

**INFLUENCIA DEL SODIO EN EL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES CoMo  
SOPORTADOS EN ALUMINOSILICATOS AMORFOS EN REACCIONES DE HDT DE  
NAFTA FCC**

**MARIA ELVIRA MENDOZA NAVARRO**



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

**2010**

**INFLUENCIA DEL SODIO EN EL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES CoMo  
SOPORTADOS EN ALUMINOSILICATOS AMORFOS EN REACCIONES DE HDT DE  
NAFTA FCC**

**MARIA ELVIRA MENDOZA NAVARRO**

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

**Director**

**Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO**

**Co-director**

**Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE**

**Asesor**

**Doctor DAVID DE JESUS PEREZ MARTINEZ**

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

**2010**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por la oportunidad y la formación brindada.

A los profesores Aristóbulo Centeno y Sonia Giraldo por su apoyo, comprensión y sus valiosos consejos.

Al Doctor David Pérez por su colaboración y asesoría.

A todos los compañeros del CICAT por su apoyo y colaboración en el desarrollo esta investigación.

## DEDICATORIA

*A Dios por hacerlo posible y por ser mi fiel compañero durante todo este proceso.*

*A mi mami por su amor, paciencia e incesante apoyo.*

*A mi papi por la oportunidad y su apoyo.*

*A toda mi familia por impulsarme y darme fuerzas en los momentos difíciles.*

*A mis amigas por estar siempre ahí.*

*Maria Elvira Mendoza Navarro*

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	12
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	15
1.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	15
1.1.1 Preparación del soporte.....	15
1.1.2 Impregnación de los metales.....	16
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	16
1.2.1 Espectroscopia de reflectancia difusa DRS.....	16
1.2.2 Propiedades texturales.....	17
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	17
1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS.....	18
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	21
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	24
2.2.1 Productos de reacción.....	24
2.2.2 Comportamiento catalítico.....	26
3. CONCLUSIONES.....	38
4. BIBLIOGRAFIA .....	39

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Espectro de reflectancia difusa para especies formadas del Mo .....	21
Figura 2. Espectro de reflectancia difusa para especies formadas del Co.....	22
Figura 3. Esquema de reacción de las Olefinas.....	24
Figura 4. Esquema de reacción del 2-MT .....	25
Figura 5. Conversión de los reactantes .....	27
Figura 6. Rendimiento de los productos del 2-MT .....	29
Figura 7. Rendimientos de los productos de las olefinas .....	29
Figura 8. Selectividad HDS y productividad de C5s.....	32
Figura 9. Relaciones entre la HDS y los productos de las olefinas .....	33
Figura 10. Distribución de productos para la reacción “Blanco” .....	35
Figura 11. Comparación entre la selectividad de los catalizadores CoMo soportados en alúmina y en ASA15 y modificados con 3% de sodio.....	36

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores .....	23
Tabla 2. Productos de reacción .....	26

## RESUMEN

**TÍTULO:** INFLUENCIA DEL SODIO EN EL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN ALUMINOSILICATOS AMORFOS EN REACCIONES DE HDT DE NAFTA FCC.\*

**AUTOR:** María Elvira Mendoza Navarro.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Nafta FCC, Hidrodesulfuración, Hidrogenación, Catalizadores CoMo, ASA, sodio.

En la búsqueda de catalizadores más selectivos hacia la Hidrodesulfuración HDS comparada con la Hidrogenación de olefinas HIDO en el Hidrotratamiento de una nafta de FCC sintética, se estudió el efecto de la modificación de Aluminosilicatos amorfos ASA con sodio, como soporte de catalizadores CoMo. Se validó la hipótesis que con la modulación de las propiedades ácido-base de este tipo de catalizadores se puede tener un control sobre la selectividad. Para esto se prepararon catalizadores CoMo soportados en ASA modificada con contenidos de sodio de 1, 2, 3, 4 y 5 % en peso. Los catalizadores fueron caracterizados por Espectroscopia de Reflectancia Difusa DRS y por adsorción-desorción de N<sub>2</sub>; las propiedades catalíticas fueron evaluadas en reacciones simultáneas de HDS y HIDO de una Nafta de FCC sintética compuesta por 2-metiltiofeno como representante del azufre y una mezcla de trimetilpentenos como representantes de las olefinas ramificadas. Se encontró que la adición de sodio disminuye la conversión de los reactantes; que para el catalizador sin modificar predominan las reacciones de tipo ácido como son el craqueo, la alquilación y la isomerización estructural y del doble enlace y que la adición de tan solo un 1% en peso de sodio disminuye este tipo de reacciones, promoviendo así la HDS del 2-MT y la isomerización del doble enlace, hecho que se evidencia en el cambio en la distribución de productos y en la selectividad. También se encontró que el catalizador con el mejor comportamiento fue el que contenía 3% en peso de sodio.

---

\*Proyecto de grado.

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Prof. Aristóbulo Centeno, Co-Directora: Prof. Sonia A. Giraldo.

## ABSTRACT

**TITLE:** INFLUENCE OF SODIUM IN THE PERFORMANCE OF CoMo CATALYST SUPPORTED ON AMORPHOUS ALUMINOSILICATE IN HDT OF FCC NAPHTHA REACTIONS.\*

**AUTHOR:** María Elvira Mendoza Navarro.\*\*

**KEYWORDS:** FCC Naphtha, Hydrodesulfurization, Hydrogenation, CoMo catalyst, ASA, sodium.

Changes in the catalytic performances of hydrodesulfurization HDS CoMo Catalysts, supported on amorphous aluminosilicate ASA were investigated as function of the amount of sodium ions added to the support. In this work validated the hypothesis that modulation of acid-base properties of such catalysts can have control over selectivity. The Catalysts were prepared according to the incipient wet impregnation method and the support was modified with 1, 2, 3, 4 y 5 % weight sodium. Structural and morphological characterizations of the support and the catalysts were performed with diffuse reflectance spectroscopy and surface area measurement BET. The catalytic behavior of the catalysts was tested in the HDS and HDO of synthetic FCC naphtha where 2-methylthiophene and a mixture of trimethyl-1-pentene and trimethyl-2-pentene was used as representative molecules of sulfur and olefins respectively. It was found that increasing the amount of sodium resulted in a gradual decrease of the catalytic activity, also found for the unmodified catalyst acid-type reactions such as isomerization and cracking of olefins, and alkylation of 2-MT with olefins; with addition of the sodium these reactions decrease promoting the HDS of 2-MT and the double bond isomerization, a fact evidenced by the change in product distribution and selectivity. Was also found that the catalyst with 3% sodium exhibited a maximum of the HDS activity and better performance

---

\*Grade Work.

\*\*Faculty of Physical-chemical Engineering, Department of chemical Engineering. Director: Prof. Aristóbulo Centeno, Co-Director: Prof. Sonia A. Giraldo.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad la hidrodesulfuración (HDS) profunda de gasolina y diesel se constituye en un proceso de primera importancia en la industria de la refinación, debido a las cada vez más exigentes regulaciones ambientales sobre los límites de azufre permitido que han comenzado a aplicarse en casi todos los países del mundo [1,2]. Para el caso colombiano, la legislación establece [3] que para diciembre del 2010, el contenido máximo de azufre para el diesel y para la gasolina deberá ser de 500 y 300 ppm respectivamente. La gasolina comercial es una mezcla de diferentes fracciones que vienen principalmente de las unidades de reformado, isomerización o craqueo catalítico fluidizado (FCC, de las siglas en Inglés de *Fluid Catalytic Cacking*). Los niveles de azufre de las corrientes que vienen de las dos primeras unidades mencionadas, son relativamente bajas ya estas corrientes han sido previamente hidrotratadas. Por el contrario, las corrientes provenientes de la unidad FCC, contienen una cantidad significativa de compuestos de azufre, principalmente tiofenos y sus derivados alquílicos. Así, el problema de la eliminación de azufre de la gasolina se centra en la eliminación de éste en la nafta de FCC, ya que ésta aporta alrededor del 90% del azufre total [1,2, 4-9].

Por otro lado, la nafta de FCC contiene una cantidad apreciable de olefinas (entre 20-40%) lo que contribuye a mantener elevado el número de octano de la gasolina [1,2, 8, 9]. La misma naturaleza de la HDS, por sus condiciones de presión, temperatura y tipo de catalizadores empleados conduce a que se presenten reacciones de hidrogenación de las olefinas (HIDO) presentes, lo que conduce a la consecuente disminución del número de octano, por la consecuente saturación de éstas. Por lo tanto para el cumplimiento de las normas ambientales y a la vez mantener la calidad de la gasolina se hace necesario la búsqueda de

alternativas que permitan resolver esa situación. La posibilidad de contar con catalizadores altamente selectivos hacia la reacción de desulfuración comparada con la de hidrogenación de olefinas, es una de las alternativas más prometedoras y deseables, ya que no se necesitan modificaciones en los procesos y equipos ya existentes [10, 11]. Varias maneras se han ensayado buscando este tipo de catalizadores, que incluyen nuevas fases activas [12-15] y modificaciones en el soporte. En este último caso, varios autores ya han encontrado que el soporte tiene un marcado efecto sobre la actividad específica de los catalizadores [16-23].

En trabajos anteriores realizados en el Centro de investigación en Catálisis (CICAT-UIS) se han hecho estudios acerca de la influencia de la modificación y el cambio del soporte [6, 22-26]. En uno de estos trabajos se ensayaron catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASA) con distintas relaciones Si/(Si+Al) en la HDS de una nafta sintética y se encontró que tanto la acidez total, como la acidez Brönsted de estos catalizadores aumentaba con la relación Si/(Si+Al) conduciendo a reacciones de tipo ácido como el craqueo, la isomerización de las olefinas y además reacciones de alquilación de las moléculas azufradas con las olefinas presentes [22]. Se encontró que estas reacciones de tipo ácido entran en competencia con la HDS y la hidrogenación de olefinas (HIDO), llegando a su inhibición total, como en el caso del catalizador con mayor contenido de Si [22]. Sin embargo, de ese trabajo se concluyó que el balance ácido-base que se obtenía con solo la variación de la relación Si/(Si+Al) no era suficiente para tener un adecuado control de la selectividad y se sugería que era necesario un balance fino de la acidez para lograrlo [22].

La Parola et al. [27, 28] mostraron que con la adición de sodio a soportes ASA de catalizadores CoMo se podía obtener una mejora en la actividad de HDS del tiofeno. En otra investigación referente a este tema realizada en el CICAT-UIS

[24,25], se intenta tener control fino en las propiedades ácido-base de soportes ASA dopándolos con sodio. En otro trabajo desarrollado en el CICAT-UIS en que se ensayaron catalizadores CoMo soportados ASA con distintas relaciones Si/(Si+Al) y dopados con Na (3%) en reacciones de HDS de una nafta de FCC, se encontró que la actividad y la selectividad de los catalizadores varía dependiendo de la relación Si/(Si+Al) y que la modificación de éstos con Na permitió obtener un catalizador con una actividad similar a la del catalizador convencionalmente usado en la industria y con mejor selectividad hacia la HDS, especialmente cuando solo se tiene en cuenta las olefinas ramificadas internas. Se mostró que estos resultados se deben, por un lado, a una creación controlada de acidez Brønsted débil, y por otro lado, a una importante participación de especies  $\beta$ -CoMoO<sub>4</sub> cristalinas en el balance entre especies de Mo superficiales en estado óxido [25].

Este trabajo pretende ampliar el análisis del control fino de las propiedades ácido-base, dopando los soportes ASA con pequeñas cantidades de sodio cercanas a 3% y de esta manera verificar la hipótesis de que un control fino del balance ácido-base permite un control de la selectividad de los catalizadores CoMo soportados en ASA durante el HDT de la nafta de FCC.

## 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos utilizados para la preparación de los catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos (ASA) modificados con Na, así como las caracterizaciones realizadas al soporte y a los catalizadores. Además, se detallan las condiciones empleadas para la evaluación de los comportamientos catalíticos, en una reacción típica de HDS de una nafta sintética.

### 1.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se preparó un soporte de ASA con relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  igual a 0,15 por el método de sol-gel bajo una atmósfera inerte usando  $\text{N}_2$  gaseoso siguiendo el procedimiento descrito por La Parola et al.[29]. Posteriormente éste soporte fue impregnado con las fases activas y el Na como modificador de la acidez.

**1.1.1 Preparación del soporte.** De acuerdo al procedimiento descrito por La Parola et al. [29], se mezclaron en las cantidades requeridas ortosilicato de tetraetilo TEOS (Sigma aldrich, 98%) y trisecbutilato de aluminio ATSB (Merck, 97%) como precursores de Si y Al respectivamente, para obtener un contenido de Al de 85% y de Si de 15%. La solución se agitó para obtener una mezcla homogénea durante 3 horas a temperatura ambiente, posteriormente se aumentó la temperatura hasta 353 K y se inició la hidrólisis de los precursores adicionando agua amoniacal de  $\text{pH}=9$ , el gel formado permaneció con agitación durante 5 h. Al finalizar esta preparación se dejó envejecer durante 5 días a temperatura ambiente y en contacto con el aire, seguidamente se lavó con 2-butanol para eliminar los alcóxidos que no se hidrolizaron. Luego el xerogel obtenido fue secado a 343 K por 2 h y calcinado a 753 K durante 12 h bajo un flujo de aire.

**1.1.2 Impregnación de los metales.** Los catalizadores con un contenido de 10% de  $\text{MoO}_3$  y 2% de  $\text{CoO}$ , soportados en ASA y con contenidos de Na de 0, 1, 2, 3, 4, y 5 %, fueron preparados por impregnación húmeda incipiente. Una primera impregnación, para el caso de los catalizadores modificados, fue hecha con una solución acuosa de  $\text{NaNO}_3$  (Merck, 99%). Luego de dopar los soportes con las respectivas cantidades de Na se procedió a impregnar los óxidos de Mo y Co, iniciando con la solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Merck 99%) seguida de la impregnación de la solución acuosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Después de cada impregnación los sólidos se sometieron a 2 horas de secado a 343 K y 12 horas de calcinación a 753 K. Los catalizadores fueron llamados  $\text{CMNa}(x)\text{S15}$ , donde x representa el porcentaje en peso de Na y S15 el soporte con relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  igual a 15%.

## 1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Para la caracterización de los catalizadores y las fases que forman los óxidos de Co y Mo se usó espectroscopia de reflectancia difusa DRS (por sus siglas en inglés *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) UV-vis, las propiedades texturales se determinaron por adsorción-desorción de nitrógeno y las propiedades catalíticas fueron evaluadas en reacciones simultáneas de HDS y HIDO.

**1.2.1 Espectroscopia de reflectancia difusa DRS.** El registro de los espectros UV-vis DRS para los catalizadores y el soporte fue llevado a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu 2401PC equipado con una esfera integradora ISR 240 para seleccionar las componentes difusas de la luz reflejada. UV-vis DRS fue registrado entre 200 y 800 nm usando  $\text{BaSO}_4$  como referencia. Para el

tratamiento de los datos obtenidos se usó la función de Kubelka-Munk ( $F(R'_{\infty})$ ) [30], donde  $R'_{\infty}$  es la reflectancia difusa en función de la longitud de onda.

**1.2.2 Propiedades texturales.** El análisis de adsorción-desorción de  $N_2$  se realizó para el soporte y los catalizadores usando un equipo NOVA 1200 de Quantachrome. Los catalizadores y el soporte fueron desgasificados por 12 h a 343 K. El área superficial específica ( $A_s$ ) se determina por el método BET; el volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DP) son determinados por el método BJH.

### 1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

El comportamiento de los catalizadores se evaluó a través del hidrotratamiento (HDT) de una carga modelo compuesta por 2-metil-tiofeno (2-MT) (Aldrich, 98%) como representante de una molécula azufrada y una mezcla comercial de dos olefinas, el trimetil-1-penteno (TM1P) y trimetil-2-penteno (TM2P) en una relación aproximada de 3:1 en peso (Merck, 90%). El TM1P y el TM2P representan las olefinas ramificadas externas e internas respectivamente, presentes en la nafta de FCC. La composición de la carga líquida fue de 2% en peso de 2-MT, 20% en peso de la mezcla de olefinas, 2 % en peso de dodecano como estándar interno para la cromatografía y heptano como solvente. La reacción se llevó a cabo hasta alcanzar estado estacionario. Se empleó un reactor de lecho fijo y flujo continuo, el cual se encuentra descrito en otro trabajo del grupo [31]. El peso de catalizador empleado en una reacción típica, fue de aproximadamente 0,35 g, con un tamaño de partícula entre 0,18 y 0,6 mm diluido a 1 mL con esferas de borosilicato (Aldrich 1 mm de diámetro). La reacción se llevó a cabo a 17 MPa y 523 K, con un flujo líquido de 20 mL/h y flujo de  $H_2$  de 166 ml/min para satisfacer la relación en volumen  $H_2$ /Carga líquida de 500. En trabajos

anteriores [31] se determinó que a estas condiciones no se presentan limitaciones difusionales ni externas ni internas, porque lo que se puede estar seguro que se está midiendo la cinética intrínseca.

El catalizador se secó *in situ* con un flujo de N<sub>2</sub> de 100mL/min a 393 K durante 1 h, seguido a esto se activó con una mezcla de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (15/85 v/v) a 673 K y 100mL/min por 3 h a presión atmosférica, el sistema fue enfriado hasta la temperatura de reacción bajo el flujo de la mezcla de activación.

Para el análisis de los productos de reacción se tomaron muestras líquidas de los productos condensables cada hora y fueron analizados en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con una columna capilar (HP-1 100m x 0.25mm x 0.5 μm) y un detector FID.

Se ensayaron los catalizadores CMNa(x)S15, un catalizador sin dopar llamado CMS15 y el soporte sin metales impregnados que se denominará “blanco”. Estos dos últimos para efectos de comparación.

#### **1.4 EXPRESIÓN DE RESULTADOS**

Los resultados catalíticos fueron expresados en términos de los rendimientos (%), la conversión de los reactantes (% C.2-MT, C.TM1P, C.TM2P) y la selectividad como sigue: se calculó la conversión total del reactivo A<sub>i</sub> (C<sub>Ai</sub>) y el rendimiento hacia cada uno de sus productos (B<sub>j</sub>), a partir de la conversión del respectivo reactivo.

$$C_{A_i} = \text{mol } A_{i-\text{entrada}} - \text{mol } A_{i-\text{salida}}$$

$$Y_{B_j} = \frac{\text{mol } B_{j-\text{salida}}}{\alpha_{AB} (\text{mol } A_{i-\text{entrada}} - \text{mol } A_{i-\text{salida}})}$$

donde  $\alpha_{AB}$  es la relación de los coeficientes estequiométricos del producto  $B_j$  al reactivo  $A_i$ . En el caso de las olefinas TM1P y TM2P, tienen los mismos productos; así el rendimiento de estos es calculado sumando ambos tipos de olefinas.

$$C_{olefinas} = C.TM1P + C.TM2P$$

La relación entre la conversión del 2MT hacia la hidrodesulfuración y la conversión de las olefinas hacia la hidrogenación se define como selectividad (S):

$$S = \frac{C2MT_{HDS}}{CTMP_{HIDO}}$$

Adicional a la selectividad se calculan otras relaciones que son de utilidad para entender el comportamiento de los catalizadores. Estas relaciones se definen como:

$$S_1 = \frac{C2MT_{HDS}}{CTMP_{HIDO} + CTMP_{Craqueo}}$$

$$S_2 = \frac{C2MT_{HDS}}{CTM1P}$$

$$S_3 = \frac{C2MT_{HDS}}{CTM2P}$$

donde  $S_1$  representa la relación entre la conversión del 2MT hacia la hidrodesulfuración HDS y la conversión de las reacciones indeseables de las olefinas, hidrogenación HIDO y craqueo. Por su parte  $S_2$  y  $S_3$  relacionan la conversión del 2MT hacia la HDS con la conversión de cada una de las olefinas internas y externa respectivamente.

Para efectos de comparación también se calculo la producción de compuestos desulfurados C5s como sigue:

$$P. C5s = Y_{C5s} \times C. 2MT$$

donde  $Y_{C5s}$  corresponde a el rendimiento hacia los compuestos desulfurados C5s y C.2-MT a la conversión total del 2-MT.

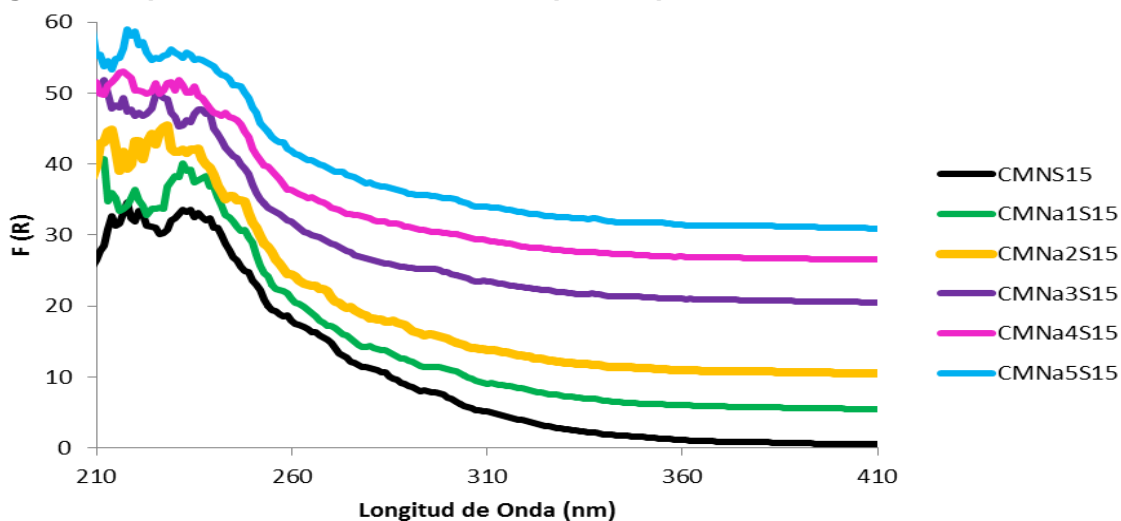
## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados y el análisis de la caracterización y evaluación de los catalizadores CoMo soportados en ASA modificada con pequeñas cantidades de Na.

### 2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

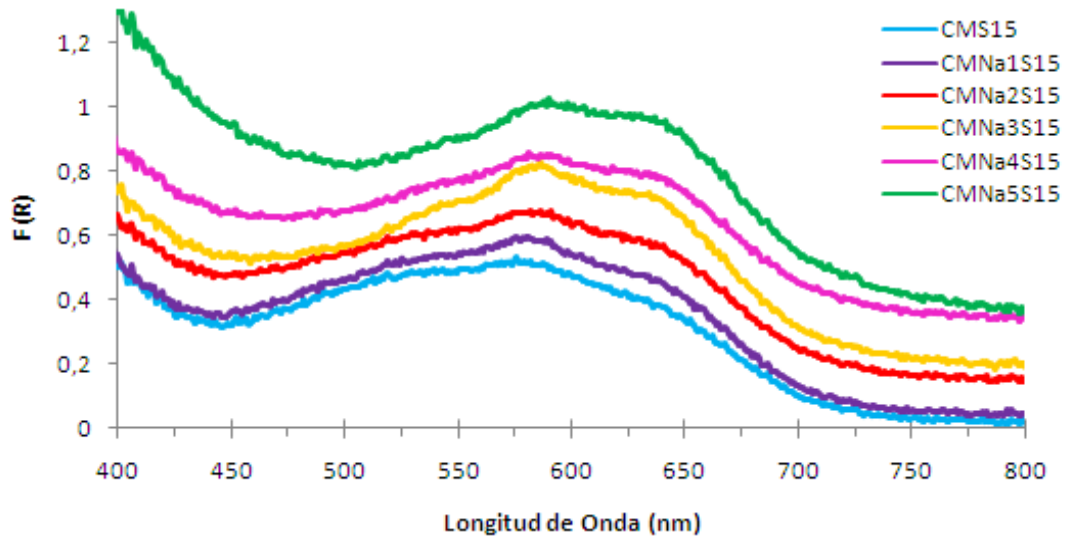
En las Figuras 1 y 2 se muestran los espectros de reflectancia difusa DRS en función de la longitud de onda para el Mo y el Co respectivamente. La función de Kubelka-Munk ( $F(R^\infty)$ ) [30] se usó para el tratamiento de los datos obtenidos del espectro, sin embargo fue necesario multiplicar cada espectro por una constante arbitraria para la visualización de los datos.

**Figura 1. Espectro de reflectancia difusa para especies formadas del Mo**



Fuente. Autor

**Figura 2. Espectro de reflectancia difusa para especies formadas del Co**



**Fuente. Autor**

En la Figura 1 se observan las bandas entre 210 y 245 nm correspondientes al Mo tetraédrico  $\text{MoO}_4^{2-}$  y alrededor de 260 para el Mo octaédrico  $\text{Mo}^{6+}$ . Se observa una disminución de Mo octaédrico con el aumento de la adición de sodio, y la desaparición del hombro correspondiente a este para el catalizador CMNa(5)S15. En la gráfica también se puede apreciar que los catalizadores CMS15 y CMNa(1)S15 y CMNa(2)S15 tienen un comportamiento similar y que partir del catalizador CMNa(3)S15 la disminución se hace más marcada. Algunos autores reportan que mientras el Mo octaédrico disminuye con la adición de Na, comienzan a aparecer especies como  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [25, 27], aún así en los espectros la identificación de estas especies no es posible debido a la resolución del equipo empleado.

En la Figura 2 se observa la región visible del espectro de todos los catalizadores, estas presentan bandas en la región de 400 a 800 nm asociadas a especies Co. La tripleta correspondiente al Co tetraédrico se encuentra alrededor de una longitud de onda igual a 580 nm. Para estos catalizadores se observa que la tripleta aunque está presente no está bien definida excepto para el catalizador CMNa(3)S15.

En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales del soporte y los catalizadores. Tomando como referencia el soporte s ASA15, para el catalizador CMS15, se observa una disminución en el VP y el DP, atribuido principalmente a la adición de los metales activos Mo y Co. Además se observa que al adicionar el sodio el área superficial específica disminuye; de acuerdo a La Parola, et al [27] y a Venezia, et al [28] esta reducción es debida a la influencia de la carga del metal alcalino sobre la estructura de la fase activa CoMo y su dispersión sobre el soporte. El DP obtenido indica que el soporte y todos los catalizadores son mesoporosos.

**Tabla 1. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores**

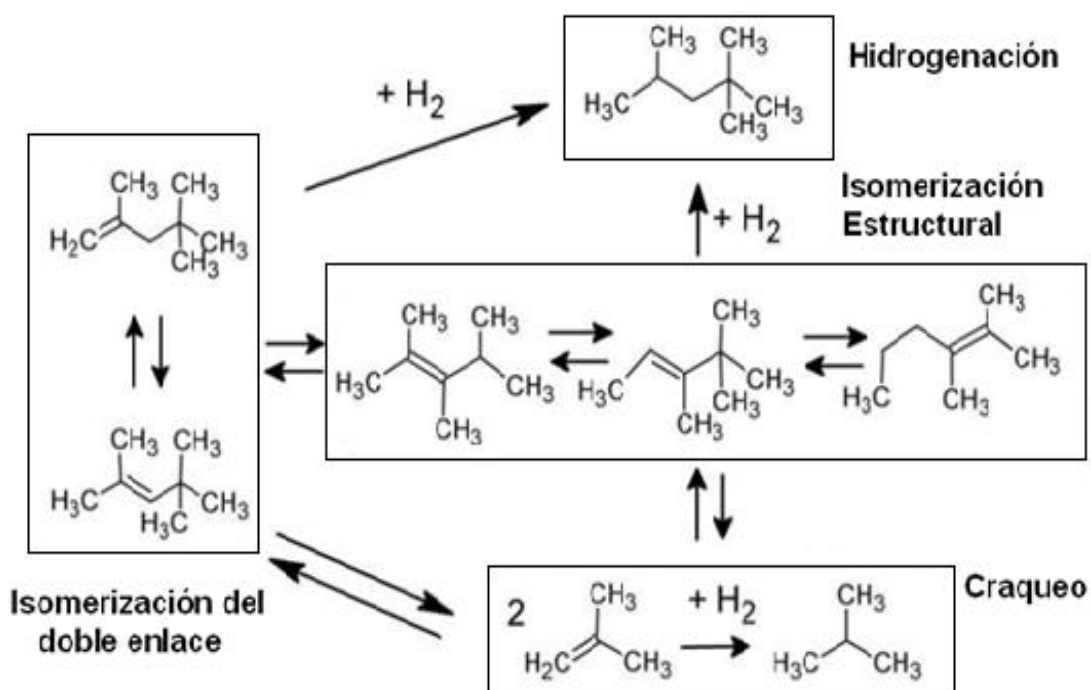
<b>MATERIAL</b>	<b>As[m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>VP [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>DP [Å]</b>
ASA15	466	1	77
CMS15	204	0,37	36
CMNa(1)S15	185	0,40	43
CMNa(2)S15	198	0,44	45
CMNa(3)S15	258	0,53	39
CMNa(4)S15	283	0,58	41
CMNa(5)S15	366	0,64	35

**Fuente. Autor**

## 2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

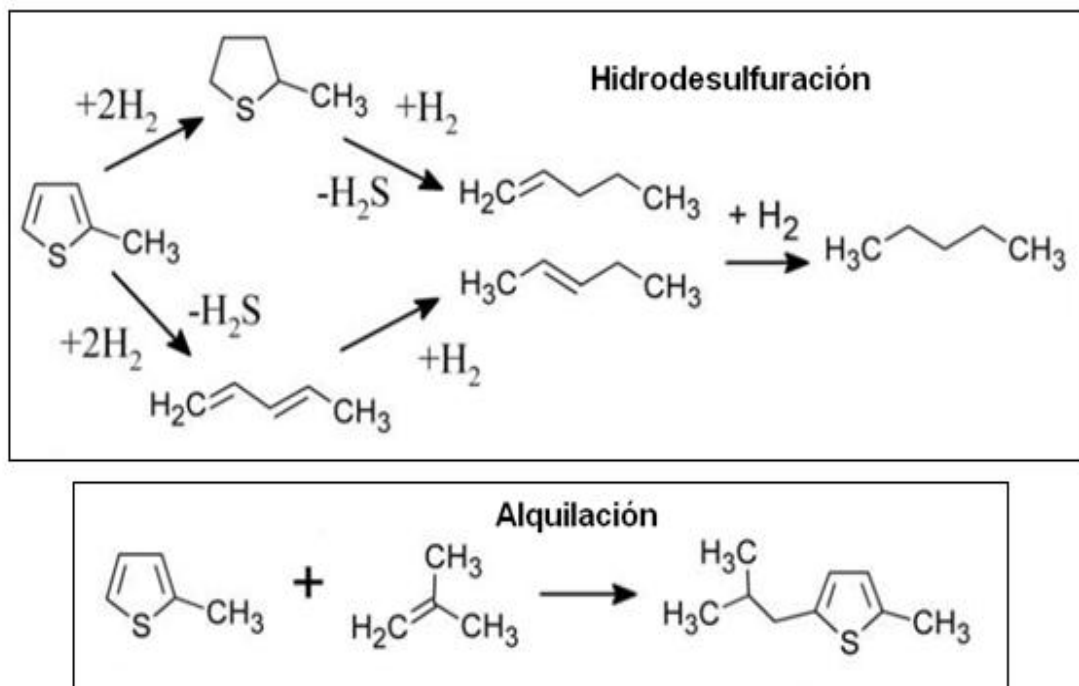
**2.2.1 Productos de reacción.** Los productos detectados están de acuerdo con los esquemas de las principales reacciones que ocurren en el proceso que fueron determinados en trabajos anteriores del CICAT-UIS cuando se utilizaron catalizadores similares [6, 25]. La Figura 3 muestra los esquemas de reacción de las olefinas ramificadas TM1P y TM2P y la Figura 4 muestra los esquemas para las reacciones del 2MT.

Figura 3. Esquema de reacción de las Olefinas



Fuente. D. Pérez Martínez et al [6,25].

Figura 4. Esquema de reacción del 2-MT



Fuente. D. Pérez Martínez et al [6,25].

Para las olefinas, Figura 3, la principal reacción que se lleva a cabo es la hidrogenación, cuyo producto final es el isooctano (iC8); también se encuentran reacciones de isomerización estructural, que tienen como productos dimetilhexenos y otros tipos de trimetilpenteno, reacciones de tipo ácido como el craqueo con la producción de isobuteno e isobutano (iC4) y reacciones de isomerización del doble enlace, que tiene como productos ambas olefinas TM1P y TM2P [6, 24, 25].

En la Figura 4 se aprecia la reacción de HDS la cual ocurre por dos vías, una de hidrogenación donde se tiene como intermediario el 2-metiltetrahidrotiofeno (2-MTHT), y otra cuyos productos finales son 1-penteno, 2-penteno y n-pentano (C5s), los cuales son los únicos compuestos desulfurados. Por otro lado el 2-MT

también reacciona con las olefinas, dando como resultado la alquilación, otra reacción de tipo ácido [6, 24, 25]. En la Tabla 2 se resumen los tipos de reacciones y sus productos.

**Tabla 2. Productos de reacción**

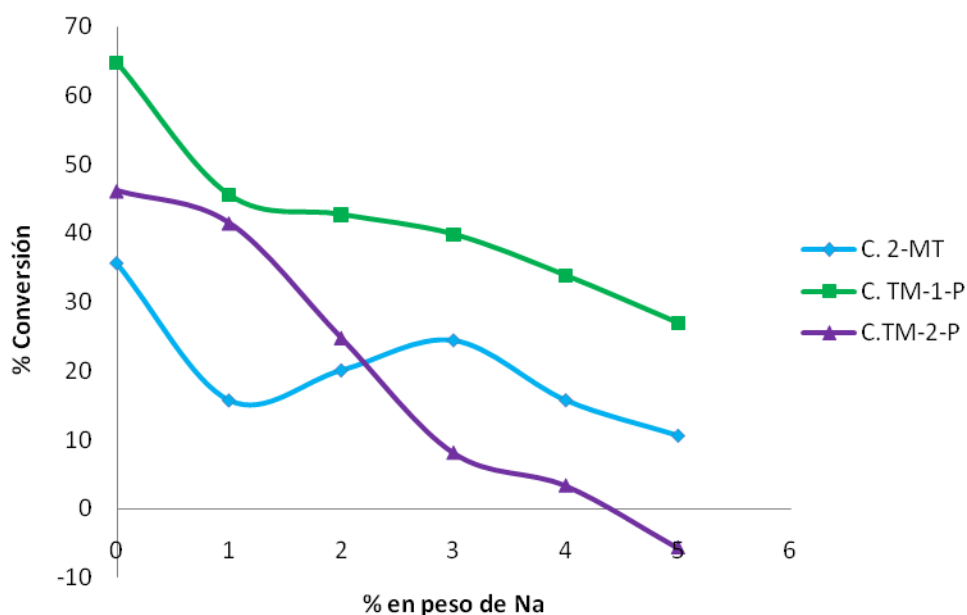
<b>Reactivo</b>	<b>Productos</b>	<b>Tipo de reacción</b>
2-metiltiofeno 2MT	C5s (1-penteno, 2-penteno, n-pentano)	HDS
	2MTHT (2-metiltetrahidrotiofeno)	Intermediario de HDS
	C4MT (Isobutilmetiltiofeno y butilmetiltiofeno)	Alquilación
Olefinas: TM1P Y TM2P	iC8 (Isooctano)	HIDO
	iC4 (Isobuteno y Isobutano)	Craqueo
	IsoTMP (Isómeros de los TMP)	Isomerización Estructural
	C4MT (Isobutilmetiltiofeno y butilmetiltiofeno)	Alquilación

**Fuente. Autor**

**2.2.2 Comportamiento catalítico.** En esta sección se presentan los resultados de la evaluación de los catalizadores en las reacciones de HDS del 2-MT y HID de olefinas HIDO. Para el respectivo análisis de las conversiones de los reactivos y los rendimientos de los productos. Cada una de estas variables se graficó en función del porcentaje en peso de Na contenido en el catalizador.

En la Figura 5 se muestra la conversión de los reactantes en función de la cantidad de Na agregada. El punto en la accisa de 0% corresponde al catalizador CMS15 de referencia.

**Figura 5. Conversión de los reactantes**



**Fuente. Autor**

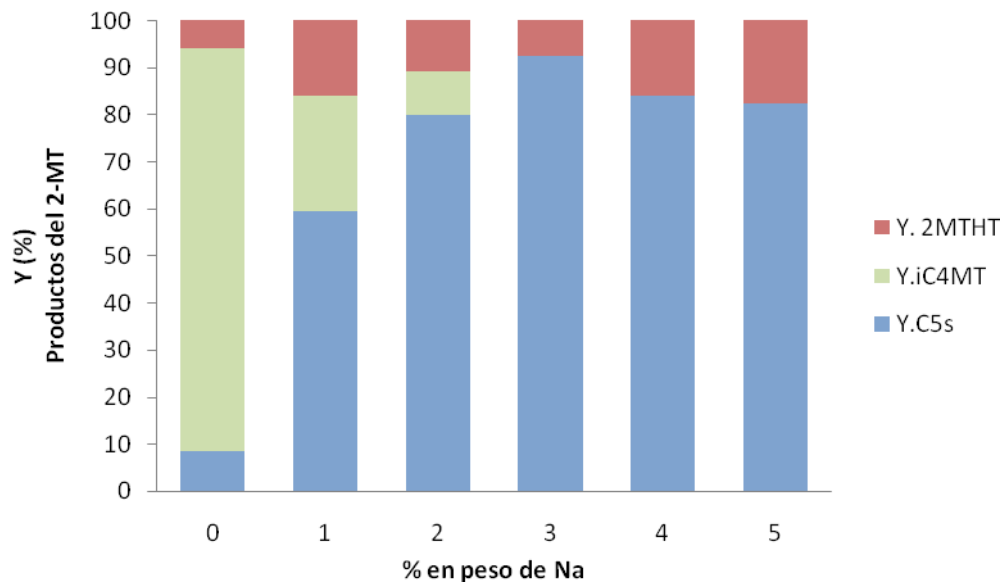
En general se obtuvo un cambio en la conversión de los reactivos y en la distribución de los productos respecto a cada catalizador utilizado. Se observa en esta figura que al adicionar Na a estos catalizadores, la conversión disminuye con el incremento en el contenido de Na en todos los casos a excepción del 2-MT en donde se presenta un cambio en la tendencia a la disminución para el catalizador CMNa(3)S15, lo que indica que hay una mejora en la actividad de este catalizador comparado con los de otras composiciones. En total la conversión del 2-MT

disminuye cerca de 70% para el catalizador CMNa(5)S15 respecto al catalizador CMS15.

Para las olefinas se encuentra una tendencia similar, TM1P y T2P, disminuyen su conversión progresivamente, llegando a una conversión negativa para el TM2P en el catalizador CMNa(5)S15, la cual se explica como resultado de la isomerización del doble enlace del TM1P. En este caso, la conversión negativa del TM2P no fue tomada en cuenta para el cálculo de la conversión total de las olefinas, ni en la distribución de productos. Sin embargo esta producción es muy importante si se tiene en cuenta que el TM2P es mucho más difícil de hidrogenar [26], lo cual tiene un marcado efecto en la selectividad, que se tratará más adelante. Este hecho indica la eficiencia de estos catalizadores para la disminución de la HIDO, que es uno de los objetivos principales de este trabajo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que es necesario lograr un buen balance entre disminución de la HIDO y la disminución de la HDS. Para poder tener un concepto sobre esta situación, en la siguiente sección se analizará la distribución de productos y rendimientos para cada una de las reacciones involucradas.

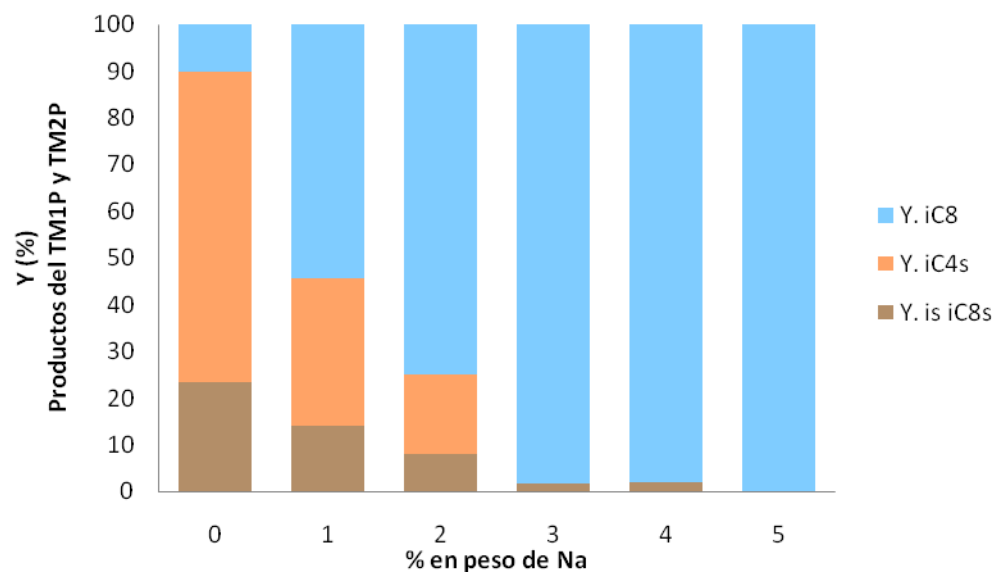
En las Figuras 6 y 7 se muestran los rendimientos y la distribución de los productos del 2-MT y de los 2-TMP's respectivamente. Estos rendimientos se presentan en porcentaje y fueron calculados a partir de las relaciones presentadas anteriormente en la sección 1.4.

**Figura 6. Rendimiento de los productos del 2-MT**



Fuente. Autor.

**Figura 7. Rendimientos de los productos de las olefinas**



Fuente. Autor.

El efecto de la adición de pequeñas cantidades de sodio en los catalizadores puede ser también analizado comparando el rendimiento del catalizador CMS15 de referencia, con cada uno de los catalizadores CMNa(x)S15 preparados. Para el 2-MT se observa que el rendimiento de los productos de la HDS (C5s y 2-MTHT) aumenta con el incremento de la cantidad de Na agregado, a expensas de la disminución de la alquilación del 2-MT con las olefinas, la cual presenta el menor rendimiento para este tipo de reacciones. La HDS tiene un máximo rendimiento a partir del catalizador CMNa(3)S15, para el cual se obtiene la inhibición total de la alquilación dando lugar a una mayor producción de C5s y en menor cantidad de 2-MTHT, producto intermedio de la HDS. Este hecho está de acuerdo con la mínima disminución de la conversión presentada anteriormente y con los resultados de otros trabajos en los cuales se encontró, que el catalizador con mejor desempeño hacia la producción de compuestos desulfurados era el que contenía un 3% de Na [24, 25]. En los catalizadores CMNa(4)S15 y CMNa(5)S15 también se encuentra un alto rendimiento hacia la HDS, pero se disminuye la producción de C5s y aumenta un poco la producción de 2-MTHT. El catalizador con el rendimiento más bajo hacia los C5s es el catalizador de referencia.

En el caso de las reacciones de las olefinas, los productos más importantes y significativos son los de la hidrogenación, el craqueo y la isomerización. La distribución de estos productos también cambia para cada catalizador, pero se observa que presentan una tendencia definida. La hidrogenación aumenta con el aumento del contenido de Na. Comparando el catalizador CMS15 de referencia con el CMNa(1)S15, se observa que la adición de 1% de Na hace el rendimiento hacia la hidrogenación de las olefinas HIDO aumente hasta alrededor del 50%. Para el catalizador CMNa(5)S15 se obtiene el mejor rendimiento de la reacción de hidrogenación y la inhibición de las reacciones de craqueo e isomerización de

dimetilhexenos y otros trimetilpentenos. El craqueo disminuye con la adición de Na y es inhibido al igual que la alquilación a partir de 3% de contenido de Na.

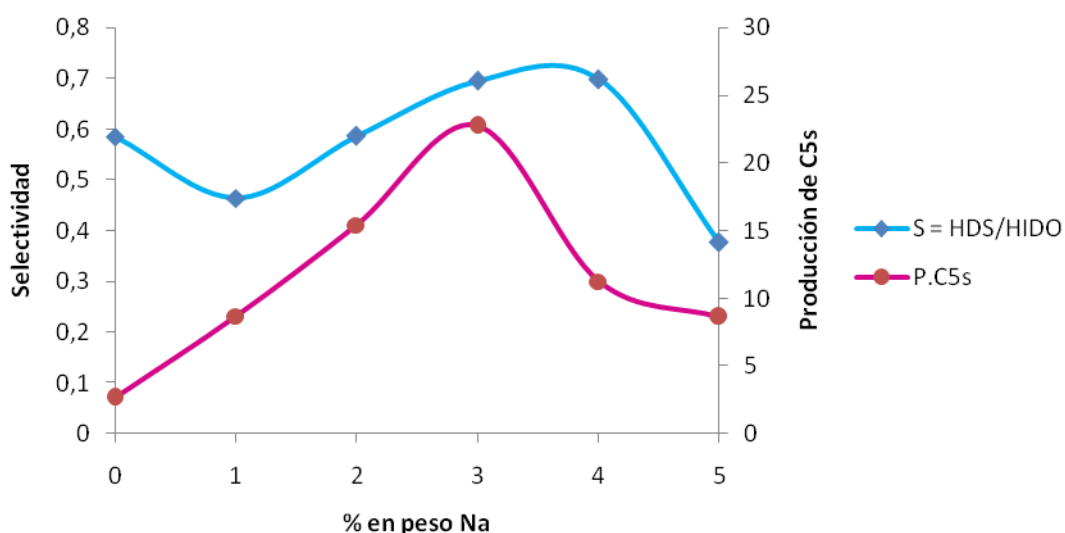
En general se puede apreciar que para el catalizador CMS15 las reacciones que predominan son reacciones tipo ácido y que éstas disminuyen ampliamente con la adición de tan solo un 1% en peso de Na. Comparando el comportamiento del catalizador CMS15 de referencia con los modificados con sodio, se observa que para el primero las reacciones hacia las que se obtiene mayor rendimiento son la alquilación y el craqueo, mientras que para el modificado la distribución cambia teniendo, un mayor rendimiento hacia la hidrogenación de olefinas, tendencia que persiste con el aumento en el contenido de Na. Este hecho pone en evidencia que ese comportamiento es debido a un cambio en las propiedades ácido-base de estos catalizadores, específicamente a una disminución en la acidez de Brønsted, la cual se ha demostrado que es necesaria para que se lleven a cabo estas reacciones, tal como se ha reportado en la literatura y en trabajos realizados anteriormente en el CICAT-UIS [24, 25, 27, 28].

Teniendo en cuenta estos resultados y sabiendo que el catalizador con el mejor desempeño deberá tener un adecuado balance entre HDS y HIDO, es necesario analizar cómo a medida que aumenta la adición de Na en pequeñas cantidades, varía la distribución de productos.

La selectividad  $S$ , cuantifica la relación entre la conversión del 2-MT hacia la HDS y la conversión de las olefinas hacia la hidrogenación HIDO. La Figura 8 representa el cambio en la selectividad en función de la cantidad de Na agregado. Los compuestos provenientes del 2-MT de mayor interés debido a la calidad y a las legislaciones ambientales de la gasolina, son los compuestos desulfurados, que como se mostró en la sección 2.2.1 Tabla 2 corresponden a el 1-penteno, 2-

penteno y n-pentano (C5s). Debido a esto el 2-MTHT en esta sección no es tenido en cuenta en la HDS para cuantificar la selectividad. Además de la selectividad S, en la Figura 8 también se presenta la producción de compuestos desulfurados en función del contenido de Na. Esta producción se calculó de la forma como se indicó en la sección 1.4.

**Figura 8. Selectividad HDS y productividad de C5s**



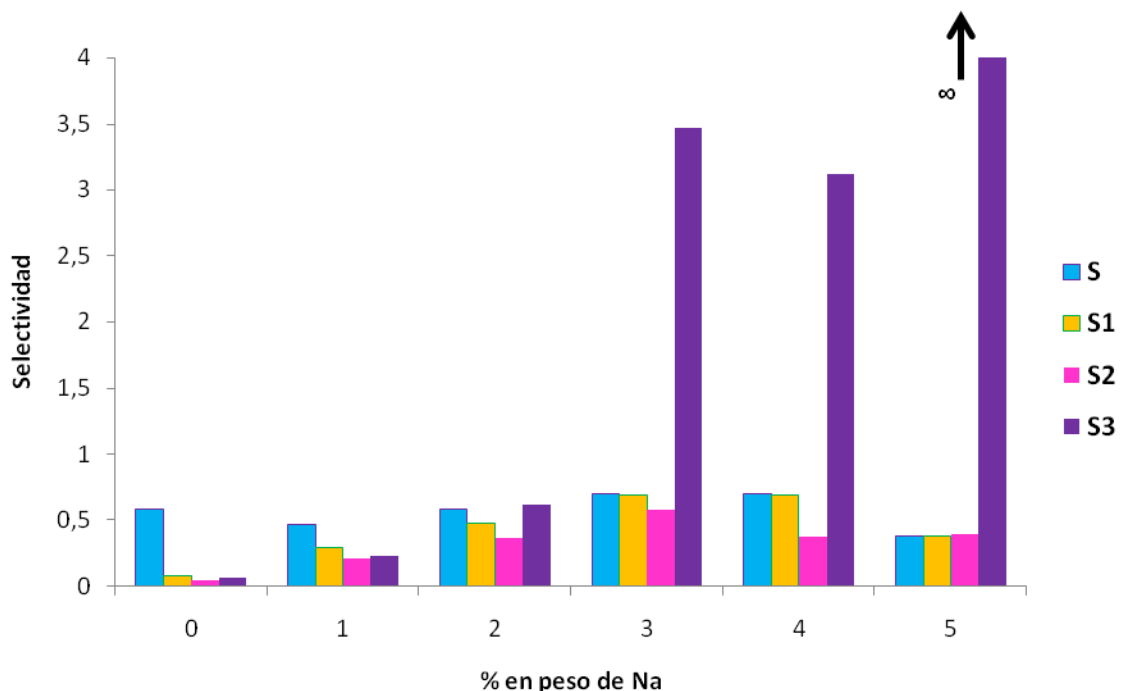
**Fuente. Autor**

En la Figura 8 se aprecian resultados interesantes. En esta gráfica se puede apreciar mejor la tendencia de la HDS hacia la formación de C5s, con la adición de sodio. En todos los casos se obtiene una mejora en esta producción comparando con el catalizador CMS15. Esta mejora tiene un máximo cuando el contenido de Na igual a 3%, pero para una cantidad de Na superior a 3% la producción de C5s disminuye respecto a ese máximo encontrado. Comparando la selectividad de los catalizadores con Na, con el catalizador CMS15 de referencia, se observa que para contenidos de Na de 3 y 4 %, hay un aumento en la selectividad respecto al CMS15. Para el caso del catalizador de referencia CMS15 se obtiene

unaselectividad igual a 0,6 sin embargo,este catalizador tiene la producción de C5s más baja de todos los catalizadores ensayados. Caso similar al del CMS15 ocurre con el catalizador CMNa(4)S15, éste también presenta un aumento en la selectividad, pero la disminución en la producción de C5s disminuye. En este sentido se puede decir que el catalizador CMNa(3)S15 tiene la mejor selectividad, presentando el mejor balance entre producción de compuestos desulfurados y hidrogenación de olefinas.

Para obtener una mayor información respecto al cambio en la selectividad y la distribución de productos, se analizaron las otras relaciones que se definieron en la sección 1.4, las cuales se presentan en la Figura 9.

**Figura 9. Relaciones entre la HDS y los productos de las olefinas**

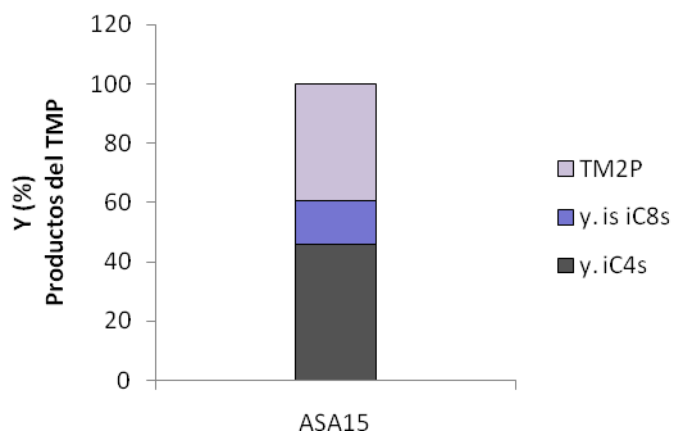


**Fuente. Autor.**

En la Figura 9 se observa que el catalizador con mayor relación  $S_3$ , definida en la sección 1.4 como  $C2-MT_{HDS}/C.TM2P$ , es el catalizador  $CMNa(5)S15$ . Esta relación tiende a infinito porque la conversión del  $TM2P$  es negativa, ya que como se mostró anteriormente este compuesto se está produciendo, como consecuencia de la isomerización del doble enlace de la olefina externa  $TM1P$ . Sin embargo este hecho conlleva a que el catalizador  $CMNa(5)S15$  obtenga la menor relación  $S_2$ , que relaciona la conversión del 2-MT hacia la HDS con la conversión de la olefina externa. Un similar comportamiento presentan los catalizadores  $CMNa(4)S15$  y el  $CMNa(3)S15$ . Estos resultados indican que el catalizador  $CMNa(3)S15$  tiene el mejor comportamiento integral, por su menor disminución en la conversión de 2-MT, mayor rendimiento hacia la HDS y mayor rendimiento hacia los C5s. Esto permite concluir que la adición de concentraciones del orden del 3% en peso de Na en los soportes de ASA conduce a un adecuado balance de la acidez que promueve solo las reacciones de isomerización del doble enlace y la isomerización estructural y que el valor de acidez es tal que no se llevan a cabo, otras reacciones de tipo ácido que requieren de una acidez más fuerte como son las de alquilación y el craqueo.

La Figura 10 presenta la distribución de productos encontrados en esta reacción con el ASA15 sin metales impregnados que ha sido denominado "blanco". La conversión de  $TM1P$  fue del orden del 20% en esta reacción y los productos que se obtuvieron son provenientes de las reacciones de craqueo, isomerización estructural e isomerización del doble enlace, las cuales son reacciones tipo ácido principalmente. De esta manera se muestra que el soporte no tiene incidencia alguna en la actividad HDS y HIDO encontrada.

**Figura 10. Distribución de productos para la reacción “Blanco”**



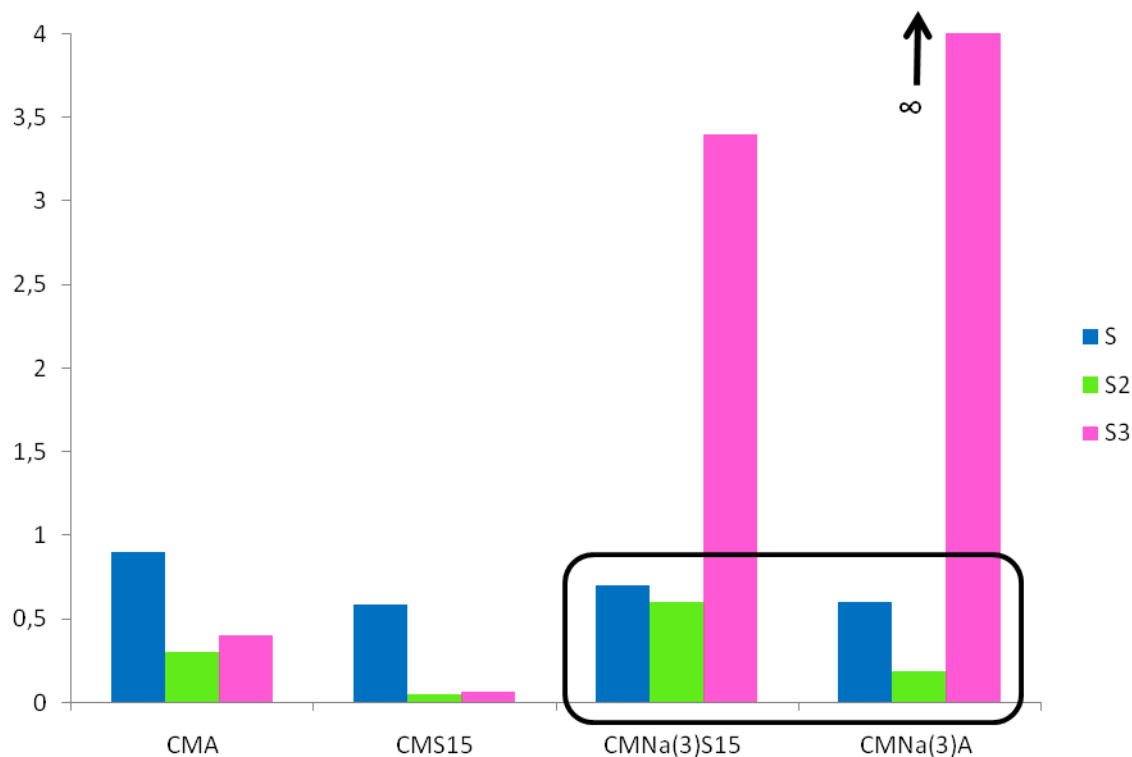
**Fuente. Autor.**

Para efectos de comparación con el catalizador utilizado industrialmente, se tomaron como referencia dos catalizadores soportados en una alúmina comercial ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), evaluados en trabajos anteriores, en el CICAT [26]. Estos catalizadores se nombran como: CMA al catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y CMNa(3)A al catalizador soportado en alúmina dopado con 3% en peso de Na. Los resultados de selectividad y las relaciones  $S_2$  y  $S_3$  definidas en 1.4, se presentan en la Figura 11.

Se observa que existe una significativa diferencia entre la selectividad HDS/HIDO, del catalizador soportado en alúmina y el catalizador soportado en ASA. Sin embargo, con la adición de sodio al catalizador soportado en ASA se logra una mejora en la actividad catalítica, que se ve reflejada en la mayor relación HDS/TM1P, en la menor disminución en la conversión del 2-MT y en la selectividad HDS/HIDO. Para el catalizador CMNa(3)A se observa también que la isomerización del doble enlace del TM1P al TM2P tiene lugar, lo que le aporta una mayor relación HDS/TM2P pero a su vez una mayor reactividad del TM1P [24].

La Parola et al. [27, 28] reportaron resultados similares, donde la adición del sodio a soportes ASA mejora la actividad de los catalizadores CoMo soportados, en la HDS del tiofeno. De la misma manera en el CICAT-UIS se han encontrado resultados igualmente favorables a la desulfuración con la adición de metales alcalinos a soportes de diferentes naturalezas [6, 22-26]. Estos resultados se atribuyen a un adecuado balance de la acidez, como se ha visto en el presente trabajo.

**Figura 11. Comparación entre la selectividad de los catalizadores CoMo soportados en alúmina y en ASA15 y modificados con 3% de sodio**



**Fuente. Autor**

Analizando en conjunto los resultados presentados en este trabajo de grado, se concluye, que estos se pueden dividir en dos grupos de acuerdo a su comportamiento. El primero, formado por catalizadores con un contenido de sodio menor al 3% en los cuales predominan reacciones como el craqueo la alquilación y la isomerización. En estos catalizadores el rendimiento hacia los productos desulfurados C5s aumenta con el aumento en la cantidad de sodio. El segundo grupo está formado por catalizadores con contenidos de sodio mayores a 3%, en donde se obtiene una inhibición de las reacciones ácidas y se promueven la isomerización del doble enlace y en menor proporción la isomerización estructural. En estos catalizadores el rendimiento hacia los productos desulfurados C5s tiende a disminuir. El catalizador con 3% en peso de sodio presenta un adecuado balance y la mayor actividad HDS como se mostró anteriormente.

### 3. CONCLUSIONES

El presente trabajo indica que con la adición de iones sodio a los aluminosilicatos amorfos ASA, utilizados como soporte de catalizadores CoMo se puede lograr un control fino de la acidez, en especial de la acidez Brönsted promoviendo reacciones de isomerización estructural y del doble enlace para obtener una mejora en la actividad hacia la HDS. Se encontró que el catalizador con un contenido de 3% en peso de sodio modificando el soporte ASA con una relación  $Si/(Si+Al)$  igual a 0,15, presenta una mejora en la actividad de desulfuración comparada con el catalizador sin dopar soportado en la misma ASA y con el convencional soportado en alúmina y en su rendimiento hacia los compuestos desulfurados cuando se llevan a cabo en reacciones simultáneas de HDS de 2-MT y HIDO de olefinas ramificadas.

#### 4. BIBLIOGRAFIA

- [1] X. Ma, L. Sun, C. Song. *Catal* 77 (2002) 107–116.
- [2] C. Song, *Catal. Today*. 86 (2003) 211-263.
- [3] Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial y Ministerio de Minas y energía de la república de Colombia. Resolución 1180. 21 de Junio de 2006.
- [4] S. Brunet, D. Mey, G. Pérot, C. Bouchy, F. Diehl. *Appl. Catal., A*. 278 (2005) 143-172.
- [5] D. Salazar, R. maya, E. Mariaca, S. Rodriguez, M. Aguilera. *Catal*. 98 (2004) 273-280.
- [6] D. Pérez, A. Lozano, C. Arias, V. Porras, G. Olarte, S. Giraldo, A. Centeno, *Rev. Colom. Quim.*, 2008, 37(2):219-131.
- [7] P. Grange, X. Vanhaeren. *Catal*. 36 (1997) 375-391.
- [8] M.A. Bari, S. Ahmed, A.M. Aitani, C.F. Deun. *App. Catal. A: Gen*. 303 (2006) 116-120.
- [9] S. Hatanaka, M. Yamada. *Ind. Eng. Chem. Res*. 36 (1997) 5110-5117.
- [10] I. Babich, J. Moulijn, *fuel* 82 (2003) 607.
- [11] T. Kaufmann, A. Kaldor, G. Stuntz, M. Kerby, L. Ansell. *Catal* 62 (2000) 77-90.
- [12] A. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo, G. Deganello. *J. Mol. Catal. A: Chem*. 271 (2007) 238-245.
- [13]. M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat. *Catal*. 130 (2008) 3–13.
- [14] V. La Parola, B. Dragoi, A. Ungureanu, E. Dumitriu, A. Venezia. *App. Catal. A: Gen*. 386 (2010) 43-50
- [15] E. Krebs, B. silvi, A. Daudin, P. Raybaud. *J Catal*. 260 (2008) 276-287.
- [16] M. Ali, T. Tatsumi, T. Masuda. *App. Catal*. 233 (2002) 77-90.
- [17] B. Pawelec, R. Navarro, J. Campos, A. López, P. Vasudevan, J. Fierro. *Catal*. 86 (2003) 73-85.

- [18] C. Emmanuel, C. Louis, A. Davidson, M. Breysse, F. Maugé, M. Vrinat. *J. Catal.* 220 (2003) 433-441.
- [19] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat. *Catal.* 86 (2003) 5-16.
- [20] J. Ramírez, F. Sanchez. *Catal.* 130 (2008) 267-271.
- [21] Y. saih, K. Segawa. *App. Catal. A : Gen.* 353 (2009) 258-265.
- [22] D.J. Pérez-Martínez, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno: *Proceedings International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF)*, Ixtapa-Zihuatanejo, Mexico, 2009.
- [23] D. Martínez. S. Giraldo, A. centeno. *Info. Tecnol.* 4123 20 (2009) 11-20
- [24] David Pérez Martínez, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno. Efecto del sodio en el desempeño de catalizadores CoMo soportados en aluminosilicatos amorfos en el hidrotreatmento de nafta de FCC. XXII Congreso Iberoamericano de catálisis, Viña del Mar, Chile, 5-10 de septiembre de 2010.
- [25] Pérez, David, Influence of the acid-base properties of the CoMo supported catalyst on the olefins hydrogenation in HDS environments. Trabajo Presentado para optar el título de Doctor en Ingeniería Química. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
- [26] D.J. Perez-Martinez, et al., *Appl. Catal. A: Gen.* (2010), doi:10.1016/j.apcata.2010.09.028.
- [27] V. La Parola, G. Deganello, A.M. Venezia. *Appl. Catal. A: General* 260 (2004) 237-247.
- [28] A.M. Venezia, F. Raimondi, V. La Parola, G. Deganello. *J. Catal.* 194, 393-400(2000)
- [29] V. La Parola, G. Deganello, S. Scirè, A.M. Venecia, *J. Solid StateChem.* 174 (2003) 482-488.
- [30] C. M.C. Vera, R. Aragón, ISSN 1850-1150.
- [31] S. Giraldo, A. Centeno. Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotreatmento de fracciones pesadas de crudos colombianos. Universidad Industrial de Santander, 2001, 210.