

**COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES PtMo SOPORTADOS EN ALÚMINA
MODIFICADA CON BORO EN REACCIONES DE HIDRODESAROMATIZACIÓN DE
NAFTALENO E HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.**

**MIGUEL ÁNGEL BELTRÁN MARÍN
WALTER RAÚL SARMIENTO MARTÍNEZ**

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

2008

**COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES PtMo SOPORTADOS EN ALÚMINA
MODIFICADA CON BORO EN REACCIONES DE HIDRODESAROMATIZACIÓN DE
NAFTALENO E HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO**

**MIGUEL ANGEL BELTRAN MARIN
WALTER RAÚL SARMIENTO MARTÍNEZ**

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Directora:

Profesora Sonia Azucena Giraldo D.

Co-Director: Profesor Aristóbulo Centeno H.

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

2008

ii

DEDICATORIA

A Dios que es mi refugio y mi fuerza, una ayuda presente ante los problemas del futuro.

A Elsa María mi madre por que tus brazos siempre se abren cuando necesito un abrazo. Tu corazón sabe comprender cuándo necesito una amiga. Tus ojos sensibles se endurecen cuando necesito una lección. Tu fuerza y tu amor me han dirigido por la vida y me han dado las alas que necesitaba para volar.

A Raúl mi padre por que durante mi formación fue la figura que me enseñaba la diferencia entre lo que estaba mal y lo que estaba bien. Fue la autoridad que ponía límites a mis deseos. Ahora que soy adulto, es el mejor consejero y amigo que tengo.

A mis hermanos Alonso y Ronald, porque mucha gente ha entrado y salido de mi vida a lo largo de los años. Pero solo ustedes han dejado huellas en mi corazón.

A Mhartica por ser la mujer fiel, amorosa y dedicada que todo hombre busca en su vida.

WALTER

DEDICATORIA

A Dios que me ha dado la fortaleza para alcanzar mis metas y ha sido mi protección en todas las circunstancias de mi vida.

A mi madre Eugenia Marín, quien ha sido el apoyo incondicional en todas mis dificultades, y me ha enseñado la importancia de perseverar en las cosas que se quieren. A Feliz Beltrán mi padre, que ha sido un amigo y siempre un ejemplo de rectitud y templanza.

A mis hermanos que comparten conmigo la alegría de este momento y siempre tuvieron confianza en mí.

A Constancita, por estar a mi lado y animarme en los momentos difíciles, por tener siempre las palabras indicadas y por ser la mujer que es.

A mis amigos, compañeros y familiares que han contribuido de alguna manera a este logro.

MIGUEL ANGEL

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

A la Doctora Sonia Giraldo, por sus aportes para esta investigación.

Al profesor Aristóbulo Centeno, por brindarnos sus conocimientos y sugerencias.

Al aspirante a Doctor Víctor Gabriel Baldovino, por su dedicación, apoyo y acompañamiento en el desarrollo de este trabajo.

Al centro de investigación en catálisis, por la oportunidad que se nos brindó.

A los compañeros integrantes del CICAT, por brindarnos su ayuda y hacer que los momentos difíciles fueran más tolerables con su apoyo.

Este trabajo de grado contó con la financiación de Colciencias, dentro del marco del proyecto 1102-06-17636 "Desarrollo de materiales para hidrotratamiento profundo de fracciones de petróleo colombiano".

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	14
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	17
2.1.1 Análisis Textural	17
2.1.2 Absorción Atómica.	18
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.	18
2.2.1 Activación de los Catalizadores	18
2.2.2 Actividad Catalítica	18
3. RESULTADOS	20
3.1 PROPIEDADES TEXTURALES	20
3.2 COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES	20
3.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA	21
3.3.1 HDA de NFT	21
3.3.2 HDS de DBT.	22
3.3.3 Efecto de la Temperatura Sobre la Reacción de HDS de DBT	26
4. DISCUSIÓN	29
4.1 HDA DE NFT	29
4.2 HDS DE DBT	31

4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA REACCIÓN DE HDS DE DBT.	33
5. CONCLUSIONES	34
BIBLIOGRAFÍA	35

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de operación del sistema de reacción	19
Tabla 2. Características texturales de catalizadores PtMo soportados en alúmina modificada con B.	20
Tabla 3. Resultados de actividad y selectividad en HDS de catalizadores	28

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
_Toc191291339	
Figura 1. Esquema de reacción para la HDS del DBT catalizada con Co-Mo/ γ - Al_2O_3 a 583 K y 102 atm. Reacciones de pseudo primer orden, constantes de velocidad en $\text{m}^3\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$ [3].	15
Figura 2. Actividad de catalizadores Pt(0,5)Mo(2)B(z) en HDA de NFT, en ambiente de H_2S , en función del contenido de B_2O_3 .	22
Figura 3. Actividad catalítica y selectividad en reacciones de HDS de DBT con catalizadores Pt(2)-B (Z) en condiciones de estado estable	23
Figura 4. Comportamiento catalítico (actividad y selectividad) en estado estable de los catalizadores Pt(0.5)Mo(2), Pt(0.5)Mo(2)B(4) y Pt(1)Mo(2)B(4) en HDS de DBT .	24
Figura 5. Comportamiento catalítico (actividad y selectividad) en estado estable del catalizador Pt(0.5)Mo(Y) -B(4)en HDS de DBT	25
Figura 6. Actividad catalítica y selectividad en reacciones de HDS de DBT con catalizadores Pt(2)Mo(15)-B (Z) en condiciones de estado estable.	26
Figura 7. Efecto de la temperatura en el desempeño catalítico en HDS de DBT (Actividad y Selectividad) para el catalizador Pt(0.5)Mo(2)B(4).	27

TITULO*: COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES PtMo SOPORTADOS EN ALÚMINA MODIFICADA CON BORO EN REACCIONES DE HIDRODESAROMATIZACIÓN DE NAFTALENO E HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO.*

AUTORES: Miguel Ángel Beltrán Marín

Walter Raúl Sarmiento Martínez**

PALABRAS CLAVES: Platino, Boro, Molibdeno, Acidez, Hidrotratamiento, Hidrodesaromatización, Hidrodesulfuración.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la influencia de la adición de B sobre el soporte de catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃, midiendo la actividad catalítica y la selectividad en reacciones de hidrodesaromatización (HDA) de naftaleno (NFT) en ambiente de H₂S e hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Los catalizadores se evaluaron en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo donde se activaron con una mezcla H₂S(15%)/H₂ a una temperatura de 673 K; las reacciones se llevaron a cabo a 5 MPa, 563 K (HDA) y 583 K (HDS).

Para la realización de este estudio, se varió la composición de B (0, 2, 4, 6% de B₂O₃) en el soporte del catalizador Pt(0.5)Mo(2)/ γ -Al₂O₃ utilizando el método de impregnación húmeda incipiente, para probar primero la capacidad hidrogenante del catalizador en HDA de NFT en ambiente de H₂S, donde hubo disminución de la actividad en todos los catalizadores a los que se les adiciono B. De estas reacciones se tomó el catalizador Pt(0.5)Mo(2)B(4) como punto de partida para las pruebas de HDS de DBT Posteriormente se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de Pt (0.5, 1, 2 %) y Mo (2, 15 % de MoO₃) impregnado el soporte con B(4) para su respectiva evaluación en HDS con DBT.

El comportamiento que describe el sistema catalítico PtMo es consistente con la hipótesis de la existencia de las fases activas separadas de Pt y MoS₂[19]. Los catalizadores modificados con B disminuyen su actividad en HDA y HDS. A demás se pudo observar que el Molibdeno aumenta la selectividad hacia la ruta de HID en la reacciones de HDS de DBT del sistema Pomo. Este comportamiento se ve favorecido con la presencia de Boro.

* Proyecto de grado,

** Facultad de Ing. Físico-Químicas, Escuela de Ing. Química, Sonia A Giraldo D, Aristóbulo Centeno

TITLE*: Performance of boron modified alumina supported PtMo catalysts IN NAPHTHALENE HYDRODEAROMATIZATION AND DIBENZOTHIOPHENEHYDRODESULFURIZATION REACTIONS

AUTHORS: Miguel Angel Beltrán Marín
Walter Raúl Sarmiento Martínez**

KEY WORDS: PtMo/ γ -Al₂O₃, Boron, Acidity, Hydrodearomatization, Hydrodesulfurization.

SUMMARY

In the present work the influence of B addition to the support of PtMo/ γ -Al₂O₃ catalysts on the catalytic performance in naphthalene (NFT) hydrodearomatization (HDA) reactions, under an H₂S environment, and dibenzothiophene (DBT) hydrodesulfurization (HDS) reactions was studied. Reactions were carried out under 5 MPa pressure and 563 K (HDA) and 583 K (HDS), respectively. Boron content (as B₂O₃), in Pt(0.5)Mo(2)/ γ -Al₂O₃-B(z) catalysts, was varied between z = 0, 2, 4 and 6 wt.%. This series of catalysts were tested in the NFT reaction. Results showed that these catalysts possess a low thiotolerance. Moreover, boron addition decreases catalytic activity in HDA. However, due to its acidic character, a series of Pt(x)Mo(y)-B(4) catalysts were prepared in order to study their performance in DBT HDS. For these catalysts, Pt content was varied between x = 0,5, 1 and 2 wt. %, respectively, and Mo content was varied between y = 2 and 15 wt.% MoO₃. In general, it was found that the selectivity to the hydrogenation route (HYD) in the DBT reaction is favored by increasing molybdenum content of the catalyst, and to a lesser extent by the addition of boron. On the other hand, the selectivity to the HYD route of DBT HDS was studied for both a Pt(2)/ γ -Al₂O₃ and a Pt(2)/ γ -Al₂O₃-B(4) catalysts. It was found that both monmetallic catalysts are scarcely selective to the HYD route. The results obtained were explained considering that the Pt-Mo system functions as a Pt and MoS₂, independent active phases, where Pt can act as both an independent active phase and a promoter of the MoS₂ phase.

* Final studies work report

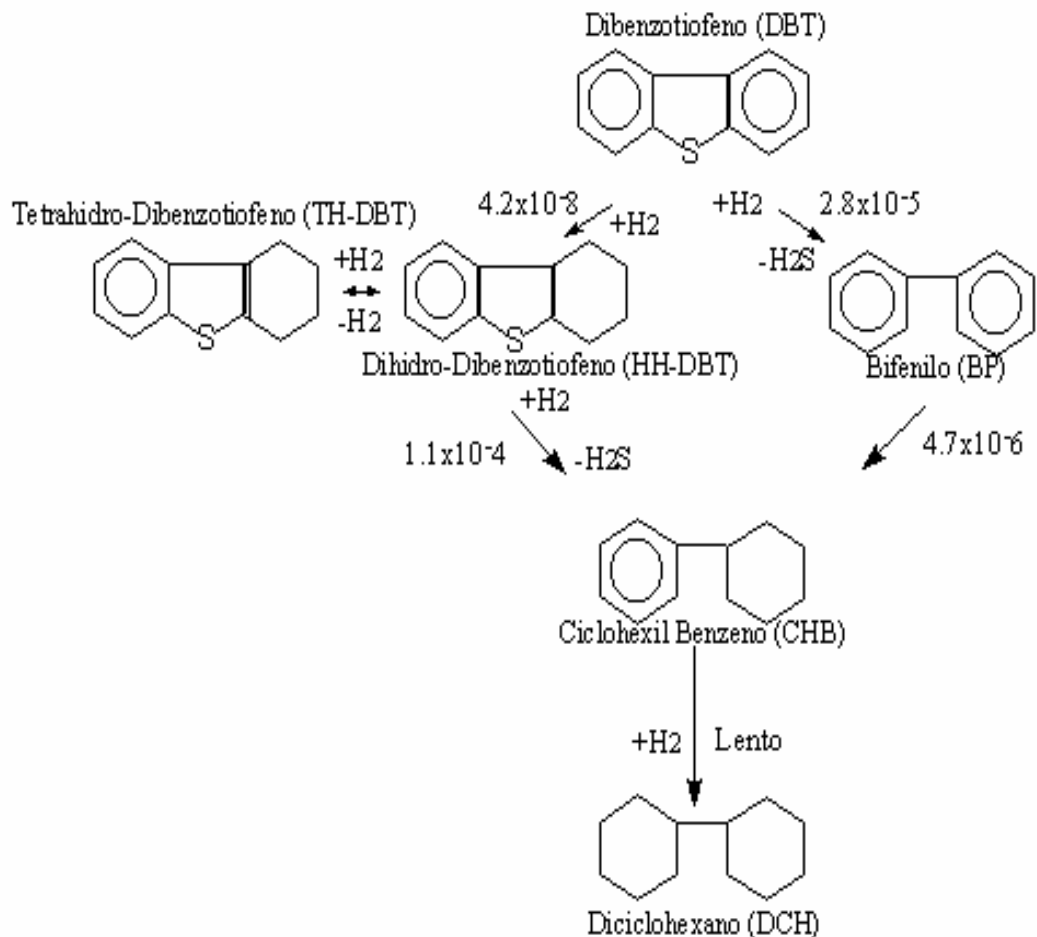
** Physic-Chemistry Engineering faculty, Chemical Engineering school, Sonia A. Giraldo D, Aristóbulo Centeno

1. INTRODUCCIÓN

Los combustibles provenientes de crudos pesados son reconocidos como una de las principales fuentes de contaminación atmosférica, ya que son los causantes de distintos problemas ambientales que actualmente azotan el planeta. Simultáneamente, regulaciones ambientales cada vez más rigurosas están siendo puestas en práctica [1], debido a la preocupación por reducir dichos problemas. La normatividad colombiana en cumplimiento de estándares internacionales creó la resolución número 1180 del 21 de junio de 2006, donde se exige el compromiso por parte de las empresas petroleras con el medio ambiente [2]. En cuanto a las metas que se plantean, está la de reducir el % de S a un valor 0.03% (p/p) en el año 2010 en la gasolina básica (sin etanol anhidro) y a un valor de 0.05% en el diesel [2]. Esto plantea retos para la industria de la refinación ya que dichos crudos contienen gran cantidad de compuestos aromáticos y moléculas tipo dibenzotiofeno (DBT) y dialquildibenzotiofenos (β -DBT), como el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT) [4], que son altamente recalcitrantes al hidrotreatmento (HDT). Teniendo en cuenta que los β -DBT son compuestos de alto costo y de complejidad para su síntesis, y que las rutas de reacción de HDS son iguales entre estas dos familias de compuestos, es práctico y económico desde el punto de vista de la experimentación, utilizar la molécula más sencilla para hacer estudios sobre esas rutas; en este caso la molécula de DBT.

En la Fig. 1 se muestra un esquema de reacción para la hidrodeshulfuración (HDS) de DBT propuesto por Houalla *et al.* [3], en el cual se presentan dos rutas de reacción. En la primera ruta se presenta la desulfuración directa por rompimiento del enlace C-S, sin la hidrogenación del anillo aromático, produciendo bifenilo (BF); mientras en la segunda, el DBT es primero hidrogenado y luego desulfurado, generando el ciclohexil benzeno (CHB). En esta figura se observa que el bifenilo puede reaccionar formado ciclohexil benzeno, pero esta reacción es muy lenta.

Figura 1. Esquema de reacción para la HDS del DBT catalizada con Co-Mo/ γ - Al_2O_3 a 583 K y 102 atm. Reacciones de pseudo primer orden, constantes de velocidad en $\text{m}^3\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$ [3].



Fuente. M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, J. Alache, J., 24 (1978)

1015.

Los catalizadores para HDT convencionales CoMo y NiMo promueven la ruta de desulfurización directa (DDS) de las moléculas tipo DBT; ésta característica los hace poco eficientes para llevar a cabo una HDS a los niveles exigidos por las normas ambientales actuales [6]. A través de la hidrogenación de un anillo aromático y/o la isomerización de

los sustituyentes alquilo adyacentes al átomo de S, se generan moléculas más fáciles de desulfurar [5], debido a una modificación en la geometría de la molécula.

Entre las alternativas para fortalecer la función hidrogenante de los catalizadores basados en MoS_2 se encuentran: la utilización de metales nobles (MN) gracias a su alta capacidad hidrogenante [7-8], y la modificación de la acidez del soporte [9]. En cuanto a la modificación de la acidez del soporte, se ha hallado que favorece la ruta hidrogenante de los catalizadores basados en metales nobles y convencionales [9]. Para aumentar la acidez de la alúmina se ha propuesto utilizar pequeñas cantidades de elementos como P, F y B [10-11]. Con la adición de B se ha conseguido mejorar la actividad catalítica, ya sea por incremento en la dispersión de los metales activos (Mo, Co y Ni), y/o generando propiedades ácidas en el catalizador [12]. También se ha reportado que el uso de soportes modificados con B para catalizadores $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aumentan su actividad en HDA de NFT y su tiorresistencia dependiendo de la cantidad de B incorporada [13].

Por otra parte, la promoción de catalizadores $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con bajas cantidades de Pt (0.5 %p) presenta un efecto de sinergia entre ambos metales y conduce a un catalizador muy activo para la HDS de DBT e hidrodesaromatización (HDA) de naftaleno (NFT) [7-8]. Donde estos resultados fueron obtenidos con estudios desarrollados en nuestro laboratorio

Teniendo en cuenta estos aspectos, en este trabajo se analiza el comportamiento de catalizadores PtMo en reacciones de HDA de NFT en ambiente de H_2S y HDS de DBT, así como el efecto de las modificaciones con B (2, 4 y 6% de B_2O_3) al soporte γ -alúmina, a la vez que se varían los contenidos de platino (0.5, 1 y 2%) y molibdeno (2 y 15% de Mo_3) en las reacciones HDS de DBT. Además, se analiza el efecto de la cantidad de Mo en la ruta de HID en la reacción de HDS del DBT.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describe el procedimiento para la preparación de los catalizadores bimetalicos Pt-Mo soportados en γ -Al₂O₃, modificada con B (γ -Al₂O₃-B₂O₃), en los que se variaron los contenidos de Pt, B₂O₃ y MoO₃.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación húmeda incipiente secuencial. Se utilizó como soporte una alúmina *Procatalyse*, se molió y tamizó a un tamaño de 0.3 – 0.6 mm y posteriormente se calcinó en un flujo de aire a 773 K por 4 h. (Área superficial (BET) de 220 m²/g, y 0.62 cm³/g de volumen de poro). La preparación siguió el siguiente orden: Se impregnó el soporte con H₃BO₃, posteriormente con una solución acuosa de H₂PtCl₆·4H₂O, (Sigma, 99% de pureza) y finalmente con una solución de ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) (Merck, 98% de pureza), cuyas cantidades fueron determinadas por el contenido de Pt y MoO₃ deseado. El paso siguiente a cada impregnación fue dejar el sólido en reposo por 24 horas y después secarlo a 393 K por 12 h y calcinarlo a 773 K por 4 h, con flujo de aire de 100 ml/min. Los contenidos nominales de los catalizadores fueron: B₂O₃ (2, 4, 6%), Pt (0.5, 1, 2%), y MoO₃ (2, 15%), porcentajes en peso, y se identificaron de la siguiente manera: Pt(x)Mo(y)B(z), donde x, y, y z son los contenidos de Pt, MoO₃ y B₂O₃, respectivamente.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

2.1.1 Análisis Textural

El análisis textural de los catalizadores (Área superficial BET (A_{BET}), volumen de poro (V_p) y diámetro promedio de poro (D_p)), se realizó en un equipo *NOVA 1200 (Quantachrome)*, donde el N₂ fue utilizado como adsorbato (AGA Fano grado UAP 99.999 % de pureza). Las muestras (aprox. 0.2 g), antes del análisis, fueron desgasificadas por 12 horas a 473 K bajo vacío de 10⁻⁵ mm de Hg. En estas pruebas se analizaron: alúmina sin calcinar, alúmina calcinada y algunos catalizadores Pt(x)Mo(y) preparados.

2.1.2 Absorción Atómica.

Esta técnica fue utilizada para determinar el contenido metálico de cada uno de los catalizadores utilizados. Para ello, se disolvieron los catalizadores en su estado óxido, en ácido clorhídrico al 20% (V/V) según la Norma ASTM D 1977-91; después, esta solución se aforó hasta 50 ml. Estas pruebas fueron realizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN ELMER 2380.

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.

2.2.1 Activación de los Catalizadores

Los catalizadores (aprox. 0.5 g) fueron activados *in situ* con una mezcla de H₂/H₂S (15% V H₂S) por 3 horas, a una temperatura de 673 K y a presión atmosférica. Se utilizó un flujo total de mezcla de activación (100 mL/min) que fue mantenido hasta alcanzar la temperatura de reacción y comenzar la presurización del sistema con H₂.

2.2.2 Actividad Catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en un reactor continuo de lecho fijo. El volumen del lecho catalítico fue aproximadamente de 2 ml y estuvo compuesto de 0.5 g de catalizador, disueltos en esferas de borosilicato de 1 mm. Se realizaron dos tipos de reacciones, HDA de naftaleno en ambiente de H₂S y HDS de DBT. La composición de la carga líquida fue 3% de NFT comercial o 2% de DBT (Acros, 99%), según la reacción. Estas sustancias fueron disueltas en ciclohexano comercial; además se adicionó 2% de hexadecano (C₁₆H₃₄, J. T. Baker, 100%) como estándar interno para los análisis cromatográficos. Para simular el ambiente de H₂S en la reacción de HDA se adicionó dimetildisulfuro a la carga en una cantidad suficiente para simular la concentración de H₂S obtenida con un 60% de conversión de DBT en el ambiente de reacción (8570 ppm de H₂S).

En la Tabla 1 se citan las condiciones de operación, con las cuales se verificó la ausencia de limitaciones difusionales en el sistema.

Tabla 1. Condiciones de operación del sistema de reacción.

VARIABLE	VALOR
Temperatura HDA	563 K
Temperatura HDS	583 K
Flujo de H ₂	15 LN/h
Presión total	5 MPa
Flujo de carga líquida	30 ml/h
Cantidad de catalizador	0,5 g
Volumen de lecho catalítico	2 ml

Los productos de la reacción fueron analizados por cromatografía de gases en un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 equipado con detector FID. Se empleó una columna HP-1 (100 m × 0.25 mm × 0.5 μm), y como gas de arrastre He (99.999% de pureza, Oxígenos de Colombia). Todos los ensayos catalíticos fueron realizados hasta alcanzar el estado estable (aprox. 5 h).

La actividad catalítica para HDS y HID se expresa por el porcentaje de conversión total del DBT y del NFT (%C_{HDS} y %C_{HID}, respectivamente), calculada con base en el cambio de la concentración entre la entrada (C₀) y la salida del reactor (C_f), mediante la siguiente ecuación.

$$\%C = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad [25]$$

La selectividad hacia la ruta de reacción en la HDS de DBT se definió como la relación k_{HID}/k_{DDS}; donde HID se refiere a la conversión hacia ciclohexilbenceno (CHB) y DDS hacia bifenilo (BF) [15].

3. RESULTADOS

3.1 PROPIEDADES TEXTURALES

En la Tabla 2 se presentan los resultados de las características texturales de algunos de los catalizadores preparados. Se observa una pequeña disminución del área superficial, volumen y diámetro de poro, para todos los catalizadores con respecto a la alúmina de partida.

Tabla 2. Características texturales de catalizadores PtMo soportados en alúmina modificada con B.

CATALIZADOR	$A_{BET}(m^2/g)$	Vp (cm ³ /g)	Dp (Å)
Alúmina calcinada	247	0,72	117
□ -Al ₂ O ₃ B (2)	218	0,58	107
Pt(0,5)Mo(2)	212	0,55	113
Pt(0,5)Mo(2)□(4)	209	0,55	106
Pt(0,5)Mo(2)B(6)	196	0,53	109

A_{BET} : superficie específica BET. Vp: volumen de poro, Dp: diámetro de poro

Fuente. Autores del Proyecto

3.2 COMPOSICIÓN DE LOS CATALIZADORES

A partir de los resultados obtenidos por absorción atómica se puede afirmar que los contenidos de Pt y MoO₃ son aproximadamente igual a los nominales.

3.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA

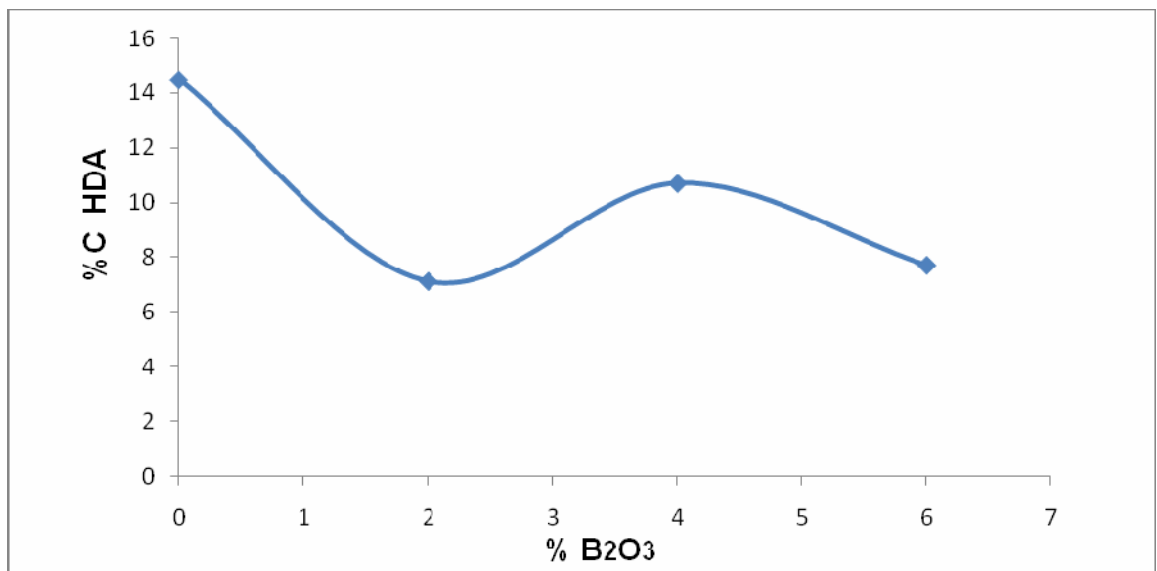
3.3.1 HDA de NFT

Se iniciaron las reacciones de HDA de NFT en ambiente de H_2S utilizando el catalizador $Pt(0,5)Mo(2)/\gamma-Al_2O_3$ con porcentajes de B_2O_3 (2, 4, 6 %), para determinar cuál de estos catalizadores presentaba mejor comportamiento hidrogenando la molécula de naftaleno.

En la Fig. 2 se observa la actividad en HDA de NFT de los catalizadores $Pt(0,5)Mo(2)B(z)$, en atmósfera de H_2S , en función del contenido de B_2O_3 . El catalizador $Pt(0,5)Mo(2)$ al cual no se le modificó el soporte con óxido de B, presenta una baja conversión de NFT durante toda la reacción. Esta baja conversión se evidencia aún más comparando el comportamiento de los catalizadores cuyo soporte se modificó con B. Se observa un efecto negativo sobre la actividad en HDA debida a la incorporación de B.

La conversión de los tres catalizadores modificados con B es prácticamente igual. Sin embargo, el $Pt(0,5)Mo(2)B(4)$ presenta la mayor actividad respecto a los demás. Por este motivo se eligió como base este contenido de B para la elaboración de los catalizadores a los cuales se les midió su actividad catalítica en reacciones de HDS de DBT.

Figura 2. Actividad de catalizadores Pt(0,5)Mo(2)B(z) en HDA de NFT, en ambiente de H₂S, en función del contenido de B₂O₃.



Fuente. Autores del Proyecto

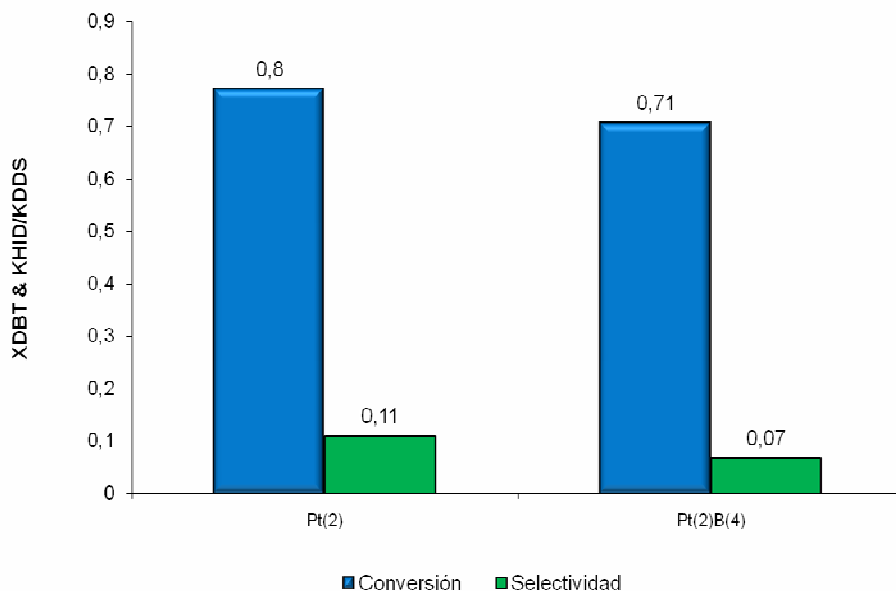
3.3.2 HDS de DBT.

En la fig. 3 se observa que la conversión del catalizador monometálico Pt(2) es alta, lo cual demuestra que el Pt es altamente activo en las reacciones de DBT, pero posee baja selectividad hacia la ruta HID. y en este caso particular la adición de B al soporte no afectó en forma significativa la actividad del catalizador

Se alcanza el estado estacionario a partir de la 4 hora de reacción en los dos catalizadores.

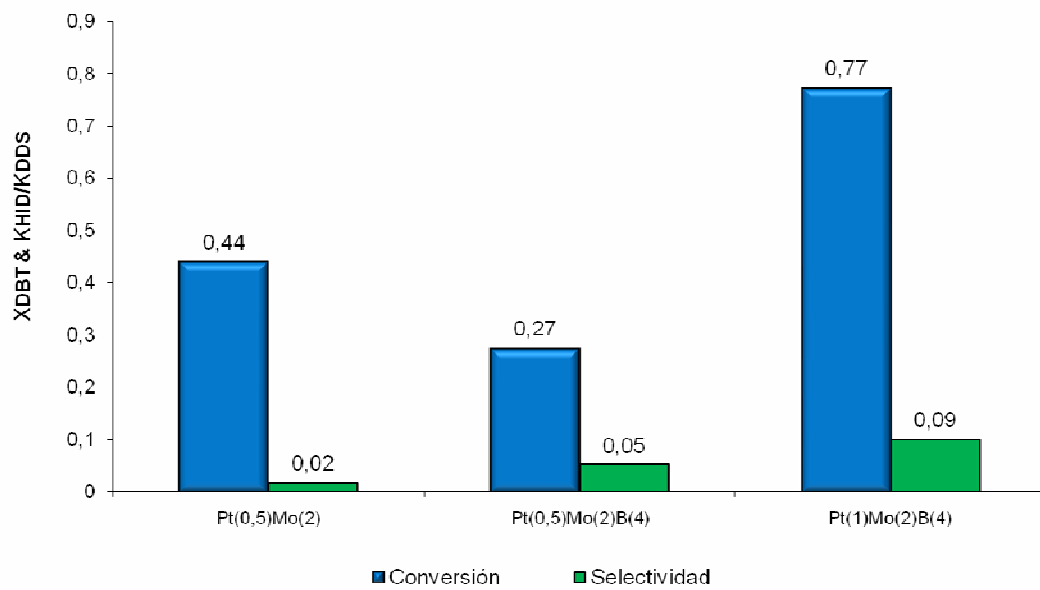
En la Fig. 4 se relaciona el comportamiento en HDS de DBT (actividad y selectividad en estado estable) de los catalizadores Pt(0.5)Mo(2), Pt(0.5)Mo(2)B(4) y Pt(1)Mo(2)B(4). Se puede observar que la actividad de los catalizadores PtMo, independiente del contenido de B, es baja. El catalizador Pt(1)Mo(2)B(4) presenta una alta actividad en HDS de DBT, este comportamiento es interesante, debido a que se alcanza una conversión similar a la del catalizador monometálico Pt(2) con la mitad del contenido de Pt. Respecto a la selectividad no hay un cambio significativo con el aumento en el contenido de Pt en el catalizador y la modificación del soporte con B.

Figura 3. Actividad catalítica y selectividad en reacciones de HDS de DBT con catalizadores Pt(2)-B (Z) en condiciones de estado estable.



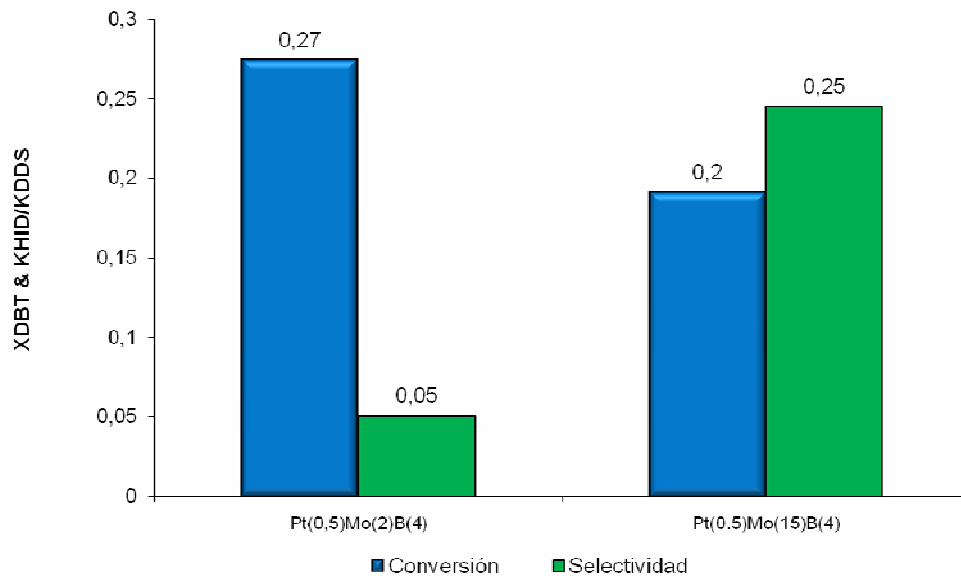
Fuentes Autores del proyecto

Figura 4. Comportamiento catalítico (actividad y selectividad) en estado estable de los catalizadores Pt(0.5)Mo(2), Pt(0.5)Mo(2)B(4) y Pt(1)Mo(2)B(4) en HDS de DBT .



Fuentes. Autores del Proyecto

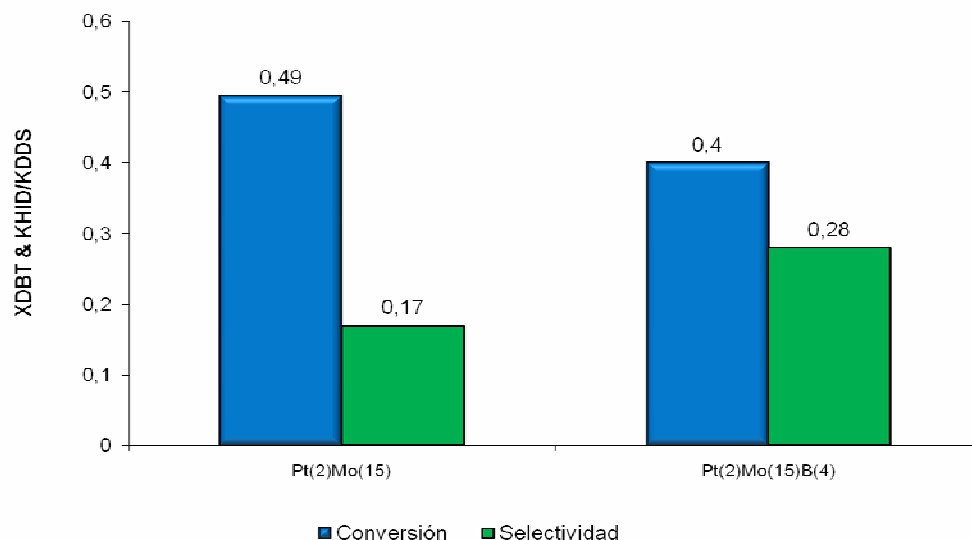
Figura 5. Comportamiento catalítico (actividad y selectividad) en estado estable del catalizador Pt(0.5)Mo(Y) -B(4) en HDS de DBT .



Fuente. Autores del Proyecto

En la fig 5. Se observa que el aumento de Mo favorece la selectividad hacia la ruta HID, y si retomamos la hipótesis planteada de la formación de las fases independientes, el MoS₂ es la fase que favorece la selectividad hacia la HID. También cabe destacar la disminución en la conversión en la HDS de DBT con el aumento del contenido de Mo.

Figura 6. Actividad catalítica y selectividad en reacciones de HDS de DBT con catalizadores Pt(2)Mo(15)-B (Z) en condiciones de estado estable.



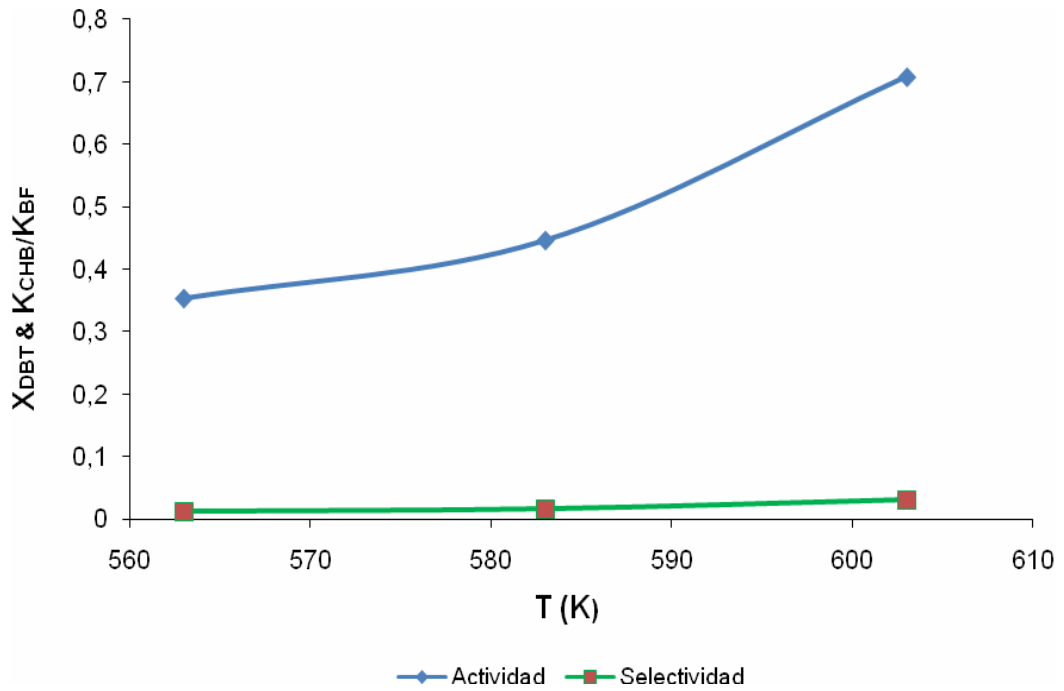
Fuente. Autores del Proyecto

En la fig. 6 se muestra la actividad y selectividad en HDS de DBT del catalizador Pt(2)Mo(15)-B(Z) donde se puede observar que la adición de B no afecta en forma significativa la actividad, y por otra parte catalizadores con un alto contenido de Mo son mas selectivos hacia la ruta HID.

3.3.3 Efecto de la Temperatura Sobre la Reacción de HDS de DBT

En la Fig. 7 se observa el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica en HDS de DBT con el catalizador Pt(0.5)Mo(2)B(4). El aumento de la temperatura favorece la actividad en HDS, sin cambios apreciables en la selectividad catalítica.

Figura 7. Efecto de la temperatura en el desempeño catalítico en HDS de DBT (Actividad y Selectividad) para el catalizador Pt(0.5)Mo(2)B(4).



Fuente. Autores Del Proyecto

Con el objeto de permitir un mejor análisis de los resultados, presentamos en la Tabla 3 las conversiones y la selectividad de todos los catalizadores analizados.

Tabla 3. Resultados de actividad y selectividad en HDS de catalizadores Pt(x)Mo(y) soportados en γ -alúmina modificada con B.

Catalizador	%C _{HDS}	Selectividad
Pt(0.5)Mo(2)	44	0.02
Pt(0,5)Mo(2)B(4)	27	0.05
Pt(0,5)Mo(15)B(4)	19	0.25
Pt(2)Mo(15)B(4)	40	0.28
Pt(2)Mo(15)	49	0.17
Pt(0,5)B(4)	71	0.07
Pt(2)	77	0.11
Pt(1)Mo(2)B(4)	77	0.10

Fuente. Autores del Proyecto

Como se observa en la tabla 3, los catalizadores presentan valores bajos de selectividad, pese a que la modificación de la acidez y el aumento en los porcentajes de los metales hacen que el catalizador sea más selectivo, donde este valor no se incrementa en forma significativa. Adicionalmente, podemos apreciar que un incremento de Mo en presencia de B conduce a una mayor selectividad hacia la ruta hidrogenante. Por otra parte, el incremento de Pt mejora notablemente la actividad hacia HDS de DBT, pero no presenta efectos significativos sobre la selectividad hacia la HID.

4. DISCUSIÓN

La discusión será realizada en lo relacionado con la influencia que tiene la adición de B sobre el soporte del catalizador Pt(0.5)Mo(2) en las reacciones de HDA de NFT en ambiente de H₂S. También se analiza el efecto de las variaciones de los contenidos de Pt y MoO₃, en las reacciones de HDS de DBT, y sobre la ruta de desulfuración por hidrogenación cuando se modifica la acidez del soporte con 4% de B₂O₃. Finalmente se analiza el efecto de la temperatura sobre la reacción de HDS de DBT.

4.1 HDA DE NFT

El factor común de las reacciones fue una baja actividad en HDA de NFT. Esto se evidenció aún más cuando comparamos la actividad catalítica del Pt(0.5)Mo(2) con los catalizadores modificados con B; donde, la presencia de B no tiene un efecto significativo sobre la actividad en HDA. Esta baja actividad del catalizador Pt(0.5)Mo(2)B(z) demuestra su alta sensibilidad al H₂S. Por el contrario, los catalizadores convencionales de HDT presentan una alta tiotolerancia [10, 11, 17], manifestando que tanto el efecto promotor del Pt como la estructura de la fase activa del sistema PtMo es diferente de aquella propuesta para los catalizadores

NiMo y CoMo, para los cuales han planteado la formación de sulfuros mixtos Co(Ni)-Mo-S [16]. A diferencia de este comportamiento el PtMo no forma sulfuros mixtos en las reacciones de HDT como lo demuestran de forma teórica Vít et al. [18]. Por su parte, Paál et al. [19] han presentado evidencia de la coexistencia de MoS₂, Pt⁰ y PtS en catalizadores sulfurados PtMo/ γ -Al₂O₃. Con estos hallazgos se podría proponer que bajo el ambiente de reacción de HDT la fase activa del sistema PtMo actúa en fases separadas de Pt y MoS₂, las cuales pueden poseer actividad en forma independiente dentro del catalizador, y se comportan como lo hacen los catalizadores monometálicos. Considerando esta hipótesis podría explicarse la baja actividad de los catalizadores PtMo, ya que el H₂S presenta un fuerte efecto inhibitor sobre el Pt [20] y adicionalmente, la actividad de la fase MoS₂ debe considerarse baja dada la concentración de Mo (2%) [21].

Acerca de la modificación del soporte con B, se conoce que existe un aumento en la acidez de la alúmina con el incremento de B en el soporte. Sato et al. [15] usaron TPD de piridina y medidas de (MAS) NMR para analizar la estructura y la acidez de Al₂O₃-B₂O₃, y encontraron que tanto la concentración de especies de BO₄, como la cantidad de sitios ácidos Brønsted de los catalizadores, aumenta con el contenido de B. Este aumento en la cantidad de sitios Brønsted puede mejorar la actividad en la conversión de ciclohexano, debido a que incrementa la capacidad hidrogenante de las fases de Pt y MoS₂ [9,15], Asimismo, han observado una disminución en la dispersión de Mo para sistemas soportados en

alúmina modificada con B [11, 22]. En particular, Usman et al. [22] realizaron la caracterización de una serie de catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ y hallaron que el B ocupa los grupos OH de la alúmina hasta formar una monocapa, la cual, debilita las interacciones entre el Mo y el soporte. Considerando esta evidencia experimental, podríamos decir que la baja actividad en las reacciones de HDA de NFT podría deberse a la disminución de la dispersión de la fase MoS_2 .

4.2 HDS DE DBT

En las reacciones de HDS de DBT se mantuvo la misma tendencia que en las reacciones HDA de NFT, donde se observó disminución de la conversión con la adición de B (Figs. 3, 4, 6). Además de este comportamiento, también se pudo observar incremento de la selectividad hacia la ruta HID al aumentar el contenido de Mo, y adicional a esto, la presencia de B genera un nuevo incremento en esta selectividad. Esto nos permite inferir una explicación similar a la expuesta en las reacciones de HDA presentadas anteriormente, donde esta conducta aparentemente puede estar relacionada con la modificación de la interacción entre la alúmina y el MoS_2 [19] causada por la adición de B al soporte, lo que genera una alteración de la acidez [12]. Este aumento de la selectividad podría conducir a confirmar lo expuesto por Mijoin et al. [23], que discuten sobre el hecho que el MoS_2 es el que provee la mayoría de los sitios activos para HID de la molécula de DBT.

Se puede observar en la fig. 4 que los catalizadores Pt(0.5)Mo(2)B(4) y Pt(0.5)Mo(15)B(4) presentan una actividad catalítica similar, pero este último presenta una mayor selectividad hacia la ruta HID.

Se pueden considerar varias explicaciones experimentales para exponer este comportamiento. En trabajos anteriores realizados en el CICAT se ha estudiado la sinergia entre el Pt y el Mo en HDS [7]. En particular se determinó la existencia de unos máximos de sinergia y dispersión de Pt para una relación atómica (Pt/Pt+Mo) de aproximadamente 0.14 que corresponde a la composición del catalizador Pt(0.5)Mo(2), con lo cual se expusieron las diferencias de actividad en HDS de DBT para catalizadores con diferentes contenidos de Pt y Mo[26]

En la literatura aun no ha sido reportado el efecto de la concentración de Mo sobre la selectividad hacia la ruta de HID en las reacciones de DBT para sistemas PtMo. Los resultados derivados de este trabajo indican que el Pt actúa como promotor de la fase activa MoS₂, en HDS, su efecto sobre la selectividad de la reacción de DBT es análoga al de Ni y el Co. De igual forma, la selectividad hacia la ruta de reacción del DBT de la fase de Pt es preferencial hacia la DDS [27]. El hecho que el catalizador Pt(0.5)Mo(15) aumente la selectividad hacia la ruta HID ratifica que la fase MoS₂ es la que proporciona la mayoría de sitios activos para la HID de la molécula de DBT[23]. Teniendo en cuenta el papel promotor que se le ha atribuido al Pt en el sistema bimetálico, se podría pensar que el efecto de la promoción entre el Pt y el Mo dentro del catalizador, sobre la reducibilidad de la fase MoS₂

Parece ser que dependiendo de la relación atómica Pt/Mo se modifican las proporciones entre sitios más reducidos y menos reducidos en el catalizador reflejándose ese cambio en la selectividad hacia HID o DDS.

4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA REACCIÓN DE HDS DE DBT.

Con respecto al comportamiento que presentó el catalizador Pt(0,5)Mo(2)B(4) al variar la temperatura de reacción, se puede decir que la selectividad del catalizador PtMoB no es influenciada por efectos cinéticos, ya que la actividad se incrementó, como era de esperarse, en cambio la selectividad se mantuvo constante.

5. CONCLUSIONES

- Se encontró que la adición de B al soporte del catalizador PtMo/ γ -Al₂O₃ provoca una disminución en su actividad catalítica y un leve aumento de la selectividad hacia la ruta HID en la reacción de HDS de DBT.
- El comportamiento del sistema PtMo en reacciones de HDT puede explicarse considerando la existencia de las fases Pt y MoS₂ separadas, las cuales poseen actividad en forma independiente, y en adición el Pt ejerce un efecto promotor sobre la fase MoS₂.
- La selectividad hacia la ruta HID en reacciones de HDS de DBT se favorece por el incremento del porcentaje de Mo del catalizador, y en un grado mucho menor por la adición de B al soporte.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A* 189 (1999) 205
- [2] Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial y ministerio de minas y energía. Resolución número 1180 del 21 de Junio de 2006.
- [3] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, J. Alache, J., 24 (1978) 1015.
- [4] C. Song, *Catal. Today* 86 (200.3) 211.
- [5] D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- [6] I.V. Babich, J.A. Moulijn; *Fuel*, 82 (2003) 607.
- [7] L.I. Meriño, A. Centeno, S.A. Giraldo; *Appl.Catal.A*, 197 (2000) 61.
- [8] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan; *Appl. Catal. A*, 148 (1996) 23.
- [9] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat; *Catal. Today*, 86 (2003) 5.
- [10] D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye; *Appl. Catal. A*, 260 (2004) 153.
- [11] D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima; *Appl. Catal. B*, 16 (1998) 225.
- [12] P. Torres-Mancera, J. Ramírez, R. Cuevas, A.Gutierrez Alejandre, F. Murrieta, R. Luna; *Catal. Today*, 107-108 (2005) 551.
- [13] T. C. Huang, B. C. Kang;. *J. Mol. Catal. A*, 103 (195) 163.
- [14] M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé. B.Jouguet, C. Leclercq; *stud. Surf. Sci. Catal. A*, 127 (1999) 153.

- [15] S. Sato, M. Kuroki, T. Sodesawa, F. Nosaki, G.E. Maciel; *J. Mol. Catal. A*, 104 (1995) 171.
- [16] H. Topsøe; *Appl. Catal. A*, 322 (2007) 3.
- [17] L. Ding, Z. Zhang, Y. Zheng, Z. Ring, J. Chen; *Appl. Catal. A*, 301 (2006) 241.
- [18] Z. Vít, D. Gulková, L. Kaluza, M. Zdražil; *J. Catal. A*, 232 (2005) 447.
- [19] Z. Paál, P. Tétényi, M. Muhler, U. wild, J-M. Manoli, C. Potvin; *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, 94 (1998) 459.
- [20] A. Stanislaus, B.H. Cooper; *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 36 (1994) 75.
- [21] J. Bachelier, M.J. Tilliette, J.C; Duchet, D. Cornet; *J. Catal.*, 76 (1982) 300.
- [22] U. Usman, M. Takaki, T. Kubota, Y. Okamoto; *Appl. Catal. A*, 286 (2005) 148.
- [23] J. Mijoin, G.Pérot, F. Bataille, J.L. Lemberon, M. Breyse, S. Kasztelan; *Catal. Lett*, 71 (2001) 1397.
- [24] C. C. Williams, J.G. Ekerdt, J.-M. Jehng, F.D. Hardcastle, I.E. Wachs; *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 8791
- [25] ZDRAŽIL M, Effect of the reactions conditions: Transition metal and synergism on selectivity in hydrotreatment. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100 (1991) 189.
- [26] M.H.Pinzón,A.Centeno,S.A.Giraldo;Appl.Catal.A,148(1996)23
- [27] s.Hajia,Y.Zhanga,D.Kang,M.Aindow,C.Erkey;Catal.Today 99(2005)365.