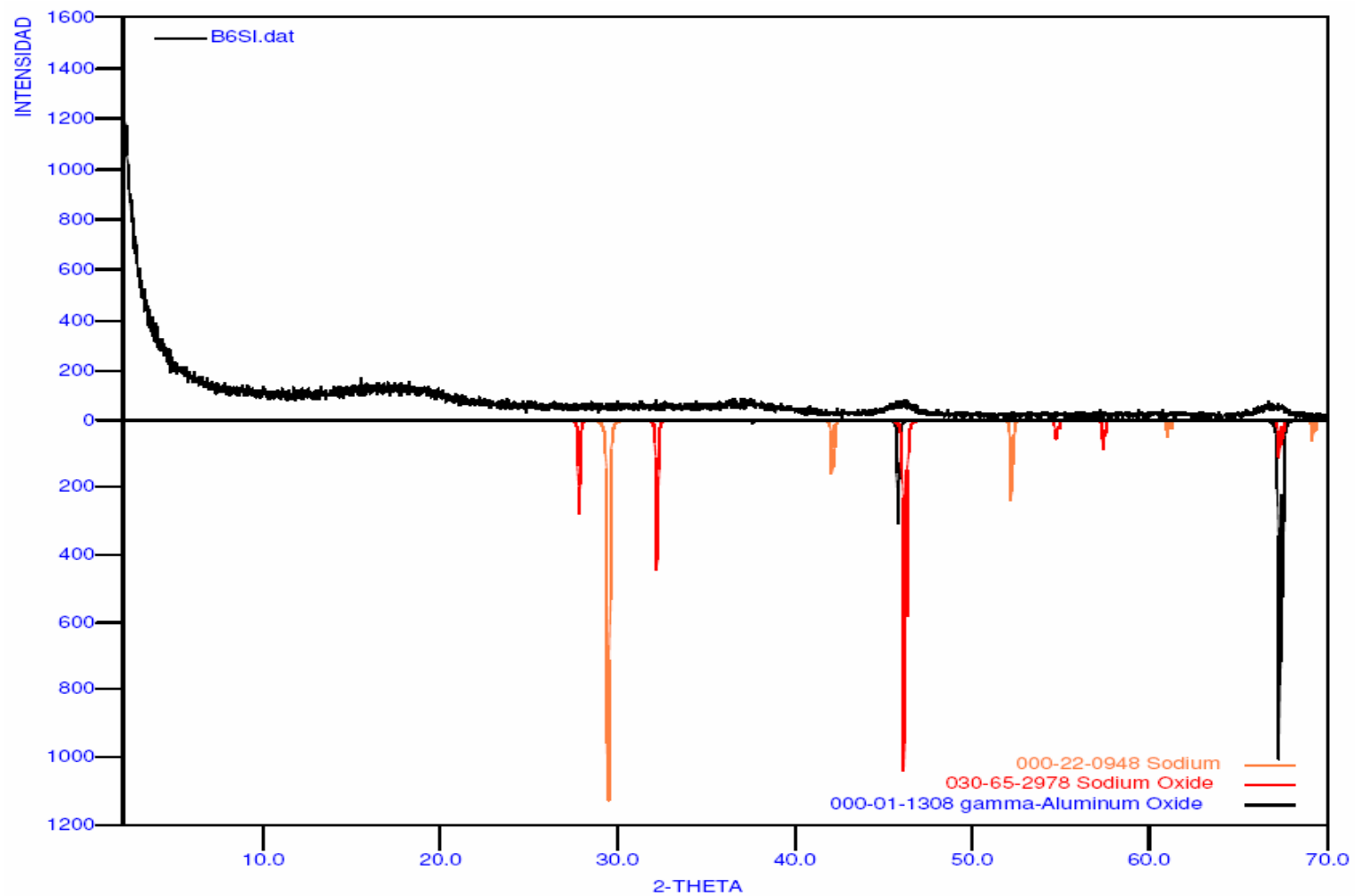
Difractograma 1. Rayos X, comparación estructural del soporte γ -Al₂O₃ y del catalizador convencional CoMo/ γ -Al₂O₃.



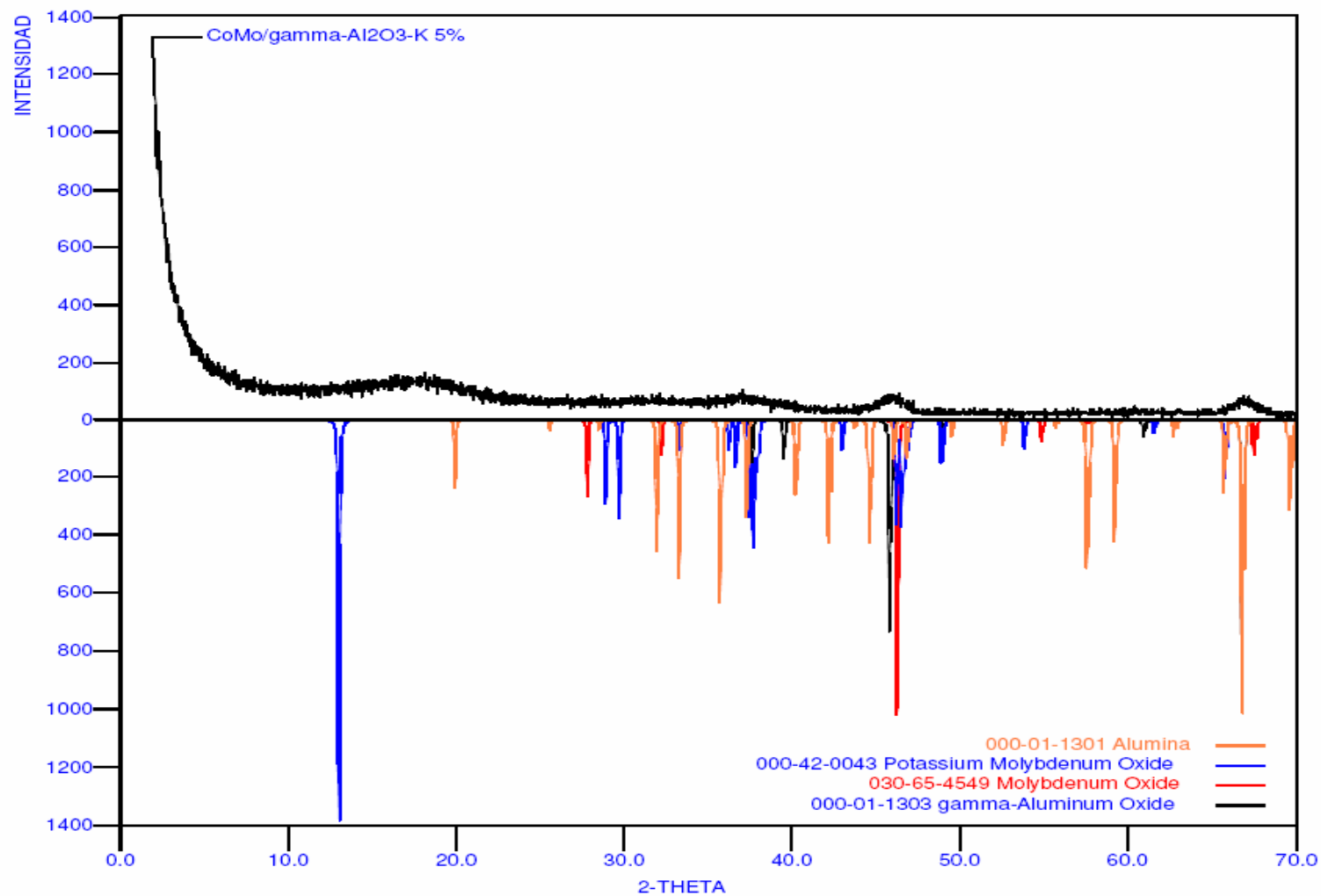
Difractograma 2. Rayos X del catalizador convencional CoMo/ γ -Al₂O₃.



Difractograma 3. Rayos X del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃-K(3%).

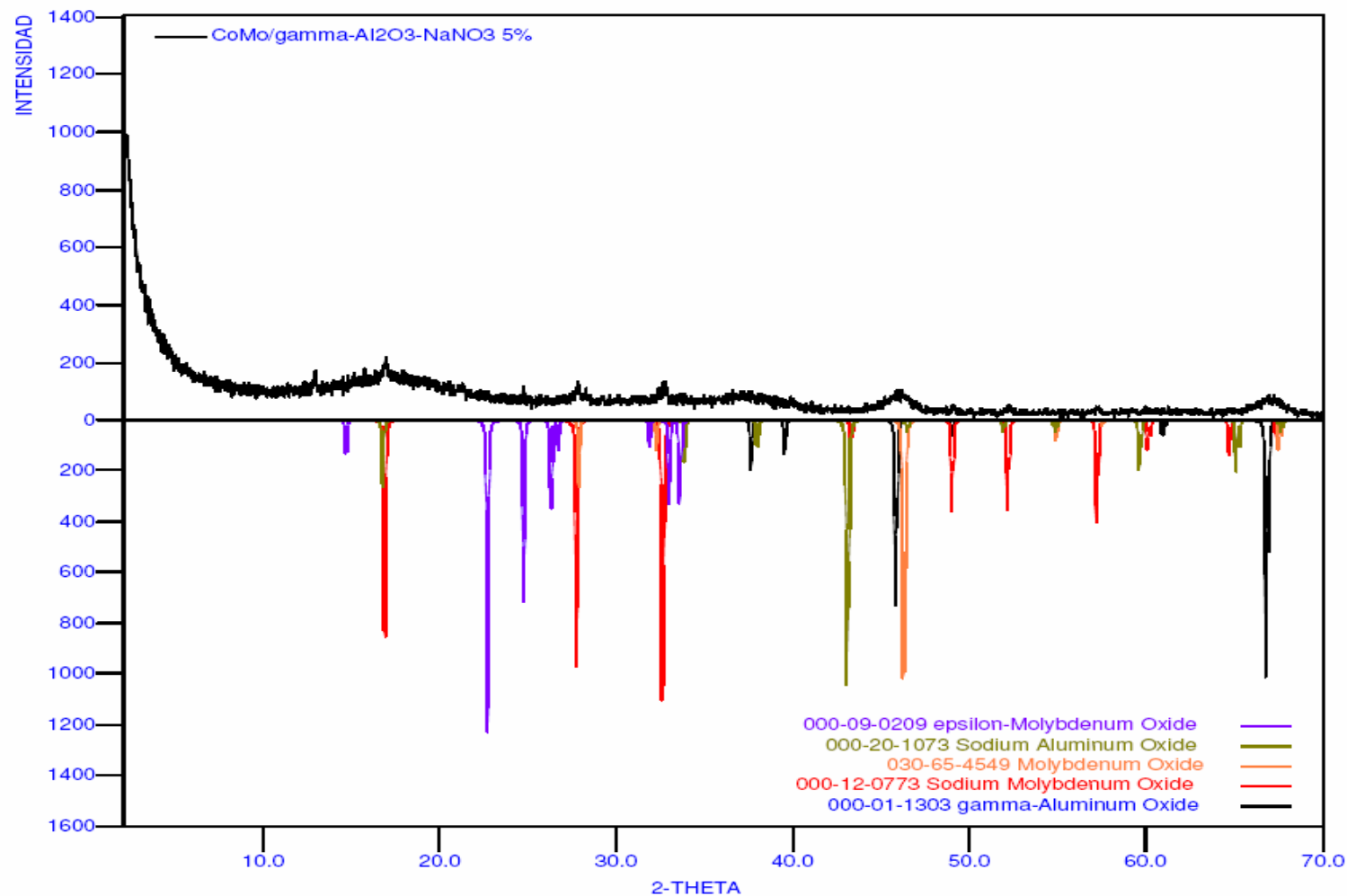


Difractograma 4. Rayos X del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃-Na(3%).



Difractograma 5. Rayos X del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃-k(5%).

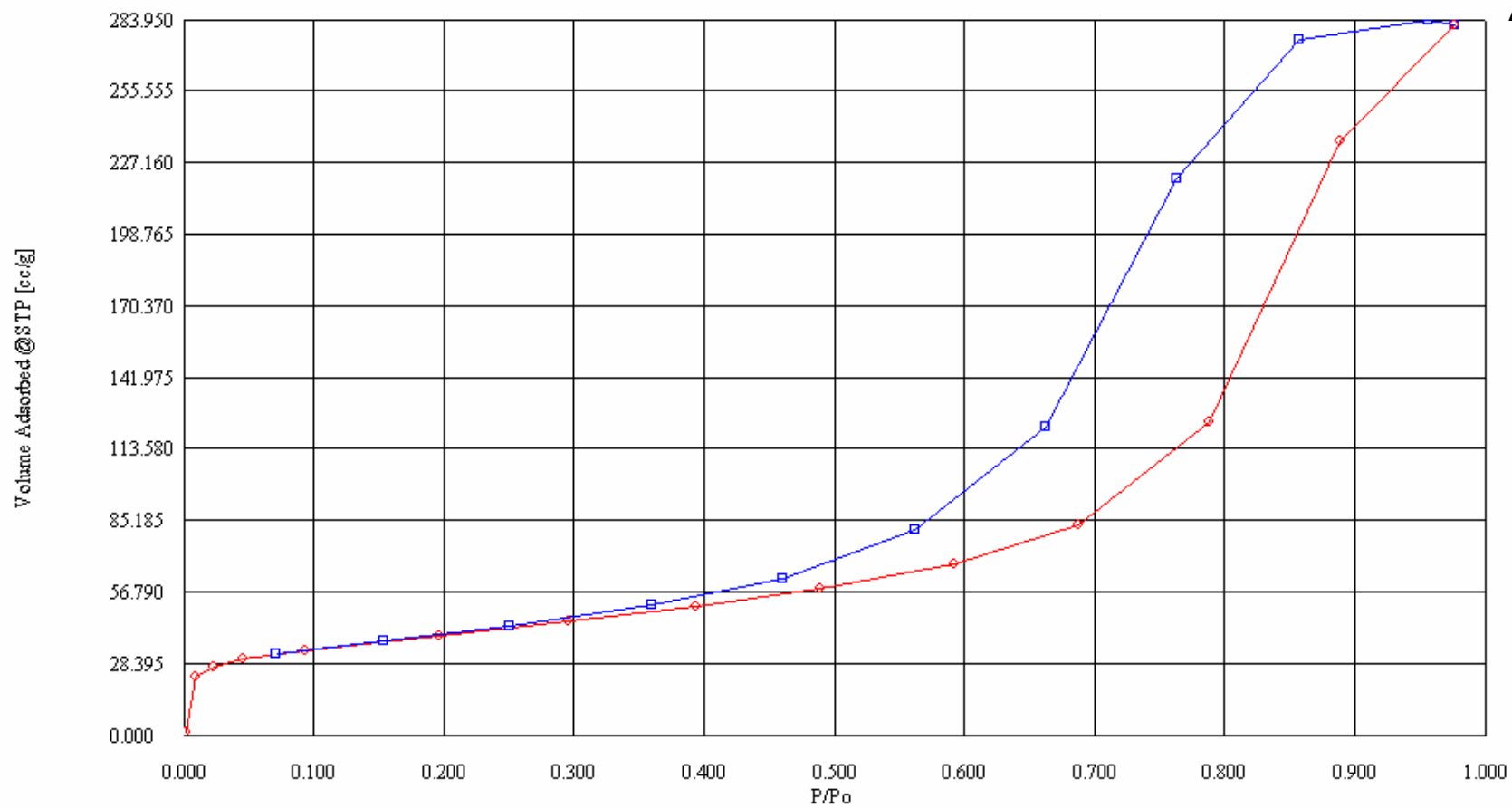
ANEXO A



Difractograma 6. Rayos X del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃-Na(5%).

ANEXO B

Para el TPD de amoníaco el catalizador (0.3 g) se secó por 1 h a 120 °C con un flujo de N₂ de 100 ml/min, y se activó por 3 h a 400 °C, bajo flujo de una corriente de 100 ml/h de H₂S/H₂ (15/85 v/v). El catalizador así activado (0.3 g) se enfrió bajo el mismo flujo de N₂ hasta 100°C, luego se llevó a un equipo CHEMBET 3000 de Quantachrome y se sometió a un flujo de 20 ml/min de N₂ durante 15 min a 100 °C. A esta misma temperatura el catalizador se sometió a flujo de NH₃ por 15 min a 30 ml/min. Posteriormente se sometió de nuevo a flujo de N₂ durante 15 min y luego de eso se limpió la superficie del catalizador con He durante 2 h. Luego se cambió nuevamente el flujo a N₂ y se aumentó la temperatura desde 100 °C hasta 500 °C a 10 °C/min. El amoníaco desorbido se atrapó en una solución de ácido bórico del 0,4% (p/v), la cual junto con el amoníaco atrapado se tituló potenciométricamente con una solución de H₂SO₄ 0.01 N.



Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃-Na(5%). Adsorción (-); desorción (-)

