

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR ACIDEZ DE  
SÓLIDOS UTILIZANDO LA REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE  
2-PROPANOL**

**ANDREA LILIANA MORENO RIOS**

**ÁNGELA MARÍA OROZCO VEGA**



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

**2008**

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR ACIDEZ DE  
SÓLIDOS UTILIZANDO LA REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE  
2-PROPANOL**

**ANDREA LILIANA MORENO RIOS  
ÁNGELA MARÍA OROZCO VEGA**

**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**

*Doy gracias principalmente a Dios por darme la sabiduría y fortaleza necesarias para la culminación de este proyecto.  
A mis padres y hermanos por sus consejos, cariño, apoyo, comprensión y enseñarme cada día a ser mejor persona.  
A Ángela por su ayuda incondicional y comprensión.  
A mis amigos Diana, Indira, Dolly, Yineth, José y Astrid por sus consejos, cariño y apoyo incondicional.  
A mis compañeros del CICAT por hacer que estos últimos meses en el laboratorio fuesen agradables.*

***Andrea***

*A Dios por siempre llevarme de la mano en el camino que elegí para mi vida.*

*A mis padres, en especial a mi mamá, el ser que más amo en la vida, mi ejemplo, mi guía, mi maestra, por ti esta meta se hizo posible*

*A mis hermanos, por su comprensión y apoyo incondicional.*

*A mis sobrinitos, que iluminan mi vida con su alegría e inocencia y me motivan día a día a ser mejor.*

*A Fabián Viña, quien recorrió conmigo este camino, gracias por tu amor, tu comprensión y por creer siempre en mí.*

*A todas las personas maravillosas que me acompañaron y apoyaron en este tiempo, mis amigos.*

*A mis profesores y compañeros, por su comprensión y oportuna colaboración.*

*A todos mil y mil gracias.*

*Ángela María.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Este proyecto fue posible gracias a la financiación de COLCIENCIAS en el marco del proyecto 110206-17636.

La Universidad Industrial de Santander por formarnos como profesionales integrales.

A los profesores Aristóbulo Centeno y Sonia A. Giraldo, por sus enseñanzas y orientación en el desarrollo de esta investigación.

De forma especial los autores agradecen a David Pérez, por su colaboración constante y apoyo incondicional.

A Víctor Baldovino, por los aporte hechos a este trabajo.

Todos los miembros del CICAT, por su oportuna colaboración. Especialmente a Albany M. Lozano, Carlos J. Arias, Vladimir C. Porras y Giovanni Olarte por la preparación y caracterización de los catalizadores.

Al Laboratorio de Cromatografía de Gases UIS.

A todas aquellas personas que nos brindaron su confianza y apoyo para llevar a cabo este proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	7
1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	7
1.2 REACCIÓN DE 2-PROPANOL.....	9
1.3 EXPRESIÓN DE RESULTADOS. ....	10
1.4 ANALISIS DE REPRODUCIBILIDAD.....	10
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
2.1 DESCOMPOSICIÓN DEL 2-PROPANOL .....	11
2.2 CATALIZADORES CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MODIFICADA.....	12
2.2.1 Catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x).....	12
2.2.2 Catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K(x).....	15
2.2.3 Catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na(x).....	17
2.3 CATALIZADORES CoMo/ASA(x).....	19
2.4 ESTANDARIZACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	21
2.5 ANALISIS DE REPRODUCIBILIDAD .....	24
CONCLUSIONES.....	26
RECOMENDACIÓN .....	27
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	28

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de los Mecanismos de la Reacción de Descomposición del 2-propanol (IPA).....	5
Figura 2.	Intervalo de conversión del 2-propanol para las cuales la relación P/DIE se mantiene aproximadamente constante .....	12
Figura 3.	Resultados de la reacción del 2-propanol a 200°C en los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x), en función del contenido de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	13
Figura 4.	Resultados de la reacción del 2-propanol a 220°C en los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K(x), en función del contenido de K .....	16
Figura 5.	Resultados de la descomposición del 2-propanol a 220°C en los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na(x), en función del contenido de Na... ..	18
Figura 6.	Resultados de la descomposición del 2-propanol a 220°C en los catalizadores CoMo/ASA(x), en función de la relación Al/Si .....	20
Figura 7.	Escala de acidez para catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x) y CoMo/ASA(X).. ..	23
Figura 8.	Escala de acidez para catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x), CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K(x) y CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na(x). .....	23

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades texturales de los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificada con Boro, Potasio y Sodio.....	8
Tabla 2.	Propiedades texturales de los catalizadores CoMo/ASA(x) .....	8
Tabla 3.	Conversión, relaciones P/DIE y (P+DIE)/A del catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8).....	22
Tabla 4.	Parametros medidos para la reproducibilidad de la reacción de descomposición de 2-propanol en el catalizador CoMo/ASA (2) .....	24
Tabla 5.	Parametros medidos para la reproducibilidad de la reacción de descomposición de 2-propanol en el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (x).....	24

## RESUMEN

**TITULO:** IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO PARA DETERMINAR ACIDEZ DE SÓLIDOS UTILIZANDO LA REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN DE 2-PROPANOL \*

**AUTORES:** ANDREA LILIANA MORENO RIOS, ANGELA MARÍA OROZCO VEGA \*\*

**PALABRAS CLAVES:** acidez, descomposición de 2-propanol, método, catalizadores CoMo.

En este trabajo se implementó la reacción de descomposición de 2-propanol como un método para determinar las propiedades ácido-base de catalizadores sólidos. Para esto se seleccionaron dos series de catalizadores CoMo con características ácido-base conocidas, una primera serie soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con Boro, Potasio y Sodio y una segunda serie soportada en alúmino-silicatos amorfos con distintas relaciones atómicas Al/Si. De modo que se evaluaron materiales con una amplia gama de propiedades ácido-base. Se determinaron las condiciones de reacción para cada tipo de catalizador teniendo en cuenta que las conversiones de 2-propanol obtenidas fueran observables y reproducibles. Se analizó la reproducibilidad de los resultados y estos se estandarizaron, teniendo en cuenta que los catalizadores se evaluaron bajo condiciones experimentales diferentes.

Se encontró que la reacción de deshidratación de 2-propanol es un método sensible aún a pequeños cambios en las propiedades ácido-base del catalizador, permitiendo la cuantificación de estos cambios de una forma relativa, ya que siempre es necesario comparar con una referencia. Por otra parte, los resultados mostraron ser coherentes y validos presentando un comportamiento acorde con los sitios que es conocido están presentes en los diferentes catalizadores utilizados, teniendo además una buena reproducibilidad. La estandarización de los resultados permitió comparar las propiedades ácido-base de todos los tipos de catalizadores evaluados a diferentes condiciones de reacción, observándose que los catalizadores CoMo soportados en alúmino-silicatos amorfos son los que presentan mayor acidez.

---

\* Proyecto de Grado

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

## ABSTRACT

**TITLE:** IMPLEMENTATION OF A METHOD TO DETERMINE THE ACIDITY OF SOLIDS USING THE 2-PROPANOL DEHYDRATION REACTION\*

**AUTHORS:** ANDREA LILIANA MORENO RIOS, ANGELA MARÍA OROZCO VEGA \*\*

**KEYWORDS:** Acidity, 2-propanol decomposition reaction, Method, CoMo catalysts.

The 2-propanol decomposition reaction was implemented as a method to determine the acid-base properties of solid catalysts. Two series of CoMo catalysts with well known acid-base properties were selected. A first series consisted on CoMo catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with Boron, Potassium and Sodium. The second series was composed by CoMo catalyst supported on amorphous alumino silicates with different Al/Si atomic ratios. The reaction conditions were established for each type of catalyst as to obtain detectable and reproducible 2-propanol conversions. Results for all the catalysts were standardized, as to account for different reaction conditions used.

According to the results obtained, the 2-propanol decomposition reaction is a method sensible to little changes in the acid base properties of the catalyst, as well as it permits to relatively quantify these changes by direct comparison with a reference catalyst. The results showed to be coherent and valid by exhibiting a performance which is according to the recognized acid-base sites present in the different catalysts used. Results were reproducible. Within the analyzed catalysts, CoMo catalysts supported on amorphous alumino silicates were the most acid.

---

\* Final studies work report.

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

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades ácido-base de la superficie de los sólidos son de gran importancia dentro de la catálisis heterogénea, ya que estas juegan un papel relevante en la estabilidad, selectividad y actividad, no solamente de aquellas reacciones típicas que se llevan a cabo en sitios ácido-base como craqueo, isomerización, alquilación, etc.[1,2,3,4], sino también en otro tipo de reacciones, entre estas, las reacciones de reducción-oxidación y las reacciones de hidrotratamiento catalítico [2,5], que tienen muchas aplicaciones a nivel industrial. De ahí el interés que existe por caracterizar la acidez y basicidad de la superficie de los catalizadores para comprender su comportamiento catalítico.

Teniendo en cuenta que algunas reacciones se ven favorecidas por la presencia de un determinado tipo de sitios ácido-base (sitios ácidos muy fuertes, sitios básicos, o sitios ácidos débiles) [2, 5, 6], las características ácido-base requeridas en la transformación de reactivos en productos valiosos o en subproductos, son determinantes cuando se trata de orientar una reacción en una dirección específica. Por tal motivo, en muchos casos un manejo adecuado de las propiedades ácido-base de los catalizadores permite modular la selectividad [1,2,4-8].

Una completa caracterización de las propiedades ácido-base de un sólido, requieren la determinación de la densidad, naturaleza (tipo Brønsted o Lewis) y fuerza de los sitios ácidos y básicos [1, 6, 9]. Estas determinaciones no son fáciles de realizar, en muchas ocasiones se necesita la implementación de varios métodos complementarios y correlacionarlos para poder identificar y cuantificar todas las características antes mencionadas, además generalmente se requiere de equipos de medición costosos [9-12].

Se han desarrollado una variedad de métodos para determinar las propiedades ácido-base en sólidos, los cuales se clasifican en tres grupos: (1) pruebas de adsorción selectiva de moléculas sonda, (2) titulación usando indicadores, y (3) desempeño catalítico utilizando reacciones modelo [2,13-21]. Estos se diferencian el uno del otro en los principios químicos y físicos en los que se fundamentan. El primer grupo está basado en el uso de técnicas fisicoquímicas tales como infrarrojo o espectroscopía UV- visible, calorimetría y termodesorción, permitiendo distinguir los sitios ácidos (Lewis o Brönsted) y básicos [3, -20]. Para estas pruebas se ha usado piridina y 2,6-dimetil piridina para los sitios ácidos y CO<sub>2</sub> para los sitios básicos, entre otros [12, 21, 22]. El segundo grupo, se basa en el uso de indicadores coloreados [23,10] en fase líquida y en el último grupo las reacciones comúnmente usadas son: isomerización de alquenos, deshidratación de alcoholes, isomerización de o-xileno y desalquilación de cumeno, principalmente [16-19].

Los ensayos catalíticos empleando reacciones modelo son de gran importancia y extensamente utilizados para caracterizar la acidez de los catalizadores sólidos y presentan ciertas ventajas con relación a los otros métodos [14,16]. En primera instancia, la implementación de este método es generalmente más asequible debido al elevado costo de otras técnicas más sofisticadas. En algunos casos los resultados que se obtienen permiten determinar la fuerza ácida de los catalizadores y dependiendo del sistema evaluado, diferenciar el tipo de sitios (Lewis o Brönsted), recurriendo a determinaciones de selectividad sobre la base de productos de reacción [14]. También se debe destacar que este método es por naturaleza solo sensible a sitios reactivos del sólido y funciona aún para situaciones en donde el número de sitios es bajo, pues permite ajustar condiciones de operación (caudal, temperatura, y peso del catalizador) [14].

Una de las reacciones modelo más utilizadas es la deshidratación de alcoholes, la cual tiene la ventaja de presentar diferentes productos dependiendo de la naturaleza del alcohol, el tipo de catalizador y de los sitios presentes en éste [14]. En general la descomposición de alcoholes se puede llevar a cabo por dos

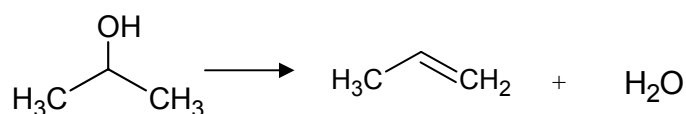
reacciones paralelas, la deshidratación, la cual se desarrolla preferentemente sobre sitios ácidos y la deshidrogenación que se lleva a cabo en sitios básicos y/o sitios redox [10-16, 20, 22, 24-29, 30-35].

Uno de los alcoholes tradicionalmente empleados es el 2-propanol, comúnmente llamado isopropanol (IPA), este alcohol secundario fue propuesto por Ai- [28] para caracterizar la acidez de sólidos. La gran aceptación de este compuesto se debe a la simplicidad (generalmente solo tres productos de reacción), los buenos resultados obtenidos con esta técnica y al extenso número de investigaciones que respaldan su uso.

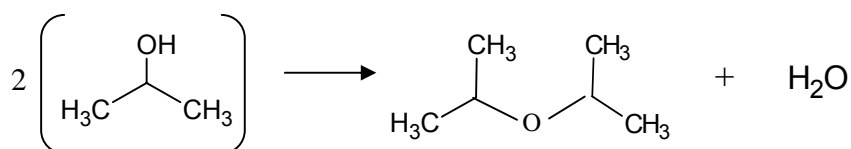
Resultados experimentales presentados en la literatura [13-15, 22, 24, 29-30] sobre la deshidratación del 2-propanol, muestran que ésta no solo es influenciada por las características ácido-base de los catalizadores, si no también por las condiciones a las cuales se lleva a cabo la experimentación, tales como temperatura de reacción, presión parcial, naturaleza y selección del gas de arrastre, etc. [15, 22, 24,30].

Como es bien conocido en la literatura [25, 28, 37-52], los productos de la reacción de descomposición del 2- propanol son: propeno (P) y di-isopropiléter (DIE) para la deshidratación y acetona(A) para la deshidrogenación. Las reacciones son las siguientes:

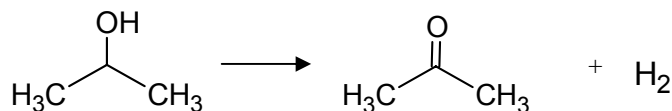
(1) Deshidratación unimolecular



(2) Deshidratación bimolecular

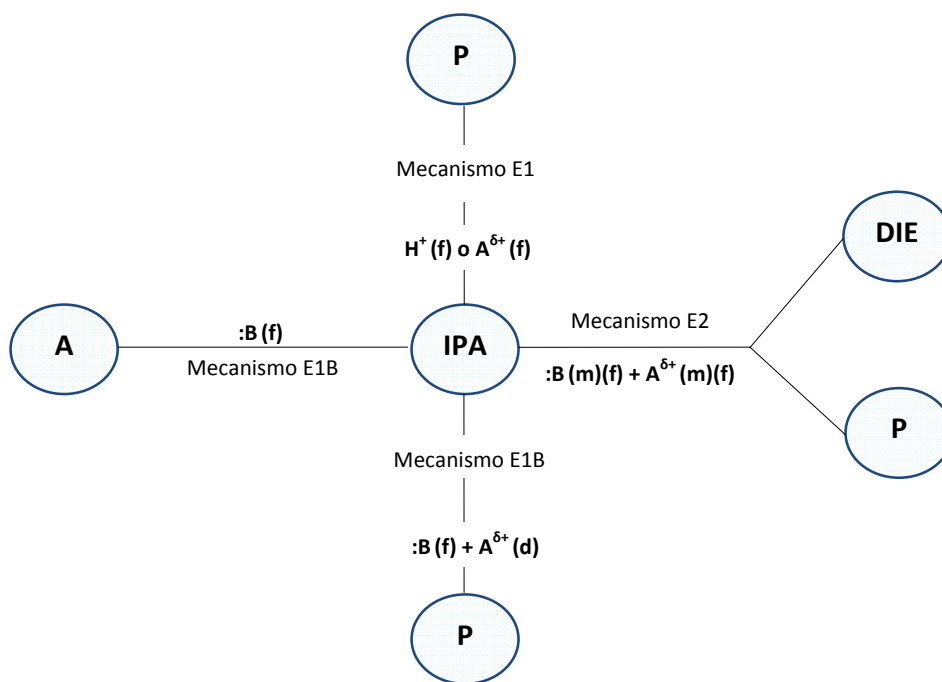


(3) Deshidrogenación.



Estas reacciones se llevan a cabo generalmente por mecanismos de eliminación, E1, E2 y E1b [10, 21, 22, 24, 33-34, 46], como se muestra en el Figura 1. El mecanismo E1 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 [11, 25, 35]. En el mecanismo E2, se requiere la presencia de un par ácido Lewis-base de naturaleza fuerte o mediana, puede formarse propeno o di-isopropiléter dependiendo si en el catalizador se adsorbe, una o dos moléculas de alcohol [33, 34, 42]. Cuando una molécula de alcohol es adsorbida sobre dos sitios adyacentes (par ácido-base), se da 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 propeno [32, 34, 42]. De otra manera, al ser dos las moléculas absorbidas 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 el éter [24]. Por último, el mecanismo E1b se da en sitios básicos fuertes y/o en sitios par ácido base, en los cuales se puede dar la ruptura del enlace O-H o del enlace C-H en el alcohol. Cuando los sitios básicos son predominantes el ataque entonces se da en el enlace C-H, formándose un carboanión intermedio, finalizando con la formación de propeno, mientras que si la ruptura es del enlace O-H se forma acetona, [28, 33,34, 42]. Cabe destacar que aunque la producción de acetona se presenta primordialmente sobre sitios básicos fuertes [29], también pueden contribuir en su formación sitios concertados ácido-base y sitios redox [30].

Figura 1. Esquema de los Mecanismos de la Reacción de Descomposición del 2-propanol (IPA). Productos de deshidratación: DIE y P, y producto de la deshidrogenación: A. (  $H^+$ , sitios ácidos Brönsted;  $A^{\delta+}$ , sitios ácidos Lewis; : B, sitios básicos; m,f,d indican sitios medios, fuertes y débiles.) [33]



Como se describió anteriormente el propeno sobre catalizadores ácidos es formado mediante los mecanismos E1 y E2, la preferencia por uno de estos, depende de la naturaleza del alcohol. Así pues, los alcoholes primarios tienen una fuerte inclinación por el mecanismo E2, mientras el mecanismo E1 se ve favorecido en alcoholes secundarios y terciarios [33, 25, 42].

En este trabajo se implementó la reacción de deshidratación del 2-propanol, como reacción modelo, esta constituye una alternativa confiable y asequible que permite caracterizar la acidez de catalizadores sólidos en el laboratorio del CICAT, donde por el momento no se cuenta con otros métodos que implican el uso de equipos sofisticados. Para esto, se evaluaron dos series de catalizadores, la primera serie, catalizadores CoMo soportados sobre gama alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), modificada con

diferentes contenidos de boro, potasio y sodio respectivamente y otra serie de catalizadores CoMo soportados sobre alúmino-silicatos amorfos (ASA) con variaciones en su relación atómica (Al/Si), lo cual permite probar una gama de catalizadores con diferentes características ácidas.

Teniendo en cuenta que la descomposición de los alcoholes es usada como indicador de sitios ácidos y básicos de la superficie del catalizador, la relación entre la deshidratación y la deshidrogenación puede ser usada para caracterización de las propiedades ácido-base de los catalizadores, por lo cual los resultados mostrados se dan en función de las relaciones  $(P+DIE)/A$  y  $P/DIE$ , de las cuales se puede obtener información sobre la densidad de sitios ácidos de la primera relación e información acerca de la fuerza ácida de los sitios y/o de la relación (acidez Brönsted/acidez Lewis) en el caso de la segunda. La conversión total de la deshidratación del 2-propanol da información acerca de la densidad de sitios activos (ácidos y básicos). Estas expresiones son también utilizadas por varios autores [18, 28, 30, 37-40].

Se probó la reproducibilidad de este método, mediante el análisis estadístico de pruebas repetitivas a las mismas condiciones de reacción para verificar la confiabilidad de los resultados y además se hizo una comparación de la conversión y relaciones olefina/éter obtenidas para diferentes temperaturas con un mismo catalizador con el fin de establecer un criterio para la selección de las condiciones experimentales.

Este proyecto está enmarcado dentro del proyecto de investigación “Desarrollo de materiales para hidrotratamiento catalítico profundo de fracciones de petróleo colombiano”, código 110202-06-17636 financiado por Colciencias-UIS.

## 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 1.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En la reacción de descomposición de 2-propanol se probaron dos series de catalizadores; catalizadores soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (serie 1) y catalizadores soportados en ASA (serie 2). Estos catalizadores fueron preparados en el Centro de Investigaciones en Catálisis en trabajos anteriores [4, 5, 43]. A continuación se describen los métodos de preparación utilizados y las características texturales de las dos series de catalizadores.

A partir de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Procatalyse se prepararon los catalizadores de la serie 1, mediante impregnación con soluciones acuosas de  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  y soluciones de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  en metanol, respectivamente, para obtener por el método de impregnación húmeda incipiente los soportes,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  con diferentes contenidos de potasio, sodio y boro, Posteriormente se les impregnó molibdeno (10%  $\text{MoO}_3$ ) y cobalto (2%  $\text{CoO}$ ) por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva. Después de cada impregnación los sólidos se sometieron a secado con aire (120°C por 12 h) y tratamiento térmico (500°C por 4 h) [4,43]. En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura y las características texturales de los catalizadores de la serie 1.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con Boro, Potasio y Sodio [4,43].

<i>Catalizador</i>	<i>A<sub>BET</sub></i> (m <sup>2</sup> /g)	<i>PV</i> (cm <sup>3</sup> /g)	<i>PD</i> (Å)
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	194	0,49	<b>100</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	205	0,51	<b>100</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	204	0,49	<b>95</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	202	0,49	<b>97</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8)	----	----	----
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K(1)	190	0.50	<b>106</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K(3)	179	0.48	<b>108</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K(5)	162	0.45	<b>104</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na(1)	194	0.51	<b>106</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na(3)	183	0.48	<b>106</b>
CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na(5)	164	0.45	<b>113</b>

A<sub>BET</sub>: área específica, PV: volumen de poro, PD: diámetro promedio de poro. Entre paréntesis: % nominal K, Na, o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El soporte de los catalizadores de la segunda serie de catalizadores se preparó por el método sol-gel, obteniendo así materiales con diferentes relaciones Al/Si, posteriormente se incorporó Co y Mo por el método de impregnación húmeda incipiente a las mismas condiciones de secado (70°C por 2 h) y tratamiento térmico (500°C por 12 h) [4, 5, 43]. En la Tabla 2 se presenta la nomenclatura y las características texturales de los catalizadores de la serie 2.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores CoMo/ASA(x) [5].

<i>Material</i>	<i>A<sub>BET</sub></i> (m <sup>2</sup> /g)	<i>PV</i> (cm <sup>3</sup> /g)	<i>PD</i> (Å)
ASA (1/3)*	----	----	----
ASA (1)	----	----	----
ASA (2)	378	0,49	<b>51</b>
ASA (3)	550	1,04	<b>76</b>
ASA (5)	508	0,78	<b>62</b>

A<sub>BET</sub>: área específica, PV: volumen de poro, PD: diámetro promedio de poro. \* Lo que esta entre paréntesis representa la relación Al/Si.

## 1.2. REACCIÓN DE 2-PROPANOL

La reacción de descomposición del 2-propanol se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo (CATATEST DE OXIDACIÓN) que se encuentra ubicado en el laboratorio del Centro de investigaciones en Catálisis, CICAT- UIS. Este sistema permite la evaluación de catalizadores en reacciones gaseosas a diferentes temperaturas. El montaje y la descripción detallada de este equipo se encuentra reportado en trabajos previos [6, 7].

En cada reacción fueron utilizados 0.3 g de catalizador que se sometieron a un secado *in situ* con N<sub>2</sub> a 120 °C durante 1 h. El reactor fue alimentado con una corriente de N<sub>2</sub> (20 ml/min) saturado a temperatura ambiente con 2-Propanol (Baker, 99.9%). Las reacciones del 2-propanol se llevaron a cabo a presión atmosférica y temperaturas en un rango de 150-220°C, según la actividad presentada por el catalizador. Este intervalo de temperaturas fue seleccionado teniendo en cuenta las condiciones utilizadas en otros trabajos realizados sobre la descomposición del 2-propanol [3, 8, 15, 22, 24, 26, 45], y se verificó que dentro de este rango no se presenta descomposición térmica del alcohol. Para esto, se sometió el sistema a un aumento gradual de temperatura entre 100-300 °C en ausencia de catalizador y se determinó que por encima de 220 °C el alcohol comienza a descomponerse térmicamente, por lo que se estableció esta temperatura como el límite superior para los ensayos catalíticos. Este resultado es concordante con los reportados en la literatura [35].

Los productos de la reacción se analizaron por cromatografía de gases en un equipo HP 6890 provisto de un detector FID y una columna HP-INNOWAX 50 m x 0.32 mm x 0.25 µm conectado en línea. Las muestras gaseosas fueron inyectadas automáticamente cada media hora durante un tiempo total de reacción de 4 h. La identificación de los productos se llevó a cabo por GC-MS.

### 1.3. EXPRESIÓN DE RESULTADOS

La selectividad en la reacción de descomposición de 2-propanol, se representa mediante la relación entre los productos de reacción,  $\frac{P}{D}$  y  $\frac{(P+DIE)}{A}$ , las cuales dan información de la fuerza acida y la densidad de sitios ácidos respectivamente. La conversión de 2-propanol es reportada como indicativo de los sitios activos totales del catalizador.

### 1.4. ANALISIS DE REPRODUCIBILIDAD

El análisis de reproducibilidad se realizó con el fin de establecer el límite de confianza, la desviación estándar y promedio en los datos de conversión del 2-propanol, la relación P/DIE y la relación (P+ DIE)/ A.

Para esta prueba se realizaron cuatro repeticiones de la reacción de descomposición de 2-propanol a 200°C y presión atmosférica, para lo cual se tomaron al azar 2 catalizadores: CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%) y CoMo/ASA (2), uno de cada serie. En cada reacción se determinó la conversión del 2-propanol, la relación P/DIE y la relación (P+ DIE)/ A y se compararon los resultados obtenidos para cada reacción bajo las mismas condiciones. Y de esta forma determinar la reproducibilidad de los ensayos catalíticos empleando la reacción de descomposición del 2-propanol.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

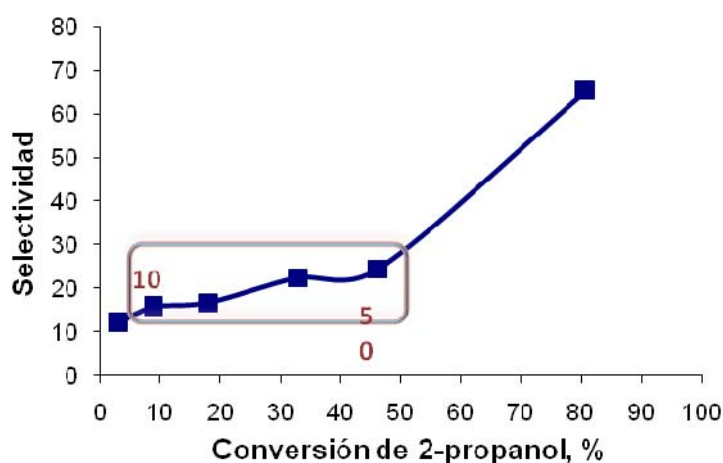
### 2.1. DESCOMPOSICIÓN DEL 2-PROPANOL

Como productos de reacción de la descomposición del 2-propanol se detectó el propeno, el di-isopropiléter y la acetona y se determinaron las diferentes tendencias para cada serie de catalizadores analizados en particular, en función de los contenidos de modificadores ( $B_2O_3$ , Na, K o relación atómica Al/Si). Posteriormente se realizó un análisis cuantitativo y una comparación entre los diferentes grupos de catalizadores, para encontrar en orden de magnitud el comportamiento de una serie con respecto a otra en cuanto a las características ácidas. Seguidamente se describirá con más detalle este comportamiento.

Como ya se mencionó, la selectividad en la reacción también depende de las condiciones de reacción, es así como en experimentos preliminares se observó una fuerte dependencia de la selectividad P/DIE, con respecto a la conversión. Por consiguiente se estableció un intervalo de conversiones en donde la relación P/DIE no varíe significativamente para realizar las reacciones en lo posible dentro de este intervalo, para hacer más representativas las comparaciones entre los catalizadores, ya sean de una misma serie o series diferentes. Para esto se seleccionó un catalizador que presentara relativamente alta actividad y que tuviera todos los sitios activos para esta reacción, de tal manera que condujeran a todos los productos posibles. Para este fin se escogió el catalizador  $CoMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(8)$  y se realizó una prueba de deshidratación del IPA a presión atmosférica y diferentes temperaturas (160-220°C). En la Figura 2, se presenta los resultados de este experimento preliminar. Como se muestra en la Figura 2, existe un rango de conversiones entre 10 y 50 % correspondiente a temperaturas entre 170 y 210°C para este catalizador, en el que, no se presentan variaciones significativas en la relación P/DIE.

Por tal motivo se escogió este rango de conversiones para todos los catalizadores, porque se considera más confiable su comparación dentro de este intervalo.

Figura 2. Intervalo de conversión del 2-propanol para las cuales la relación P/DIE se mantiene aproximadamente constante.



## 2.2. CATALIZADORES CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODIFICADA

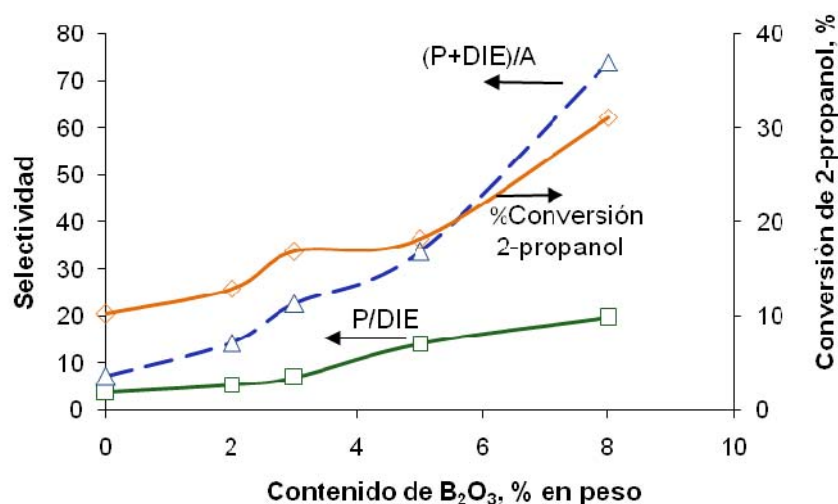
La alúmina es generalmente considerada como un material anfótero y presenta fuertes sitios ácidos Lewis, mientras para la fuerza de sus sitios básicos todavía no hay un criterio unificado [12]. Sin embargo, en los resultados que serán mostrados posteriormente se evidenció que en todos los catalizadores soportados sobre alúmina modificada, las variaciones en el comportamiento del catalizador en la descomposición de 2-propanol fueron significativas., lo que permite hacer un adecuado análisis de los resultados obtenidos.

### 2.2.1. Catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x)

Las reacciones de descomposición del IPA para este tipo de catalizadores fueron realizadas a 200°C. A esta temperatura este grupo se encuentran dentro del rango de conversiones seleccionado inicialmente.

En general, para estos catalizadores se obtuvo propeno en mayor proporción, y diisopropiléter y acetona en menores cantidades. La selectividad hacia dichos productos depende de la fuerza y distribución de sitios ácidos o básicos, primando para este caso los sitios ácidos. En la Figura 3 se presenta la variación de la selectividad y la conversión con el aumento de contenido de  $B_2O_3$  en los catalizadores  $CoMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$ . Mostrando una dependencia directa en la conversión, densidad y fuerza de los sitios ácidos con el contenido de Boro en los catalizadores.

Figura 3. Resultados de la reacción del 2-propanol a 200°C en los catalizadores  $CoMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$ , en función del contenido de  $B_2O_3$ .



Se observa que las variaciones en la conversión entre el catalizador de referencia y los catalizadores del 2 y 3 % de  $B_2O_3$  son pequeñas; en el catalizador del 5 %  $B_2O_3$  se observa una diferencia mayor y finalmente entre el 5 y 8% de  $B_2O_3$ , se presenta el mayor incremento para todo este grupo de catalizadores. Siendo el del 8 % de  $B_2O_3$  el que presenta la mayor actividad en la reacción de descomposición del 2- propanol.

Las tendencias presentadas para las selectividades son parecidas a las de la conversión, dándose para la relación P/DIE un comportamiento más suave.

Muchas investigaciones se han realizado acerca del efecto de la incorporación de Boro sobre la superficie de la alúmina, mostrando que esta modificación aumenta el carácter ácido con respecto a la alúmina pura [52,54,55]. Esta acidez es reflejada en un aumento en la actividad catalítica en reacciones típicas catalizadas por ácido como lo es la isomerización de 1-buteno y m-xileno, entre otras [54,55]. Esta tendencia ácida se atribuye a que el boro en la superficie de la alúmina se dispersa consumiendo los grupos OH básicos de ésta [17] formando especies de boro, trigonal ( $\text{BO}_3$ ) y tetrahedral ( $\text{BO}_4$ ), generando 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 [16,54,55]. Algunos autores relacionan el incremento de la acidez en este tipo de catalizadores con la cantidad relativa de boro tetrahedral [45-47,55], el cual aumenta con el contenido de boro [54,55]. También se ha reportado que las habilidades para remover electrones o donar protones son afectadas por el oxígeno extra aportado por las especies  $\text{BO}_4$  [54, 55].

En cuanto al tipo de acidez presente, los catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$  muestran ambos sitios Lewis y Brönsted [54,55]. Algunos autores relacionan el comportamiento ácido de estos con sitios ácidos Brönsted, que incrementan con el contenido de boro [54,55]. Sato et al [55] demuestran esto con un estudio TPD de adsorción de 3,5 di-metil-piridina y 2, 6 di-metil-piridina, teniendo en cuenta que, la primera se adsorbe sobre los dos tipos de sitios ácidos y la segunda es selectivamente adsorbida sobre sitios ácidos Brönsted. La diferencia entre estos dos perfiles muestra que los sitios ácidos Lewis de la alúmina son cambiados a sitios ácidos Brönsted, con un consecuente cambio en la fuerza ácida, en función del incremento de boro.

En trabajos previos de nuestro grupo se estableció que en condiciones típicas de hidrotratamiento las funciones ácidas, que promueven reacciones de

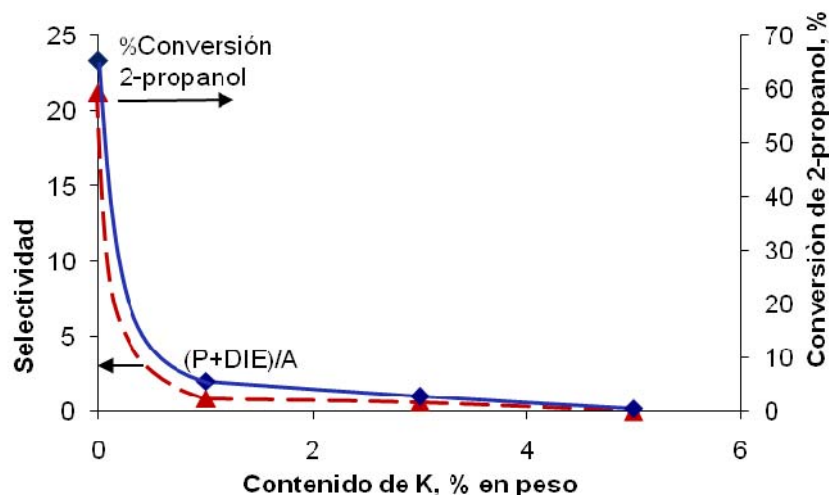
isomerización y craqueo cuando se utilizan catalizadores CoMo y NiMo soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada por adición de boro aumentan cuando aumenta el contenido de éste en el catalizador [ 2, 4]. Así mismo estudios realizados en otros grupos de investigación reportan iguales resultados [18,53].

Los resultados obtenidos en la reacción de 2- propanol en estos catalizadores muestran un aumento en el número de sitios activos representado en la conversión y un incremento en la densidad y fuerza de los sitios ácidos dada por las relaciones (P+DIE)/A y P/DIE respectivamente. Donde el comportamiento presentado por la relación P/DIE sugiere un posible predominio de una clase de sitios ácidos fuertes en particular (Brönsted, Lewis o ambos). Aunque con los resultados mostrados no se pueden afirmar exactamente cuál es el tipo de sitio ácido responsable de este comportamiento, se podría pensar que es debido a los sitios ácidos tipo Brönsted, teniendo en cuenta que el tipo de modificación que se efectuó por la adición de boro, conduce a este tipo de cambios en el catalizador, como se ha mencionado anteriormente según los reportes de la literatura. Por lo tanto, los resultados obtenidos para determinar la acidez de los catalizadores CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$  son concordantes con lo que se podría esperar, lo cual es un indicativo de la validez y coherencia de nuestros resultados.

### **2.2.2. Catalizadores CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$**

En este grupo de catalizadores la descomposición se llevó a cabo a 220°C. Se detectaron como productos de reacción propeno y acetona en muy bajas proporciones. En la Figura 4 se presenta la variación de la selectividad y la conversión con el aumento de contenido de K en los catalizadores CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$ .

Figura 4. Resultados de la reacción del 2-propanol a 220° C en los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K(x), en función del contenido de K.



Se ha reportado en la literatura que los cambios en la acidez de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la incorporación del potasio, se pueden atribuir a que el ion K<sup>+</sup> se adsorbe selectivamente en la superficie de la alúmina, con la consecuente formación de un complejo  $[\equiv Al - OH]^- K^+$  que neutralizan los sitios ácidos más fuertes y conduce al aumento en la basicidad de ese sitio [21,35,36, 48]. Es así como la influencia de los metales alcalinos sobre el comportamiento de los catalizadores, no solo se da por factores estéricos, sino también por las posibles modificaciones electrónicas que ocasionan. Esto es demostrado mediante diferentes trabajos. De Miguel, et al. [21] realizando mediciones de RMN observan la desaparición de la banda que corresponde al Al<sup>+3</sup> tetrahedral en estos materiales, demostrando de esta forma la presencia del complejo. En otras investigaciones sobre la modificación de la alúmina con la adición de metales alcalinos, muestran con estudios de IR de de CO adsorbido en la superficie de los catalizadores, que cuando se disminuye la energía de enlace de la molécula de CO en los sitios Al<sup>+3</sup> tetrahedrales, se evidencia una posible modificación electrónica [21, 36].

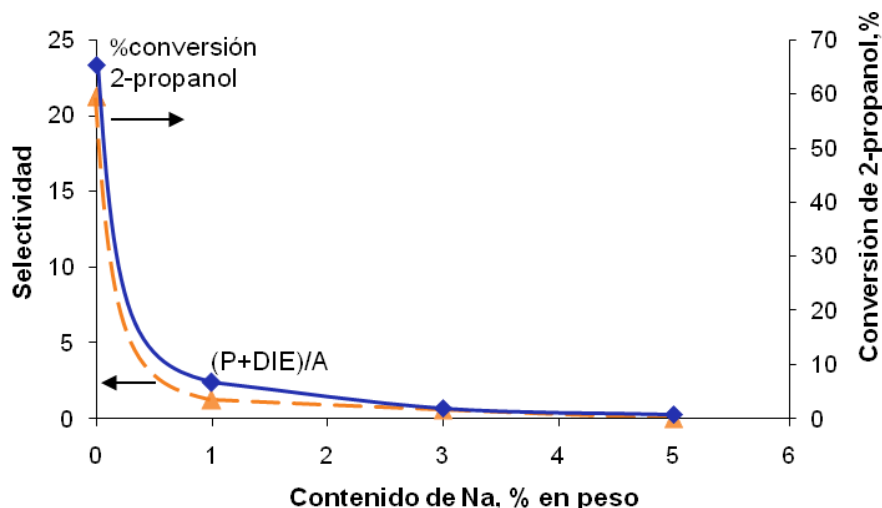
En la Figura 4 se observa que se presenta una disminución en la conversión del 2-propanol y la selectividad (P+DIE)/A a medida que aumenta el contenido de potasio en el catalizador. Aunque las conversiones presentadas por estos catalizadores no están dentro del intervalo establecido para las mediciones experimentales que se planteó previamente, se puede apreciar en los resultados presentados en la Figura 4, que la disminución en los sitios activos totales es debido a la neutralización de los sitios ácidos, seguramente debido a que es en éstos donde el potasio se ancla [35, 36]. Esta observación está de acuerdo con los resultados del TPD de amoníaco mostrados en un trabajo previo para este mismo tipo de catalizadores, en el cual se observó una gran disminución de la acidez total entre el catalizador soportado sobre alúmina sin modificar y el catalizador con 1% de K, seguido de pequeñas disminuciones con el incremento de mayores contenidos de K [43].

Comparando los resultados para el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con los de los catalizadores modificados con K, (Fig. 4) se observa una gran disminución en la actividad en la descomposición del IPA, con respecto al catalizador con 1% K, y luego una disminución menos evidente con los posteriores incrementos en el contenido de potasio en el catalizador, alcanzándose conversiones tan bajas, que no superan el 6% y valores menores que 1 en la relación (P+DIE)/A. Estos resultados indican el predominio de sitios básicos en la superficie del catalizador, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados por la literatura [35, 36, 48].

### **2.2.3. Catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$**

Para los catalizadores modificados con Na, al igual que para el grupo anterior, la descomposición del 2-propanol se realizó a 220°C. Obteniéndose como productos de reacción pequeñas cantidades de propeno y acetona. En la Figura 5 se presenta la variación de la selectividad y la conversión con el aumento de contenido de Na en los catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$ .

Figura 5. Resultados de la reacción del 2-propanol a 220° C en los catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na(x), en función del contenido de Na.



Algunos autores reportan que el sodio conduce al bloqueo de los centros ácidos de Brønsted y una disminución en los sitios ácidos Lewis con el incremento en el contenido de Na. Sarbak [56] mediante estudios de espectroscopia FT-IR de adsorción de piridina que permiten la detección de sitios Lewis y Brønsted para catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con sodio observó la presencia de sitios Lewis.

Se han reportado en estudios específicos de la reacción de descomposición de 2-propanol sobre catalizadores soportados en alúmina modificada con sodio, que el cambio en la selectividad y la disminución en la conversión se debe al efecto del sodio en la superficie de la alúmina que puede conllevar al bloqueo o neutralización de sitios activos por la formación de compuestos NaOx [50].

En los resultados obtenidos para este grupo de catalizadores se observó que la selectividad hacia la deshidrogenación es mayor que la de deshidratación, de tal forma que la producción de propeno, la conversión y la relación (P+DIE)/A disminuyen con el contenido de sodio, haciéndose también menor la densidad de sitios ácidos. Esto indica el predominio de sitios básicos en la superficie del

catalizador. La relación P/DIE no está definida por la ausencia de di-isopropiléter como producto de reacción. Además, la cantidad de propeno producida es muy poca y con tendencia decreciente, por lo tanto, se puede decir que los sitios ácidos presentes en el catalizador desaparecen a medida que aumenta el contenido de sodio en el catalizador, mostrando así que la reacción de descomposición de 2-propanol es sensible a la eliminación de los sitios ácidos del catalizador. Los resultados obtenidos son comparables con lo reportado en la literatura presentando resultados semejantes [18,50,51 ].

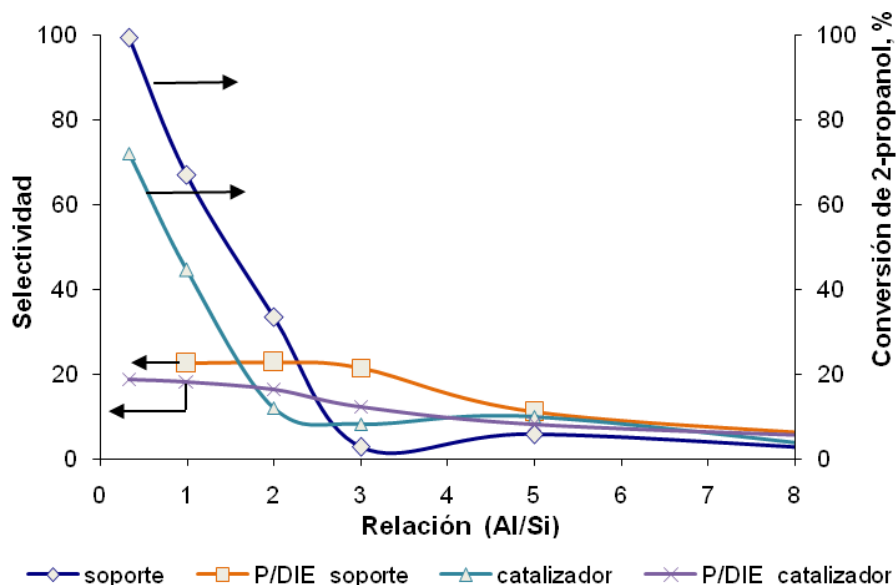
Las modificaciones de sodio sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentan un comportamiento similar a las hechas con potasio, ya que ambos son metales alcalinos y por ser pertenecientes a un mismo grupo tienen propiedades análogas.

### **2.3. Catalizadores CoMo/ASA(x)**

Los catalizadores de esta serie fueron evaluados a una temperatura de 170 °C, permaneciendo en la mayoría de los casos dentro del rango de conversiones establecidas como rango de confiabilidad.

En esta serie se observó la producción de propeno, acetona y di-isopropiléter en menor proporción. Siendo el propeno el que se produjo en mayor cantidad. En la Figura 6, se observa la variación de la conversión y selectividad de los soportes ASA y catalizadores CoMo/ASA(x) en función de la relación atómica Al/Si.

Figura 6. Resultados de la reacción del 2-propanol a 170°C en los catalizadores CoMo/ASA(x), en función de la relación Al/Si.



La literatura presenta algunas publicaciones en donde también se ha estudiado el efecto de la relación atómica Al/Si con respecto al aumento en la actividad catalítica hacia la deshidratación de 2-propanol. M. Asomoza [26] encontró que la actividad de los soportes, con respecto a los catalizadores es mayor. Por otra parte A. Corma y J. Pérez. [51], relacionan el tipo de acidez sugiriendo que la actividad de un ASA 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 Lewis/Brönsted decrece, teniendo en cuenta que la introducción de silicio en la red de la alúmina genera sitios ácidos de Brönsted en la estructura [18].

Tomando en cuenta que la cantidad de propeno obtenido disminuye a medida que aumenta la relación atómica Al/Si, se puede decir que la presencia de los sitios ácidos de Brönsted fueron los que tuvieron influencia sobre dicha selectividad. Así pues, que a medida que disminuye la relación ácida, la densidad de los sitios

Brønsted se hace mayor en esta serie de catalizadores, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados por Sato, et al [45], quienes a través de estudios de descomposición a temperatura programada del 2,6 dimetil piridina, muestran que los sitios ácidos de Lewis de la alúmina son cambiados a sitios ácidos de Brønsted con el incremento del contenido de sílice en los ASA.

Los resultados obtenidos para los catalizadores de esta serie evidencian que la reacción de descomposición de 2-propanol es sensible al cambio en los sitios ácidos del catalizador de acuerdo al cambio en la relación Al/Si.

## **2.4 ESTANDARIZACIÓN DE LOS RESULTADOS.**

Los resultados obtenidos para los diferentes tipos de catalizadores empleados fueron estandarizados, ya que las pruebas se llevaron a cabo a distintas condiciones de reacción, esto mediante la construcción de una escala de acidez dada en unidades arbitrarias (u.a.a), para lo cual, se utilizó como referencia el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(8)$ , escogido por presentar todos los productos de reacción y tener una buena actividad en la reacción de descomposición del 2-propanol

Los valores que se quieren determinar son los sitios activos totales a partir de la conversión, la fuerza de sitios ácidos dada por la relación  $P/DIE$  y la densidad de sitios ácidos dada por la relación  $(P+DIE)/A$ . En la tabla 3, se muestran los valores para la conversión y las relaciones antes mencionadas para el  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(8)$  a las mismas temperaturas a las cuales se llevo a cabo la reacción para los distintos catalizadores.

Tabla 3. Conversión, relaciones P/DIE y (P+DIE)/A del catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(8).

Temperatura(°C)	% Conversión IPA	P/DIE	(P+DIE)/A
170	3,066	12,166	
200	32,948	22,5	59,471
220	80,764	65,390	115,049

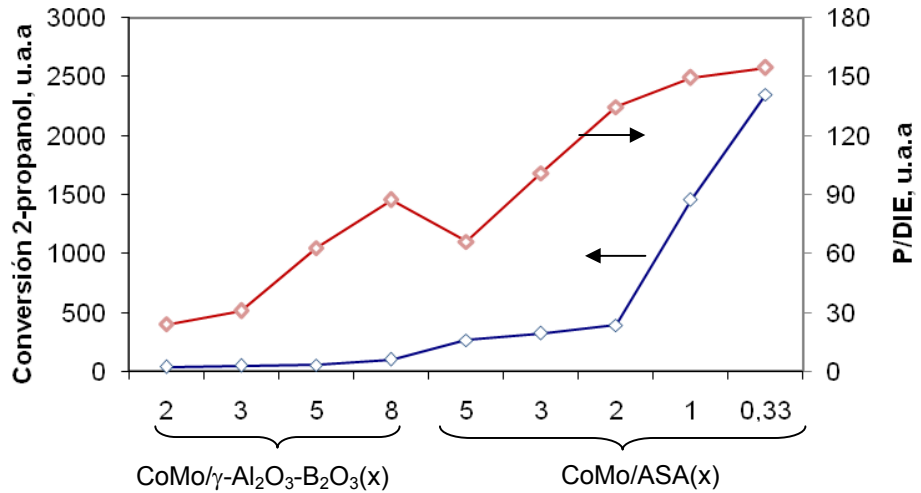
La escala generada consiste en dar un valor de 100 al catalizador de referencia, para cada uno de los parámetros que se quieren determinar y posteriormente calcular los valores correspondientes de las nuevas variables para los demás catalizadores, según la siguiente relación:

$$Y_n = \frac{X_{\text{catalizador-Trxn}}}{X_{\text{referencia-Trxn}}} \times 100$$

Donde X representa valores de conversión, o de relaciones P/DIE, (P+DIE)/A según sea la variable que se quiera generar, siendo  $X_{\text{catalizador-T}}$  y  $X_{\text{referencia-T}}$  los valores para cada catalizador y para el de referencia respectivamente, a la temperatura de reacción correspondiente. Y  $Y_n$  puede representar los sitios activos totales, fuerza o densidad de sitios ácidos.

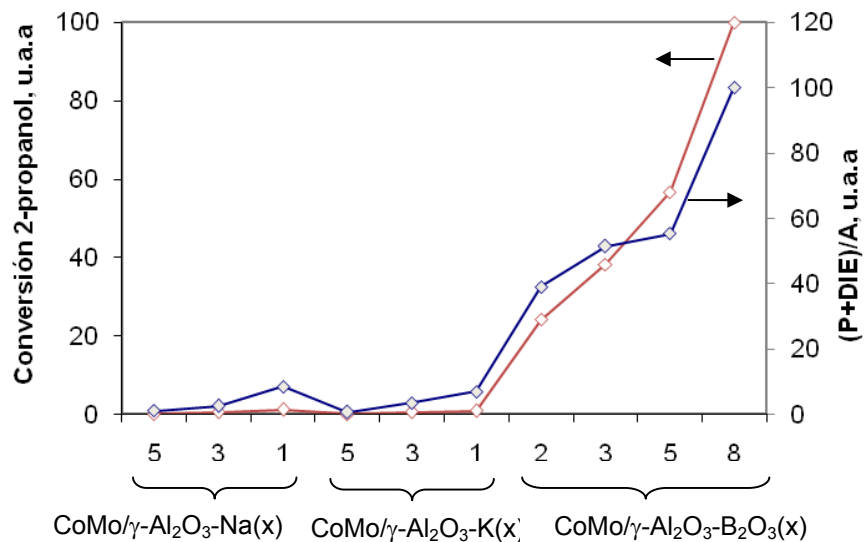
Esta estandarización permite hacer una comparación entre todos los tipos de catalizadores. En la figura 7, se muestran las medidas relativas de las conversiones de 2-propanol y la relación P/DIE en u.a.a, para cada uno de los catalizadores a comparar. Debido a que los catalizadores de la serie 1, modificados con Na y K tienen valores muy bajos dentro de la escala de acidez se muestran en la figura 8.

Figura.7. Escala de acidez para catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$  y  $\text{CoMo}/\text{ASA}(x)$ .



En la figura 7, se observa que entre los catalizadores con  $\text{CoMo}/\text{ASA}(x)$  y los  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ , los que presentan un mayor contenido de sitios activos totales y mayor fuerza acida son los  $\text{CoMo}/\text{ASA}(x)$ , en excepción del  $\text{CoMo}/\text{ASA}(5)$ , el cual es menor que el catalizador con 8% de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Figura. 8 Escala de acidez para catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ ,  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$  y  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(x)$



En la figura 8 se observa que los catalizadores que presentan mayor contenido de sitios activos y densidad de sitios ácidos, son los catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ . De tal forma que si se comparan las Figuras 7 y 8 se tendrían en orden de magnitud como los más ácidos los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{ASA}(X)$ , seguidos de los  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ ,  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}(x)$  y  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ . Entonces la estandarización de los datos obtenidos permite comparar las características ácido-base presentes en todos los catalizadores.

## 2.5 ANALISIS DE REPRODUCIBILIDAD

En la tabla 4 y 5, se muestra los resultados de la prueba para determinar la reproducibilidad de la conversión y selectividad de la reacción de descomposición del 2-propanol.

Tabla 4. Parámetros medidos para la reproducibilidad, de la reacción de descomposición de 2-propanol en el catalizador  $\text{CoMo ASA Al/Si}=2$ .

Parámetros estadísticos	% Conversión IPA	P/DIE	(P+DIE)/A
Promedio	58.48	48.80	481.62
Desviación Estándar	5.94	0.29	0.11
Intervalo de confianza	0.41	0.61	0.004
Coefficiente de variación	10.16	0.010	0.023

Tabla 5. Parámetros medidos para la reproducibilidad, de la reacción de descomposición de 2-propanol en el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ .

Parámetros estadísticos	% Conversión IPA	P/DIE
Promedio	19.96	9.08
Desviación Estándar	2.46	0.82
Intervalo de confianza	0.07	0.03
Coefficiente de variación	12.21	9.07

El análisis de los parámetros estadísticos presentados en las tablas 3 y 4 permiten afirmar que la dispersión de los valores de conversión y de las relaciones  $P/DIE$  y  $(P+DIE)/A$  es relativamente baja, teniendo en cuenta que se están comparando porcentajes. La confiabilidad del método es buena teniendo en cuenta que el coeficiente de varianza para ambos catalizadores es prácticamente el mismo y el intervalo de confianza es pequeño para ambas pruebas. Por otra parte, hay que tener en cuenta que en el error de las medidas debe considerarse los errores acumulados de todo el sistema de reacción que incluye el reactor [6], el cromatógrafo y el sistema de alimentación, entre otros.

No se encontró influencia significativa en los resultados de las pequeñas variaciones del peso del catalizador y de la temperatura ambiente. Por lo tanto los errores encontrados corresponden a errores experimentales del conjunto del sistema de reacción y operación.

## CONCLUSIONES

- La descomposición del 2-propanol como método de medición de acidez es una buena alternativa teniendo en cuenta, que es de fácil implementación y se obtienen resultados comparables a los de otros métodos mas sofisticados.
- Los resultados obtenidos con la reacción del 2-propanol como método para determinar la acidez de sólidos son coherentes y validos, al compararlos con los reportados por la literatura, presentándose el comportamiento esperado para cada tipo de catalizador.
- Se determinó un intervalo de conversiones en el cual las relaciones  $P/DIE$  y  $(P+DIE)/A$  se mantienen constante, asegurando que dentro de este intervalo el comportamiento observado se deba a las propiedades ácido-base del catalizador y no a otros factores que afecten la reacción.
- Los resultados obtenidos sirven para comparar la acidez respecto a la densidad de sitios ácidos y fuerza ácida de un mismo grupo de catalizadores como se mostró en los utilizados en este trabajo (ej.  $CoMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$ ) y se hizo posible comparar entre distintos grupos de catalizadores con la construcción de una escala de acidez arbitraria utilizando como referencia el  $CoMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(8)$ .

## **RECOMENDACIÓN**

Se recomienda probar estos mismos catalizadores en otra reacción que sea selectiva hacia un tipo de sitios ácidos en particular, que permita complementar la información que hasta ahora se tiene sobre la naturaleza, el tipo y la cantidad de sitios ácido-base presentes.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. M.R. Guisnet, ACC. Chem. Res. 23, (1990), 392-398.
2. K. Tanabe "Solid Acids and Bases." Academic Press, New York, 1970
3. K. M. Parida, S. K. Samantaray, and H. K. Mishra, J. Colloid and Interface Science 216, (1999) 127-133.
4. Arias Rangel. C. J, Lozano. N. A. M, "*Comportamiento del catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con boro, en reacciones simultaneas de hidrotratamiento de olefinas e hidrodeshidrosulfuración del 2-metil-tiofeno*". Trabajo de grado. Ing. Química, UIS. 2007.
5. D. Pérez M. D, S. Giraldo, A. Centeno. "*Efecto de la acidez del catalizador en las funciones ácida, HDS y HID de olefinas en ambientes de HDT*". Memorias V simposio Colombiano de Catálisis. Bucaramanga, Octubre de 2007.
6. Sandoval. M. F. "*Diseño, montaje y puesta en marcha de un reactor para oxidación selectiva de hidrocarburos*". UIS, Trabajo de grado. Ing. Química, 2001
7. V. G. Baldovino M, D. Pérez M. "*Reformado de metano con CO<sub>2</sub> sobre catalizadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos a partir de la perovskita LaNiO<sub>3</sub>*". UIS, Trabajo de grado. Ing. Química, 2003.
8. M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, J. Catal. 161 (1996) 829–838.
9. M.M. Doheim, H. G. El-Shobaky, Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 204 (2002) 169-174.

10. C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier and J.C. Lavahey, J. Mol. Catal. 84 (1993) 283-297.
11. M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano, React. Kinet. Catal. Lett. 53 Nº 2, (1994) 397-404.
12. C. Lahousse, J. Bachelier and Jean-Claude Lavalley; J. Mol. Catal, 81 (1994) 329-332.
13. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano. React. Kinet. Catal. 55 (1994) 397-404.
14. H. Lauron- Pernot, Catal Rev. 48, (2006), 315-361.
15. Rekoske, J.E., and Barteau, M.A., J.Catal. 165, (1997), 57-72. [15] C.
16. Lahousse, J. Bachelier and Jean-Claude Lavalley; J. Mol. Catal, 81 (1994) 329-332.
17. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano. React. Kinet. Catal. 55 (1994) 397-404.
18. V. La Parola, G. Deganello, S. Scirè, A.M. Venecia, J. Solid State Chem., 174 (2003) 482.
19. D. Pérez. M D.; S. Giraldo. A. Centeno. *"Influencia del potasio en catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K(x) sobre sus propiedades acido-base y su efecto en reacciones simultáneas de HDS de 2-metiltofeno y HID de olefinas"*. Memorias V simpósio Colombiano de catálisis. 2007
20. M.A. Aramendía, V. Boráu, I.M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J. M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano. A. Catal A: General 184 (1999) 115-125.
21. S. R. de Miguel, A. Caballero M, A. A. Castro y O. A. Scelza, J. Chem. Tech. Biotechnol. 65, (1996), 131-136.

22. J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos y E. López-Salinas, *J. Mol. Catal. A*: 137 (1999) 239-252.
23. L.A. Cortez-Lajas, J.M. Hernández-Enríquez, A. Castillo M, J-L Rivera-Armenta, G. Sandoval-Robles, L.A García-Serrano y R. García-Alamilla. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 5, 3 (2006) 321-327
24. E. Ortiz-Islas, T.Lopez, J.Navarrete, X.Bokhim, R.Gomez, *J. Mol. Catal. A*: 228 (2005) 345–350
25. K. M. Parida, S. K. Samantaray, and H. K. Mishra, *J. Colloid and Interface Science* 216, (1999), 127-133.
26. M. May, M. Asomoza, T. Lopez, and R. Gomez, *Chem. Mater.* 9, (1997), 2395-2399
27. Ignacio R. Galindo, Tomas viveros, and David Chadwick, *Ind. Eng. Chem. Res*, 46, (2007), 1138-1147.
28. M. Al, *J. Catal* 4, (1975). 318-326.
29. Xiao Chen, Yan-Fei Shen, Steven L. Suib, yz and C. L. O'Young. *J. Catal* 197, (2001). 292-302.
30. J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López and R. Gómez, *J. Mol. Catal. A*: 145 (1999) 191-300.
31. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas, A. Porras and F.J. Urbano. *React. Kinet. Catal.* 55 (1994) 397-404.
32. M.M. Doheim, H. G. El-Shobaky, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 204 (2002) 169-174.
33. A. Gervasini, J. Fenyvesi and A. Auroux; *Catal. Lett.* 43, (1997), 219-228.

34. A. Gervasini, G. Bellussi, J. Fenyvesi and A. Auroux; J. Phys. Chem. 99 (1995) 5117-5125
35. S. R. de Miguel, A. Caballero M, A. A. Castro y O. A. Scelza, J. Chem. Tech. Biotechnol,1 (1994) 87-94.
36. S.R. de Miguel, A. Caballero M, A. A. Castro y O.A. Scelza; J. Chem. Tech. Biotechnol. 65 (1996) 131.
37. Ai, M., and Suzuki, S., Shokubai 15. (1973), 159 .
38. Ai, M., and Suzuki, S., Bull. Jap. Petrol. Inst. 16, (1974), 118
39. Ai, M., and Suzuki, S., J. Catal. 30, (1973), 362 .
40. Ai, M., and Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Jap. 46, (1974), 3074.
41. G. Garcia Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza and A.A. Castro, J. Chem. Technol. Biotechnol. 53 (1992) 177.
42. A. Gervasini and A. Auroux., J. Catal 131, (1991) 190-198.
43. Olarte. G. A y Porras H. V. "*Determinación de la influencia de Na y K, sobre la actividad y selectividad en reacciones simultáneas de HDS y DID de olefinas*". Trabajo de grado. Ing. Química. UIS .2007.
44. H. Nollery, G. Ritter, J. Chem. Soc., Faraday. Trans I80, (1984), 275.
45. F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen and H. Shimada; Appl. Catal. A 315 (2006) 18.
46. F. Dumeignil, M. Guelton, M. Rigole, J.-P. Amoureux, C. Fernandez and J. Grimblot; J. Colloids Surf. A 158 (1999) 75.
47. F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno and A.A. Romero; Appl. Catal. A 170 (1998) 159.

48. A. V. Deo, T. T. Chuang, and I. G. Dalla Lana, Edmonton, Alberta, J. physical chemistry, 75 No 2 (1971), 234-239.
49. S.A. El-Hakam and E. A. El-Sharkawy; Mat. Letters, (1998), 167-173.
50. S. Srinivasan t, C.R. Narayanan, A.K. Datye. Applied Catalysis A: General 132 (1995) 289-308
51. A. Corma , J. Perez-Pariente, V. Fornes y F. R. Rawlence, A. Catalysis, 63 (1990) 145-16
- 52.K.P. Peil, L.G. Galya and G. Marcelin; *J. Catal.* 115 (1989) 441
53. J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López-Agudo, Appl. Catal. A, 132 (1995) 317
- 54.F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, M.C. Moreno, A.A. Romero, A. Catal. A: General 170 (1998) 159-168.
- 55.Satoshi Sato , Masakatsu Kuroki , Toshiaki Sodesawa , Fumio Nozaki, Gary E. Maciel, J. of Mol. Catal. A: Chemical 104 ( 1995) 171-177
- 56.Zenon Sarbak, A. Catal. A: 164 (1997) 13-19.