

Efecto del Potasio en Catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) sobre el Hidrotratamiento de Naftas

David J. Pérez-Martínez, Sonia A. Giraldo y Aristóbulo Centeno

Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Cra. 27, Calle 9, Bucaramanga-Colombia (e-mail: acenteno@uis.edu.co)

Resumen

Se prepararon catalizadores CoMo soportados en γ -Al₂O₃ modificada con potasio (K, 1, 3 y 5% en masa) y se evaluaron en reacciones simultáneas de hidrodesulfuración (HDS) de 2-metiltiofeno e hidrogenación de olefinas (trimetil-1-penteno y trimetil-2-penteno). Las propiedades ácido-base de los catalizadores se determinaron utilizando desorción de amoníaco con temperatura programada (TPD) y la reacción de descomposición de 2-propanol. El área superficial BET y la acidez de los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) disminuyeron con el incremento en el contenido de K, mientras que la selectividad hidrodesulfuración/hidrogenación de olefinas internas (HDS/HID) aumentó. Sin embargo, la actividad de los catalizadores disminuyó en todas las reacciones. La comparación con la literatura permitió establecer que las modificaciones en la estructura y dispersión de la fase activa provocadas por la introducción del potasio no son las causantes de la disminución en la actividad.

Palabras clave: hidrodesulfuración, hidrogenación de olefinas, catalizadores Co-Mo, potasio, propiedades ácido-base

Effect of Potassium in CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) Catalysts on Naphtha Hydrotreating

Abstract

CoMo catalysts supported on γ -Al₂O₃ modified with potassium (K, 1, 3 and 5 wt%) were prepared and evaluated in simultaneous hydrodesulfurization (HDS) of 2-methylthiophene and hydrogenation of olefins (trimethyl-1-pentene to trimethyl-2-pentene ratio) reactions. The acid-base properties of the catalysts were measured by ammonia temperature-programmed desorption (TPD) and by the decomposition reaction of 2-propanol. Results showed that the BET surface area and the acidity of catalysts modified with potassium decreased when the potassium concentration increased as long as hydrodesulfurization/ hydrogenation (HDS/HYD of internal olefins) increased. However, the activity of the modified catalysts decreased for all reactions. Comparison with literature information allowed establishing that modifications in the structure and dispersion of the active phase caused by the introduction of potassium are not the responsible for the activity decrease.

Keywords: hydrodesulphurization, olefins hydrogenation, Co-Mo catalysts, potassium, acid-base properties

INTRODUCCIÓN

La nafta de FCC (siglas en inglés de: Craqueo Catalítico Fluidizado), que constituye entre el 30 y 40% de la gasolina, representa la mayor contribución al octanaje de ésta, debido a su alto contenido de olefinas (20-40%), predominando las olefinas internas (Hatanaka et al., 1997; Song, 2003; Mey et al., 2004; Brunet et al., 2005; Toba et al., 2007). Esta corriente de refinería también aporta entre el 85 y 95% del azufre total de la gasolina, siendo el tiofeno y sus derivados alquílicos, el tipo de compuestos de azufre más abundante (Hatanaka et al., 1997; Song, 2003; Mey et al., 2004; Brunet et al., 2005). Por lo tanto, la nafta de FCC es la principal corriente a desulfurar en el proceso de producción de gasolina.

Entonces, el desafío en el hidrotratamiento (HDT) de la nafta de FCC consiste en eliminar un máximo de impurezas de azufre de una manera selectiva, de tal forma que se evite la saturación de las olefinas y así mantener el octanaje deseado. Adicionalmente, las regulaciones ambientales, en cuanto a contenido de azufre en los combustibles se refiere, son cada vez más severas (EPA, 2001; EP and the Council, 2003); por lo que se hace necesario el desarrollo de catalizadores más selectivos hacia la hidrodeshulfuración (HDS).

Se han estudiado varias formas de favorecer las reacciones de HDS de la nafta de FCC, una de ellas, es la modificación del soporte de los catalizadores empleados (Sarbak, 1997; Klimova et al., 1998; Song, 2003; Zhao et al., 2003; Mey et al., 2004; Brunet et al., 2005). Entre estas modificaciones, algunos autores han reportado que con el uso de soportes menos ácidos que la alúmina, como el MgO, las hidrotalcitas o alúmina modificada con metales alcalinos se pueden obtener mejoras en la selectividad hacia la HDS (Sarbak, 1997; Klimova et al., 1998; Zhao et al., 2003; Mey et al., 2004; Brunet et al., 2005). Mey et al. (2004), reportaron que un catalizador comercial CoMo/ γ -Al₂O₃ que modificaron con potasio tuvo menor actividad que el catalizador sin potasio en la HDS de 2-metiltiofeno (2-MT), pero al mismo tiempo encontraron un aumento de la selectividad HDS/hidrogenación de olefinas (HIDO). Sin embargo, este estudio lo hicieron con una sola composición de K en el catalizador y se limitó a la hidrogenación de olefinas internas (HIDO_i), las cuales son las más difíciles de hidrogenar. Sarbak (1997), estudió la influencia del orden de impregnación del Na en catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ sobre su comportamiento en la HDS de tiofeno y encontró que el catalizador que presentó mayor actividad fue aquel en el que el metal alcalino se impregnó directamente sobre la alúmina, mientras que la menor actividad se obtuvo con el catalizador en el que el Na se impregnó después del Co y del Mo. Este autor trabajó con una sola composición de Na y la evaluación la hizo solo con tiofeno.

Con el presente trabajo se pretende ampliar la información sobre el comportamiento de catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ modificados con K, en reacciones simultáneas de moléculas más complejas que el tiofeno y olefinas de distinta naturaleza, buscando dilucidar la influencia de las propiedades ácido-base sobre la actividad y la selectividad HDS/HIDO.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de Catalizadores

Se prepararon catalizadores CoMo soportados en alúmina modificada con K en varias concentraciones (CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x), donde la x representa el porcentaje en peso de K) por impregnación húmeda incipiente sucesiva. En un primer paso, se impregnó una alúmina comercial (*Procatylse*) con una solución acuosa de KNO₃ (Merck, 99%), con las concentraciones adecuadas para obtener alúmina con contenidos de 1, 3 y 5% en peso de K. Seguidamente, se realizó una impregnación con una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck, 99%) y por último una impregnación con una solución acuosa de Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma, 99.5%). Después de cada impregnación los sólidos se secaron a 120°C durante 12 h y luego se calcinaron durante 4 h, ambas etapas bajo flujo de aire seco (Fan et al., 2007). La composición nominal de los catalizadores fue 2% en peso de CoO y 10% en peso de MoO₃. Un catalizador CoMo de la misma composición, soportado en una alúmina sin modificar, fue preparado de la misma manera para efectos de comparación.

Caracterización de los Catalizadores

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) *Buck Scientific* 210 VGP para verificar el contenido de los metales impregnados. Se utilizaron las siguientes longitudes de onda: 766.5 nm para el K, 240.7 nm para el Co y 313.3 nm para el Mo.

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

La existencia de fases cristalinas en los catalizadores fue analizada por difracción de rayos X (DRX) usando un difractómetro de polvo marca *RIGAKU* modelo *D/MAX III B* a 40 kV, con una corriente en el filamento de 20 mA.

La acidez de los catalizadores después de calcinados (fase activa como óxido) y después de sulfurados (fase activa como sulfuro) se determinó utilizando la reacción de descomposición del 2-propanol y TPD de amoníaco respectivamente. Para el TPD de amoníaco el catalizador (0.3 g) se secó por 1 h a 120°C y se activó por 3 h a 400°C, bajo flujo de una corriente de 100 ml/min de H₂S/H₂ (15/85 v/v). El catalizador así activado se enfrió en flujo de N₂ hasta 100°C, luego se llevó a un equipo *CHEMBET 3000* de *Quantachrome* y se hizo pasar un flujo de 20 ml/min de N₂ durante 15 min a 100°C. A esta misma temperatura, el N₂ se cambió por NH₃ (flujo de 30 ml/min) y se mantuvo por 15 min. Posteriormente, se introdujo nuevamente N₂ durante 15 min y seguidamente se limpió la superficie del catalizador con He durante 2 h. Luego se aumentó la temperatura desde 100°C hasta 500°C a 10°C/min y se atrapó el amoníaco desorbido en una solución de ácido bórico del 0.4%, la cual finalmente se tituló con una solución de H₂SO₄ 0.01 N.

La reacción de descomposición del 2-propanol se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo trabajando en continuo a 220°C y presión atmosférica. Antes de llevar a cabo la reacción *in situ*, 0.3 g de catalizador se sometieron a un secado con flujo de N₂ a 200°C durante 1 h. El 2-propanol se introdujo al reactor haciendo fluir una corriente de 30 ml/min de N₂ a través de un saturador a temperatura ambiente. Los productos de la reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases HP 6890 y un detector FID conectado en línea utilizando una columna HP-INNOWAX 50 m x 0.32 mm x 0.25 μ m. La identificación de los productos se llevó a cabo por GC-MS.

Evaluación de los Catalizadores

El comportamiento catalítico fue evaluado en reacciones simultáneas de HDS de 2-MT (Aldrich, 98%) y HID de una mezcla comercial de trimetil-1-penteno (TM-1-P) y trimetil-2-penteno (TM-2-P) en una relación aproximada de 3:1 en peso (Merck, 90%). El TM-1-P y el TM-2-P representan las olefinas ramificadas terminales e internas respectivamente, presentes en la nafta de FCC.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo en continuo a 17 bar, 250°C, 20 ml/h de carga líquida y una relación en volumen H₂/alimento líquido igual a 500. Se utilizaron 0.35 g de catalizador con un tamaño de partícula entre 0.3 y 0.6 mm, diluido a 1 ml en esferas de borosilicato de 1 mm, el cual previo a la reacción, *in situ*, se secó por 1 h a 120°C y se activó por 3 h a 400°C, con 100 ml/min de H₂S/H₂ (15/85 v/v). El alimento estaba compuesto por 2% en peso de 2-MT, 20% de olefinas y 2% de dodecano, este último utilizado como estándar interno para los análisis cromatográficos. Se empleó heptano como solvente. La ausencia de limitaciones difusionales tanto internas como externas y la no reactividad de las esferas de borosilicato fueron verificadas en experimentos previos de acuerdo a lo propuesto por Le Page et al. (1978). La identificación de los productos se llevó a cabo por GC-MS, GC-FPD y por comparación de los tiempos de retención de algunos de los productos y reactivos de la reacción. Los productos condensables se cuantificaron utilizando un CG HP 6890, una columna capilar (HP-1 100 m x 0.25 mm x 0.5 μ m) y un detector FID.

Para el análisis de los resultados se tuvo en cuenta la conversión total del reactivo A_i (C_{Ai}), y el rendimiento del compuesto B_j (Y_{Bj}) definido mediante la ecuación 1:

$$Y_{B_j} = \frac{\text{mol } B_{j\text{-finales}}}{\alpha_{ij} \times \text{mol } A_{i\text{-iniciales}}} \times 100\% \quad (1)$$

Donde, α_{ij} , es la relación entre los coeficientes estequiométricos del producto B_j al reactivo A_i . mol $B_{j\text{-finales}}$ son los moles del producto B a la salida del reactor y, mol $A_{i\text{-iniciales}}$ son los moles del reactivo A en el alimento.

La selectividad HDS/HIDO de cada catalizador se calculó mediante la relación entre el rendimiento de hidrocarburos C5 (Y_{C5s}) resultado de la HDS y la conversión de cada una de las olefinas, internas, externas o totales ($C_{olefina}$), (ecuación 2).

$$\text{Selectividad} = \frac{Y_{C5s}}{C_{olefina}} \times 100\% \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los Catalizadores

Los resultados de la AA confirmaron los contenidos de K, Co y Mo en los catalizadores. Los difractogramas de rayos X sólo muestran 2 bandas amplias centradas en 47 y 67° 2 θ aproximadamente, resultado de la poca cristalinidad, que se pueden atribuir a la γ -alúmina, incluso en el catalizador con mayor contenido de potasio, por lo que se puede afirmar que las fases activas están bien dispersas en la superficie del catalizador y no hay presencia de compuestos de alúmina con el Co, el Mo o el K, por lo menos en las cantidades detectables a través de DRX.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de las propiedades texturales de los catalizadores. Tomando como referencia la alúmina se observa una leve disminución en el DP y el VP de los materiales preparados. Para todos los catalizadores, comparados con la alúmina sin modificar, se observa una disminución en el A_{BET} , lo que indica que esta disminución se debe en parte a la introducción de los metales que componen las fases activas en la superficie de la alúmina. Sin embargo, esta reducción en el A_{BET} se hace más grande a medida que se incrementa el contenido de K. Por lo tanto, parece ser que a causa de la introducción del K, el cual consume ciertos grupos OH superficiales (De Miguel et al., 1994; 1996), se producen modificaciones en la distribución de las fases activas de Co y Mo sobre la superficie de la alúmina, que tienden a disminuir el A_{BET} del catalizador. Sin embargo, estas modificaciones no son lo suficientemente importantes, o no se forman compuestos cristalinos en grandes cantidades para que se evidencie su presencia en los resultados de los análisis de DRX.

En la Figura 1 se presentan los resultados de la caracterización de las propiedades ácido-base de los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x). El punto cero de la abscisa representa el catalizador convencional soportado sobre la alúmina sin modificar (CoMo/ γ -Al₂O₃-K(0)), el cual se utiliza para efectos de comparación. La curva de la parte superior (trazo $-\blacktriangle-$) representa la acidez de los catalizadores sulfurados medida por TPD de amoniaco. Se puede apreciar que la acidez de los catalizadores disminuye con el aumento en el contenido de K. Además, se observa una gran disminución de la acidez para el catalizador con 1% de K comparado con el soportado sobre alúmina sin modificar, y luego una disminución más leve con los posteriores incrementos en el contenido de K.

En la Figura 1 también se muestra el comportamiento de los catalizadores en la reacción de descomposición del 2-propanol (trazos $-\bullet-$ y $-\square-$). Los productos de esta reacción fueron el diisopropiléter (DIPE), propeno (C3) y acetona cuando se ensayó el catalizador sin K, pero cuando se utilizaron los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) solamente se detectaron C3 y acetona. El C3 y el DIPE provienen de la reacción de deshidratación del 2-propanol, la cual se puede llevar a cabo por 2 mecanismos; un mecanismo tipo E1 que sólo necesita la existencia de un sitio ácido, y conduce a un carbocatión, como compuesto intermedio, que se transforma luego en la olefina, y suele llevarse a

cabo en sitios fuertes Lewis o Brönsted (Gervasini et al., 1995; 1997; De Miguel et al., 1996). Un segundo mecanismo denominado E2 involucra la adsorción de una o 2 moléculas del alcohol en dos sitios adyacentes (par ácido-base), produciendo la olefina o el éter respectivamente (Gervasini et al., 1995; 1997; De Miguel et al., 1996). Por otro lado, aunque la producción de acetona por la reacción de deshidrogenación se lleva a cabo fundamentalmente en sitios básicos (Parida et al., 1999), se ha encontrado que dependiendo del catalizador, también pueden contribuir a la formación de ésta, sitios concertados ácido-base y sitios redox (Aramendía et al., 1994; Parida et al., 1999), por lo que Aramendía et al. (1994), recomiendan utilizar, para medir la basicidad del catalizador, la relación entre la conversión de la reacción de deshidrogenación y la de deshidratación.

Tabla 1: Propiedades texturales de los soportes y catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x)

Catalizador	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	PV (cm ³ g ⁻¹)	PD (Å)
γ -Al ₂ O ₃	208	0,60	116
γ -Al ₂ O ₃ -K(3)	188	0,54	115
γ -Al ₂ O ₃ -K(5)	184	0,51	111
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	194	0,49	100
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(1)	190	0,50	106
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(3)	179	0,48	108
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -K(5)	162	0,45	104

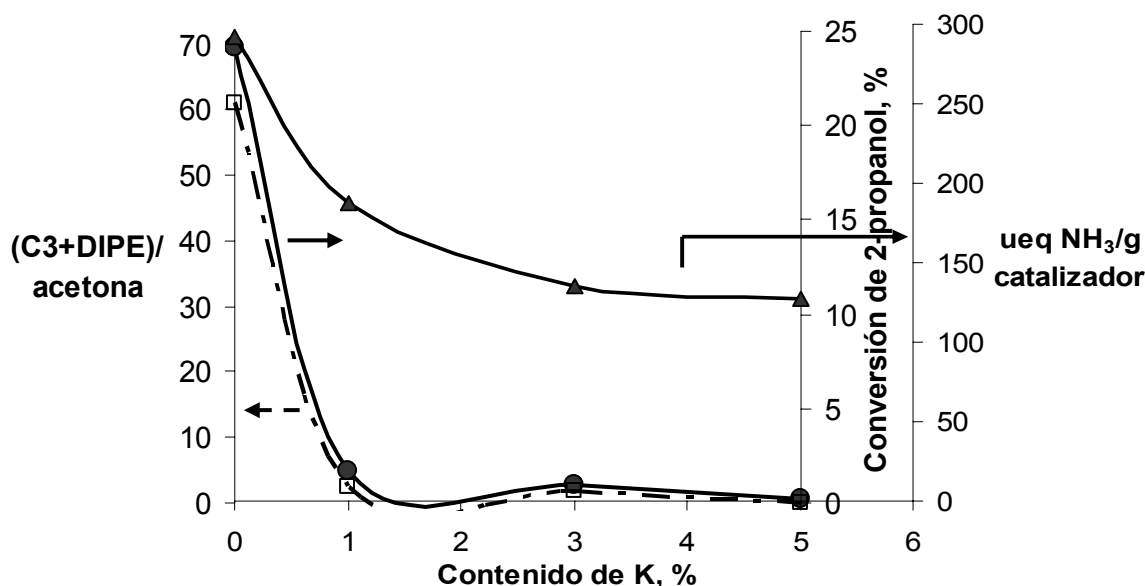


Fig. 1: Propiedades ácido-base de los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) en función del contenido de potasio. TPD de NH₃: μ eq NH₃/g catalizador (\blacktriangle). Descomposición de 2-propanol: Conversión de 2-propanol (\bullet), relación de productos (C3+DIPE)/acetona (\square).

Por lo tanto, de la relación (C3+DIPE)/acetona se podría obtener información sobre la densidad de sitios básicos 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 1 se observa que tanto la conversión del 2-propanol como la relación (C3+DIPE)/acetona, disminuyen con el aumento en el contenido de K y de nuevo, tal como ocurrió en los resultados del TPD de amoníaco, se observa una gran disminución de los valores de estas relaciones entre el catalizador sin modificar y el catalizador con 1% de K, seguido de una disminución más leve para los catalizadores con mayor contenido de K. Esto indica, por un lado, una gran disminución en los sitios ácidos, seguramente debido a que es en estos sitios donde el K se ancla en el catalizador (Deo et al., 1971; De Miguel et al., 1994; 1996). Por otro lado, los valores menores que 1 de la selectividad para los catalizadores que contienen K indican que en la superficie de estos hay una mayor prevalescencia de sitios básicos que de sitios ácidos, lo que confirma

también que el K consume los sitios ácidos de la alúmina. La no producción del DIPE cuando se usan los catalizadores con K también es una prueba de la disminución de la densidad de sitios ácidos, debido a que esta reacción es bimolecular y necesita la cercanía de los sitios para poderse llevar a cabo (Gervasini et al., 1995; 1997; De Miguel et al., 1996).

Resultados parecidos han sido mostrados por otros autores en cuanto a la disminución en la conversión del 2-propanol (De Miguel et al., 1996) y el cambio en la selectividad hacia la reacción de deshidrogenación (Deo et al., 1971). Estos comportamientos se atribuyen a que el K se adsorbe selectivamente en los sitios Lewis Al⁺³ coordinados tetraédricamente de la alúmina, lo que conduce a la formación de un complejo $[≡Al-OH]^- K^+$ (Deo et al., 1971; De Miguel et al., 1994; 1996). Entonces se produce un doble efecto, se envenenan los sitios ácidos más fuertes y a la vez la formación de ese complejo conduce a un incremento en la basicidad del sitio. Esto se ha demostrado gracias a estudios de ²⁷Al-RMN donde se observa la desaparición de la banda que corresponde al Al⁺³ tetraédrico (De Miguel et al., 1994) y a estudios de los grupos OH de la alúmina por IR donde muestran que con la introducción del K se produce una disminución de la configuración de sitios OH tipo "Ia" de la alúmina, que según Knözinger y Ratnasamy (1978) son los asociados con el Al⁺³ tetraédrico (De Miguel et al., 1994). Además el corrimiento de la banda correspondiente a esos sitios demuestra la presencia del complejo $[≡Al-OH]^- K^+$ (De Miguel et al., 1994). Estudios de IR de CO adsorbido en la superficie de los catalizadores han mostrado que se presenta una disminución en la energía de enlace de la molécula de CO en los sitios Al⁺³ tetraédricos cuando se introducen metales alcalinos a la alúmina, lo que hace pensar sobre la existencia de una posible modificación electrónica de ésta (De Miguel et al., 1994; 1996).

Evaluación de los Catalizadores

En los productos condensables de la reacción se encontró una amplia variedad de sustancias orgánicas, cuya distribución varió dependiendo del catalizador. Se encontraron productos de reacciones de HDS, HIDO y de reacciones de tipo ácido, como la isomerización, la alquilación y el craqueo (Brunet et al., 2005; Pérez et al., 2007). En el caso de las olefinas la principal reacción que se llevó a cabo fue la HIDO del TM-1-P y el TM-2-P a isooctano (iC8). Sin embargo, aunque en menor medida, también se llevaron a cabo reacciones de tipo ácido como la isomerización entre el TM-1-P y el TM-2-P, y el hidrocraqueo de las olefinas para producir isobuteno e isobutano (iC4s). En cuanto al 2-MT, la principal reacción que se llevó a cabo fue la HDS. Se encontraron productos que evidencian que esta reacción se llevó a cabo tanto por la ruta directa como por la ruta hidrogenante. Como intermedio de la última se detectó el 2-metil-tetrahidrotiofeno (2-MTHT) y como productos finales de ambas rutas los pentenos (C5=) y el pentano (C5).

En la Figura 2 se presenta la conversión total del 2-MT y la de las olefinas (TM-1-P y TM-2-P) junto con el rendimiento de sus productos, en función del contenido de K en los catalizadores. De nuevo, el punto cero de la abscisa representa el catalizador sin K (CoMo/ γ -Al₂O₃-K(0)) que se utiliza para efectos de comparación. Las conversiones de todos los reactivos disminuyen con el incremento en el contenido de K. La conversión del TM-2-P (trazo -) disminuye mucho más rápido que la de los otros reactivos, de tal manera que cuando se utiliza el catalizador con el mayor contenido de K no hubo conversión de esta olefina. Las producciones de isooctano (trazo -□-), C5s (trazo -■-) e iC4s (trazo -Δ-) también disminuyen al incrementar el contenido de K. La producción de iC4s del craqueo del TM-1-P y el TM-2-P fue nula para los catalizadores con contenido de K mayor al 1%, resultado que coincide con la disminución en la acidez.

La selectividad hacia HDS con respecto a la HID de las olefinas internas, terminales y totales, en función del contenido de K en el catalizador se presenta en la Figura 3. La selectividad HDS/HIDO, calculada teniendo en cuenta las olefinas totales o sólo las olefinas terminales (TM-1-P) disminuyó para los catalizadores con 1 y 3% de K comparada con la del catalizador sin K. Sin embargo, la selectividad HDS/HIDOi (TM-2-P) aumenta al incrementar el contenido de K en el catalizador. Este resultado es muy importante debido a que este tipo de olefinas son las que se encuentran en mayor proporción en la nafta de FCC (Hatanaka et al., 1997; Brunet et al., 2005; Toba et al., 2007). Por lo tanto, adicionando una cantidad adecuada de K se podría llegar a un balance entre la disminución en

la actividad de los catalizadores y el aumento en la selectividad hacia HDS con respecto a las olefinas internas.

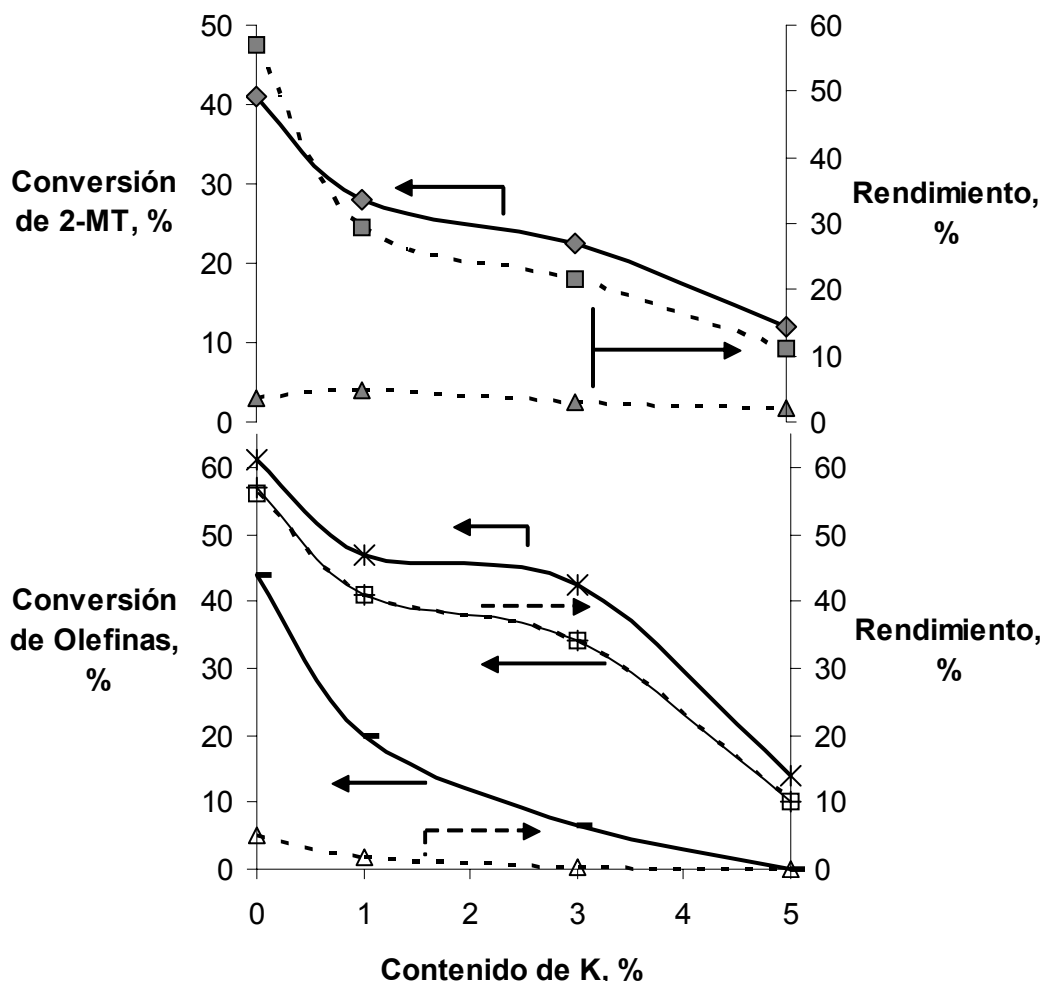


Fig. 2: Efecto del contenido de potasio en los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) sobre la conversión (líneas continuas) y el rendimiento de cada uno de los compuestos (líneas punteadas). a): 2-MT (♦), C5s (■), 2-MTHT (▲). b): TM-1-P (*), TM-2-P (-), olefinas totales (+), iC8 (□), iC4 (Δ).

Otros autores (Mey et al., 2004), han reportado también disminuciones en la actividad acompañadas de incrementos en la selectividad HDS/HIDO_i al introducir metales alcalinos en sus catalizadores. Estos autores postularon que el descenso en la HIDO_i con el incremento en el contenido de K con respecto a la HDS de 2-MT y que causa un incremento en la selectividad HDS/HIDO_i, es una consecuencia de la inhibición de la isomerización del doble enlace de olefinas internas a terminales (Mey et al., 2004; Toba et al., 2007), las cuales según reportes de la literatura (Hatanaka et al., 1997; Brunet et al., 2005) son más fáciles de hidrogenar, debido a que entre más sustituido esté el doble enlace habrá un mayor impedimento estérico para que el H₂ tenga acceso a éste (Carey, 1999). Mey et al. (2004), atribuyen la disminución en la isomerización a la neutralización por parte del metal alcalino de los sitios ácidos de la alúmina. Esta explicación coincide con lo que se observa en la Figura 2, donde para el catalizador con 5% de K no se presenta conversión de la olefina interna, por lo que se deduce que se inhibió completamente la isomerización del doble enlace de esta olefina, a causa de la gran disminución en la acidez que sufrió este catalizador en comparación con el catalizador sin K, tal como se mostró en la Figura 1.

Esta explicación podría ser satisfactoria para el aumento de la selectividad pero no para la disminución en la actividad de los catalizadores cuando se incrementa el contenido de K. En este sentido varios investigadores (Lycourghiotis et al., 1980a; 1980b; O'Young, 1989; Verbruggen y Knözinger 1994; Sarbak, 1997), han reportado que la introducción de metales alcalinos causa importantes modificaciones en la estructura de las especies de Co y Mo en la superficie del

catalizador, las cuales podrían ser responsables de la disminución en la actividad de éste. También han encontrado que la introducción de metales alcalinos en la alúmina produce la formación de especies monoméricas en coordinación tetraivalente en lugar de los polimolibdatos (Lycourghiotis et al., 1980a; O'Young, 1989; Verbruggen y Knözinger 1994; Sarbak, 1997), incluso para altos contenidos de K han encontrado K₂MO₄ (O'Young, 1989; Verbruggen y Knözinger 1994). La formación de estas especies disminuye la reducibilidad del Mo causando la disminución en la actividad HDS del catalizador (O'Young, 1989; Verbruggen y Knözinger 1994). En el caso del Co también han encontrado que al aumentar la concentración del metal alcalino se aumenta la formación de especies CoAl₂O₄ (Lycourghiotis et al., 1980a). La formación de estas especies superficiales podría llegar a explicar la disminución de aproximadamente el 20% en el área del catalizador con 5% de K, sin embargo, en las medidas de DRX que se realizaron en el presente trabajo no se detectó la presencia de estas especies cristalinas.

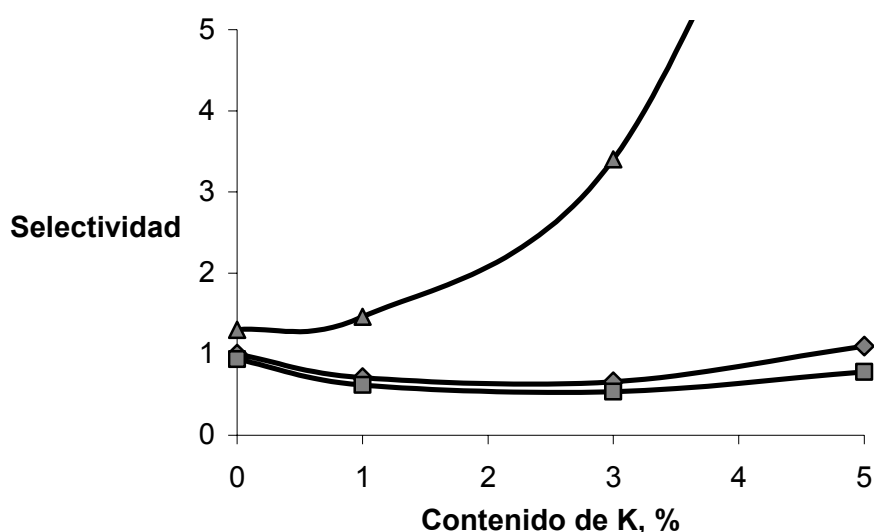


Fig. 3: Efecto del contenido de potasio en los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) sobre la selectividad HDS/HIDO, teniendo en cuenta el total de éstas (◆) y sólo el TM-2-P (▲) o el TM-1-P (■).

Por otro lado, los resultados del presente trabajo concuerdan muy bien con los de Mey et al. (2004), aunque ellos utilizaron un procedimiento de preparación del catalizador diferente; estos autores impregnaron el K después de la impregnación de los metales que conforman la fase activa (Co y Mo). Por lo tanto, se tienen efectos similares introduciendo el K antes o después del Co y del Mo. Esto se puede explicar considerando que, como ya se mencionó antes, el K se adsorbe selectivamente en los sitios OH tipo Ia (De Miguel et al., 1994), mientras que el Mo lo hace preferencialmente en los sitios IIa y IIb (Ratnasamy y Sivasanker, 1980). Por lo tanto, esto nos hace pensar que la introducción del K no tiene una influencia marcada en la estructura o dispersión de la fase activa, por lo cual se puede descartar que cambios en estas propiedades sean los causantes de las variaciones en la actividad y selectividad de los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x). Por otra parte, Mey et al. (2004), también reportan la presencia de efectos electrónicos en los catalizadores con K. Estos efectos electrónicos han sido reportados, incluso, en la alúmina modificada con K sin Co ni Mo (De Miguel et al., 1994) y son causados por los cambios en las propiedades ácido-base del catalizador. Estos efectos electrónicos podrían ser una explicación más satisfactoria para los cambios en la actividad de los catalizadores.

CONCLUSIONES

Del comportamiento de los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃-K(x) en reacciones de HDT de nafta se puede concluir que:

El aumento del contenido de K conduce a una disminución en su actividad para las reacciones de HDS de 2-MT, hidrogenación de olefinas, isomerización y craqueo, atribuible a la disminución del área superficial y de la acidez.

La disminución en la HID de olefinas internas es mucho más marcada que la disminución de la HDS del 2-MT, lo que origina un aumento en la selectividad hacia HDS con respecto a la hidrogenación de olefinas internas con el incremento en el contenido de K.

La acelerada disminución en la hidrogenación de olefinas internas coincide con la inhibición de la reacción de isomerización del doble enlace de las olefinas desde posiciones internas a terminales, debido a la neutralización de los sitios ácidos de la alúmina, a causa de la introducción del K.

Se estableció, comparando con otros resultados de la literatura, que las modificaciones en la estructura y dispersión de las fases activas provocadas por la introducción del K no son las causantes de la disminución en la actividad.

AGRADECIMIENTOS

A COLCIENCIAS, por la financiación del proyecto 1102-06-17636. D.J. Pérez-Martínez agradece a COLCIENCIAS y a la UIS por su beca doctoral. Se agradece a V.C. Porras, G.A. Olarte, A.L. Moreno y A.M. Orozco por su colaboración con algunos experimentos.

REFERENCIAS

Aramendía M.A. y otros cinco autores; *Dehydration-dehydrogenation of 2-propanol as a model reaction for acid-base characterization of catalysts*, React. Kinet. Catal. Lett.: 53(2), 397-404 (1994).

Brunet S. y otros cuatro autores; *On the Hydrodesulfurization of FCC Gasoline: a Review*, Appl. Catal. A: 278(2), 143-172 (2005).

Carey F.A.; *Química Orgánica*, 3ª edición, p. 186-191. Mc Graw Hill, Madrid, España (1999).

De Miguel S.R., O.A. Scelza, A.A. Castro y J. Soria; *Characterization of γ -alumina Doped with Li and K by Infrared Studies of CO Adsorption and ²⁷Al-NMR*, Topics in Catalysis: 1(1-2), 87-94 (1994).

De Miguel S.R., A. Caballero Martinez, A.A. Castro y O.A. Scelza; *Effect of Lithium Addition upon γ -Al₂O₃ for Isopropanol Dehydration*, J. Chem. Tech. Biotechnol.: 65(2), 131-136 (1996).

Deo A.V., T. T. Chuang, y I. G. Dalla Lana; *Infrared Studies of Adsorption and Surface Reactions of Some Secondary Alcohols, C₃ to C₅, on γ -Alumina and γ -Alumina Doped with Sodium Hydroxide*, J. Phys. Chem.: 75(2), 234-239 (1971).

EP and the Council; *Directive 2003/17/EC of the European Parliament and of the Council of 3 march 2003 amending Directive 98/70/EC relating to the quality of petrol and diesel fuels*, OJ: L 76, 10-19 (2003).

EPA; *Control of air pollution from new motor vehicles: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements*, Federal Register: 66(12), 5101-5150 (2001).

Fan Y. y otros cuatro autores; *Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co-Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst*, Catal. today: 125(3-4), 220-228 (2007).

Gervasini A., G. Bellussi, J. Fenyvesi y A. Auroux; *Microcalorimetric and Catalytic Studies of the Acidic Character of Modified Metal Oxide Surfaces. 1. Doping Ions on Alumina, Magnesia, and Silica*, J. Phys. Chem.: 99(14), 5117-5125 (1995).

Gervasini A., J. Fenyvesi y A. Auroux; *Study of the Acidic Character of Modified Metal Oxide Surfaces Using the Test of Isopropanol Decomposition*. Catal. Lett.: 43(3-4), 219-228 (1997).

Hatanaka S., M. Yamada y O. Sadakane; *Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site*, Ind. Eng. Chem. Res.: 36(12), 5110-5117 (1997).

Klimova T., D. Solís Casados y J. Ramírez; *New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides*, Catal. Today: 43(1-2), 135-146 (1998).

Knözinger H. y P. Ratnasamy; *Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites*, Catal. Rev. Sci. Eng.: 17(1), 31-70 (1978).

Le Page J.-F. y otros doce autores; *"Catalyse de contact. Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels"*, 41-58. Éditions Technip, Paris, Francia (1978)

Lycourghiotis A. y otros cuatro autores; *Effect of Sodium on the CoMo/ γ -Al₂O₃ System Part 1.- Influence of Sodium Content on the State of Dispersion and on the Nature of the Cobalt supported on γ -Al₂O₃*, J.C.S. Faraday I: 76, 1677-1688 (1980a).

Lycourghiotis A. y otros cuatro autores; *Effect of Sodium on the CoMo/ γ -Al₂O₃ System Part 2.- Influence of Sodium Content and Preparation Methods on the State of Dispersion and Nature of Molybdenum Supported on γ -Al₂O₃*, J.C.S. Faraday I: 76, 2052-2064 (1980b).

Mey D. y otros cinco autores; *HDS of a Model FCC Gasoline over a Sulfided CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Effect of the Addition of Potassium*, J. Catal.: 227(2), 436-447 (2004).

O'Young C.-L.; *Effects of Alkali-Metal Promoters (Potassium and Cesium) on a Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst*, J. Phys. Chem.: 93(5), 2016-2018 (1989).

Parida K.M., S.K. Samantaray y H.K. Mishra; *SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ Mixed Oxide Catalyst, I: Synthesis, Characterization, and Acidic Properties*, J. Colloid Interface Sci.: 216(1), 127-133 (1999).

Pérez Martínez D., S.A. Giraldo y 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, Colombia, octubre 11-13 (2007).

Ratnasamy P. y S. Sivasanker; *Structural Chemistry of Co-Mo-Alumina Catalysts*, Catal. Rev. Sci. Eng.: 22(3), 401-429 (1980).

Sarbak Z.; *Acidity and Catalytic Activity of Cobalt-Molybdena Catalyst Supported on Alumina. The Effect of Incorporation Sequence of Sodium and Fluoride Ions*, Appl. Catal. A: 164(1-2), 13-19 (1997).

Song C.; *An Overview of New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel*, Catal. Today: 86(1-4), 211-263 (2003).

Toba M. y otros cuatro autores; *Reactivity of olefins in the hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo sulfide catalyst*, Appl. Catal. B: 70(1-4), 542-547 (2007)

Verbruggen N.F.D. y H. Knözinger; *Reducibility and Hydrodesulfurization Activity of K-doped MoO/Al₂O₃ and MoO/SiO₂ Catalysts*, Langmuir: 10(9), 3148-3155 (1994).

Zhao R., C. Yin, H. Zhao y C. Liu; *Synthesis, Characterization, and Application of Hydrotalcites in Hydrodesulfurization of FCC Gasoline*, Fuel Process. Tech.: 81(3), 201-209 (2003).