

Siccat
V Simposio Colombiano de Catálisis
Bucaramanga 11-13 de octubre de 2007

En este y en el próximo número de la Revista Colombiana de Química se publican, después de haber sido sometidos a evaluación por pares, algunos de los trabajos presentados en dicho Simposio.



**COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ MODIFICADO
CON BORO Y POTASIO EN LAS REACCIONES SIMULTÁNEAS
DE HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS E HIDRODESULFURACIÓN
DE 2-METILTIOFENO**

**THE PERFORMANCE OF $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CATALYST MODIFIED
WITH BORON AND POTASSIUM IN SIMULTANEOUS REACTIONS
OF OLEFINS HYDROGENATION AND 2-METHYLTHIOPHENE
HYDRODESULFURIZATION**

**COMPORTAMENTO DO CATALISADOR $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ MODIFICADO
COM BORO E POTÁSSIO NAS REAÇÕES SIMULTÁNEAS
DO HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS E HIDRODESULFONAÇÃO
DO 2 METILTIOFENO**

*David Pérez Martínez, Albany M. Lozano, Carlos J. Arias, Vladimir C. Porras,
Giovanny A. Olarte, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno¹*

Recibido: 31/12/07 – Aceptado: 31/07/08

RESUMEN

Las características ácido-base de la γ -alúmina, soporte de catalizadores sulfurados $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fueron modificadas por la adición de boro (2, 3, 5, y 8% B_2O_3) y potasio (1, 3 y 5% K). Estos catalizadores fueron ensayados en reacciones simultáneas de hidrogenación (HID) de olefinas (2,4,4 trimetil-1-penteno y 2,4,4 trimetil-2-penteno; 3:1) e hidrodeshidrosulfuración (HDS) de 2-metiltiofeno, simulando el hidrotreatmento (HDT) de una nafta de craqueo o de FCC (Fluidized Catalytic Cracking). Los resultados mostraron que aunque los cambios inducidos en las ca-

racterísticas ácido-base del soporte de alúmina disminuyeron la actividad para la HID y la HDS de los catalizadores, también dieron lugar a cambios apreciables en la selectividad hacia la HDS de tiofenos relativa a la HID de olefinas, lo que los convierte en buenos candidatos para el HDT de la nafta de FCC. Por otro lado, el craqueo, la alquilación y la isomerización de metilos se favorecieron cuando se hicieron las modificaciones con B, lo mismo que la migración del doble enlace de las olefinas ramificadas cuando se hizo la modificación con K. Los resultados de este trabajo permiten concluir que la actividad y selectividad del catalizador

¹ Centro de Investigaciones en Catálisis (Cicat), Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (UIS). Cra. 27, Calle 9, Bucaramanga, Colombia. acenteno@uis.edu.co

CoMo/ γ -Al₂O₃ para la HDS de la nafta de FCC pueden ser controladas por una adecuada modificación de las propiedades ácido-base del soporte de alúmina mediante la adición de pequeñas cantidades de B y de K.

Palabras clave: catalizadores CoMo, alúmina modificada con B y K, HDS, HID, nafta de FCC.

ABSTRACT

The acid-base characteristics of the γ -alumina support of sulfide CoMo catalysts were modified by boron (2, 3, 5, y 8% B₂O₃) and potassium (1, 3 y 5% K) addition. The catalysts were tested in simultaneous olefins (2,4,4-trimethyl-1-pentene y 2,4,4 trimethyl-2-pentene) hydrogenation (HYD) and 2-methyl-thiophene hydrodesulfurization (HDS) reactions, simulating the hydrotreating (HDT) of FCC (*Fluidized Catalytic Cracking*) naphtha. Results show that acid-base changes induced by B and K addition lead to an activity decrease in both HYD and HDS reactions, but, by contrast, an interesting increase in selectivity toward HDS over olefins HYD was also observed. These characteristics make these modified catalysts good candidates to be used in the naphtha HDT process. On the other hand, addition of B promotes cracking and methyl isomerization reactions, while, modification with K favors the double bond migration in branched olefins. The results of this work allow us to conclude that the activity and selectivity of CoMo/ γ -alumina catalysts for the HDS of FCC naphtha can be controlled by a proper modification of the acid-base properties of the alumina support by the addition of small quantities of B and K.

Key words: CoMo catalyst, B and K modified γ -alumina, HYD, HDS, FCC naphtha.

RESUMO

As características ácido-base da γ -alumina, suporte de catalisadores sulfurados CoMo/ γ -Al₂O₃, foram modificadas pela adição de boro (2, 3, 5 e 8% B₂O₃) e potássio (1, 3 e 5% K). Estes catalisadores foram ensaiados em reações simultâneas de hidrogenação (HID) de olefinas (2,4,4 trimetil-1-penteno y 2,4,4 trimetil-2-penteno; 3:1) e hidrosulfuração (HDS) de 2-metil-tiofeno, simulando o hidrotratamento (HDT) de uma nafta de craqueo ou de FCC (*Fluidized Catalytic Cracking*). Os resultados mostraram que embora as mudanças induzidas nas características ácido-base do suporte de alumina, diminuíram a atividade para a HID e a HDS dos catalisadores, também deram lugar a mudanças apreciáveis na seletividade pela HDS de tiofenos relativa à HID de olefinas, o que os converte em bons candidatos para o HDT da nafta de FCC. Por outro lado, o craqueo, a alquilação e a isomerização de metilos foram favorecidos quando foram feitas as modificações com B, o mesmo que a migração do enlace duplo das olefinas ramificadas quando se fez a modificação com K. Os resultados deste trabalho permitem concluir que a atividade e seletividade do catalisador CoMo/ γ -Al₂O₃ para a HDS da nafta de FCC, pode ser controlada por uma adequada modificação das propriedades ácido-base do suporte de alumina perante a adição de pequenas quantidades de B e de K.

Palavras-chave: catalisadores CoMo, alumina modificada com B e K, HDS, HID, nafta de FCC.

INTRODUCCIÓN

La nafta de FCC, que constituye entre 30 y 40% del *pool* de la gasolina, es la fracción más importante en cuanto al octanaje se refiere, por su alto contenido en olefinas (20-40%) (1). Esta corriente que contiene tiofeno y sus derivados alquílicos, aporta entre el 85 y 95% del S total, lo que la convierte en la principal corriente a desulfurar entre las que componen la gasolina (1). Sin embargo, la hidrodesulfuración (HDS) de esta corriente conduce a una disminución considerable del número de octano (RON) por la saturación de las olefinas presentes; por tanto, esta HDS se debe llevar a cabo en condiciones tales que permitan eliminar el máximo de S evitando en lo posible la hidrogenación (HID) de las olefinas. La selectividad de los catalizadores hacia la desulfuración es fundamental en la búsqueda de este propósito.

Una de las maneras que se han estudiado para favorecer la HDS de la nafta FCC (*Fluidized Catalytic Cracking*), es la modificación del soporte de los catalizadores (1-4). Se ha encontrado que la adición de elementos como K, Na, Sn y B, y óxidos como SiO₂, TiO₂ y ZrO₂, influyen directamente sobre la basicidad y la acidez del soporte, afectando la actividad y selectividad de los catalizadores finales (1, 2, 5-12). Algunos autores (5-8) reportaron que la adición de B en catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ incrementa significativamente la actividad de HDS del tiofeno. Sin embargo, otros autores (6, 9) han encontrado una disminución en la actividad al ensayar estos catalizadores con otras moléculas modelos sulfuradas. Por otro lado, Sato *et al.* (12) obtuvieron una mayor actividad de isomerización relativa a

la HID de olefinas lineales (1-buteno) utilizando alúminas modificadas con B, observando un máximo con un catalizador con 10% de B₂O₃.

Con respecto a los metales alcalinos, Venecia *et al.* (13) y Bouwens *et al.* (14) establecieron que la adición de estos al soporte de un catalizador CoMo mejora la dispersión de la fase activa. Además, otros autores (3, 4) han reportado que al modificar los catalizadores comerciales con cantidades apropiadas de K, la selectividad puede mejorar, debido a una disminución en la acidez que genera una caída mayor de la actividad de HID de olefinas respecto a la HDS del 2-metiltiofeno. Sarbak *et al.* (15) mostraron que había una desaparición de la acidez Brønsted al adicionar Na a catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y poca influencia de la secuencia de impregnación en la actividad hacia la HDS de tiofeno.

En este trabajo los catalizadores se evaluaron utilizando una carga modelo formada por una mezcla de olefinas y compuestos azufrados en concentraciones similares a las de una carga real. Con esto se busca establecer la influencia que tienen los cambios en la acidez del soporte del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, principalmente sobre las funciones de hidrogenólisis del enlace C-S y de HID, y sobre funciones secundarias asociadas con la acidez, tales como craqueo, isomerización y alquilación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los catalizadores

Se modificó una γ -Al₂O₃ comercial, Pro-catalyse, previamente calcinada con aire a 500 °C durante 4 h, con una solución de

H₃BO₃ en metanol (5) por el método de impregnación húmeda incipiente, para obtener soportes γ -Al₂O₃-B₂O₃ con contenidos de 2, 3, 5 y 8% de B₂O₃, y con una solución acuosa de KNO₃ para obtener soportes γ -Al₂O₃-K con contenidos de 1, 3 y 5% de K. Los soportes fueron secados con un flujo de aire de 100 ml/min por 12 h a 120 °C y calcinados a 500 °C durante 4 h. Sobre estos soportes se impregnaron el Mo (10% MoO₃) y el Co (2% CoO) por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva, usando como sales precursoras (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck) y Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma), respectivamente. Después de cada impregnación los sólidos se sometieron al mismo tratamiento térmico utilizado durante la modificación de la alúmina. Los catalizadores preparados se nombran como CoMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x), y CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x), donde x representa el porcentaje en peso nominal de B₂O₃ y K, respectivamente. Además, se preparó un catalizador convencional CoMo/ γ -Al₂O₃ con la misma composición de Mo y Co, para efectos de comparación.

Caracterización de los catalizadores

Las propiedades texturales: área BET (A_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DP) de los soportes y catalizadores preparados se determinaron a través de un análisis de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, utilizando un equipo NOVA 1200 de *Quantachrome*. El VP y el DP se determinaron usando el método BJH.

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) *Buck Scientific* 210 VGP para verificar el contenido de los metales impregnados. Para llevar a cabo

la determinación de los metales, el catalizador se disolvió en aproximadamente 20 ml de agua regia a una temperatura aproximada de 80 °C. La concentración de las soluciones así preparadas se midió en el equipo usando las siguientes longitudes de onda: 589 nm para el Na, 766,5 nm para el K, 240,7 nm para el Co y 313,3 nm para el Mo. Para todos los metales se utilizó una llama de aire-acetileno, a excepción del Mo, para el que se utilizó una mezcla de N₂O-acetileno. Antes de las mediciones el equipo se calibró con soluciones de cada metal preparadas a partir de patrones estándar *certipure* de Merck.

Evaluación de los catalizadores

La actividad catalítica se evaluó en un reactor continuo a 17 bar y 250 °C, empleando 0,35 g de catalizador diluido a 1 ml con esferas de borosilicato de 1 mm de diámetro. Antes de iniciar la reacción, los catalizadores se secaron con flujo de N₂ a 120 °C durante 1 h, y se activaron *in situ* a 400 °C, con una mezcla de H₂S/H₂ (15/85 v/v) por 3 h a presión atmosférica. Seguidamente, se enfriaron hasta la temperatura de reacción bajo la misma mezcla.

La carga modelo compuesta por 2% en peso de 2-metiltofeno (2MT), 20% de olefinas, 2% de dodecano, como estándar interno y n-heptano como solvente, se bombeó hacia el reactor a un flujo de 20 ml/h, junto con un flujo de H₂ de 167 ml/min y con una relación volumétrica H₂/carga líquida de 500. Las olefinas utilizadas fueron una mezcla comercial de trimetilpentenos (TMP) constituida principalmente por 2,4,4-trimetil-1-penteno (TM1P) y 2,4,4-trimetil-2-penteno (TM2P), en una relación aproximada de 3:1; estas dos moléculas se usan como representantes de las olefinas

ramificadas externas e internas, respectivamente. La ausencia de limitaciones difusionales tanto internas como externas y la no reactividad de las esferas de borosilicato fueron verificadas en experimentos previos de acuerdo con lo propuesto por Le Page *et al.* (16).

Los productos condensables de las reacciones se analizaron inyectando 2 μl de muestra en un CG HP 6890, equipado con un detector FID y una columna WCOT en sílice fundida, HP-1 (100 m x 0,25 mm x 0,5 μm). Se utilizó He como gas de arrastre a 23 cm/s, con una división (*split ratio*) de 250:1. Las temperaturas de inyección y detección fueron 250 y 300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. El horno se mantuvo a 45 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 min, luego se subió la temperatura hasta 100 $^{\circ}\text{C}$ a 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y por último a 35 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 300 $^{\circ}\text{C}$ donde se mantuvo 5 min. La identificación de los productos se llevó a cabo por GC-MS, GC-FPD y por comparación de los tiempos de retención de algunos de los productos y de los reactivos de la reacción.

La actividad catalítica se expresa mediante la conversión total del 2MT y de las olefinas y la conversión parcial del reactivo A_i hacia cada uno de sus diferentes productos de reacción B_j ; esta última se calcula como la producción del componente B_j , (PB_j) mediante la siguiente ecuación:

$$PB_j = \frac{\text{mol } B_{j\text{-finales}}}{\alpha_{ij} \cdot \text{mol } A_{i\text{-iniciales}}} \cdot 100$$

donde α_{ij} es la relación entre los coeficientes estequiométricos del producto i al reactivo j .

La selectividad de cada catalizador se expresa mediante la relación entre la producción de C5s (PC5s) resultado de la

HDS, y la conversión de cada una de las olefinas ($C_{olefina}$) (internas, externas y totales), así:

$$\text{Selectividad} = \frac{PC5s}{C_{olefina}}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

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

En la tabla 1 se muestran las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores. Tomando como referencia la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observa una disminución leve en el VP y el DP de todos los catalizadores; esto puede atribuirse principalmente a la impregnación de los metales activos (Co y Mo). Se observa además que el A_{BET} tiende a mantenerse constante cuando el soporte de los catalizadores se modifica con B y a disminuir cuando se agrega K; solamente en el catalizador CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(5)$ se observa una disminución apreciable en el A_{BET} .

Actividad y selectividad de los catalizadores modificados con Boro

En la figura 1 se muestra la conversión total del 2MT y la conversión parcial a sus productos (figura 1a), así como la conversión total y parcial de las olefinas a cada uno sus productos (figura 1b), en función del contenido de B_2O_3 en los catalizadores. Los principales productos del 2MT, tal como se muestra en la tabla 2

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores.

Material*	A _{BET} (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DP (Å)
γ-Al ₂ O ₃	208	0,60	116
γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (2)	206	0,59	114
γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (3)	205	0,58	113
γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (5)	210	0,54	114
CoMo/γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (2)	205	0,51	100
CoMo/γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (3)	204	0,49	95
CoMo/γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (5)	202	0,49	97
γ-Al ₂ O ₃ -K(3)	188	0,54	115
γ-Al ₂ O ₃ -K(5)	184	0,51	111
CoMo/γ-Al ₂ O ₃ -K(1)	190	0,50	106
CoMo/γ-Al ₂ O ₃ -K(3)	179	0,48	108
CoMo/γ-Al ₂ O ₃ -K(5)	162	0,45	104

A_{BET}: área específica; VP: volumen de poro; DP: diámetro promedio de poro.

*Entre paréntesis: % peso de B₂O₃ o K.

(17) son los C5s, resultado final de la HDS, el 2MTHT, que es el intermediario de la ruta hidrogenante de la HDS del 2MT, y los C4MT, que son los productos de la alquilación del 2MT con el iC4 que resulta del craqueo de las olefinas. Además, las olefinas también se hidrogenan a iC8 y se isomerizan estructuralmente (isómeros de los 2,4,4-TMP).

Se observa un aumento en las funciones ácidas de los catalizadores (craqueo, isomerización y alquilación) al incrementarse la proporción de B en el soporte, especialmente con contenidos mayores al 3% de B₂O₃. Este hecho correlaciona con el aumento de acidez que fue determinado para estos mismos catalizadores utilizando la reacción modelo de descomposición del 2-propanol, reportado en un trabajo anterior (18). Los productos obtenidos en esta reacción fueron: propeno (C3) y diisopropiléter (DIPE), como resultado de la reacción de deshidratación del alcohol

en los sitios ácidos del catalizador, y acetona producto de la reacción de deshidrogenación, que se lleva a cabo en los sitios básicos (18). Del análisis de la conversión del 2-propanol y de la distribución de los productos de reacción para cada uno de los catalizadores modificados con B (19-22) se deduce que a medida que aumenta el contenido de B en los catalizadores hay un aumento en la densidad de sitios ácidos y una disminución de los sitios básicos (18). Además, se observó que el aumento en la densidad de sitios ácidos es hacia un tipo específico de estos sitios: sitios ácidos de Brønsted o sitios ácidos más fuertes (18). Con los resultados de la reacción de 2-propanol únicamente no se puede distinguir entre sitios más fuertes y sitios ácidos Brønsted; sin embargo el aumento en la producción de productos craqueados (iC4) que se observa en la figura 1 sugieren la presencia de sitios ácidos de Brønsted. En la literatura también se encuentran reportes de aumentos aprecia-

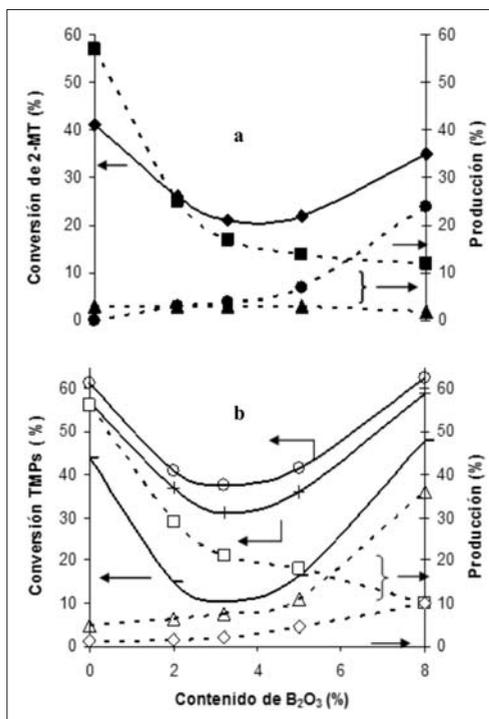


Figura 1. Efecto del contenido de boro en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ sobre la conversión (líneas continuas) y la producción a cada uno de los compuestos (líneas punteadas). a): 2MT (◆), C5s (■), 2MTHT (▲), C4MT (●). b): TM1P (○), TM2P (□), olefinas totales (+), iC8 (□), iC4 (△), isoTMP (◇).

bles de la acidez (9, 12), especialmente de la acidez Brönsted (12) para catalizadores soportados sobre alúminas modificadas con B, comparado con la alúmina sin modificar. Muralidhar *et al.* (9) también en-

contraron cierta correlación entre el hidrocrqueo del TMP y la acidez de sus catalizadores. En concordancia, Sato *et al.* (12) obtuvieron una mayor actividad isomerizante frente a la HID de olefinas lineales (del 1-buteno) encontrando un máximo con catalizadores modificados con 10% de B_2O_3 .

En la figura 1 también se observa una gran disminución de las funciones HID (producción de iC8) y HDS (producción de C5s) propias de la fase activa (22, 23) aún para el catalizador con menor contenido de B. Esta disminución se da en dos tramos con tendencias casi lineales con el aumento en el contenido de B; uno entre 0 y 3% de B_2O_3 y otro del 3% de B_2O_3 en adelante. Este resultado podría explicarse por la existencia de distintas formas de adsorción del B en la superficie del catalizador reportado en la literatura para estos dos rangos de concentración de B_2O_3 (7, 24).

La coincidencia entre la disminución de las funciones HID y HDS y el aumento en las reacciones de tipo ácido podría atribuirse a una competición por los sitios activos de las moléculas de reactivos, la cual se inclinaría hacia los sitios ácidos con la aparición de una mayor cantidad de estos generados por la introducción del B en el catalizador.

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

Reactivo	Productos de reacción
2-metiltiofeno (2MT)	C5s (1-penteno + 2-penteno + n-pentano) 2MTHT (2-metiltetrahidrotiofeno) C4MT (butilmetiltiofeno + isobutilmetiltiofeno)
2,4,4-trimetilpentenos (TMPs): TM1P y TM2P	iC8 (isooctano) iC4 (isobuteno + isobutano) iso TMP (isómeros de los trimetilpentenos) C4MT (butilmetiltiofeno + isobutilmetiltiofeno)

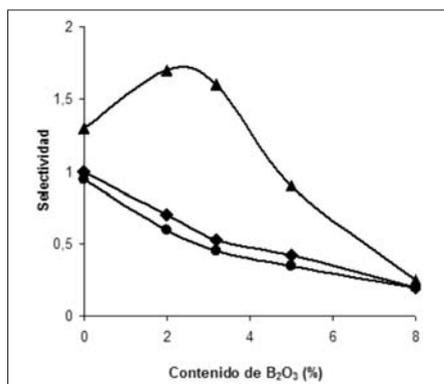


Figura 2. Efecto del contenido de boro en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ sobre su selectividad, teniendo en cuenta el total de las olefinas (▼) y sólo el TM2P (▲) o el TM1P (●).

En la literatura no se encuentran reportes de reacciones simultáneas de HDS y HID de olefinas con catalizadores modificados con B. Sin embargo, sí hay algunos reportes para estas reacciones individuales, pero no existe una definición clara sobre el efecto de la incorporación del B al catalizador. Con respecto a esto, algunos autores (5, 8) han obtenido mejoras en la HDS de tiofeno, DBT y 4,6-DMDBT para ciertas concentraciones de B, asociando este fenómeno a una reestructuración favorable de la fase activa causada por la adición de ciertas cantidades de B al soporte. No obstante, otros autores (9, 11) reportan una disminución tanto en la actividad HDS, como en la actividad HID de los catalizadores modificados con B.

En resumen, la adición de B aumenta apreciablemente la acidez de los catalizadores por la presencia de especies de B en la superficie del soporte que favorecen directamente las funciones de isomerización, alquilación y craqueo, al mismo tiempo que desfavorecen de forma indirecta las funciones asociadas con la fase

activa, probablemente por un cambio en su estructura (7, 24), inapropiado para la HDS y HID de moléculas de la naturaleza del 2MT y del TMP, respectivamente.

Como resultado de los cambios inducidos por el B sobre cada una de las reacciones expuestas anteriormente, se observa en la figura 2 que la selectividad respecto a olefinas totales y externas disminuye en dos tramos de manera lineal (0-3% B_2O_3 y 3-8% B_2O_3), mientras que para el caso de las olefinas internas, la selectividad aumenta de manera apreciable, presentándose un máximo para un contenido de B entre 2 y 3% de B_2O_3 . Este máximo coincide con los resultados de la reacción de descomposición del 2-propanol, donde los dos catalizadores presentaron resultados muy parecidos entre sí, tanto en lo que respecta al aumento en la densidad de sitios ácidos, como en el leve cambio observado en la naturaleza de estos sitios hacia sitios ácidos de Bronsted. El comportamiento de los catalizadores modificados con B relacionado al tipo de selectividad que presentan los sitúa como buenos candidatos para el HDT de la nafta de FCC, teniendo en cuenta que esta corriente de refinería contiene una mayor proporción de olefinas internas que olefinas externas (1, 3, 25, 26). Resultados similares fueron observados por Ramírez *et al.* (5), quienes encontraron un máximo en la actividad y en la selectividad hacia la HDS de tiofeno relativa a la HID de buteno con catalizadores con contenidos de B de 0,8%. Otros autores (7, 24) encontraron que el B, dependiendo de su contenido en el catalizador, se deposita de diferentes formas sobre la superficie de la alúmina influyendo en la formación de diferentes especies de Co y Mo, lo cual podría explicar en cierta medida el comportamiento

de nuestros catalizadores, teniendo en cuenta que estos contenían altas concentraciones de B_2O_3 .

Actividad y selectividad de los catalizadores modificados con potasio

En la figura 3 se muestra el efecto del contenido de K en los catalizadores $CoMo/\gamma-Al_2O_3-K(x)$ sobre la conversión total del 2MT, conversiones de olefinas internas y externas de las olefinas ramificadas, así como las conversiones parciales de estos reactivos a sus productos de reacción. En esta figura se puede observar que a medida que se incrementa el contenido de K, se provoca una disminución en la actividad de HDS. Este resultado coincide con los obtenidos por Hatanaka *et al.* (26), quienes encontraron una disminución en la actividad de HDS en reacciones simultáneas de diisobutileno y tiofeno, y por Verbruggen y Knözinger (27) quienes reportan una disminución de la actividad en HDS asociada a la formación de estructuras monomolibdato con Mo^{+6} en coordinación tetraédrica con el oxígeno, como consecuencia de la introducción del K. Similares resultados se reportaron en un trabajo anterior de nuestro grupo (28), pero esta vez en un catalizador modificado con Na, en donde se detectó la presencia de Na_2Mo_4 en los espectros de DRX de los catalizadores soportados en alúmina modificada con Na.

También se puede notar en la figura 3 que la evolución del comportamiento de la conversión total del 2MT en función del contenido de K es similar a la de las olefinas, y que la conversión del 2MTHT se mantiene relativamente constante en todo el intervalo de composiciones considerado. Además, con estos catalizadores no se detectó la producción de dialquiltio-

fenos y se observó una menor actividad en hidrocrqueo comparados con los soportados en la alúmina sin modificar. Estos dos hechos son consistentes con una disminución de la acidez (28). Resultados reportados en un trabajo anterior de nuestro grupo (28) muestran que en la reacción modelo de descomposición de 2-propanol la conversión de este disminuye notablemente, lo mismo que la relación $(C3 + DIPE)/acetona$, cuando se comparan los catalizadores soportados en la alúmina modificada con K con el catalizador sin modificar, lo que indica una disminución en la acidez y una mayor prevalencia

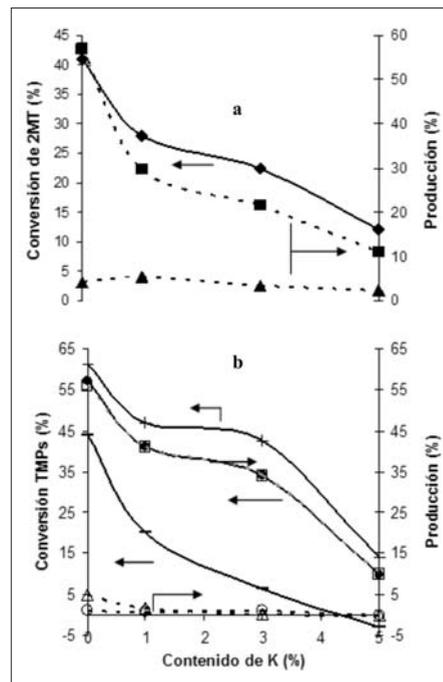


Figura 3. Efecto del contenido de potasio en los catalizadores $CoMo/\gamma-Al_2O_3-K(x)$ sobre la conversión (líneas continuas) y la producción (líneas punteadas). a): 2MT (◆), C5s (■), 2MTHT (▲). b): TM1P (+), TM2P (-), olefinas (●), iC8 (□□), iC4 (△), isoTMP (○).

de los sitios básicos sobre los sitios ácidos a medida que aumenta la concentración de K en el catalizador (19-21). Sin embargo, la capacidad de isomerización del doble enlace del TM1P al TM2P se ve favorecida. Incluso se encuentra para el contenido más alto de K, una mayor concentración de estas últimas en los productos que en la carga, lo que explica la conversión negativa que se observa en la figura. Como consecuencia de esto la selectividad respecto a las olefinas internas aumenta con el contenido de K hasta un valor extremadamente alto, como se muestra en la figura 4.

En esa figura también se observa que la selectividad respecto a olefinas totales y externas disminuye un poco para contenidos intermedios de K, pero se recupera cuando se utiliza el catalizador soportado en alúmina con 5% de K. Este fenómeno exhibido por los catalizadores modificados con K los hace atractivos en la búsqueda de catalizadores más selectivos en el HDT de la nafta de FCC.

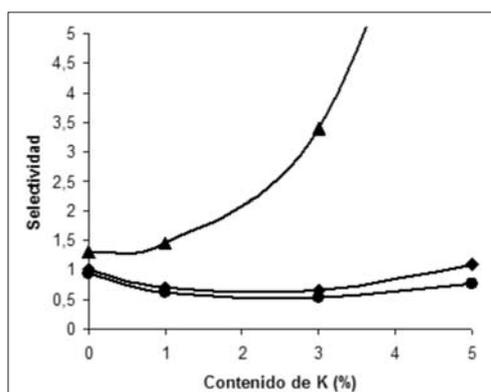


Figura 4. Efecto del contenido de K en los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ sobre la selectividad, teniendo en cuenta el total de las olefinas (◆) y sólo el TM2P (▲) o el TM1P (●).

Mey *et al.* (3) también encontraron resultados parecidos en cuanto a la disminución de la actividad y el aumento en la selectividad respecto a las olefinas internas, aunque ellos lo que modificaron con K fue el catalizador final y no el soporte, como en nuestro caso. Estos autores atribuyeron sus resultados a una disminución de la isomerización de las olefinas internas a externas, las cuales son más fáciles de hidrogenar (25, 26). Sin embargo, no descartaron la influencia de efectos electrónicos inducidos por la incorporación del K al catalizador. Basados en los resultados de Mey *et al.* (3) y en los presentados en este trabajo, se podría decir que sin importar el orden de impregnación se pueden encontrar resultados parecidos en cuanto a la actividad HDS y la selectividad de los catalizadores. Sin embargo, Sarbak *et al.* (15), quienes prepararon catalizadores modificados con Na cambiando el orden de la impregnación, encontraron que los mejores resultados en la HDS de tiofeno fueron los exhibidos por el catalizador donde el Na se impregnó directamente sobre la Al_2O_3 .

Si se toman los resultados con ambos tipos de modificaciones, K y B, se puede observar que aunque cada una de estas modificaciones conduce a propiedades ácido-base distintas y según lo reportado en la literatura a modificaciones estructurales diferentes (5, 29), se pudo obtener en los dos casos un aumento en la selectividad con respecto a las olefinas internas. Sin embargo, se destaca que para los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ se encontró un máximo para contenidos entre 2 y 3% de B_2O_3 , y para los soportados en alúmina modificada con K se halló un incremento constante de esta. Otra dife-

rencia fue la disminución casi lineal de la selectividad con respecto a las olefinas externas para los catalizadores soportados en alúminas modificadas con B, mientras que para los catalizadores modificados con K esta relación se mantuvo.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que los cambios inducidos en las características ácido-base del soporte de alúmina de los catalizadores CoMo disminuyeron las funciones propias de la fase activa: actividad en HID y HDS; pero también indujeron cambios apreciables en la selectividad hacia la HDS de tiofenos relativa a la HID de olefinas. Este comportamiento los convierte en buenos candidatos para el HDT de la nafta de craqueo. Por otro lado, las funciones catalíticas asociadas directamente al soporte modificado mostraron un comportamiento opuesto, se favorecieron las funciones de craqueo, alquilación e isomerización de metilos de olefinas ramificadas, para el caso del B, y la isomerización del doble enlace en olefinas ramificadas, para el caso del K.

Como resultado de los cambios promovidos por el B y el K sobre cada una de las funciones del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, la selectividad mostró también cambios apreciables con una tendencia particular según el tipo de modificación, B o K. En general se puede decir que al modificar suavemente la acidez y basicidad del soporte del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ con pequeñas cantidades de B y K, es posible controlar su actividad y selectividad en las reacciones que ocurren durante la HDS de naftas FCC.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de Colciencias a través del proyecto 1102-06-17636. David Pérez Martínez agradece a Colciencias y a la UIS por su beca de doctorado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brunet, S.; Mey, D.; Pérot, G. On the Hydrodesulfurization of FCC Gasoline: a Review. *Appl. Catal. A*. 2005. **278** (2): 143-172.
2. Choi, J.-S.; Maugé, F.; Pichon, C.; Olivier-Fourcade, J.; Jumas, J.-C.; Petit-Clair, C.; Uzio, D. 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*. 2004. **267** (1-2): 203-216.
3. Mey, D.; Brunet, S.; Canaff, C.; Maugé, F.; Bouchy, C.; Diehl, F. HDS of a Model FCC Gasoline over a Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Effect of the Addition of Potassium. *J. Catal.* 2004. **227** (2): 436-447.
4. Hatanaka, S.; Miyama, T. EP Patent 0736589, 1996.
5. Ramírez, J.; Castillo, P.; Cedeño, L.; Cuevas, R.; Castillo, M.; Palacios, J. M.; López-Agudo, A. Effect of Boron Addition on the Activity and Selectivity of Hydrotreating CoMo/Al₂O₃ Catalysts. *Appl. Catal. A*. 1995. **132** (2): 317-334.

6. Dumeignil, F.; Sato, K.; Imamura, M.; Matsubayashi, N.; Payen, E.; Shimada, H. Characterization and Hydrodesulfurization Activity of CoMo Catalysts Supported on Boron-doped Sol-gel Alumina. *Appl. Catal. A*. 2006. **315**: 18-28.
7. Flego, C.; Arrigoni, V.; Ferrari, M.; Riva, R.; Zanibelli, L. Mixed Oxides as a Support for new CoMo Catalysts. *Catal. Today*. 2001. **65** (2-4): 265-270.
8. Li, D.; Sato, T.; Imamura, M.; Shimada, H.; Nishijima, A. Spectroscopic Characterization of Ni-Mo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ Catalyst for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *J. Catal.* 1997. **170** (2): 357-365.
9. Muralidhar, G.; Massoth, F. E.; Shabtai, J. Functionalities of Sulfides I. Effect of Support and Additives on the CoMo Catalyst. *J. Catal.* 1984. **85** (1): 44-52.
10. Dubois, J.; Fujieda, S. Effects of Boron in CoMo/B-Al₂O₃ Hydrotreatment Catalysts. *Catal. Today*. 1996. **29** (1-4): 191-195.
11. Usman; Kubota T.; Hiromitsu, I.; Okamoto, Y. Effect of Boron addition on the Surface Structure of Co-Mo/Al₂O₃ Catalysts. *J. Catal.* 2007. **247** (1): 78-85.
12. Sato, S.; Kuroki, M.; Sodesawa, T.; Nozaki, F.; Maciel, G. E. Surface Structure and Acidity of Alumina-Boria Catalysts. *J. Mol. Catal. A*. 1995. **104** (2): 171-177.
13. Venecia, A. M.; Raimondi, F.; La Parola, V.; Deganello, G. Influence of Sodium on the Structure and HDS Activity of CoMo Catalysts Supported on Silica and Aluminosilicate. *J. Catal.* 2000. **194** (2): 393-400.
14. Bouwens, S. M. A. M.; Vanzon, F. B. M.; Van Dijk, M. P.; Van der Kraan, A. M.; De Beer, V. H. J.; VanVeen, J. A. R.; Koningsberger, D. C. On the Structural Differences Between Alumina-Supported CoMoS Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported CoMoS Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS. *J. Catal.* 1994. **146** (2): 375-393.
15. Sarbak, Z. Acidity and Catalytic Activity of Cobalt-Molybdenum Catalyst Supported on Alumina. The effect of incorporation sequence of Sodium and Fluoride ions. *Appl. Catal. A*. 1997. **164** (1-2): 13-19.
16. Le Page, J. F.; Cosyns, J.; Courty, P. Catalyse de contact. Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels. Paris: Éditions Technip. 1978. pp. 41-58.
17. Pérez-Martínez, D.; Giraldo, S. A.; Centeno, A. Efecto de la acidez del catalizador en las funciones ácida, HDS y HID de olefinas en ambientes de HDT. Memorias del V Simposio Colombiano de Catálisis. Bucaramanga, Colombia, 2007.
18. Pérez Martínez, D.; Giraldo, S. A.; Centeno, A. Influencia de la acidez de catalizadores CoMo soportados en alúmina modificada con boro en reacciones simultáneas de HDS de 2-metiltofenol y HID de olefinas. XXI Simposio Iberoamericano de

- catálisis. Sociedad Española de Catálisis. Málaga, España, 2008.
19. Ortiz-Islas, C. E.; López, T.; Navarrete, J.; Bokhimi, X.; Gómez, R. High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition. *J. Mol. Catal. A.* 2005. **228** (1-2): 345-350.
 20. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. Dehydration-dehydrogenation of 2-propanol as a model reaction for acid-base characterization of catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994. **53** (2): 397-404.
 21. Gervasini, A.; Bellussi, G.; Fenyvesi, J.; Auroux, A. Microcalorimetric and Catalytic Studies of the Acidic Character of Modified Metal Oxide Surfaces. 1. Doping Ions on Alumina, Magnesia, and Silica. *J. Phys. Chem.* 1995. **99** (14): 5117-5125.
 22. Miki, Y.; Matsui, T.; Harada, M.; Yoshimura, Y. Reactivity of Olefins in the Hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo Sulfide Catalyst. *Appl. Catal. B.* 2007. **70** (1-4): 542-547
 23. Li, Y. W.; Delmon, B. Modelling of Hydrotreating Catalysis based on the remote Control: HYD and HDS. *J. Mol. Catal. A.* 1997. **127** (1-3): 163-190.
 24. Li, D.; Sato, T.; Imamura, M.; Shimada, H.; Nishijima, A. The effect of boron on HYD, HC, and HDS activities of model compounds over Ni-Mo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. B.* 1998. **16** (3): 255-260.
 25. Hatanaka, S.; Yamada, M.; Sadakane, O. Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 1. Inhibiting Effects of Olefins on HDS of Alkyl(benzo) thiophenes Contained in Catalytic Cracked Gasoline. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. **36** (5): 1519.
 26. Hatanaka, S.; Yamada, M.; Sadakane, O. Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. **36** (12): 5110-5117.
 27. Verbruggen, N. F. D.; Knözinger, H. Reducibility and Hydrodesulfurization Activity of K-doped MoO_x/Al₂O₃ and MoO_x/SiO₂ Catalysts. *Langmuir.* 1994. **10** (9): 3148-3155.
 28. Pérez Martínez, D.; Giraldo, S. A.; Centeno, A. Influencia del potasio en catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) sobre sus propiedades ácido-base y su efecto en reacciones simultáneas de HDS de 2-metiltiofeno y HID de olefinas. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis. Sociedad Española de Catálisis. Málaga, España, 2008.
 29. Torres-Mancera, P.; Ramírez, J.; Cuevas, R.; Gutiérrez-Alejandre, A.; Murrieta, F.; Luna, R. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo Catalysts Supported on B₂O₃-Al₂O₃. *Catal. Today.* 2005. **107-108**: 551-558.

