

COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ MODIFICADO CON BORO, EN REACCIONES SIMULTÁNEAS DE HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS E HIDRODESULFURACIÓN DEL 2-METIL-TIOFENO

**CARLOS JULIAN ARIAS RANGEL
ALBANY MILENA LOZANO NÁSNER**



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

2008

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

**CARLOS JULIAN ARIAS RANGEL
ALBANY MILENA LOZANO NASNER**

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

**Director
Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO**

**Co-director
Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE**

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

2008

A mi madre.

Carlos Julián

La realización de este proyecto la dedico a Dios por mostrarme el camino que hoy me conduce al logro de una de mis metas.

Especialmente a la memoria de mi papi, quién con su ejemplo me enseñó el amor, el compromiso y la perseverancia para alcanzar los objetivos propuestos.

A mi mami, por su amor, comprensión, y esfuerzo para brindarme apoyo incondicional.

A mis hermanos, por su confianza y por compartir conmigo este logro.

A la Señora Carolina Silva y su familia, por su amistad y apoyo en la realización de este sueño.

A mis amigos, porque todos ustedes han sido parte de mi vida. Su compañía y amistad han hecho de estos años una experiencia más agradable.

A mis compañeros y profesores, por sus enseñanzas y el estímulo brindado para seguir adelante.

Albany Milena

AGRADECIMIENTOS

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

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

El profesor Aristóbulo Centeno, quién además de ser nuestro director de tesis, nos ha transmitido su pasión por la investigación.

La profesora Sonia Giraldo, por sus valiosas contribuciones a este trabajo.

El Ingeniero David Pérez, por su orientación en el desarrollo de esta investigación.

Todos los miembros del CICAT, profesores, doctorandos, compañeros de pregrado, por su oportuna colaboración en el desarrollo de este proyecto. Especialmente a Angela Orozco y Andrea Moreno por la realización de las pruebas de acidez.

Grupo de Investigaciones en Biohidrometalurgia de la UIS.

Laboratorio de Cromatografía de Gases de la UIS.

Laboratorio de Rayos X de la UIS.

A todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hacemos extensivo nuestro más sincero agradecimiento.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	7
1.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	7
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	8
1.3. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	9
1.3.1. Protocolo de reacción	9
1.3.2. Determinación de los esquemas de reacción	10
1.3.3. Evaluación de la actividad y selectividad de los	11
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	13
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	13
2.1.1. Absorción Atómica	13
2.1.2. Adsorción-Desorción de Nitrógeno	13
2.1.3. Determinación de la acidez por la reacción de deshidratación de 2-propanol.	14
2.1.4. Análisis Cualitativo por difracción de rayos X	16
2.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	17
2.2.1. Determinación de los esquemas de reacción	17
2.2.2. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica	21
2.2.2.1. Actividad de los soportes	21
2.2.2.2. Actividad y Selectividad de los catalizadores	23
CONCLUSIONES	32
RECOMENDACIONES	33
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34
ANEXO A. PUBLICACIONES Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Calidad de los combustibles colombianos, ppm.	1
Tabla 2. pH de las soluciones de impregnación de boro.	7
Tabla3. Estructura de las moléculas modelo.	10
Tabla 4. Composición de la carga modelo.	11
Tabla 5. Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores preparados.	14
Tabla 6. Productos de reacción del 2-MT, de Olefinas ramificadas y lineales.	18

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Variación de la acidez de la alúmina al modificar con boro.	6
Figura 2. Acidez total de los catalizadores en función del contenido de boro.	15
Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores y la alúmina.	17
Figura 4. Esquemas de reacción del 2- MT.	18
Figura 5. Esquemas de reacción de las olefinas ramificadas (TMP).	19
Figura 6. Esquemas de reacción de las olefinas lineales (1-octeno)	19
Figura 7. Comportamiento de la γ -Al ₂ O ₃ y el soporte γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (5) en presencia de: a) olefinas ramificadas, b) olefinas lineales.	22
Figura 8. Efecto del contenido del boro en el catalizador CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , sobre: a) La conversión total del 2MT y la distribución de sus productos. b) La conversión total de los TMP y la distribución de sus productos.	24
Figura 9. Efecto del contenido del boro en el catalizador CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , sobre la selectividad hacia olefinas ramificadas.	25
Figura 10. Efecto del contenido del boro en el catalizador CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , sobre: a) La conversión total del 2MT y la distribución de sus productos. b) La conversión total del 1-octeno y la distribución de sus productos.	27
Figura 11. Efecto del contenido del boro en el catalizador CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , sobre la selectividad hacia olefinas lineales.	28

RESUMEN

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

AUTORES: CARLOS JULIAN ARIAS RANGEL, ALBANY MILENA LOZANO NÁSNER**

PALABRAS CLAVES: Catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, HDS, HID, Naftas de FCC.

En esta investigación se estudió la influencia de la adición de diferentes cantidades de boro (2, 3.2, 5 y 8% B_2O_3) al soporte del catalizador $\text{Co}(2\%)\text{Mo}(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre su actividad y selectividad en las reacciones simultáneas de hidrogenación de olefinas (HID) e hidrosulfuración de compuestos tiofénicos (HDS), que ocurren en el hidrotratamiento (HDT) de las naftas de FCC de la gasolina, empleando 1- octeno (olefina lineal), 2,4,4-trimetil-pentenos (mezcla de olefinas ramificadas internas y externas) y 2-metil-tiofeno, como moléculas modelo representativas de las naftas de FCC. Para ello, fue necesario elucidar en primera instancia los esquemas de reacción de estas moléculas modelo, que ocurren en las condiciones industriales de hidrotratamiento, al usar los catalizadores boratados.

Los resultados evidencian que la modificación del catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por adición de boro en el soporte, no afecta negativamente sus propiedades texturales ni la dispersión de las especies activas, pero en cambio si modifica su acidez, dando lugar a un cambio progresivo de las funciones catalíticas predominantes a favor de las funciones ácidas. De este modo fue posible modular la selectividad del catalizador convencional sobre cierto tipo de olefinas, dependiendo de su reactividad, factor que no solo depende de la estructura de la molécula sino también de los demás componentes de la carga, debido a los efectos de competencia que se presentan, como se evidenció en este estudio.

* Proyecto de Grado

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

ABSTRACT

TITLE: THE PERFORMANCE OF CoMo/ γ -Al₂O₃ CATALYST MODIFIED WITH BORON IN SIMULTANEOUS OLEFINS HYD AND 2-METHYLTHIOPHENE HDS.

AUTHORS: CARLOS JULIAN ARIAS RANGEL, ALBANY MILENA LOZANO NÁSNER**

KEYWORDS: CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst, HDS, HID, FCC Naphtha.

In this work the influence of boron addition to γ -alumina in different amounts (2, 3.2, 5 y 8%B₂O₃) was studied, on the surface properties, activity and selectivity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. Catalytic activity and selectivity were evaluated in simultaneous reactions of olefin hydrogenation and thiophenic compounds hydrodesulphurization, using 1-octene (lineal olefin), diisobutylene (a mix of internal and external branched olefins) and 2-methylthiophene, as FCC gasoline representative model molecules. In this way, it was required on first instance, to find the reaction schemes of these model molecules at hidrotreatment industrial conditions, when borated catalysts are used.

Results showed that boron modification of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst doesn't affect in a negative way, its textural properties and the dispersion of the active species, but rather modifies its acidity, leading to a progressive change of the predominating catalytic functions in favor of the acidic ones. Consequently, it was possible to modulate the selectivity of the conventional catalyst toward certain type of olefins, regarding of its reactivity that depends on the molecular structure and on the other compounds present in the feed, due to the competition effects that can occur, as was evidenced in this study.

* Final studies work report.

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

INTRODUCCIÓN

En la industria del petróleo a nivel mundial se ha observado un progresivo interés por la utilización de tecnologías y procesos más amigables con el medio ambiente, debido a las exigencias en el cumplimiento de una normatividad crecientemente estricta a través de los años. En esta vía, ha cobrando especial importancia la protección del medio ambiente frente a la polución por emisiones de SO_x y NO_x, gases que además van en detrimento de la salud. Estos factores han sido una razón suficiente para llevar a la mayoría de los países a fijar leyes que establezcan unas especificaciones de calidad mínima para obtener combustibles más limpios.

En el mundo, existe una preocupación latente en lo que concierne al contenido de azufre en la gasolina, debido a que no solamente es causante de la contaminación por la producción de los gases de oxidación (SO_x), mencionados anteriormente, sino que también es responsable del envenenamiento de los metales nobles con la consecuente desactivación temporal de los convertidores catalíticos de los automóviles. Por tal motivo se ha planteado una reducción en el nivel de azufre en la gasolina, que consiste en cumplir con las restricciones que están en 10ppm para el año 2009 en la Unión Europea [1] y que en Colombia el gobierno ha impuesto a través de un plan de mejoramiento gradual (ver Tabla 1) de la calidad de los combustibles, el cual está basado en una propuesta establecida según la resolución 1180, del 21 de Junio de 2006 [2].

Tabla1. Calidad de Combustibles Colombianos, ppm

Producto	Actual	Jul-2007	Jul-2008	Dic-2010
GASOLINA	1000	1000	1000	300
ACPM Bogotá	1200	1000	1000	500
ACPM	4500	4000	3000	500

Fuente. Resolución 1180, del 21 de Junio de 2006 [2]

En general, resolver este problema con limitaciones ambientales y económicas no es nada fácil. Es por eso que para lograr este objetivo y requerimientos más estrictos que se esperan en el futuro, existen distintas operaciones de refinación convencionales que se han usado para extraer el azufre de dicho combustible, y además se han encontrado nuevos procedimientos, respondiendo a la necesidad de una desulfuración más profunda y de bajo costo [3-5]. En los últimos años se han venido adelantado varias investigaciones para estudiar otros procesos alternativos, como el que se presenta en este trabajo, el hidrotratamiento selectivo de la nafta FCC [6-10], cuya importancia radica en la composición de esta corriente de refinería.

La gasolina comercial está compuesta de diferentes fracciones, que vienen principalmente de las unidades de reformado, isomerización y craqueo catalítico fluidizado (FCC) [7]. Las que llegan de las dos primeras unidades contienen muy poco azufre, ya que provienen directamente de la naftas de destilación y generalmente son hidrotratadas antes de someterse a los procesos de isomerización y reformado. Por el contrario las provenientes de la unidad FCC, son el resultado del craqueo de cortes más pesados de la destilación atmosférica o destilados de vacío, y por tanto contienen una cantidad significativa de compuestos sulfurados. Por tal razón, las reducciones propuestas del contenido de azufre en la gasolina implican principalmente su reducción en las naftas FCC, pues estas constituyen entre un 30 y 40% del total de la gasolina comercial y aportan a su vez entre un 85 y 95 % del azufre total de ésta, predominando en ella los compuestos tiofénicos y sus alquilderivados como portadores de azufre (60% del azufre total aproximadamente) [7].

Sin embargo, existen varias propiedades, aparte del contenido de azufre, que deben considerarse cuando se buscan soluciones para la desulfuración de los combustibles. Desafortunadamente, el mismo proceso de hidrotratamiento

utilizado para remover azufre tiene un efecto contrario en la calidad de la gasolina, ya que la adición de hidrógeno para impulsar la remoción del azufre, reduce también los enlaces dobles del carbono a enlaces sencillos, viéndose reflejado en una disminución de su número de octano, por la saturación de las olefinas. Así pues, el problema de la desulfuración de las naftas de FCC se complica, debido a su alto contenido en olefinas (30-40% peso) que constituye además el mayor aporte al octanaje de la gasolina comercial [7]. De este modo, el desafío comprende eliminar un máximo de impurezas de azufre, cumpliendo con las regulaciones ambientales y evitando perder el octanaje provisto por las olefinas de la nafta FCC.

Las líneas de investigación en este campo se han centrado en la búsqueda de catalizadores con mayor actividad HDS de las naftas de FCC frente a la actividad hidrogenante de olefinas (HID), con el fin de encontrar una óptima selectividad, en un modelo de gasolina FCC donde las reacciones de HDS y HID tienen lugar simultáneamente [6-10]. En esta vía se ha encontrado, que por sus propiedades, el catalizador CoMo, es uno de los más eficientes para realizar este proceso, entre los catalizadores convencionalmente usados en hidrotratamiento [4,7].

Así pues, las nuevas investigaciones se han orientado prioritariamente hacia la modificación de este catalizador para mejorar su selectividad, ya sea modificando el soporte típicamente usado (la γ -Al₂O₃) por adición de ciertos elementos [7,9,10-12] o utilizando soportes diferentes con propiedades distintas a la alúmina. En la literatura se ha encontrado que la modificación del soporte por la adición de elementos como el potasio, el sodio y el estaño [9,10,12], y óxidos como el SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ [7] influyen directamente sobre la acidez y basicidad del soporte, de tal forma que la actividad y selectividad pueden aumentar o disminuir, dependiendo de las cantidades incorporadas.

Las principales funcionalidades atribuidas al catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (convencionalmente utilizado en el HDT de las naftas FCC) son la hidrodesulfuración de compuestos sulfurados (HDS) y la hidrogenación de compuestos insaturados (HID), las cuales ocurren en una fase activa formada por especies sulfuradas de los metales Mo y Co, dispersas sobre el soporte. Estas especies son principalmente: 1) Un sulfuro de molibdeno MoS_2 , y 2) Un sulfuro de cobalto Co_9S_8 . [21-25].

Basándose en la teoría del control a distancia [25], se puede plantear que para que este sistema funcione, se requiere de la activación de ciertos sitios ubicados en el sulfuro MoS_2 , las cuales corresponden a vacancias de azufre con configuraciones especiales características para cada tipo de reacción. De acuerdo a esta teoría, la activación se lleva a cabo a través de una especie móvil de hidrógeno llamado hidrógeno “spillover” (H_{so}) que se genera sobre la fase Co_9S_8 , presente en el catalizador y que viaja a través del soporte hacia la fase MoS_2 , en donde crea las “vacancias” de coordinación necesarias para la formación y mantenimiento de los diferentes sitios activos [25]. Así pues, tanto las vacancias en el MoS_2 , el efecto promotor del sulfuro Co_9S_8 , así como la transmisión del H_{so} a través del soporte, son factores determinantes en la actividad del catalizador CoMo .

Por otro lado, los resultados experimentales desarrollados en el CICAT y otros reportados en la literatura, en los que se ha determinado la influencia del boro sobre la hidrodesulfuración de compuestos tiofénicos [13-18] y la conversión de olefinas [19,20], hacen atractivo este elemento para el hidrotratamiento selectivo de las naftas FCC.

Se ha encontrado que cuando la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sin modificar) es utilizada como soporte del catalizador CoMo , parte del cobalto impregnado se pierde en la matriz de la alúmina, al ocupar las vacancias tetraedrales que se encuentran en su superficie

[21,26], formando así una espinela inactiva de Co (CoAl_2O_4) [13,21,22], además de las especies anteriormente nombradas de Co que forman parte de la fase activa del catalizador. Cuando se añade boro a la alúmina, antes de la impregnación del Co, éste ocupa en primera instancia dichas vacancias [13,15,19,20] y posteriormente consume los grupos OH superficiales de la alúmina, comenzando por los de mayor carácter básico [20,27]. Así pues, la adición de boro, evita la formación del compuesto inactivo CoAl_2O_4 promoviendo la formación de las especies de Co que forman parte de la fase activa [13,15,28], de modo que la actividad del catalizador se ve favorecida, siempre y cuando la cantidad de boro añadida, según algunos autores, no sea mayor a un $8\% \text{B}_2\text{O}_3$, ya que a partir de este contenido la aparición de conglomerados de B_2O_3 altera negativamente la dispersión de los sulfuros de Mo y de Co [29].

Sin embargo, la fuerte acidez del soporte boratado [20,30], puede revertir este efecto favorable, por su gran capacidad de adsorción de compuestos con pares libres de electrones, como lo son los compuestos tiofénicos y las olefinas, ya que al estar fuertemente adsorbidos en el soporte, no pueden migrar a la fase activa para reaccionar allí [7,30]. Se ha demostrado que esta adsorción es más fuerte cuando la acidez es predominantemente de tipo Lewis [19,20,31], fenómeno que ocurre en la alúmina boratada, a bajos contenidos de boro, como se observa en la Figura 1 [19,31].

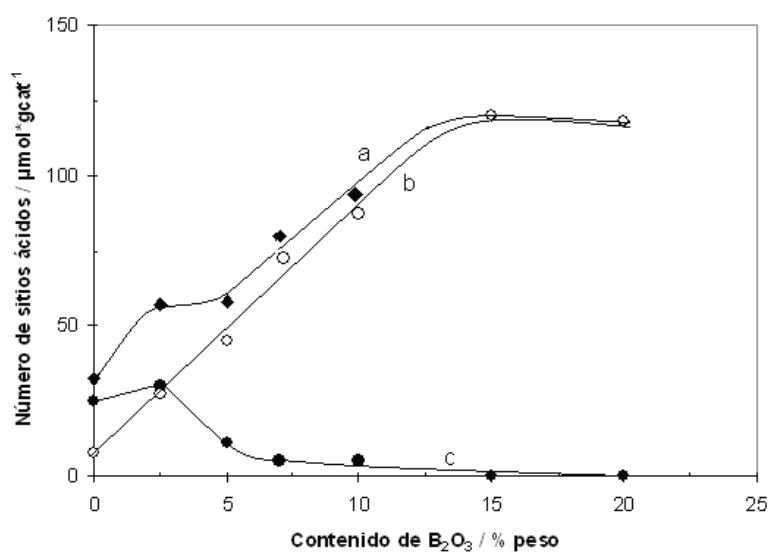
Así pues, la adición de boro al catalizador CoMo puede mejorar o disminuir su actividad, dependiendo de las condiciones de reacción, como resultado de los cambios positivos generados sobre la fase activa que pueden ser opacados por los fenómenos adsortivos que ocurren en el soporte, si las condiciones de reacción lo favorecen. Se ha evidenciado en varios trabajos experimentales [13-18], que se presenta un efecto positivo del boro sobre las funciones HDS y HID a bajas presiones y altas temperaturas.

Es muy importante tener en cuenta también, que la modificación del catalizador CoMo con boro, no solo trae consigo cambios en las funciones HDS y HID de la fase activa, ya que paralelamente otras funciones de tipo ácido se desarrollan en el soporte y se intensifican al incrementarse la acidez Brönsted con el aumento en el contenido de boro (Figura 1). La isomerización del doble enlace de las olefinas lineales (de la posición terminal a posiciones internas) es una de las principales reacciones catalizadas por este tipo de sitios ácidos [19,20]. Esta es una reacción deseable en el HDT de las naftas FCC ya que en general una olefina interna posee un mayor número de octano que la olefina externa (terminal) correspondiente [32]. Respecto a las olefinas ramificadas, Flego et. Al. [20] reportaron, que la dimerización y trimerización son las principales reacciones catalizadas en soportes boratados a 25°C, pero dado que estas son reacciones exotérmicas y termodinámicamente muy sensibles a la temperatura [33], es muy posible que a las temperaturas del HDT, el avance de estas reacciones no sea significativo.

Así pues, teniendo en cuenta la interpretación que se tiene sobre el comportamiento de los catalizadores HDT, que se ha mencionado y los efectos observados por la adición de boro al catalizador CoMo sobre sus funciones intrínsecas de HDS, HID y de tipo ácido desarrolladas sobre el soporte, se propone en este trabajo, hacer un estudio sistemático de modificación del soporte de alúmina mediante la adición de B, que permita analizar el efecto de éste sobre el comportamiento del catalizador en reacciones típicas de hidrotratamiento de naftas de FCC. Concretamente, se propone modificar el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cantidades de B inferiores al 8% como B_2O_3 y evaluarlo, en las condiciones típicas en que se realiza el hidrotratamiento selectivo de las naftas de FCC, para analizar su efecto sobre la actividad y la selectividad HDS/HID. Se espera contribuir a un conocimiento sobre este sistema, que conduzca a formulaciones de catalizadores para hacer una efectiva eliminación del azufre sin detrimento en el

octanaje de la gasolina; lo cual se puede lograr a través de una disminución de la capacidad de hidrogenación de olefinas del catalizador, asociada a incrementos en su capacidad de isomerización y alquilación.

Figura 1. Variación de la acidez de la alúmina al modificarla con boro [19]. a) Acidez total. b) Acidez Brönsted. c) Acidez Lewis.



Fuente. S. Sato et al. [19].

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se modificó una γ - Al_2O_3 comercial, Procatalyse, de área específica BET = 208 m^2/g , volumen total de poro = 0.6 cm^3/g y diámetro promedio de poro = 116 Å, previamente triturada, tamizada (diámetro de partícula: 0.3 < \varnothing < 0.6 mm.) y calcinada con aire a 500 °C por 4 h en un flujo de aire de 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (para 10g de γ - Al_2O_3), con una solución de H_3BO_3 (Merck, 99.8%) en metanol con la concentración adecuada [13,34], para obtener soportes γ - Al_2O_3 - B_2O_3 con contenidos de 2, 3.2, 5 y 8% de B_2O_3 , por el método de impregnación húmeda incipiente. En la tabla 2 se reportan los pH de dichas soluciones. Los soportes fueron secados con un flujo de aire de 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (para 7g de soporte) por 12 h a 120 °C y calcinados a 500 °C durante 4 h y sobre ellos se impregnó el molibdeno (10% MoO_3) y el cobalto (2% CoO) por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva, usando como sales precursoras $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99.5%). Después de cada impregnación, los sólidos se sometieron al mismo tratamiento térmico utilizado durante la modificación de la alúmina. De la misma manera se preparó un catalizador, que llamaremos “convencional”, CoMo/γ - Al_2O_3 para efectos de comparación. Los catalizadores se nombran como CoMo/γ - Al_2O_3 - $\text{B}_2\text{O}_3(x)$, donde x representa el porcentaje en peso de B_2O_3 .

Tabla 2. pH de las soluciones de impregnación de boro

% B_2O_3 en el catalizador	pH de la solución impregnante
2	4.80
3.2	4.07
5	3.36
8	2.64

Fuente. Los Autores.

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores y los soportes preparados se caracterizaron por espectroscopia de absorción atómica, para verificar el contenido de metales; adsorción-desorción de nitrógeno para determinar su textura; reacción de deshidratación de 2-propanol, para medir su acidez, y DRX para determinar la existencia de fases cristalinas.

La espectroscopia de absorción atómica, se utilizó como análisis cuantitativo para la determinación de la cantidad de cobalto y molibdeno presentes en cada uno de los catalizadores preparados. Este análisis se llevó a cabo en el Grupo de investigación de Biohidrometalúrgica de la UIS, en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380.

El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno, se realizó para los soportes y catalizadores previamente desgasificados, utilizando como adsorbato N₂ líquido a 77K, para medir Área superficial específica (A_s), calculada por el método BET; volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DPP), por el método BJH. El equipo utilizando fue un NOVA 1200 de Quantachrome.

La acidez de los catalizadores se determinó con la reacción de deshidratación del 2-propanol en un reactor en continuo a 200°C y presión atmosférica. Antes de llevar a cabo esta reacción, 0.3 g de catalizador se sometieron a un secado *in situ* con flujo de N₂ a 120 °C durante 1 h. El 2-propanol se introdujo al reactor haciendo fluir una corriente de 20 ml/min de N₂ a través de un saturador a temperatura ambiente. Los productos de la reacción se analizaron mediante un CG HP 6890 con un detector FID conectado en línea, utilizando una columna HP-INNOWAX 50 m x 0.32 mm x 0.25 μm. La identificación de los productos se llevó a cabo por GC-MS.

El análisis cualitativo por difracción de rayos X, para identificar las fases cristalinas de Co, Mo y B presentes en los catalizadores y soportes modificados, se realizó

en un difractor de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la UIS.

1.3. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.3.1. Protocolo de reacción.

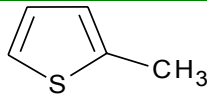

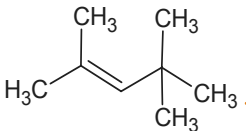
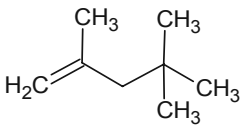
Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo (CATATEST) que se encuentra ubicado en el laboratorio de investigaciones en Catálisis, CICAT- UIS. Este sistema permite evaluar catalizadores para HDT en reacciones gas-líquido a altas temperaturas y altas presiones [35].

La reacción se llevó a cabo a una presión total de 17 bar y una temperatura de 250 °C, empleando 0.35 g de catalizador diluido a 1 ml con esferas de borosilicato (Aldrich, partículas de 1 mm. De diámetro) y empleando una relación volumétrica hidrógeno/carga líquida de 500. Estas condiciones fueron seleccionadas, teniendo en cuenta las condiciones industriales en que se realiza el HDT de las naftas de FCC y además considerando ensayos previos realizados en que se aseguró la ausencia de limitaciones. El tiempo de residencia se ajustó mediante un procedimiento de ensayo y error, variando los flujos de reactivos hasta obtener un valor de conversión, para el catalizador convencional, cercano al 50% en las reacciones principales a analizar, de modo que los efectos tanto positivos como negativos sobre la actividad catalítica generados por la adición de boro, pudieran ser apreciados de forma fácil y significativa. De esta manera, los flujos de reactivos se ajustaron en 20 ml/h de líquido (carga modelo de hidrocarburos) y 166 ml/min de H₂.

El protocolo de reacción consistió de un procedimiento previo de secado de los catalizadores con N₂ a 120 °C durante 1 h, seguido de una activación *in situ* a 400 °C, utilizando una mezcla de H₂S/H₂ (15/85 v/v) por 3 h, a presión atmosférica. Una vez activados los catalizadores, los reactivos (carga líquida e H₂) eran inyectados al reactor para dar inicio a la reacción. Como carga líquida se utilizó una mezcla de compuestos modelo representativos de las naftas FCC,

seleccionados con base en la composición típica de naftas reales de refinería [7]. El procedimiento de activación y de operación del reactor es reportado en [35] En la tabla 3 se muestran las moléculas modelo seleccionadas para las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación de olefinas (HID).

Tabla 3. Moléculas modelo de la solución reactiva

Componente de las naftas FCC	Molécula modelo
Compuestos azufrados	 2-metil-tiofeno (2MT)
Olefinas lineales	 1-octeno
Olefinas ramificadas	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 20px;">Internas</div> <div>  2,4,4-trimetil-2-penteno (TM2P) </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="margin-right: 20px;">Externas</div> <div>  2,4,4-trimetil-1-penteno (TM1P) </div> </div>

Fuente. Los Autores.

Se tomaron muestras líquidas cada hora en un tiempo total de reacción entre 5 y 6 horas, teniendo como criterio que se alcanzara el estado estable, y se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID y una columna HP-1 (100 m x 0.25 mm x 0.5 µm).

1.3.2. Determinación de los esquemas de reacción.

Los productos de cada reacción fueron determinados realizando reacciones independientes de cada uno de los reactivos presentados en la Tabla 3. Además para determinar si existen efectos de competencia entre los reactivos por algún tipo de sitios activos del catalizador, se realizaron pruebas preliminares con combinaciones diferentes de las tres moléculas modelo, empleando un mismo catalizador.

Estos resultados permitieron establecer los posibles esquemas de reacción. La identificación de estos productos se hizo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) para lo cual se contó con la colaboración de la Profesora Helena Stachenco del laboratorio de Cromatografía de gases de la UIS.

1.3.3. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores.

La actividad y selectividad de los catalizadores se evaluó a las condiciones de reacción ya mencionadas, empleando una carga modelo con la composición mostrada en la tabla 4. Dos tipos de ensayos fueron hechos que se distinguirán como ensayos Tipo I y ensayos Tipo II. En los *ensayos tipo I*, se emplearon olefinas ramificadas (mezcla comercial de TM1P y TM2P en relación 3:1), y en los *ensayos tipo II*, se emplearon olefinas lineales (1-octeno).

Tabla 4. Composición de la carga modelo

Componente	%Peso
2-metil-tiofeno	2
Olefinas	20
Dodecano (estándar interno)	2
n-Heptano (solvente)	76

Fuente. Los Autores.

En ambos tipos de ensayos, se evaluó también uno de los soportes boratados (5% B₂O₃) y la alúmina como punto de comparación, con el fin de determinar si algún tipo de actividad se lleva a cabo directamente en el soporte de los catalizadores modificados con boro.

La actividad catalítica se expresó como: la conversión total C de los reactivos (2MT y olefinas), y la conversión parcial de estos hacia cada uno de sus productos de reacción, llamada aquí producción (**P**). La producción del compuesto *j* (**P_j**), a partir del reactivo *i*, se calculo según la siguiente ecuación:

$$P_j = \frac{\text{moles producidas de } j}{\alpha_{ij} * \text{moles iniciales de } i} * 100$$

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

La selectividad (S), como indicador de eficiencia de cada catalizador, debe reflejar la relación entre el nivel de desulfurización alcanzado y las pérdidas de octanaje incurridas para ello. Así pues, la selectividad se definió en forma general como la relación entre la hidrodesulfuración alcanzada (conversión de 2MT a productos sin azufre) y la conversión de las olefinas a compuestos en detrimento del número de octano. En la medida en que sean identificados los productos de cada reactivo, se aplicará esta definición para relacionar de forma precisa la selectividad respecto a cada tipo de olefinas con sus productos de reacción.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.1. Absorción Atómica.

El análisis de absorción atómica mostró que el contenido real de los metales impregnados, fue prácticamente igual al valor nominal, calculado para todos los catalizadores preparados, lo que confirma que el método de preparación empleado asegura una incorporación eficiente de estos.

2.1.2. Adsorción- Desorción de Nitrógeno.

En la Tabla 4 se muestran las propiedades texturales, tales como área superficial, volumen de poro, y diámetro promedio de poro, de los soportes y los catalizadores preparados. Tomando como referencia la γ -Al₂O₃, se observa una disminución leve en el volumen y el diámetro promedio de poro para todos los catalizadores, que puede atribuirse principalmente a la impregnación de los metales activos (Co y Mo), más que a la adición de boro. Se observa además, que el área superficial tiende a mantenerse constante cuando el soporte de los catalizadores es modificado con boro, en concordancia con varios reportes de la literatura [14,34], en los que se atribuye este efecto a la disolución parcial de las paredes de los poros de la alúmina, debido al pH ácido de las soluciones de impregnación. Los resultados de las características texturales permiten pensar que aparentemente el Co y Mo y del boro se encuentran bien dispersos sobre la superficie del catalizador.

Tabla 5. Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores preparados.

Material*	A_{BET} (m² g⁻¹)	VP (cm³ g⁻¹)	DPP (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 (3.2)	205	0,58	113
γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (5)	210	0,54	114
γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (8)	201	0,54	108
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 (3.2)	204	0,49	95
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (5)	202	0,49	97

A_{BET}: área específica, VP: volumen de poro, DPP: diámetro promedio de poro. * Entre paréntesis: % peso de B₂O₃.

Fuente. Los Autores.

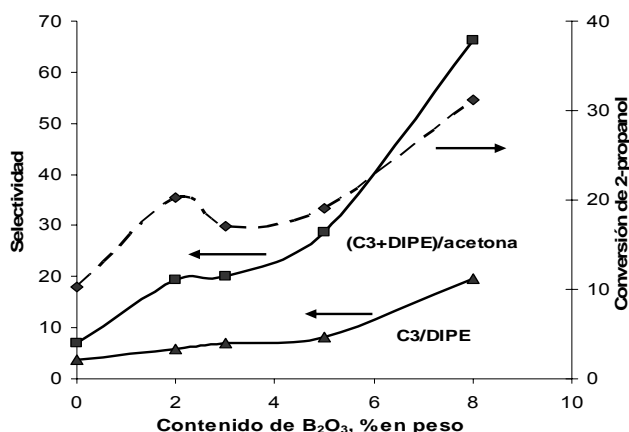
2.1.3. Determinación de la acidez por reacción de deshidratación de 2-propanol.

En las reacciones para determinar la acidez de los catalizadores con isopropanol, los principales productos que se detectaron fueron el propeno (C3), el diisopropiléter (DIPE) y la acetona. El propeno y el DIPE son productos de la deshidratación del alcohol en los sitios ácidos del catalizador y la acetona es producto de la deshidrogenación que se lleva a cabo en los sitios básicos o en sitios redox [36-41]. Existen fundamentalmente 2 mecanismos por los que se puede llevar a cabo la deshidratación de un alcohol y la preferencia por uno u otro dependerá de la naturaleza del alcohol, las propiedades ácido-base del catalizador y las condiciones de reacción [36,37,40,41]. Un primer mecanismo denominado E1, que sólo necesita la existencia de un sitio ácido, conduce a un carbocatión, como compuesto intermedio, que se transforma posteriormente en la olefina [36,37,40,41] y suele llevarse a cabo en sitios fuertes Lewis o Brönsted [36]. Un segundo mecanismo denominado E2, involucra la adsorción de una o 2 moléculas de alcohol en 2 sitios adyacentes (par ácido-base) [36,40,41]. Cuando son dos las

moléculas que se adsorben en el par ácido-base se produce el éter y cuando es una sola molécula se produce la olefina [36,40,41]. Este mecanismo suele llevarse a cabo en sitios concertados ácido Lewis-base de naturaleza fuerte o mediana [36,40,41]. Por otro lado, aunque la producción de acetona se lleva a cabo fundamentalmente en sitios básicos fuertes [38], se ha encontrado que dependiendo del catalizador, también pueden contribuir a la formación de ésta, sitios concertados ácido-base y sitios redox [38,39], por lo que Aramedia et al. [39] recomiendan utilizar, para medir la basicidad del catalizador, la relación entre la conversión de la reacción de deshidrogenación y la de deshidratación. Por lo tanto, de las relaciones (olefina+éter)/acetona se podría obtener información sobre la densidad de sitios ácidos (e indirectamente sobre la densidad de sitios básicos), mientras que de la relación olefina/éter se podría obtener información acerca de la fuerza ácida de los sitios y/o de la relación acidez Brönsted/acidez Lewis; y con la conversión total del 2-propanol se podría obtener información de la densidad de sitios ácidos y básicos en total.

En la Figura 2 se muestra, para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$, la conversión del 2-propanol y la selectividad en función del contenido de B_2O_3 en el catalizador.

Figura 2. Resultados de la reacción del 2-propanol con los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ en función del contenido de B_2O_3 en el catalizador.



Fuente. Los Autores.

Según lo expuesto en los párrafos anteriores, se puede decir que en los catalizadores modificados con B se incrementa la densidad de sitios ácidos, al mismo tiempo que disminuye la densidad de sitios básicos, de acuerdo al incremento en la conversión del 2-propanol y en la relación (C3+DIPE)/acetona. Al mismo tiempo, se puede decir que este incremento en la acidez fue selectivo hacia una clase de sitios ácidos (más fuertes, Brönsted o ambos) [36,37] de acuerdo al aumento en la relación C3/DIPE. Tanto para la conversión de 2-propanol, como para la selectividad (C3+DIPE)/acetona se presentaron comportamientos similares con el aumento en el contenido de B. Entre el catalizador con 2% de B_2O_3 y el catalizador sin B hubo un incremento significativo; luego hubo una zona entre el 2 y el 5% de B_2O_3 en la cual el comportamiento fue aproximadamente constante, a excepción de un incremento significativo en la relación (C3+DIPE)/acetona para el catalizador con 5% B_2O_3 y por último un gran incremento para el catalizador con 8% de B_2O_3 . En el caso de la relación C3/DIPE se registró un leve incremento al aumentar el contenido de B hasta el catalizador con 5% de B_2O_3 y luego un gran incremento para el catalizador con 8% de B_2O_3 .

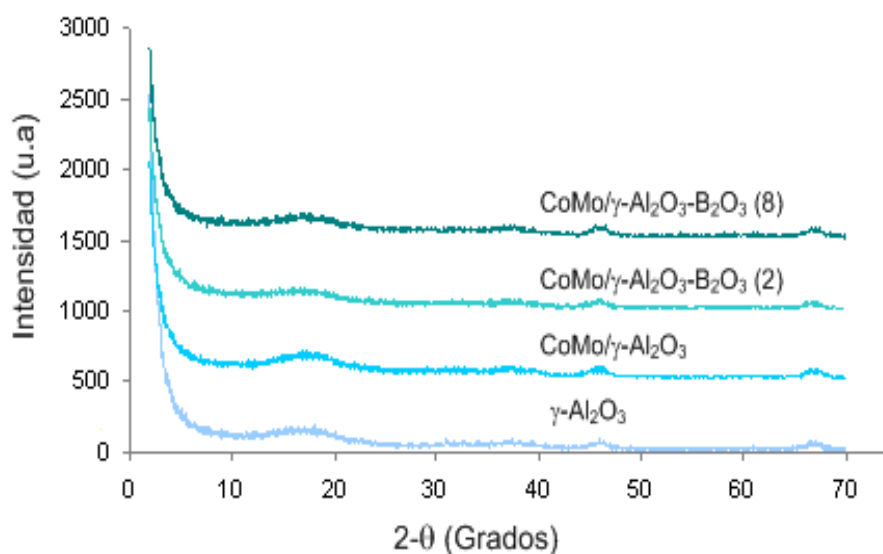
El aumento en la densidad de sitios ácidos y la disminución de los sitios básicos se puede atribuir a que la adición de B en la alúmina consume los sitios OH básicos de ésta [20,27] formando una capa bien dispersa de especies de B en coordinación trigonal (BO_3) y tetragonal (BO_4) [13,17,20,44-48]. Lo que esta de acuerdo con nuestros resultados de DRX, en los que no se detecto la presencia de bandas atribuibles a compuestos de boro. Estas especies boratadas, según la hipótesis de Tanabe [49] sobre sistemas de óxidos binarios, generan un exceso de carga en la red de la alúmina provocando el aumento en la acidez.

2.1.4. Análisis Cualitativo por Difracción de Rayos X.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X de la $\gamma-Al_2O_3$, el catalizador convencional y los catalizadores modificados con 2 y 8% B_2O_3 , se presentan en la Figura 3. Es evidente que los patrones de difracción de todos los catalizadores son iguales al de la $\gamma-Al_2O_3$. Esto indica que a las concentraciones en que se

encuentran tanto los metales activos como el boro, el tamaño de los cristales que se forman no es lo suficientemente grande como para detectarlos por este análisis y contribuye a reforzar la idea de que los metales se encuentran dispersos sobre la alúmina, como ha sido reportado, para el caso en que el contenido de boro en el catalizador es inferior al 8% como B_2O_3 [29].

Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores y la alúmina



Fuente. Los Autores.

2.2. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.2.1. Determinación de los esquemas de reacción.

En la tabla 5 se especifican los productos identificados por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de cada uno de los compuestos modelo sometidos al proceso de reacción a las condiciones especificadas en la parte experimental.

A partir de los productos obtenidos y teniendo en cuenta las reacciones reportados en la literatura para el 2MT, TMP y 1-octeno [7,50], en el ambiente de HDT de las

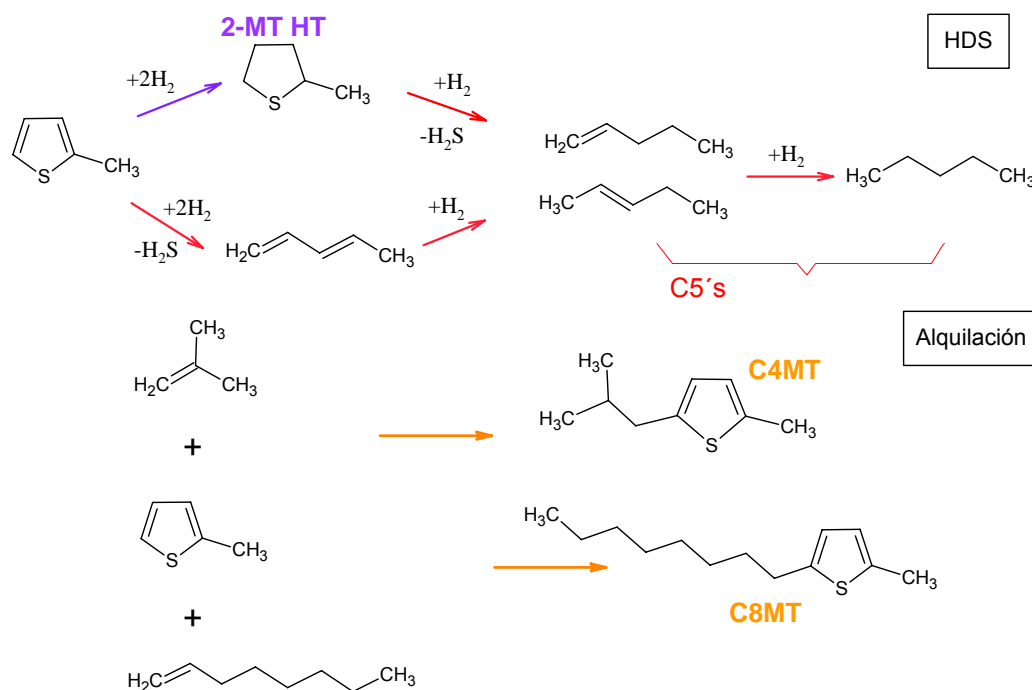
naftas FCC, se dedujeron los esquemas de reacción que se presentan en las Figuras 4, 5 y 6, para cada uno de estos tres compuestos.

Tabla 6. Productos de reacción del 2MT, de olefinas ramificadas y lineales.

Reactivos	Productos
2-metil-tiofeno (2MT)	C5's (1-penteno + 2-penteno + n-pentano) 2MTHT (2-metil-tetrahidrotiofeno) C8MT (octil-metil-tiofeno) C4MT (isobutil-metil-tiofeno)
2,4,4-trimetil-pentenos(TMP)	<i>i</i> -C8 (isooctano) <i>i</i> -C4's (isobuteno + isobutano) Iso. TMP (isómeros estructurales de los TMP) C4MT (isobutil-metil-tiofeno)
1-octeno	C8's (Isómeros de doble enlace del 1-octeno) C8 (n-octano) C8MT (octil-metil-tiofeno)

Fuente. D. Pérez Martínez et al.[55].

Figura 4. Esquema de reacción del 2MT.



Fuente. D. Pérez Martínez et al.[55].

Figura 5. Esquema de reacción de las olefinas ramificadas (TMP)

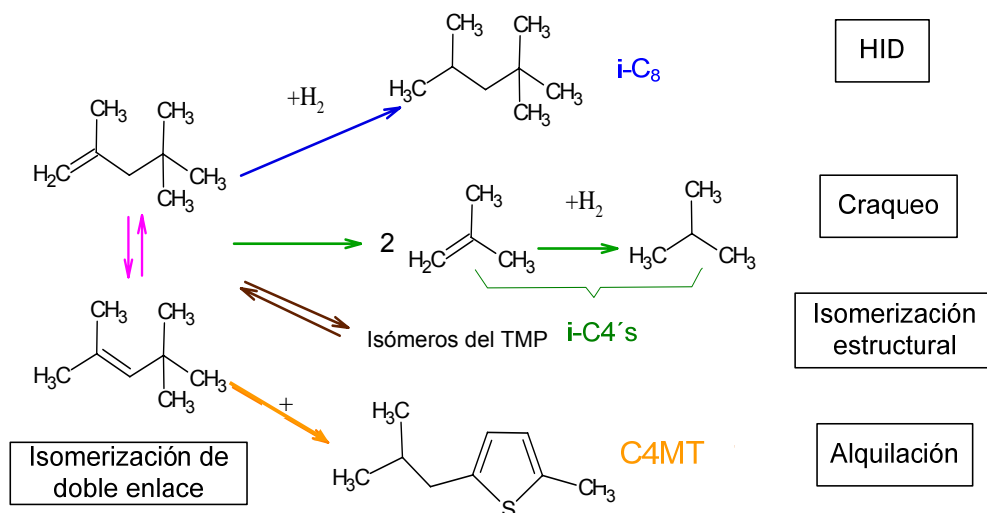
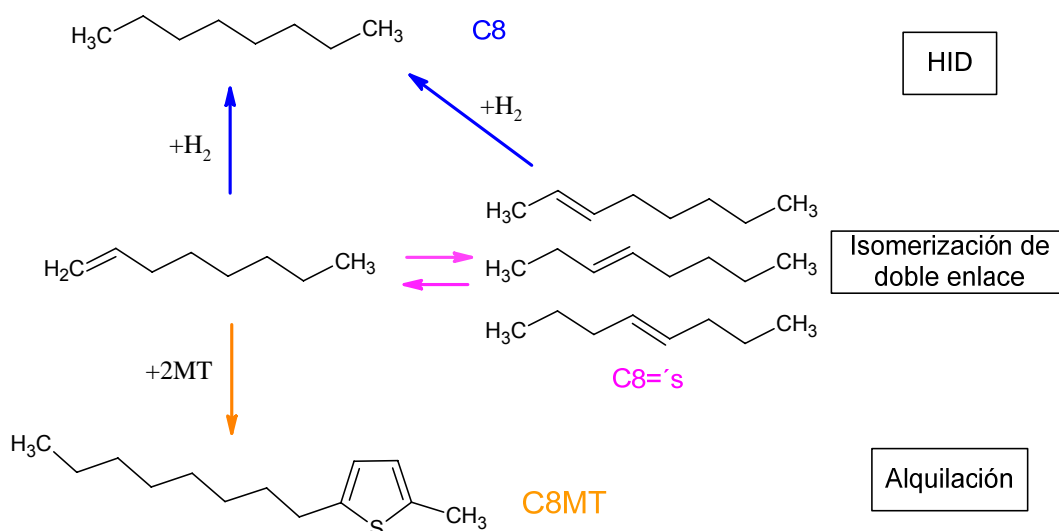


Figura 6. Esquema de reacción de las olefinas lineales (1-octeno)



Fuente. D. Pérez Martínez et al.[55].

En las Figuras 4, 5 y 6 se evidencian claramente, las clásicas reacciones que ocurren en el hidrotratamiento de las naftas FCC, estas son:

1) La HDS con sus dos rutas principales; una ruta hidrogenante que se caracteriza por el intermedio hidrogenado 2-miltetrahidrotiofeno (2-MTHT), y una ruta directa

(Figura 4a). 2) La reacción de HID de ambos tipos de olefinas, ramificadas y lineales (Figuras 5 y 6).

Pero además de éstas, otras reacciones tipo “ácido-catalizadas” se presentaron. Estas reacciones comprenden: alquilación entre el 2MT y las dos olefinas (Figura 4b), isomerización del doble enlace de ambos tipos de olefinas (Figura 6), e isomerización estructural y craqueo de las olefinas ramificadas (Figura 5). Es claro entonces que la reactividad de las olefinas lineales es diferente a la reactividad de las olefinas ramificadas sobre catalizadores ácidos en las condiciones de HDT, como se aprecia en las Figuras 5 y 6, dando lugar a productos con un efecto particular sobre el octanaje de la gasolina. En el caso del TMP, todos sus productos poseen un menor número de octano que el de partida [51], mientras que en el caso del 1-octeno, esto solo ocurre por las reacciones de HID y alquilación [51]. De este modo, al aplicar la definición de selectividad como medida de la eficiencia de los catalizadores tal y como se expuso anteriormente, se obtienen las siguientes relaciones para cada tipo de olefina:

1) Olefinas ramificadas

$$S = \frac{HDS}{C.TM1P} \quad \text{Olefina externa (TM1P)}$$

$$S = \frac{HDS}{C.TM2P} \quad \text{Olefina interna (TM2P)}$$

$$S = \frac{HDS}{C.TMP} \quad \text{Olefinas totales (TMP)}$$

2) Olefinas lineales

$$S = \frac{HDS}{HID + Alquilación}$$

En ambos casos la HDS es igual a la producción de C5's (P.C5's), ya que según la Figura 4, estos son los únicos productos desulfurados del 2MT.

2.2.2. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores.

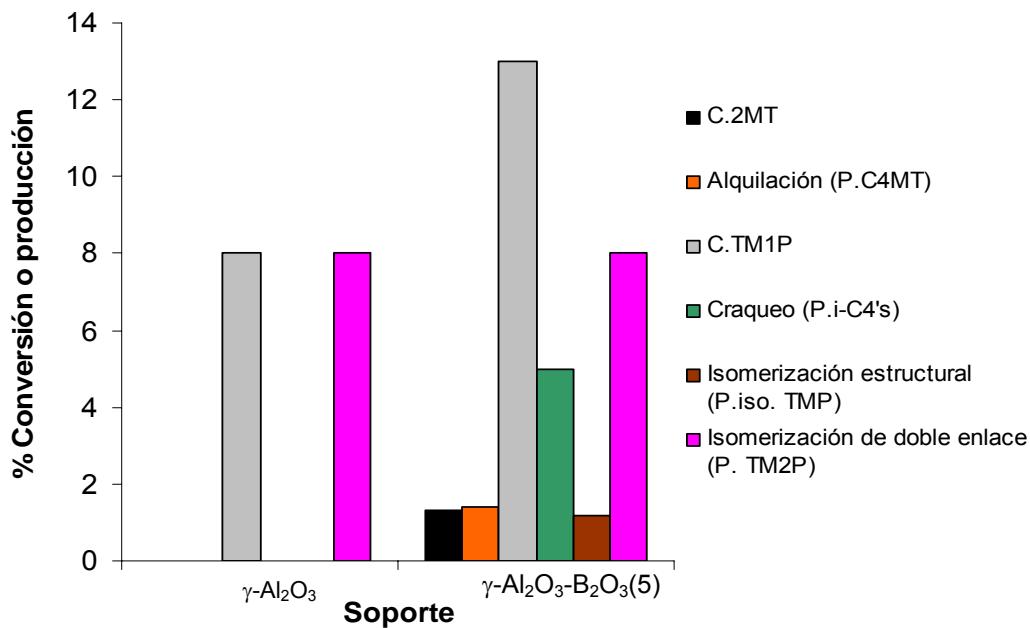
2.2.2.1 Actividad de los soportes

La actividad del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (5%) y de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en presencia de ambos tipos de olefinas se muestra en la Figura 7. Los resultados indican que para ambos soportes, la actividad en HDS es nula, al igual que la HID de TMP, mientras un leve incremento en la actividad HID de 1-octeno se observa en el soporte con boro. Sin embargo este incremento es despreciable comparado con la actividad HID de los catalizadores como se verá más adelante. Por su parte las funciones tipo ácido, claramente se desarrollan en el soporte boratado, principalmente la isomerización de doble enlace y el craqueo, y en un nivel muy bajo, la alquilación y la isomerización estructural. En cuanto a la isomerización de doble enlace, se aprecia un gran incremento en el caso de las olefinas lineales, mientras que en el caso de las olefinas ramificadas, esta reacción se mantuvo igual que en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto nos lleva a pensar que la acidez de la alúmina es suficiente para alcanzar la conversión de equilibrio de esta reacción y por eso, pese al incremento en la acidez del soporte boratado, este no puede aumentar el avance de dicha reacción aunque si pueda catalizarla.

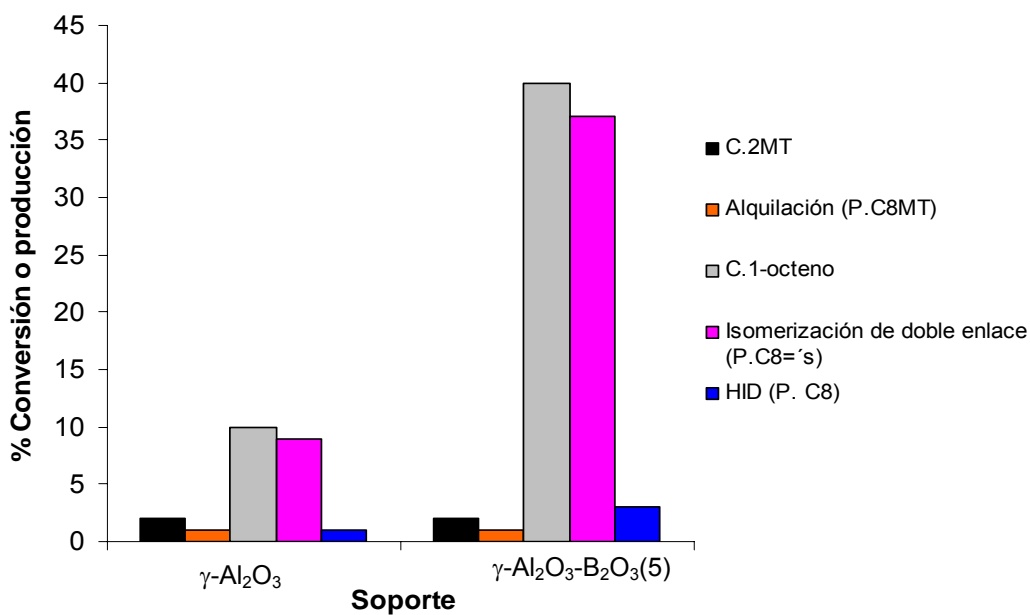
El aumento en la isomerización de olefinas lineales al adicionar boro a la alúmina, ha sido reportado ya en la literatura [19,20] y se ha atribuido al incremento en la densidad de sitios de acidez Brønsted y de gran fuerza ácida. Además, es generalmente aceptado también que las reacciones de craqueo, alquilación e isomerización estructural, tienen como intermediarios carbocationes, cuya formación se favorece con la presencia de sitios ácidos Brønsted de carácter fuerte [12, 42, 43]. Según el esquema de reacción propuesto por Gervasini et al [36, 41] para la reacción de descomposición del 2-propanol, el cambio en el tipo de sitios ácidos con el aumento en el contenido de B que se evidencia en la Figura 2, podría ser hacia sitios ácidos más fuertes, hacia sitios ácidos Brønsted o hacia una combinación de los dos.

Figura 7. Comportamiento de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (5) en presencia de: a) olefinas ramificadas, b) olefinas lineales.

a.). Olefinas ramificadas (TMP)



b) Olefinas lineales (1-octeno)



Fuente. Los Autores.

Teniendo en cuenta lo anterior, es posible correlacionar el aumento en la actividad isomerizante exhibida por el soporte boratado, con un aumento tanto en la fuerza ácida como en la proporción de sitios de acidez Brønsted, causado por la adición del boro a la alúmina, hecho que además es respaldado por la gran similitud entre la curva de acidez total para alúminas modificadas con boro reportada por Sato [19] (muy similar a la reportada también por Bautista [31]) y la curva que representa la densidad de sitios ácidos (C3 + DIPE/acetona) en nuestros resultados de acidez (Figura 2).

2.2.2.2. Actividad y selectividad de los catalizadores.

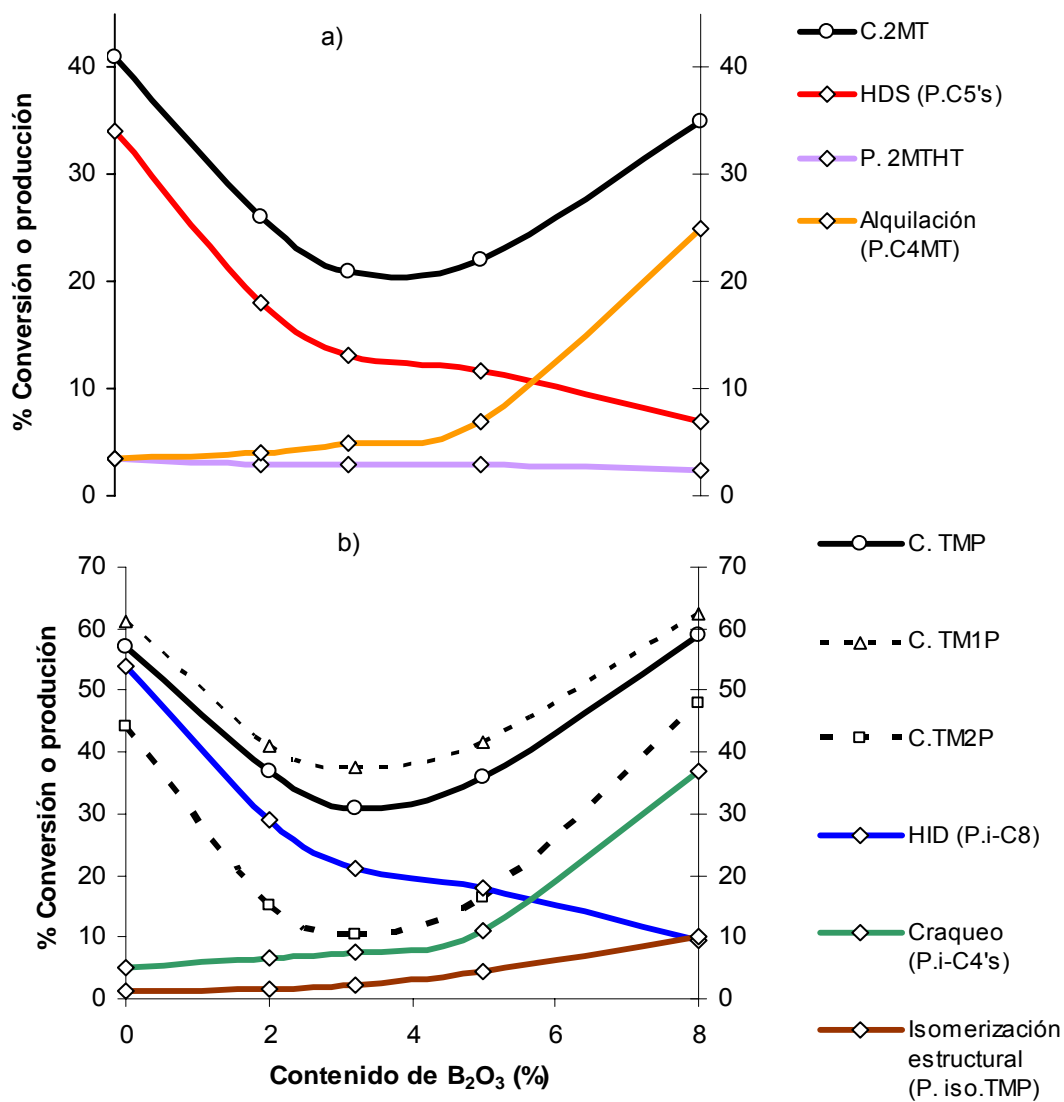
- **Ensayos tipo I (olefinas ramificadas)**

La variación de la actividad de los catalizadores en función del contenido de boro, expresada como la conversión del 2MT y de las olefinas (TM1P, TM2P), junto con la distribución de los productos correspondientes al 2MT y las olefinas totales, se muestra en la Figura 7. Se observa que para los tres reactivos, la conversión es primero decreciente y luego creciente, como consecuencia de la disminución progresiva en la conversión hacia HDS y HDS, que contrasta con la intensificación de las funciones ácidas (craqueo, alquilación e isomerización estructural) a medida que el contenido de boro aumenta. Varios autores han estudiado la influencia del boro sobre el comportamiento del catalizador CoMo en las reacciones de HDS y HID [12-17], encontrando que el efecto puede ser positivo o negativo dependiendo de las condiciones de reacción. Esta dualidad ha sido explicada debido a la gran capacidad de los soportes boratados para adsorber compuestos con pares libres de electrones, como las olefinas y los compuestos tiofénicos, debido a su gran fuerza ácida, que puede opacar los efectos positivos generados por el boro sobre la fase activa [13,18,15,28], al retener fuertemente las moléculas en el soporte, impidiendo su migración hacia la fase activa, para reaccionar allí [7,30]. Esta podría ser una explicación para el comportamiento de los catalizadores boratados

en las condiciones de HDT (Figura 7), teniendo en cuenta además los indicios planteados anteriormente sobre el aumento en la fuerza ácida de estos catalizadores con el incremento en su contenido de boro, fenómeno que ha sido evidenciado en numerosos reportes de la literatura [13-15,20,46-48,52] y que algunos autores [13,17,44,48] han relacionado con la cantidad relativa de B tetravalente presente en el catalizador. Este aumento en la fuerza ácida sería de esperarse puesto que el B (2.0) tiene una electronegatividad superior a la del Al (1.5), y por lo tanto los grupos B-OH tendrán mayor fuerza ácida que los Al-OH en la superficie del catalizador [31,46,52,54]. También se ha reportado que el oxígeno extra en las especies tetragonales jugaría un papel importante en sus habilidades para remover electrones o donar protones [48].

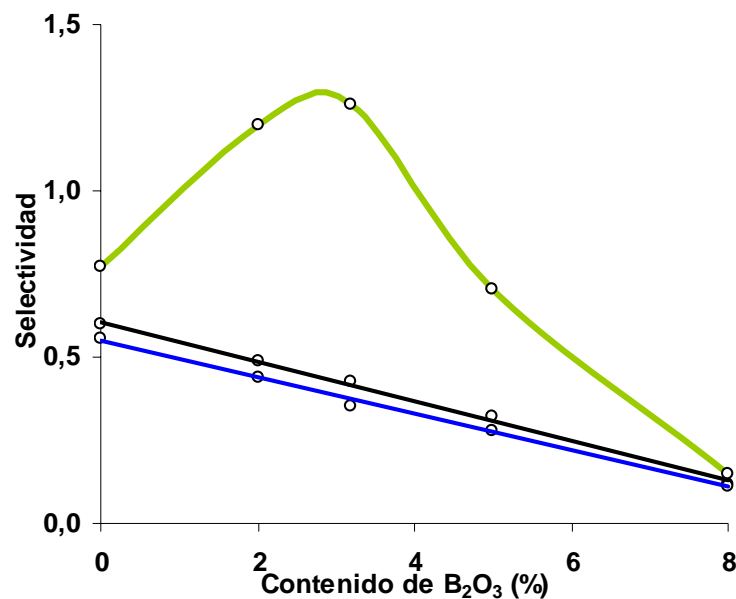
Al comparar la variación de la conversión de los dos tipos de olefinas, se observa que en el caso de la olefina interna, la disminución inicial es mucho más rápida, dando como resultado un máximo en su selectividad que contrasta con el comportamiento linealmente decreciente de la selectividad hacia la olefina externa, tal como se aprecia en la Figura 8. El comportamiento diferente de los dos tipos de olefina, se debe a la menor reactividad de la olefina interna, consecuencia de su estructura [32], y al efecto de inhibición causado por la olefina externa sobre ella, por su mayor facilidad para adsorberse sobre los sitios de HID y de craqueo, como se verificó en pruebas preliminares realizadas. Sin embargo, cuando la disponibilidad de sitios ácidos para la conversión de las olefinas es alta, esto es a niveles altos de acidez, la conversión y por tanto la selectividad tiende a ser la misma (baja en ambos casos) para los dos tipos de olefinas, como se observó en un estudio realizado simultáneamente en el CICAT donde se empleó SiO₂ como soporte del catalizador CoMo [55]. Este mismo fenómeno se observa en las Figuras 7 y 8 para el catalizador con 8%B₂O₃.

Figura 8. Efecto del contenido del boro en el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, sobre: a) La conversión total del 2MT y la distribución de sus productos. b) La conversión total de los TMP y la distribución de sus productos.



Fuente. Los Autores.

Figura 9. Efecto del contenido del boro en el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sobre la selectividad hacia olefinas ramificadas: —Internas (TM2P), —Externas (TM1P) y —Totales (TMP).



Fuente. Los Autores.

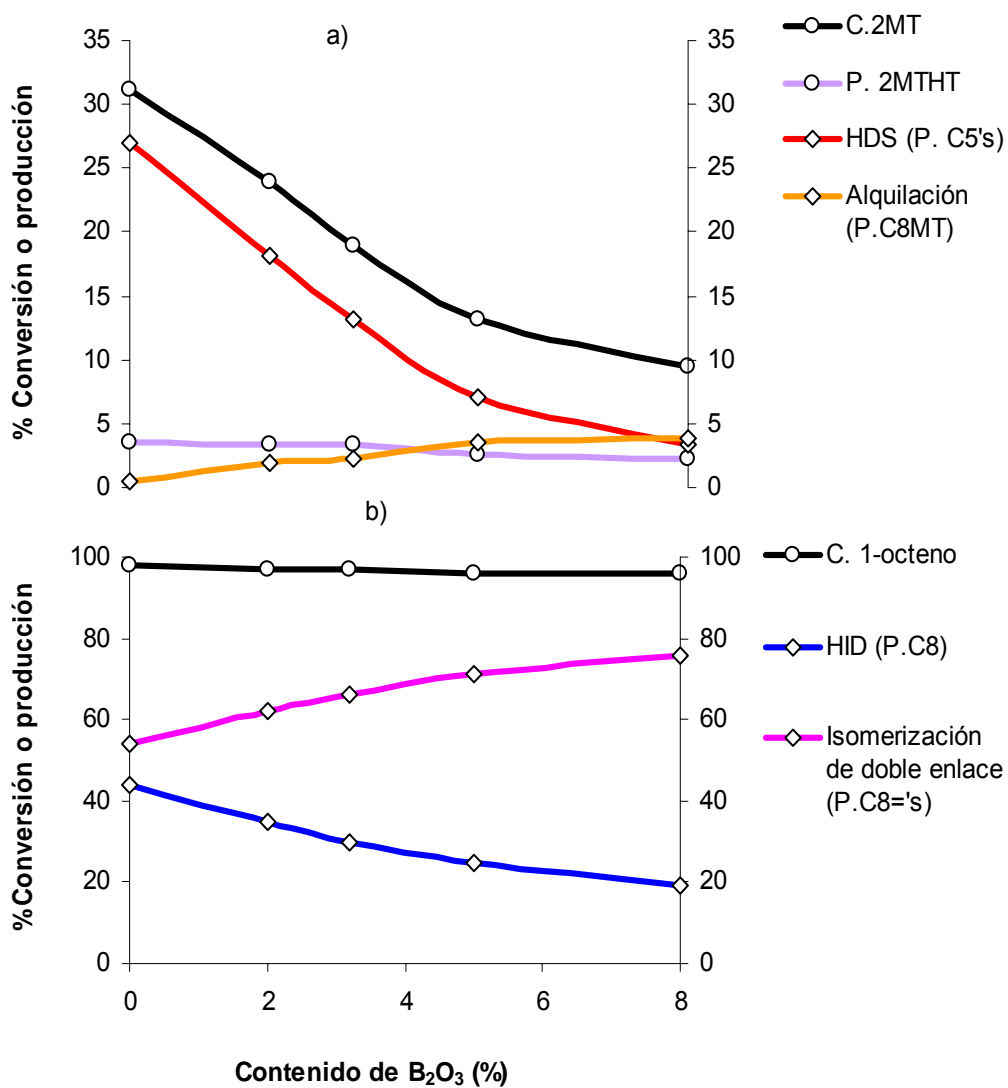
Así pues, para el hidrotratamiento selectivo de las naftas FCC, son atractivos los catalizadores modificados con contenidos de boro entre 2 y 3% B_2O_3 , teniendo en cuenta que la mayoría de las olefinas contenidas en estas naftas son ramificadas e internas [7], siendo estas las que poseen un mayor número de octano [32,51], lo cual hace que su conservación sea de vital importancia para mantener octanaje de la gasolina.

Además, existe un factor adicional exhibido por los catalizadores boratados, que de forma indirecta puede facilitar la desulfuración de la nafta, compensando las pérdidas en la actividad HDS: la formación de alquiltiofenos, producto de la reacción de alquilación, fácilmente separables de la nafta por destilación, debido a su alto punto de ebullición comparado con los demás componentes de esta.

- **Ensayos tipo II (olefinas lineales)**

La conversión de 2MT y 1-octeno, así como la distribución de sus productos, en función del contenido de boro de los catalizadores se muestra en la Figura 10. Al igual que en el caso de las olefinas ramificadas, se observa una disminución en las funciones principales de la fase activa (HDS y HID) y un aumento paralelo en las funciones ácidas (isomerización y alquilación) a medida que se incrementa el contenido de boro. Sin embargo, en este caso la conversión del 2MT es siempre decreciente, mientras que la conversión del 1-octeno se mantiene constante, al parecer en su valor de equilibrio. Esto se explica por las reactividades diferentes del 1-octeno y del TMP, sobre los sitios ácidos del catalizador, ya que al ser imposible el craqueo del 1-octeno a causa de la inestabilidad del carbocatión formado [7,33], se favorece su isomerización, al mismo tiempo que se dificulta la alquilación del 2MT. Así pues, la adsorción preferencial de los reactivos en el soporte a medida que su contenido de boro se incrementa, restringe el desarrollo de las reacciones catalizadas en la fase activa (HDS y HID) con la consecuente disminución en la actividad para la conversión del 2MT y aumento en la isomerización del 1-octeno.

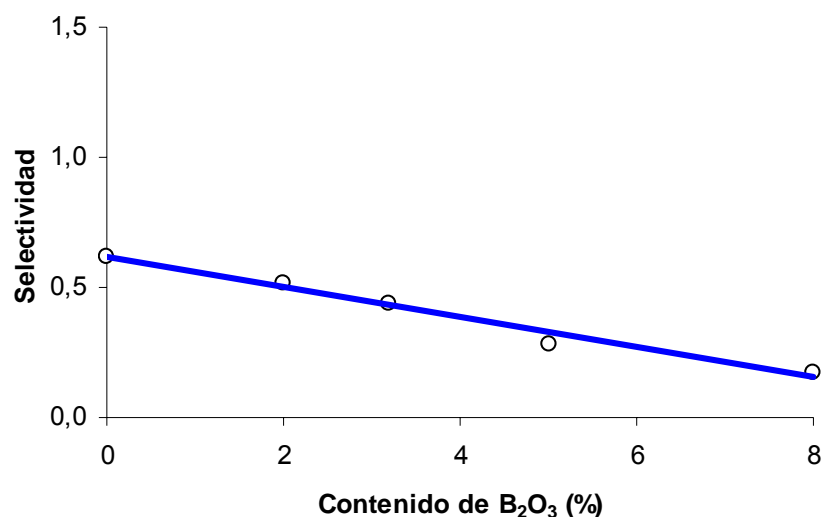
Figura 10. Efecto del contenido del boro en el catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃, sobre: a) La conversión total del 2MT y la distribución de sus productos. b) La conversión total del 1-octeno y la distribución de sus productos.



Fuente. Los Autores.

La selectividad de los catalizadores en función de su contenido de boro se muestra en la Figura 11. Se observa que la selectividad disminuye casi linealmente de forma muy similar a las olefinas ramificadas externas. Sin embargo en este caso, la disminución en la selectividad no implica necesariamente una menor eficiencia en el proceso de HDT, entendida como el cociente entre la desulfuración alcanzada y las pérdidas de octanaje, ya que los productos de la isomerización poseen un número de octano mayor que la olefina de partida, tal y como se reporta en la literatura [51].

Figura 11. Efecto del contenido del boro en el catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sobre la selectividad hacia olefinas lineales.



Fuente. Los Autores.

Así pues, pese a la disminución en la selectividad respecto a olefinas lineales al aumentar el contenido de boro en el catalizador CoMo , la eficiencia del proceso no necesariamente tendrá el mismo comportamiento, pero solo una medición del octanaje daría una indicación precisa.

Comparando los resultados obtenidos para un mismo catalizador en los ensayos tipo I y los ensayos tipo II, se puede apreciar una notable diferencia en la HDS, posiblemente debido a un efecto inhibitor particular para cada tipo de olefina. Para confirmar este fenómeno, se pueden comparar los resultados obtenidos en la reacción que se realizó con una carga libre de olefinas, empleando el catalizador con 5%B₂O₃, en el cual la actividad HDS fué de 17%, con los resultados observados en las Figuras 7 y 9, para este mismo catalizador, donde la HDS fué de 12% en presencia de olefinas ramificadas y de 7% en presencia de olefinas lineales, de modo que se puede concluir que las olefinas lineales tienen un mayor efecto inhibitor sobre la hidrodesulfuración que las olefinas ramificadas, en concordancia con los resultados reportados por Hatanaka et al. [56]. Más aun, según los resultados obtenidos en los experimentos preliminares, se encontró que el craqueo de las olefinas ramificadas sobre el catalizador CoMo era totalmente inhibido cuando en la carga modelo se encontraban también presentes las olefinas lineales.

Este resultado abre la posibilidad de desarrollar catalizadores modificados con boro para el HDT de las naftas FCC, ya que puede aprovecharse la gran capacidad isomerizante del doble enlace de olefinas lineales que ha demostrado el boro, con sus efectos positivos sobre el octanaje de la gasolina, compensando en parte la disminución inevitable de éste a causa del craqueo de las olefinas ramificadas presentes.

Estos resultados sugieren realizar una investigación más profunda, acerca de la posible interferencia de los diferentes tipos de olefinas, sobre la hidrodesulfuración selectiva de las naftas FCC de la gasolina, en aras de encontrar mejores mecanismos para optimizar este proceso.

CONCLUSIONES

Se encontró que la adición de boro al catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modifica principalmente su acidez, dando lugar a un cambio progresivo de las funciones predominantes del catalizador, a favor de las funciones ácidas (isomerización, craqueo y alquilación). Como resultado de estos cambios, es posible modular la selectividad hacia cierto tipo de olefinas, dependiendo de su reactividad, factor que depende de su estructura molecular y de los demás componentes presentes en la carga, debido a los efectos de competencia que se presentan. Así pues, fue posible modificar favorablemente la selectividad hacia las olefinas ramificadas internas, con contenidos de boro entre 2 y 3% B_2O_3 , resultado muy importante debido al gran aporte de este tipo de olefinas al octanaje de las naftas FCC. En el caso de las olefinas lineales y las olefinas ramificadas externas, se encontró una disminución muy similar de su selectividad en los catalizadores boratados. Sin embargo es posible que la eficiencia del proceso, tenga un comportamiento opuesto debido a la isomerización de la olefina lineal en productos de mayor octanaje, promovida por la adición de boro y a la formación de alquiltiofenos de alto punto de ebullición, fácilmente separables de las naftas por destilación, que favorece indirectamente el proceso de desulfurización. Además, se presume que la conservación de las olefinas ramificadas externas, usando catalizadores boratados puede ser mayor, al estar mezcladas con olefinas lineales, como ocurre en la realidad, debido a los efectos inhibidores ejercidos por estas últimas por su gran reactividad.

RECOMENDACIÓN

Realizar una investigación más profunda, acerca de la posible interferencia de los diferentes tipos de olefinas, sobre la hidrodeshulfuración selectiva de las naftas FCC de la gasolina, en aras de encontrar mejores mecanismos para optimizar este proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Directive of the European Parliament and of the Council on the Quality of Petrol and Diesel Fuels: Brussels. p. 241.
2. Territorial y Ministerio de Minas y Energía de la república de Colombia. Resolución 1180. 21 de Junio de 2006.
3. T. Kaufmanna, A. Kaldor, G. Stuntz, M. Kerby, L. Ansell, *Catal. Today*, 62 (2000) 77.
4. Ch. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
5. I. Babich, J. Moulijn, *Fuel*, 82 (2003) 607.
6. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1519.
7. S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, *Appl. Catal. A.*, 278 (2005) 143.
8. J. Miller, W. Reagan, J. Kaduk, C. Marshall, A. Kropf, *J. Catal.*, 193 (2000) 123.
9. D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, *J. Catal.*, 227 (2004) 436.
10. J.-S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio, *Appl. Catal. A*, 267 (2004) 203.
11. Y. Fan, J. Lu, G. Shi, H. Liu, X. Bao, *Catal. Today*, 125 (2007) 220.
12. G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.*, 85 (1984) 44.
13. J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López-Agudo, *Appl. Catal. A*, 132 (1995) 317.
14. P. Torres-Mancera, J. Ramírez, R. Cuevas, A. Gutiérrez-Alejandre, F. Murrieta R. Luna, *Catal. Today*, 107–108 (2005) 551.
15. Usman, T. Kubota, I. Hiromitsu and Y. Okamoto, *J. Catal.*, 247 (2007) 78.
16. J. Dubois, S. Fujieda, *Catal. Today.*, 29 (1996) 191.
17. F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada, *Appl. Catal. A*, 315 (2006) 18.

18. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima, *J. Catal.*, 170 (1997) 357.
19. S. Sato, M. Kuroki, T. Sodesawa, F. Nozaki, G.E. Maciel, *J. Mol. Catal. A.*, 104 (1995) 171.
20. C. Flego, W. Parker, *Appl. Catal. A*, 185 (1999) 137.
21. P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev.*, 22(3) (1980) 401.
22. H. Topsøe, R. Candia, N. Topsøe, B. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg*, 93 (1984) 783.
23. M. Crajé, V. de Beer, J. Van Veen, A. Van Der Kraan, *J. Catal.*, 143 (1993) 601.
24. N. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, 139 (1993) 631.
25. B. Delmon, D.L. Trimrn, S. Akashah, M. Absi-Halabi, A. Bishara, *Catalyst in Petroleum Refining*, 1990, pp. I-40.
26. C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today*, 27 (1996) 497.
27. M. Sibeijn, J. Van Veen, A. Blik, J. Moulijn, *J. Catal.*, 145 (1994) 416.
28. M. Stranick, M. Houalla, D. Hercules, *J. Catal.*, 104 (1987) 396.
29. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima, *Appl. Catal.*, 16 (1998) 255.
30. C. Flego, V. Arrigoni, M. Ferrari, R. Riva, L. Zanibelli, *Catal. Today.*, 65 (2001) 265.
31. F. Bautista, J. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. Marinas, M. Moreno, A. Romero *Appl. Catal. A*, 170 (1998) 159.
32. M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B.*, 70 (2007) 542.
33. R. Farrauto, C. Bartholomew, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 1 ed., London, Blackie academic & professional, 1997, 754 p.
34. F. Bautista, J. Campelo, A. García, D. Luna, J. Marinas, M. Moreno, A. Romero, J. Navio, M. Macías, *J. Catal.*, 173 (1998) 333.

35. S. Giraldo, A. centeno. Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrot ratamiento (HDT) de fracciones pesadas de crudos colombianos. Primera etapa: Catalizadores para hidrodeshulfuraci3n (HDS) e hidrogenaci3n (HID), Universidad Industrial de Santander, 2001, 210 p.
36. A. Gervasini, J. Fenyvesi and A. Auroux; Catal. Lett. 43 (1997) 219.
37. E. Ortiz-Islas, T. L3pez, J. Navarrete, X. Bokhimi and R. G3mez; J. Mol. Catal. A 228 (2005) 345.
38. K.M. Parida, S.K. Samantaray and H.K. Mishra; J. Colloid Interface Sci. 216 (1999) 127.
39. M.A. Aramend3a, V. Borau, C. Jim3nez, J.M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano; React. Kinet. Catal. Lett. 53 (1994) 397.
40. S.R. de Miguel, A. Caballero Martinez, A.A. Castro and O.A. Scelza; J. Chem. Tech. Biotechnol. 65 (1996) 131.
41. A. Gervasini, G. Bellussi, J. Fenyvesi and A. Auroux; J. Phys. Chem. 99 (1995) 5117.
42. V. Belli3re, C. Geantet, M. Vrinat, Y. Ben-Ta3rit and Y. Yoshimura, Energy & Fuels 18 (2004) 1806.
43. F.A Carey, "Qu3mica Org3nica", Mc Graw Hill, 3^a ed. Madrid, 1999.
44. F. Dumeignil, M. Guelton, M. Rigole, J.-P. Amoureux, C. Fernandez and J. Grimblot; J. Colloids Surf. A 158 (1999) 75.
45. F. Dumeignil, M. Rigole, M. Guelton and J. Grimblot; Chem. Mater. 17 (2005) 2369.
46. C. Li and Y.-W. Chen Catal. Lett. 19 (1993) 99.
47. W.-J. Wang and Y.-W. Chen; Catal. Lett. 10 (1991) 297.
48. K.P. Peil, L.G. Galya and G. Marcelin; J. Catal. 115 (1989) 441.
49. K. Tanabe, "Solid Acids and Bases." Academic Press, New York, 1970.
50. A. Daudin, A. Lamic, G. Perot, S. Brunet , P. Raybaud, C. Bouchy, Catal.Today, 130 (2008) 221.

51. W. Gruse, D. Stevens, The chemical technology of Petroleum, 2nd ed., MC Graw Hill, New York, 1942. Pg. 660-705.
52. C. Li, Y.-W. Chen, S.-J. Yang and J.-C. Wut; Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1573.
53. A.M. Duarte de Farias, A.M. Lavogade Esteves, F. Ziarelli, S. Caldarelli, M.A. Fraga and L.G. Appel; Appl. Surf. Sci. 227 (2004) 132.
54. Y.-W. Chen and M.-C. Tsai; Catal. Today 50 (1999) 57.
55. D. Pérez- Martínez, S. Giraldo, A. Centeno. Efecto de la acidez del catalizador en las funciones ácida, HDS y HID de olefinas en ambientes de HDT. Memorias del V Simposio Colombiano de Catálisis, Bucaramanga, Octubre de 2007.
56. S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind. Eng. Chem. Res., 36 (1997) 5110.

ANEXO A

PUBLICACIONES Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de este trabajo de grado han servido para hacer las siguientes publicaciones:

Carlos J. Arias, Albany M. Lozano, Vladimir C. Porras, Giovanni A. Olarte, David Pérez Martínez, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno. *“Comportamiento del Catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ modificado con B y K en hidrogenación de olefinas simultánea con hidrodeshidrosulfuración del 2-metil-tiofeno”*. Memorias del V Simposio Colombiano de Catálisis, Bucaramanga, Octubre de 2007.

Carlos J. Arias, Albany M. Lozano, Vladimir C. Porras, Giovanni A. Olarte, David Pérez Martínez, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno. *“Comportamiento del Catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ modificado con B y K en hidrogenación de olefinas simultánea con hidrodeshidrosulfuración del 2-metil-tiofeno”*. Revista Colombiana de Química de la Universidad Nacional de Colombia. Sometido.

Además, algunos de los resultados fueron incluidos en la ponencia *“Influencia de la acidez de catalizadores Co-Mo soportados en alúmina modificada con Boro en reacciones simultáneas de HDS de 2-metil-tiofeno y HID de olefinas”* que fue sometida en el XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Málaga-Benalmádena-Costa. España, 2008.