

Aplicación de la descomposición del 2-propanol como técnica de caracterización ácido-base de catalizadores CoMo para hidrotreamiento

Use of the 2-propanol decomposition as a technique for the characterization of the acid-base properties of hydrotreating CoMo catalysts

Andrea L. Moreno¹; Angela M. Orozco¹; David J. Pérez-Martínez^{1,2,**}; Sonia A. Giraldo^{1,*}; Aristóbulo Centeno[†]

¹Centro de Investigaciones en Catálisis, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (UIS), Carrera 27 calle 9, Bucaramanga, Colombia.

²Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), Ecopetrol S.A., Km 7 vía Piedecuesta, Piedecuesta, Colombia
*sgiraldo@uis.edu.co, **davidje.perez@ecopetrol.com.co
†Q.E.P.D.

Fecha Recepción: 29 de junio de 2011
Fecha Aceptación: 3 de octubre de 2011

Resumen

Con el propósito de implementar una técnica sencilla para medir propiedades ácido-base de sólidos se analizaron las propiedades ácido-base de catalizadores CoMo soportados sobre alúmino-silicatos amorfos (ASA) con diferentes relaciones atómicas Si/(Si+Al) y sobre alúmina modificada con B. Estas propiedades fueron determinadas usando la reacción de descomposición del 2-propanol. Los resultados obtenidos se compararon y validaron con pruebas de descomposición de isopropilamina y medidas con Infrarrojo de piridina adsorbida. Se observó buena reproducibilidad y alta sensibilidad de la reacción de deshidratación del 2-propanol ante los cambios y/o modificaciones de la superficie del catalizador. Se encontró que para los catalizadores CoMo soportados en ASA, la densidad, fuerza y número de sitios ácidos totales se incrementa cuando se aumenta la relación Si/(Si+Al); este incremento se atribuye al aumento en el número de sitios ácidos de Brønsted. Por otro lado, para los catalizadores CoMo modificados con B se observó aumento en la densidad y fuerza de sitios ácidos con el aumento en la cantidad de B. Los resultados de este trabajo permiten concluir que la selectividad de la reacción de descomposición de 2-propanol es sensible a las características ácido-base de catalizadores, y los resultados obtenidos con esta técnica son reproducibles y acordes con métodos más sofisticados y costosos como infrarrojo de piridina adsorbida.

Palabras clave: catalizadores CoMo, características ácido-base, descomposición de isopropilamina, adsorción de piridina.

Abstract

The acid-base properties of CoMo catalysts supported on amorphous alumino-silicates (ASA) with different Si/(Si+Al) atomic ratios and on alumina modified with B were determined using the 2-propanol decomposition reaction. Results were compared and validated with isopropylamine decomposition tests and with FT-IR measurements of adsorbed pyridine. A good reproducibility and high sensitivity of the 2-propanol dehydration reaction to changes and/or modifications of the catalyst surface were observed. In the case of the CoMo catalysts supported on ASA, density, strength and total active sites number increases when the Si/(Si+Al) ratio increases. This fact is attributed to an increase in the Brønsted acid sites. On the other hand, an increase in density and strength of acid sites with the increase in the B amount was observed in the case of CoMo catalysts modified with B. The results of this study support the conclusion that the selectivity in the decomposition of 2-propanol reaction is sensitive to changes in the acid-base properties showing reproducible results and comparable with the ones obtained from more expensive and sophisticated methods.

Keywords: CoMo catalysts, acid-base characteristics, isopropylamine decomposition, pyridine adsorption.

Introducción

Las propiedades ácido-base de la superficie de los catalizadores sólidos determinan su estabilidad, selectividad y actividad, no sólo de aquellas reacciones típicas que se llevan a cabo en sitios ácido-base como craqueo, isomerización, alquilación, etc. [1-3], sino también en reacciones de oxidación-reducción e hidrotratamiento (HDT) que de acuerdo a sus requerimientos se favorecen por la presencia de determinado tipo de sitios ácidos o básicos (sitios ácidos o básicos, muy fuertes o débiles) [2,4].

Una caracterización completa de las propiedades ácido-base de un sólido requiere la determinación de la densidad, naturaleza (Brönsted o Lewis) y fuerza de los sitios ácidos y/o básicos [1,5]. Para realizar esta caracterización existen métodos como: (1) pruebas de adsorción selectiva de moléculas sonda, (2) titulación usando indicadores, y (3) desempeño catalítico utilizando reacciones modelo [2,6-10]. Éstos se diferencian en los principios químicos y físicos en los que se fundamentan. El primer grupo está basado en técnicas fisicoquímicas tales como infrarrojo (IR) o espectroscopía UV-visible, calorimetría y termodesorción, permitiendo distinguir y cuantificar los sitios ácidos (Lewis o Brönsted) y básicos [11]. Para estas pruebas se ha usado piridina, isopropilamina (sitios Brönsted) y 2,6-dimetil piridina para los sitios ácidos y CO_2 para los sitios básicos, entre otras [2-11]. Estos métodos requieren equipos especializados y/o sistemas de vacío exclusivamente dedicados a ellos que suelen ser muy costosos. El segundo grupo, se basa en el uso de indicadores coloreados en fase líquida, estas medidas se deben complementar con otras para poder determinar el tipo de acidez. En el último grupo las reacciones comúnmente usadas son: isomerización de alquenos, deshidratación de alcoholes e isomerización de o-xileno, principalmente [2,7].

La caracterización empleando reacciones modelo, por ser una medida directa de las características ácido-base, permite determinar la densidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores aunque el número de sitios sea bajo, ajustando las condiciones de operación (caudal, temperatura, y peso del catalizador) [9] dependiendo del catalizador que se desea caracterizar. Con el uso de reacciones modelo, también es posible diferenciar el tipo de sitios (Lewis o Brönsted), recurriendo a determinaciones de selectividad

con base en los productos de reacción [9]. Además, este método es más asequible y fácil de implementar en cualquier laboratorio, comparado con el uso de otras técnicas que requieren equipos costosos.

Por otro lado, puede ser considerada como una técnica rápida para la determinación de propiedades ácido-base, y se constituye en una herramienta importante para tomar decisiones, como en el caso de pruebas preliminares durante el desarrollo de catalizadores.

Una de las reacciones modelo utilizadas es la descomposición de 2-propanol (2-POH), la cual tiene la ventaja de presentar como máximo tres productos de reacción dependiendo del tipo de catalizador y de los sitios presentes en éste [7-9,12-14]. La descomposición de 2-POH se lleva a cabo por rutas diferentes de acuerdo a mecanismos de eliminación, y según las características ácido-base del catalizador se deshidrata y/o deshidrogena según sea el caso, para obtener como productos propeno (P) y diisopropiléter (DIE) por la deshidratación y acetona (A) por la deshidrogenación. La relación entre estos productos da información sobre la densidad, la fuerza y la cantidad de sitios activos en el catalizador [12-14].

En este trabajo se estudió la descomposición del 2-POH sobre dos series de catalizadores CoMo de diferentes características ácido-base, previamente caracterizados. La primera serie, catalizadores soportados sobre alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) modificada con diferentes contenidos de boro y la segunda serie soportados sobre alúmino-silicatos amorfos (ASA) con variaciones en su relación Si/(Si+Al). Se determinó un intervalo de conversiones y temperaturas dentro de las cuales se pudiera garantizar la confiabilidad de dichas pruebas. Los resultados fueron comparados con las tendencias mostradas por la descomposición de isopropilamina (IPAM) sobre los soportes de cada serie de catalizadores y con medidas de IR de piridina adsorbida sobre los catalizadores de ambas series.

Parte experimental

Preparación de catalizadores

Para llevar a cabo el análisis de las propiedades ácido-base a partir de la descomposición de 2-POH, se prepararon 2 series de catalizadores con propiedades superficiales y ácidas diferentes; catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada

con boro (serie 1) y catalizadores soportados en ASA (serie 2). La primera serie de catalizadores se preparó a partir de una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (*Procatalyse*) mediante impregnación húmeda incipiente con soluciones de H_3BO_3 en metanol, para obtener el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ con contenidos de 2, 3, 5 y 8% en peso de B_2O_3 .

Posteriormente, se les impregnó molibdeno (10% MoO_3) y cobalto (2% CoO) por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva usando soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merk) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma) respectivamente. Después de cada impregnación los sólidos se sometieron a secado con aire (120°C por 12 h) y calcinación (500°C por 4 h). Los catalizadores preparados se nombran como $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$, donde x representa el % en peso nominal de B_2O_3 .

Además, se preparó un catalizador sin B ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con la misma composición de Mo y Co, para efectos de comparación.

Por otra parte los soportes ASA de la segunda serie, fueron preparados por el método sol-gel, sugerido por la Parola *et al.* [4] en atmósfera inerte usando una mezcla de trisecbutóxido de aluminio y tetraetilortosilicato, para obtener relaciones atómicas Si/(Si+Al) de 0,15, 0,25, 0,33, 0,5 y 0,75. Finalmente se incorporaron Co y Mo por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva (se usaron las mismas sales precursoras que en la serie 1). Posterior a cada impregnación se realizó un secado a 70°C por 2 h y calcinación a 500°C por 12 h. Estos catalizadores se nombran como $\text{CoMo}/\text{ASA}(x)$, donde x es el valor de la relación Si/(Si+Al) usada.

Descomposición de 2-propanol (2-POH)

La reacción se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo y lecho fijo a una presión atmosférica de 680 mm Hg, con 0,3 g de catalizador, el cual se secó *in situ* con un flujo de N_2 de 20 mL/min y a 120°C durante 1 h. Luego, el reactor fue alimentado con un flujo de N_2 (20 mL/min), saturado a una temperatura de $25\pm 2^\circ\text{C}$ con 2-POH (Baker, 99,9%). La descomposición de 2-POH se llevó a cabo a 200 y 170°C para los catalizadores de la serie 1 y serie 2, respectivamente. Estas temperaturas fueron seleccionadas de acuerdo a la actividad y selectividad de cada serie de catalizadores, teniendo en cuenta condiciones utilizadas en otros trabajos realizados sobre la descomposición de 2-POH [3,5,11,13,14].

Además, se verificó en experimentos previos

que en el intervalo de temperatura entre 150-220°C no se presenta descomposición térmica del alcohol, ni variación significativa de la relación propeno/isopropiléter (P/DIE) con la conversión, para un mismo catalizador, garantizándose así la confiabilidad de los resultados dentro de este intervalo de temperaturas [15]. La identificación de los productos de la reacción se hizo por GC-MS y su cuantificación por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo HP 6890 conectado en línea, provisto de un detector FID y una columna HP-INNOWAX (50 m x 0,32 mm x 0,25 μm).

Descomposición de isopropilamina (IPAM)

Esta prueba se realizó para efectos de comparación y cuantificación de los sitios ácidos de Brønsted presentes en los soportes mediante un analizador simultáneo DSC-TGA modelo STA-625 de *Rheometric Scientific*, según el procedimiento descrito por Osorio *et al.* [11].

Adsorción de Piridina

La adsorción de piridina fue seguida por medio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (IR-TF). Se utilizó un espectrómetro IFS55 Equinox (Brücker), equipado con un detector DTGS usando una resolución de 4 cm^{-1} . Los catalizadores y soportes (aprox. 15 mg) en polvo fueron prensados (29,42 MN) sobre un soporte de 13 mm de diámetro y posteriormente colocados en una celda de IR. Inicialmente las muestras fueron deshidratadas al vacío ($<1\cdot 10^{-5}$ mbar) a 500°C por 2 h. Las muestras fueron enfriadas a temperatura de $17\pm 2^\circ\text{C}$ y se procedió a tomar un primer espectro como referencia. Luego, las muestras fueron expuestas a 10 mbar de piridina por 30 min. Finalmente las muestras se desgasificaron ($<10^{-5}$ mbar) durante 1 h a temperatura ambiente y se tomó el primer espectro. De igual manera se tomaron espectros luego de desgasificar por el mismo tiempo a 100, 200 y 300°C.

Resultados y discusión

Catalizadores modificados con Boro

Durante las pruebas de descomposición del 2-POH se observó la presencia de una mayor cantidad de propeno (P) como producto de reacción en comparación con el di-isopropiléter (DIE) y la acetona (A), siendo el P y el DIE productos de la deshidratación y la A de la deshidrogenación [3,17-21]. Estas reacciones se llevan a cabo principalmente por mecanismos de

eliminación E_1 , E_2 y E_{1b} [7,10,16] y la preferencia hacia uno u otro de esos mecanismos dependerá de la fuerza y distribución de sitios ácidos o básicos en el catalizador y las condiciones de reacción [7]. De esta manera, la deshidratación se desarrolla preferentemente sobre sitios ácidos y la deshidrogenación sobre sitios básicos y/o sitios redox [7-9,12-14,16]. El mecanismo E_1 requiere un sitio ácido fuerte de cualquier tipo (Brönsted o Lewis) y se da en dos pasos, en primera instancia la ruptura del enlace C-O por el ataque del ácido al grupo OH del alcohol, seguido de la formación de un carbocatión intermedio que se transforma finalmente en propeno [6,12]. En el mecanismo E_2 , se requiere la presencia de un par ácido Lewis-base de naturaleza fuerte o mediana, puede formarse P o DIE dependiendo si en el catalizador se adsorbe, una o dos moléculas de alcohol [16-17]. Cuando una molécula de alcohol se adsorbe sobre dos sitios adyacentes (par ácido-base), se produce la ruptura de los enlaces C-O por el sitio ácido y C-H de un grupo metil por el sitio básico, formándose de esta manera el P. De otra manera, al ser dos las moléculas adsorbidas, una sobre el sitio ácido en donde se rompe el enlace C-O y la otra sobre el sitio básico en donde se rompe el enlace C-H, se produce entonces una molécula de diisopropiléter [16]. Por último, el mecanismo E_{1b} se da en sitios básicos fuertes y/o en un par de sitios ácido base, en los cuales se puede dar la ruptura del enlace O-H o del enlace C-H del alcohol. Cuando los sitios básicos son predominantes, el ataque entonces ocurre en el enlace C-H y se forma un carboanión intermedio, que finalmente da lugar a la formación de P. Mientras que si la ruptura es del enlace O-H se forma A [16]. Cabe destacar que aunque la producción de A se presenta primordialmente sobre sitios básicos fuertes, también pueden contribuir en su formación sitios concertados ácido-base y sitios redox [14]. Por lo tanto, de acuerdo a lo anterior, las características ácido-base de los catalizadores se relacionaron con los productos de la reacción de la siguiente manera: La conversión total de la descomposición de 2-POH representa la cantidad de sitios ácidos y básicos totales y la selectividad se representa mediante las relaciones (P+DIE)/A y (P/DIE). De la primera se obtiene información sobre la densidad de sitios básicos y de la segunda sobre la fuerza de los sitios ácidos y/o de la relación acidez de Brönsted/acidez de Lewis [7,16].

En la Figura 1 se presenta el comportamiento de los catalizadores de la primera serie, en la descomposición del 2-POH. Se observa que las variaciones en la conversión entre el catalizador de referencia ($\%B_2O_3=0$) y los catalizadores con 2 y 3% de B_2O_3 son pequeñas; en el catalizador con 5% se encuentra una diferencia mayor y finalmente entre el 5 y 8% se presenta el mayor incremento para todo este grupo de catalizadores. El catalizador con 8% de B_2O_3 es el que presenta la mayor actividad en la reacción de descomposición del 2-POH. Las tendencias presentadas para las selectividades son parecidas a las de la conversión. De esta manera, se observa que al aumentar el contenido de boro, aumenta la conversión y las selectividades (P+DIE)/A y P/DIE y en consecuencia se evidencia un incremento en el número, la densidad y fuerza de los sitios ácidos (Brönsted, Lewis, o ambos) respectivamente. Por otra parte, si se tiene en cuenta que el producto de reacción que se obtuvo en mayor proporción para todos los catalizadores fue el P (Fig.1), se puede deducir que en este caso hay una predilección de la descomposición del 2-POH por un mecanismo E_1 en los sitios ácidos fuertes o en los sitios ácidos de Brönsted [7,10,16].

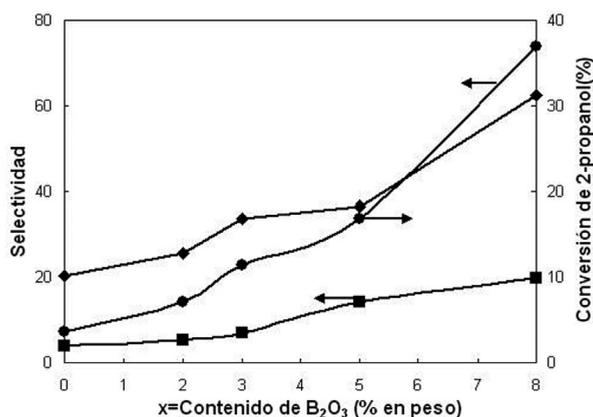


Figura 1. Efecto del contenido de boro en catalizadores $CoMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$ en la conversión del 2-POH (◆) y la selectividad P/DIE (■) y (P+DIE)/A (●)

La Figura 2 muestra el número de sitios ácidos de Brönsted obtenidos con la descomposición de la IPAM sobre los soportes de la primera serie de catalizadores. Usando la reacción de descomposición de IPAM es posible determinar los sitios ácidos de Brönsted del catalizador debido a que esta reacción ocurre selectivamente en estos sitios [11]. Se puede observar una dependencia

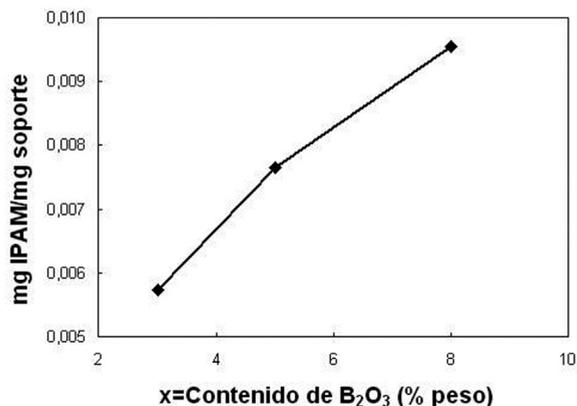


Figura 2. Cantidad de sitios ácidos de Brønsted en función del contenido de boro en soportes γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) determinados mediante la descomposición de isopropilamina (IPAM)

directa de la cantidad de sitios ácidos de Brønsted con la cantidad de boro adicionado al soporte. Estas tendencias son similares a las mostradas por los catalizadores en la descomposición del 2-POH, con lo cual se corrobora la presencia y aumento de los sitios ácidos de Brønsted en estos catalizadores y se evidencia la sensibilidad de las propiedades ácidas de un catalizador a las modificaciones efectuadas al soporte.

La Figura 3 presenta la relación Brønsted/Lewis de los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) en función del contenido de B₂O₃. La relación Brønsted/Lewis fue obtenida para los espectros de IR-TF de adsorción de piridina, después de la evacuación a temperatura ambiente (TA), 100, 200 y 300°C, de la siguiente manera: las bandas entre 1620 y 1640 cm⁻¹ correspondientes a los sitios Brønsted y Lewis, fueron matemáticamente descompuestas utilizando curvas tipo Gauss y posteriormente integradas para hacer la estimación de la relación Brønsted/Lewis.

Generalmente las bandas encontradas a 1640 y 1540 cm⁻¹ son características de la adsorción de piridina sobre sitios ácidos de Brønsted y bandas entre 1600-1630 cm⁻¹ son atribuidas a la adsorción de piridina en sitios Lewis [4]. Se puede observar en la Fig. 3 que la relación Brønsted/Lewis aumenta con el incremento en el contenido de B₂O₃ en los ensayos a las diferentes temperaturas, a excepción de 300°C, temperatura a la cual no fue detectada la presencia de sitios ácidos de Brønsted. Es de notar que a 100°C los catalizadores con contenidos de B₂O₃ de 2 y 3 % peso presentan valores similares para la relación Brønsted/Lewis. Por otro lado se observa que solo existen sitios Brønsted, de los

que la piridina desorbe a 200°C (medios), en los catalizadores con contenido de boro mayor o igual a 5% en peso.

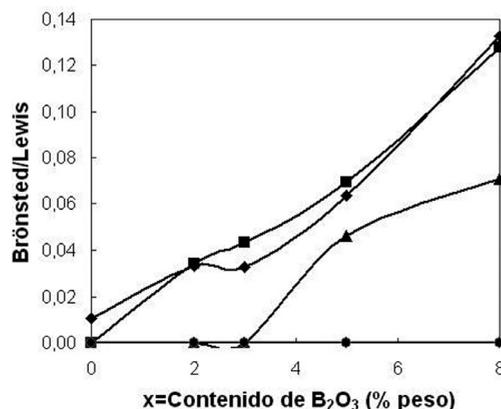


Figura 3. Relación Brønsted/Lewis de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) obtenida por IR-TF de adsorción de piridina después de evacuación a temperatura ambiente (◆), 100 (■), 200 (▲) y 300°C (●)

Algunos autores [4,21-22] han estudiado el efecto de la incorporación del boro sobre alúmina, mostrando que dicha modificación aumenta el carácter ácido con respecto a la alúmina pura. De esta manera, los comportamientos presentados para las características ácidas de los catalizadores en las Figuras 1-3 se pueden atribuir a que el boro en la superficie de la alúmina se dispersa consumiendo los grupos OH básicos de ésta [4] formando especies de boro trigonal (BO₃) y tetraédrico (BO₄). Estas especies generan en la alúmina un exceso de carga que aumenta la acidez del material; la formación de estas especies varía linealmente con el contenido de boro [22]. Al aumentar el contenido de boro estas especies de boro van formando una monocapa la cual satura la superficie de la alúmina en algún punto entre 5 y 8% [23]. Por lo tanto en los soportes con contenidos de boro entre 2 y 5% se tiene una mezcla de grupos hidroxilos unidos a un Al o a un B, pero en el catalizador con 8% solo hay presencia de hidroxilos de B [23]. Esto podría explicar en cierta medida el aumento excesivo en la acidez del catalizador con 8% de boro.

Según los resultados mostrados en las Figs. 1-3 se podría decir que los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) contienen sitios Lewis y Brønsted y que hay predominio y aumento de los sitios Brønsted con el aumento en el contenido de boro. Pérez *et al.* [23] mostraron que este hecho se puede relacionar con el incremento en la

cantidad relativa de boro tetraédrico presente en el catalizador. Sato *et al.* [22] encontraron resultados parecidos en sus estudios de TPD de adsorción de 3,5-di-metil-piridina y 2,6-di-metil-piridina para catalizadores de alúmina modificados con boro. La primera molécula modelo se adsorbe sobre los dos tipos de sitios ácidos y la segunda se adsorbe selectivamente sobre sitios ácidos Brønsted. Estos autores demostraron que los sitios ácidos Lewis de la alúmina cambian a sitios ácidos Brønsted al aumentar el contenido de boro, con un consecuente cambio en la fuerza ácida.

Finalmente, aunque con los resultados mostrados para la descomposición de 2-POH no se puede afirmar con exactitud cuál es el tipo de sitio ácido responsable de las características ácidas de los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$, el comportamiento mostrado por las relaciones P/DIE y (P+DIE)/A sugiere un predominio de una clase de sitios ácidos fuertes en particular (Brønsted, Lewis o ambos). Se puede afirmar que las tendencias encontradas son debidas a los sitios ácidos tipo Brønsted, de acuerdo al tipo de modificación que se efectuó con la adición de boro, que conduce a este tipo de cambios en el catalizador, como lo menciona la literatura [22] y de acuerdo a las pruebas de descomposición de IPAM y de adsorción de piridina realizadas.

Catalizadores CoMo/ASA(x)

Para los catalizadores y soportes de ASA se observó la presencia de P y DIE en los productos de la reacción, siendo el P el que se produjo en mayor cantidad en ambos casos, lo cual sugiere la ausencia de sitios básicos en los soportes, por la ausencia de A como producto de reacción. En la Figura 4 se observa el comportamiento de los soportes ASA(x) y catalizadores CoMo/ASA(x) en función de la cantidad $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$.

Se puede apreciar en la Figura 4 que al aumentar el % $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ se incrementa la conversión y la relación P/DIE, indicando que aumenta la cantidad de sitios activos totales y la fuerza de los sitios ácidos respectivamente, tanto en los soportes, como en los catalizadores. Sin embargo, también se observa que los soportes presentan mayor actividad en comparación con los catalizadores.

En la literatura hay algunas publicaciones en donde se ha estudiado el efecto de la relación Si/Al en el aumento en la actividad catalítica hacia la deshidratación de 2-POH y han encontrado resultados similares a los a los presentados en este trabajo [4, 13, 20]. May *et al.* [13], mediante estudios

de deshidratación de 2-POH sobre ASA, también encontraron que la actividad de los soportes es mayor que la de los catalizadores. Por otra parte, Corma *et al.* [20], sugirieron que la actividad de un alúmino-silicato está directamente relacionada con la presencia de iones de aluminio tetrahedrales, los cuales a su vez se relacionan con la presencia de sitios ácidos de Lewis. De la misma manera se ha reportado que al aumentar el contenido de Si en los ASA, la razón de los sitios Brønsted/Lewis incrementa, teniendo en cuenta que la introducción de Si en la red de la alúmina genera sitios ácidos de Brønsted en la estructura [4].

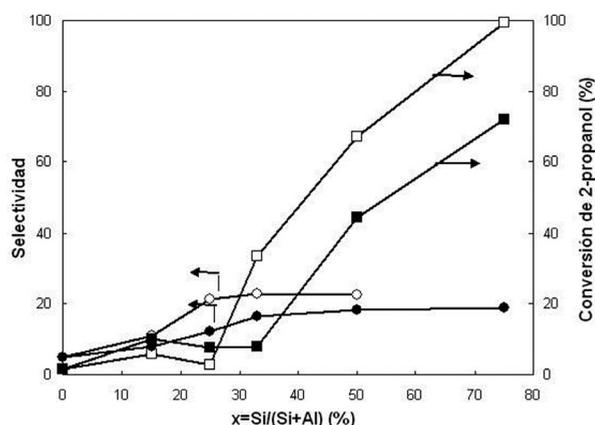


Figura 4. Efecto de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ de los catalizadores CoMo/ASA(x) (símbolos llenos) y soportes (símbolos vacíos) en la conversión de 2-propanol (cuadros) y la selectividad P/DIE (círculos)

En la Figura 5 se presenta los resultados para la descomposición de la IPAM sobre algunos de los soportes de la segunda serie de catalizadores y se observa cómo la cantidad de sitios Brønsted presentes en los soportes ASA(x) aumenta simultáneamente con el aumento en la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$, es decir al aumentar la cantidad de Si, permaneciendo la cantidad de Al constante, los sitios ácidos de Lewis presentes en la alúmina disminuyen simultáneamente con el aumento de los sitios Brønsted.

La Figura 6 presenta la relación Brønsted/Lewis de los catalizadores CoMo/ASA(x) en función de la variación en la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$. La relación Brønsted/Lewis de la Fig. 6 fue obtenida de los espectros de IR-TF de adsorción de piridina en la región entre 1400 y 1700 cm^{-1} , después de la evacuación a 100, 200 y 300°C. Se observa que a las tres temperaturas de evacuación la relación Brønsted/Lewis aumenta simultáneamente con

la relación porcentual Si/(Si+Al), lo cual sugiere la predominancia de sitios ácidos de Brönsted al aumentar la cantidad de Si en el catalizador.

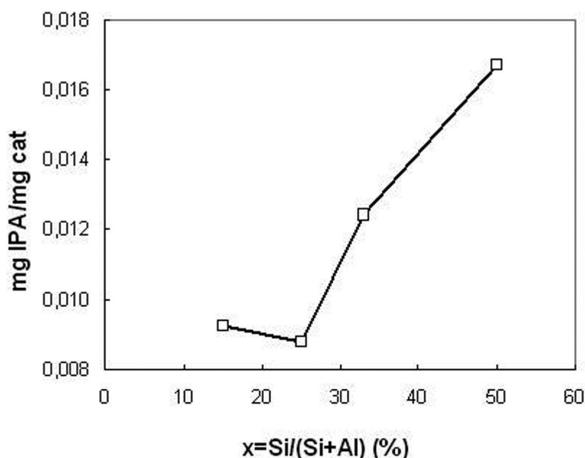


Figura 5. Efecto de la relación Si/(Si+Al) en los soportes ASA(x) sobre la cantidad de sitios ácidos de Brönsted medidos por la descomposición de isopropilamina

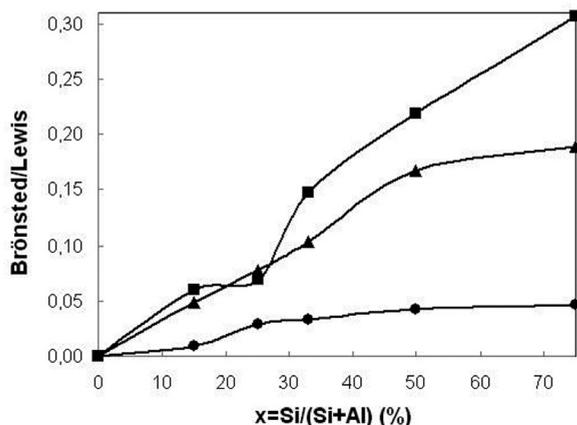


Figura 6. Relación Brönsted/Lewis de los catalizadores CoMo/ASA(x) determinada a partir del espectro IR-TF de piridina adsorbida después de evacuación a: 100 (■), 200 (▲) y 300 °C (●)

Se observa en las Figuras 5 y 6 que a medida que aumenta la relación Si/(Si+Al) aumentan tanto la cantidad de sitios Brönsted como la fuerza de estos. Dumeignil *et al.* [18], también encontraron que los sitios ácidos de Lewis de la alúmina cambian a sitios ácidos de Brönsted con el incremento del contenido de sílice en los ASA. Así el aumento en la relación P/DIE con la relación Si/(Si+Al) observado en la Figura 4, se puede atribuir a un efecto combinado del incremento en la densidad y la fuerza ácida de

los sitios Brönsted. Otros autores han reportado antes la dependencia de la relación P/DIE tanto de la fuerza ácida como de la densidad de sitios Brönsted y/o la relación Brönsted/Lewis en el catalizador [7, 12, 16].

Finalmente, después de analizar los resultados presentados de la descomposición de 2-POH sobre las dos series de catalizadores estudiadas, se podría decir que son concordantes con los resultados obtenidos por otras técnicas como la descomposición de IPAM e IR-TF de piridina adsorbida. Esto es un indicativo de la validez y coherencia de las pruebas de descomposición de 2-POH, por lo tanto este es un método que puede ser utilizado como una herramienta para tomar decisiones rápidas, cuando no se tiene tiempo o no se cuenta con otras técnicas más sofisticadas, para obtener una idea general de las propiedades ácido-base de los catalizadores. Una ventaja adicional de esta técnica es que se trata de una reacción química y por lo tanto los catalizadores se encuentran en condiciones más cercanas al ambiente en el que normalmente son utilizados en la industria.

Conclusiones

Las selectividades y actividades obtenidas con la reacción del 2-propanol sobre catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos con diferentes relaciones Si/(Si+Al) y en alúmina modificada con boro son coherentes y válidos, al compararlos con los reportados por la literatura y con otras técnicas como la reacción de descomposición de isopropilamina y la IR-TF de adsorción de piridina. Se presenta el comportamiento esperado para cada material, lo cual confirma que la descomposición de 2-propanol es una buena alternativa para analizar las características ácidas de un catalizador HDT, ya que los mecanismos de reacción son sensibles a los cambios en la acidez del material.

Los resultados obtenidos para la descomposición de 2-propanol y de isopropilamina y las pruebas de IR-TF de adsorción de piridina, sugieren que al aumentar el contenido de boro en los catalizadores soportados en alúmina aumenta la densidad y fuerza de sitios ácidos, incrementando preferentemente la cantidad de sitios ácidos de Brönsted. Lo mismo sucede al aumentar el % Si/(Si+Al) en los catalizadores soportados en aluminosilicatos; aumenta la cantidad de sitios ácidos totales y la relación Brönsted/Lewis.

Agradecimientos

A la VIE-UIS por la financiación del proyecto: "Estudio de la influencia de la naturaleza de la carga y de la temperatura en la HDS de la nafta de craqueo", código 5434. A los profesores Carlos A. Trujillo, (*Laboratorio de Catálisis heterogénea de la Unal de Colombia*) y Eric M. Gaigneaux, (*Institute IMCN de la UCL, Bélgica*), por su colaboración para las pruebas de descomposición de IPAM y de IR-TF de adsorción de piridina respectivamente.

Referencias

- [1] Guisnet MR. Acc. Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts. *Chem. Res.* 1990;23:392.
- [2] Tanabe K. *Solid Acids and Bases*. New York: Academic Press; 1970.
- [3] Parida KM, Samantaray SK, Mishra HK. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxide catalyst, I: synthesis, characterization, and acidic properties. *J. Colloid Interface Sci.* 1999;216:127.
- [4] La Parola V, Deganello G, Scirè S, Venecia AM. Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates. *J. Solid State Chem.* 2003;174:482.
- [5] Doheim MM, El-Shobasky HG. Catalytic conversion of ethanol and iso-propanol over ZnO-treated $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ solids. *Colloid. Surf. A.* 2002;204:169.
- [6] Lahousse C, Aboulayt A, Maugé F, Bachelier J, Lavahey JC. Acidic and basic properties of zirconia-alumina and zirconia-titania mixed oxides. *J. Mol. Catal.* 1993;84:283-97.
- [7] Aramedía MA, Boráu V, Jiménez C, Marinas JM, Marinas A, Porras AP, *et al.* Synthesis and characterization of ZrO_2 as acid-basic catalysts: reactivity of 2-methyl-3-butyn-2-ol. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1994;53:397-404.
- [8] Lauron-Pernot H. Evaluation of surface acid-basic properties of inorganic-based solids by model catalytic alcohol reaction networks. *Catal. Rev.* 2006;48:315-61.
- [9] Rekoske JE, Barteau MA. Kinetics and selectivity of 2-propanol conversion on oxidized anatase TiO_2 . *J. Catal.* 1997;165:57-72.
- [10] Wang JÁ, Bokhimi X, Novaro O, López T, Tzompantzi F, Gómez R, *et al.* Effects of structural defects and acid-basic properties on the activity and selectivity of isopropanol decomposition on nanocrystallite sol-gel alumina catalyst. *J. Mol. Catal. A* 1999;137:239-52.
- [11] Osorio Pérez Y, Palomeque Forero LA, Cristiano Torres DV, Trujillo CA. Brønsted acid site number evaluation using isopropylamine decomposition on Y-zeolite contaminated with vanadium in a simultaneous DSC-TGA analyzer. *Thermochimica Acta.* 2008;470:36-39.
- [12] Ortiz Isla E, Lopez T, Navarrete J, Bokhim X, Gomez R. High selectivity to isopropyl ether over sulfated titania in the isopropanol decomposition. *J. Mol. Catal. A* 2005;228:345-50.
- [13] May M, Asomoza M, Lopez T, Gomez R. Precursor aluminum effect in the synthesis of sol-gel Si-Al catalysts: FTIR and NMR characterization. *Chem. Mater.* 1997;9:2395-9.
- [14] Galindo IR, Viveros T, Chadwick D. Synthesis and characterization of titania-based ternary and binary mixed oxides prepared by the sol-gel method and their activity in 2-propanol dehydration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46:1138-47.
- [15] Moreno Rios AL, Orozco Vega AM. Implementación de un método para determinar acidez de sólidos utilizando la reacción de deshidratación de 2-propanol. (trabajo de grado). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander; 2008.
- [16] Gervasini A, Bellussi G, Fenyvesi J, Auroux A. Microcalorimetric and Catalytic Studies of the Acidic Character of Modified Metal Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem.* 1995;99:5117-25.
- [17] García Cortez G, Miguel SR de, Scelza OA, Castro AA. Study of the poisoning of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by alkali metals addition. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1992;53:177-80.
- [18] 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.
- [19] Bautista FM, Campelo JM, Garcia A, Luna D, Marinas JM, Moreno MC, *et al.* Acidity and catalytic activity of $\text{AlPO}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ (5-30 wt% B_2O_3) systems prepared by impregnation. *Appl. Catal. A* 1998;170:159.
- [20] Corma A, Perez PJ, Fornés V, Rey F, Rawlence D. Synthesis and characterization of silica-alumina prepared from tetraalkylammonium hydroxides. *Appl. Catal.* 1990;63:145-16.
- [21] Ramírez J, Castillo P, Cedeño L, Cuevas R, Castillo M, Palacios JM, *et al.* Effect of

- boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts. Appl. Catal. A 1995;132:317.
- [22] Sato S, Kuroki M, Sodesawa T, Nozaki F, Maciel GE. Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts. J. Mol. Catal. A: Chemical. 2011;104:171-7.
- [23] Pérez Martínez DJ, Acevedo Quiroga GA, Giraldo SA, Centeno A. Surface characterization of borated γ -alumina by using proton affinity distributions. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. 2011;57:23-30.