

**DESARROLLO DE LA RUTA DE HIDRODESULFURACIÓN DE  
DIBENZOTIOFENO POR HIDROGENACIÓN SOBRE CATALIZADORES Pd/ $\gamma$ -  
 $Al_2O_3$**

**IVAN DARIO MORA VERGARA**

**EDGAR MAURICIO MORALES VALENCIA**

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

**BUCARAMANGA**

**2009**

**DESARROLLO DE LA RUTA DE HIDRODESULFURACIÓN DE  
DIBENZOTIOFENO POR HIDROGENACIÓN SOBRE CATALIZADORES Pd/ $\gamma$ -  
 $Al_2O_3$**

**IVAN DARIO MORA VERGARA  
EDGAR MAURICIO MORALES VALENCIA**

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

**Director**

**Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado**

**Codirector**

**Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte**

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

**2009**

## *Dedicatoria*

*A mis padres Never Antonio y Ana Gertrudiz por el amor y el apoyo que me han brindado.*

*A mis hermanos Never Lenin, Ana Paola y Lia Zamara por su valiosa compañía y confianza.*

*Y a mis amigos por compartir momentos y circunstancias que dejaron enseñanzas en mí.*

*Iván Darío Mora Vergara*

*A Dios, quien es mi creador y sustentador.*

*A mi madre Luz Marina y la memoria de mi padre Ludwing Jacinto, por su ejemplo, dedicación y cariño. Sin ellos todos mis logros no hubiesen sido posibles.*

*A mis hermanos Ludwing, Claudia y Liliana por su amistad, sus sabios consejos y su apoyo.*

*A mi familia, por acompañarme en todo momento.*

*A Ángela por su amor y ayuda incondicional.*

*Edgar Mauricio Morales Valencia*

## **AGRADECIMIENTOS**

Nuestros más sinceros agradecimientos a los profesores Aristóbulo Centeno y Sonia A. Giraldo por su colaboración con nuestro proyecto, así como sus enseñanzas y consejos.

Al Ingeniero Víctor Gabriel Baldovino por su invaluable orientación en este proyecto, haciendo posible la culminación del mismo.

A COLCIENCIAS por promover la investigación, proveyendo el apoyo económico recibido en el marco del proyecto 1102-06-17636.

A nuestros compañeros y amigos del Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, que de una u otra forma nos brindaron su apoyo y nos animaron a seguir adelante.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la Escuela de Ingeniería Química por guiarnos y llenarnos de incalculables conocimientos en estos importantes años de aprendizaje.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN •	11
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	5
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	5
2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	6
2.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno	6
2.2.2 Espectroscopía de absorción atómica	6
2.2.3 Distribución de afinidad protónica (PAD)	7
2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES	8
2.3.1 Activación	8
2.3.2 Ensayo catalítico	8
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	10
3.1 CARACTERIZACIÓN	10
3.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno	10
3.1.2 Espectroscopía de absorción atómica	11
3.1.3 Distribución de afinidad protónica PAD	11
3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA	12
CONCLUSIONES	19
RECOMENDACIÓN	20
BIBLIOGRAFÍA	21

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema reacción para la HDS del DBT.	2
Figura 2. Distribución de afinidad de protones en función del pH para la $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ y los catalizadores: Al-Pd-HCl-773, Al-Pd-HCl-473, Al-HCl-Pd-773, Al-HCl-Pd-473, Al-Pd 773 K.	12
Figura 3. Actividad de los catalizadores Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con $\text{H}_2$ a 673 K por 3 h.	13
Figura 4. Selectividad de los catalizadores Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con $\text{H}_2$ a 673 K por 3 h.	14
Figura 5. Selectividad de los catalizadores Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con $\text{H}_2$ a 673 K y a 473 K.	15
Figura 6. Actividad de los catalizadores Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con $\text{H}_2$ a 673 K y a 473 K.	16
Figura 7. Relación de los productos desulfurados CHB/BF en la reacción de HDS de DBT.	17

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Rangos de pH donde se presentan los tipos de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la alúmina.	8
Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores y del soporte de alúmina	10

## RESUMEN

**TÍTULO:** DESARROLLO DE LA RUTA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO POR HIDROGENACIÓN SOBRE CATALIZADORES Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*

**AUTORES:** Iván Darío Mora Vergara, Edgar Mauricio Morales Valencia\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; HCl; orden de impregnación; activación a baja temperatura; HDS; HID.

### DESCRIPCIÓN:

El desarrollo de la ruta de hidrodesulfuración (HDS) por hidrogenación (HID) de moléculas tipo dibenzotiofeno (DBT) es crucial para la HDS profunda de los cortes más pesados de refinería. Dentro de esta búsqueda, el uso de fases activas con alta capacidad hidrogenante es esencial. Los catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con precursores clorados han mostrado tener una muy buena selectividad hacia la ruta de HID. Es sabido que la presencia de cloro residual en catalizadores de metales nobles soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genera cambios fisicoquímicos que potencian algunas de sus funcionalidades.

En el presente trabajo se estudió la influencia de la modificación de catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con HCl y ciertas variables en la preparación de estos materiales sobre el desempeño en la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Especial atención se prestó al desarrollo de la ruta de HDS por hidrogenación (HID). Las variables estudiadas fueron: (i) el orden de impregnación, (ii) la temperatura de calcinación, y (iii) la temperatura de reducción de los catalizadores. El principal hallazgo es que hay un aumento importante en la selectividad hacia HID cuando se realiza una activación a baja temperatura (473 K) de los catalizadores de Pd, aún variando el orden de impregnación y la temperatura de calcinación.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigaciones en Catalisis, CICAT. Director Prof. Aristóbulo Centeno. Prof. Sonia A. Giraldo.

## ABSTRACT

**TITLE: DEVELOPMENT OF THE HYDRODESULFURIZATION ROUTE OF DIBENZOTHIOPHENE BY HYDROGENATION OF Pd/ $\gamma$ -AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS.\***

**AUTHORS:** Iván Darío Mora Vergara, Edgar Mauricio Morales Valencia\*\*

**KEY WORDS:** Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; HCl; impregnation order; low temperature reduction; HDS; HYD.

### DESCRIPTION:

The development of the hydrogenation route of HDS from dibenzothiophene (DBT) type molecules is crucial for deep hydrodesulfurization in refinery's heaviest cuts. In this research, the use of active phases with high hydrogenating capacity is essential. Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared with chlorinated precursors shown to have a very good selectivity towards hydrodesulfurization route. It is known that the presence of residual chlorine in noble metal catalysts supported in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generates physiochemical changes that improve some of its functionalities.

The influence of treating Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with HCl and of some preparation variables of these catalysts on the performance in the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) was studied. In particular, the effect of these variables in the development of the hydrogenation route of HDS was analyzed. The variables of the preparation method studied were: (i) the order of impregnation, (ii) calcination temperature, and (iii) reduction temperature of the catalysts. The most relevant finding of this work is that there is a very important increase in the selectivity to HYD when calcination at low temperature (473 K) is performed, regardless of the order of impregnation and calcination temperature.

---

\* Degree Work

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department. Centro de Investigaciones en Catalisis, CICAT. Director: Prof. Aristóbulo Centeno. Prof. Sonia A. Giraldo.

## INTRODUCCIÓN

El azufre contenido en las diferentes fracciones del petróleo es uno de los responsables de los efectos contaminantes de los combustibles fósiles debido a la formación de óxidos de azufre en su combustión [1]. La eliminación del azufre en la fuente, se ha vuelto más exigente, debido entre otras cosas, a la implementación de leyes ambientales más estrictas.

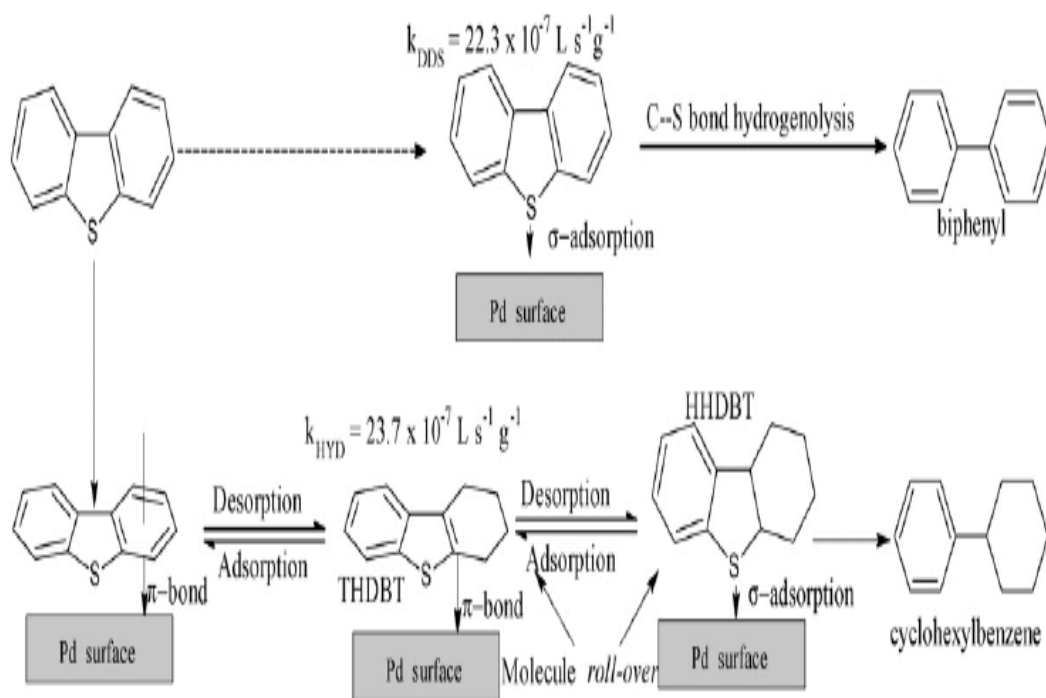
En Colombia con la ley 1205 de 2008 se busca garantizar el derecho al goce de un ambiente sano mejorando la calidad del diesel para el 2012, disminuyendo progresivamente los niveles de azufre presentes en éste, hasta lograr los estándares internacionales que deben contemplar niveles de S inferiores de 50 ppm [2]. En este sentido, la industria de la refinación espera soluciones al respecto. Una de las cuales es el desarrollo de nuevos procesos catalíticos que respondan a estas necesidades, lo cual implica el mejoramiento de los catalizadores existentes, en cuanto actividad y selectividad se refiere [3-5].

El desarrollo de los nuevos catalizadores para hidrotratamiento está enfocado en la desulfuración de compuestos altamente refractarios como los alquildibenzotiofenos, dentro de los cuales es bien conocido que una de las moléculas más refractarias es el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), que por sus impedimentos estéricos dificulta la adsorción por el azufre sobre los catalizadores actualmente utilizados en la industria [6,7].

La Figura 1 presenta la hidrodeshulfuración del DBT que al igual que la del 4,6 DMDBT, se lleva a cabo por dos vías de reacción, paralelas y similares, lo que permite proyectar los resultados de reactividad, de un compuesto al otro. La ruptura del enlace C-S puede ocurrir por una ruta de hidrodeshulfuración (HDS) directa (DDS) llevando a compuestos desulfurados, como el bifenilo (BF) en el caso del DBT y por una ruta que considera una hidrogenación (HID) previa a la

desulfuración, los productos obtenidos por esta vía, son, para el caso de la HDS del DBT, ciclohexilbenzenc (CHB) y los intermedios no desulfurados, tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) [8,9].

Figura 1. Esquema reacción para la HDS del DBT.



El 4,6-dimetildibenzotiofeno, como ya se había dicho antes, por la presencia de los grupos metilos en las posiciones 4 y 6 presenta dificultades estéricas, las cuales limitan el desarrollo de la ruta DDS pero no el de la ruta HID [7], no sucede lo mismo con el DBT, en el cual no existen esas restricciones. Esa fue una de las razones por las que se seleccionó el DBT como molécula modelo para estudiar especialmente la selectividad de los catalizadores ya que éste da las mismas oportunidades, desde el punto de viste estérico a que se desarrollen las dos rutas de reacción sin limitaciones. Por esta razón, se puede asegurar que los catalizadores que presenten alta selectividad hacia la ruta HID durante la

hidrodesulfuración del DBT presentarán una mayor conversión del 4,6-DMDBT a través de la ruta de HID [10].

Diferentes autores han propuesto la utilización de metales nobles para llevar a cabo las reacciones HDS ya que estos han exhibido una buena actividad catalítica en estas reacciones y en la hidrogenación de compuestos aromáticos [9, 11,12]. Dentro de estos metales, el Pd es uno de los que presenta alta potencialidad para este propósito. Además, también se ha mostrado en la literatura que entre los metales nobles, es uno de los menos sensibles al efecto del H<sub>2</sub>S en el ambiente de reacción [12]. También se ha encontrado que se presenta un efecto positivo sobre la actividad en HDS y sobre la tolerancia al azufre cuando el Pd se soporta en óxidos de carácter ácido y que tienen alta área específica [11,13].

La interacción de la especie activa con el soporte desempeña un papel de gran importancia en el funcionamiento de los catalizadores de HDS. La  $\gamma$ -alúmina es el soporte más utilizado para los catalizadores de HDT debido a su fácil producción y manejo, bajo costo, y estabilidad térmica y mecánica en condiciones de reacción y de regeneración. En adición, las alúminas poseen adecuadas características texturales y superficiales (grupo hidroxilo en su superficie) y su carácter anfótero le da flexibilidad para adsorber selectivamente cationes o aniones, dependiendo del pH de la solución de impregnación [14-16].

El comportamiento de los catalizadores con metales nobles soportados, depende, como en la mayoría de los casos, de las variables asociadas en su preparación y su pre-tratamiento [17]. Varios autores han reportado que las modificaciones al soporte de alúmina y al método de preparación de estos catalizadores producen cambios positivos interesantes en la hidrogenación de compuestos aromáticos [18]. Dentro de los trabajos que se pueden citar de la literatura está el realizado por Chou y Vannice para la hidrogenación de benceno sobre catalizadores Pd/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19]. Estos autores encontraron que la actividad para esta reacción se

incrementa por la presencia de cloro, en particular cuando se lleva a cabo una reducción a baja temperatura.

En este sentido en el presente trabajo se decidió analizar la influencia de la impregnación de catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con HCl en su comportamiento en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno. El trabajo comprende el análisis del efecto de algunas variables importantes en la preparación de los catalizadores como son: las temperaturas de calcinación y activación, y el orden de impregnación del Pd y el HCl. Estas modificaciones, que hasta donde se sabe, no se han adelantado en la literatura científica, están orientadas a establecer la relación que existe entre algunas de las variables de preparación y la selectividad hacia la ruta de hidrogenación (HID) en la reacción de HDS de DBT, cuando se utilizan catalizadores de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores de Pd soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, modificados con HCl así como los procedimientos de caracterización.

### 2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se utilizó una  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de *Procatalyse* (Área específica BET,  $A_{BET}=210\text{m}^2/\text{g}$ ; volumen total de poro,  $V_P=0,62\text{ cm}^3/\text{g}$ ; diámetro promedio de poro  $D_P=118\text{Å}$ ), con un tamaño de partícula entre 0,3 y 0,6mm. Antes de realizar las impregnaciones del Pd y el ácido, el soporte se calcinó en flujo de aire por 4h a 773K.

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación húmeda. Se utilizó como precursor de Pd una sal orgánica; acetil-acetonato de Pd II (Pd (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Aldrich 99%), para aislar el posible efecto que puede ejercer el pre tratamiento con HCl (Merck 37,4%vol.) sobre el comportamiento catalítico. Éste precursor se diluyó en tolueno (Merck) y su cantidad se ajustó para obtener un contenido metálico nominal de 2% en peso. La impregnación de la solución de la sal orgánica de Pd se hizo antes o después del tratamiento con HCl.

Las temperaturas de calcinación utilizadas fueron 473 y 773K. La calcinación de los materiales se realizó después de impregnar el Pd y después de hacer los tratamientos con HCl. La calcinación (en flujo de aire) comprendió una etapa inicial de secado de los catalizadores por 12h a 393K.

Para determinar la influencia del cloro sobre los catalizadores de Pd soportados en alúmina se preparó un catalizador al cual no se le realizó tratamiento con HCl, éste catalizador se calcinó a 773K.

La nomenclatura que se utilizó para la identificación de los catalizadores indica el orden en el que se llevó a cabo la impregnación del Pd y del HCl así como la temperatura (K) a la cual fueron calcinados. De acuerdo a esta clasificación, los catalizadores preparados se denominarán de la siguiente manera: Al-Pd-HCl-773K, Al-Pd-HCl-473K, Al-HCl-Pd-773K, Al-HCl-Pd-473K y Al-Pd-773K.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

Los catalizadores fueron caracterizados antes de ser activados mediante tres técnicas: Adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopia de absorción atómica y distribución de afinidad protónica (PAD).

### **2.2.1 Adsorción-desorción de nitrógeno**

Esta técnica permite la determinación de las propiedades texturales de los catalizadores tales como área superficial específica BET ( $A_{BET}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ) y diámetro promedio de poro ( $D_p$ ). Estas propiedades fueron determinadas en un equipo NOVA 1200 de Quantachrome. Para estas mediciones se utilizaron entre 0.2 y 0.3 g de catalizador que fueron previamente desgasificados en vacío a 373 K durante 12 h, el detalle del procedimiento seguido, se encuentra reportado en estudios previos llevados a cabo en el Centro de Investigaciones en Catálisis de la UIS (CICAT) [14].

### **2.2.2 Espectroscopía de absorción atómica**

Para determinar el contenido de Pd en los catalizadores se usó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Buck Scientific modelo 210 VGP. Cada muestra de catalizador se sometió a una digestión a temperatura de 333 K de solución de HCl al 75 % v/v (Merck 37,4%vol) y HNO<sub>3</sub> 25 % v/v (Merck

65%vol), la solución se aforó con agua destilada a un volumen de 100 ml. Para realizar la medición del contenido del metal fue necesario realizar la curva de calibración con soluciones estándar de Pd (0-5ppm).

### **2.2.3 Distribución de afinidad protónica (PAD)**

Las medidas de PAD (Proton Affinity Distribution) se realizaron por medio de una titulación potenciométrica en un titulador Tritoline Alpha (SCHOTT). Se disolvieron 0,5 g de catalizador, previamente macerado y tamizado a un tamaño de partícula con un  $D_p < 74 \mu\text{m}$ , en una solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  0,1 M homogenizando mediante agitación magnética constante. Se agregaron volúmenes de 0,05 ml cada 91 s de  $\text{HNO}_3$  0,1 N hasta llegar a un pH final de 3. De igual forma se realizó para todas las muestras una titulación con  $\text{NaOH}$  0,1 N hasta llegar a un pH de 11. El procedimiento empleado para determinar las PAD fue tomado de lo reportado por Pinzón et al. [14], el cual fue ajustado y aplicado para los catalizadores de HDT soportados en alúminas modificadas, en otro trabajo de nuestro laboratorio como trabajo de grado de Ingeniería Química [20]. Los datos obtenidos de las titulaciones potenciométricas en función de los volúmenes acumulados de ácido o base agregados, permiten construir la función de consumo de protones empleando un balance protónico.

Se utilizó la distribución  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como referencia para el análisis de la afinidad protónica de todos los catalizadores. Como ha sido reportado por Knözinger y Ratnasamy [21], se ha determinado que existen cinco tipos de grupos OH en la superficie de la alúmina, denominados IB, IA, IIA, IIB y III los cuales se titulan a diferentes intervalos de pH presentados en la Tabla 1, tomados de la referencia [21] y corresponden a diferentes estructuras formadas por el aluminio y los grupos superficiales OH, como es explicado en la citada referencia, que le dan ciertas características ácido-base, que pueden ser aprovechadas para la adsorción de metales. Los datos obtenidos en esta caracterización permiten una identificación cualitativa de los grupos hidroxilo antes descritos, presentes en la superficie del catalizador.

**Tabla 1. Rangos de pH donde se presentan los tipos de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la alúmina.**

<b>Tipo de Sitio</b>	<b>Rango pH</b>
<b>III</b>	2 < pH < 3.5
<b>IIA</b>	3.5 < pH < 5.5
<b>IIIB</b>	pH < 2; pH > 12
<b>IA</b>	5.5 < pH < 9.5

## **2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

### **2.3.1 Activación**

Antes de cada reacción, los catalizadores se secaron a una temperatura de 393K en flujo de N<sub>2</sub> durante 1h y se activaron *in situ* con H<sub>2</sub>. Para determinar la influencia de la temperatura de activación los catalizadores fueron reducidos con H<sub>2</sub> a dos temperaturas diferentes, 473K (Baja temperatura) y 673K (Alta temperatura). La activación a 673K se hizo durante 3h, mientras que aquella a 473K el tiempo fue de 4h.

### **2.3.2 Ensayo catalítico**

El comportamiento de los catalizadores se evaluó en la reacción de HDS de DBT (Sigma-Aldrich, 98%) a las siguientes condiciones: T=583K, P=5MPa y una relación de flujo de H<sub>2</sub><sup>(STP)</sup>/carga líquida=500NL/L en un reactor de lecho fijo. La cantidad típica de catalizador empleado en cada reacción fue de aproximadamente 0,5 g. La composición de la carga líquida fue de 2% DBT, 2% hexadecano (Sigma-Aldrich, 98%) (estándar interno para cromatografía) y 96%

ciclohexano (comercial). En trabajos anteriores de nuestro laboratorio, se determinó que a estas condiciones no se presentan limitaciones difusionales [9,22]. Los productos líquidos de la reacción fueron analizados por cromatografía de gases en un equipo HP 6890 GC provisto de un detector FID y una columna HP-1 (100m×0.25mm×0.5µm).

La actividad y selectividad se definieron respecto a la concentración de los productos de reacción detectados por cromatografía. El error promedio calculado fue del orden del 10%, lo cual es típico en estas mediciones.

La Actividad en la reacción de HDS del DBT se determina como la diferencia entre los moles iniciales y los moles finales de dibenzotiofeno sobre los moles iniciales de dibenzotiofeno, lo cual de acuerdo al esquema presentado en la figura 1 corresponde al siguiente cociente entre los diferentes productos de reacción detectados por cromatografía de gases:

$$Actividad = \frac{100(CHB + BF + HHDBT + THDBT)}{CHB + BF + HHDBT + THDBT + DBT}$$

La selectividad hacia la ruta HID respecto a la ruta de desulfuración directa (DDS), está definida como la relación de los moles de los posibles productos de reacción de la ruta de hidrogenación (HID) sobre los moles del producto de la ruta de desulfuración directa (DDS) (Figura 1), en este caso el bifenilo (BF).

$$Selectividad = \frac{CHB + HHDBT + THDBT}{BF}$$

Donde: CHB=Ciclohexilbenceno; HHDBT=Hexahidrodibenzotiofeno; THDBT=Tetrahidrodibenzotiofeno; todos los términos representan moles de cada compuesto.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN

##### 3.1.1 Adsorción-desorción de nitrógeno

La Tabla 2 muestra las propiedades texturales de los catalizadores preparados. En general, se observa que para la mayoría de los catalizadores preparados a excepción del catalizador Al-HCl-Pd-473 que tuvo una disminución atípica, los valores de  $A_{\text{BET}}$  presentan una disminución leve para todos los catalizadores en comparación con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo cual era de esperarse debido a la impregnación del Pd [23].

Todos los catalizadores presentan un diámetro promedio de poro entre ( $24 < D_p < 150 \text{ \AA}$ ), por lo tanto se clasifican como mesoporosos.

**Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores y del soporte de alúmina**

Catalizadores	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$D_p$ ( $\text{Å}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Contenido Pd (%p/p)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	210	118	0,62	-
AlPd-773	194	113	0,55	1,87
Al-Pd-HCl-773K	189	116	0,55	1,73
Al-Pd-HCl-473K	196	111	0,55	1,81
Al-HCl-Pd-773K	200	116	0,58	1,76
Al-HCl-Pd-473K	154	144	0,56	1,82

$A_{\text{BET}}$ : Área superficial BET;  $D_p$ : Diámetro promedio de poro;  $V_p$ : Volumen total de poro.

### 3.1.2 Espectroscopía de absorción atómica

La cantidad de Pd determinado en el análisis de absorción atómica se presenta en la Tabla 2; el contenido del metal en los catalizadores está de acuerdo con el contenido nominal (2% en peso), lo que indica que la aplicación del procedimiento de preparación empleado fue correcta.

### 3.1.3 Distribución de afinidad protónica PAD

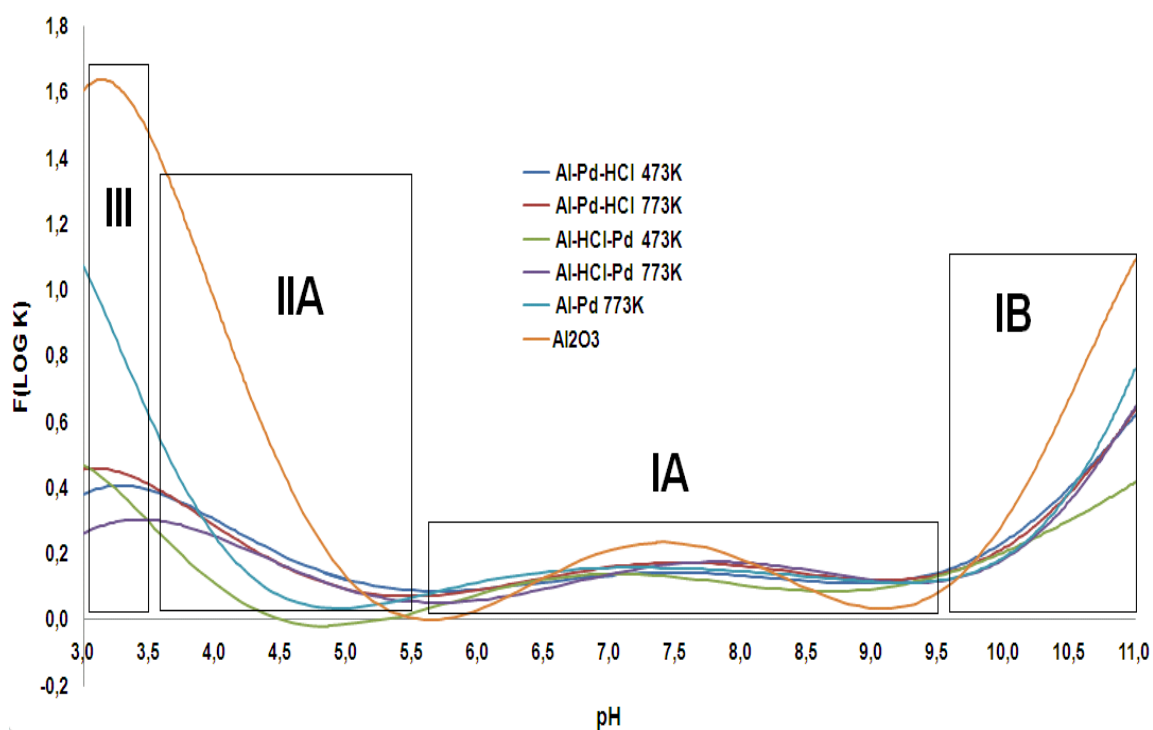
En la Figura 2 se presentan las curvas de afinidad protónica en función del pH, mostrando cualitativamente los tipos de grupos hidroxilos presentes en cada catalizador antes de ser reducidos.

Para facilitar la interpretación de los resultados de las PAD, la Figura 2 presenta la distribución de afinidad de protones en función de pH para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y para el catalizador Al-Pd 773 K. La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó tres picos bien definidos en regiones de pH donde se presentan los grupos OH tipo III, IA y IB según la clasificación de Knözinger [21], el grupo IIA no presenta un pico definido, por esta razón su análisis cualitativo presenta dificultad. El catalizador Al-Pd 773 K en su distribución de afinidad de protones mostró una disminución respecto a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en todos los tipos de sitios OH pero especialmente en los grupos III, IIA y IB, lo que parece indicar que el Pd tiene cierta selectividad a depositarse en estos grupos OH. Rob van Veen et al.[24] proponen que el acetato de paladio es adsorbido en los sitios fuertes Al<sup>+3</sup> CUS de la alúmina y estos sitios según la clasificación de Knözinger serían los grupos OH tipo IIA, lo cual está de acuerdo a los resultados reportados en este trabajo.

En la Figura 2. se puede observar que los catalizadores que recibieron el tratamiento con HCl (Al-Pd-HCl-773K, Al-Pd-HCl-473K, Al-HCl-Pd-773K y Al-HCl-Pd-473K) presentaron una disminución en el área bajo la curva en la zona de los grupos III y IB, lo cual indica que hubo una disminución en la cantidad de grupos III y IB respecto a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O y al catalizador Al-Pd 773 K, mostrando la diferencia más

marcada en los tipo III. Los grupos OH tipo IA presentaron las misma disminución que la registrada por el catalizador Al-Pd 773 K. De estos resultados se puede inferir que el cloro tiende a depositarse en los sitios OH III y IB ya que la disminución que se presentó en el grupo IA con respecto a la alúmina se puede atribuir a la adsorción de Pd.

**Figura 2. Distribución de afinidad de protones en función del pH para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los catalizadores: Al-Pd-HCl-773K, Al-Pd-HCl-473K, Al-HCl-Pd-773K, Al-HCl-Pd-473K, Al-Pd 773 K.**



### 3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La discusión de los resultados de la actividad catalítica se dividió en tres secciones, que describen la influencia de cada una de las variables estudiadas. Es importante mencionar que hay presencia de cloro en el catalizador después de la calcinación y reducción, a pesar que no se determinó su cantidad, diferentes

autores muestran que la relación Cl/Al generalmente permanece constante después de estos tratamientos [25,26].

### **Influencia de la temperatura de calcinación.**

En las Figuras 3 y 4 se presenta, respectivamente, la actividad catalítica y la selectividad hacia la ruta HID de los catalizadores estudiados en función de la temperatura de calcinación y del orden de impregnación de la sal de Pd.

Como se puede observar en las Figuras 3 y 4, la temperatura de calcinación, no ejerce mayor influencia en el comportamiento catalítico. Los valores de conversión y selectividad hacia HID no varían significativamente al realizar la calcinación a 473 K y a 773 K. Cukic et al. [27] en su investigación sobre la preparación sistemática de catalizadores de Pd soportados en alúmina para la conversión de butadieno, realizaron diferentes modificaciones a las variables de preparación y encontraron, como en el actual trabajo, que ésta no tiene una importancia tan significativa en el comportamiento catalítico de los materiales preparados.

**Figura 3. Actividad de los catalizadores Pd/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con H<sub>2</sub> a 673 K por 3 h.**

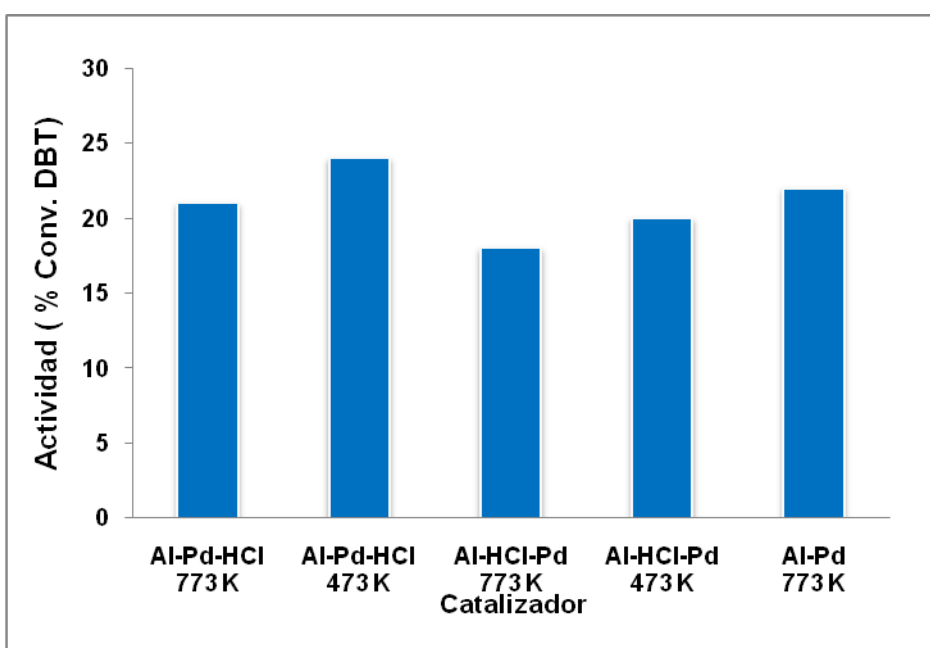
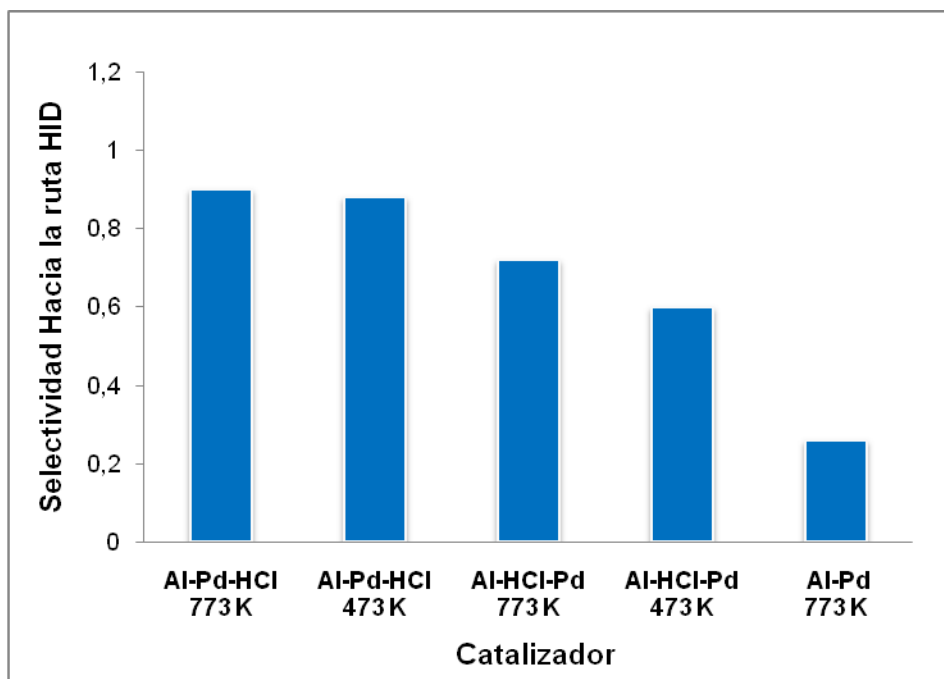


Figura 4. Selectividad de los catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con H<sub>2</sub> a 673 K por 3 h.



#### Influencia del Orden de impregnación.

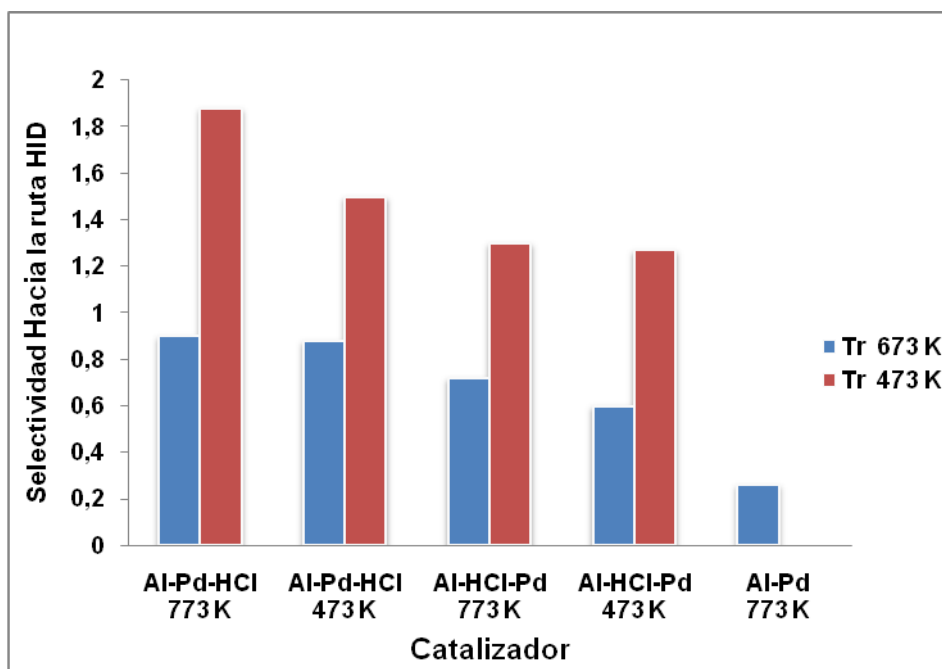
Los resultados que se pueden observar en las Figuras 3 y 4 muestran un aumento en la actividad y en la selectividad de los catalizadores cuando el tratamiento con HCl es realizado después de la impregnación del metal. Se ha reportado en la literatura que para catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de un precursor clorado, la dispersión del metal puede aumentar con respecto a precursores que no contienen cloro [28,29]. Para estos catalizadores el Cl<sup>-</sup> en solución puede competir con el Pd por los sitios de adsorción en la alúmina, generando de esta manera una distribución del metal más uniforme en el soporte catalítico [28]. Los resultados reportados de los PADs muestran que la mayor parte de Pd se adsorbe en los mismos grupos OH donde se adsorbe el Cl<sup>-</sup>, por lo tanto si la impregnación del metal se realiza primero que el tratamiento con HCl, sitios en los cuales se podría depositar el Cl<sup>-</sup> estarán ocupados por el Pd, lo cual obligaría al cloro a depositarse en otros sitios y de esta manera aumentar la dispersión de este último en el soporte y modificar los grupos de superficie. Baldovino et al. [9] utilizando

medidas de XPS reportan la dispersión del cloro en la alúmina y sus resultados muestran que al aumentar la dispersión de  $\text{Cl}^-$  se favorece la selectividad hacia la ruta de HID en la reacción de HDS de DBT. Por otra parte Regabulto et al [30] afirman que la presencia de  $\text{Cl}^-$  en la alúmina incrementa la acidez del soporte y que bajos contenidos de éste, como es el caso del presente estudio, podrían formar sitios ácidos Brönsted, los cuales pueden favorecer la reacción de HDS. Por lo tanto una mayor dispersión de iones cloro en la alúmina podría generar un aumento en el número de sitios Brönsted, los cuales favorecen el desarrollo de la ruta HID en HDS.

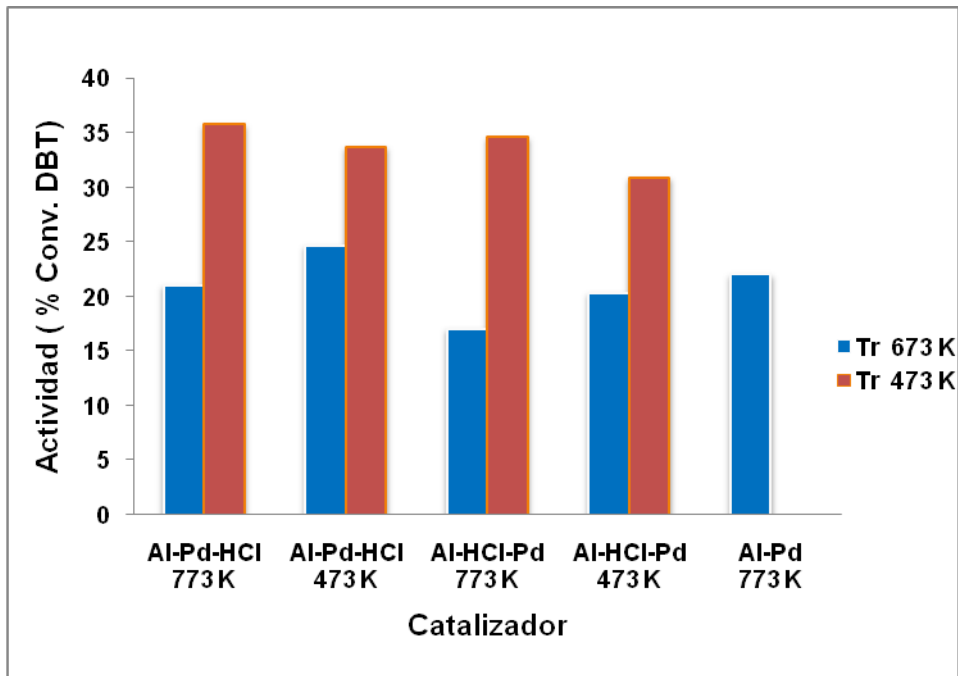
### Influencia de la temperatura de activación

En las Figuras 5 y 6 se presentan los datos de selectividad y de actividad para los catalizadores tratados con HCl en la HDS de DBT cuando son reducidos a 473 K y a 673 K.

**Figura 5. Selectividad de los catalizadores  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con  $\text{H}_2$  a 673 K y a 473 K.**



**Figura 6. Actividad de los catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratados con HCl en la reacción de HDS de DBT. Los catalizadores fueron activados con H<sub>2</sub> a 673 K y a 473 K.**



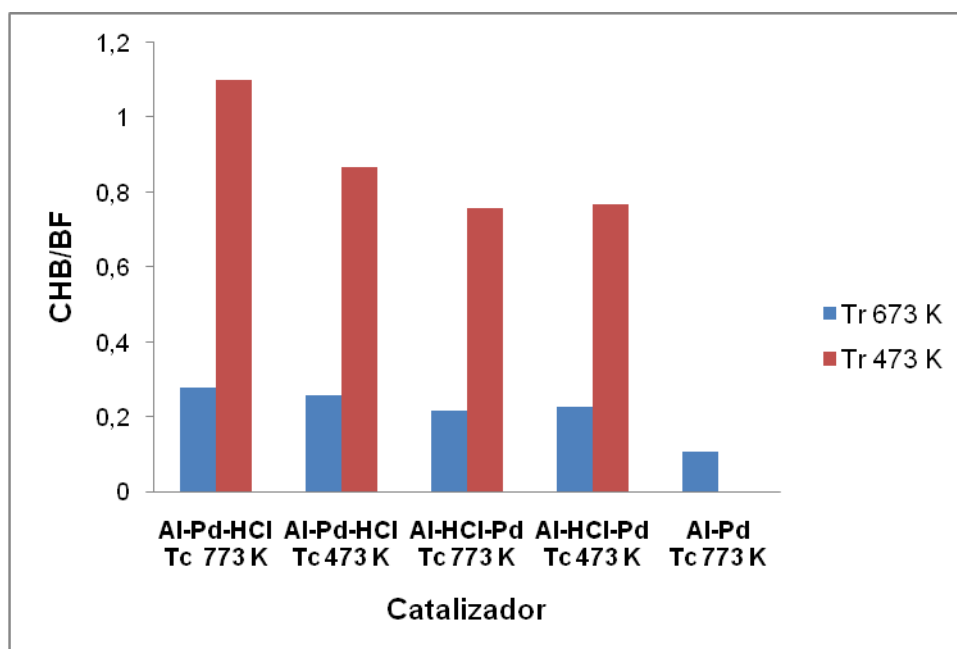
Al realizar una comparación de los catalizadores tratados con el ácido que fueron reducidos a 673 K y el catalizador no tratado (Al-Pd 773K) reducido a la misma temperatura, se puede notar que la actividad no muestra variaciones significativas, sin embargo, la selectividad si es notablemente mayor para los catalizadores tratados con el ácido, indistintamente del orden de impregnación y de la temperatura de calcinación.

Es de resaltar que los valores de actividad y selectividad para todos los catalizadores tratados con ácido clorhídrico aumentaron considerablemente cuando la reducción se realizó a baja temperatura.

A partir de la Figura 7 que presenta la relación de los productos desulfurados, ciclohexilbenceno (CHB) y bifenil (BF) se puede notar que el tratamiento con HCl a los catalizadores, además de aumentar la selectividad de la reacción hacia la ruta

HID, genera un aumento en la conversión de CHB respecto al BF, cuando la reducción de los catalizadores se realiza a bajas temperaturas (473K) este cambio es muy significativo, lo cual indica que estas modificaciones conllevan a un desarrollo completo de la ruta de hidrodesulfuración por hidrogenación del dibenzotiofeno.

**Figura 7. Relación de los productos desulfurados CHB/BF en la reacción de HDS de DBT.**



Este comportamiento se puede atribuir a la formación de sitios ácidos Brönsted en la alúmina por la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  después del tratamiento con HCl [29 – 32]. Los sitios ácidos Brönsted pueden constituir en sí mismos centros activos de hidrogenación cuando se encuentran próximos a fases metálicas, lo cual podría explicar el aumento en la selectividad y actividad que muestran los catalizadores [19, 32, 33]. Chou y Vanice [19] han reportado que la actividad para la hidrogenación de benceno sobre catalizadores de Pd disperso en ciertos óxidos podía aumentar significativamente si los catalizadores eran reducidos a bajas

temperaturas y ese comportamiento podría atribuirse a la formación de sitios ácidos tipo Brønsted cuya concentración podía ser aumentada por la presencia de  $\text{Cl}^-$ . La formación de sitios ácidos Brønsted ocurre cuando la reducción se hace a bajas temperaturas favoreciendo de esta manera que la HDS se lleva a cabo por la ruta HID, mientras que a temperaturas altas se forman son sitios ácidos fuertes Lewis los cuales favorecen es el desarrollo de la ruta DDS [34-36], lo que explicaría el por qué existe un cambio significativo entre la selectividad del mismo catalizador cuando se varía la temperatura de activación.

## CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este trabajo indican que las modificaciones con HCl a los catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generan un aumento en la selectividad hacia la ruta HID en la reacción HDS de DBT; este aumento es más significativo cuando los catalizadores son reducidos a bajas temperaturas (473 K) y el tratamiento con el ácido se realiza después de la impregnación del Pd. Estos cambios se pueden atribuir a la presencia de iones Cl<sup>-</sup> los cuales pueden modificar las propiedades ácido-base del catalizador. En cuanto a la temperatura de calcinación, ésta no tuvo una influencia marcada en el comportamiento catalítico. Esto nos permite afirmar que las variaciones en el pre-tratamiento y en la preparación de los catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O pueden generar cambios favorables en la selectividad hacia la ruta de HID para la HDS de DBT, lo cual es de gran importancia en la búsqueda de catalizadores que permitan la desulfuración de compuestos refractarios al HDT.

## RECOMENDACIÓN

- Estudiar la influencia de este tipo de modificaciones en la preparación de catalizadores para otras reacciones competitivas a la HDS, como la hidrogenación de naftaleno.
- Analizar el comportamiento catalítico cuando se incremente la presión de  $H_2S$  en el sistema, para determinar si estos materiales conservan sus propiedades bajo condiciones más extremas; con miras a su aplicación en un reactor catalítico real.

## BIBLIOGRAFÍA

1. G. Singhal, R. Espino, J.Sobel, G. Huff; Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds. *J. Catal.* 67 (1981) 457.
2. [http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley\\_1205\\_2008.html](http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley_1205_2008.html) Consultado [24-03-2009].
3. S. Kressmann, F. Morel, V. Harlé, S. Kasztelan; Recent development in fixed-bed catalytic residue upgrading; *Catal. Today* 43 (1998) 203.
4. K. Knudsen, B. Cooper, H. Topsoe; Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Appl Catal* 189 (1999) 205.
5. R.G. Leliveld, S.E. Eijsbouts; How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation. *Catal. Today* 130 (2008) 183.
6. B.C Gates, H. Topsoe; Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene. *Polyedron* 16 (1997) 3213.
7. F. Bataille, J.L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelank; Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *J. Catal.* 191 (2000) 409.
8. C. Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today.* 86 (2003) 211.

9. V.G. Baldovino-Medrano, S.A. Giraldo, A. Centeno; Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 301(2009)127
10. C.M. Wang, T.C. Tsai, I. Wang; Deep hydrodesulfurization over Co/Mo catalysts supported on oxides containing vanadium. *J. Catal.* 262 (2009) 206.
11. V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Guemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro; Hydrodesulfurization and hydrogenation of model compounds on silica–alumina supported bimetallic system. *Fuel* 82 (2003) 501.
12. A. Rothlisberger, R. Prins; Intermediates in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* 235 (2005) 229.
13. M.F. Williams, B. Fonfé, C. Woltz, A. Jentys, J.A.R. van Veen, J.A. Lercher; Hydrogenation of tetralin on silica–alumina-supported Pt catalysts II. Influence of the support on catalytic activity. *J. Catal.* 251 (2007) 497.
14. M. H. Pinzón, “Contribución a la interpretación del efecto de sinergia de catalizadores para reacciones de hidrodesulfurización e hidrogenación”. *Tesis de Doctorado en Ing. Química*, Universidad Industrial de Santander, 2006.
15. N. Spanos, L. Vordonis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis; Molybdenum-oxo species deposited on alumina by adsorption : I. Mechanism of the Adsorption; *J. Catal.* 124(1990)301.
16. I. Balint, A. Miyazaki, K.-i. Aika, Alumina Dissolution Promoted by CuSO<sub>4</sub> Precipitation. *Chem. Mater.* 13 (2001) 932.

17. CH. Sivaraj, CR. Contescu, J. A. Schwarz; Effect of calcination temperature of alumina on the Adsorption/Impregnation of Pd (II) compounds, *J. Catal* 132 (1991) 422.
18. N. Mahata, V. Vishwanathan; Influence of Palladium Precursors on Structural Properties and Phenol Hydrogenation Characteristics of Supported Palladium Catalysts. *J. Catal.* 196 (2000) 262.
19. P. Chou, M.A. Vannice, Benzene Hydrogenation over Supported and Unsupported Palladium *J. Catal.* 107 (1987) 129.
20. G. A. Acevedo, Caracterización de la superficie de catalizadores Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con B y metales alcalinos utilizando el método de distribución de afinidad protónica (PAD); Trabajo de grado de Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, 2009.
21. Knözinger H., Ratnasamy P.; Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of surface sites. *Catal. Rev.* 17 (1978) 1, 31-70.
22. D. Pérez-Martínez, S. A. Giraldo, A. Centeno; Effects of de H<sub>2</sub>S partial pressure on the performance of bimetallic noble-metal molybdenum catalysts in simultaneous hydrogenation and hydrodesulfurization reactions. *Appl. Catal. A.* 315 (2006) 35.
23. R. Shafi, G.J. Hutchings; Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview, *Catal. Today* 59 (2000) 423.
24. J.A. Rob van Veen, G. Jonkers, W.H. Hesselink, Synthesis of Palladium-Based Supported Catalysts by Colloidal Oxide Chemistry; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 85 (1989) 389.

25. G. Tonetto, M.L. Ferreira, D.E. Damiani; A combined theoretical and experimental study of the effects of residual chlorine on the behavior of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane oxidation; J. Mol. Catal. A: Chem 171 (2001) 123.
26. H. Karhu, A. Kalantar, I.J. Väyrynen, T. Salmi, D.Yu. Murzin; XPS analysis of chlorine residues in supported Pt and Pd catalysts with low metal loading; Appl. Catal A: G. 247 (2003) 283.
27. Cukic, M. Holena, D. Linke, D. Herein, U. Dingerdissen; Approaching the preparation of Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst systematically: one step closer to reproducible catalyst synthesis. Studies in Surface Science and Catalysis 162 (2006) 195.
28. Qian Lin, Yang Ji, Zhi-Dong Jiang, and Wen-De Xiao; Effects of Precursors on Preparation of Pd/r-alumina Catalyst for Synthesis of Dimethyl Oxalate. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 7950.
29. Delphine Roth, Patrick Gélin, Michel Primet, Emmanuel Tena; Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the total oxidation of methane at low temperature. Appl. Catal. A: General 203 (2000) 37.
30. J. R. Regalbuto, G.J. Antos ;Preparation of Reforming Catalysts; Cap 5.
31. M. Tanaka, S. Ogasawara; n-Butene Isomerization on HCl-Treated Alumina; J. Catal. 16 (1970) 164.

- 32.L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher; Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation?. *Catalysis Today* 73 (2002) 105.
- 33.A. Sarkany, G. Stefler, J.W. Hightower, Participation of support sites in hydrogenation of 1, 3-butadiene over *Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 127 (1995) 77.
- 34.Marczewski, M., Derewinski, M., and Malinowski, S.; Acid-base properties and the hydrofining activity of NiMo catalysts incorporated on alumina modified with F<sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>. *Canad. J. Chem. Eng.* 61 (1983). 93.
- 35.Z. Sarbak; Acidity, cumene conversion and thiophene hydrodesulfurization over alumina and surface modified aluminas; *Appl. Catal. A: G.* 159 (1997) 147.
- 36.L.J. Simon, M. Repa, J.G. van Ommen, J.A. Lercher; Thiophene decomposition on Pt-supported zeolites: a TPD study; *Appl. Catal. A: G.* 218 (2001) 161.