

Análisis del efecto de la composición de la carga de hidrotratamiento en la evolución del comportamiento de catalizadores para hidrodesulfuración e hidrodesaromatización

Mario Alexander Gómez Salas

José Luis León Briceño

Trabajo presentado como requisito para optar por el título de Ingeniero Químico

Director

Víctor Gabriel Baldovino Medrano

PhD en Ingeniería Química

Codirectores

Carlos Mauricio Celis Cornejo

Ingeniero químico

Édgar Mauricio Morales Valencia

Ingeniero químico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico – Químicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2017

Dedicatoria

*A mis padres **Lilia Salas y Helí Gómez** quienes con su apoyo, ejemplo, amor y confianza me han ayudado a alcanzar este logro.
Para ustedes y por ustedes siempre.*

*A mis hermanos **Juan, Luis y Sofía** quienes a pesar de la distancia siempre me brindaron su apoyo incondicional.*

*A **Yady Carreño** por sus consejos, amor y ayuda incondicional en todo momento.*

*A la familia **Carreño Espíndola** por ser una segunda familia durante toda esta etapa de formación como ingeniero químico.*

A todos mis amigos por tantas alegrías y apoyo en el momento justo.

Mario Alexander Gómez Salas.

Dedicatoria

A Dios, por haberme puesto en este maravilloso camino, lleno de alegrías, conocimiento e interminables experiencias de aprendizaje.

A mis padres y hermanos, por su apoyo incondicional en cada una de las etapas vividas.

A mis abuelos, tios y demás familiares, por sus constantes preocupaciones y mensajes de apoyo, en especial a mi tía Edilma por transmitir que la educación es un pilar para la vida.

A mis amigos, por permitirme compartir y aprender de cada una de las experiencias vividas.

José Luis León Briceño.

Agradecimientos

Nuestros más sinceros agradecimientos al profesor Víctor Gabriel Baldovino por depositar su confianza en nosotros para poder llevar a cabo este proyecto, además de su colaboración y sus constantes enseñanzas.

A los ingenieros Carlos Celis y Mauricio Morales por guiarnos durante el transcurso de este proyecto, permitiéndonos compartir y aprender de cada una de las experiencias vividas.

A nuestros compañeros y amigos del Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, que de una u otra forma nos brindaron su apoyo y nos acogieron en la familia que compone a este gran grupo.

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	16
1. Desarrollo Experimental	20
1.1 Preparación De Catalizadores	21
1.2 Ensayos Catalíticos	22
1.2.1 Activación de los catalizadores.....	22
1.2.2 Ensayos catalíticos	23
1.2.3. Cuantificación de productos de reacción	24
1.2.4. Expresión de resultados	25
2. Resultados.....	25
2.1. Primera secuencia: hidrodesulfuración de DBT → hidrodesulfuración de DBT → hidrodesaromatización de NFT → hidrodesulfuración de DBT.....	26
2.2 Segunda secuencia: hidrodesaromatización de NFT → hidrodesaromatización de NFT + hidrodesulfuración de DBT → hidrodesaromatización de NFT.....	29
2.3 Tercera secuencia: hidrodesulfuración de DBT + hidrodesaromatización de NFT → hidrodesulfuración de DBT → hidrodesulfuración DBT + hidrodesaromatización de NFT.	32
2.4 Cuarta secuencia: hidrodesulfuración de DBT + hidrodesaromatización de NFT → hidrodesaromatización de NFT → hidrodesulfuración de DBT + hidrodesaromatización de NFT.	35

3. Discusión De Resultados	38
3.1 Efecto de la hidrogenación de naftaleno sobre el comportamiento de los catalizadores en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno	39
3.2 Efecto de la hidrosulfuración de dibenzotiofeno sobre el comportamiento de los catalizadores en la hidrogenación de naftaleno	40
4. Conclusiones	42
5. Recomendaciones	43
Citas Bibliográficas.....	44
Referencias Bibliográficas	50
Apéndices.....	55

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Descripción de los tipos de ensayos catalíticos para cada secuencia de reacción.	24

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Esquema de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, condiciones de reacción: T = 573K; P = 5MPa; flujo de carga líquida = 30 mL/h; flujo H ₂ /carga líquida = 500 LN/N, catalizador Pd/γ-Al ₂ O ₃	17
<i>Figura 2.</i> Conversión de HDA y HDS de los catalizadores sulfurados Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , y MoS ₂ de la primera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.	266
<i>Figura 3.</i> Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la primera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.	277
<i>Figura 4.</i> Selectividad hacia la ruta DDS en la reacción de HDS de DBT de la primera secuencia de reacción. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L. a) catalizadores Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , y MoS ₂ . b) catalizadores PdPt y PdPt-Cl.	288
<i>Figura 5.</i> Conversión de HDA y HDS de los catalizadores sulfurados Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , y MoS ₂ de la segunda secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.	30

Figura 6. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la segunda secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.....	31
<i>Figura 7.</i> Conversión de HDA y HDS de los catalizadores sulfurados Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , y MoS ₂ de la tercera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.....	33
<i>Figura 8.</i> Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la tercera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.	334
<i>Figura 9.</i> Selectividad hacia la ruta DDS en la reacción de HDS de DBT de la tercera secuencia de reacción. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L. a) catalizadores Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , y MoS ₂ . b) catalizadores PdPt-Cl y PdPt.	345
<i>Figura 10.</i> Conversión de HDA y HDS de los catalizadores Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , y MoS ₂ de la cuarta secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.	356
<i>Figura 11.</i> Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la tercera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L.....	377
<i>Figura 12.</i> Selectividad hacia la ruta DDS en la reacción de HDS de DBT de la tercera secuencia de reacción. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H ₂ /carga líquida =500 NL/L. a) catalizadores Ni-MoS ₂ , Co-MoS ₂ , y MoS ₂ . b) catalizadores PdPt-Cl y PdPt.	388

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Diseño de experimentos.....	553
Apéndice B. Reactor de lecho empacado.	575
Apéndice C. Selectividades hacía DDS en la segunda secuencia de reacción.	586
Apéndice D. Estructuras de los compuestos.....	608
Apéndice E. Especificaciones de productos.	60
Apéndice F. Esquema de reacción para la hidrodesaromatización de naftaleno.	653

Resumen

Título: Análisis del efecto de la composición de la carga de hidrotratamiento en la evolución del comportamiento de catalizadores para hidrodesulfuración e hidrodesaromatización*.

Autores: Mario Alexander Gómez Salas, José Luis León Briceño**.

Palabras Clave: hidrodesaromatización de aromáticos, hidrodesulfuración, dibenzotiofeno, naftaleno, MoS₂, Co-MoS₂, PdPt, clorado.

Descripción:

En las fracciones de crudo destinadas al combustible diésel, usualmente ocurren cambios en las propiedades fisicoquímicas, como su composición volumétrica de aromáticos y compuestos de azufre, lo que lleva a la pregunta: ¿cuán sensible es el rendimiento del catalizador a esos cambios durante el hidrotratamiento? Por esto, el propósito de este trabajo fue estudiar cómo los cambios en la composición de las moléculas alimentadas podrían afectar el comportamiento en tres catalizadores comerciales, a saber: MoS₂ / γ -Al₂O₃, Co-MoS₂ / γ -Al₂O₃ y Ni-MoS₂ / γ -Al₂O₃; y dos catalizadores basados en metales nobles de PdPt / γ -Al₂O₃, uno de ellos clorado. En consecuencia, los catalizadores se evaluaron en una unidad a escala de laboratorio, usando dibenzotiofeno y naftaleno, como moléculas representativas para modelar las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización, respectivamente. Las moléculas modelo se probaron en cuatro secuencias de alimentación diferentes. Todas las secuencias de alimentación involucraron tres etapas, cada una de ellas intercambiando la presencia de dibenzotiofeno y / o naftaleno. Se llevaron a cabo un total de 20 experimentos en un reactor de lecho fijo, en condiciones de temperatura y presión de 573 K, 5 Mpa; un flujo de carga líquida de 30 ml x h⁻¹ y una relación H₂ / carga líquida de 500 NL x L⁻¹. Los resultados mostraron que la reacción de hidrodesaromatización de naftaleno no ejerce efectos sobre el comportamiento de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Mientras que la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mostró una fuerte inhibición de la reacción de hidrogenación de naftaleno todos los catalizadores estudiados. Sin embargo, la inhibición observada no se atribuyó a la desactivación del catalizador. Tal que, se observó que en los catalizadores con fases de azufre hubo un aumento en el desarrollo catalítico de esta reacción después de realizar una hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

* Trabajo de grado.

** Facultad de ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director Ph.D. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Codirectores: Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo, Ing. Edgar Mauricio Morales Valencia.

Abstract

Title: Analysis of the effect of the composition of the hydrotrating load in the evolution of the behavior of catalysts for hydrodesulfuration and hydrodesaromatization*.

Author: Mario Alexander Gómez Salas, José Luis León Briceño[†].

Keywords: hydrodesaromatization of aromatics, naphthalene, dibenzothiophene, feed composition, NiMo, CoMo, MoS₂, PdPt, Chlorinated.

In the fractions of crude oil destined to the diesel fuel, over time, changes in the physicochemical properties usually take place, like its volumetric composition composition of aromatics and sulfur compounds, which leads to the question: how sensitive is the catalyst performance to those changes during the hydrotreating? Therefore, the purpose of this work was to study how the changes in the composition of the fed molecules could affect the behavior on three commercial catalysts, namely: MoS₂ / γ -Al₂O₃, Co-MoS₂ / γ -Al₂O₃ and Ni-MoS₂ / γ -Al₂O₃; and two noble metal-based catalysts of PdPt/ γ -Al₂O₃, one of them chlorinated. In consequence, the catalysts were evaluated in a bench-scale unit, using dibenzothiophene and naphthalene, as representative molecules for modeling the hydrodesulfurization and hydrodesaromatization reactions, respectively. The model molecules were tested in four different feeding sequences. All the feeding sequences involved three stages, each of them exchanging the presence of dibenzothiophene and/or naphthalene. A total of 20 experiments were carried out in a fixed bed reactor, at temperature and pressure conditions of 573 K, 5 Mpa; a liquid flow of 30 ml·h⁻¹ and a H₂/feed ratio of 500 NL x L⁻¹. The results showed that the hydrodesaromatization reaction of naphthalene has no effect on the behavior of the catalysts in the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene. While the hydrodesulfurization reaction of dibenzothiophene showed strong inhibition of the naphthalene hydrogenation reaction all the catalysts studied. However, the inhibition observed was not attributed to the deactivation of the catalyst. Thus, it was observed that in the catalysts with sulfur phases there was an increase in the catalytic development of this reaction after the hydrodesulfurization of dibenzothiophene.

* Bachelor Thesis.

[†] Faculty of Engineering Physical Chemical. School of Engineering Chemical. Director Ph.D. Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Codirectores: Ing. Carlos Mauricio Celis Cornejo, Ing. Edgar Mauricio Morales Valencia.

Introducción

La demanda de combustibles más limpios está sujeta a regulaciones ambientales estrictas, cuyo objetivo es mitigar la contaminación generada por la emisión de gases producto de su combustión. Mundialmente, dichas regulaciones exigen contenidos de azufre en los combustibles para vehículos de transporte basados en diésel inferiores a 15 ppm y mantener el índice de cetano en un valor mínimo de 40 [1-3]. Por esta razón, la industria de la refinería se ha centrado en la modernización y expansión de las unidades de hidrotratamiento (HDT).

El propósito del HDT es la remoción de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno empleando altas presiones y temperaturas bajo una atmósfera de H_2 [4]. Durante el proceso ocurren diferentes reacciones catalíticas: hidrodesulfuración (HDS); para eliminar azufre, hidrodesnitrogenación (HDN), para eliminar nitrógeno, hidrodesoxigenación (HDO), para eliminar oxígeno, e hidrodesaromatización (HDA) e isomerización para mejorar la calidad de los combustibles en cuanto a sus propiedades caloríficas y eficiencia durante la combustión [2, 5, 6].

En las fracciones a hidrotratar, específicamente del tipo diésel, existen distintas clases de compuestos azufrados. Los más representativos son los dibenzotiofenos (DBT) que incluyen a los β -di-*alquil*-dibenzotiofenos (β -DBT) como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT). Los β -DBT poseen impedimentos estéricos que dificultan la eliminación de azufre a los niveles deseados, siendo mucho más refractarios al HDT [6, 7].

El DBT ha sido ampliamente escogido en estudios de HDS, pues permite analizar las dos rutas principales de esta reacción: la desulfuración directa (DDS) y la de hidrogenación (HID) [8]. Estos esquemas de reacción se representan en la figura 1 para la reacción de HDS del DBT.

En la ruta DDS, la eliminación del azufre ocurre mediante el rompimiento del enlace C-S y se obtiene como producto bifenilo (BF). Por otro lado, en la ruta HID ocurre la saturación parcial o total de los anillos aromáticos de la molécula previa a la hidrogenólisis del enlace C-S.

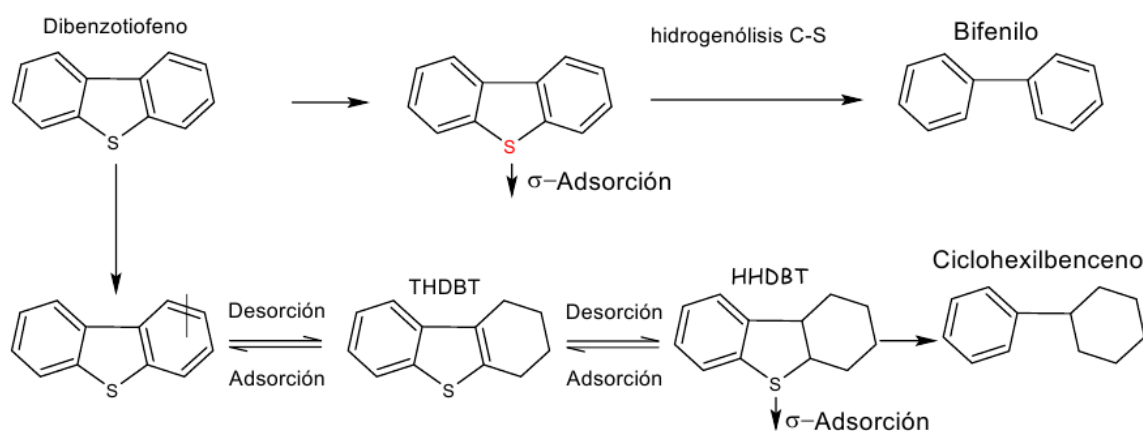


Figura 1. Esquema de reacción de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno, condiciones de reacción: $T = 573\text{K}$; $P = 5\text{MPa}$; flujo de carga líquida = 30 mL/h ; flujo H_2 /carga líquida = 500 LN/N , catalizador $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nota. Adaptado de: V. G. Baldovino-Medrano *et al.* [8].

Debido a esto, para esta ruta es común detectar la presencia de compuestos intermediarios parcialmente hidrogenados y no desulfurados; en específico, tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) además del producto principal de la desulfuración: ciclohexilbenceno (CHB) [8, 9].

Los sistemas catalíticos $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son la base de los catalizadores industriales de HDT. Sin embargo, el sulfuro de molibdeno no posee la suficiente actividad catalítica para realizar la eliminación de azufre en los niveles necesarios para el proceso industrial [10]. En consecuencia, los catalizadores comerciales contienen Co y Ni como promotores de la actividad catalítica [6, 10].

Para llevar a cabo una HDS a los niveles exigidos en la actualidad, la industria de la refinería ha debido desarrollar nuevas estrategias y catalizadores para el proceso. Por un lado, se ha desarrollado un proceso que consta de una etapa donde la HDS y la hidrogenación son desarrolladas sobre catalizadores convencionales $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mejorados y con un aumento en la presión parcial de H_2 . Debido a esto último, el costo del proceso es mucho más elevado que antes [9]. Por otro lado, se han planteado procesos de HDS en dos etapas. En la primera, se realiza una HDS convencional y en la segunda se trata la carga desulfurizada hasta los niveles del primer reactor con un catalizador basado en metales nobles como Pt y Pd. Estos catalizadores son muy activos en hidrogenación y en consecuencia, el combustible hidrotratado en el segundo reactor sale además con bajo contenido de aromáticos. Es de resaltar que en estos catalizadores, la presencia de cloro en el soporte catalítico; generalmente, alúmina, genera un aumento de su capacidad hidrogenante [11-13]

Se ha estudiado el efecto que pueden producir los compuestos aromáticos presentes en las fracciones a hidrotratar sobre la hidrodeshulfuración [14-16], pero su efecto no ha podido esclarecerse totalmente. Van Looij *et al* [17] estudiaron el efecto del naftaleno y la tetralina sobre la HDS profunda de las corrientes tipo diésel, usando dibenzotiofeno como molécula modelo, y encontraron que los compuestos aromáticos tienen un efecto de inhibición despreciable sobre la HDS. En contraste, Koltai *et al.* [18] encontraron que los compuestos aromáticos producen una fuerte inhibición en la HDS de 4,6-DMDBT. Este resultado también lo reportaron Kabe *et al.* [19]

en su estudio sobre la HDS de un gasóleo ligero, donde se observó que la inhibición generada por los compuestos aromáticos puede ser aún más fuerte que la generada por el H₂S. En consonancia, Song *et al.* [20] sugirieron que la inhibición de los compuestos aromáticos sobre la HDS del DBT y el 4,6-DMDBT sobre catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ es mayor en compuestos que poseen dos o más anillos que en los compuestos mono-aromáticos. Este efecto se atribuye a la competencia de los componentes azufrados y aromáticos por la adsorción en los sitios activos del catalizador [20]. Adicionalmente, se han realizado estudios sobre la inhibición de los compuestos aromáticos sobre las rutas de reacción para HDS de DBT y 4,6-DMDBT [15, 21, 22]. Lecrenay *et al.* [22] estudiaron el efecto del naftaleno en la HDS de 4,6-DMDBT y encontraron que el desarrollo de la ruta HID de desulfuración se afectó más en comparación con la ruta DDS. Sin embargo, Farag *et al.* [15] en un estudio de la HDS del 4,6-DMDBT sobre catalizadores CoMo/C, reportaron solamente una leve disminución en la selectividad hacia la ruta HID.

Los efectos antes mencionados se hacen más relevantes cuando se considera que durante el proceso de hidrotratamiento es frecuente que ocurran cambios en la composición de la carga alimentada a las unidades. En particular, los contenidos de azufre y aromáticos en las cargas reales son muy variables [23], lo que puede afectar el desempeño de los catalizadores empleados. En este orden, Ishihara *et al.* [24] evaluaron el comportamiento de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y PdPt/ γ -Al₂O₃ en reacciones de hidrogenación de fenantreno y HDS de dibenzotiofeno simultáneas en las cuales la concentración de DBT era variable. Los autores encontraron que para el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃, la conversión de fenantreno aumentaba con una leve disminución en la concentración de DBT, pero cuando se volvió a aumentar la concentración de DBT a su valor inicial, ni la conversión de fenantreno ni la de DBT volvieron a sus niveles iniciales. En contraste, el catalizador PdPt/ γ -Al₂O₃ mostró una recuperación completa de su actividad original en ambas

reacciones luego de haber cortado temporalmente el suministro de DBT y haber vuelto a las concentraciones originales de ambos compuestos. En otro estudio realizado por Baldovino-Medrano *et al.* [28] sobre catalizadores PdPt/ γ -Al₂O₃, se observó una disminución en la actividad de hidrogenación de naftaleno luego de introducir DBT (2% p/p) en la carga de alimentación. En contraste, los autores hallaron que cuando la reacción inicia únicamente con la presencia de DBT en la carga, una posterior adición de naftaleno no cambiaba el comportamiento del catalizador.

A la luz de la evidencia discutida, para el desarrollo de este trabajo se utilizaron tres catalizadores comerciales de hidrotratamiento, NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃ y MoO₃/ γ -Al₂O₃ y dos catalizadores PdPt/ γ -Al₂O₃ desarrollado en trabajos previos del CICAT-UIS [8, 25-27]. Estos catalizadores fueron evaluados en reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno (ver esquema de reacción en anexo F) efectuadas en diferentes secuencias de carga. Cada secuencia de carga se dividió en tres etapas y cada etapa tuvo una composición de la carga diferente. Lo anterior se hizo con el objetivo de esclarecer si existe un efecto provocado por cambios en la composición de la carga de hidrotratamiento profundo sobre el comportamiento catalítico de los materiales seleccionados. Así mismo, se analizó si estos efectos dependen del tipo de catalizador empleado; sulfuro o metálico. El estudio realizado sienta bases sobre el comportamiento dinámico de los catalizadores de HDT siendo de interés tanto científico como técnico.

1. Desarrollo Experimental

En esta sección, se describe primero la metodología empleada para la preparación de los dos catalizadores de Pt y Pd soportados en γ -Al₂O₃. Uno de ellos fue modificado con HCl (PdPt/ γ -

Al₂O₃ y PdPt-Cl/ γ -Al₂O₃) puesto que se determinó antes que el cloro modifica la actividad catalítica de estos materiales [13, 28]. También se presenta la metodología para el acondicionamiento; tamaño de partícula, secado y calcinación, de tres catalizadores comerciales marca *Procatalyse*: Mo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃. Finalmente, se describe la metodología y las condiciones de operación empleadas en los ensayos catalíticos.

1.1 Preparación de catalizadores

Para los catalizadores comerciales, estos fueron macerados y tamizados para obtener un tamaño de partícula entre 0,3 - 0,6 mm. Posteriormente, fueron secados durante 2 h a 393 K y calcinados por 4 h a 773 K. El secado y la calcinación se realizaron bajo un flujo de aire a razón de 100 ml \times min⁻¹.

Para la preparación de los catalizadores de platino-paladio (PdPt) y clorados de platino-paladio (PdPt-Cl) se usó γ -Al₂O₃ (*Procatalyse* área específica BET, A_{BET} = 210 m² g⁻¹; volumen total de poro, V_p = 0.62 cm³ g⁻¹; y diámetro de poro D_p = 118 Å) como soporte. La alúmina fue macerada y tamizada hasta un tamaño de partícula entre 0.3 – 0.6 mm. Seguidamente, fue secada por 2 h a 393 K y calcinada por 4 h a 773 K, con un flujo de aire constante de 100 ml min⁻¹ para las dos preparaciones.

La incorporación de la fase metálica Pd-Pt al soporte, se llevó a cabo por el método de co-impregnación húmeda incipiente [8, 29], usando tolueno con un exceso de 20% v/v respecto al volumen de poro del soporte ($V_{solución} = 1.2 * V_p$). Como precursores de los respectivos metales fueron usadas sales orgánicas; acetil-acetonato de Pd(II) (Pd (C₅H₈O₂)₂, Sigma-Aldrich, 99%) y acetil-acetonato de Pt(II) (Pt (C₅H₈O₂)₂, Sigma-Aldrich, 97%). Los precursores fueron diluidos en

tolueno (Merck) a 343 K, garantizando que el contenido metálico nominal total fuera de 2% p/p y que la relación molar Pd/(Pd+Pt) fuera 0.8. La escogencia del método de preparación y los contenidos metálicos se hicieron de acuerdo a resultados previos del CICAT [8, 25]

Después de la impregnación, los materiales obtenidos fueron secados durante 12 h a 393 K con un flujo de aire de 100 ml min⁻¹ y usando una rampa de calentamiento de 2 K min⁻¹. Seguido a esto, los materiales fueron calcinados durante 4 h a 773 K con flujo de aire de 100 ml min⁻¹ y una rampa de calentamiento de 4 K min⁻¹. Estas condiciones son usuales en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento [29-32].

La modificación con HCl de uno de los catalizadores PdPt/ γ -Al₂O₃ se realizó preparando una solución de HCl con agua destilada. En la preparación, se aseguró que la concentración de cloro fuera de 45,5 %v/v. La solución se agregó por goteo al catalizador para lograr una impregnación uniforme y dejando secar a temperatura ambiente durante 48 h [13]. Finalmente, el catalizador se secó y calcinó bajo las condiciones descritas anteriormente.

1.2 Ensayos Catalíticos

1.2.1 Activación de los catalizadores Antes de los ensayos catalíticos, los materiales se secaron in situ con un flujo de 100 ml_xmin⁻¹ de nitrógeno durante 1 h. Paso seguido, se activaron empleando dos metodologías. Para los catalizadores sulfurados Mo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃, se utilizó una solución 10,6 %p/p de dimetildisulfuro (DMDS, Merck, 99%) en ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99%) como agente sulfurante bajo un flujo de 20 ml_xmin⁻¹ de esta mezcla y en presencia de un flujo de 100 ml_xmin⁻¹ de H₂ durante 4 h a una temperatura de 673 K. Por otra parte, para los catalizadores PdPt-Cl/ γ -Al₂O₃ y PdPt/ γ -Al₂O₃, con el fin de reducir los

óxidos metálicos obtenidos en la calcinación, se sometieron los materiales a un flujo de $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 y una temperatura de 673 K durante 3 h [8, 13, 25, 28].

Debido a que todos los catalizadores se soportaron en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se decidió omitir al soporte de su nomenclatura. Así, se nombró a los catalizadores sulfurados: MoS_2 , Co-MoS_2 y Ni-MoS_2 . Por su parte, los catalizadores metálicos se nombraron: PdPt y PdPt-Cl, este último nombre se usó para diferenciar el catalizador no clorado del clorado.

1.2.2 Ensayos catalíticos Todos los ensayos se efectuaron en un reactor de lecho fijo usando un peso de catalizador de 0,5 g (ver anexo B). El comportamiento de los catalizadores se evaluó empleando dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 98%) y naftaleno (Laboratorios León, grado comercial), como moléculas modelo de un compuesto azufrado y un poli-aromático, respectivamente. Se emplearon cuatro secuencias de reacción combinando reacciones individuales o simultáneas de hidrodesulfuración y/o hidrodesaromatización en órdenes de ejecución variados. En la tabla 1 se presentan las secuencias de reacción utilizadas. Cada secuencia se realizó sin interrumpir la prueba catalítica. Los cambios de composición del alimento de reacción se llevaron a cabo una vez se alcanzó el estado estable de la reacción precedente. El criterio para definir la obtención del estado estable fue obtener cambios en la conversión inferiores al 3% entre cada muestra. En el anexo A se puede ver el diseño de experimentos.

Tabla 1.

Descripción de los tipos de ensayos catalíticos para cada secuencia de reacción.

Secuencias de reacción	Tipo de ensayo catalítico		
	1 ^{ro}	2 ^{do}	3 ^{ro}
1	HDS de dibenzotiofeno	HDS de dibenzotiofeno + HDA de naftaleno	HDS de dibenzotiofeno
2	HDA de naftaleno	HDS de dibenzotiofeno + HDA de naftaleno	HDA de naftaleno
3	HDS de dibenzotiofeno + HDA de naftaleno	HDS de dibenzotiofeno	HDS de dibenzotiofeno + HDA de naftaleno
4	HDS de dibenzotiofeno + HDA de naftaleno	HDA de naftaleno	HDS de dibenzotiofeno + HDA de naftaleno

Fuera de la composición del alimento de reacción, las pruebas se realizaron bajo las siguientes condiciones: $T = 573 \text{ K}$, $p = 5 \text{ MPa}$ y relación de flujo de $\text{H}_2/\text{carga líquida} = 500 \text{ NL/L}$. Bajo estas condiciones, es posible descartar la presencia de limitaciones difusionales [25, 33, 34].

Para todas las reacciones, las concentraciones de dibenzotiofeno fueron 2% p/p y de naftaleno 3% p/p. Además, se empleó hexadecano (Sigma-Aldrich, 98%) como estándar interno para los análisis de cromatografía y ciclohexano (Sigma-Aldrich, 99,8%) como solvente.

1.2.3. Cuantificación de productos de reacción La cuantificación de los productos de reacción se realizó empleando cromatografía de gases. Se usó un cromatógrafo HP 6890 provisto con un detector de ionización de flama (FID) y con una columna HP-1 (Agilent, 100 m x 0,25 mm x 0,5 μm). Se usó helio como gas de arrastre. El método de cromatografía empleó una rampa de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 363 K hasta 503 K. Se realizaron curvas de calibración con estándares para los reactivos: naftaleno y dibenzotiofeno; y para los productos de reacción:

tetralina, decalina, ciclohexilbenceno y bifenilo. La estructura junto con los tiempos de retención de los compuestos identificados se presentan en el Anexo D.

1.2.4. Expresión de resultados Los resultados catalíticos se expresaron en términos de la conversión (%C) de dibenzotiofeno y naftaleno de acuerdo con la expresión:

$$\%C_i = \frac{n_i^{final} - n_i^{inicial}}{n_i^{inicial}} * 100 \quad (1)$$

Donde n_i representa las moles de dibenzotiofeno o naftaleno según la reacción que se quiere analizar. En adición, para la reacción de HDS de dibenzotiofeno, se definió la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa (% S_{DDS}) como:

$$\% S_{DDS} = \frac{n_{BF}}{n_{BF} + n_{THDBT} + n_{CHB}} * 100 \quad (2)$$

Donde n_{BF} = moles de bifenilo producidas; n_{THDBT} = moles de tetrahidrodibenzotiofeno y n_{CHB} = moles de ciclohexilbenceno. A raíz de esta definición, la selectividad hacia la ruta HID de desulfuración (% S_{HID}) es simplemente: $\%S_{HID} = 100 - \%S_{DDS}$

2. Resultados

Los resultados de los ensayos catalíticos se presentan en cuatro secciones, en cada una se describe el comportamiento de los catalizadores estudiados frente a una de las secuencias descritas en la tabla 1 de la sección 2.2.2. Así mismo, en cada sección los resultados están divididos por el tipo de catalizador utilizado; primero los catalizadores sulfurados, seguidos por los catalizadores PdPt.

2.1. Primera secuencia: hidrodesulfuración de DBT → hidrodesulfuración de DBT → hidrodesaromatización de NFT → hidrodesulfuración de DBT.

La conversión en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrodesaromatización de naftaleno para los catalizadores Ni-MoS₂, Co-MoS₂ y MoS₂ para esta secuencia se presentan en la figura 2.

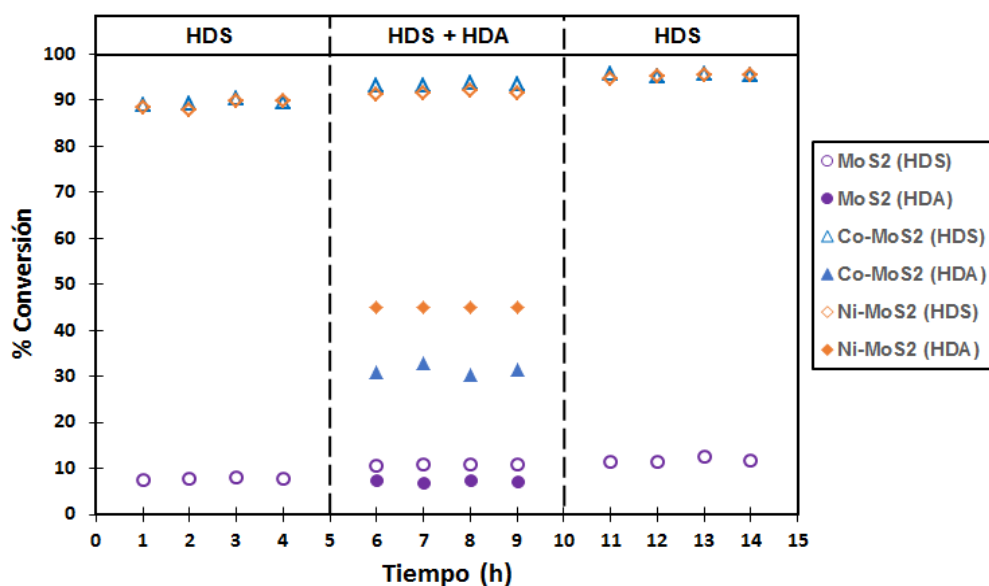


Figura 2. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores sulfurados Ni-MoS₂, Co-MoS₂, y MoS₂ de la primera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

Para la fase inicial de hidrodesulfuración, los catalizadores Ni-MoS₂ y Co-MoS₂ alcanzaron conversiones cerca al 89% mientras que el catalizador MoS₂ tan solo alcanzó el 8%. Cuando se adiciono naftaleno (3% p/p) al alimento en la segunda etapa, se observó un leve aumento de la conversión de DBT para los tres catalizadores sulfurados; alrededor del 3% en el catalizador Ni-

MoS₂, 4% en el catalizador Co-MoS₂ y de 2% en el catalizador MoS₂. Al retirar el naftaleno de la carga, se observó que los valores de conversión de DBT continuaron en aumento, el valor de conversión obtenido con el catalizador Ni-MoS₂ y el catalizador Co-MoS₂ fue alrededor del 95% y para el catalizador MoS₂ fue 12%. En general, siguiendo el desarrollo completo de la secuencia, se observa un aumento paulatino de los valores de conversión del DBT de cada etapa. En cuanto a la HDA, en la segunda etapa se observó que el catalizador Ni-MoS₂ presentó la mejor conversión de naftaleno ((%C_{HDA} = 44%) en comparación con el Co-Mo S₂ (%C_{HDA} = 30%) y el MoS₂ ((%C_{HDA} = 7%). En general, la actividad catalítica de los materiales sulfurados en HDA fue estable durante el período de tiempo estudiado.

La figura 3 presenta las conversiones de las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrodesaromatización de naftaleno en los catalizadores PdPt y PdPt-Cl para esta secuencia.

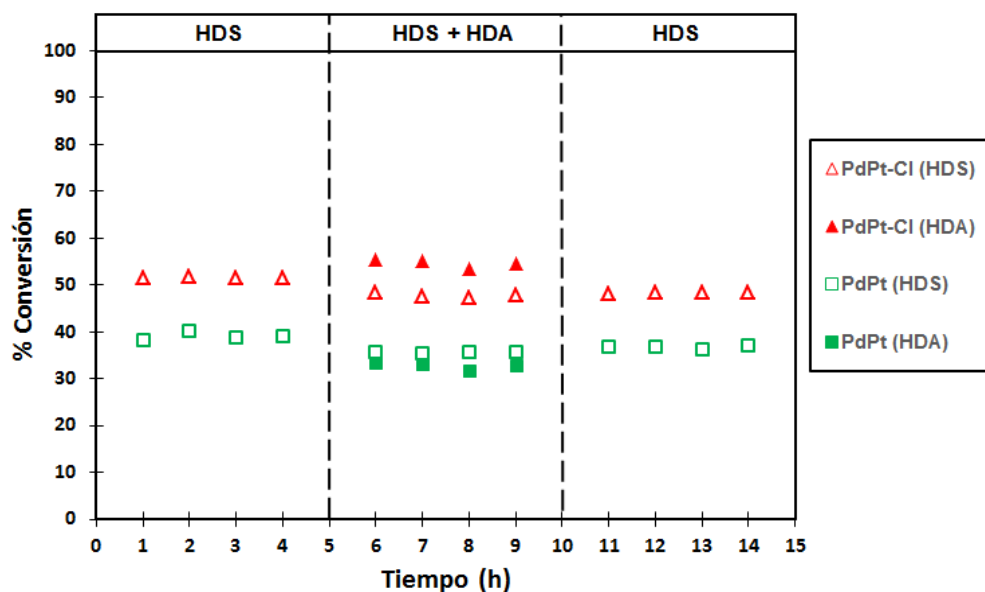


Figura 3. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la primera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

Se observó que el catalizador clorado fue más activo en las reacciones efectuadas; $\%C_{HDS} = 52$ y $\%C_{HDA} = 39$. En la segunda etapa, la adición de naftaleno al alimento de reacción generó una disminución en la conversión de DBT de alrededor del 4% en ambos catalizadores. Este comportamiento contrastó con lo registrado para los catalizadores sulfurados. Por otra parte, al igual que para la HDS, la actividad en HDA fue mayor para el catalizador clorado ($\%C_{HDA} = 55\%$) que para el catalizador sin clorar ($\%C_{HDA} = 33\%$). Una vez se retiró el naftaleno de la carga, la actividad en hidrodesulfuración no presentó cambios significativos con respecto a la segunda etapa.

La figura 4 muestra la selectividad hacia la ruta DDS de la reacción HDS de DBT de todos los catalizadores estudiados en esta secuencia.

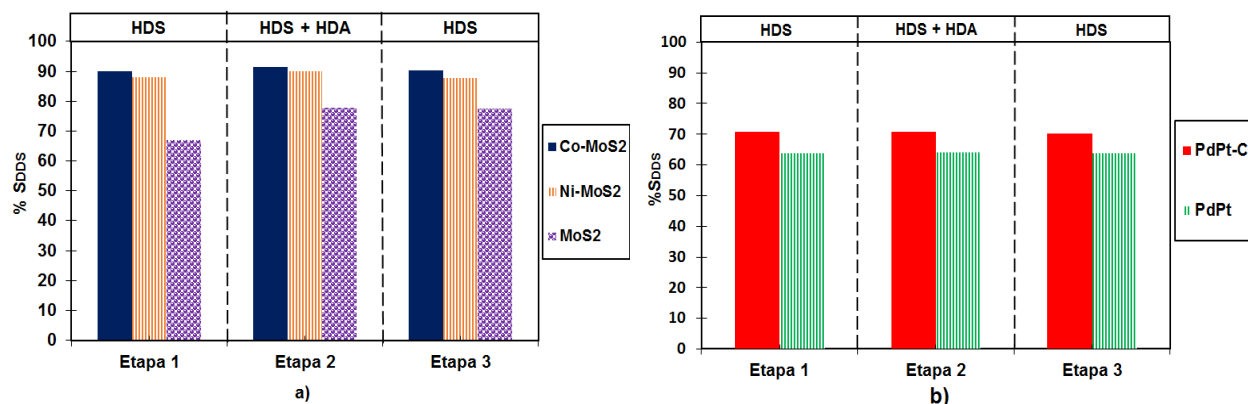


Figura 4. Selectividad hacia la ruta DDS en la reacción de HDS de DBT de la primera secuencia de reacción. Condiciones de reacción: $T=573$ K, $P=5$ MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H_2 /carga líquida =500 NL/L. a) catalizadores Ni-MoS₂, Co-MoS₂, y MoS₂. b) catalizadores PdPt y PdPt-Cl.

En general, los niveles de selectividad hacia DDS para los catalizadores Ni-MoS₂, Co-MoS₂, PdPt-Cl y PdPt no cambiaron significativamente durante el desarrollo de las etapas de esta

secuencia. Por su parte, el catalizador MoS_2 sí exhibió un aumento en la selectividad hacia DDS al introducir naftaleno en el alimento de la reacción. En particular, se observó un aumento alrededor del 10% favoreciendo el desarrollo de la ruta DDS con la presencia de naftaleno. El aumento en la selectividad hacia DDS se mantuvo una vez se retiró el naftaleno del alimento de reacción.

2.2 Segunda secuencia: hidrodesaromatización de NFT \rightarrow hidrodesaromatización de NFT + hidrodesulfuración de DBT \rightarrow hidrodesaromatización de NFT.

La figura 5 presenta La conversión en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrodesaromatización de naftaleno para los catalizadores MoS_2 , Ni- MoS_2 , y Co- MoS_2 para la secuencia.

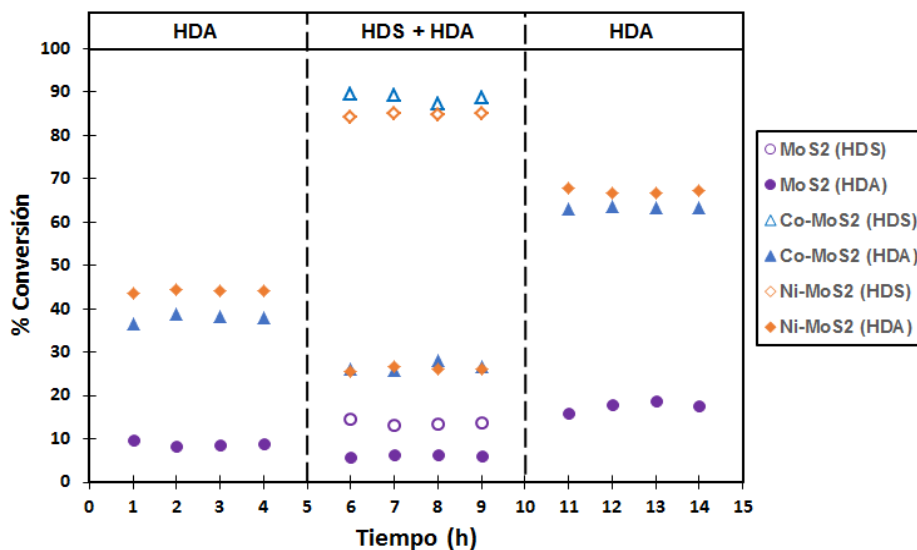


Figura 5. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores sulfurados Ni-MoS₂, Co-MoS₂, y MoS₂ de la segunda secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

De acuerdo con los resultados obtenidos, cuando se iniciaron los ensayos catalíticos con una reacción de HDA, los catalizadores sulfurados presentaron una conversión de alrededor de 45% para Ni-MoS₂, 37% para Co-MoS₂ y de 9% para MoS₂. La adición de dibenzotiofeno en la segunda etapa generó una disminución de la actividad en HDA sobre los tres catalizadores, alcanzando conversiones de NFT de 26% para Ni-MoS₂, 25% para Co-MoS₂ y de 6% para MoS₂. Estas conversiones están por debajo de las que se observaron en la primera secuencia en presencia de DBT. De manera interesante, la suspensión de la reacción de HDS causó un aumento en la actividad en HDA más allá de los valores de conversión de naftaleno registrados en la primera etapa de reacción para todos los catalizadores sulfurados. Particularmente, la conversión de naftaleno del catalizador Co-MoS₂ (%C_{HDA} = 63%) tuvo un aumento relativo del 26%, mientras que las conversiones para los catalizadores Ni-MoS₂ (%C_{HDA} = 67%) y MoS₂ (%C_{HDA} = 18%) aumenta 18% y 9%, respectivamente. Por otra parte, en cuanto a la reacción HDS de DBT, en la segunda etapa se observó que los tres catalizadores mostraron un comportamiento similar al observado en la primera secuencia, %C_{HDS} = 85% para Ni-MoS₂, %C_{HDS} = 89% para Co-MoS₂ y %C_{HDS} = 13% para MoS₂. Finalmente, la selectividad hacia la ruta DDS (ver anexo C) para los tres catalizadores sulfurados presentó el mismo comportamiento observado en la primera y segunda etapa de la primera secuencia de reacción (Sección 3.1, figura 4).

La conversión en las reacciones de hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno e hidrodeshidrosulfuración de naftaleno para los catalizadores PdPt-Cl y PdPt para esta secuencia se presenta en la figura 6.

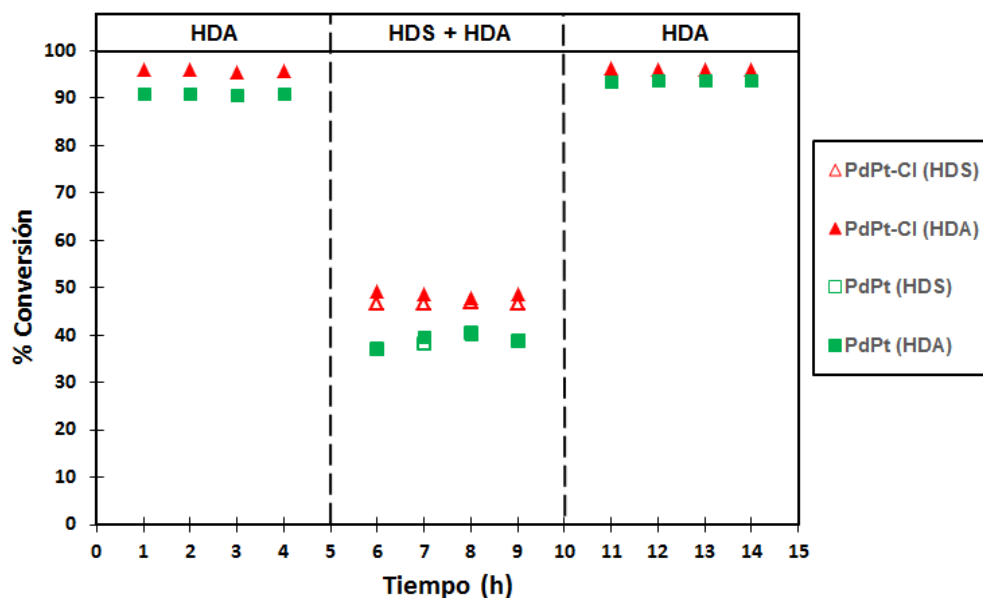


Figura 6. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la segunda secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

En la primera fase de la reacción, los catalizadores alcanzaron conversiones de HDA por encima del 90% siendo ligeramente más activo el catalizador clorado. La posterior adición de DBT al alimento de reacción llevó a una disminución significativa de la actividad en HDA. Específicamente, se alcanzaron conversiones de naftaleno de aproximadamente 50% sobre PdPt-Cl y 40% sobre PdPt. Estos valores fueron similares a los obtenidos en la primera secuencia (Sección 3.1) cuando se realizaban simultáneamente las reacciones de HDA y HDS. En la tercera etapa, una vez se suspendió la reacción de HDS, la conversión en HDA volvió a los mismos niveles de la etapa inicial sin mayores diferencias entre los catalizadores. Por otro lado, al observar el comportamiento en HDS de DBT de la segunda etapa, el catalizador clorado alcanzó una conversión de HDS de 46%, mientras que el catalizador sin clorar alcanzó un 39% de conversión. Este comportamiento en la conversión de DBT y el observado en la selectividad hacia la ruta DDS

(ver anexo C), fueron similares a los presentados en la segunda fase de la primera secuencia de estos catalizadores (Sección 3.1, figura 2 y 4).

2.3 Tercera secuencia: hidrodesulfuración de DBT + hidrodesaromatización de NFT → hidrodesulfuración de DBT → hidrodesulfuración DBT + hidrodesaromatización de NFT.

La figura 7 presenta La conversión en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrodesaromatización de naftaleno para los catalizadores MoS₂, Co-MoS₂ y Ni-MoS₂ para la tercera secuencia.

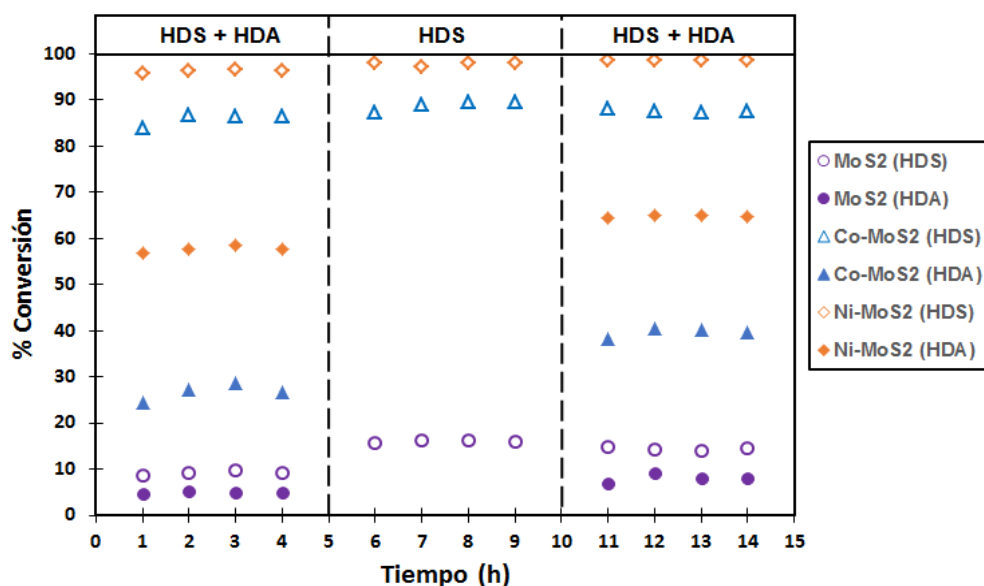


Figura 7. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores sulfurados Ni-MoS₂, Co-MoS₂, y MoS₂ de la tercera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

Al iniciar la secuencia con reacciones simultáneas de HDS y HDA, la actividad en HDS fue similar a lo obtenido en la secuencia número uno (sección 3.1, figura 2) cuando se dio inicio a la

secuencia únicamente con la presencia de DBT en la carga. El retiro del naftaleno del alimento de reacción no causó una gran variación en el comportamiento catalítico de los sulfuros. Al observar el desarrollo de las etapas de esta secuencia, el comportamiento de los catalizadores en HDS fue muy similar al ya reportado en la sección 3.1. En cuanto al comportamiento de los catalizadores en HDA, las conversiones de naftaleno de los tres catalizadores en la tercera etapa estuvieron por encima de las alcanzadas en la primera fase de la secuencia, presentando el mismo comportamiento descrito en la sección 3.2, donde aumentó la conversión de naftaleno después de realizar la HDS de DBT.

La conversión en las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización para los catalizadores PdPt y PdPt-Cl para esta secuencia se presenta en la figura 8.

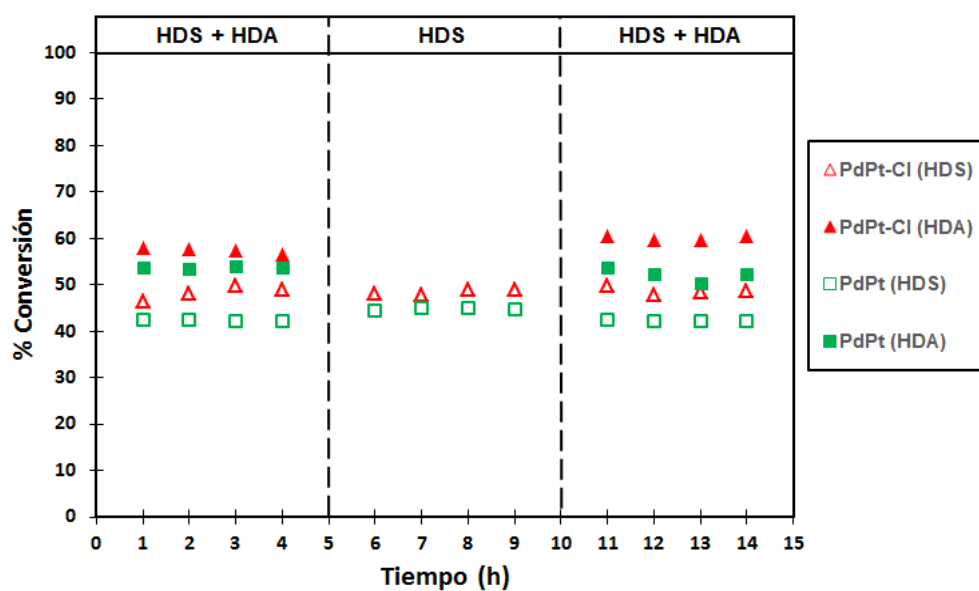
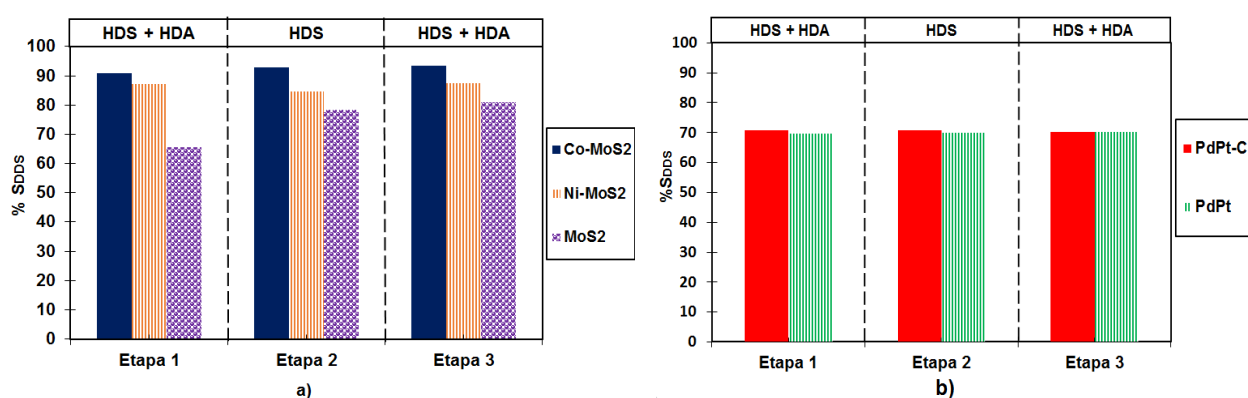


Figura 8. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la tercera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

En la primera fase de la secuencia, la conversión de DBT del catalizador PdPt-Cl (48%) fue mayor que la del catalizador PdPt (42%). Estos valores de conversión no sufrieron cambios significativos al suspender la reacción de HDA en la segunda etapa, ni tampoco en la tercera etapa en donde se volvió a llevar a cabo la HDA en simultáneo con la HDS. Por otra parte, al igual que con la actividad en HDS, la actividad en HDA del catalizador PdPt-Cl ($\%C_{HDA}=57\%$) estuvo ligeramente por encima de la del catalizador PdPt ($\%C_{HDA}=53\%$). Como en el caso de la HDS, no se observaron cambios significativos al comparar las etapas en las que el DBT estuvo presente.

La figura 9 muestra la selectividad hacia la ruta DDS de la reacción HDS de DBT de todos los catalizadores estudiados en esta secuencia.



El comportamiento de los catalizadores fue similar al observado en la secuencia 1 (sección 3.1, figura 4) donde los catalizadores Co-MoS₂, Ni-MoS₂, PdPt y PdPt-Cl no presentaron cambios a lo largo del desarrollo de esta secuencia, excepto para el catalizador MoS₂. Para éste, al igual que en

la sección 3.1, la selectividad hacia la ruta DDS aumentó durante la segunda etapa de la secuencia y se mantuvo igual en la tercera etapa.

2.4 Cuarta secuencia: hidrodesulfuración de DBT + hidrodesaromatización de NFT → hidrodesaromatización de NFT → hidrodesulfuración de DBT + hidrodesaromatización de NFT.

La figura 10 presenta La conversión en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrodesaromatización de naftaleno para los catalizadores MoS₂, Co-MoS₂ y Ni-MoS₂ para esta secuencia.

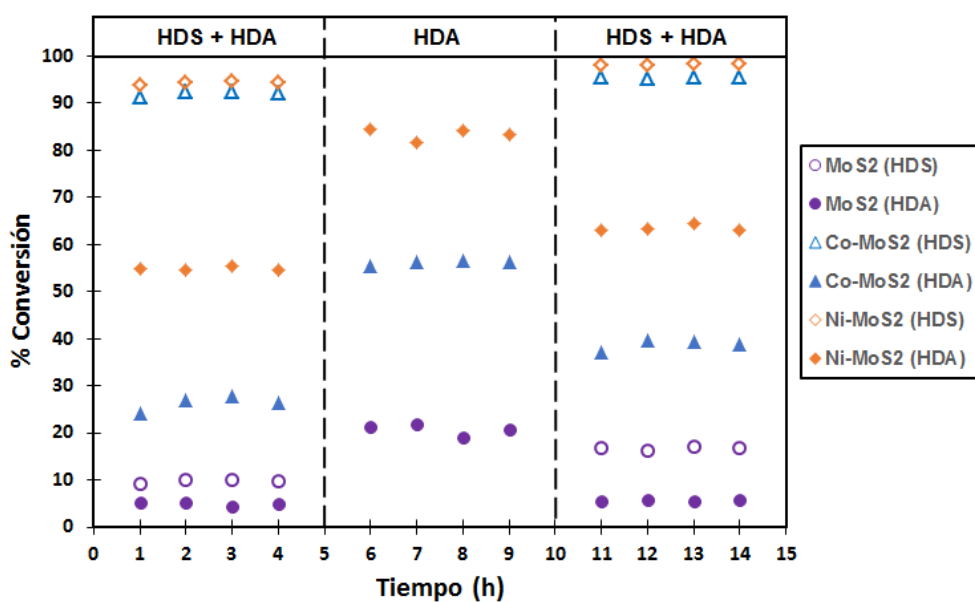


Figura 10. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores Ni-MoS₂, Co-MoS₂, y MoS₂ de la cuarta secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

Comenzando con reacciones simultáneas de HDS y HDA, los resultados fueron similares a lo visto en las secciones anteriores donde los catalizadores promovidos con Ni o Co fueron más activos en ambas reacciones que el MoS₂. Cuando se retiró el DBT del alimento, se produjo un aumento de la actividad de HDA del 30% para Co-MoS₂, 28% para Ni-MoS₂, y 16% para MoS₂. Estos valores fueron mayores a los observados en la tercera etapa de la sección 3.2, pero en ambos casos la tendencia fue similar. Al introducir nuevamente el DBT junto con el NFT en la alimentación, la conversión de NFT disminuyó, pero, aun así, se mantuvo en valores de conversión por encima de los observados en la primera etapa de esta secuencia.

En cuanto a la reacción de HDS fue posible observar que durante la tercera etapa presentó un aumento de la conversión de DBT para los tres catalizadores sulfurados; Ni-MoS₂ y Co-MoS₂ presentaron aumentos alrededor del 4% y el MoS₂ cercana al 8%. Este comportamiento es similar al observado durante el desarrollo de las secuencias en las secciones 3.1 y 3.3 en las que se realizaba la reacción de HDS durante las tres etapas.

La conversión en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrodesaromatización de naftaleno para los catalizadores PdPt y PdPt-Cl para esta secuencia se presenta en la figura 11

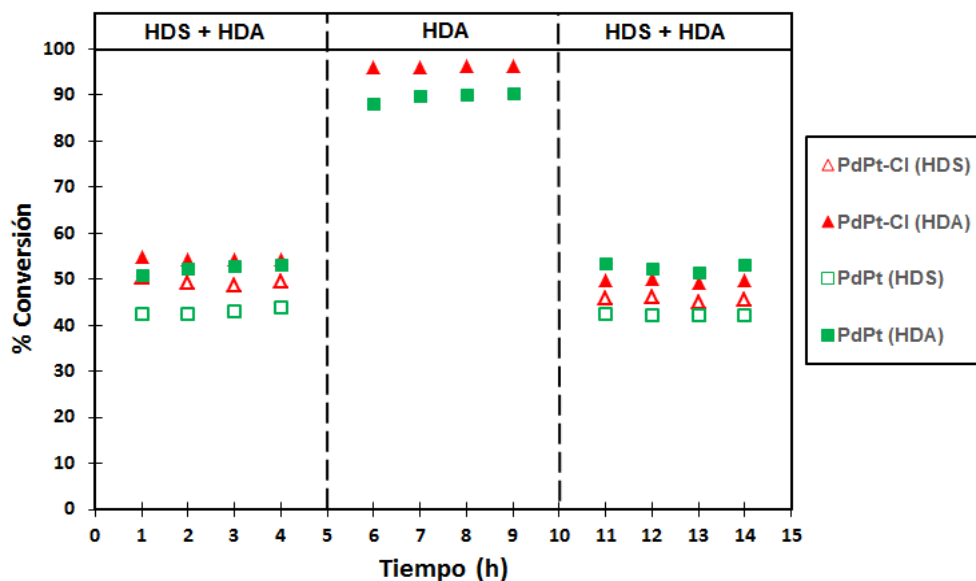


Figura 11. Conversión de HDA y HDS de los catalizadores PdPt y PdPt-Cl de la tercera secuencia de reacción en función del tiempo. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L.

Los resultados en este caso mostraron el mismo comportamiento descrito en la primera etapa de la secuencia de reacción presentada en la sección 3.3; donde la secuencia comenzó con HDS y HDA simultáneas. Al retirar el DBT de la carga, se presentó un aumento en la actividad en HDA y se alcanzaron valores de conversión de naftaleno por encima del 90%. Estos resultados fueron similares a los de la sección 3.2 en ausencia de DBT. Al volver a la reacción simultánea de HDS y HDA, las conversiones de naftaleno y dibenzotiofeno retomaron aproximadamente los valores obtenidos en la primera etapa de reacción.

La figura 12 muestra la selectividad hacia la ruta DDS de los tres catalizadores sulfurados.

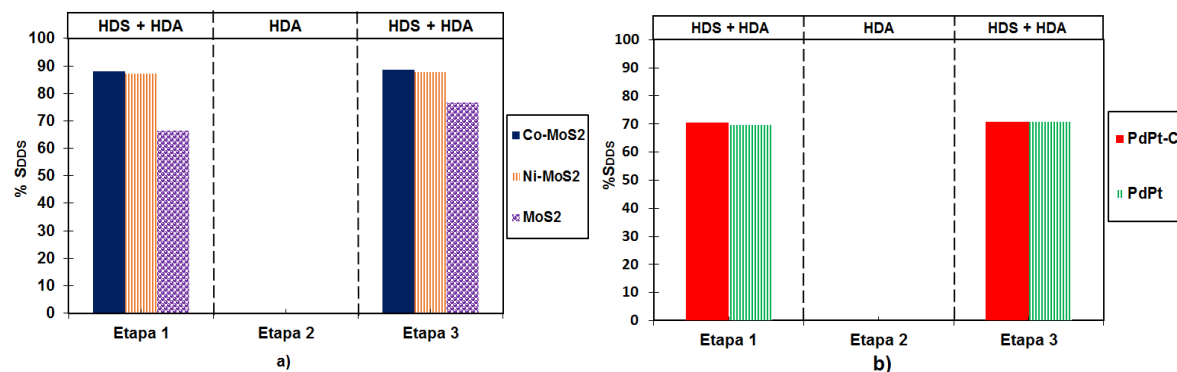


Figura 12. Selectividad hacia la ruta DDS en la reacción de HDS de DBT de la tercera secuencia de reacción. Condiciones de reacción: $T=573$ K, $P=5$ MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H_2 /carga líquida =500 NL/L. a) catalizadores Ni-MoS₂, Co-MoS₂, y MoS₂. b) catalizadores PdPt-Cl y PdPt.

Al igual que para las secuencias descritas 3.1 y 3.3, el catalizador MoS₂ fue el único que registró modificaciones en la selectividad hacia DDS. En general, la selectividad hacia la ruta DDS de los otros catalizadores no fue afectada por la reacción de HDA y se observaron tendencias similares a las mostradas en las secciones 3.1 y 3.3.

3. Discusión de Resultados

A continuación, se presenta la discusión de los resultados obtenidos con respecto al comportamiento de los catalizadores en las reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno.

3.1 Efecto de la hidrodesaromatización de naftaleno sobre el comportamiento de los catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Es posible observar que el naftaleno no generó cambios significativos en la conversión de dibenzotiofeno en ninguno de los catalizadores. Estos resultados concuerdan con los reportados por Van Looij *et al* [17] donde concluyen que el efecto de los aromáticos en reacciones de HDS es despreciable. Por otra parte, en cuanto a la distribución de productos se refiere, el único catalizador que presentó cambios en su comportamiento fue el MoS₂, describiendo un aumento hacia la ruta de DDS cuando el naftaleno estuvo presente. Este comportamiento es similar al encontrado por Farag *et al.* [15] Durante la HDS de 4,6-DMDBT con la presencia de naftaleno. Por su parte, Steiner *et al.* [35] mostraron que el naftaleno produce una fuerte inhibición de ambas rutas de reacción en la HDS de DBT, manteniendo que la ruta que más se inhibe es la HID. Los autores asociaron este comportamiento a la competencia de las moléculas azufradas y aromáticas por los sitios activos del catalizador.

De otra parte, el aumento leve y progresivo (figura 2 y 7) que se observó para la actividad en HDS sobre los catalizadores sulfurados, posiblemente sucede a causa del agente sulfurante dimetildisulfuro que fue utilizado para la activación de estos catalizadores. Se cree que este agente sulfurante no logra saturar completamente los sitios activos y estos se terminan de saturar por la producción de H₂S liberado durante la reacción de HDS de DBT. En sintonía con esto, los catalizadores PdPt-Cl y PdPt no presentaron el mismo comportamiento, debido a que como se explicó en la sección 2.2.1 estos catalizadores fueron reducidos con H₂ para su activación.

3.2 Efecto de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno sobre el comportamiento de los catalizadores en la hidrodesaromatización de naftaleno.

Los resultados obtenidos muestran que la adición de dibenzotiofeno en la alimentación produce una disminución de la conversión del naftaleno en todos los catalizadores. Sin embargo, el comportamiento de los sulfuros difiere de los catalizadores PdPt ya que los primeros alcanzan valores de conversión de naftaleno más altos después de haber realizado la HDS de dibenzotiofeno, mientras que los catalizadores PdPt retomaron los valores presentados cuando no está presente el dibenzotiofeno.

La disminución de la actividad en HDA de compuestos aromáticos provocado por la presencia de reacciones de HDS fue estudiada por Kasztelan *et al* [36], realizando reacciones de hidrodesaromatización de tolueno en presencia de tiofeno como compuesto azufrado en la carga líquida de reacción, sobre catalizadores Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃. Los autores sugirieron que la producción de H₂S por la reacción de HDS generó una presión de H₂S tal que, cuando se alcanza un intervalo determinado, la velocidad de hidrogenación se vio disminuida. Resultados similares los encontraron Rufino-Navarro *et al* [37] donde estudiaron el efecto de H₂S liberado por la reacción de HDS de DBT sobre reacciones de HDA de 1-metilnaftaleno, variando la concentración de dibenzotiofeno presente en la carga de alimentación. Los resultados obtenidos en el presente trabajo sugieren que es posible que se presente una modificación en la estructura de estos catalizadores, al observar que la conversión de naftaleno, como se dijo antes, aumenta después de estar en contacto con el dibenzotiofeno. Esta hipótesis ha sido estudiada anteriormente [38, 39] realizando reacciones HDS de dibenzotiofeno sobre catalizadores MoS₂ y CoMo/Al₂O₃. Los trabajos citados propusieron que la adsorción del H₂S liberado por la HDS de dibenzotiofeno sobre

los sitios coordinadamente insaturados (CUS por sus siglas en inglés) genera un aumento de sitios saturados o grupos sulfhídricos que dan como resultado mejores capacidades hidrogenantes en estos catalizadores.

Por otro lado, otras investigaciones [40, 41], estudiaron la hidrogenación de compuestos aromáticos en presencia de moléculas azufradas con catalizadores basados en metales nobles y encontraron que al aumentar progresivamente la concentración de S, la actividad en hidrogenación va disminuyendo. Sin embargo, debido a la gran tolerancia al envenenamiento por azufre que han mostrado estos catalizadores, se ha propuesto que esta disminución está asociada a una competencia entre las moléculas por los sitios activos del catalizador [25]. Este supuesto toma más fuerza al notar que cuando el dibenzotiofeno no está presente en la alimentación, la conversión de naftaleno presenta aproximadamente los mismos valores observados sin importar que haya estado o no en contacto con el dibenzotiofeno, como lo observó Ishihara en su investigación sobre la hidrogenación de fenantreno [24].

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten concluir:

1. Las reacciones de hidrodesaromatización de naftaleno no ejercen efectos sobre el comportamiento de los sistemas catalíticos seleccionados en el desarrollo de reacciones de hidrodesulfuración.
2. Se pudo comprobar que las reacciones de hidrodesulfuración ejercen un efecto que resulta en la disminución de la actividad catalítica de las reacciones de hidrodesaromatización. Sin embargo, esta modificación del comportamiento no obedece a una desactivación de los catalizadores. Es notable el hecho que los sistemas catalíticos sulfurados; MoS_2 , Co-MoS_2 y Ni-MoS_2 , resultó en un mejoramiento en el desempeño catalítico de la reacción de hidrodesaromatización de naftaleno
3. En general, la evidencia presentada permite afirmar la importancia de la dinámica de reacción de catalizadores de hidrotratamiento referida a la composición del alimento de reacción. En particular, los resultados obtenidos dan indicios de la evolución de la fase activa de los catalizadores en ambientes de hidrodesulfuración y hidrodesaromatización.

5. Recomendaciones

Investigar dinámicas de reacción hidrosulfuración – hidrosaromatización que incluyan moléculas aromáticas más complejas: de tres y cuatro anillos aromáticos en aras de acercarse más a una carga real de fondos de vacío de crudos pesados.

Estudiar la dinámica de reacciones hidrosulfuración – hidrosaromatización – hidrosnitrogenación pues estas tres reacciones constituyen las principales en un proceso de HDT en las refinerías.

Realizar un análisis teórico (simulaciones DFT) que permita explicar a nivel molecular los efectos detectados.

Citas Bibliográficas

- [1] Blumberg, K.O., M.P. Walsh, and C. Pera, *Gasolina y diesel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares*. Fundación Hewlett. Mayo de 2003.
- [2] Leliveld, R.G. and S.E. Eijsbouts, *How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation*. En: *Catalysis Today*, 2008, vol. 130, p. 183-189.
- [3] Van den Berg, J., et al., *Deep desulphurisation and aromatics saturation for automotive gasoil manufacturing*. En: *Fuel processing technology*, 1993, vol. 35, p. 119-136.
- [4] Robinson, P.R. and G.E. Dolbear, *Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals*, in *Practical Advances in Petroleum Processing*, C.S. Hsu and P.R. Robinson, Editors. 2006, Springer New York: New York, NY. p. 177-218.
- [5] Bataille, F., et al., *Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism*. En: *Journal of Catalysis*, 2000, vol. 191, p. 409-422.
- [6] Stanislaus, A., A. Marafi, and M.S. Rana, *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production*. En: *Catalysis Today*, 2010, vol 153, p. 1-68.
- [7] Navarro, R.M., et al., *Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts*. En: *Journal of Catalysis*, 2000, vol. 189, p. 184-194.
- [8] Baldovino-Medrano, V.G. et al., *Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts*. En: *Journal of Catalysis*, 2009, vol. 267, p. 129-139.

- [9] Baldovino-Medrano, V.G., S.A. Giraldo, and A. Centeno, *Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts*. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009, vol. 301, p. 127-133.
- [10] Egorova, M. and R. Prins, *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts*. En: Journal of Catalysis, 2004, vol. 225, p. 417-427.
- [11] Mahata, N. and V. Vishwanathan, *Influence of palladium precursors on structural properties and phenol hydrogenation characteristics of supported palladium catalysts*. En: Journal of Catalysis, 2000, vol. 196, p. 262-270.
- [12] Sivaraj, C., C. Contescu, and J. Schwarz, *Effect of calcination temperature of alumina on the adsorption/impregnation of Pd (II) compounds*. En: Journal of Catalysis, 1991, 132, p. 422-431.
- [13] Mora, V.I.D. and V.E.M. Morales. *Desarrollo de la ruta de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno por hidrogenación sobre catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃*, in Trabajo de grado en Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, Colombia. 2009.
- [14] Liu, Z., et al., *Effects of nitrogen and aromatics on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model*. En: Energy & Fuels, 2008, 22, p. 860-866.
- [15] Farag, H., et al., *Kinetic analyses and inhibition by naphthalene and H₂S in hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene (4, 6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst*. En: Energy & fuels, 1999, vol. 13, p. 449-453.
- [16] Ristovski, Z., et al., *Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses*. En: Environmental science & technology, 2006, vol. 40, p. 1314-1320.

- [17] Van Looij, F., et al., *Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel*. En: Applied Catalysis A: General, 1998, vol. 170, p. 1-12.
- [18] Koltai, T., et al., *Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes*. En: Applied Catalysis A: General, 2002, vol. 231, p. 253-261.
- [19] Kabe, T., et al., *Effects of solvents in deep desulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene*. En: Chemistry Letters, 1991, vol. 20, p. 2233-2236.
- [20] Song, T., et al., *Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst*. En: Energy & fuels, 2006, vol. 20, p. 2344-2349.
- [21] Breyse, M., et al., *Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges*. En: Catalysis Today, 2003, vol. 84, p. 129-138.
- [22] Lecrenay, E., K. Sakanishi, and I. Mochida, *Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme*. En: Catalysis Today, 1997, vol. 39, p. 13-20.
- [23] Liseth Duarte, L.G., Víctor Gabriel Baldovino-Medrano, *Análisis de la desactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ usados en una unidad industrial de hidrotratamiento de fondo de vacío desasfaltado*. En: X Simposio Colombiano de Catálisis, 2017.
- [24] Ishihara, A., et al., *Elucidation of retarding effects of sulfur and nitrogen compounds on aromatic compounds hydrogenation*. En: Energy & fuels, 2003, vol. 17, p. 1338-1345.
- [25] Baldovino-Medrano, V.G., *Development of bifunctional catalytic materials for the selective hydrotreating of dibenzothiophenes via the HYD route of hydrodesulfurization*.

- [26] Baldovino-Medrano, V.G., S.A. Giraldo, and A. Centeno, *Highly HYD Selective Pd–Pt/support Hydrotreating Catalysts for the High Pressure Desulfurization of DBT Type Molecules*. En: *Catalysis letters*, 2009, vol. 130, p. 291-295.
- [27] Morales, V.E.M., et al., *Kinetic assessment of the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and the hydrogenation of diverse polyaromatic structures*. 2017.
- [28] Baldovino-Medrano, V. G, et al., *Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over γ -alumina supported Pt and Pd catalysts*. En: *Catalysis Today*, 2010, vol. 150, p. 186-195.
- [29] Pinzon, M., et al., *Performance of noble metal-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of preparation parameters*. En: *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, vol. 127, p. 97-104.
- [30] Pinzón, M., A. Centeno, and S. Giraldo, *Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions*. En: *Applied Catalysis A: General*, 2006, vol. 302, p. 118-126.
- [31] Baldovino-Medrano, V.G, S.A. Giraldo, and A. Centeno, *The functionalities of Pt–Mo catalysts in hydrotreatment reactions*. En: *Fuel*, 2010, vol. 89, p. 1012-1018.
- [32] Mendoza, M.V., *Influencia de la relación platino-molibdeno en catalizadores de hidrotratamiento sobre su comportamiento en reacciones de hidrodeshulfuración e hidrogenación*.
- [33] Cárdenas, M.H.P., *Influencia del platino, paladio y rutenio en el comportamiento de catalizadores bimetalicos (metal noble-molibdeno) en reacciones de hidrodeshulfuración e hidrogenación*. 2000.
- [34] Sonia Azucena Giraldo Duarte, A.C.H., *Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos Colombianos, Primera etapa: Catalizadores para HDS y HID*
Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos

- Colombianos, Primera etapa: Catalizadores para HDS y HID.* publicaciones UIS -Libro-, 2001.
- [35] Steiner, P., *Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts.* 2002.
- [36] Marchal, N., S. Mignard, and S. Kasztelan, *Aromatics saturation by sulfided Nickel-Molybdenum hydrotreating catalysts.* En: *Catalysis Today*, 1996, vol. 29, p. 203-207.
- [37] Rana, M.S., R. Navarro, and J. Leglise, *Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: a batch reactor study.* En: *Catalysis today*, 2004, vol. 98, p. 67-74.
- [38] Leglise, J., et al., *Kinetics of sulfur model molecules competing with H₂S as a tool for evaluating the HDS activities of commercial CoMo/Al₂O₃ catalysts.* En: *Catalysis today*, 1998, vol. 45, p. 347-352.
- [39] Farag, H., et al., *Investigation of the influence of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene over a bulk MoS₂ catalyst.* En: *Industrial & engineering chemistry research*, 2003, vol. 42, p. 306-310.
- [40] Bartholomew, C., P. Agrawal, and J. Katzer, *Sulfur poisoning of metals.* En: *Advances in catalysis*, 1982, vol. 31, p. 135-242.
- [41] Barbier, J., et al., *Role of sulfur in catalytic hydrogenation reactions.* En: *Advances in catalysis*, 1990, vol. 37, p. 279-318.
- [42] Weitkamp, A.W., *Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Naphthalenes on Transition Metal Catalysts and Conformational Analysis of the Products.* En: *Advances in Catalysis*, 1968, vol. 18, p. 1-110.

Referencias Bibliográficas

- Baldovino-Medrano, V. G, et al., (2010) *Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over γ -alumina supported Pt and Pd catalysts*. En: *Catalysis Today*, vol. 150, p. 186-195.
- Baldovino-Medrano, V.G, S.A. Giraldo, and A. Centeno,(2010) *The functionalities of Pt–Mo catalysts in hydrotreatment reactions*. En: *Fuel*, vol. 89, p. 1012-1018.
- Baldovino-Medrano, V.G. et al. (2009), *Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd–Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts*. En: *Journal of Catalysis*, vol. 267, p. 129-139.
- Baldovino-Medrano, V.G. (s.f.) , *Development of bifunctional catalytic materials for the selective hydrotreating of dibenzothiophenes via the HYD route of hydrodesulfurization*.
- Baldovino-Medrano, V.G., S.A. Giraldo, and A. Centeno (2009), *Highly HYD Selective Pd–Pt/support Hydrotreating Catalysts for the High Pressure Desulfurization of DBT Type Molecules*. En: *Catalysis letters*, vol. 130, p. 291-295.
- Baldovino-Medrano, V.G., S.A. Giraldo, and A. Centeno (2009), *Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts*. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 301, p. 127-133.
- Barbier, J., et al. (1990), *Role of sulfur in catalytic hydrogenation reactions*. En: *Advances in catalysis*, vol. 37, p. 279-318.
- Bartholomew, C., P. Agrawal, and J. Katzer (1982), *Sulfur poisoning of metals*. En: *Advances in catalysis*, 1982, vol. 31, p. 135-242.
- Bataille, F., et al. (2000), *Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism*. En: *Journal of Catalysis*, vol. 191, p. 409-422.

- Blumberg, K.O., M.P. Walsh, and C. Pera, (Mayo de 2003) *Gasolina y diesel de bajo azufre: la clave para disminuir las emisiones vehiculares*. Fundación Hewlett..
- Breysse, M., et al. (2003), *Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges*. En: *Catalysis Today*, vol, 84, p. 129-138.
- Cárdenas, M.H.P. (2000), *Influencia del platino, paladio y rutenio en el comportamiento de catalizadores bimetalicos (metal noble-molibdeno) en reacciones de hidrodesulfuracion e hidrogenación*.
- Egorova, M. and R. Prins (2004), *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts*. En: *Journal of Catalysis*, , vol. 225, p. 417-427.
- Farag, H., et al. (2003), *Investigation of the influence of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene over a bulk MoS₂ catalyst*. En: *Industrial & engineering chemistry research*, , vol. 42, p. 306-310.
- Farag, H., et al. (1999), *Kinetic analyses and inhibition by naphthalene and H₂S in hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene (4, 6-DMDBT) over CoMo-based carbon catalyst*. En: *Energy & fuels*, , vol. 13, p. 449-453.
- Ishihara, A., et al. (2003), *Elucidation of retarding effects of sulfur and nitrogen compounds on aromatic compounds hydrogenation*. En: *Energy & fuels*, , vol. 17, p. 1338-1345.
- Kabe, T., et al. (1991), *Effects of solvents in deep desulfurization of benzothiophene and dibenzothiophene*. En: *Chemistry Letters*, , vol. 20, p. 2233-2236.
- Koltai, T., et al. (2002), *Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes*. En: *Applied Catalysis A: General*, , vol. 231, p. 253-261.
- Lecrenay, E., K. Sakanishi, and I. Mochida (1997), *Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme*. En: *Catalysis Today*, , vol. 39, p. 13-20.

- Leglise, J., et al. (1998), *Kinetics of sulfur model molecules competing with H₂S as a tool for evaluating the HDS activities of commercial CoMo/Al₂O₃ catalysts*. En: *Catalysis today*, , vol. 45, p. 347-352.
- Leliveld, R.G. and S.E. Eijsbouts (2008), *How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation*. En: *Catalysis Today*, , vol. 130, p. 183-189.
- Liseth Duarte, L.G., Víctor Gabriel Baldovino-Medrano (2017), *Análisis de la desactivación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ usados en una unidad industrial de hidrotratamiento de fondo de vacío desasfaltado*. En: X Simposio Colombiano de Catálisis,.
- Liu, Z., et al. (2008), *Effects of nitrogen and aromatics on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model*. En: *Energy & Fuels*, , 22, p. 860-866.
- Mahata, N. and V. Vishwanathan (2000), *Influence of palladium precursors on structural properties and phenol hydrogenation characteristics of supported palladium catalysts*. En: *Journal of Catalysis*, , vol. 196, p. 262-270.
- Marchal, N., S. Mignard, and S. Kasztelan (1996), *Aromatics saturation by sulfided Nickel-Molybdenum hydrotreating catalysts*. En: *Catalysis Today*, , vol. 29, p. 203-207.
- Mendoza, M.V. (s.f.), *Influencia de la relación platino-molibdeno en catalizadores de hidrotratamiento sobre su comportamiento en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación*.
- Mora, V.I.D. and V.E.M. Morales (2009). *Desarrollo de la ruta de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno por hidrogenación sobre catalizadores de Pd/γ-Al₂O₃*, in *Trabajo de grado en Ing. Química, Universidad Industrial de Santander, Colombia*
- Morales, V.E.M., et al. (2017), *Kinetic assessment of the simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and the hydrogenation of diverse polyaromatic structures*.
- Navarro, R.M., et al. (2000), *Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts*. En: *Journal of Catalysis*, , vol. 189, p. 184-194.

Pinzón, M., A. Centeno, and S. Giraldo (2006), *Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions*. En: Applied Catalysis A: General, vol. 302, p. 118-126.

Pinzon, M., et al. (1999), *Performance of noble metal-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of preparation parameters*. En: Studies in Surface Science and Catalysis, , vol. 127, p. 97-104.

Rana, M.S., R. Navarro, and J. Leglise (2004), *Competitive effects of nitrogen and sulfur content on activity of hydrotreating CoMo/Al₂O₃ catalysts: a batch reactor study*. En: Catalysis today, vol. 98, p. 67-74.

Ristovski, Z., et al. (2006), *Influence of diesel fuel sulfur on nanoparticle emissions from city buses*. En: Environmental science & technology, vol. 40, p. 1314-1320.

Robinson, P.R. and G.E. Dolbear (2006) *Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals*, in *Practical Advances in Petroleum Processing*, C.S. Hsu and P.R. Robinson, Editors. Springer New York: New York, NY. p. 177-218.

Sivaraj, C., C. Contescu, and J. Schwarz (1991), *Effect of calcination temperature of alumina on the adsorption/impregnation of Pd (II) compounds*. En: Journal of Catalysis, 132, p. 422-431.

Song, T., et al. (2006) *Effect of aromatics on deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ catalyst*. En: Energy & fuels, vol. 20, p. 2344-2349.

Sonia Azucena Giraldo Duarte, A.C.H. (2001) *Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos Colombianos, Primera etapa: Catalizadores para HDS y HID* *Desarrollo de nuevos catalizadores para el HDT de fracciones pesadas de crudos Colombianos, Primera etapa: Catalizadores para HDS y HID*. publicaciones UIS –Libro

Stanislaus, A., A. Marafi, and M.S. Rana (2010), *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production*. En: Catalysis Today, vol 153, p. 1-68.

Steiner, P. (2002), *Kinetic and deactivation studies of hydrodesulfurization catalysts*.

Van den Berg, J., et al. (1993), *Deep desulphurisation and aromatics saturation for automotive gasoil manufacturing*. En: Fuel processing technology, , vol. 35, p. 119-136.

Van Looij, F., et al. (1998), *Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel*. En: Applied Catalysis A: General, , vol. 170, p. 1-12.

Weitkamp, A.W. (1968), *Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Naphthalenes on Transition Metal Catalysts and Conformational Analysis of the Products*. En: Advances in Catalysis, , vol. 18, p. 1-110.

Apéndices

Apéndice A. Diseño de experimentos.

Para el desarrollo de este trabajo se llevó a cabo un diseño factorial 5x4 y el orden de ejecución se determinó de manera aleatoria.

Tabla A1. Diseño factorial 5x4.

Tipo de catalizador	Secuencias de reacción			
	DBT DBT+NFT DBT	NFT DBT+NFT NFT	DBT+NFT DBT DBT+NFT	DBT+NFT NFT DBT+NFT
$\frac{CoMo}{\gamma - Al_2O_3}$	Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	Y_{14}
$\frac{NiMo}{\gamma - Al_2O_3}$	Y_{21}	Y_{22}	Y_{23}	Y_{24}
$\frac{PdPt}{\gamma - Al_2O_3}$ A	Y_{31}	Y_{32}	Y_{33}	Y_{34}
$\frac{PdPt}{\gamma - Al_2O_3}$ B	Y_{41}	Y_{42}	Y_{43}	Y_{44}
$\frac{MoO_3}{\gamma - Al_2O_3}$	Y_{51}	Y_{52}	Y_{53}	Y_{54}

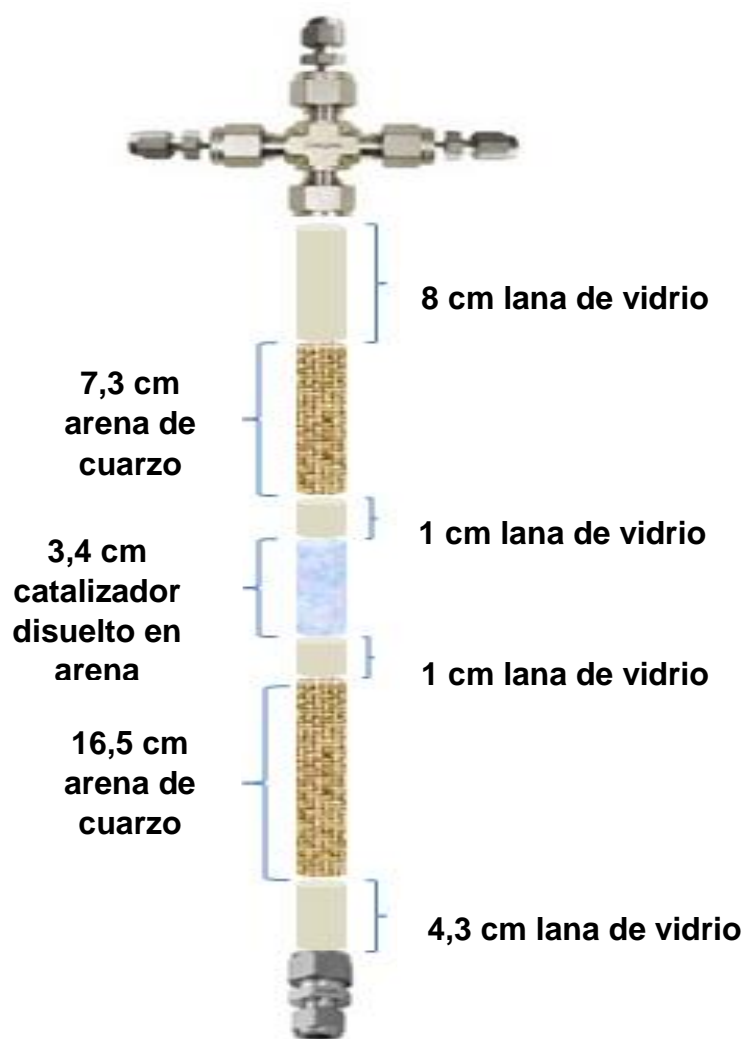
Tabla A2. Orden de ejecución de experimentos.

Orden de ejecución	Reacción	Orden de ejecución	Reacción
1	Y ₂₂	11	Y ₃₁
2	Y ₁₃	12	Y ₁₁
3	Y ₅₄	13	Y ₃₃
4	Y ₂₁	14	Y ₄₄
5	Y ₅₂	15	Y ₂₄
6	Y ₅₃	16	Y ₁₂
7	Y ₃₄	17	Y ₄₃
8	Y ₃₂	18	Y ₅₁
9	Y ₁₄	19	Y ₂₃
10	Y ₄₁	20	Y ₄₂

Apéndice B. Reactor de lecho empacado.

Enseguida se muestra el tipo de empaque con sus dimensiones del reactor usado para los ensayos catalíticos, el cual tiene un diámetro de $\frac{1}{2}$ pulgada y es totalmente fabricado en acero inoxidable.

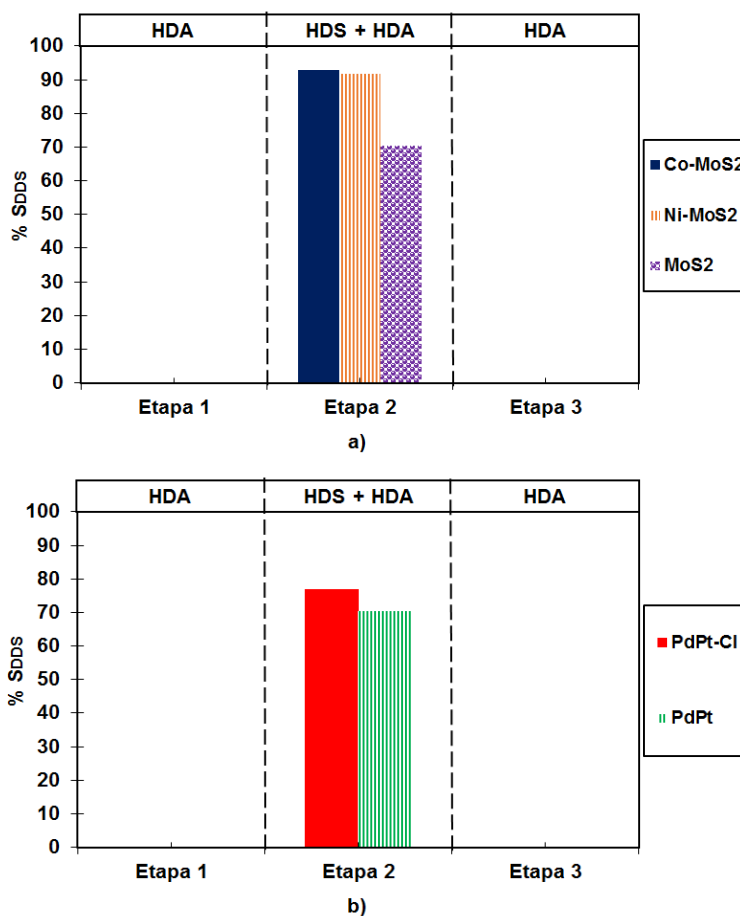
Figura B1. Dimensiones del lecho catalítico.



Apéndice C. Selectividades hacía DDS en la segunda secuencia de reacción.

Las figura C1 muestra la selectividad de productos hacía la ruta de desulfuración directa para cada uno de los catalizadores evaluados.

Figura C1. Selectividad hacia la ruta DDS en la reacción de HDS de DBT de la segunda secuencia. Condiciones de reacción: T=573 K, P=5MPa, flujo de carga líquida 30 mL/h, flujo H₂/carga líquida =500 NL/L. a) catalizadores Ni-MoS₂, Co-MoS₂, y MoS₂. b) catalizadores PdPt-Cl y PdPt.



Se observó que los catalizadores presentaron un comportamiento de la selectividad hacia la ruta DDS similar al observado en la segunda y tercera etapa de la primera secuencia 1.

Apéndice D. Estructuras de los compuestos.

En las tablas D1 y D2 se muestran las estructuras de los reactivos usados y los compuestos obtenidos en las reacciones de HDS de DBT y HDA de NFT, respectivamente.

Tabla D1. Estructuras de reactivos y productos de la HDS de DBT

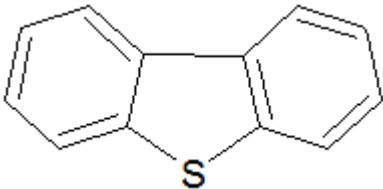
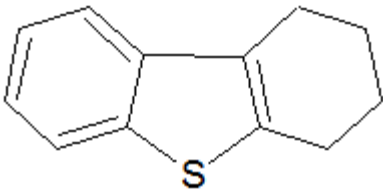
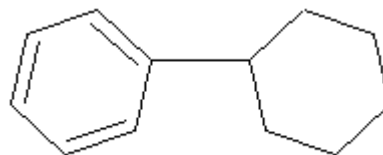
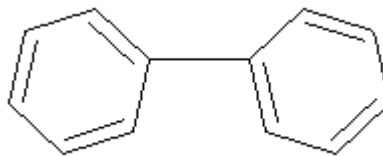
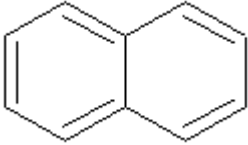
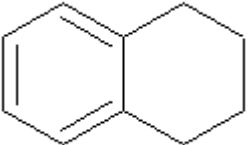
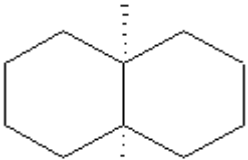
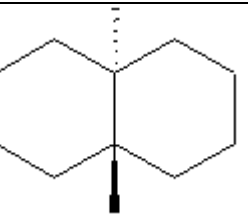
Nombre	Molécula	Tiempo de retención [min]
Dibenzotiofeno		37,6
Tetrahidrodibenzotiofeno		22,4
Ciclohexilbenceno		25,2
Bifenilo		26,5

Tabla D2. Estructuras de reactivos y productos de la HDA de NFT.

Nombre	Molécula	Tiempo de retención [min]
Naftaleno		21,4
Tetralina		20,7
Cis-decalina		19,4
Trans-decalina		18,2

Apéndice E. Especificaciones de productos.

A continuación se muestra las especificaciones de algunos de los productos usados.

SIGMA-ALDRICH®

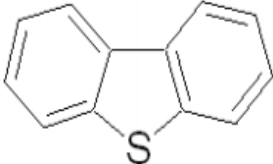
sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
 Website: www.sigmaaldrich.com
 Email USA: techserv@sial.com
 Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Dibenzothiophene - 98%

Product Number: D32202
CAS Number: 132-65-0
MDL: MFCD00004969
Formula: C₁₂H₈S
Formula Weight: 184.26 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	White to Grey and Faint Beige to Beige
Appearance (Form)	Powder or Crystals or Powder with Chunk(s) or Crystals with Chunk(s)
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Carbon	76.3 - 80.2 %
Sulfur	17.0 - 17.8 %
Purity (GC)	≥ 97.5 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000021050

Figura E1. Especificaciones de Dibenzotiofeno.

SIGMA-ALDRICH®sigma-aldrich.com

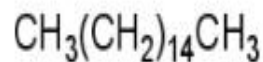
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
Hexadecane - ReagentPlus®, 99%

Product Number: H6703
CAS Number: 544-76-3
MDL: MFCD00008998
Formula: C16H34
Formula Weight: 226.44 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless or White
Appearance (Form)	Solid or Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Color Test	≤ 20 APHA
Refractive index at 20 ° C	1.432 - 1.436
Purity (GC)	≥ 98.5 %

Specification: PRD.0.ZQ5.10000027940

Figura E2. Especificaciones de hexadecano.

SIGMA-ALDRICH®

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Cyclohexane - Laboratory Reagent, $\geq 99.8\%$

Product Number:

C100307

CAS Number:

110-82-7

Formula:

C₆H₁₂

Formula Weight:

84.16 g/mol

**TEST****Specification**

Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (GC)	$\geq 99.80\%$
Residue on Evaporation	$\leq 0.005\%$

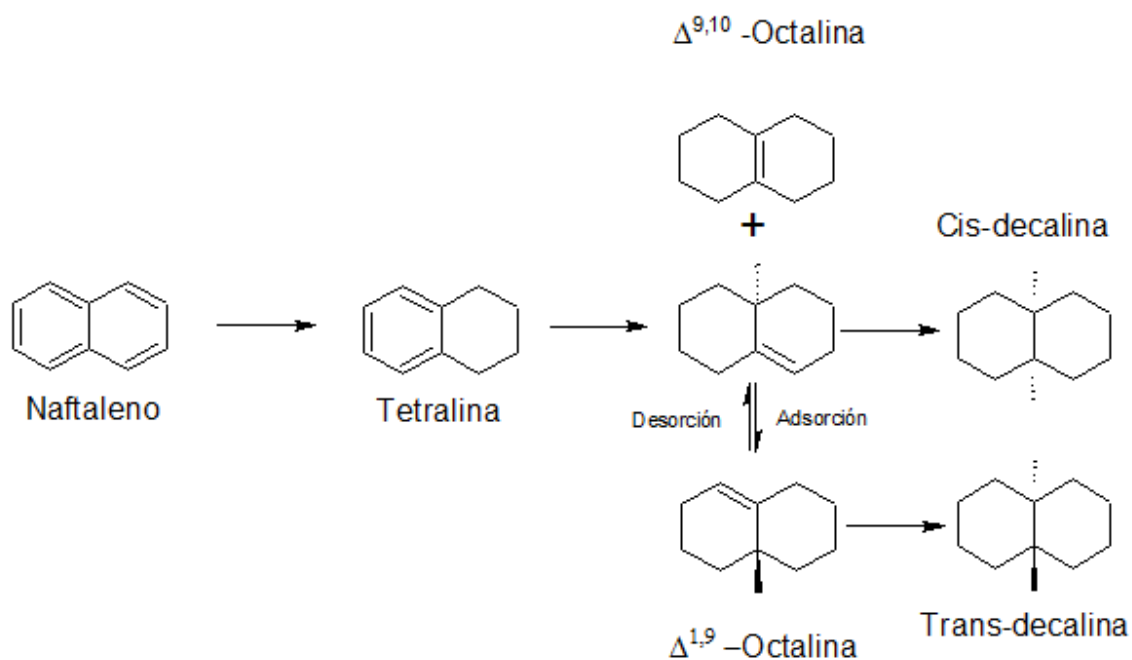
Specification: PRD.1.ZQ5.10000005493

Figura E3. Especificaciones de Ciclohexano.

Apéndice F. Esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno.

La figura F1 representa un esquema de reacción propuesto por Weitkamp *et al* [42] para la hidrogenación de naftaleno.

Figura F1. Esquema de reacción de hidrogenación de naftaleno en presencia de catalizadores de metales de transición.



Fuente: A. W. Weitkamp *et al* [42].

En esta figura se puede observar que la hidrogenación de naftaleno da como producto la tetralina, que a su vez, al ser hidrogenada, resulta en unos productos intermedios llamados $\Delta^{9,10}$ -octalina,

que después dará como producto cis-decalina y $\Delta^{1,9}$ -octalina, esta última tiene la oportunidad de generar cis-decalina y trans-decalina, dependiendo de la orientación del átomo de hidrogeno.