

DESEMPEÑO DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALUMINOSILICATOS AMORFOS: INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS
DEL SOPORTE

YURANIS TATIANA GRANADOS ORTEGA
JORGE ELIECER MANRIQUE JULIO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

2010

DESEMPEÑO DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALUMINOSILICATOS AMORFOS: INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS
DEL SOPORTE

YURANIS TATIANA GRANADOS ORTEGA
JORGE ELIECER MANRIQUE JULIO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingenieros Químicos

Director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

Codirector

Prof. SONIA GIRALDO DUARTE

Asesor

Candidato a Doctor DAVID PÉREZ MARTÍNEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

2010

Doy gracias a mis padres y a mis hermanos por su apoyo incondicional y por todos los valores éticos y morales que me enseñaron, gracias a esto me he formado muy bien como persona y he aprendido a luchar cada día sin caer ni un solo instante.

A mis pocos buenos amigos, ya que por medio de ellos encontré ayuda cuando más la necesitaba, gracias Leito, Cari y Manri, siempre podrán contar con mi amistad incondicional.

A todos los que pensaban que no podía lograr esta pequeña meta, pues gracias a eso saque fuerzas de donde pude para demostrarles que si era capaz y que esto es solo un pequeño logro de todos los que aún me quedan por cumplir.

Pero sobre todo doy gracias a Dios, pues se que fue Él quien me dio a mi familia y coloco a mis amigos y al resto de personas en mi camino, para que de una u otra manera lograra mis objetivos y que cuando por una u otra razón me desviaba de ello, El se encargaba de colocarme en el carril correcto siempre.

“El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes es la oportunidad”
Victor Hugo

Yuranis Tatiana Granados Ortega

Este trabajo de grado esta dedicado a :

Mi papa Jorge y mi mama Leonor, porque a ellos les debo todo. Su dedicación, entrega y disciplina me han hecho una persona de bien.

A mis hermanas Elin y Glinin, quienes con su ejemplo de hermanas mayores han sido un modelo a seguir, y también a sus hijos Willy y Mia Grace.

A mi hermano Junior quien mas que mi hermano es mi mejor amigo y siempre ha creído en mi.

A mis amigos de Universidad, quienes se han convertido en una parte importante de mi vida: El Cara, El Zorra, Claude, Tito, la Negra, Liseth, El Pato, Wilmer, Patel-Teja, Alejo, El Sanyo, Felipe sin apodo y a mi compañera de proyecto Yuranis. Gracias a todos por su gran apoyo.

Y principalmente a Dios

“Carpe diem quam minimum credula postero”

Jorge Eliecer Manrique Julio

Los autores expresan sus agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de la VIE-UIS en el marco del proyecto “Estudio de la influencia de la naturaleza de la carga y de la temperatura en la HDS de la nafta de craqueo” código 5434.

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

El profesor Aristóbulo Centeno, por transmitirnos el amor por la investigación.

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

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

Todos los miembros del CICAT, profesores, doctorandos, compañeros de pregrado, por su oportuna colaboración en el desarrollo de este trabajo.

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

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO	16
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	18
2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES	18
2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	19
2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	19
2.3.1 PROTOCOLO DE REACCIÓN	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1 PRODUCTOS DE REACCIÓN	21
3.2 CONVERSIONES DE LAS REACCIONES HDS Y HIDO	21
3.3 SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES	22
3.4 INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL SOPORTE EN LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CoMo	24
3.5 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN Si/(Si+Al) DEL SOPORTE EN LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CoMo	29
4. CONCLUSIÓN	34
5. RECOMENDACIÓN	35
BIBLIOGRAFÍA	36

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Compuestos modelos representativos de la nafta de FCC	20
Tabla 2. Productos de las reacciones del 2-MT y de los TMPs	21
Tabla 3. Conversiones en estado estacionario de 2-MT y TMPs, para catalizadores CoMo/ASA, variando el tipo de soporte y la relación Si/(Si+Al), en reacciones de hidrotratamiento	22

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Influencia de la relación $Si/(Si+Al)$ del catalizador CoMo/ASA en las conversiones y la distribución de productos	17
Figura 2. Esquema de reacción de las olefinas	23
Figura 3. Esquema de reacción del 2-metil tiofeno	23
Figura 4. Conversiones del 2-MT y de olefinas totales (TM1P+TM2P) Vs. Tipo de preparación del soporte	25
Figura 5. Distribución de productos de las reacciones del 2-MT en catalizadores CoMo/ASA Vs. Tipo de soporte	26
Figura 6. Distribución de productos de las reacciones de las olefinas (TM1P y TM2P) en catalizadores CoMo/ASA Vs. Tipo de soporte	28
Figura 7. Conversiones del 2-MT y de olefinas totales (TM1P+TM2P) Vs. $Si/(Si+Al)$	29
Figura 8. Distribución de productos de las reacciones del 2-MT y olefinas (TM1P y TM2P) utilizando catalizadores CoMo/ASA-MM Vs. $Si/(Si+Al)$	30
Figura 9. Distribución de productos de las reacciones del 2-MT y olefinas (TM1P y TM2P) utilizando catalizadores CoMo/ASA-MM Vs. $Si/(Si+Al)$	31
Figura 10. . Distribución de productos de las reacciones del 2-MT y olefinas (TM1P y TM2P) utilizando catalizadores CoMo/ASA-Teos Vs. $Si/(Si+Al)$	32

RESUMEN

TÍTULO: DESEMPEÑO DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN ALUMINOSILICATOS AMORFOS: INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL SOPORTE *

AUTORES: YURANIS TATIANA GRANADOS ORTEGA, JORGE ELIECER MANRIQUE JULIO**

PALABRAS CLAVE: CoMo, ASA, TEOS, ATSB, FCC, HDS.

Se prepararon catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASA) preparados por distintos métodos (mezclas mecánicas: ASA-MM, Ortosilicato de tetraetilo hidrolizado sobre Al_2O_3 : ASA-TEOS y trisecbutilato de aluminio hidrolizado sobre SiO_2 : ASA-ATSB), para analizar la forma como podrían estar interactuando las fases constituyentes y el efecto de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ en el hidrotratamiento de una nafta de FCC sintética, basándose en la hipótesis que el comportamiento del catalizador CoMo/ASA, la aparición de una zona de transición en la cual ocurre un cambio drástico en la conversión y selectividad, está influenciado por la presencia de dos fases y la forma como estas interactúan. Se utilizó como molécula azufrada modelo el 2-metil tiofeno y como olefinas una mezcla de isómeros de 2,4,4 trimetil 1-penteno y 2,4,4 trimetil 2-penteno. Se evidenció la influencia del contacto íntimo entre las fases Al_2O_3 y SiO_2 , en la actividad del catalizador CoMo así como en su selectividad hacia la ruta de hidrodeshidrogenación (HDS) o hacia la hidrogenación de las olefinas (HIDO). También se presentaron muy variadas distribuciones de productos provenientes de distintas reacciones (hidrodeshidrogenación, hidrogenación de olefinas y de compuestos azufrados, craqueo, isomerización esquelética, alquilación, etc.). Se encontró que el catalizador soportado en ASA-ATSB, presentaba las mejores conversiones y las más altas selectividades hacia HDS comparado con los otros tipos de catalizadores estudiados.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Aristóbulo Centeno; Codirector: PhD. Sonia Giraldo; Asesor: Candidato a Doctor. David Pérez

ABSTRACT

TITLE: PERFORMANCE OF CoMo CATALYSTS SUPPORTED ON AMORPHOUS ALUMINOSILICATES: INFLUENCE OF THE SUPPORT CHARACTERISTICS.*

AUTHORS: YURANIS TATIANA GRANADOS ORTEGA, JORGE ELIECER MANRIQUE JULIO.**

KEYWORDS: CoMo, ASA, TEOS, ATSB, FCC, HDS.

CoMo catalysts were prepared supported on amorphous aluminosilicates (ASA) prepared by different methods (mechanical mixtures: ASA-MM, Tetraethyl orthosilicate hydrolysed on Al_2O_3 : ASA-TEOS and Aluminium tri-sec-butylate hydrolysed on SiO_2 : ASA-ATSB) to analyze how its constituent phases could be interacting among each other and the effect of the Si/(Si+Al) ratio in the hydrotreatment of a synthetic FCC naphtha, based on the hypothesis that CoMo/ASA catalyst performance, the appearance of a transition zone, where conversion and selectivity change drastically, is influenced by the presence of two phases and their interaction. 2-methyl thiophene was used as model sulfur molecule, and a mixture of isomers of 2,4,4 trimethyl 1-pentene and 2,4,4 trimethyl 2-pentene as olefins. The influence of the intimate contact between the Al_2O_3 and SiO_2 phases in the activity of the CoMo catalyst, also in its selectivity to the hydrodesulfurization (HDS) route or to hydrogenation of olefins (HYDO) was observed. Even it was shown a wide range of products distribution coming from different reactions (hydrodesulfurization, olefins and sulfur compounds hydrogenation, cracking, and skeletal isomerization, alkylation, etc). It was also found that catalysts supported on ASA-ATSB, showed the best conversions and the highest selectivities to HDS, comparing it with the other kinds of catalysts studied.

* B.Sc Graduation Project

** Faculty of Physicochemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Director: PhD. Aristóbulo Centeno; Co-director: PhD. Sonia Giraldo; Advisor: Candidate to Doctor. David Pérez

INTRODUCCIÓN

En las dos últimas décadas, las cada vez más exigentes legislaciones ambientales, especialmente aquellas relacionadas con los niveles de azufre en los combustibles ^[1], han obligado a los refinadores a tomar medidas que conduzcan a garantizar la entrega de combustibles “limpios” a los consumidores. Esta situación ha conducido a la búsqueda de mejoras en los procesos de hidrotratamiento (HDT) de las fracciones del petróleo, caso particular aquellas provenientes del craqueo catalítico fluidizado (FCC), que son las que alimentan en gran parte al llamado “pool de gasolina” en el orden del 30%. La nafta de FCC aporta alrededor del 80-90% del azufre de la gasolina, lo que exige altos niveles de desulfuración. Sin embargo la nafta de FCC también contribuye en gran medida al índice de octano (RON) debido a su alto contenido de olefinas (entre 20 y 40%) ^[2]; sin embargo, la naturaleza del HDT conlleva a una reacción deseada, la hidrodesulfuración (HDS), y a una no deseada, la hidrogenación de las olefinas (HIDO), esta última con consecuencias negativas sobre el RON de la gasolina. Se desea, por lo tanto, poder llegar a un proceso que sea lo más selectivo posible hacia la HDS, comparado con la HIDO, o sea una alta selectividad HDS/HIDO ^[3]. En este sentido, el desempeño del catalizador usado es el factor determinante. El catalizador utilizado comercialmente es el cobalto-molibdeno soportado en alúmina, $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual es el que ha mostrado un adecuado equilibrio entre selectividad y costo. Sin embargo, su desempeño en este HDT no es suficiente para poder llegar a los bajos niveles de azufre exigidos por las regulaciones ambientales y a la vez mantener un alto RON ^[4,5]. Modificar las características de este catalizador es una estrategia adecuada para lograr una selectividad HDS/HIDO más elevada. En este sentido el cambio o modificación del soporte es una alternativa que ha sido explorada por varios autores ^[6,7], los cuales han relacionado las propiedades ácido-base del soporte con el comportamiento catalítico y específicamente con la selectividad del catalizador ^[2,10-12,16].

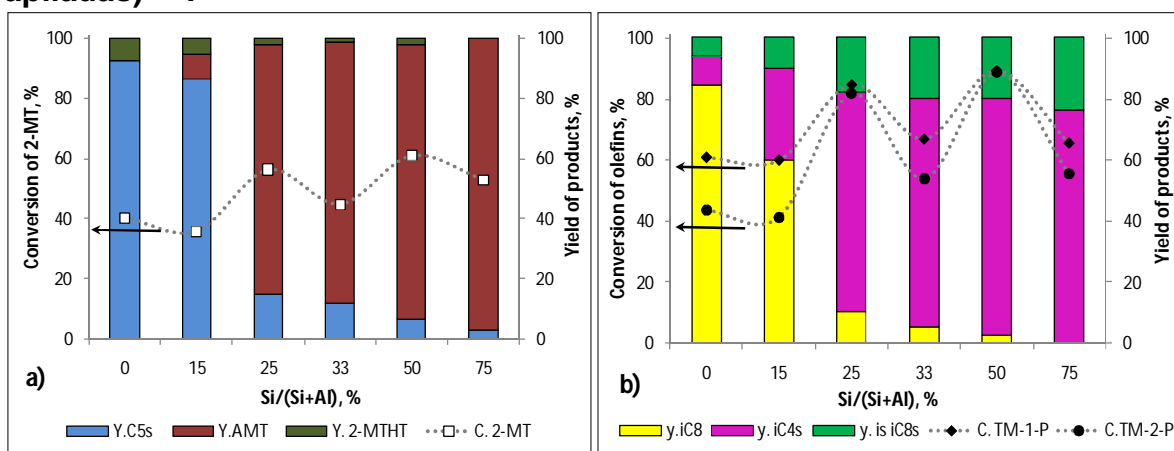
1. MARCO TEÓRICO

La utilización de aluminosilicatos amorfos (ASA, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) como soporte, los cuales son más ácidos que la alúmina, se ha convertido en una de las principales opciones, debido a que han mostrado una mejora en la selectividad HDS/HIDO [13-16]. Esta desviación en el comportamiento del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con relación a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a la SiO_2 , se debe a que la combinación de estos dos óxidos origina la aparición de nuevas características ácido-base en la superficie, diferentes a aquellas que poseen los óxidos individuales [17]. Algunos autores explican la aparición de estos sitios considerando la existencia de un exceso de carga cerca del catión o anión del óxido mixto [15,17,18]. En donde un exceso de carga negativa corresponde a sitios Brønsted y uno de carga positiva a sitios Lewis [15,18].

La acidez superficial de estos soportes depende fuertemente de la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$. La Parola et al. [15] encontraron una dependencia entre la actividad catalítica, la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ del soporte y las propiedades ácido-base de un catalizador CoMo. Estas variaciones en las propiedades ácido-base se atribuyen a la forma como interactúan las fases de Al_2O_3 y SiO_2 para formar una fase mixta [11,12,16], la cual se desfavorece cuando la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ es menor al 50%. En este caso ocurre la aparición de una fase separada de Al_2O_3 , que se encarga de diluir la fase mixta. La hipótesis que se maneja es que el comportamiento catalítico está influenciado por la presencia de dos fases y la forma como éstas interactúan. Teniendo en cuenta esos antecedentes, en el CICAT se ha trabajado en la preparación y uso de diferentes soportes o modificación de la alúmina tradicional, buscando mejoras en el comportamiento catalítico, especialmente en lo referente a la selectividad HDS/HIDO para catalizadores CoMo [16,19-21]. Un resultado muy interesante de estos estudios es la identificación de una zona de transición para la selectividad cuando se varía la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$ en aluminosilicatos amorfos (ASA) utilizados como soporte. Estos resultados son presentados en la Figura 1. Los catalizadores utilizados en ese trabajo fueron preparados por hidrólisis simultánea del Ortosilicato de tetraetilo, TEOS, y el trisecbutilato de aluminio, ATSB. En la Fig. 1, se presenta la distribución de productos del 2-metil tiofeno y de

las olefinas (2,4,4 Trimetil 1-penteno y 2,4,4 Trimetil 2-penteno) para un catalizador CoMo/ASA en una reacción de HDT; se evidencia la presencia de una zona de transición, para relaciones Si/(Si+Al) entre 15% y 25%, donde ocurre un cambio repentino en la selectividad y distribución de productos^[16]. Estas variaciones fueron atribuidas a la existencia de una fase segregada de alúmina, la cual diluye a otras fases presentes y causa interacciones entre éstas, lo que afecta la selectividad y la actividad del catalizador.

Figura1: Influencia de la relación Si/(Si+Al) del catalizador CoMo/ASA en las conversiones (líneas punteadas) y la distribución de productos (Columnas apiladas)^[16].



Donde: **2-MT**: 2-metiltofeno, **C5s**: C5 hidrocarburos, **AMT**: alquilmetiltofeno, **2-MTHT**: 2-metil tetrahidrotiofeno, **TM1P**: 2,4,4-trimetil-1-penteno, **TM2P**: 2,4,4-trimetil-2-penteno, **iC4**: isobuteno, **iC8**: isooctano, **C8-ske**: C8 isomeros esqueleticos.

Con el objeto de verificar esa hipótesis, en el presente trabajo se prepararon diferentes ASA para ser utilizados como soportes de catalizadores CoMo, en donde se tomaron como variables la forma como se mezclaban las fases de sílice y alúmina y la relación Si/(Si+Al). Los catalizadores fueron ensayados en la reacción de HDT de una nafta de FCC sintética formada esencialmente por 2-metil tofeno y una mezcla de olefinas, utilizando n-Heptano como solvente.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES

Se hicieron tres tipos de preparaciones de los soportes, basados en diferentes formas de contacto entre las fases de alúmina y sílice, variando además la relación Si/(Si+Al) en 16, 25, 33 y 50%. Los precursores utilizados fueron: Ortosilicato de tetraetilo, TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$ (Sigma Aldrich, 98%) y trisecbutilato de aluminio, ATSB, $C_{12}H_{27}AlO_3$ (Merck, 97%). La preparación de los tres tipos de soportes fue como sigue: partiendo de los precursores arriba mencionados y utilizando el método sol-gel se prepararon los óxidos, Al_2O_3 y SiO_2 , de acuerdo al procedimiento descrito por La Parola et al. ^[13]. El primer tipo de soporte se preparó mezclando Al_2O_3 con TEOS (Teos/ Al_2O_3) en las proporciones adecuadas para dar la relación Si/(Si+Al) deseada y en el segundo tipo, de una manera similar pero mezclando SiO_2 con ATSB (ATSB/ SiO_2), todo esto bajo una atmósfera de nitrógeno.

A todas las mezclas, tanto del primer tipo como del segundo tipo, se les realizó una hidrólisis a pH = 9.0, T= 353 K, tiempo = 5 h y con una agitación de 100 rpm. Posteriormente se sometieron a un envejecimiento de 5 días, seguido de un lavado con 2-butanol para retirar posibles trazas de alcóxido no hidrolizado. Se hizo una calcinación a 773 K. El polvo obtenido fue compactado, a una presión de 10 Ton/cm² en una prensa neumática, macerado y tamizado para obtener partículas entre 0,18 μm y 0,6 μm .

El tercer tipo de soportes es lo que se podría denominar una mezcla mecánica (MM), para lo cual la Al_2O_3 y la SiO_2 fueron triturados y tamizados hasta un tamaño de partícula $\Phi < 0,18 \mu m$ y posteriormente secados a una temperatura de 393 K, durante 12 h. Se mezclaron las cantidades necesarias para dar la relación Si/(Si+Al) deseada y se introdujeron en n-pentano manteniendo agitación constante. Después de evaporar el solvente, se compactaron los soportes y se secaron.

2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Sobre cada uno de los soportes preparados se hizo la impregnación del molibdeno y el cobalto con las cantidades de sales precursoras necesarias para dar una composición de 10,2% de MoO_3 y 2,10% de CoO . El método utilizado fue el de impregnación húmeda incipiente sucesiva y las sales precursoras fueron el heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) y el nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99.5%). Después de cada impregnación, los sólidos se sometieron a calcinación a 773K bajo flujo de aire sintético.

La nomenclatura utilizada para la identificación de los catalizadores es la siguiente:

CoMo/ASA-Tipo de preparación del soporte (Teos, ATSB, MM) (% Si/(Si+Al))

Por ejemplo el catalizador CoMo/ASA-Teos (16) corresponde al catalizador CoMo soportado en un aluminosilicato amorfo preparado por el método Teos/ Al_2O_3 y una relación Si/(Si+Al) del 16%.

También se prepararon como catalizadores de referencia: CoMo/ Al_2O_3 y CoMo/ SiO_2 , utilizando las mismas condiciones de preparación que los catalizadores anteriores y los mismos contenidos de Co y Mo.

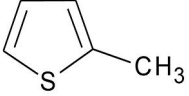
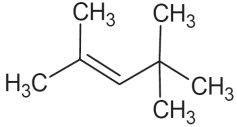
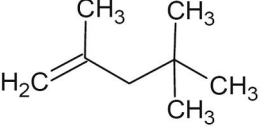
2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.3.1 Protocolo de reacción

El comportamiento catalítico se evaluó utilizando una carga modelo compuesta por 2% p/p 2-metil tiofeno (2-MT, $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}$, Aldrich, 98%) como molécula representativa de los compuestos de azufre en la nafta de FCC y 20% p/p de una mezcla de 2,4,4 Trimetilpentenos (TMPs, C_8H_{16} , Merck, 90%) como representantes de las olefinas, disueltos en n-heptano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, Mallinckrodt, 99%). En la Tabla 1 se presenta las estructuras de los compuestos modelos utilizados, en donde se observa los dos tipos de olefinas presentes, la 2,4,4-trimetil 1-penteno(2,4,4 TM1P) representante de aquellas con insaturaciones externas y la 2,4,4-trimetil 2-penteno(2,4,4 TM2P), representantes de las que presentan insaturaciones

internas. Se utilizó dodecano ($C_{12}H_{26}$, Sigma-Aldrich, 99%) como estándar interno para el análisis cromatográfico de los productos condensables.

Tabla 1. Compuestos modelos representativos de la nafta de FCC

Componente de la nafta de FCC	Molécula Modelo
Compuestos azufrados	 2-Metil tiofeno
Olefinas ramificadas	 2,4,4-trimetil 2-penteno
	 2,4,4-trimetil 1-penteno

Fuente: Los autores.

La actividad catalítica se evaluó en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, *CATATEST*, a una presión total de 1.7 MPa y temperatura de 523 K, utilizando 0,35 g de catalizador, diluido a 1 mL con esferas de borosilicato (Aldrich, $D_p = 1$ mm). Se realizó un secado in situ a 393 K al catalizador, con una corriente de N_2 durante una 1 h, y una posterior activación a 673 K, con una mezcla de H_2/H_2S (85/15 v/v) durante un tiempo de 3 h, a presión atmosférica. Al finalizar la activación, se ajustaron las condiciones de reacción y se pusieron en contacto los reactivos (carga modelo e H_2), con un flujo de líquido de $20 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ y una relación $H_2/\text{Carga líquida}$ de 500. Este fue el tiempo cero para la reacción.

El alimento y los productos líquidos de la reacción se identificaron comparando los tiempos de retención con los de compuestos puros utilizados como patrones y se cuantificaron utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 equipado con un detector FID y una columna capilar abierta HP-1 (100 m x 0,25 mm x 0,5 μm de 100% metilsiloxano).

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 PRODUCTOS DE REACCIÓN

Los productos de las reacciones llevadas a cabo por el 2-MT y los TMPs, detectados por los análisis cromatográficos, se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2. Productos de las reacciones del 2-MT y de los TMPs

Reactivo	Productos de reacción
2 – metil tiofeno: 2-MT	<ul style="list-style-type: none">• 1- Penteno, n-Pentano, Cis 2-Penteno, Trans 2-Penteno• 2-MTHT• C4MT, iC4MT, C8MT
2,4,4 Trimetil pentenos: TM1P, TM2P	<ul style="list-style-type: none">• iC4, iC4=• iC8• Isómeros de los TMPs• C4MT, iC4MT, C8MT

Donde: 2-MTHT: 2-Metil tetrahidrotiofeno, **C4MT:** Butil Metil tiofeno, **iC4MT:** Isobutil Metil tiofeno, **C8MT:** Octil Metil tiofeno, **iC4:** Isobutano, **iC4=:** Isobuteno, **iC8:** Isooctano, **TMP:** Trimetilpenteno, **TM1P:** Trimetil 1 penteno, **TM2P:** Trimetil 2 penteno. **Fuente:** Los autores.

3.2 CONVERSIONES DE LAS REACCIONES HDS Y HIDO

En la Tabla 3 se presentan los valores de conversión del 2-MT y de las olefinas, externa e interna. En esta tabla 3 se puede observar que la conversión del TM2P para la mayoría de los catalizadores fue negativa, lo que indica la posibilidad de una isomerización del doble enlace, desde la posición exterior del TM1P hacia el interior para formar el TM2P. Este tipo de comportamiento es favorable en el HDT de las naftas de FCC, debido a que las olefinas internas son más difíciles de hidrogenar que las externas; de esta manera se mantiene el RON. También se puede apreciar en esta tabla, que las conversiones, tanto para el 2-MT como para las olefinas, varían significativamente con el tipo de soporte utilizado, siendo el catalizador CoMo/ASA-ATSB (33) el que presenta mayores valores de conversión. Los catalizadores preparados por el método Teos/Al₂O₃ muestran pobres

conversiones HDS y HIDO, inclusive menores que las presentadas con el catalizador CoMo/SiO₂.

También se puede observar una dependencia de las conversiones con la relación Si/(Si+Al) para un mismo método de preparación, la cual será analizada en detalle más adelante.

Tabla 3. Conversiones en estado estacionario de 2-MT y TMPs, para catalizadores CoMo/ASA, variando el tipo de soporte y la relación Si/(Si+Al), en reacciones de hidrotratamiento (T = 523 K, P = 1.7 MPa, H₂/Carga = 500)

Tipo de soporte	CATALIZADOR	Conversión 2-MT (%)	Conversión TM1P (%)	Conversión TM2P (%)
Referencias	CoMo/Al ₂ O ₃	12	28	-9
	CoMo/SiO ₂	7	13	-23
Mezclas Mecánicas	CoMo/ASA-MM (50%)	8	15	-17
	CoMo/ASA-MM (33%)	15	33	0
	CoMo/ASA-MM (25%)	13	29	-7
	CoMo/ASA-MM (16%)	13	31	-4
Teos/Al ₂ O ₃	CoMo/ASA-Teos (50%)	0	4	-11
	CoMo/ASA-Teos (33%)	1	5	-8
	CoMo/ASA-Teos (25%)	3	5	-12
	CoMo/ASA-Teos (16%)	6	16	-17
ATSB/SiO ₂	CoMo/ASA-ATSB (33%)	30	45	18
	CoMo/ASA-ATSB (25%)	26	45	18
	CoMo/ASA-ATSB (16%)	14	33	0

Fuente: Los autores

3.3 SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

En las Figuras 2 y 3 se muestran los esquemas de reacción para la conversión de los TMPs y el 2-MT respectivamente, determinados a las condiciones de operación (P = 1,7 MPa, T=393 K), y con la carga modelo anteriormente descrita. Estos esquemas fueron tomados de la referencia 16.

Figura 2. Esquema de reacción de las olefinas [16]

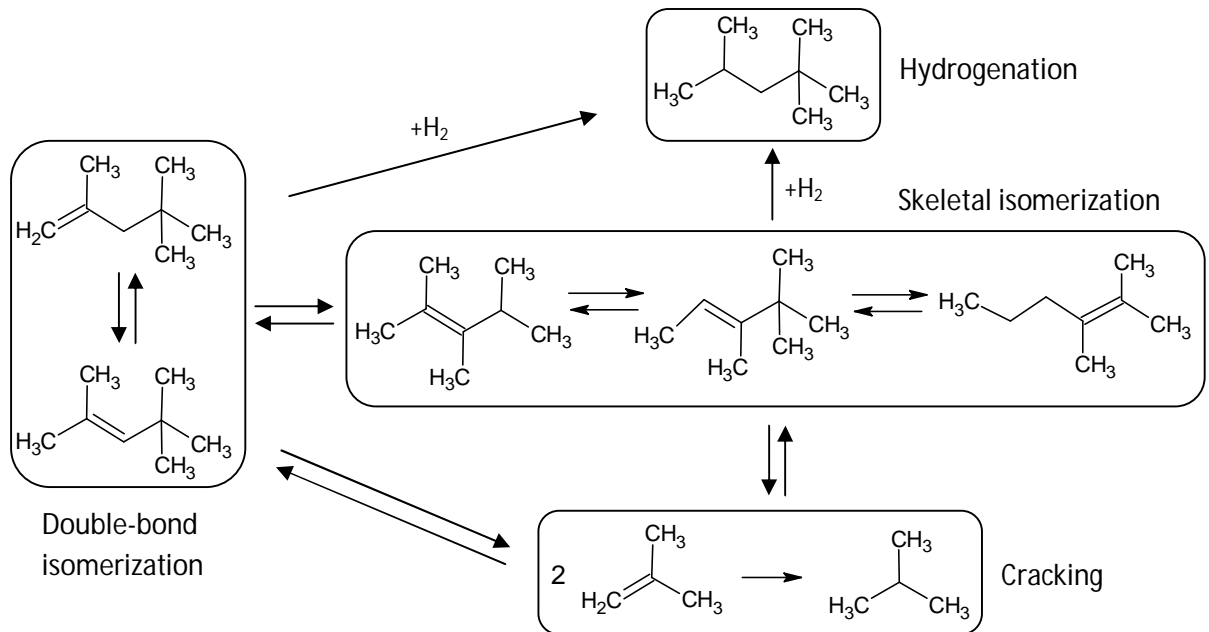
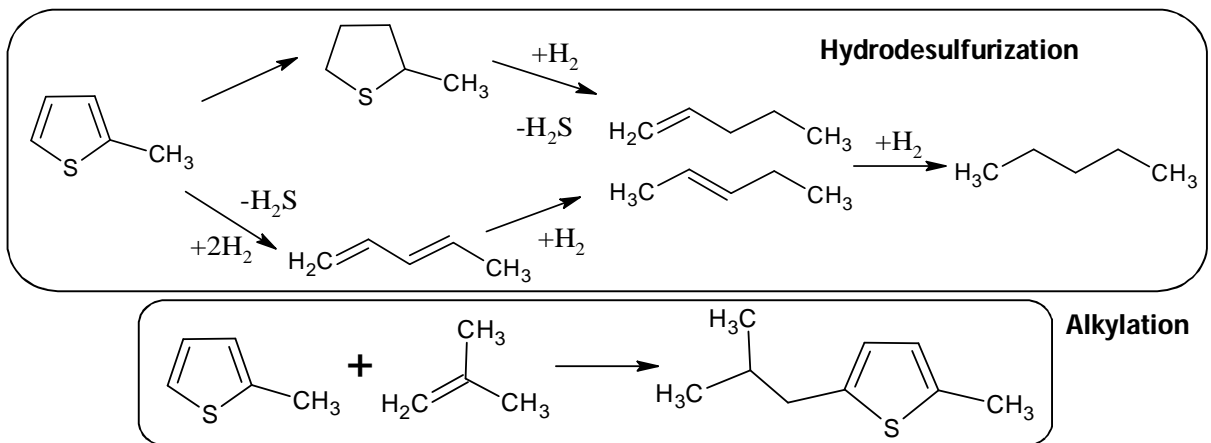


Figura 3. Esquema de reacción del 2-metil tiofeno [16]



Nuestros resultados mostraron que la distribución de productos varía dependiendo del tipo de catalizador usado en la reacción. En el caso de las olefinas (TM1P y TM2P), ambas son consideradas reactivos debido a que existe un equilibrio entre ellas producido por la isomerización del doble enlace, además, ambas se encuentran en la carga modelo, aunque en la mayoría de los catalizadores existe un desplazamiento del equilibrio hacia las olefinas internas [16]. También se puede

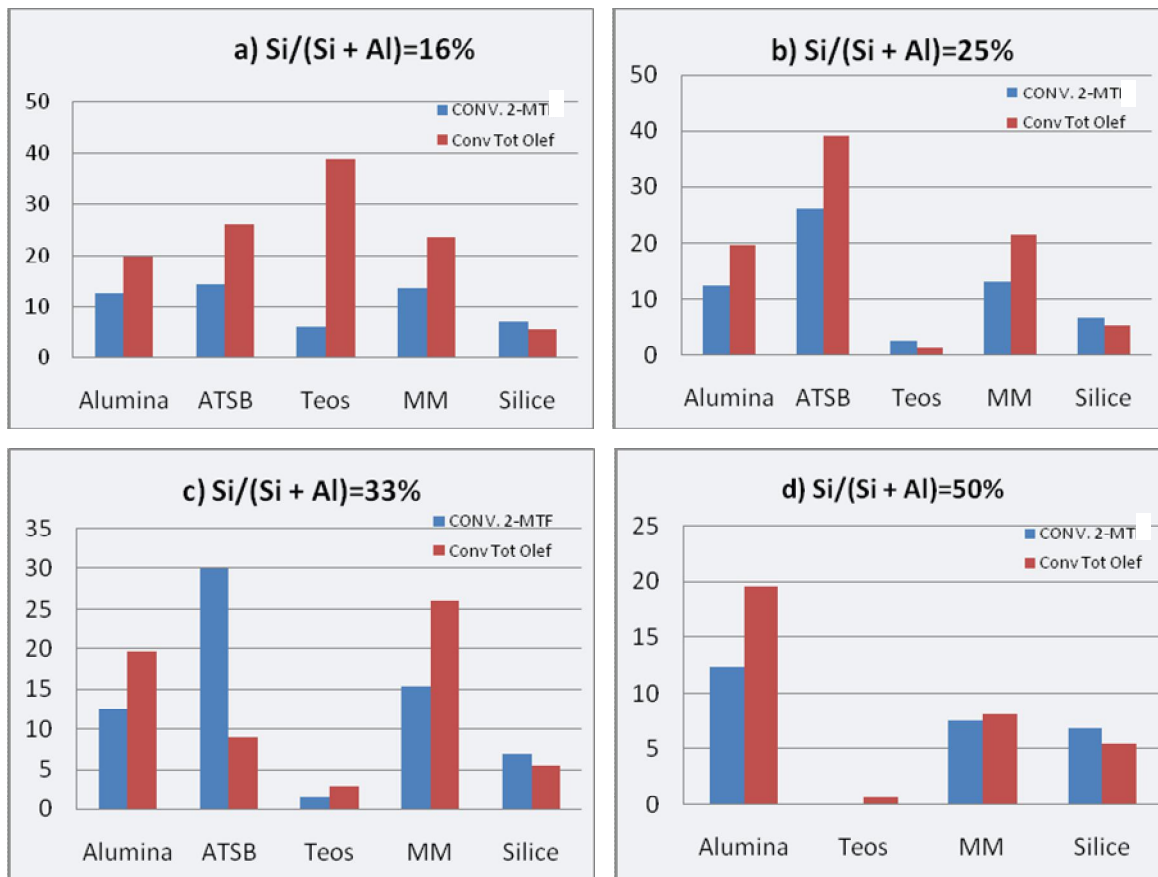
observar grandes cantidades de isómeros de los 2,4,4 TMPs como 2,3,4 TM2P y 3,4,4 TM2P, así como muy bajas proporciones de dimetilhexeno. La ruta de hidrogenación de las olefinas hacia isooctano (iC8) se ve poco favorecida. En adición a lo anterior también se obtuvieron productos de craqueo como el isobuteno y su posterior producto de hidrogenación el isobutano (iC4), aunque este último siempre en una menor proporción, lo cual se encuentra acorde con lo reportado en la literatura ^[16,20].

En el caso del 2-MT dentro de sus productos de reacción se pueden observar cantidades considerables de 2-MTHT, el cual es un producto intermedio de la ruta de hidrogenación; también se detectan olefinas C5 (1-penteno, Cis y Trans 2-penteno) las cuales son los productos típicos finales de la HDS, tanto por hidrogenación como por hidrogenólisis. El pentano fue el principal producto de la hidrogenación de las olefinas C5. Además de los productos del HDS, también se encontraron productos provenientes de reacciones de alquilación, tales como isobutil metil tiofeno e isooctil metil tiofeno, siendo el primero el más abundante.

3.4 INFLUENCIA DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL SOPORTE EN LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CoMo

En las Figuras 4a, b, c y d se puede ver como varía la conversión al cambiar el tipo de preparación del soporte para cualquier relación Si/(Si+Al). En términos generales el catalizador con soporte preparado por el método ATSB/SiO₂ es el que presenta mayores conversiones tanto para el 2-MT como para las olefinas totales. Este tipo de catalizadores presenta tendencias parecidas al CoMo/Al₂O₃ y al CoMo/ASA-MM en lo que respecta a que la conversión de las olefinas (TM1P y TM2P). Generalmente la conversión de éstas es mayor que la de 2-MT. El catalizador CoMo/ASA-Teos presenta muy bajas conversiones.

Figura 4. Conversiones del 2MT y de olefinas totales (TM1P+TM2P) Vs. Tipo de preparación del soporte. a) $Si/(Si+Al)=16\%$ b) $Si/(Si+Al)=25\%$ c) $Si/(Si+Al)=33\%$ d) $Si/(Si+Al)=50\%$.

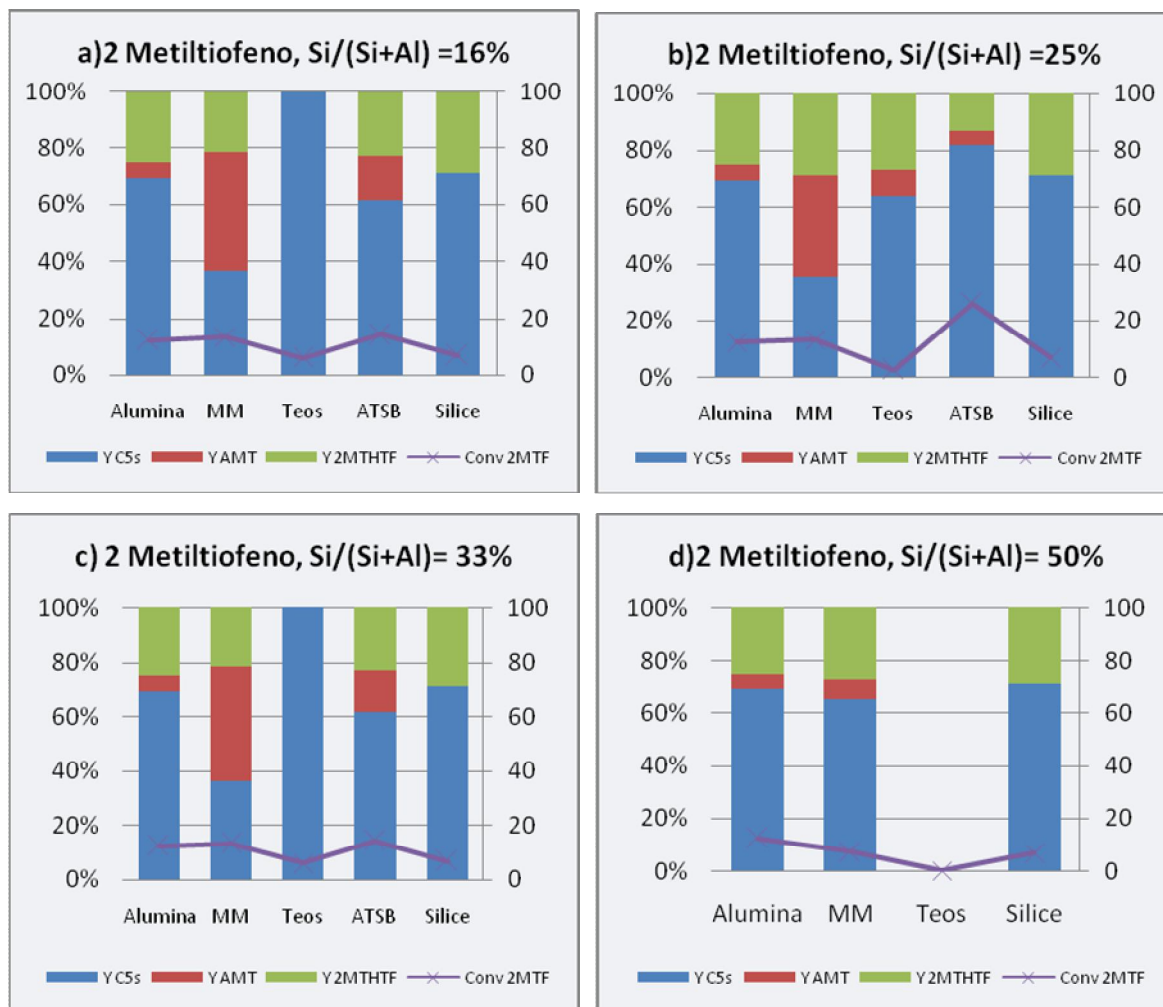


Fuente: Los autores

El método de preparación, determina cómo interactúan las fases componentes del soporte. En el caso de los catalizadores CoMo/ASA-Teos, la alúmina se encuentra cubierta de una matriz de sílice, lo cual podría estar en relación con su pobre comportamiento catalítico. Los catalizadores CoMo/ASA-ATSB poseen conversiones comparables con las del catalizador CoMo/Al₂O₃, lo que podría estar relacionado con el hecho de que la sílice que compone el soporte se encuentre cubierta por una matriz de alúmina, la cual sería la responsable de estas conversiones. En el caso de las mezclas mecánicas las cuales presentan comportamientos similares a los del catalizador CoMo/Al₂O₃ a bajos contenidos de sílice, y a los del catalizador CoMo/SiO₂ a medida que la cantidad de sílice

aumenta en el soporte, podría deberse a la separación física de las fases en el soporte, las cuales actuarían por separado y que no se presenta ningún tipo de interacción entre ellas. En las Figuras 5a,b,c y d se muestran las distribuciones de productos del 2-MT al variar el tipo de preparación del soporte. Se puede ver que todos los catalizadores son selectivos hacia la formación de C5s, productos de las rutas de hidrogenólisis e hidrogenación del 2MT, esta última se evidencia debido a la aparición de cantidades considerable de 2-MTHT, el cual es el producto intermedio de esta ruta.

Figura 5. Distribución de productos de las reacciones del 2-MT en catalizadores CoMo/ASA Vs. Tipo de soporte. a) Si/(Si+Al)=16% b) Si/(Si+Al)=25% c) Si/(Si+Al)=33% d) Si/(Si+Al)=50%.



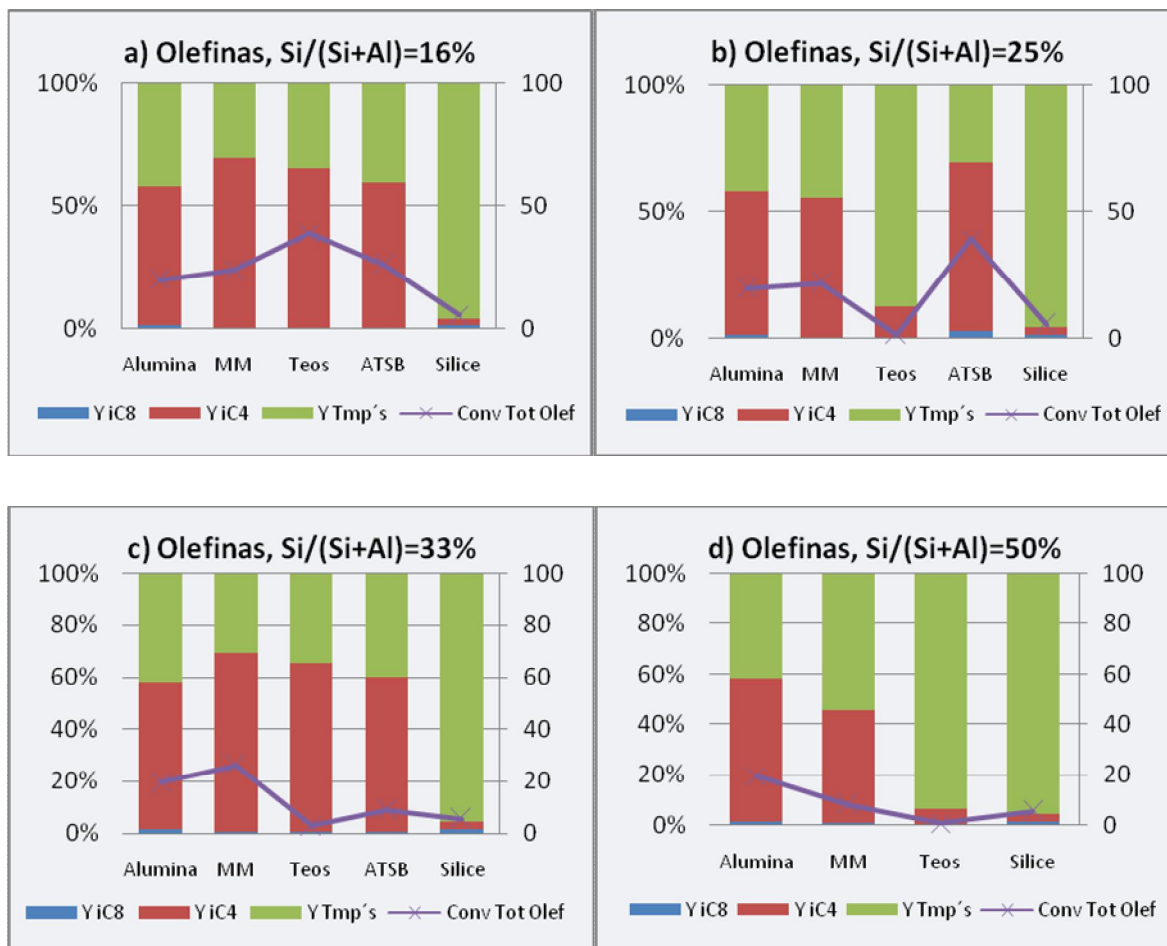
Fuente: Los autores

Los productos de alquilación del 2-MT aparecen en pocas cantidades en la mayoría de los catalizadores, siendo la excepción las mezclas mecánicas. La selectividad hacia la formación de estos productos, es un resultado relativamente deseable, debido a que poseen altos puntos de ebullición que los hacen más fáciles de desulfurar por simple destilación, proceso comercialmente conocido como OATS®, alquilación olefínica de azufrados tiofénicos ^[21].

En la Figura 6 se presenta la distribución de productos de las olefinas al variar el método de preparación del soporte. Se observa que esta distribución favorece a los provenientes del craqueo e isomerización esquelética, aunque se nota una fuerte dependencia del método de preparación. Nuevamente se puede ver que los catalizadores CoMo/ASA-ATSB y CoMo/ASA-MM presentan comportamientos similares a los del catalizador CoMo/Al₂O₃.

Los productos de isomerización son favorables debido a que poseen un RON similar a los TMPs precursores, en cambio los productos de craqueo son en su mayoría gaseosos, los cuales escapan ocasionando una disminución en el octanaje.

Figura 6. Distribución de productos de las reacciones de las olefinas (TM1P y TM2P) en catalizadores CoMo/ASA Vs. Tipo de soporte. a) Si/(Si+Al)=16% b) Si/(Si+Al)=25% c) Si/(Si+Al)=33% d) Si/(Si+Al)=50%.



Fuente: Los autores

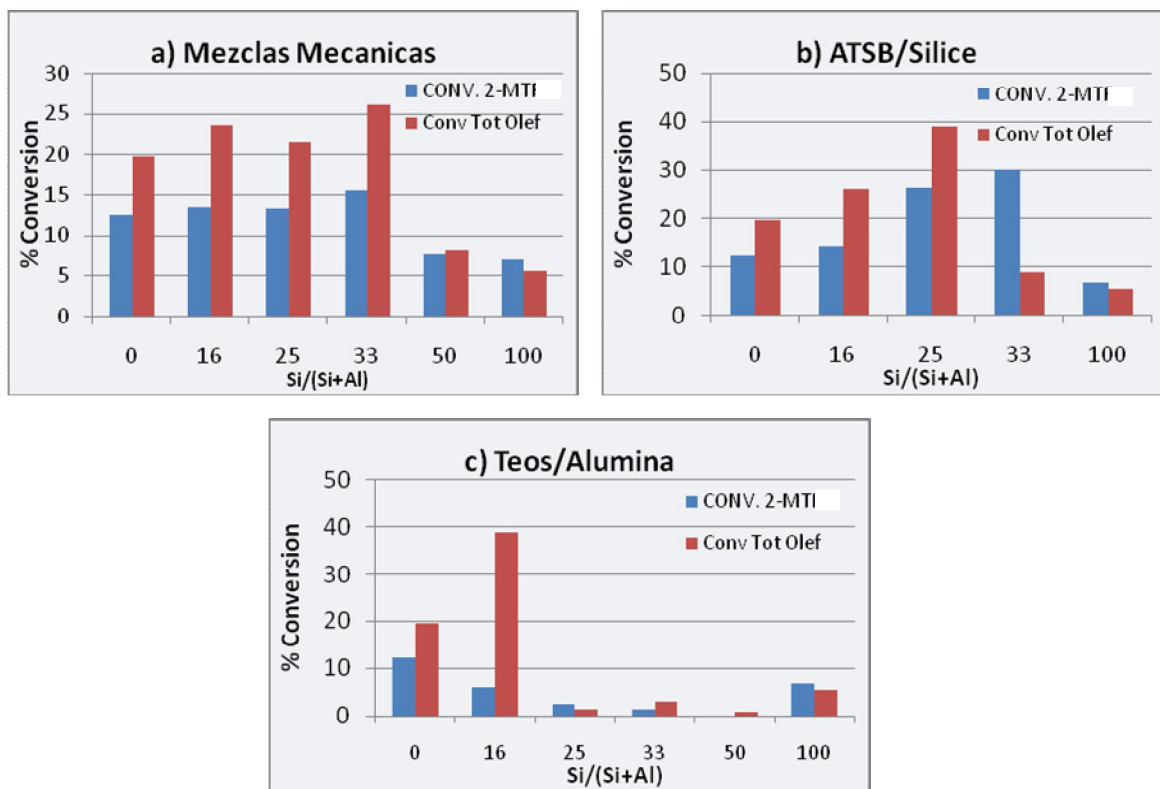
El método de preparación del soporte juega un rol importante en las conversiones y selectividades de los catalizadores CoMo; sin embargo, otro factor importante a tener en cuenta es la relación Si/(Si+Al).

3.5 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN Si/(Si+Al) DEL SOPORTE EN LA CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES CoMo

Con respecto a la conversión de los catalizadores CoMo/ASA-MM, Figura 7a, se puede observar que a bajos contenidos de sílice el catalizador presenta similar comportamiento al catalizador CoMo/Al₂O₃ y a elevados contenidos de sílice se comporta como el catalizador CoMo/SiO₂, tanto para las reacciones con el 2MT como para las olefinas, lo que sugiere que las conversiones obtenidas se deben a que las fases del soporte interactúan independiente una de otra. Este comportamiento también se encuentra presente en la distribución de productos tanto para los provenientes del 2-MT como para los de las olefinas, como se muestra en la Figura 8.

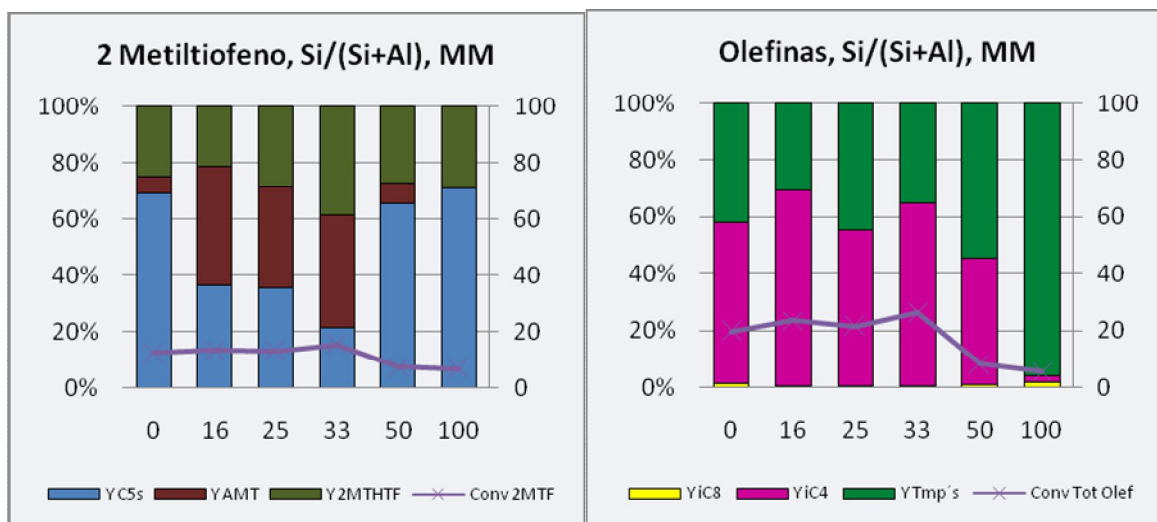
Figura 7. Conversiones del 2-MT y de olefinas totales (TM1P+TM2P) Vs. Si/(Si+Al) .

a) Mezclas Mecánicas b) ATSB/Sílice c) Teos/alúmina.



Fuente: Los autores

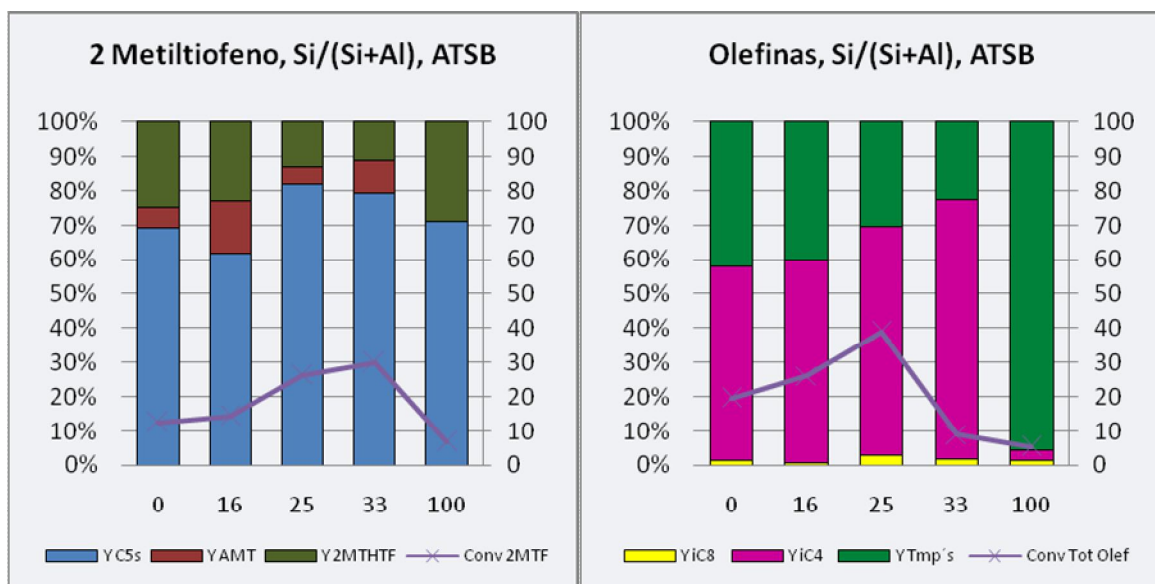
Figura 8. Distribución de productos de las reacciones del 2MT y olefinas (TM1P y TM2P) utilizando catalizadores CoMo/ASA-MM Vs. Si/(Si+Al) .



Fuente: Los autores

En la Figura 7b se presentan las conversiones de los catalizadores CoMo/ASA-ATSB. En esta figura se puede ver que estos catalizadores presentan conversiones progresivamente crecientes con la concentración de sílice, aunque después de un Si/(Si+Al) mayor a 25% ocurre una disminución drástica en la conversión de olefinas pero se mantienen altos niveles de conversión de 2MT. Cabe notar que no existieron cambios drásticos en la selectividad de estos catalizadores al cambiar la relación Si/(Si+Al) como se ilustra en las Figura 9, donde se presentan las distribuciones de productos del 2-MT y de las olefinas

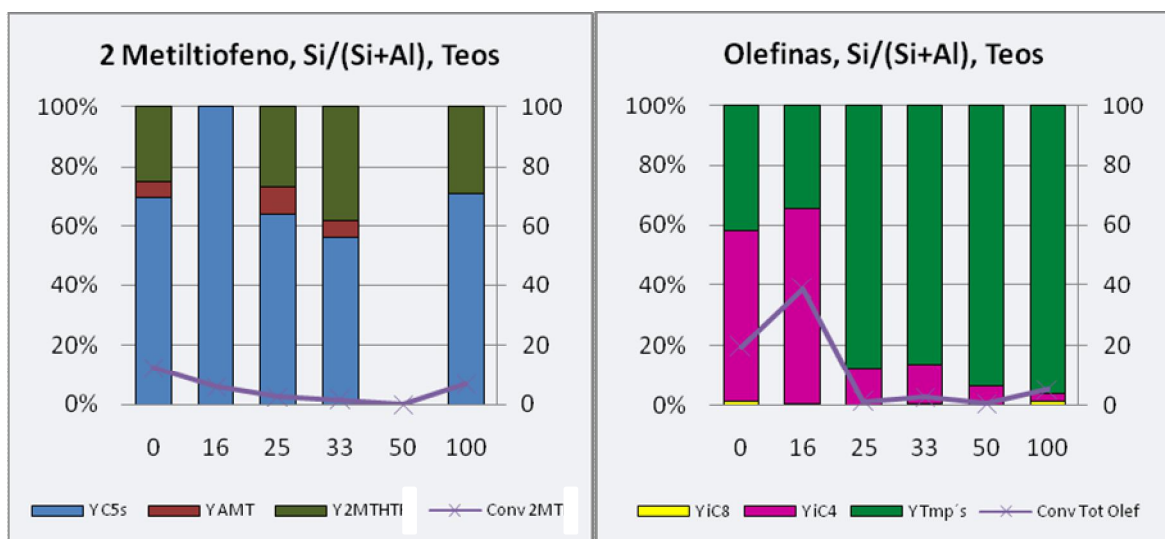
Figura 9. Distribución de productos de las reacciones del 2-MT y olefinas (TM1P y TM2P) utilizando catalizadores CoMo/ASA-ATSB Vs. Si/(Si+Al) .



Fuente: Los autores

En la Fig. 7c se observan las conversiones de los catalizadores, donde se puede asumir que la fase predominante del soporte fue la sílice, evidenciado en las pobres conversiones obtenidas, aunque a una relación Si/(Si+Al) del 16% se presentó una alta conversión de olefinas. Este comportamiento es similar al del catalizador CoMo/Al₂O₃. En la Figura 10 se muestra la distribución de productos del 2MT y de las olefinas para estos catalizadores, donde se muestra que estos presentan un comportamiento similar al del catalizador CoMo/SiO₂, a excepción del CoMo/ASA-Teos(16%), el cual presenta mayor selectividad hacia las reacciones de craqueo de las olefinas.

Figura 10. Distribución de productos de las reacciones del 2-MT y olefinas (TM1P y TM2P) utilizando catalizadores CoMo/ASA-Teos Vs. Relación Si/(Si+Al)



Fuente: Los autores

Comparando las distribuciones de productos mostradas anteriormente, Figura 8, 9 y 10, en la cuales se varía el tipo de preparación del soporte, con las del catalizador CoMo soportado en ASA preparado por hidrólisis simultánea que fue presentado en la Figura 1, se observan marcadas diferencias en cuanto a las proporciones en que se encuentran estos productos.

Una de las diferencias más notables es la ausencia de iC8 en los productos de reacción de las olefinas, cuando se utilizan catalizadores tipo CoMo/ ASA-Teos, CoMo/ASA-ATSB y CoMo/ASA-MM.

Un comportamiento similar al anterior ocurre con los AMT, donde se observan pocas cantidades de estos en los productos de reacción del 2-MT, Fig. 9 y 10; sin embargo, estos aparecen en cantidades considerables al utilizar catalizadores tipo CoMo/ASA-MM, aunque en proporciones completamente distintas a las mostradas en la Figura 1.

Respecto a la zona de transición mencionada el comienzo de este trabajo, donde ocurre un cambio drástico tanto en la conversión como en la selectividad para los catalizadores CoMo/ASA, cuando la relación Si/(Si+Al) se encuentra entre el 15 y

el 25%, podemos decir que no se presentó este mismo comportamiento con los catalizadores utilizados.

Por lo tanto, los resultados del actual trabajo conducen a suponer que el efecto observado en los catalizadores obtenidos utilizando como soporte ASA preparada por hidrólisis simultánea, no están constituidos solamente por fases separadas sino que se deben estar formando otros tipos de compuesto de tipo óxidos mixtos, que son los que estarían contribuyendo al comportamiento catalítico observado en experimentos similares ^[16]. Su identificación requeriría de la utilización de técnicas de análisis del estado sólido más sofisticadas como RMN, XPS y MET.

4. CONCLUSIÓN

El comportamiento observado con los catalizadores CoMo/ASA (hidrólisis simultánea), donde se evidencia la aparición de una zona de transición en la cual ocurre un cambio drástico en la conversión y selectividad, no puede ser atribuible al tipo de organizaciones de fases del soporte que se tienen en los catalizadores utilizados (CoMo/ASA-MM, CoMo/ASA-ATSB y CoMo/ASA-Teos), sino que posiblemente exista la presencia de óxidos mixtos formando otro tipo de fases y probablemente sea una combinación de fases mixtas con fases segregadas.

5. RECOMENDACIÓN

Utilizar técnicas analíticas más sofisticadas, como RMN de sólidos, XPS y MET para identificar exactamente el tipo de organizaciones de fases que se presentan en los soportes (ASA) al variar la relación $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución numero 1180. 21 de junio de 2006.
- [2] BRUNET, S., MEY, D., PEROT, G., BOUCHY C. and DIEHL, F. 'On the hydrodesulfurization of FCC gasoline – a review'. *Appl. Catal. A*, 278(2005) 143.
- [3] Grange, P.: 'Catalytic hydrodesulfurization'. *Catal. Rev. –Sci. Eng.* , 21(1980) 136.
- [4] SONG, C. and MA, X. 'New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization' *Appl. Catal. B: Env*, 41 (2003), 207.
- [5] BREYSSE, M., AFANASIEV, P., GEANTET, C. and VRINAT, M. 'Overview of support effects in hydrotreating catalysts'. *Cat. Today*, 86(2003), 5.
- [6] ARIAS, C., and LOZANO, A. 'Comportamiento del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ modificado con boro, en reacciones simultáneas de hidrogenación de olefinas e hidrodeshulfuración del 2-metil-tiofeno'. Trabajo de grado. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) 2008
- [7] OLARTE, G. and PORRAS, V. 'Determinación de la influencia de Na y K sobre la actividad y selectividad en reacciones simultaneas de HDS y HID de olefinas'. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) 2008
- [8] AHUJA, S., DERRIEN, M. and LE PAGE, J. 'Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts'. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 9 (1970), 272.
- [9] MURALI, G., SRINIVAS, B., RANA, M., KUMAR, M. and MAITY, S. 'Mixes oxide supported hydrodesulfurization catalysts-a review'. *Cat. Today*, 86 (2003), 45.
- [10] DAMON, J., DELMON, B. And BONNIER, J. 'Acidic properties of silica-alumina gels as a function of chemical composition. Tritation and catalytic activity measurements'. *Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73 (1977) 372.
- [11] SCOKART, P., DECLERCK, F., SEMPELS, R. And ROUXHET, P. 'Evolution of de acidic properties of silica-alumina gels as a function of chemical composition: a infrared approaches'. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73 (1977) 359.
- [12] DEFOSSE, C., CANESSON, P., ROUXHET, P. and DELMON, B. 'Surface characterization of silica-aluminas by photoelectron spectroscopy'. *J. Catal.*, 51 (1978) 269

- [13] LA PAROLA, V., DEGANELLO, G. and VENEZIA, A. 'CoMo catalysts supported on aluminosilicates: synergy between support and sodium effects'. Appl. Catal. A, 260 (2004) 237
- [14] VENEZIA, A., LA PAROLA, V., DEGANELLO, G., CAUZZI, D., LEONARDI, G. and PREDIERI, G. 'Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported CoMo catalysts'. Appl. Catal. A, 229 (2002) 261
- [15] LA PAROLA, V., DEGANELLO, G., SCIRE, S., and VENEZIA, G. 'Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates'. J. Solid State Chem., 174 (2003) 482.
- [16] PÉREZ, D., GAIGNEAUX, E., GIRALDO, S and CENTENO, A. 'Effect of the acidity of amorphous aluminosilicate supported CoMo catalysts in naphtha hydrotreating'. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT).
- [17] MILLER., J and KO, E. 'Control of mixed oxide textural and acidic properties by the sol-gel method'. Catal. Today, 35 (1997) 269
- [18] TANABE, K., SUMIYOSHI, T., SHIBATA, K., KIYOUR, T. And KITAGAWA, J. 'A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides'. Chem. Soc. of Japan. 47 (1974), 1064
- [19] PEDRAZA, Y. and RIOS, S. 'Influencia de la secuencia de impregnación del metal noble en catalizadores trimetálicos (CoMoMn/Al₂O₃) sobre su comportamiento en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación'. Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) 2008
- [20] MURALIDHAR, G., MASSOTH, F. and SHABTAI, J. 'Catalytic functionalities of supported sulfides : I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst'. J. Catal, 85(1984), 44.
- [21] BABICH, I., MOULJIN, J. 'Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review'. Fuel, 82(2003), 607.