

**INFLUENCIA DEL SOPORTE Y LA RELACIÓN Co/(Co+Mo) EN LA
SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO DE
NAFTA DE FCC**

Ing. MAYRA PATRICIA RAMÍREZ GARCÍA
Estudiante de Maestría en Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2014

**INFLUENCIA DEL SOPORTE Y LA RELACIÓN Co/(Co+Mo) EN LA
SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES PARA HIDROTREATAMIENTO DE
NAFTA DE FCC**

**Investigación en Convenio Universidad Industrial de Santander-Instituto
Colombiano del Petróleo**

MAYRA PATRICIA RAMÍREZ GARCÍA

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
MAGÍSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTORA

**PROF. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE
DOCTORA EN INGENIERIA QUIMICA**

CO-DIRECTOR

DR. DAVID DE JESÚS PÉREZ MARTÍNEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A Dios por guiar mis pasos

Con amor a mis padres Roberto y Claudia por su amor y apoyo incondicional en todos los instantes de mi vida personal y profesional

A mi hermana Julieth por su cariño y por estar en todos los momentos de mi vida apoyándome en tiempos difíciles y compartiendo momentos de alegría.

A Daniel por estar siempre a mi lado brindándome cariño, palabras de apoyo y aliento durante este proceso y por los momentos de felicidad compartidos

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Sonia A. Giraldo por sus enseñanzas, paciencia y conocimientos brindados durante el desarrollo de esta investigación.

Al Doctor David Pérez por su dedicación en la co-dirección de este proyecto, además por sus conocimientos brindados y valiosos aportes.

A la Dirección de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación del proyecto código: 8552 “Nuevos Esquemas de Refinación: Influencia de las propiedades de catalizadores en hidrotratamiento de nafta de FCC”, Convenio de Cooperación Tecnológica No.02 de 2011 ICP-UIS”.

Al Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por la financiación del proyecto y la beca otorgada para estudios de maestría mediante el proyecto “Nuevos Esquemas de Refinación: Influencia de las propiedades de catalizadores en hidrotratamiento de nafta de FCC”, Convenio de Cooperación Tecnológica No.02 de 2011 ICP-UIS.

A todos los compañeros del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) y especialmente a Linney, Liseth, Maria, Eduar, Sergio, Oscar, Ivan, Edwin, por su colaboración apoyo y compañía.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. SECCIÓN EXPERIMENTAL	20
1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	20
1.1.1 Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	20
1.1.2 Catalizadores soportados en ASA.	21
1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	23
1.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.	23
1.2.2 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	23
1.2.3 Reducción de temperatura programada (TPR).	23
1.2.4 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	23
1.2.5 UV-Vis Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	24
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA	24
1.3.1 Expresión de resultados.....	25
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	27
2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno.	27
2.1.2 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	28
2.1.3 Reducción de temperatura programada (TPR).	29
2.1.4 UV-Vis Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	32
2.1.5 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH ₃).....	39

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	42
2.2.1 Influencia del contenido de Co y modificación del soporte en la actividad de HDS.....	42
2.2.2 Influencia del contenido de Co y modificación del soporte en la actividad HIDO.	50
2.2.3 Influencia del contenido de Co y modificación del soporte en la selectividad HDS/HIDO y pérdida del IAD.	52
3. CONCLUSIONES	61
4. RECOMENDACIONES.....	62
BIBLIOGRAFIA.....	73
ANEXO	82

LISTA DE FIGURA

	Pág.
Figura 1. Curvas de reducción de temperatura programada de catalizadores CoMo(x) soportados en γ -Al ₂ O ₃ (A). (a) Efecto de la variación de la relación $x=Co/(Co+Mo)$. (b) Efecto de la variación del soporte (γ -Al ₂ O ₃ modificada con Na o B). $x= 0,3$ (línea sólida); $0,4$ (línea punteada) y $0,5$ (línea intercalada).....	29
Figura 2. Curvas de reducción de temperatura programada de catalizadores CoMo(x). (a) Efecto de la variación de la relación $x=Co/(Co+Mo)$. (b) Efecto de la variación del soporte ASA y NaASA. $x= 0,3$ (línea sólida); $0,4$ (línea punteada) y $0,5$ (línea intercalada)	32
Figura 3. Espectros de UV-DRS de catalizadores CoMo(x) soportados en γ -Al ₂ O ₃ (A) modificada con Na o B. (a) $x=0,3$, (b) $x=0,4$ y (c) $x=0,5$. $x=Co/(Co+Mo)$. CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul) y CoMo(x)/BA (verde).	34
Figura 4. Espectros de UV-DRS de catalizadores CoMo(x) soportados en (a) γ -Al ₂ O ₃ , (b) Na- γ -Al ₂ O ₃ y (c) B- γ -Al ₂ O ₃ , $x=Co/(Co+Mo)$; $x=0,3$; $0,4$ y $0,5$; A= γ -Al ₂ O ₃ ; CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul) y CoMo(x)/BA (verde).	36
Figura 5. Espectros de UV-DRS de catalizadores CoMo(x) soportados en (a) ASA y (b) ASA modificada con Na (NaASA), $x=Co/(Co+Mo)$; $x=0,3$; $0,4$ y $0,5$	37
Figura 6. Espectros de UV-DRS de catalizadores CoMo(x) soportados en γ -Al ₂ O ₃ , Na- γ -Al ₂ O ₃ , ASA y ASA modificada con Na (NaASA) (a) $x=0,3$; (b) $x=0,4$ y (c) $x=0,5$. A= γ -Al ₂ O ₃	38
Figura 7. Efectos de la relación molar Co/(Co+Mo) (a) y de la modificación del soporte con Na o B de catalizadores CoMo(x)/A (b) sobre: % conversión de azufre total. ($x=0,3$; $0,4$ y $0,5$; A= γ -Al ₂ O ₃)	43
Figura 8. Efectos de la relación molar $x=Co/(Co+Mo)$ (a) y de la modificación del soporte con ASA y NaASA de catalizadores CoMo(x)/A (b) sobre: conversión de azufre total. ($x=0,3$; $0,4$ y $0,5$; A= γ -Al ₂ O ₃).....	47
Figura 9. Relación de la acidez total con la conversión de azufre total (%C _{HDS}) de catalizadores: CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul), CoMo(x)/BA (verde), CoMo(x)/ASA (morado) y CoMo(x)/NaASA (rojo). A: γ -Al ₂ O ₃ ; ASA: aluminosilicatos amorfos X:Co/(Co+Mo)= $0,3$ (rombo); $0,4$ (triángulo) y $0,5$ (círculo).....	50
Figura 10. Efectos de la relación molar $x=Co/(Co+Mo)$ (a) y de la modificación del soporte con Na, B, ASA y NaASA de catalizadores CoMo(x)/A (b) sobre: conversión de azufre total (líneas verticales) y conversión de olefinas (líneas horizontales) ($x=0,3$; $0,4$ y $0,5$; A= γ -Al ₂ O ₃).....	51

Figura 11. Efectos de la relación molar $x=\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ (a) y de la modificación del soporte con Na, B, ASA y NaASA de catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{A}$ (b) sobre: selectividad HDS/HIDO ($S_{\text{HDS/HIDO}}$) (barras) y pérdida del índice antidetonante (IAD) (triángulo); ($x=0,3; 0,4$ y $0,5$; $\text{A}=\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)..... 53

Figura 12. Efectos de la acidez total sobre la pérdida del índice antidetonante (IAD) de catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{A}$ (naranja), $\text{CoMo}(x)/\text{NaA}$ (azul), $\text{CoMo}(x)/\text{BA}$ (verde) y $\text{CoMo}(x)/\text{NaASA}$ (rojo). $\text{A}=\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\text{X}:\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0,3$ (rombo); $0,4$ (triángulo) y $0,5$ (círculo); ASA: aluminosilicatos amorfos..... 57

LISTAS DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Identificación de catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	21
Tabla 2. Identificación de catalizadores soportados en ASA	22
Tabla 3. Propiedades carga de nafta de FCC (alimento)	25
Tabla 4. Propiedades texturales de catalizadores y soportes	28
Tabla 5. Acidez total y fuerza ácida de los catalizadores medida por TPD-NH ₃ ...	39
Tabla 6. Composición en peso del producto de las reacciones con catalizadores (a) CoMo(x)/A, CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/BA, (b) CoMo(x)/NaASA	58
Tabla 7. Resultados de hidrotratamiento de Nafta de FCC sobre los catalizadores (a) CoMo(x)/A, CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/BA (b) CoMo(x)/NaASA	60

RESUMEN

TÍTULO: INFLUENCIA DEL SOPORTE Y LA RELACIÓN Co/(Co+Mo) EN LA SELECTIVIDAD DE CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO DE NAFTA DE FCC.*

Autor: Mayra Patricia Ramírez García.**

Palabras claves: nafta de FCC, hidrodesulfuración, hidrogenación, índice antidetonante, fase activa Co/(Co+Mo), propiedades ácido-base.

Se sintetizaron catalizadores Co-Mo soportados en γ -Al₂O₃ comercial y aluminosilicatos amorfos (ASA), con el propósito de analizar el efecto en conjunto de la modificación de las fases activas y de las propiedades ácido-base del soporte sobre el hidrotratamiento de una nafta de craqueo catalítico fluidizado proveniente de una refinería de Colombia; para tal efecto, se modificó la relación molar Co/(Co+Mo)= 0,3; 0,4 y 0,5 y los soportes γ -Al₂O₃ con Na o B₂O₃, y ASA con Na. Los catalizadores sintetizados fueron analizados por diferentes técnicas de caracterización para explicar su comportamiento catalítico. Los resultados de la actividad catalítica mostraron que al modificar la γ -Al₂O₃ y ASA con el metal alcalino se presenta un aumento en la hidrodesulfuración, sin embargo en el soporte de ASA con Na se logró aumentar la selectividad a la hidrodesulfuración y mantener el índice antidetonante. En general, se observa que para los diferentes soportes usados, con el aumento del Co se mejora la capacidad del catalizador de mantener el índice antidetonante y el valor de la relación Co/(Co+Mo) más adecuado en cuanto a actividad y selectividad depende de las propiedades del soporte. Conservar el índice antidetonante no sólo depende de las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación de olefinas sino que también depende de las reacciones de isomerización y craqueo que están relacionadas con las propiedades ácido-base del catalizador.

* Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

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

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF SUPPORT AND THE RELATION Co/(Co+Mo) IN THE SELECTIVITY OF CATALYST FOR FCC NAPHTHA HYDROTREATMENT*

Autor: Mayra Patricia Ramírez García**

Keywords: FCC naphtha, hydrodesulfurization, hydrogenation, anti-knock index, active phase Co/(Co+Mo), acid-base properties.

Co-Mo catalysts supported on commercial γ -Al₂O₃ and amorphous aluminosilicates (ASA) were synthesized in order to analyze the active phases modification effect and the acid-base properties effect of the support on a fluidized catalytic cracking gasoline hydrotreatment taken from a refinery in Colombia; for this purpose, the mole ratio Co/(Co+Mo) was modified to 0,3; 0,4 and 0,5 and the supports γ -Al₂O₃ with Na or B₂O₃, and ASA with Na. The synthesized catalysts were analyzed by different characterization techniques to explain catalytic behavior. The results of the catalytic activity showed that modification of the γ -Al₂O₃ and ASA with the alkaline metal represents a hydrodesulfurization increase, however in the ASA supported with Na, an increase in the selectivity to the hydrodesulfurization was achieved and also the anti-knock index was maintained. In general, is observed that for different supports used, the more Co, the better capacity of maintaining the anti-knock index. It was also found that the ratio Co/(Co+Mo) more suitable in terms of activity and selectivity depends on the properties of the catalyst. The anti-knock index not only depends on the hydrodesulfurization and hydrogenation of olefins reactions but also depends on the isomerization and cracking reactions that are associated with the acid-base properties of the catalyst.

* M.Sc. Chemical Engineering Research Work

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

INTRODUCCIÓN

La disminución de los heteroátomos (S, N y O) presentes en los combustibles, especialmente el azufre, es uno de los mayores retos que enfrenta la industria de la refinación debido a las cada vez más estrictas legislaciones para la conservación del medio ambiente y la salud humana [1,2]. Durante las últimas décadas, los combustibles del petróleo han sido considerados como grandes contaminantes del medio ambiente debido a los altos niveles de dióxido de azufre liberado durante la combustión [3,4]. El gobierno colombiano planteó acciones para el mejoramiento de la calidad de estos combustibles. En la resolución 1180 de 2006 se decretó que la máxima cantidad permisible de azufre en la gasolina es de 300 ppm [5]. A causa de esto Ecopetrol S.A. puso en funcionamiento la nueva planta de hidrotratamiento en la refinería de Barrancabermeja [6]. Sin embargo, actualmente se debe contemplar una reducción mayor en el contenido de azufre como aquellas implementadas en Estados Unidos y Europa, donde el nivel máximo de azufre es de 10 ppm [7, 8].

La gasolina es una mezcla de diferentes corrientes; naftas provenientes del proceso de coquización, productos isomerizados y reformados y naftas provenientes de las unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) [3, 9-10]. Todas estas corrientes poseen compuestos azufrados; sin embargo, una de las corrientes que más aporta S en la gasolina es la unidad de FCC [9-12]. La nafta de FCC representa el 30% del total del *pool de la gasolina* y aporta hasta un 90% del S de la gasolina. [2, 9-12]. De este modo, es necesario llevar a cabo el hidrotratamiento (HDT) de la nafta de FCC para obtener una disminución significativa de S en las gasolinas [2, 9-10, 13].

Los principales compuestos azufrados en la nafta de FCC están representados por sulfuros, tiofenos, mercaptanos y benzotiofenos [2, 3, 10, 12]. Ésta contiene

también una cantidad considerable de olefinas, las cuales contribuyen en el mejoramiento del índice antidetonante (IAD) [2, 9-12]. Sin embargo, durante el HDT de la nafta de FCC con los catalizadores convencionales estas olefinas son saturadas casi totalmente; de esta manera, el mejoramiento de los procesos existentes de HDS se enfoca en la búsqueda de catalizadores que permitan realizar una HDS profunda, sin afectar el octanaje de la gasolina [2, 9-16].

Entre los catalizadores más utilizados para llevar a cabo el proceso de HDT se encuentran aquellos cuya fase activa tiene como base el MoS_2 , promovida por el níquel (NiMo) o el cobalto (CoMo), estas dos posibles combinaciones son selectivas a la actividad de HDS [13, 17], sin embargo no sólo se promueve la reacción de HDS; también se lleva a cabo la hidrogenación de olefinas (HIDO) [9, 11-12, 17-19]. Se ha observado que dependiendo del promotor usado se favorece una reacción más que la otra. Al comparar los catalizadores con fases activas conformadas con NiMo, con aquellos con fases activas con CoMo, ambos promueven de igual manera la reacción de HDS pero la combinación con NiMo promueve más la HIDO que la CoMo. Por esta razón, la combinación bimetálica CoMo presenta mejores resultados para llevar a cabo procesos catalíticos enfocados a realizar una HDS profunda minimizando la HIDO de la nafta de FCC [2, 3, 12, 19-21] y es preferido para los procesos de HDT de estas fracciones del petróleo.

La combinación entre el Mo y el Co como componentes de las fases activas de catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue estudiada por Miller *et al.* [12]. Este estudio mostró que la actividad del MoS_2 es fuertemente promovida por el Co, lo que conlleva a mejoramientos en la selectividad HDS/HIDO, sin embargo sugieren que otro factor a tener en cuenta en el comportamiento catalítico es la proporción de los metales en la relación Co-Mo, donde se ha mostrado que dependiendo de la proporción de cada uno en la relación bimetálica se favorece una de las reacciones HDS o HIDO [12, 20, 21]. Hatanaka *et al.* [18] estudiaron también el

efecto del Co sobre las reacciones de HDS y HIDO en el HDT de una carga modelo de nafta de FCC y encontraron que el Co tiene un efecto promotor sobre la HDS de tiofenos, un leve efecto inhibidor sobre la hidrogenación de iso-olefinas y un pronunciado efecto inhibidor sobre las n-olefinas. También se ha evidenciado en la literatura que la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ óptima en cuanto a selectividad a HDS/HIDO está alrededor de 0,35 cuando se utiliza $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte [18, 23, 24]; sin embargo, para otros soportes esta relación no sería necesariamente la misma, de este modo no solo el efecto del Co en el HDT de nafta de FCC debe ser estudiado sino también el soporte de los catalizadores, los cuales influyen en la actividad catalítica [3, 9, 11, 15, 16, 25-28].

Diferentes trabajos han abordado la modificación de las propiedades ácido-base de los soportes de los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la influencia de estas en su comportamiento [9, 15, 16, 25-28]. Por ejemplo, catalizadores modificados con materiales básicos tales como el MgO, hidrotalcitas o metales alcalinos mostraron que la actividad de HIDO disminuye, posiblemente en consecuencia del decrecimiento en la acidez de los soportes [15, 16, 29, 30]. Por otro lado, otros reportes mostraron que al usar materiales de naturaleza ácida, como alúminas dopadas con boro [31-33] y sílica-alúmina [26, 34] como soporte de los catalizadores CoMo, la selectividad HDS/HIDO presenta un aumento, de este modo se plantea que la acidez de los catalizadores influencia en la disminución de la actividad de hidrogenación.

Mey *et al.* [15] reportaron que catalizadores CoMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con potasio presentaban un aumento de la selectividad HDS/HIDO de moléculas modelos de una nafta de FCC, sin embargo se producía un efecto negativo en la actividad de HDS [15]. Otras investigaciones [9, 32, 29, 35] encontraron que dopando los soportes con materiales básicos como los nombrados anteriormente, se logra una disminución de la acidez total del catalizador y de esta manera se inhiben reacciones tipo ácidas como la

isomerización y craqueo de olefinas y la alquilación de compuestos azufrados. Pérez *et al.* [32] realizaron la comparación de modificar el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de catalizadores CoMo con agentes básicos o ácidos y evaluarlos con una carga modelo de nafta de FCC, cuando la alúmina se dopa con metales alcalinos como Na o K, la densidad de los sitios ácidos y la fuerza ácida decrece, además, una gran cantidad de sitios básicos son formados. Como consecuencia de esto la isomerización del doble enlace de las olefinas de posiciones terminales a internas las cuales son menos reactivas a la reacción de HID se promueve selectivamente. Por otro lado también se evidenciaron cambios en la distribución de las especies de Mo y Co. Cuando la basicidad del soporte aumentó se encontró un progresivo reemplazo de especies poliméricas de Mo en coordinación octaédrica por especies monoméricas de Mo en coordinación tetraédrica [16, 32], estas especies son reconocidas por ser difíciles de reducir/sulfurar, lo cual conduce a fases sulfuradas menos activas a la HDS. Por otro lado, cuando la alúmina se dopa con boro la densidad de los sitios ácidos y la fuerza ácida, especialmente la de los sitios ácidos de Brönsted, se incrementa. Se observó que en los catalizadores donde los sitios ácidos de Brönsted tienen una fuerza ácida débil existe una promoción más alta a la isomerización del doble enlace que a las reacciones de craqueo y alquilación.

La Parola *et al.* [26] usaron aluminosilicatos amorfos (ASA) como soportes de catalizadores CoMo. Los perfiles de actividad fueron relacionados con la dispersión y la capacidad de reducción de las especies activas determinadas, posiblemente por la acidez del soporte. Además concluyeron que la actividad en HDS de los catalizadores CoMo/ASA era función de la variación de la proporción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$. Sin embargo, en diferentes investigaciones [26, 34, 36] mostraron que sólo con la manipulación de la proporción $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ no es suficiente obtener un balance adecuado de las propiedades ácidas que permita obtener catalizadores más selectivos a la HDS. Ensayos con cargas modelos de nafta de FCC usando catalizadores CoMo soportados en ASA con distintas relaciones $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ y

dopados con Na permitieron obtener un catalizador más selectivo hacia la HDS (Si/(Si+Al) 15% y Na 3%) [36]. Estos ensayos evidenciaron, que con la adición de Na a soportes ASA de catalizadores CoMo, se podía obtener un aumento en la selectividad HDS/HIDO debido a la creación controlada de sitios ácidos débiles de Brønsted y un efecto positivo en la actividad HDS debido a una importante participación de especies cristalinas β -CoMoO₄ en la distribución de óxidos de Mo en la superficie, las cuales favorecen el aumento de la HDS [26, 34]. Es así que todavía existen contradicciones acerca de las influencias de las propiedades ácido-base de los catalizadores en el desempeño catalítico del proceso de HDT en la nafta de FCC. Teniendo en cuenta lo anterior, el desarrollo de catalizadores con un equilibrio apropiado entre las funcionalidades del soporte y las estructuras de las fases activas que permita favorecer la reacción de HDS y mantener el IAD de la gasolina sería un balance adecuado.

Otro factor a tener en cuenta en los estudios sobre la influencia de las propiedades fisicoquímicas del catalizador en la actividad HDS y selectividad HDS/HIDO son las posibles diferencias que pueden existir entre evaluar un catalizador usando cargas reales de naftas de FCC y evaluarlo con cargas modelos [9]. Estudios realizados sobre el HDT de la gasolina apuntan a la comprensión de los factores que rigen la selectividad a la HDS con respecto a la hidrogenación de olefinas. Para este propósito diferentes investigaciones se basan en cargas modelos, algunos autores basan sus explicaciones, proponiendo algún tipo de esquema de reacción, pero usan un limitado tipo de olefinas, sin embargo se debe tener en cuenta que una nafta de FCC real está compuesta por diferentes tipos de olefinas (lineales, ramificadas, con doble enlace en posiciones internas o externas, etc.) [2, 3, 9, 10, 18]. Por otro lado algunas investigaciones han utilizado cargas reales, pero el análisis de los resultados es comparativamente más complicado, debido a los diferentes esquemas de reacción que se deben seguir, por la presencia de diferentes tipos de compuestos

PIANO (parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas) presentes en una carga real. [12, 16, 29, 37].

Partiendo de lo anteriormente expuesto, en la presente investigación se estudió la influencia de la variación de la relación molar de las fases activas $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ cuando se usan soportes diferentes a la alúmina en su desempeño catalítico en el HDT de una nafta de FCC. El desempeño catalítico se evaluó usando una carga real de nafta pesada de FCC de una refinería de Colombia. El objetivo de la evaluación era minimizar el contenido de S y lograr mantener el índice antidetonante en la gasolina; así como lograr correlacionar el contenido de los diferentes tipos de compuestos (PIANO) presentes en la carga real y su influencia en el IAD. En este sentido, se utilizaron relaciones molares $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0,3; 0,4 y 0,5 y se usaron soportes con diferentes características ácido-base como alúminas modificadas con Na o B; y aluminosilicatos amorfos (ASA) y ASA modificados con Na.

1. SECCIÓN EXPERIMENTAL

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

1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

1.1.1 Catalizadores soportados en γ -Al₂O₃. Se prepararon catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃ comercial (área superficial BET= 238 m²/g, volumen de poro= 0,67 cm³/g y diámetro de poro promedio= 112 Å). La γ -Al₂O₃ se modificó con Na o B₂O₃ y se varió la relación molar Co/(Co+Mo). El Na o B₂O₃, el Mo y el Co fueron depositados por impregnación húmeda incipiente sucesiva.

La primera impregnación sobre el soporte (γ -Al₂O₃) se realizó con una solución de H₃BO₃ (Merck, analítico) en metanol o una solución acuosa de NaNO₃ (Merck, 99,5%), según el caso. Secuencialmente los sólidos fueron impregnados primero con una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck, 99%) y luego con una de Co(NO₃)₂·6H₂O (Aldrich, 99,5%). Después de cada paso de impregnación los sólidos fueron secados bajo un flujo de aire seco de 100 ml/min a 120 °C durante 12 h y finalmente calcinados a 500 °C durante 4 h. Catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ pura fueron también sintetizados siguiendo el mismo procedimiento. El contenido nominal del MoO₃ (15% en peso), Na y B₂O₃ (3% en peso) se mantuvieron constantes. Se varió la relación molar Co/(Co+Mo): 0,3; 0,4 y 0,5. Los catalizadores CoMo soportados en alúmina, alúmina modificada con Na o B₂O₃ son identificados: CoMo(x)/A, CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/BA respectivamente donde x representa la relación molar Co/(Co+Mo).

En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 1. Identificación de catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizadores CoMo soportados		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Na- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
CoMo(0,3)/A	CoMo(0,3)/NaA	CoMo(0,3)/BA
CoMo(0,4)/A	CoMo(0,4)/NaA	CoMo(0,4)/BA
CoMo(0,5)/A	CoMo(0,5)/NaA	CoMo(0,5)/BA

A= $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Na= sodio (3% en peso, nominal); B= B_2O_3 (3% en peso, nominal); El número entre paréntesis indica la relación molar nominal Co/(Co+Mo)

1.1.2 Catalizadores soportados en ASA. Soportes de aluminosilicatos amorfos (ASA) con proporción Si/(Si+Al) igual a 0,15 fueron preparados por el método sol-gel descrito por La Parola *et al.* [26]. Todo el procedimiento fue realizado en atmósfera de N_2 . Se mezclaron las cantidades requeridas de los precursores tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich, 97%) y tetraetil-ortosilicato (Aldrich, 98%). La solución se agitó durante 3 h a temperatura ambiente para obtener una mezcla homogénea. Luego la temperatura se aumentó hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$ y agua (ph=9 ajustado con solución amoniacal) en cantidades estequiométricas fue agregada a la mezcla agitada de los dos alcóxidos con el fin de promover la hidrólisis. El gel formado se dejó durante 5 h en agitación constante y bajo atmósfera de nitrógeno, luego se dejó secar a condiciones ambientales por mínimo 5 días. El gel formado fue lavado varias veces con sec-butanol para eliminar las posibles trazas de alcóxidos no hidrolizados. Los xerogeles fueron secados bajo un flujo de 100 ml/min de aire seco a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h y, finalmente calcinados bajo un flujo de aire seco a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

Catalizadores CoMo soportados en ASA con relación molar Si/(Si+Al) igual a 0,15, fueron sintetizados variando la relación Co/(Co+Mo) y modificando el soporte con

Na. El metal alcalino y las sales precursoras de MoO_3 y CoO fueron depositadas por impregnación húmeda incipiente sucesiva.

La primera impregnación sobre el soporte se realizó con una solución acuosa de NaNO_3 , secuencialmente los sólidos fueron impregnados con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Después de cada paso de impregnación los sólidos fueron secados a 70°C durante 2 h y finalmente calcinados a 500°C durante 12 h bajo un flujo de aire seco de 100 ml/min. El contenido nominal del MoO_3 (15% en peso) y de Na (3% en peso) se mantuvieron constantes. Se varió la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ igual a 0,3; 0,4 y 0,5. Los catalizadores CoMo soportados en ASA y ASA modificada con Na son identificados: $\text{CoMo}(x)/\text{ASA}$ y $\text{CoMo}(x)/\text{NaASA}$ respectivamente donde x representa la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$.

En la Tabla 2 se presenta la nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores soportados en ASA, donde el número entre paréntesis indica la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$.

Tabla 2. Identificación de catalizadores soportados en ASA

Catalizadores CoMo soportados	
ASA	Na-ASA
$\text{CoMo}(0,3)/\text{ASA}$	$\text{CoMo}(0,3)/\text{NaASA}$
$\text{CoMo}(0,4)/\text{ASA}$	$\text{CoMo}(0,4)/\text{NaASA}$
$\text{CoMo}(0,5)/\text{ASA}$	$\text{CoMo}(0,5)/\text{NaASA}$

ASA = aluminosilicatos amorfos (relación molar nominal $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})=0,15$); Na (3% en peso, nominal). El número entre paréntesis indica la relación molar nominal $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$

1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

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

1.2.2 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). La composición real de los metales Co y Mo, del dopante Na y del Si y el Al fue verificada por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) usando un espectrómetro de plasma óptico, Perkin Elmer Optima 2100, según norma técnica UOP 961 y 988.

1.2.3 Reducción de temperatura programada (TPR). La capacidad de reducción de las fases de las especies de Mo y Co en estado óxido de los catalizadores, se realizó mediante TPR. El análisis fue desarrollado en un aparato Autochem II de Micromeritics con un detector de conductividad térmica (TCD). 0,3 g de muestra fue reducida en un flujo de H_2/Ar a 50 ml/min. El rango de temperatura empleado fue desde 30 hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El consumo de hidrógeno se determinó a través del detector TCD.

1.2.4 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃). La acidez total de los catalizadores en estado óxido se determinó empleando un sistema de adsorción y desorción de gases en un Micromeritics TPD/TPR 2900 con detector TCD. Se pasó 0,25 g de muestra a 120 °C a través de un flujo de He de 80 ml/min. Luego la muestra se calentó hasta 550 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, por 1 h, posteriormente se enfrió hasta 150 °C, y se

adsorbió NH_3 con 12 pulsos de 1 ml cada uno. La muestra se desgasificó por 1 h a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Al cabo de este tiempo se hace la desorción a temperatura programada de NH_3 con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$. La señal obtenida, asignada al NH_3 fue usada para el análisis de las curvas de TPD de NH_3 , las cuales permitieron obtener la distribución de acidez.

1.2.5 UV-Vis Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS). La coordinación química de los iones de Co y Mo de los catalizadores en estado óxido se determinó mediante los espectros de UV-vis DRS, que se obtuvieron utilizando un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC equipado con una esfera integradora ISR 240 para seleccionar las componentes difusas de la luz reflejada. Los espectros se registraron en el rango de longitud de onda de 200-800 nm usando como referencia BaSO_4 . Para el tratamiento de los datos se utilizó la función de Kubelka-Munk ($F(R)$), donde R es la reflectancia difusa en función de la longitud de onda [38].

1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo. El volumen del lecho catalítico fue de 5 ml, compuesto por 3 g de catalizador (diámetro de partícula 0,3-0,6 mm) diluido en arena de cuarzo. Previo a la reacción, el catalizador se secó a $120\text{ }^\circ\text{C}$ en un flujo de N_2 durante 1 h y se activó con una mezcla de 10,8% en peso de di-metil disulfuro en una nafta virgen, bajo un flujo de H_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y presión atmosférica, durante 6 h. El flujo total de la mezcla de activación fue de 100 ml/min, tanto el secado como la activación se realizaron *in-situ*. Inicialmente, fueron realizadas una serie de reacciones de HDS de la carga real de nafta de FCC con un catalizador comercial para definir las condiciones de operación del sistema. Las condiciones de reacción fueron escogidas hasta obtener una conversión de azufre total cercana a la reportada en

la industria. Se emplearon las siguientes condiciones de reacción: P=2 MPa, T=300 °C, flujo de carga líquida de 20 ml/h y relación H₂/carga líquida: 500 NL/L. Como carga líquida se usó una nafta de FCC, algunas de sus propiedades se presentan en la Tabla 3. Todas las reacciones se llevaron a cabo hasta alcanzar una conversión constante (16 h). Los productos condensables y el cálculo del índice antidetonante ((RON+MON)/2) fueron analizados usando la técnica de GC-PIANO (Parafinas, Iso-parafinas, Aromáticos, Naftenos y Olefinas). La densidad se midió por la norma ASTM D4052 y el azufre total por la norma ASTM D-5453.

Tabla 3. Propiedades carga de nafta de FCC (alimento)

	Alimento
RON	91,7
MON	81,2
IAD (RON+MON)/2	86,5
Azufre total (ppm)	1382
Composición (% en peso)	
n-parafinas	3,3
Iso-parafinas	18,1
Aromáticos	44,6
Naftenos	12,8
Olefinas	14,8

IAD= índice antidetonante

1.3.1 Expresión de resultados. El porcentaje de conversión de azufre total (% C_{HDS}) y el porcentaje de conversión de olefinas totales (% C_{HIDO}) fueron calculados mediante las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$\% C_{HDS} = \left[\frac{S_o - S_p}{S_o} \right] * 100 \quad (1)$$

$$\% C_{HIDO} = \left[\frac{O_o - O_p}{O_o} \right] * 100 \quad (2)$$

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

La selectividad $S_{HDS/HIDO}$ fue calculada mediante la ecuación 3.

$$S_{HDS/HIDO} = \left[\frac{C_{HDS}}{C_{HIDO}} \right] \quad (3)$$

La pérdida del índice antidetonante (P_{IAD}) fue definida mediante la Ecuación 4.

$$P_{IAD} = IAD_o - IAD_p \quad (4)$$

Donde: IAD_o y IAD_p indican el índice antidetonante en el alimento y en el producto respectivamente.

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

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno. La Tabla 4 presenta las propiedades texturales de los soportes y de los diferentes catalizadores sintetizados.

Se observa que los valores del A_{BET} y del VP de los catalizadores CoMo(x) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) modificada con Na o B son similares respecto a los catalizadores CoMo(x) soportados en A no modificada. En los catalizadores CoMo(x)/NaA se observa una leve disminución lo cual puede ser atribuido al bloqueo de los poros en el soporte luego de la adición del Na [39]. Por otra parte, la modificación del contenido de Co no produce cambios significativos en el A_{BET} de los catalizadores CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/BA a medida que el contenido de Co aumenta en la relación molar Co/(Co+Mo).

La Tabla 4 también muestra las propiedades texturales de los catalizadores CoMo(x)/ASA y CoMo(x)/NaASA. Se observa que todos los catalizadores presentan un aumento en el área superficial respecto a los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado se observa una disminución del A_{BET} después de la deposición de los metales Co y Mo sobre el soporte ASA y NaASA que podría atribuirse al bloqueo de los mesoporos y microporos por parte de los metales, este comportamiento ha sido reportado por otros autores [26]. Respecto al aumento de contenido de Co en la relación Co/(Co+Mo) de los catalizadores CoMo(x)/ASA se observa un deterioro en las propiedades texturales (A_{BET} y VP), por el contrario en los catalizadores CoMo(x)/NaASA se observa solo una leve reducción del A_{BET} , lo cual se atribuye a la incorporación del Na en el soporte ASA.

Tabla 4. Propiedades texturales de catalizadores y soportes

Catalizador	A_{BET} (m^2g^{-1})	VP (cm^3g^{-1})	DP (\AA)
A	238	0,67	112
CoMo(0,3)/A	188	0,49	105
CoMo(0,4)/A	204	0,51	101
CoMo(0,5)/A	189	0,47	100
CoMo(0,3)/NaA	177	0,48	110
CoMo(0,4)/NaA	176	0,47	107
CoMo(0,5)/NaA	171	0,46	109
CoMo(0,3)/BA	186	0,49	104
CoMo(0,4)/BA	185	0,48	106
CoMo(0,5)/BA	184	0,49	106
ASA	397	1,0	114
NaASA	293	0,7	118
CoMo(0,3)/ASA	246	0,30	48
CoMo(0,4)/ASA	210	0,22	43
CoMo(0,5)/ASA	125	0,12	42
CoMo(0,3)/NaASA	257	0,35	55
CoMo(0,4)/NaASA	220	0,31	56
CoMo(0,5)/NaASA	228	0,32	56

A_{BET} = área superficial específica BET; VP= volumen de poro; DP= diámetro promedio de poro. A=alúmina; ASA= aluminosilicatos amorfos; Variación de la relación molar Co/(Co+Mo)=0,3; 0,4 y 0,5

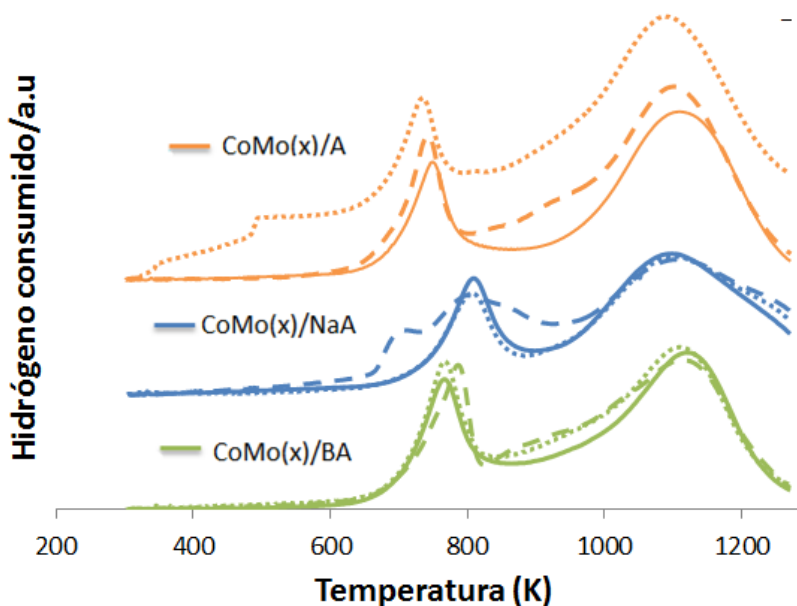
2.1.2 Espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). El análisis de ICP-OES mostró que el contenido real de los metales impregnados Co, Mo, Na, Si y Al fue prácticamente igual al valor nominal calculado para los catalizadores preparados, lo que confirma que el método de preparación

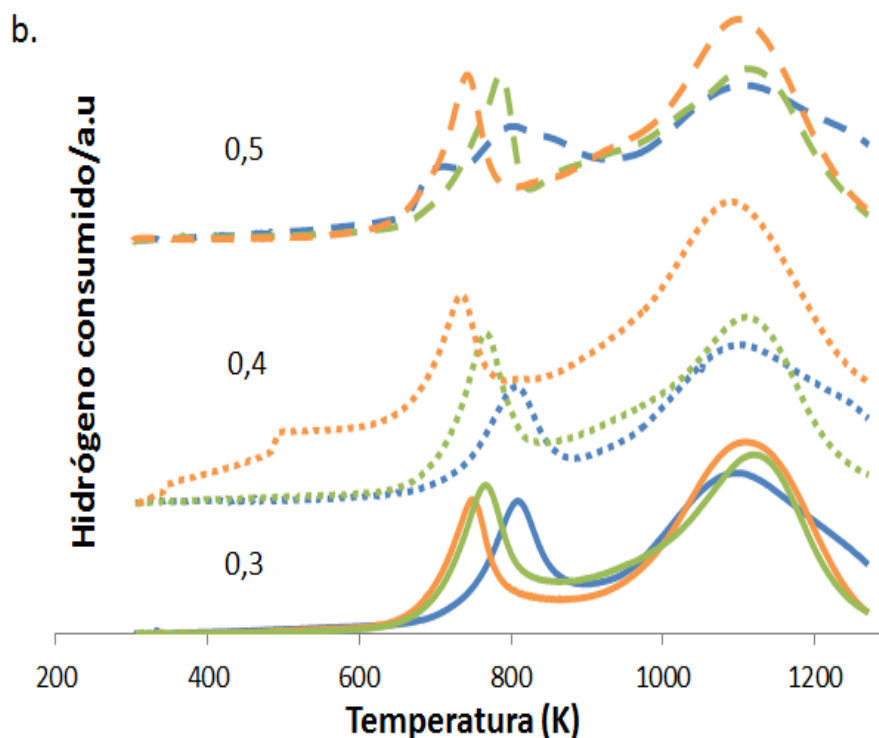
empleado asegura una incorporación adecuada de los metales en el soporte. Los valores reales se pueden observar en el Anexo 1.

2.1.3 Reducción de temperatura programada (TPR). La Figura 1 muestra los resultados de TPR de los catalizadores CoMo(x)/A, CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/BA. La evidencia más importante de reducción del Mo son los picos que aparecen alrededor de 790 y 1173 K en las curvas TPR. El pico de temperatura baja es atribuido a la reducción parcial del Mo(VI) a Mo(IV) (especies de Mo octaédrico). El pico de temperatura alta es atribuido a la reducción profunda de todas las especies de Mo incluidas especies de Mo tetraédricas [41, 42].

Figura 1. Curvas de reducción de temperatura programada de catalizadores CoMo(x) soportados en γ -Al₂O₃ (A). (a) Efecto de la variación de la relación $x=Co/(Co+Mo)$. (b) Efecto de la variación del soporte (γ -Al₂O₃ modificada con Na o B). $x=0,3$ (línea sólida); $0,4$ (línea punteada) y $0,5$ (línea intercalada). CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul) y CoMo(x)/BA (verde).

a.





La Figura 1a muestra la comparación de los catalizadores con igual soporte y variando la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ con valores 0,3; 0,4 y 0,5. Se observa para los catalizadores soportados en alúmina pura un aumento en la intensidad del pico tanto a baja como a alta temperatura con relación igual a 0,4. Los catalizadores modificados con Na muestran una leve disminución de la intensidad de los picos a baja temperatura con relación igual a 0,4 y 0,5, un comportamiento contrario se observa en los catalizadores modificados con B donde se produce un aumento de la intensidad de los picos con relación 0,4 y 0,5. La variación del Co en los catalizadores no produce aumentos en la temperatura de reducción. Sin embargo, la presencia de un pequeño pico alrededor de 900 K en la curva TPR de los catalizadores $\text{CoMo}(0,4)/\text{A}$ y $\text{CoMo}(0,5)/\text{NaA}$, podría ser atribuido a la buena dispersión de especies de Co^{+2} en simetría octaédrica [41, 42].

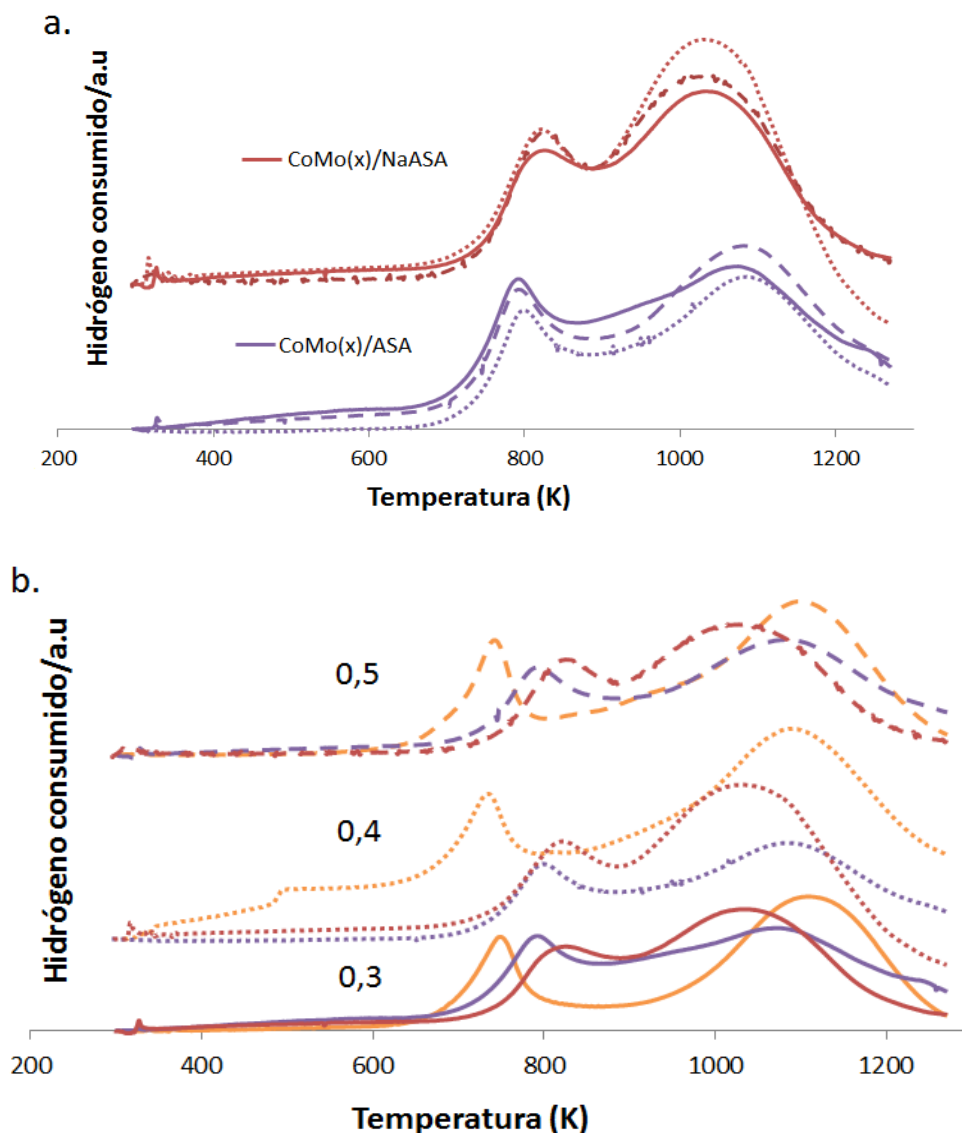
La Figura 1b muestra la comparación de los catalizadores con diferentes soportes e igual relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$. Tomando como referencia los catalizadores

CoMo(x)/A se observa que los catalizadores soportados en alúmina modificada con el metal alcalino presentan una disminución de la intensidad del pico a baja temperatura en todas las diferentes relaciones, además los picos de baja temperatura son desplazados a altas temperaturas, ambos comportamientos son atribuidos a una menor capacidad de reducción de las especies de Mo lo cual esta presumiblemente relacionado con la mejor dispersión de las especies de Mo en coordinación octaédrica en el soporte [34], este último comportamiento se observa también en los catalizadores modificados con B, CoMo(0,4)/BA y CoMo(0,5)/BA pero el desplazamiento es a más baja temperatura que los CoMo(x)/NaA.

Los resultados de TPR de los catalizadores CoMo soportados en ASA y NaASA (Fig. 2a), muestran que tampoco se presenta desplazamientos de la temperatura de los picos tanto a baja como alta temperatura cuando se varia la cantidad de Co, pero si se observan cambios en la intensidad de los picos en la reducción de las especies de Mo en coordinación tetraédrica y octaédrica.

En la Figura 2b se observa que los catalizadores CoMo soportados en NaASA los picos de alta temperatura se desplazan a más baja temperatura respecto a los catalizadores CoMo(x)/A, esto según lo reportado en la literatura puede ser atribuido a una más fácil reducción profunda del Mo^{6+} al Mo^0 [26]. Por otro lado las especies de Mo octaédricas de catalizadores CoMo soportados en ASA y NaASA, correspondientes al pico de baja temperatura se desplazan a más alta temperatura, probablemente debido a una menor capacidad de reducción de estas especies, pero también atribuible a una mejor dispersión [34].

Figura 2. Curvas de reducción de temperatura programada de catalizadores CoMo(x). (a) Efecto de la variación de la relación $x=Co/(Co+Mo)$. (b) Efecto de la variación del soporte ASA y NaASA. $x= 0,3$ (línea sólida); $0,4$ (línea punteada) y $0,5$ (línea intercalada)
 CoMo(x)/A (naranja) y CoMo(x)/ASA (morado) y CoMo(x)/NaASA (rojo)

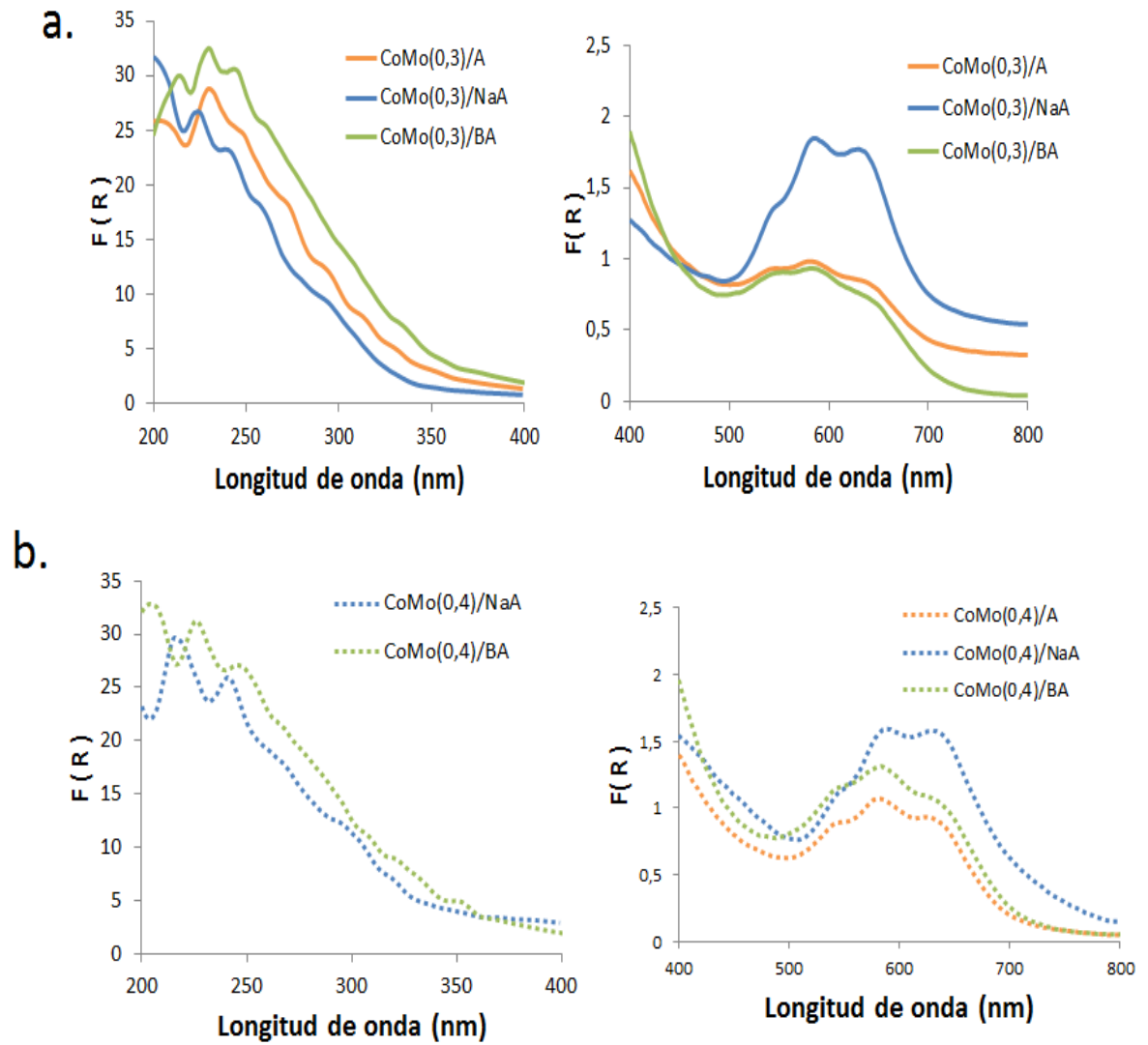


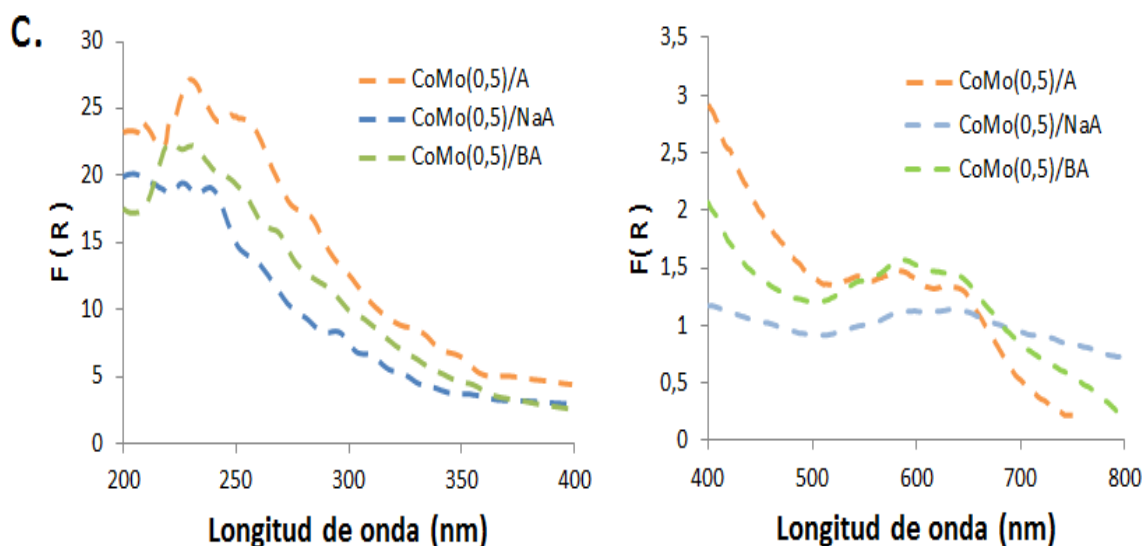
2.1.4 UV-Vis Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS). Los espectros de UV-vis DRS de los catalizadores CoMo(x) soportados en $\gamma-Al_2O_3$ modificados con Na o B en estado óxido en el rango de 200-400 y 400-800 nm se presentan en las

Figuras 3 y 4. De acuerdo a la literatura [43-47] en la región de 200-400 nm, se identifican las bandas de las especies monoméricas de Mo en coordinación tetraédrica (250-280 nm) y las especies poliméricas de molibdeno en coordinación octaédrica (290-330 nm). Las bandas de las especies de Co pueden ser identificadas en la región visible del espectro en el rango entre 400-800 nm.

En comparación con los catalizadores CoMo(x)/A, en las Figuras 3a, 3b y 3c se muestra que para los catalizadores CoMo(x)/NaA las bandas asociadas a las especies de Mo disminuyen, en tanto que para los catalizadores CoMo(x)/BA estas mismas bandas aumentan. Además, se observa que en los catalizadores modificados con B aumentan las bandas asociadas a la proporción de sitios de Mo octaédricos y por el contrario en los catalizadores modificados con Na estas bandas disminuyen. Resultados similares fueron encontrados en la literatura [33, 48], concluyendo que las modificaciones de la alúmina con el metal alcalino favorecen la formación del Mo tetraédrico sobre las especies de Mo octaédrico y la modificación de la alúmina con B favorece la formación de Mo octaédrico. El espectro referente a las bandas de Co muestra una triple banda centrada alrededor de 600 nm, acorde a la literatura es atribuido al Co^{+2} en simetría tetraédrica (CoAl_2O_4) la cual es asociada con una fuerte interacción del Co con la superficie del soporte [49]. Se puede observar que esta triple banda para la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ igual a 0,3 (Fig. 3a) aumenta con la incorporación de Na y disminuye ligeramente con la incorporación de B, lo que sugiere que el Na en la alúmina produce un aumento de la interacción del Co con el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por lo contrario el B reduce la fracción de especies de Co en coordinación tetraédrica. En concordancia con la literatura [50] se ha reportado que el B en la alúmina ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), ocupa los sitios tetraédricos en la superficie de la alúmina, de esta manera el B posiblemente retarda la formación de átomos de Co en coordinación tetraédrica en la matriz de la alúmina.

Figura 3. Espectros de UV-DRS de catalizadores CoMo(x) soportados en γ - Al_2O_3 (A) modificada con Na o B. (a) $x=0,3$, (b) $x=0,4$ y (c) $x=0,5$. $x=\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$. CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul) y CoMo(x)/BA (verde).



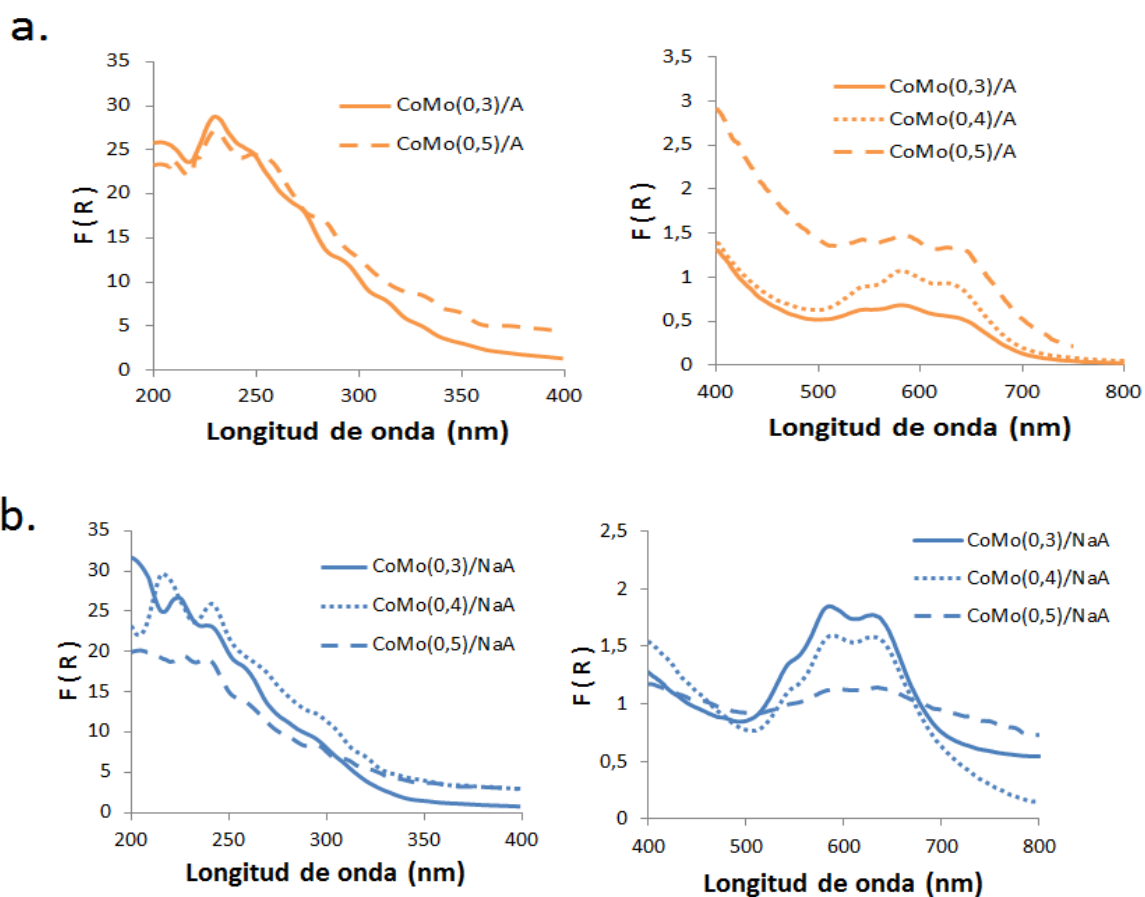


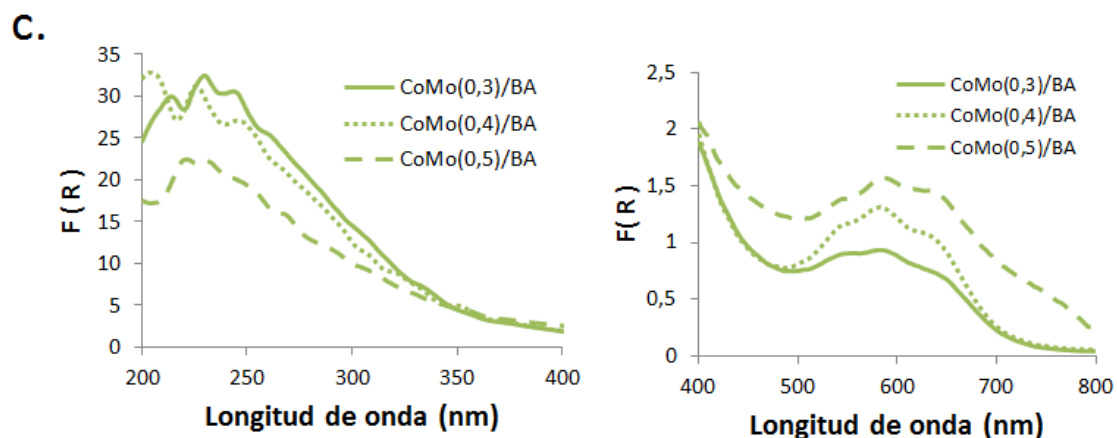
En las Figuras 4b y 4c, se puede observar un comportamiento contrario entre los catalizadores CoMo(x)/BA y CoMo(x)/NaA referente a la banda de las especies asociadas al Mo octaédrico. Se observa que con el aumento de la incorporación del contenido de Co, la intensidad de la banda de estas especies se reduce ligeramente en los catalizadores CoMo(x)/BA y por el contrario en los catalizadores CoMo(x)/NaA aumenta.

En las Figuras 4a y 4c en las bandas de 400-800 nm se observa que para los catalizadores CoMo(x)/A y CoMo(x)/BA respectivamente se presenta un aumento de la triple banda asociada al Co^{+2} en coordinación tetraédrica con la variación de la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$, lo que indica que el aumento del contenido de Co para estos catalizadores aumenta la interacción del Co con la alúmina [50]. Por lo contrario, se observa en los catalizadores CoMo(x)/NaA (Fig. 4b) que la intensidad de la triple banda disminuye claramente con el aumento de la carga de Co, lo que indica que el aumento del Co en los catalizadores soportados en alúmina modificada con Na disminuye la interacción del promotor de Co con el soporte de alúmina. Esta interacción se evidencia con un pequeño aumento en la intensidad de las bandas alrededor de 450 y 750 nm en el catalizador

CoMo(0,5)/NaA atribuidas a las especies de Co en simetría octaédrica [51]. Investigaciones reportan que una alta dispersión de las especies de Co en simetría octaédrica sobre la γ -Al₂O₃ participan en la formación de sitios activos a la HDS [52].

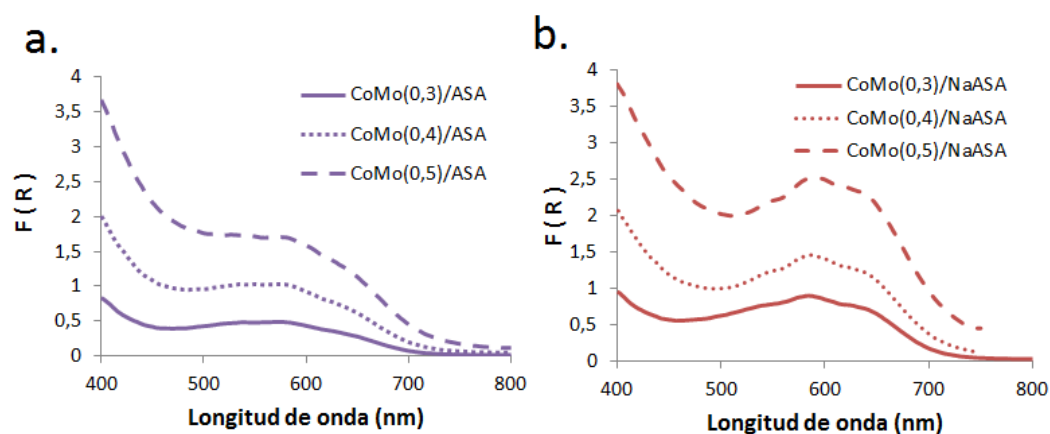
Figura 4. Espectros de UV-DRS de catalizadores CoMo(x) soportados en (a) γ -Al₂O₃, (b) Na- γ -Al₂O₃ y (c) B- γ -Al₂O₃, x=Co/(Co+Mo); x=0,3; 0,4 y 0,5; A= γ -Al₂O₃; CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul) y CoMo(x)/BA (verde).





Los espectros de UV-DRS de los catalizadores CoMo(x)/ASA y CoMo(x)/NaASA en estado óxido en el rango de 400-800 nm se presentan en las Figuras 5a y 5b respectivamente. La triple banda centrada alrededor de los 600 nm la cual está asociada al igual que para los catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃ a las especies de Co tetraédrica, se observa que en los dos grupos de catalizadores CoMo(x)/ASA y CoMo(x)/NaASA la triple banda se incrementa con el aumento de la relación Co/(Co+Mo).

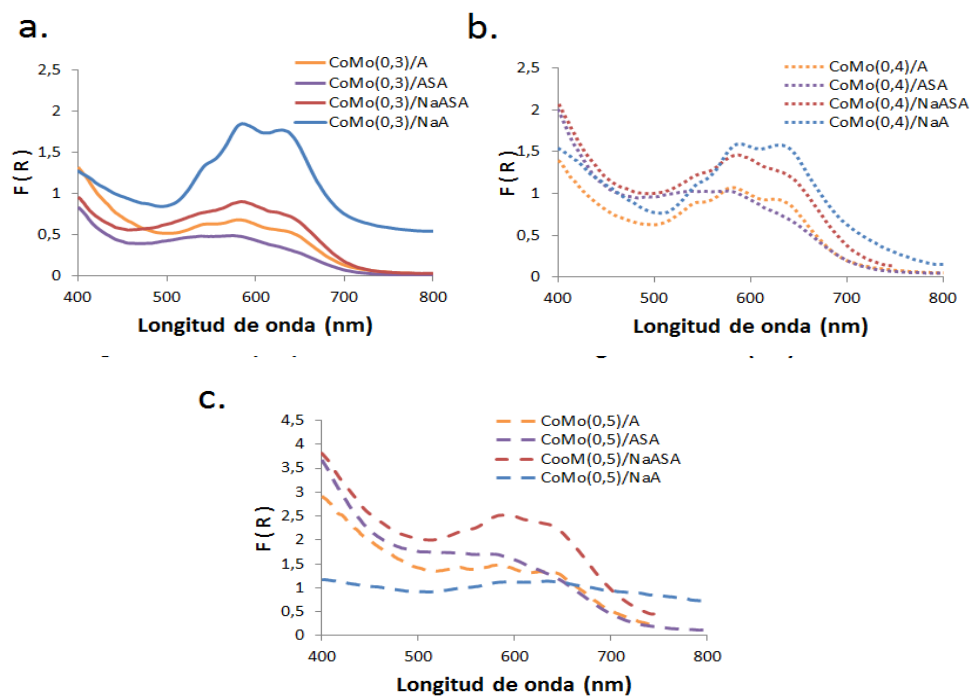
Figura 5. Espectros de UV-DRS de catalizadores CoMo(x) soportados en (a) ASA y (b) ASA modificada con Na (NaASA), $x=Co/(Co+Mo)$; $x=0,3$; $0,4$ y $0,5$



La Figura 6 muestra la comparación de los catalizadores CoMo(x)/A, CoMo(x)/ASA y CoMo(x)/NaASA en los espectros de UV-DRS. Se observa que

para todas las relaciones $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{NaASA}$ presentan un aumento en la triple banda alrededor de 600 nm, este comportamiento al igual que en los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{NaA}$ es atribuido al efecto del Na sobre el soporte. Por su parte los catalizadores CoMo soportados en ASA pura muestran que esta triple banda decrece, lo cual podría ser atribuido a la incorporación de SiO_2 en el soporte de la Al_2O_3 [34].

Figura 6. Espectros de UV-DRS de catalizadores $\text{CoMo}(x)$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ASA y ASA modificada con Na (NaASA) (a) $x=0,3$; (b) $x=0,4$ y (c) $x=0,5$. A= $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



La Parola *et al.* [26] mostraron que soportes de silica pura donde no se identificó presencia de sitios Lewis, los metales activos son soportados a través de sitios Brönsted produciendo una interacción débil metal-soporte, lo cual se atribuye a una pobre dispersión de los metales; por otro lado sobre la alúmina pura, los metales activos son soportados a través de sitios Lewis produciendo una mejor dispersión de estos sobre el soporte, aumentando la interacción metal-soporte,

que conduce a fases sulfuradas menos activas a la HDS. Por tanto, en los soportes de óxidos mixtos (incorporación de SiO₂ en el soporte de la Al₂O₃) se produce un soporte con características que permita una mayor dispersión de los metales que en la silica pura y se generan componentes con mayor capacidad de reducción que en la alúmina pura.

2.1.5 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH₃)

Tabla 5. Acidez total y fuerza ácida de los catalizadores medida por TPD-NH₃

Catalizadores	Acidez total μmol NH ₃ /gr	% Distribución de acidez		
		Débil	Media	Fuerte
CoMo(0,3)/A	557	16	51	33
CoMo(0,4)/A	480	24	48	28
CoMo(0,5)/A	555	24	46	30
CoMo(0,3)/NaA	127	43	46	11
CoMo(0,4)/NaA	162	44	48	8
CoMo(0,5)/NaA	166	41	52	7
CoMo(0,3)/BA	502	18	49	33
CoMo(0,4)/BA	484	21	47	32
CoMo(0,5)/BA	441	19	47	34
CoMo(0,3)/ASA	679	15	50	35
CoMo(0,4)/ASA	606	19	49	32
CoMo(0,5)/ASA	565	23	47	30
CoMo(0,3)/NaASA	351	23	57	20
CoMo(0,4)/NaASA	356	25	56	19
CoMo(0,5)/NaASA	441	30	54	16

Co/(Co+Mo)=0,3; 0,4 y 0,5 A=γ-Al₂O₃ ASA=Aluminosilicatos amorfos

La Tabla 5 muestra la acidez total y la distribución de fuerza acida medida por TPD-NH₃ de los catalizadores sintetizados. La fuerza de los sitios ácidos fue clasificada como débil (<473 K), media (473-623 K) y fuerte (>623 K) acorde a la temperatura de desorción de NH₃. En los catalizadores impregnados con el metal alcalino, la acidez total decrece drásticamente comparada con la de los catalizadores soportados en alúmina pura. Este desempeño es atribuido según reportes en la literatura [53, 54], por un lado, al bloqueo de los sitios ácidos del soporte debido a la adsorción del Na en estos sitios y, por otro lado, a la selectiva adsorción del Na sobre los sitios Lewis en coordinación tetraédrica Al⁺³ de la alúmina lo cual da un aumento en la formación del complejo [≡Al-OH]Na⁺ produciendo un incremento en la basicidad del sitio. Adicionalmente se observa en la Tabla 5 que la modificación con el metal alcalino produce un aumento en los sitios débiles a expensas de los sitios fuertes.

Por otra parte en los catalizadores CoMo(x)/BA se presenta una leve disminución de la acidez total comparados con los catalizadores CoMo(x)/A, de acuerdo con la literatura [32, 33], la acidez total de catalizadores CoMo soportados en Al₂O₃ con contenidos bajo de B tiene muy poca tendencia a aumentar, sin embargo en la Tabla 5 se observa que respecto a la distribución de acidez, los sitios ácidos fuertes aumentan a expensas de los sitios ácidos débiles, hecho que podría ser atribuido a la deposición de B sobre los grupos OH más básicos de la superficie de la alúmina [50].

Por otro lado el aumento del contenido de Co en los catalizadores dopados con el metal alcalino produce un aumento de la acidez total, por el contrario con el aumento del contenido de Co en los catalizadores modificados con boro se presenta una disminución de la acidez total. Respecto a la distribución de acidez, la variación del contenido de Co en los catalizadores dopados con igual contenido de Na o B mostraron valores muy cercanos uno del otro, diferente de los catalizadores soportados en alúmina pura, donde el valor de los sitios ácidos débil

y medio del catalizador CoMo(0,3)/A es más bajo que el de los catalizadores CoMo(0,4)/A y CoMo(0,5)/A.

Los catalizadores CoMo(x)/ASA mostraron mayor acidez total en comparación con los catalizadores CoMo(x)/A, este incremento de la acidez total ha sido atribuido a la formación de una fase mixta de Si-Al en los soportes de ASA [26, 55, 56]. La modificación de la γ -Al₂O₃ con silicio permite la creación de nuevos sitios ácidos Lewis y especialmente Brønsted a través de la sustitución isomorfa de iones de Si⁺⁴ por iones Al⁺³ en sitios tetraédricos y a través de la formación de grupos hidroxilos [56]. Respecto a los catalizadores CoMo(x)/NaASA se presenta una disminución de la acidez total comparados con los catalizadores CoMo(x)/A, estos resultados también fueron observados en los catalizadores CoMo(x)/NaA, los cuales también fueron modificados con el metal alcalino, sin embargo los catalizadores CoMo(x)/NaA exhiben la más baja acidez total y la mayor proporción de sitios ácidos débiles y los catalizadores CoMo(x)/NaASA exhiben la más alta proporción de sitios medios. Estudios anteriores realizados en el grupo de investigación con catalizadores CoMo/NaA y CoMo/NaASA [32, 36], utilizando la técnica de IR de adsorción de CO₂ evidenciaron que solo los catalizadores CoMo/NaA mostraron un importante incremento en la adsorción de CO₂, mientras que con los catalizadores CoMo/NaASA la adsorción de CO₂ fue similar a los catalizadores CoMo/A. De acuerdo con la literatura [36] en soportes de ASA modificada con el metal alcalino, el Na solo bloquea los sitios ácidos disminuyendo la acidez total en comparación con los soportes libres de Na, pero no hay una importante creación de sitios básicos como se presenta en los catalizadores CoMo/NaA, donde el sodio es selectivamente adsorbido sobre los sitios en coordinación tetraédrica Al⁺³ de los sitios Lewis, lo cual da un aumento en la formación del complejo $[\equiv\text{Al}-\text{OH}]^-\text{Na}^+$ produciendo un incremento en la basicidad del sitio [53,54]. Respecto a la variación del contenido de Co en los diferentes catalizadores se observa una relación directa del aumento del contenido de Co y el aumento de la acidez total en los catalizadores menos

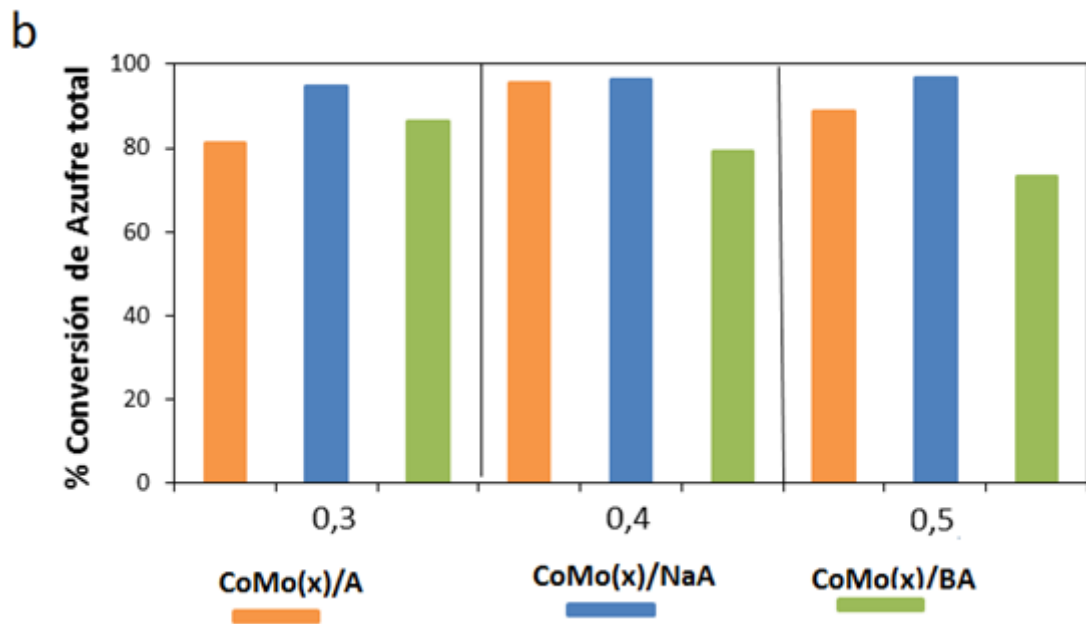
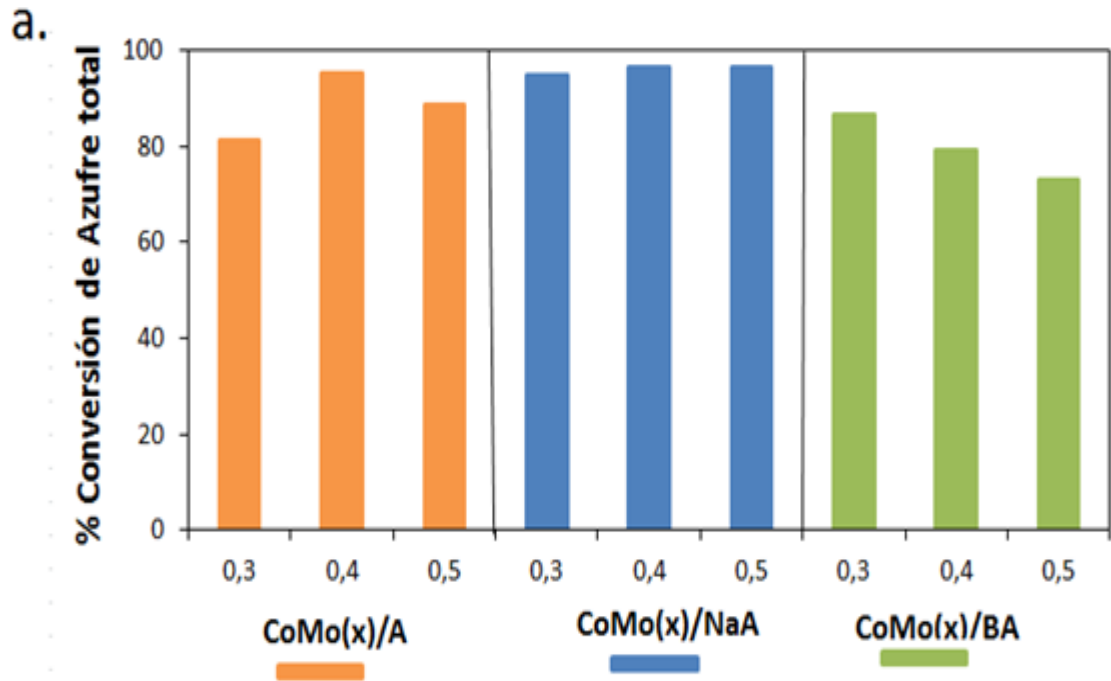
ácidos CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/NaASA y lo contrario en los catalizadores de mayor acidez CoMo(x)/BA y CoMo(x)/ASA en los cuales el aumento del contenido de Co produce una disminución de la acidez total.

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

2.2.1 Influencia del contenido de Co y modificación del soporte en la actividad de HDS. La Figura 7 muestra la comparación del efecto de la variación del Co (Fig. 7a) y la modificación del soporte (Fig. 7b) en los catalizadores CoMo soportados en alúmina, sobre su comportamiento catalítico. Respecto a la variación de Co sobre la actividad de HDS, se observa, con los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ sin modificar un máximo alrededor de la relación Co/(Co+Mo) igual 0,4. Estos resultados concuerdan con los encontrados en la literatura, por ejemplo, Hatanaka *et al.* [18] estudiaron el efecto del contenido de Co en catalizadores de CoMo soportados en alúmina pura sobre las principales reacciones que involucran el HDT de nafta de FCC, los cuales encontraron que la relación de Co/(Co+Mo) alrededor de 0,35 tiene un efecto promotor sobre la HDS y al mismo tiempo una ligera inhibición sobre la hidrogenación de iso-olefinas y un pronunciado efecto de inhibición sobre las n-olefinas.

Con los catalizadores soportados en alúmina modificada con Na, se observa un ligero aumento en la actividad catalítica la cual es proporcional al aumento del contenido de Co en la relación Co/(Co+Mo), estos resultados concuerdan con lo observado en los espectros de UV-vis DRS (Fig. 3), donde se presenta una disminución de las especies de Co en coordinación tetraédrica en los catalizadores CoMo(x)/NaA con el aumento del contenido de Co, investigaciones [49] han mostrado que estas especies de Co en coordinación tetraédrica promotora de la fase CoAl₂O₄ promueven una mayor interacción del Co con el soporte de la alúmina lo que promueve fases menos activas a la HDS.

Figura 7. Efectos de la relación molar Co/(Co+Mo) (a) y de la modificación del soporte con Na o B de catalizadores CoMo(x)/A (b) sobre: % conversión de azufre total. (x=0,3; 0,4 y 0,5; A= γ -Al₂O₃)



El catalizador CoMo(0,5)/NaA exhibió la mayor actividad de HDS respecto a los catalizadores CoMo(0,3)/NaA y CoMo(0,4)/NaA, el cual no solo presentó una disminución de Co tetraédrica sino un aumento de las especies de Co en coordinación octaédrica observado en un pequeño aumento de la intensidad de las bandas alrededor de 450 y 750 nm (Fig. 4b). Los resultados anteriores concuerdan con los resultados de las curvas de TPR (Fig. 1a) donde se identificó un pequeño pico alrededor de 900 K en el catalizador CoMo(0,5)/NaA, el cual podría ser atribuido a la buena dispersión de especies de Co^{+2} en simetría octaédrica, acorde a la literatura [41,49] la buena dispersión del Co octaédrica sobre la alúmina o sobre el Mo participa en la formación de sitios activos para la HDS.

Por otro lado en los catalizadores soportados en alúmina modificada con B se observa una disminución de la actividad de HDS a medida que aumenta la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$, estos resultados podrían también ser relacionados con el cambio de las especies de Mo y Co como se observa en los resultados DRS (Fig. 3 y 4), donde el aumento del contenido de Co promueve el incremento de las especies de Mo y Co en coordinación tetraédrica. De esta manera se observa que el contenido de Co tuvo un efecto diferente dependiendo el soporte usado.

Respecto a la Figura 7b donde se compara el comportamiento catalítico para los catalizadores con igual relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ y cuyo soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) fue modificado con Na o B, se observa que para todas las relaciones molares los catalizadores CoMo soportados en alúmina modificada con Na exhiben la mayor actividad catalítica de HDS, con conversiones por encima del 95%. Estos resultados indican que la adición de Na sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de catalizadores CoMo tiene un efecto positivo sobre la actividad de HDS de una nafta de FCC. El uso de metales alcalinos ha sido recomendado en patentes [58,59], en particular Sudhakar *et al.* [59] muestran que la presencia de metales alcalinos en un catalizador de HDS inhibe la desactivación del catalizador la cual es producida probablemente por la deposición de coque sobre la superficie del catalizador el

cual conduce a disminuir el número de sitios catalíticos activos para la HDS. En este mismo sentido se sugiere que el coque es producto de la oligomerización de las olefinas presentes en una carga de FCC [60]. Venezia *et al.* [28] relacionan la formación de coque directamente con la acidez del soporte [28, 40]. Los datos obtenidos de los resultados de TPD en esta investigación, muestran una drástica disminución de la acidez total de los catalizadores CoMo(x)/NaA respecto a los catalizadores CoMo(x)/A (Tabla 5), este comportamiento podría explicar el aumento en la actividad catalítica de HDS de estos catalizadores, ya que se podría relacionar con una posible inhibición de formación de coque en el catalizador producto de la oligomerización de los diferentes tipos de olefinas presentes en la carga real de nafta de FCC.

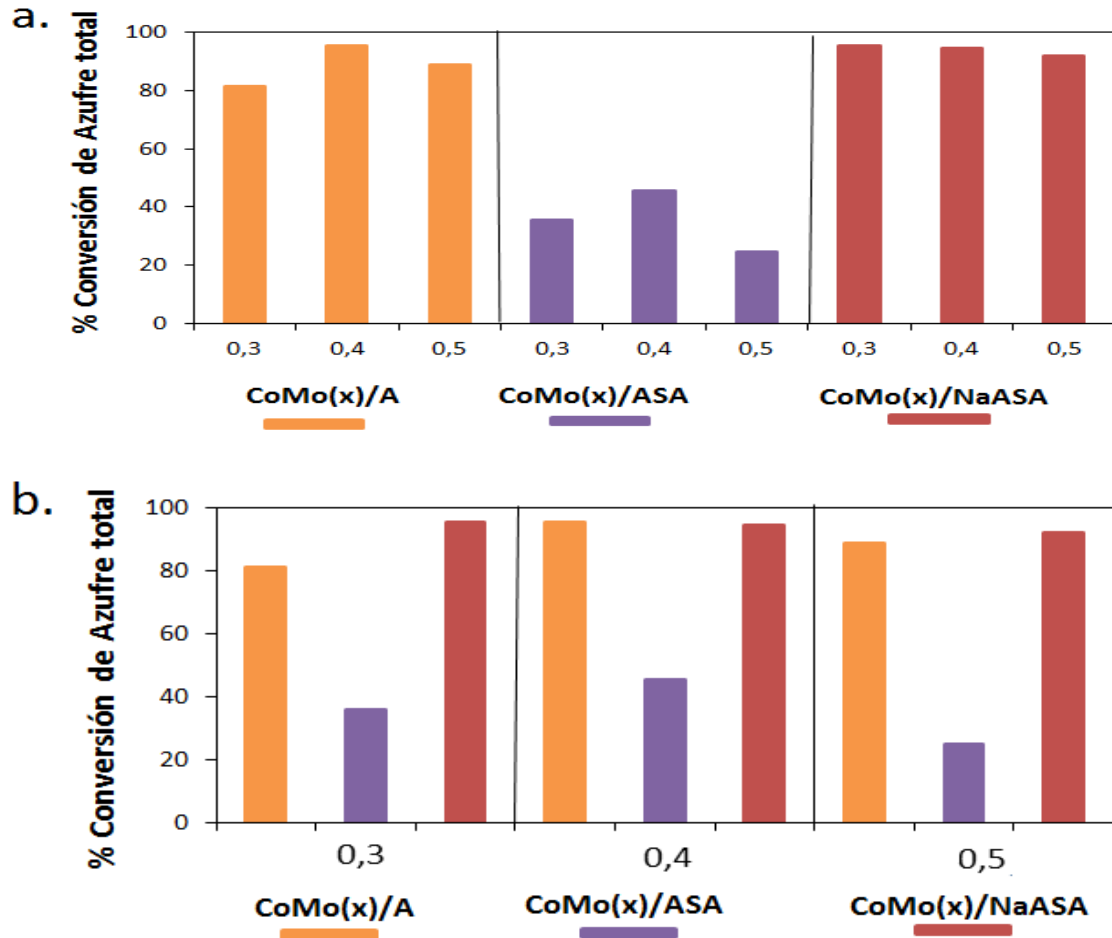
Los datos obtenidos con los resultados de DRS y TPR también proporcionan información acerca del comportamiento en la actividad de HDS de los diferentes soportes. Se observó en los resultados DRS (Fig. 3) de los catalizadores CoMo(x)/A, que el metal promotor Co presenta baja interacción con el soporte, debido a la baja formación de especies de Co en coordinación tetraédrica (Fig. 3 y 4), por otro lado en las curvas TPR (Fig. 1) de estos catalizadores se observa que las especies de Mo en coordinación octaédrica presentan mayor capacidad de reducción, las cuales al ser sulfuradas forman fases más activas para la HDS, este comportamiento se observa en la mayor intensidad (mayor consumo de hidrógeno) y menor temperatura de reducción del primer pico, este efecto es más notorio en el catalizador CoMo(0,4)/A, el cual presentó mayor actividad catalítica entre los catalizadores CoMo(X)/A. Respecto a los resultados de DRS y TPR de los catalizadores CoMo(x)/NaA se observa que el soporte NaA tiene una fuerte interacción con los metales (aumento de especies de Co tetraédrico y mayor temperatura de reducción de especies de Mo octaédrico), esta interacción es positiva desde el punto de vista de la mejor dispersión de las fases metálicas en el soporte, sin embargo esta fuerte interacción puede ser perjudicial para la reducción y por tanto para la sulfuración de los óxidos de Co y Mo lo cual estudios muestran que forma una especie sulfurada menos activa (Co-Mo-S (I)) a

la HDS [26,49]. Sin embargo, como se mostró en los resultados obtenidos en esta investigación, los catalizadores CoMo(x)/NaA presentaron la mayor actividad catalítica entre los catalizadores CoMo(x)/A y CoMo(x)/BA, esto podría explicarse por dos factores, I. La posible inhibición de coque en el catalizador, producto de la disminución de la acidez del soporte y II. A la mayor cantidad de sitios activos promovidos por la mejor dispersión de los metales Co y Mo en el soporte.

Por otro lado la Figura 8 muestra la comparación del efecto de la variación del Co (Fig. 8a) y la modificación del soporte (Fig. 8b) en los catalizadores CoMo soportados en ASA y ASA modificada con Na sobre su comportamiento catalítico. El %C_{HDS} de los catalizadores CoMo(x)/A se muestran también en esta figura a modo de referencia. La actividad de HDS de los catalizadores soportados en ASA (Fig. 8a) muestra un máximo en el catalizador CoMo(0,4)/ASA. Para los catalizadores soportados en ASA modificada con Na, se presenta una ligera disminución en el %C_{HDS} con el aumento del contenido de Co, presentando la mayor actividad con el catalizador CoMo(0,3)/NaASA, este comportamiento relacionado con el contenido de Co podría ser atribuido a cambios en la interacción metal-soporte y a la variación de la acidez del soporte.

Los resultados obtenidos de DRS (Fig. 5a y 5b) muestran que el Co promueve el aumento de especies de Co en coordinación tetraédrica en los catalizadores CoMo(x)/ASA y CoMo(x)/NaASA, produciendo una mayor interacción del Co con el soporte. En los datos de TPD (Tabla 5) se mostró que el contenido de Co influye en la acidez del soporte. En estos resultados se observa un comportamiento contrario en los catalizadores CoMo(x)/ASA y CoMo(x)/NaASA, debido a que el aumento de la relación Co/(Co+Mo) produce una disminución en la acidez total de los catalizadores CoMo(x)/ASA y un aumento en la acidez total de los catalizadores CoMo(x)/NaASA.

Figura 8. Efectos de la relación molar $x=Co/(Co+Mo)$ (a) y de la modificación del soporte con ASA y NaASA de catalizadores $CoMo(x)/A$ (b) sobre: conversión de azufre total. ($x=0,3; 0,4$ y $0,5$; $A= \gamma-Al_2O_3$)



La Figura 8b muestra el comportamiento catalítico de HDS de los catalizadores con igual relación molar $Co/(Co+Mo)$ soportados en $\gamma-Al_2O_3$, ASA y NaASA. Se observa que en todas las relaciones molares los catalizadores $CoMo(x)/NaASA$ presentan la mayor actividad en HDS y por lo contrario los catalizadores $CoMo(x)/ASA$ presentan un cambio abrupto con la más baja actividad catalítica. Los resultados de TPR y DRS de los catalizadores $CoMo$ en el soporte NaASA muestran que la interacción de la fase metálica con el soporte se promueve de forma diferente que en la alúmina cuando se adiciona el metal alcalino, produciendo una interacción más débil de la fase metálica con el soporte, este

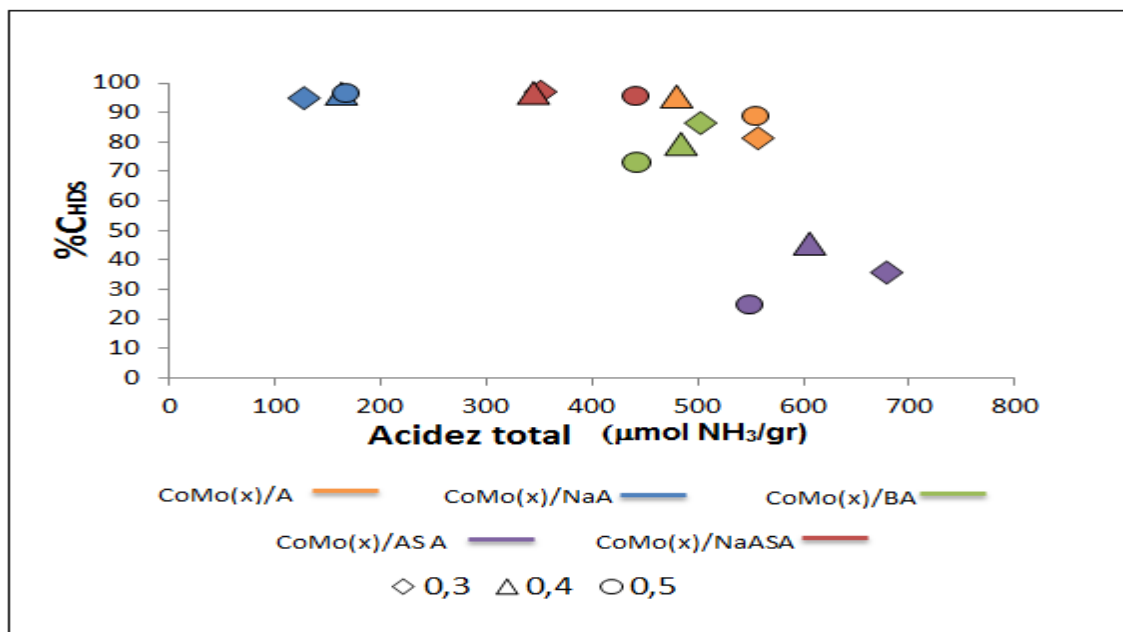
comportamiento podría ser atribuido por dos factores: I) A la formación de los óxidos mixtos (ASA), el cual disminuye la interacción de la fase Co-Mo con el soporte. II). A la adición del Na (3%) el cual, acorde a la literatura [36, 61], este porcentaje de Na en los óxidos mixtos (ASA) promueve la formación de especies β -CoMoO₄ la cual previene la formación de especies menos activas (CoAl₂O₄ y Co₃O₄) a la HDS. En este mismo sentido respecto al comportamiento catalítico en HDS de los catalizadores CoMo(x)/NaASA y CoMo(x)/NaA se observa también que los catalizadores CoMo(0,3)/NaA y CoMo(0,4)/NaA (Fig. 6) muestran un incremento en las fases CoAl₂O₄ (menos activa a la HDS) en comparación con los catalizadores CoMo(0,3)/NaASA y CoMo(0,4)/NaASA, respectivamente.

Los resultados de TPD (Tabla 5) también podrían explicar el comportamiento de la actividad catalítica de HDS en estos catalizadores. Se puede observar que los catalizadores CoMo(x)/ASA presentan una interacción intermedia de la fase activa y el soporte (resultados TPR y DRS), sin embargo su actividad catalítica disminuye, este comportamiento posiblemente se relaciona con la acidez del soporte. Estos catalizadores como muestran los resultados TPD presentan la mayor acidez total entre todos los catalizadores sintetizados en esta investigación y un aumento de los sitios ácidos fuertes a expensas de los sitios ácidos débiles tomando como referencia los catalizadores CoMo(x)/A. De este modo se podría relacionar la tan baja actividad catalítica de los catalizadores CoMo(x)/ASA con el mayor aumento de la acidez total, lo cual como se mencionó anteriormente está relacionado con la deposición de coque en los catalizadores. Por su parte, los catalizadores CoMo(x)/NaASA mostraron una disminución de la acidez total y un aumento de los sitios ácidos medios a expensas de los sitios ácidos fuertes respecto a los catalizadores CoMo(x)/A, este comportamiento se atribuye al efecto del Na sobre el soporte de ASA, sin embargo los valores de acidez total en estos catalizadores son más altos que en los catalizadores CoMo(x)/NaA, en la sección 2.1.5 se mostró que en los catalizadores CoMo/NaASA, el Na posiblemente solo bloquea los sitios ácidos disminuyendo la acidez total en comparación con los soportes libres de Na, pero no hay una importante creación de sitios básicos

como si ocurre en los catalizadores CoMo/NaA. Además, de este modo se podría suponer que aunque la acidez total no disminuye tan drásticamente, el Na al igual que en la alúmina también inhibe la formación de coque en los soportes ASA. En conclusión la adición de iones de Na, a catalizadores CoMo en γ -Al₂O₃ y ASA causa un decrecimiento de la acidez en el soporte y de esta manera se especula que evita la formación de coque el cual podría bloquear los sitios activos a la HDS, sin embargo se observa que los catalizadores CoMo(x)/NaASA tienen una ligera mayor actividad catalítica comparados con los catalizadores CoMo(x)/NaA, Baeza *et al.* [62] sugieren que la acidez del soporte mejora la movilidad del llamado hidrógeno spillover, relacionado con la disponibilidad de grupos hidroxilos presentes en la superficie del soporte con características ácidas, lo cual conduce a mejoras en la actividad catalítica, esto podría explicar la mayor actividad de HDS del soporte NaASA respecto al NaA.

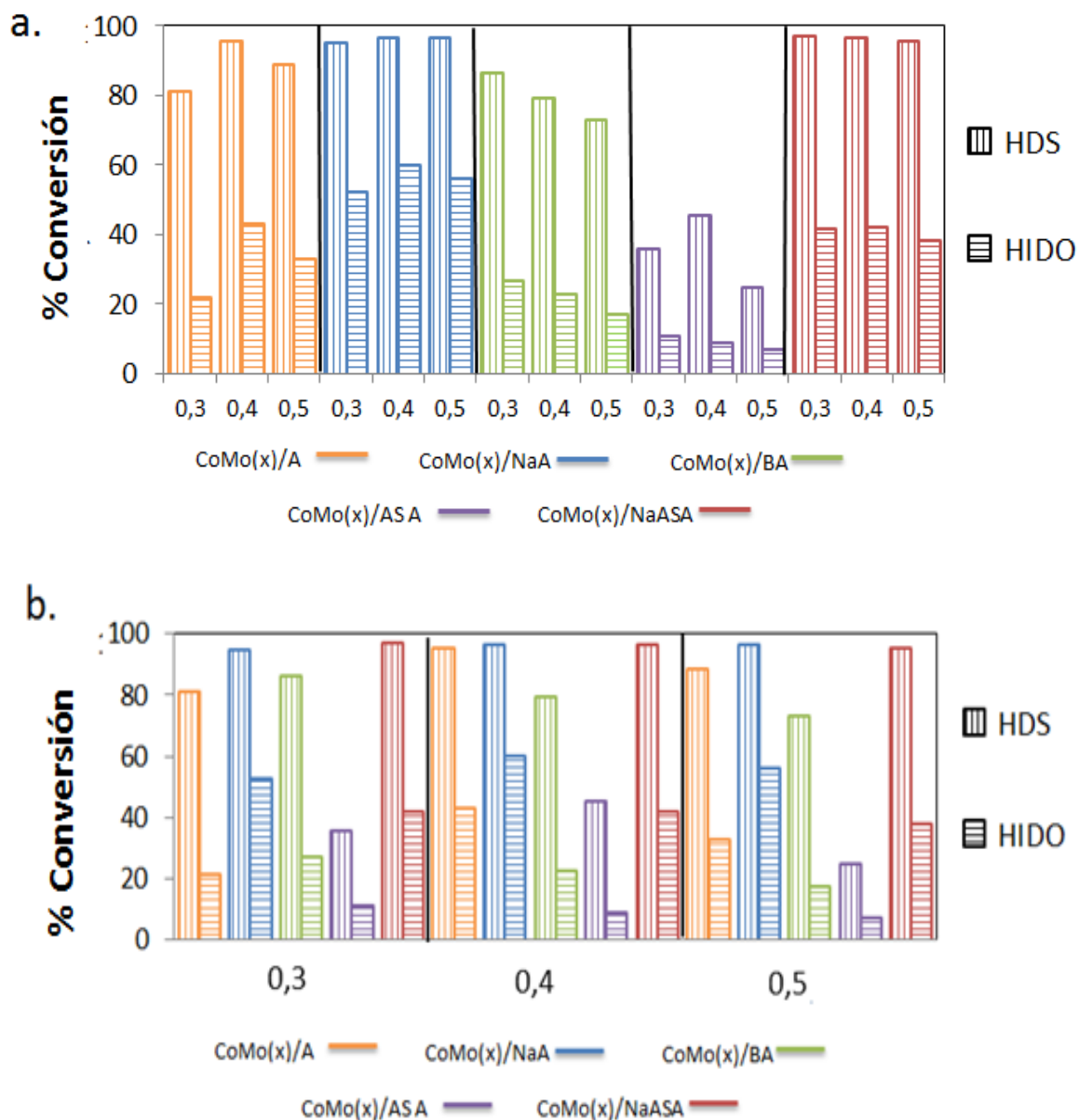
La Figura 9 resume la relación de la acidez total de los diferentes catalizadores con el %C_{HDS}. Como se mencionó anteriormente y tomando como referencia la acidez total de los catalizadores CoMo(x)/A, se pudo concluir que valores superiores de la acidez total de estos catalizadores, presentan una disminución de la actividad catalítica con %C_{HDS} por debajo del 50 (catalizadores CoMo(x)/ASA), valores cercanos de acidez total presentan %C_{HDS} entre 60-85 (catalizadores CoMo(x)/BA) y finalmente valores de acidez total inferiores presentan un aumento de la actividad catalítica con %C_{HDS} por encima del 95 (catalizadores CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/NaASA).

Figura 9. Relación de la acidez total con la conversión de azufre total (%C_{HDS}) de catalizadores: CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul), CoMo(x)/BA (verde), CoMo(x)/ASA (morado) y CoMo(x)/NaASA (rojo). A: γ -Al₂O₃; ASA: aluminosilicatos amorfos X:Co/(Co+Mo)=0,3 (rombo); 0,4 (triángulo) y 0,5 (círculo).



2.2.2 Influencia del contenido de Co y modificación del soporte en la actividad HIDO. La Figura 10 muestra el efecto de los diferentes catalizadores sobre la C_{HDS} y C_{HIDO}. Se observa (Fig. 10a) una tendencia directamente proporcional entre la HDS y la HIDO sin embargo la actividad de HIDO siempre fue menor que la actividad de HDS. Los catalizadores CoMo soportados en alúmina sin modificar y en alúmina modificada con Na mostraron igual comportamiento de HIDO respecto al contenido de Co, mostrando un mínimo de actividad de HIDO en el catalizador con relación Co/(Co+Mo) de 0,3 y un máximo en el de 0,4. Por otro lado los catalizadores soportados en boro, ASA y ASA modificada con Na mostraron una disminución de la actividad de HIDO proporcional al contenido de Co.

Figura 10. Efectos de la relación molar $x=\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ (a) y de la modificación del soporte con Na, B, ASA y NaASA de catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{A}$ (b) sobre: conversión de azufre total (líneas verticales) y conversión de olefinas (líneas horizontales) ($x=0,3; 0,4$ y $0,5$; $\text{A}=\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).



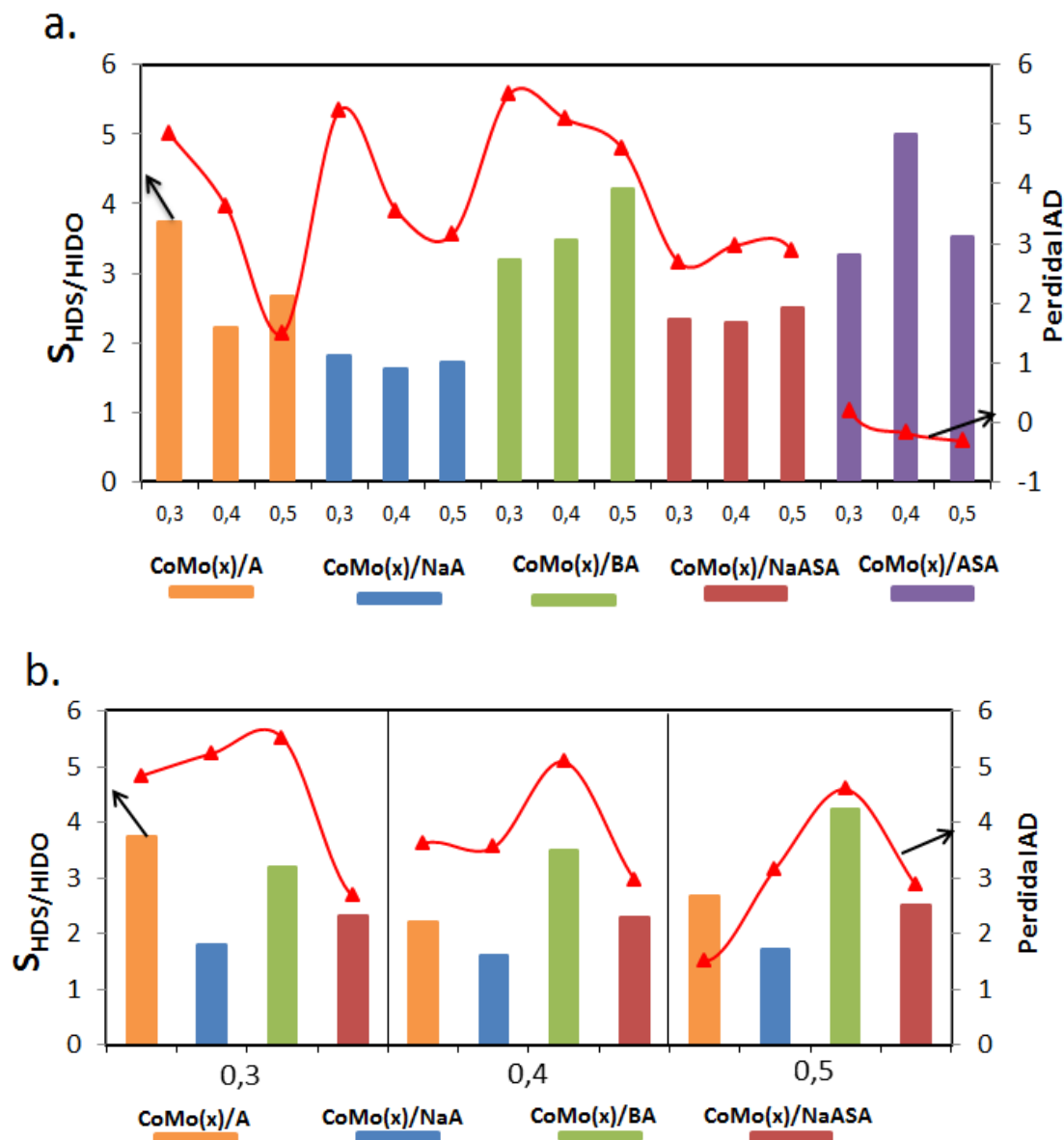
Por otro lado la Figura 10b muestra la comparación del comportamiento catalítico de los catalizadores con igual relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ y diferente soporte. Respecto a la actividad de HIDO, comparados con los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{A}$,

los catalizadores CoMo(x)/BA y CoMo(x)/ASA presentan baja actividad de HIDO y los catalizadores CoMo(x)/NaA la mas alta actividad de HIDO, los catalizadores CoMo(x)/NaASA tienen valores de actividad de HIDO más bajos que los CoMo(x)/ANa, y cercanos a los de los catalizadores CoMo(x)/A. Estos comportamientos de actividad de HIDO podrían estar relacionados con la acidez del soportes. Como se discutió en la sección anterior, diferentes autores [28, 40] relacionan la formación de coque con la acidez del soporte, el cual bloquea los sitios activos para la HDS y de esta forma disminuye la actividad catalítica. Investigaciones [35, 63, 64] encontraron que la formación de coque no solo inhibe la HDS sino también la hidrogenación de las olefinas. De esta forma se podría relacionar con los resultados obtenidos en la presente investigación, donde se encontró que los catalizadores CoMo(x)/ASA (más ácidos) presentan baja actividad catalítica tanto de HDS como de HIDO.

2.2.3 Influencia del contenido de Co y modificación del soporte en la selectividad HDS/HIDO y pérdida del IAD.

La Figura 11 representa los valores de selectividad HDS/HIDO (mayor actividad de HDS e inhibición de HIDO) y pérdida del IAD en los diferentes catalizadores. La Figura 11a muestra la variación del contenido de Co en los diferentes soportes. Se observa que el contenido de Co tiene un efecto diferente en la selectividad dependiendo del soporte usado. Para los catalizadores CoMo(x)/A y CoMo(x)/NaA se presenta un máximo de selectividad HDS/HIDO ($S_{HDS/HIDO}$) en la relación Co/(Co+Mo) igual a 0,3; en los catalizadores CoMo(x)/BA y CoMo(x)/NaASA la selectividad es proporcional al contenido de Co y los catalizadores CoMo(x)/ASA un máximo de selectividad en la relación Co/(Co+Mo) igual a 0,4. Investigaciones [12, 18] muestran la influencia del Co en catalizadores CoMo/A, encontraron que el Co permite minimizar la saturación de las olefinas, esta explicación se basa en que la adición de los iones de Co bloquean los sitios insaturados del Mo sobre los bordes de la fase MoS₂ y decrece la actividad de hidrogenación y de este modo mejorando la $S_{HDS/HIDO}$.

Figura 11. Efectos de la relación molar $x=\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ (a) y de la modificación del soporte con Na, B, ASA y NaASA de catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{A}$ (b) sobre: selectividad HDS/HIDO ($S_{\text{HDS}/\text{HIDO}}$) (barras) y pérdida del índice antidetonante (IAD) (triángulo); ($x=0,3; 0,4$ y $0,5$; $\text{A}=\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).



En la Figura 11b se observa la influencia del soporte en la $S_{\text{HDS}/\text{HIDO}}$. El efecto de la introducción del B sobre el catalizador $\text{CoMo}(x)/\text{A}$ fue opuesto al del metal alcalino. La selectividad de los catalizadores $\text{CoMo}(x)/\text{NaA}$ fue más baja

comparada con los catalizadores CoMo(x)/BA. Reportes en la literatura [32, 33, 65] muestran que la introducción de B incrementa la acidez, especialmente la acidez Brönsted, promoviendo las reacciones generadas por la acidez del catalizador, tales como la isomerización y craqueo de olefinas, y alquilación de compuestos azufrados, las cuales normalmente necesitan la presencia de sitios ácidos Brönsted para poder llevarse a cabo [26, 65]. El incremento de la acidez no solo promueve estas reacciones tipo ácidas sino a la vez inhibe las reacciones de HDS y HIDO. Sin embargo, sitios ácidos Brönsted debiles permiten llevar a cabo reacciones de isomerización mientras que sitios ácidos fuertes Brönsted son necesarios para el craqueo y la alquilación [32, 65].

En el presente trabajo los catalizadores CoMo(x)/A fueron modificados con la adición de 3% en peso de B, investigaciones realizadas por Pérez *et al.* [32,65] en el CICAT con catalizadores de igual composición (caracterizados por IR-piridina) solo mostraron sitios ácidos debiles Brönsted, los cuales incrementaron las reacciones tipo acidas en comparacion con el catalizador CoMo/A, sin embargo la isomerización de doble enlace fue más promovida que el craqueo y la alquilación tanto en ensayos con olefinas ramificadas y olefinas lineales. De este modo los catalizadores CoMo(x)/BA no solo inhiben la HIDO como se mencionó en la sección anterior, sino se podía especular sobre la promoción de la reacción de isomerización de doble enlace la cual permite la formación de olefinas internas, las cuales son menos reactivas a la HIDO [9, 18, 66], de este modo se podría explicar el aumento de la selectividad de los catalizadores CoMo(x)/BA usados en esta investigación. Por lo contrario, los catalizadores CoMo(x)/NaA exhibieron los valores más bajos de $S_{HDS/HIDO}$. La importante reducción de la densidad de sitios y fuerza acida con la incorporación de Na, podría afectar la selectividad. Se podría especular que las reacciones de isomerización esqueletica, craqueo y alquilación las cuales proceden a través de la adsorción en sitios ácidos [67,68] fueron inhibidas.

Por su parte los catalizadores CoMo(x)/ASA exhibieron un aumento en los valores de selectividad comparados con los catalizadores CoMo(x)/A (Fig.11). Este comportamiento está directamente relacionado con la inhibición de la HIDO, que posiblemente se debe a que se promueven las reacciones de tipo ácido tal como la isomerización de olefinas y la alquilación de compuestos azufrados, las cuales para llevarse a cabo normalmente necesitan la presencia de sitios ácidos especilamente tipo Brönsted y sitios coordinados insaturados (CUS) de Mo promovidos por el Co [67, 68]. En presencia de sitios ácidos Brönsted este tipo de reacciones son energéticamente más favorables que las reacciones de HDS y HIDO [9, 67] y como consecuencia las reacciones de HDS y HIDO son inhibidas. Por consiguiente, este comportamiento contribuye a la baja actividad catalítica tanto en la HDS como la HIDO que exhibieron los catalizadores CoMo(x)/ASA, sin embargo los resultados de los valores de conversión de HDS obtenidos con este grupo de catalizadores, los cuales se encuentran en un rango muy bajo en comparación con los demas catalizadores, no permite realizar un análisis comparativo sobre el comportamiento de la selectividad y el IAD respecto a los demas catalizadores, ya que no se podría descartar que los resultados podrían estar relacionados con un efecto cinético. Finalmente los catalizadores CoMo(x)/NaASA mostraron un valor intermedio de la $S_{HDS/HIDO}$, sin un deterioro de la actividad de HDS con valores de $S_{HDS/HIDO}$ similares a los catalizadores CoMo(x)/A y con valores inferiores a los catalizadores CoMo(x)/BA y superiores a los catalizadores CoMo(x)/NaA, los cuales con este ultimo grupo de catalizadores presentaron valores similares de $\%C_{HDS}$. Este comportamiento referente a la $S_{HDS/HIDO}$ podría ser atribuido a las propiedades ácido-base de estos catalizadores. Por un lado, al balance de la acidez total y un aumento de la distribución de los sitios ácidos intemedios a expensas de los sitios fuertes (Tabla 5) y por otro lado a los sitios ácidos Brönsted debiles (desorción de piridina a $T < 373$ K), los cuales fueron identificados en trabajos anteriores en el CICAT con catalizadores de igual composición [36]. Estos sitios, como se mencionó anteriormente, promueven más la reacción de isomerización de doble enlace de

posiciones terminales a internas [2, 26, 32, 33] que las reacciones de craqueo y alquilación. En general, se podría decir que con la adición del Na (3% en peso) sobre soportes de ASA con relación Si/(Si+Al) igual a 0,15, es posible obtener un soporte con características ideales que permita obtener una mayor selectividad a la HDS y al mismo tiempo un efecto positivo en la actividad de HDS.

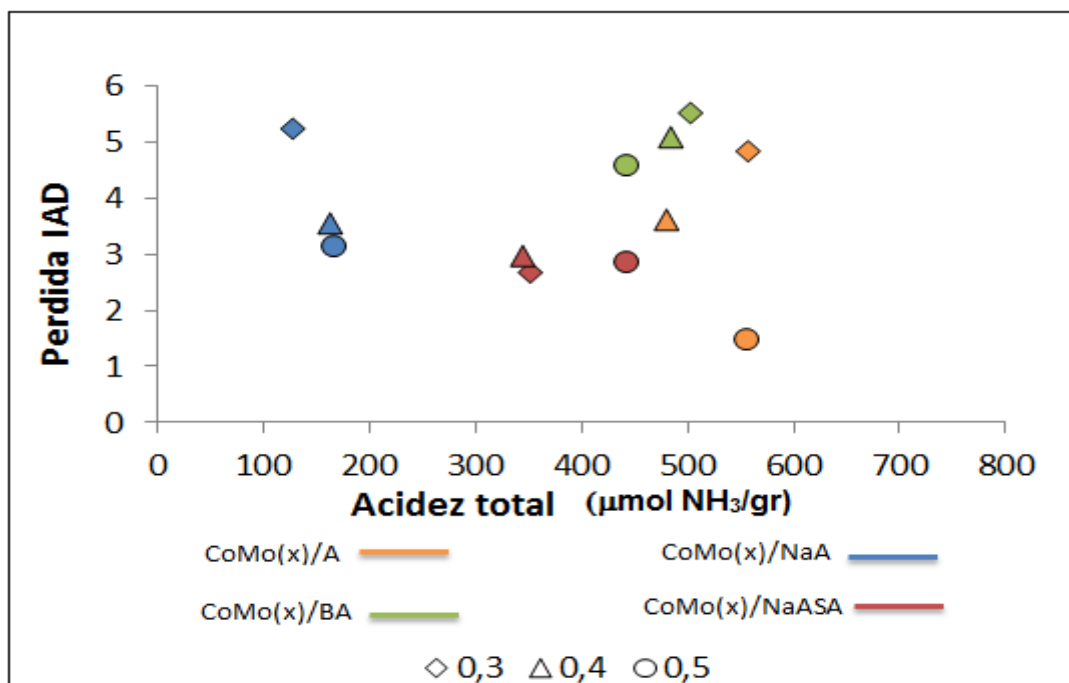
La Figura 11a muestra también la pérdida del índice antidetonante (P_{IAD}). La literatura [2,9-12, 18] muestra que las olefinas presentes en una carga de nafta de FCC podrían contribuir a mantener el IAD en la gasolina, lo cual indicaría que a valores altos de $S_{HDS/HIDO}$ se esperaría una menor pérdida del IAD, sin embargo en esta investigación se observa que el comportamiento de la P_{IAD} no coincide con la selectividad HDS/HIDO (Fig. 11a). Por ejemplo los catalizadores CoMo(x)/BA tienen un valor de $S_{HDS/HIDO}$ más alto que los catalizadores CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/NaASA pero la P_{IAD} fue mayor en los catalizadores CoMo(x)/BA.

También se observa en la Figura 11b que en todas las relaciones Co/(Co+Mo), los catalizadores CoMo(x)/NaA presentan el valor de la $S_{HDS/HIDO}$ más bajo, sin embargo se observa que la P_{IAD} disminuye en estos catalizadores más que en los catalizadores CoMo(x)/BA los cuales tienen valores de selectividad más altos. Por otro lado los catalizadores CoMo(x)/NaASA exhibieron menor P_{IAD} que los catalizadores CoMo(x)/A. Estos resultados implican que debe haber otro efecto que contribuya a mantener el IAD [37].

Por ejemplo la Figura 12 resume la relación de la acidez total de los diferentes catalizadores con la pérdida del IAD. Se observa que los catalizadores con valores de acidez total en un rango de 300-420 $\mu\text{mol NH}_3/\text{gr}$ presentan una disminución de la pérdida del IAD, como es el caso de los catalizadores CoMo(x)/NaASA, los cuales dentro del rango de acidez total de todos los catalizadores presentaron un valor intermedio, por el contrario los catalizadores

con valores de acidez total por fuera de este rango presentan un aumento en la pérdida del IAD, cuyo efecto fue más pronunciado en los catalizadores CoMo(x)/BA, los cuales presentaron valores de acidez total mayor a los catalizadores CoMo(x)/NaASA.

Figura 12. Efectos de la acidez total sobre la pérdida del índice antidetonante (IAD) de catalizadores CoMo(x)/A (naranja), CoMo(x)/NaA (azul), CoMo(x)/BA (verde) y CoMo(x)/NaASA (rojo). A= γ -Al₂O₃; X:Co/(Co+Mo)=0,3 (rombo); 0,4 (triángulo) y 0,5 (círculo); ASA: aluminosilicatos amorfos.



Otra relación referente al comportamiento del IAD se muestra en la Tabla 6. Se puede observar que las iso-olefinas se saturan produciendo iso-parafinas, las cuales tiene mayor IAD que las n-parafinas. Además, se observa que al aumentar el contenido de Co se incrementa la relación iso-olefinas internas/iso-olefinas externas, que coincide con la tendencia de mantener el IAD como se evidencia en la Figura 11a, en el cual la P_{IAD} de los diferentes grupos de catalizadores disminuye con el aumento del contenido de Co, y que existe un mayor contenido

de C12+ (compuestos de 12 o más carbonos) con los catalizadores soportados en NaA y NaASA, los cuales presentaron la menor acidez total y un menor contenido de C12+ en los catalizadores soportados en B. Este corte de C12+ aporta para mantener el IAD y se presume que en los catalizadores CoMo(x)/BA y CoMo(0,3)/A ocurre un craqueo de estos compuestos (círculos Tabla 6a)

Tabla 6. Composición en peso del producto de las reacciones con catalizadores (a) CoMo(x)/A, CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/BA, (b) CoMo(x)/NaASA

a.

Compuesto	Catalizador								
	CoMo(x)/A			CoMo(x)/NaA			CoMo(x)/BA		
	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
Δ Iso-parafinas	2,2	3,2	2,2	4,1	4,6	4,4	2,6	2,2	1,9
Δ Iso-olefinas	-2,2	-3,5	-2,9	-4,1	-4,6	-4,4	-2,5	-2,3	-1,9
Iso-O _{in} /Iso-O _e	2,0	2,1	2,2	1,8	1,9	1,9	2,0	2,1	2,2
C12+ (% en peso)	1,7	4,9	4,9	1,7	4,7	4,8	1,8	1,7	1,6

Δ =(producto-alimento); O_{in}= Olefinas interna; O_e= Olefinas externas; C12+:compuestos de 12 o más carbonos; A= γ -Al₂O₃; x:Co/(Co+Mo)= 0,3; 0,4 y 0,5

b.

Compuesto	Catalizador					
	CoMo(x)/A			CoMo(x)/NaASA		
	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
Δ Iso-parafinas	2,2	3,2	2,2	3,4	3,3	2,8
Δ Iso-olefinas	-2,2	-3,5	-2,9	-3,5	-3,6	-3,3
Iso-O _{in} /Iso-O _e	2,0	2,1	2,2	2,3	2,1	2,2
C12+ (% en peso)	1,7	4,9	4,9	5,1	4,9	4,9

Δ =(producto-alimento); O_{in}: Olefinas interna; O_e: Olefinas externas; C12+: compuestos de 12 o más carbonos; A: γ -Al₂O₃; ASA: aluminosilicatos amorfos x:Co/(Co+Mo)=0,3; 0,4 y 0,5

La Tabla 7 resume los cambios de distribución de los hidrocarburos en la nafta de FCC hidrotratada. El cambio de contenido de parafinas proviene principalmente de la hidrogenación de olefinas. La hidrogenación de iso-olefinas contribuye principalmente al incremento de iso-parafinas en los productos, como se observa en los catalizadores CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/NaASA. La Tabla 7 resume también el contenido de azufre y del IAD de los productos en la nafta de FCC sobre los diferentes catalizadores. Se observa que los catalizadores los cuales presentaron mayor $S_{HDS/HIDO}$ (Fig. 11), debido a que poseen mayor contenido de olefinas totales, presentan una disminución de la actividad de HDS, como es el caso de los catalizadores CoMo(x)/BA, sin embargo el IAD no se logró mantener en los catalizadores CoMo(x)/BA. Los catalizadores CoMo(x)/NaA, por lo contrario disminuyeron la $S_{HDS/HIDO}$ pero lograron un aumento en la actividad de HDS y la pérdida del IAD fue menor a los catalizadores CoMo(x)/BA y muy cercana a los catalizadores CoMo(x)/A. Finalmente los catalizadores CoMo(x)/NaASA, exhibieron los mejores resultados, presentando la mayor actividad catalítica de HDS, una $S_{HDS/HIDO}$ intermedia y minimizando la pérdida del IAD, donde no solo el contenido de olefinas influyó en esta variable si no, como se mencionó anteriormente, el contenido de iso-parafinas y C12+.

Tabla 7. Resultados de hidrotratamiento de Nafta de FCC sobre los catalizadores

(a) CoMo(x)/A, CoMo(x)/NaA y CoMo(x)/BA (b) CoMo(x)/NaASA

a.

Componentes (% en peso)	Catalizador									
	Alimento	CoMo(x)/A			CoMo(x)/NaA			CoMo(x)/BA		
		0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
n-Parafinas	3,3	4,8	5,5	5,2	6,2	6,2	6,1	5,3	5,0	4,7
Iso-parafinas	18,1	20,3	21,3	20,3	22,2	22,8	22,5	20,7	20,3	20,0
Aromáticos	44,6	45,8	43,5	43,5	43,5	43,7	43,5	45,4	45,7	45,7
Naftenos	12,8	14,3	14,9	14,4	15,1	15,6	15,5	14,4	14,2	14,0
Olefinas	14,8	11,5	8,4	9,9	6,9	5,9	6,5	10,8	11,4	12,2
%C _{HDS}	---	81,3	95,4	88,8	94,9	96,5	96,7	86,5	79,3	73,1
Pérdida IAD	---	4,9	3,7	1,5	5,3	3,5	3,2	5,5	5,1	4,7

A= γ -Al₂O₃; Na=sodio; x=Co/(Co+Mo)= 0,3; 0,4 y 0,5; Conversión de Azufre total (C_{HDS}); Índice antidetonante (IAD)

b.

Componentes (% en peso)	Catalizador						
	Alimento	CoMo(x)/A			CoMo(x)/NaASA		
		0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
n-Parafinas	3,3	4,8	5,5	5,2	5,4	5,5	5,6
Iso-parafinas	18,1	20,3	21,3	20,3	21,5	21,4	21,1
Aromáticos	44,6	45,8	43,5	43,5	43,4	43,5	43,6
Naftenos	12,8	14,3	14,9	14,4	14,8	14,9	14,7
Olefinas	14,8	11,5	8,4	9,9	8,6	8,5	9,1
%C _{HDS}	---	81,3	95,4	88,8	97,1	96,7	95,6
Pérdida IAD	---	4,9	3,7	1,5	2,7	3	2,9

A= γ -Al₂O₃; ASA= aluminosilicatos amorfos; Na=sodio; x=Co/(Co+Mo)= 0,3; 0,4 y 0,5; Conversión de Azufre total (C_{HDS}); Índice antidetonante (IAD)

3. CONCLUSIONES

- Se demuestra que el valor más adecuado en la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en catalizadores CoMo para obtener alta actividad de hidrodesulfuración y conservar el índice antidetonante de una gasolina de FCC, depende de las propiedades del soporte. Por tanto no se puede generalizar la relación óptima $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ que se ha mostrado en otros estudios para la alúmina.
- Conservar el IAD no depende sólo del aumento de la selectividad HDS/HIDO, sino también de las funcionalidades ácido-base del catalizador, relacionadas directamente con las reacciones de isomerización y craqueo.
- La disminución de la acidez total de los catalizadores CoMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y aluminosilicatos amorfos, como consecuencia de la modificación del soporte con Na, generó un aumento en la actividad de hidrodesulfuración.
- Promover un balance de la acidez y una relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ adecuada en un catalizador de HDS de nafta de FCC conduce a obtener una alta actividad y mantener el índice antidetonante de una nafta de FCC. Se encontró que la adición del Na (3% en peso) sobre soportes de ASA con relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ igual a 0,15 en catalizadores CoMo(0,3) es posible obtener un catalizador con estas características.

4. RECOMENDACIONES

Profundizar el estudio de la variación de la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en conjunto con la modificación de las propiedades ácido-base del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando diferentes técnicas de caracterización y correlacionarlo en el desempeño catalítico de una carga real de nafta de FCC.

REFERENCIAS

- [1] T. C. Ho, Benjamin S. White, *Exact solution of catalyst inhibitions problems: Application to hydrodesulfurization for clean fuel production*, Chem. Eng. Sci, 66 (6), (2011) 1060-1068
- [2] C.Song, *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*, Catal. Today. 86 (2003) 211-263
- [3] I.V. Babich, J. A. Moulijn, *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*, Fuel, 82 (6), (2003) 607-631
- [4] Miccio, F. and Okasha, F.M, *Fluidized bed combustion and desulfurization of a heavy liquid fuel*, Chem. Eng. J. 105(3) (2005) 89-91
- [5] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Ministerio de Minas y Energía de la República de Colombia. Resolución 1180. 21 de Junio de 2006
- [6] <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=148&conID=43701&pagID=132674>, consultado Abril 2014
- [7] <http://www.env.go.jp/en/headline/headline.php?serial=226>, consultado Marzo 2012
- [8] European Union Parliament and council: Directive 2003/17/EC of the European Parliament and Council of the 3 March 2003 concerning the quality of petrol and diesel fuel, off. J. Eur. Commun. L76 (2003) 10

- [9] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl, *On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review*, Appl. Catal. A. 278 (2005) 143-172
- [10] T. G. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, *Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels*, Catal. Today. 62 (2000) 77-90
- [11] J.-S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio, *Alumina-supported cobalt–molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins*, Appl. Catal. A. 267 (2004) 203-216
- [12] J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, J., *Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS₂ Catalysts: The Role of Cobalt*, J.Catal. 193 (2000) 123-131
- [13] P. Grange, X. Vanhaeren, *Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges*, Catal. Today. 36 (1997) 375-391
- [14] N. Dos Santos, H. Dulot, N. Marchal, M. Vrinat, *New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline*, Appl. Catal. A. 352 (2009) 114–123
- [15] D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, J., *HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium*, J.Catal. 227 (2004) 436-447

- [16] R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu, *Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline*, Technol. 81 (2003) 201-209
- [17] A.N. Startsev, *Concerted mechanisms in heterogeneous catalysis by sulfides*, J. Mol. Catal. A: Chem. 152 (2000) 1-13
- [18] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site*, Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5110-5117
- [19] E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud, *A DFT study of the origin of the HDS/HydO selectivity on Co(Ni)MoS active phases*, J. Catal. 260 (2008) 276-287
- [20] M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, *Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts Promotion effect on the activity and on the involvement of H₂S in the reaction*, Appl. Catal. A. 289 (2005) 44-50
- [21] C. Fontaine, Y. Romero, A. Daudin, E. Devers, C. Bouchy, S. Brunet, *Insight into sulphur compounds and promoter effects on Molybdenum-based catalysts for selective HDS of FCC gasoline*, Appl. Catal. A. 388 (2010) 188–195
- [22] E.S. Ellis, T.R. Halbert, G.F. Stuntz, inventors; Exxonmobil Reserch and Engineering Company, *Naphtha desulfurization process*, US patent 20060151359. 2006 Jul 13
- [23] P.A. Nikulshin, A. V. Mozhaev, A. A. Pimerzin, V. V. Konovalov, A.A. Pimerzin, *CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared on the basis of Co₂Mo₁₀ heteropolyacid and cobalt citrate: Effect of Co/Mo ratio*, Fuel. 100 (2012) 24-33

- [24] Y.S. Al-Zeghayera, P. Sunderlandb, W. Al-Masrya, F. Al-Mubaddela, A.A. Ibrahima, B.K. Bhartiya, B.Y. Jibrila, *Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition*, Appl. Catal. A Gen. 282 (2005) 163-171
- [25] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Overview of support effects in hydrotreating catalysts*, Catal. Today. 86 (2003) 5-16
- [26] V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia, *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*, Appl. Catal. A. 260 (2004) 237-247
- [27] Y. Okamoto, K. Ochiai, M. Kawano, K. Kobayashi, T. Kubota, *Effects of support on the activity of Co–Mo sulfide model catalysts*, Appl. Catal. A. 226 (2002) 115-127
- [28] A.M. Venezia, F. Raimondi, V. La Parola, G. Deganello, *Influence of Sodium on the Structure and HDS Activity of Co–Mo Catalysts Supported on Silica and Aluminosilicate*, J. Catal. 194 (2000) 393-400
- [29] Y. Fan, J. Lu, G. Shi, H. Liu, X. Bao, *Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co–Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst*, Catal. Today. 125 (2007) 220-228
- [30] T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides*, Catal. Today. 43 (1998) 135-146

- [31] C. Flego, V. Arrigoni, M. Ferrari, R. Riva, L. Zanibelli, *Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts*, Catal. Today. 65 (2001) 265-270
- [32] D. J. Pérez-Martínez, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, A. Centeno, *Study of the selectivity in FCC naphtha hydrotreating by modifying the acid–base balance of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A. 390 (2010) 59–70
- [33] J. Ramírez, P. Castillo, L. Cendeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López-Agudo, *Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A Gen. 132 (1995) 317-334
- [34] J. Vakros, A. Lycourghiotis, G.A Voyiatzis, A. Siokou, C. Kordulis, *CoMo/Al₂O₃-SiO₂ catalysts prepared by co-equilibrium deposition filtration: Characterization and catalytic behavior for the hydrodesulphurization of thiophene*, Appl. Catal B: Environ. 96 (2010) 496-507
- [35] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 3. Selective Catalytic Cracked Gasoline Hydrodesulfurization on the Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst Modified by Coking Pretreatment*, Ind. Eng. Chem. 37 (1998) 1748-1754
- [36] D. J. Pérez-Martínez, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, *Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts*, Appl. Catal. A. 421–422 (2012) 48– 57
- [37] C. Yin, C. Liu, *Hydrodesulfurization of cracked naphtha over zeolite supported Ni-Mo-S catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 273 (2004) 177-184

- [38] Vera C. y Aragón R, *Evidencia óptica de semiconducción directa en γ - Bi_2MoO_6* , ISSN 1850-1158
- [39] L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, R.E. Tischer, S.S. Pollack, J, *Surface spectroscopic study of CoMo/ Al_2O_3 catalysts using ESCA, ISS, XRD, and Raman spectroscopy*, I J. Catal. 89 (1984) 334-347
- [40] F. M Bautista, J.M campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno. A.A. Romero, *Acidity and catalytic activity of $\text{AlPO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (5–30 wt% B_2O_3) systems prepared by impregnation*, Appl. Catal. A: Gen 170 (1998) 159-168
- [41] Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H.K. Matralis, G.A. Voyiatzis, Ch. Kordulis, *Preparation, characterization, and catalytic activity of CoMo/ γ - Al_2O_3 catalysts prepared by equilibrium deposition filtration and conventional impregnation techniques*, J. Colloid Interface Sci. 274 (2004) 159-166
- [42] S. Rajagopal, H.J. Marini, J.A. Marzari, R. Miranda, *Silica-Alumina-Supported Acidic Molybdenum Catalysts - TPR and XRD Characterization*, J. Catal. 147 (1994) 417-428
- [43] H. Praliaud, *Diffuse reflectance spectra of molybdenum ions supported by magnesia, γ -alumina or silica*, J. Less-Common Met. 54 (1977) 387
- [44] J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, *Part I. Cobalt-molybdenum-alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part I. A spectroscopic and magnetic study of the fresh catalyst and model compounds*, J. Chem. Soc. A (1968) 2821–2827
- [45] J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Influence of the Impregnation pH on the Surface Characteristics and the Catalytic Activity of the*

Mo/γ-Al₂O₃ and CoMo/γ-Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF), J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1804

[46] L.G. Van De Water, J.A. Bergwerff, B.R.G. Leliveld, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, *Insights into the Preparation of Supported Catalysts: A Spatially Resolved Raman and UV-Vis Spectroscopic Study into the Drying Process of CoMo/γ-Al₂O₃ Catalyst Bodies*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14513

[47] L.G. Van De Water, J.A. Bergwerff, T.A. Nijhuis, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen, *UV-Vis Microspectroscopy: Probing the Initial Stages of Supported Metal Oxide Catalyst Preparation*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5024

[48] Alexis lycourghiotis, Camille defosse, Francis Delannay and Bernard Delmo, *Effect of Sodium on the CoMo/γ-Al₂O₃ System Part 2. Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion and Nature of Molybdenum Supported on γ-Al₂O₃*, J. C.S. Faraday I 76 (1980) 2052-2064

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

[50] Usman, T. Kubota, I. Hiromitsu, Y. Okamoto, *Effect of boron addition on the surface structure of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts*, J. Catal. 247 (2007) 78-85

[51] J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Cobalt oxide supported gamma-alumina catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration*, Appl. Catal. A Gen 217 (2001) 287

- [52] V.H.J de Beer, J.C. Dutech, R. Prins, *The role of cobalt and nickel hydrodesulfurization: Promoters or catalysts*, J. Catal. 72 (1981) 369-372
- [53] S.R. De Miguel, A. Caballero Martinez, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Effect of lithium addition upon γ -Al₂O₃ for isopropanol dehydration*, J. Chem. Tech. Biotechnol, 65 (1996) 131-136
- [54] S.R. De Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, *Characterization of γ -alumina doped with Li and K by infrared studies of CO adsorption and Al-NMR*, Topics in Catalysis, 1 (1994) 87-94
- [55] V. La Parola, G. Deganello S. Scire, A.M. Venezia, *Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties*, J. Solid State Chem. 174 (2003) 482-488
- [56] C. Defossé, P. Canesson, P.G. Rouxhet, B. Delmon, *Surface characterization of silica-aluminas by photoelectron spectroscopy*, J. Catal. 51 (1978) 269-277
- [57] W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, *Enhanced surface acidity in mixed alumina-silicas: a low-temperature FTIR study*, Appl. Catal. A: Gen, 196 (2009) 247-260
- [58] S. Hatanaka, O. Sadakane, S. Hikita, T. Miyama, *Process for desulfurizing catalytically cracked gasoline*, US Patent 5,853, 570 (1998)
- [59] C. Sudhakar, G.G. Sandford, P.L. Dahlstrom, M.S. Patel, E.L. Patmore, *Hydrotreating of cracked naphtha*, US Patent 5,770,046 (1998)

- [60] E. Furimsky, F. E. Massoth, *Deactivation of hydroprocessing catalysts*, Catal. Today 52 (1999) 381-495
- [61] S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. De Beer, R. Prins, *EXAFS determination of the structure of cobalt in carbon-supported cobalt and cobalt-molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts*, J. Phys. Chem. 95 (1991) 123–134
- [62] P. Baeza, M. Villaroel, P. Ávila, A. López, B. Delmon, F.J. Gil-Llambías, *Spillover hydrogen mobility during Co-Mo catalyzed HDS in industrial-like conditions*, Appl. Catal A: Gen. 304 (2006) 109-115
- [63] Arteaga, J.L.G. Fierro, F. Delannay, B. Delmon, *Simulated deactivation and regeneration of an industrial CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulphurization catalyst*, Appl. Catal. 26 (1986) 227-249
- [64] Arteaga J.L.G. Fierro, P. Grange, B. Delmon, *CoMo HDS catalysts: simulated deactivation and regeneration. Role of various regeneration parameters*, Stud. Surf. Sci.Catal. 34 (1987) 59-80
- [65] D.J Pérez- Martínez, *Influence of the acid-base properties of the CoMo supported catalysts on the olefins hydrogenation in HDS environments*, Tesis de Doctorado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2010)
- [66] M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, *Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst*, Appl. Catal. B 70 (2007) 542-547

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

[68] G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. shabtai, *Catalytic functionalities of support and additives on the CoMo catalyst*, J. catal 85 (1984) 44-52

BIBLIOGRAFIA

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

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

Alexis lycourghiotis, Camille defosse, Francis Delannay and Bernard Delmo, *Effect of Sodium on the CoMo/ γ -Al₂O₃ System Part 2. Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion and Nature of Molybdenum Supported on γ -Al₂O₃*, J. C.S. Faraday I 76 (1980) 2052-2064

Arteaga J.L.G. Fierro, P. Grange, B. Delmon, *CoMo HDS catalysts: simulated deactivation and regeneration. Role of various regeneration parameters*, Stud. Surf. Sci.Catal. 34 (1987) 59-80

Arteaga, J.L.G. Fierro, F. Delannay, B. Delmon, *Simulated deactivation and regeneration of an industrial CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulphurization catalyst*, Appl. Catal. 26 (1986) 227-249

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

C. Flego, V. Arrigoni, M. Ferrari, R. Riva, L. Zanibelli, *Mixed oxides as a support for new CoMo catalysts*, Catal. Today. 65 (2001) 265-270

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

C. Sudhakar, G.G. Sandford, P.L. Dahlstrom, M.S. Patel, E.L. Patmore. *Hydrotreating of cracked naphtha*, US Patent 5,770,046 (1998)

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

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

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

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

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

D. J. Pérez-Martinez, E. M. Gaigneaux, S. A. Giraldo, *Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts*, Appl. Catal. A. 421– 422 (2012) 48–57

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

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

D.J Pérez- Martínez, *Influence of the acid-base properties of the CoMo supported catalysts on the olefins hydrogenation in HDS environments*, Tesis de Doctorado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2010)

E. Furimsky, F. E. Massoth, *Deactivation of hydroprocessing catalysts*, Catal. Today 52 (1999) 381-495

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

E.S. Ellis, T.R. Halbert, G.F. Stuntz, inventors; *Exxonmobil Reserch and Engineering Company, Naphtha desulfurization process*, US patent 20060151359. 2006 Jul 13

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

F. M Bautista, J.M campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno. A.A. Romero, *Acidity and catalytic activity of AlPO₄-B₂O₃ and Al₂O₃-B₂O₃ (5–30 wt% B₂O₃) systems prepared by impregnation*, Appl. Catal. A: Gen 170 (1998) 159-168

G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. shabtai, *Catalytic functionalities of support and additives on the CoMo catalyst*, J. catal 85 (1984) 44-52

H. Praliaud, *Diffuse reflectance spectra of molybdenum ions supported by magnesia, γ -alumina or silica*, J. Less-Common Met. 54 (1977) 387

ECOPETROL Porcentajes de azufre [en línea] [consultado Abril 2014] disponible en:<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=148&conID=43701&pagID=132674>,

ENV Porcentajes de azufre [en línea] [consultado Marzo 2012] disponible en: <http://www.env.go.jp/en/headline/headline.php?serial=226>,

I.V. Babich, J. A. Moulijn, *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*, Fuel, 82 (6), (2003) 607-631

J. Ramírez, P. Castillo, L. Cendeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López-Agudo, *Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts*, Appl. Catal. A Gen. 132 (1995) 317-334

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

J. Vakros, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Cobalt oxide supported gamma-alumina catalyst with very high active surface area prepared by equilibrium deposition filtration*, Appl. Catal. A Gen 217 (2001) 287

J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Influence of the Impregnation pH on the Surface Characteristics and the Catalytic Activity of the Mo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF)*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1804

J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, *Part I. Cobalt–molybdenum–alumina hydrodesulphurisation catalysts. Part I. A spectroscopic and magnetic study of the fresh catalyst and model compounds*, J. Chem. Soc. A (1968) 2821–2827

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

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

L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown, R.E. Tischer, S.S. Pollack, J., *Surface spectroscopic study of CoMo/Al₂O₃ catalysts using ESCA, ISS, XRD, and Raman spectroscopy*, I J. Catal. 89 (1984) 334-347

L.G. Van De Water, J.A. Bergwerff, B.R.G. Leliveld, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, *Insights into the Preparation of Supported Catalysts: A Spatially Resolved Raman and UV–Vis Spectroscopic Study into the Drying Process of CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst Bodies*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 14513

L.G. Van De Water, J.A. Bergwerff, T.A. Nijhuis, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen, *UV-Vis Microspectroscopy: Probing the Initial Stages of Supported Metal Oxide Catalyst Preparation*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 5024

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

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

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

Miccio, F. and Okasha, F.M, *Fluidized bed combustion and desulfurization of a heavy liquid fuel*, Chem. Eng. J. 105(3) (2005) 89-91

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

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

P. Baeza, M. Villaroel, P. Ávila, A. López, B. Delmon, F.J. Gil-Llambías, *Spillover hydrogen mobility during Co-Mo catalyzed HDS in industrial-like conditions*, Appl. Catal. A: Gen. 304 (2006) 109-115

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

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

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

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

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

S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 3. Selective Catalytic Cracked Gasoline Hydrodesulfurization on the Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst Modified by Coking Pretreatment*, *Ind. Eng. Chem.* 37 (1998) 1748-1754

S. Hatanaka, O. Sadakane, S. Hikita, T. Miyama, *Process for desulfurizing catalytically cracked gasoline*, *US Patent* 5,853, 570 (1998)

S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. Van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. De Beer, R. Prins, *EXAFS determination of the structure of cobalt in carbon-supported cobalt and cobalt-molybdenum sulfide hydrodesulfurization catalysts*, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 123-134

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

S.R. De Miguel, A. Caballero Martinez, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Effect of lithium addition upon γ -Al₂O₃ for isopropanol dehydration*, J. Chem. Tech. Biotechnol, 65 (1996) 131-136

S.R. De Miguel, O.A. Scelza, A.A. Castro, *Characterization of γ -alumina doped with Li and K by infrared studies of CO adsorption and Al-NMR*, Topics in Catalysis, 1 (1994) 87-94

T. C. Ho; Benjamin S. White, *Exact solution of catalyst inhibitions problems: Application to hydrodesulfurization for clean fuel production*, Chem. Eng. Sci, 66 (6), (2011) 1060-1068

T. G. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, *Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels*, Catal. Today. 62 (2000) 77-90

T. Klimova, D. Solís Casados, J. Ramírez, *New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides*, Catal. Today. 43 (1998) 135-146

Usman, T. Kubota, I. Hiromitsu, Y. Okamoto, *Effect of boron addition on the surface structure of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts*, J. Catal. 247 (2007) 78-85

V. La Parola, G. Deganello S. Scire, A.M. Venezia, *Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties*, J. Solid State Chem. 174 (2003) 482-488

V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia, *CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects*, Appl. Catal. A. 260 (2004) 237-247

V.H.J de Beer, J.C. Dutech, R. Prins, *The role of cobalt and nickel hydrodesulfurization: Promoters or catalysts*, J. Catal. 72 (1981) 369-372

Vera C. y Aragón R. *Evidencia óptica de semiconducción directa en γ -Bi₂MoO₆*, ISSN 1850-1158

W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, *Enhanced surface acidity in mixed alumina–silicas: a low-temperature FTIR study*, Appl. Catal. A: Gen, 196 (2009) 247-260

Y. Fan, J. Lu, G. Shi, H. Liu, X. Bao, *Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co–Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst*, Catal. Today. 125 (2007) 220-228

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

Y.S. Al-Zeghayera, P. Sunderlandb, W. Al-Masrya, F. Al-Mubaddela, A.A. Ibrahima, B.K. Bhartiya, B.Y. Jibrila, *Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition*, Appl. Catal. A Gen. 282 (2005) 163-171

ANEXO

Tabla A1. 1 Contenido real de metales en catalizadores CoMo soportados γ -Al₂O₃, Na- γ -Al₂O₃ y B₂O₃- γ -Al₂O₃

Catalizadores CoMo soportados		
γ -Al ₂ O ₃	Na- γ -Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃ - γ -Al ₂ O ₃
CoMo(0,30)/A	CoMo(0,30)/Na(2,6)A	CoMo(0,31)/BA
CoMo(0,41)/A	CoMo(0,40)/Na(2,5)A	CoMo(0,41)/BA
CoMo(0,51)/A	CoMo(0,51)/Na(2,7)A	CoMo(0,52)/BA

A= γ -Al₂O₃; Na=sodio; B=B₂O₃;

El número en paréntesis indica el contenido real (relación molar Co/(Co+Mo) y porcentaje en peso de Na).

Tabla A1. 2 Contenido real de metales en catalizadores CoMo soportados ASA y NaASA

Catalizadores CoMo soportados	
ASA	Na-ASA
CoMo(0,26)/ASA(0,14)	CoMo(0,30)/Na(2,68)ASA(0,14)
CoMo(0,38)/ASA(0,14)	CoMo(0,37)/Na(2,40)ASA(0,14)
CoMo(0,42)/ASA(0,14)	CoMo(0,48)/Na(2,90)ASA(0,14)

ASA=Aluminosilicatos amorfos (relación molar Si/(Si+Al)); Na=sodio. El número en paréntesis indica el contenido real (relación molar Co/(Co+Mo), relación molar Si/(Si+Al) y porcentaje en peso de Na)