

*ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DE COMPUESTOS AROMÁTICOS SOBRE
CATALIZADORES Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE
REACCIÓN DE HIDROTRATAMIENTO*

RAFAEL ALBERTO BARAJAS RODRÍGUEZ

MAYRA PATRICIA RAMÍREZ GARCÍA



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)
BUCARAMANGA
2010

*ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DE COMPUESTOS AROMÁTICOS SOBRE
CATALIZADORES Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE
REACCIÓN DE HIDROTRATAMIENTO*

RAFAEL ALBERTO BARAJAS RODRÍGUEZ

MAYRA PATRICIA RAMÍREZ GARCÍA

Trabajo de grado presentado como requisito para acceder al título de:
Ingeniero Químico

Director

Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado

Co-directora

Prof. Sonia A. Giraldo

Asesor

Dr. Víctor G. Baldovino M.

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

2010

Dedicatoria

A Dios por ser mi fortaleza y el guía de cada paso de mi vida

A mis padres Roberto y Claudia por su apoyo incondicional en todos los momentos de mi vida; su esfuerzo, amor y dedicación en mi formación y por ser unos padres ejemplares.

A mi hermana Claudia Julieth por ser mi amiga y la persona que siempre ha estado a mi lado, compartiendo cada uno de mis logros y a mi abuela Amira por su apoyo.

A Rafael por su amor, su apoyo incondicional y su esfuerzo para la realización de cada una de nuestras metas.

A mis amigos y compañeros por todos los gratos momentos que compartimos tanto académicos como personales.

Mayra Patricia Ramírez García

Dedicatoria

A Dios padre por ser mi creador, mi luz y mi guía.

A mis padres Soraya y Rafael por ser mi ejemplo a seguir; por su amor, dedicación y enseñanza en cada una de mis etapas y por ser el motor de mi vida.

A mis hermanos Leonardo, Alexandra, Yuly y Patricia por su compañía a lo largo de mi vida y por su apoyo en la realización de este sueño.

A Mayra por su amor incondicional en cada momento de nuestras vidas.

Y sus padres Claudia y Roberto por su apoyo y por sus oraciones.

A mis compañeros y amigos Jorge, Felipe, Claudia, Camilo, Rhay, Diego, Oscar y Lizeth por formar parte de esta etapa tan enriquecedora de la vida como lo fue la universidad.

Rafael Alberto Barajas Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a:

El profesor Aristóbulo Centeno por su dedicación en la dirección de este proyecto, además de sus enseñanzas y conocimientos brindados.

A la profesora Sonia A. Giraldo por su apoyo y valiosos aportes a este trabajo.

Al Doctor Víctor Gabriel Baldovino por su orientación en el desarrollo de este trabajo.

A los miembros del Centro de Investigaciones en Catálisis por su colaboración en especial a Jorge Manrique, Giovanni Olarte y Andrea Moreno por su dedicación en las ayudas prestadas.

Al grupo de investigaciones en Biohidrometalúrgia de la UIS por la realización de las pruebas de absorción atómica.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la Escuela de Ingeniería Química por las enseñanzas impartidas que nos formaron como profesionales.

Este trabajo de grado fue desarrollado dentro del marco del proyecto “Determinación de condiciones de hidrotreatmento de diesel proveniente de fracciones pesadas: Estudio de la influencia de la composición”. Código 5435 financiado por la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	20
1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	21
1.2.1 Adsorción–desorción de nitrógeno	21
1.2.2 Espectroscopia de absorción atómica	21
1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	22
1.3.1 Activación.....	22
1.3.2 Ensayo Catalítico.....	22
1.3.3 Expresión de resultados	24
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	25
2.1.1 Adsorción–desorción de nitrógeno	25
2.1.2 Espectroscopia de absorción atómica.....	25
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	26
2.2.1 Pruebas preliminares.....	26
2.2.2 HDA de naftaleno	30
2.2.3 HDA de tetralina	31
3. CONCLUSIONES	34
4. RECOMENDACIONES.....	35
BIBLIOGRAFÍA.....	36

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reacción de Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.	17
Figura 2. Reacción de hidrogenación del naftaleno.	18
Figura 3. a) Actividad catalítica, b) Selectividad (S_{trans-}) en reacciones de HDA de NFT con catalizadores Pd/(Pd+Pt)= 0,2 y 0,8 a diferentes temperaturas y velocidades espaciales en estado estable.	27
Figura 4. Actividad catalítica y selectividad (S_{trans-}) en la HDA de TTL con el catalizador Pd/(Pd+Pt)=0,2 a diferentes temperaturas y 3% de TTL en estado estable.	28
Figura 5. Actividad catalítica y selectividad (S_{trans-}) en la HDA de TTL con el catalizador Pd/(Pd+Pt)=0,9 a 483 y 473 K; y 3% de TTL en estado estable.	29
Figura 6. Efecto de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) en la hidrogenación de naftaleno sobre: a) La conversión de NFT ($\%C_{NFT}$) y TTL ($\%C_{TTL}$). b) La selectividad (S_{trans-}); a 543 K en estado estable.	31
Figura 7. Efecto de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) en la hidrogenación de tetralina sobre: a) La conversión ($\%C_{TTL}$). B) La selectividad (S_{trans-}); a 473 K en estado estable.	33

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de reacción.	23
Tabla 2. Composición metálica, proporción molar y propiedades texturales de los catalizadores.	26

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DE COMPUESTOS AROMÁTICOS SOBRE CATALIZADORES Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN DE HIDROTRATAMIENTO*

AUTORES: RAFAEL ALBERTO BARAJAS RODRÍGUEZ, MAYRA PATRICIA RAMÍREZ GARCÍA**

PALABRAS CLAVES: Catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃, naftaleno, tetralina, hidrodesaromatización, selectividad, ruta HID.

DESCRIPCIÓN:

El desarrollo de la ruta directa (HID) de hidrodesulfuración (HDS) ha sido estudiado a través de la hidrodesaromatización (HDA) de moléculas aromáticas, debido a la relación en el mecanismo por el cual se sugiere que ambas reacciones proceden. En el siguiente trabajo de grado se estudio la reactividad en ausencia de H₂S de moléculas representativas de los aromáticos presentes en el combustible diesel. Una serie de catalizadores bimetalicos Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ con diferentes proporciones molares Pd/(Pd+Pt) fueron preparados mediante la técnica de co-impregnación; y caracterizados por absorción atómica y adsorción-desorción de nitrógeno. Los catalizadores fueron evaluados en dos tipos de reacción: (i) HDA de naftaleno (NFT) a 543 K y (ii) HDA de tetralina (TTL) a 473 K, ambas utilizando 3% en peso de la molécula modelo y una presión de 5 MPa.

Los resultados muestran la alta capacidad hidrogenante de los catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃; y la influencia de la temperatura y la proporción molar Pd/(Pd+Pt) sobre la conversión de la tetralina (%C_{TTN}) y la selectividad (S_{trans}). Se pudo concluir principalmente que la reactividad es controlada por la proporción molar de los metales en la fase activa, donde el incremento en la selectividad es debido al "roll-over" del producto intermedio sobre la superficie catalítica.

*Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Director Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado; Codirector Prof. Sonia A. Giraldo; Asesor Dr. Víctor G. Baldovino M.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE REACTIVITY OF AROMATIC COMPOUNDS OVER Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS UNDER DIFFERENT CONDITIONS OF REACTION OF HYDROTREATMENT*

AUTHORS: RAFAEL ALBERTO BARAJAS RODRÍGUEZ, MAYRA PATRICIA RAMÍREZ GARCÍA**

KEYWORDS: Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts, naphthalene, tetralin, hydrodearomatization, selectivity, HYD route.

DESCRIPTION:

The development of the direct route (HYD) of hydrodesulfurization (HDS) has been studied through the hydrodearomatization (HDA) of aromatic compounds due to the relationship in the mechanism by which it is suggested that both reactions proceed. In this final studies work report, the reactivity of representative molecules of the aromatics present in diesel fuel was evaluated in the absence of H₂S. A series of bimetallic Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts with different Pd/(Pd+Pt) molar ratios were prepared by the co-impregnation technique and characterized by atomic absorption and nitrogen adsorption-desorption techniques. The catalysts were tested in two kinds of reactions: (i) HDA of naphthalene (NFT) at 543 K and (ii) HDA of tetralin (TTL) at 473 K. In both reactions, a 3% in mass of the model molecule and 5 MPa of pressure was used.

The results show the high hydrogenating capacity of the Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts; and the influence of the temperature and the Pd/(Pd+Pt) molar ratio over the tetralin conversion (%C_{TTL}) and the selectivity (*S_{trans}*). Principally, it was concluded that the reactivity is controlled by the Pd/(Pd+Pt) molar ratio of the metals in the active phase where the increase in the selectivity is due to the “roll-over” of the intermediate product over the catalytic surface.

*Final studies work report

** Physical-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Director Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado; Co-director Prof. Sonia A. Giraldo; Advisor Dr. Víctor G. Baldovino M.

INTRODUCCIÓN

Las normas ambientales han exigido a la industria de la refinación del petróleo la disminución del contenido de azufre (S) y estructuras poliaromáticas presentes en las diferentes fracciones del petróleo, principales fuentes contaminantes del medio ambiente. Mientras la unión europea y algunos países industrializados han impuesto una cantidad máxima de 10 ppm de azufre en el combustible diesel [1], Colombia ha establecido según la ley 1205 de 2008 un nivel máximo de 50 ppm de azufre a partir de enero 1 de 2013 [2].

El hidrotratamiento (HDT) se presenta como una solución a la remoción de heteroátomos como S, N y O presentes en los distintos cortes del petróleo, entre estos los del diesel, por medio de diferentes reacciones catalíticas [3]; una de ellas es la de hidrodesulfuración (HDS) que permite la remoción del azufre el cual es el precursor de gases SO_x , que son los causantes en parte de la lluvia acida.

Los catalizadores Co-Mo y principalmente el Ni-Mo, actualmente utilizados en el HDT no son los adecuados para llevar a cabo una desulfuración profunda, que es la necesaria para responder a las exigencias de las normas ambientales [4,5]. La razón es que algunos de los compuestos contenidos en el diesel, específicamente los de la familia de los alquildibenzotiofenos, especialmente el 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6 DMDBT) son altamente refractarios al hidrotratamiento y prácticamente no son eliminados durante éste. Por tanto el desarrollo de nuevos catalizadores está enfocado al mejoramiento de su comportamiento en la HDS de estos compuestos altamente recalcitrantes.

Simultáneamente a las reacciones de HDS, durante el HDT catalítico de las corrientes de diesel, ocurren reacciones de hidrodesaromatización (HDA) y de hidrodesnitrogenación (HDN), que conducen a la saturación de compuestos

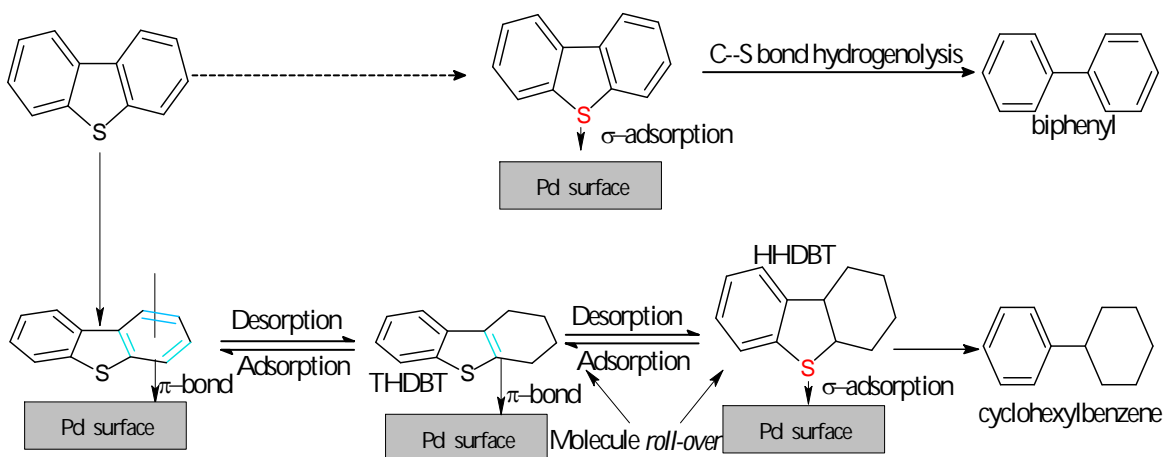
aromáticos [6] y a la eliminación del nitrógeno, respectivamente. Las reacciones de HDA conllevan a un mejoramiento de la calidad del diesel, aumentando el índice de cetano y contribuyendo a la disminución de partículas contaminantes. Durante el desarrollo de estas reacciones paralelas, fuertes efectos de inhibición y competición por la hidrogenación de anillos bencénicos y anillos aromáticos se presentan y por la neutralización de los sitios ácidos del catalizador por parte de las moléculas nitrogenadas de carácter básico [7].

Concretamente hablando de la HDS, que es el tema de interés en este trabajo de grado, se sabe que la reacción de desulfuración de los compuestos del tipo dibenzotiofeno (DBT), dentro de los cuales se pueden clasificar los alquildibenzotiofenos, ocurre a través de dos rutas paralelas. En la Figura 1 se muestra el esquema de reacción del DBT propuesto por Baldovino et al. [8] en ella se puede distinguir la ruta de desulfuración directa (DDS) y la ruta de desulfuración a través de una hidrogenación (HID) previa. El desarrollo de la ruta directa implica la hidrogenólisis inmediata del átomo de azufre asociada a la adsorción previa de la molécula sobre la superficie del catalizador. Esta adsorción está controlada por las limitaciones estéricas que presentan los alquildibenzotiofenos y por lo tanto la desulfuración de estos compuestos por esta ruta es muy baja.

Por su parte, la ruta de hidrogenación implica la saturación de un anillo aromático antes de la hidrogenólisis del átomo de azufre por adsorción sobre el catalizador. Esta hidrogenación de uno de los anillos aromáticos le confiere cierta flexibilidad a la molécula azufrada, permitiéndole su adsorción sobre el catalizador, obviando así los impedimentos estéricos. Por lo tanto la promoción de la ruta de hidrogenación es una estrategia adecuada para lograr altos niveles de desulfuración de moléculas altamente refractarias a la HDS como es el caso del 4,6 DMDBT. En la Figura 1, se puede también observar la secuencia de pasos de la ruta de HID en los que la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos y el

giro sobre sí mismo de la molécula para re-adsorberse (*“roll-over”*) están presentes y se constituyen en pasos definitivos en el control de la reacción.

Figura 1. Reacción de Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.



Fuente: V.G. Baldovino et al. [8].

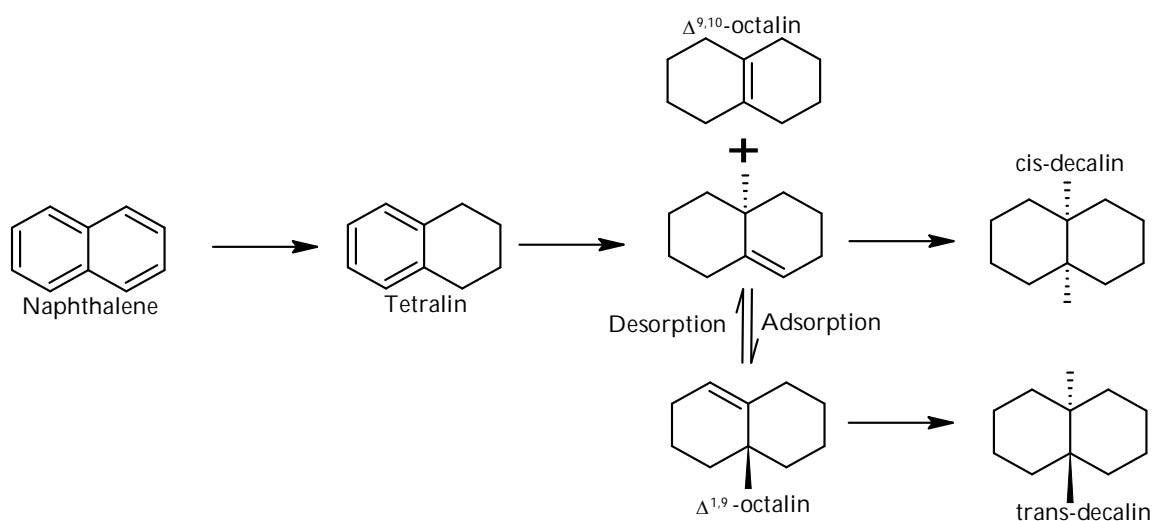
Varios autores han demostrado que la HDS del 4,6 DMDBT ocurre en gran proporción vía ruta HID [4], debido a los impedimentos que los grupos metilo en las posiciones adyacentes al átomo de azufre presentan durante la adsorción catalítica para la eliminación directa de este, como se ha mencionado anteriormente. Si lo que se desea es entender el comportamiento del catalizador hacia el desarrollo de las dos diferentes rutas de reacción, el uso de una molécula como el DBT, el cual no presenta impedimentos estéricos que condicionen la selectividad, es lo adecuado. Así, un catalizador selectivo hacia la ruta HID durante la HDS del DBT, será aun más selectivo hacia esta ruta para el 4,6 DMDBT [9]. Por esta razón, el desarrollo y entendimiento de la ruta HID es una pieza clave en el esfuerzo por encontrar catalizadores más eficientes para una HDS profunda.

Como se muestra en la Figura 1, la hidrogenación de los anillos aromáticos es fundamental en el desarrollo de la ruta de HID de los alquildibenzotiofenos y por lo tanto su estudio se hace importante para el desarrollo de los catalizadores.

Moléculas diaromáticas como el naftaleno y monoaromáticas como la tetralina podrían servir para tal fin.

Weitkamp [10] propuso el esquema de reacción del naftaleno que se presenta en la Figura 2. En ella se observa que el único producto de la hidrogenación del naftaleno es la tetralina y que ésta es inicialmente hidrogenada a los intermedios $\Delta^{9,10}$ -octalina y $\Delta^{1,9}$ -octalina. La $\Delta^{9,10}$ -octalina, la cual tiene el doble enlace en la posición de puente dará solo cis-decalina; ya que la adición de los átomos de hidrógeno ocurre por el mismo lado. La $\Delta^{1,9}$ -octalina, dependiendo de cómo se encuentre orientado el átomo de hidrogeno en la posición 10 hacia la superficie del catalizador puede dar; cis-decalina cuando está encarado hacia la superficie ó trans-decalina cuando está alejado de la superficie.

Figura 2. Reacción de hidrogenación del naftaleno.



Fuente: A.W. Weitkamp [10].

Este último mecanismo en el cual la trans-decalina es producida, ha sido relacionado con el mecanismo de “roll-over” por el cual también se sugiere que procede la ruta HID de HDS. Es así, que la hidrogenación de los anillos aromáticos del naftaleno en ausencia de H_2S ha sido propuesta como reacción

modelo que puede proporcionar información relevante para ser aplicada en el desarrollo de la ruta HID de la HDS de los alquildibenzotiofenos [11].

Varios autores han propuesto el uso de metales nobles como fase activa de catalizadores para la HDA del naftaleno y la tetralina [12,13]; así como también para el entendimiento de la ruta HID de HDS [14]. Estos catalizadores han presentado buena actividad catalítica en la hidrogenación de compuestos aromáticos, contraria a la baja capacidad hidrogenante de los catalizadores convencionales. Además sus aleaciones pueden reducir el envenenamiento por H₂S [15].

Entre estos metales se encuentran el paladio (Pd), el cual ha exhibido alta selectividad hacia la trans-decalina en la HDA y hacia la ruta HID en la HDS; a pesar de presentar baja actividad catalítica [10,11]. El platino (Pt), conocido por su alta capacidad hidrogenante [16], ha exhibido alta selectividad hacia la producción de cis-decalina en la HDA y hacia la ruta DDS en la HDS [17,18]. Debido a las anteriores características, el uso del catalizador bimetálico Pd-Pt es atractivo para llevar a cabo reacciones de hidrogenación de anillos aromáticos y bencénicos para comprender el desarrollo de la ruta HID.

Basados en estos hechos se propone estudiar en el presente trabajo, la reactividad en la hidrogenación del naftaleno y la tetralina sobre catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ como una función de la relación molar Pd/(Pd+Pt) a diferentes temperaturas, para establecer qué efecto posee este sistema catalítico sobre la fracción trans-decalina/cis-decalina de los isómeros presentes en los productos, que indirectamente se relaciona con la selectividad hacia la ruta HID en la reacción de HDS.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describe el procedimiento para la preparación, caracterización y evaluación de los catalizadores monometálicos Pd, Pt y bimetálicos Pd-Pt soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Para la preparación de los catalizadores se utilizó como soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*procatalyse*). La alúmina fue previamente triturada y tamizada para obtener un diámetro de partícula entre 0,3 y 0,6 mm, posteriormente se secó por 2 horas a 393 K y calcinó por 4 horas a 773 K en un flujo de aire. Después de calcinada, la alúmina presento las siguientes características: Área superficial, $A_S(\text{BET})=204 \text{ m}^2/\text{g}$; volumen total de poro, $V_P=0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro promedió de poro, $D_P=129 \text{ \AA}$.

Los catalizadores monometálicos Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados por el método de impregnación húmeda incipiente a partir de una solución acuosa (igual al volumen de poro de la alúmina con un 20% de exceso) de las sales precursoras PdCl₂ (Aldrich 99,0%) y H₂PtCl₆.4H₂O (Aldrich 99,9%) respectivamente.

Se utilizó el método de co-impregnación húmeda incipiente para la preparación de los catalizadores bimetálicos Pd-Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de diferentes proporciones molares Pd/(Pd+Pt) a partir de una solución acuosa de ambas sales. Los catalizadores se dejaron a temperatura ambiente durante 24 horas para posteriormente secarlos por 12 horas a 393 K y calcinarlos por 4 horas a 773 K en un flujo de aire de 100 ml/min.

La nomenclatura utilizada para la identificación de los catalizadores indica el valor de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) a partir de los contenidos reales de Pd y Pt.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción–desorción de nitrógeno y espectroscopia de absorción atómica.

1.2.1 Adsorción–desorción de nitrógeno

El análisis textural de los catalizadores se obtuvo a través de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno proporcionadas por un equipo NOVA 1200 Quantachrome, utilizando como adsorbato N₂ (AGA Fano, grado 4.6) y N₂ líquido (AGA Fano) para obtener una temperatura de baño de 77 K. previamente las muestras (0,200-0,250 g) fueron desgasificadas durante 12 horas a 373 K y una presión de vacío de 10⁻⁵ mm de Hg. Este análisis permitió conocer el área superficial específica (A_s), calculada por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller); el diámetro de poro (D_p) y el volumen total de poro (V_p), calculados por el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda).

1.2.2 Espectroscopia de absorción atómica

Esta técnica fue utilizada para determinar el contenido real de Pd y Pt en cada uno de los catalizadores preparados. Para esto se disolvió cada catalizador en su estado oxidado en 20 ml de una solución de agua regia a 333 K por 8 horas con agitación constante. Finalmente cada solución se aforó hasta un volumen de 100 ml. Estas pruebas se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Buck Scientific modelo 210 VGP en los laboratorios de Biohidrometalurgia de la UIS.

1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La evaluación catalítica se realizó en un sistema de reacción de lecho fijo y flujo continuo (CATATEST) ubicado en el centro de investigaciones en catálisis (CICAT), sistema ampliamente descrito en trabajos anteriores del mismo centro de investigación [19].

La cantidad de catalizador utilizado fue de 0.5 g, diluido en esferas de vidrio de borosilicato (Merck) de 1 mm de diámetro conformando un volumen de lecho catalítico de 2 cm³.

1.3.1 Activación

La activación de los catalizadores se realizó *in situ*. Previo a la activación, los catalizadores fueron secados por 1 hora a 393 K en un flujo de N₂ (Oxígenos de Colombia, grado 4.6) de 100 ml/min. Posteriormente los catalizadores fueron activados por reducción de H₂ (Oxígenos de Colombia, grado 5.0) en un flujo de 100 ml/min durante 3 horas a 673 K y presión atmosférica.

1.3.2 Ensayo Catalítico

El comportamiento catalítico se evaluó en 2 tipos de reacciones: (i) HDA de naftaleno (NFT) y (ii) HDA de tetralina (TTL), ambas en ausencia de H₂S. La composición de la carga líquida fue de 3% de NFT (Laboratorios León) ó 3% de TTL (Merck), utilizados como moléculas modelo de compuestos aromáticos; 95% de ciclohexano (Mallinckrodt 99%), utilizado como solvente y 2% de hexadecano (Sigma-Aldrich 99%), utilizado como estándar interno para los análisis cromatográficos.

Inicialmente fueron realizadas una serie de reacciones de HDA de NFT y TTL para definir las temperaturas de operación del sistema, así como también para conocer en forma general la reactividad y comportamiento de los catalizadores.

Las condiciones de reacción fueron escogidas para tratar de reproducir un ambiente típico de un reactor de hidrot ratamiento y obtener una proporción trans-decalina/cis-decalina constante, lejos de las condiciones a la cual la cis-decalina pueda isomerizarse a trans-decalina [17,20]. Adicionalmente para permitir un correcto análisis de la proporción trans-decalina/cis-decalina, la conversión del naftaleno se mantuvo cerca o en 100% para descartar el efecto inhibitor que tiene éste en la saturación completa de la tetralina hacia decalinas.

Las condiciones de las reacciones se muestran en la Tabla 1. A estas condiciones se verificó en trabajos anteriores la ausencia de limitaciones difusionales [21].

Tabla 1. Condiciones de reacción.

VARIABLE	VALOR
Temperatura HDA de NFT	543 K
Temperatura HDA de TTL	473 K
Presión	50 bares
Flujo de carga líquida	30 ml/h
Relación H ₂ /carga líquida	500 NL/L
Cantidad de catalizador	0.5 g
Volumen de lecho catalítico diluido con esferas de vidrio	2 cm ³

Fuente. Los autores

Los productos líquidos de reacción fueron analizados usando la técnica de cromatografía de gases. Se utilizó un equipo HP 6890 GC provisto de un detector FID (Detector de ionización de llama), una columna HP-1 (100 m x 0,25 mm x 0,5µm) y un inyector Split. Además se empleó Helio analítico (Oxígenos de Colombia) como fase móvil; Hidrogeno (Oxígenos de Colombia, grado 5.0) y Aire 4.7 FID (Oxígenos de Colombia). Todas las pruebas catalíticas fueron realizadas

hasta alcanzar el estado estable durante 10 para observar su desempeño y estabilidad en la reacción.

1.3.3 Expresión de resultados

La actividad catalítica para la HDA de NFT y TTL fue expresada por el porcentaje de conversión $\%C_{NFT}$ y $\%C_{TTL}$, respectivamente.

El rendimiento de los productos de reacción ($\%y_{TTL}$, $\%y_{TDC}$ y $\%y_{CDC}$) para la tetralina (TTL), trans-decalina (TDC) y cis-decalina (CDC) respectivamente, fue definido mediante la siguiente ecuación.

$$\%y_j = 100 \times \frac{n_j}{n_i^0} \quad (\text{Eq. 1})$$

Donde: $j = \text{TTL, TDC ó CDC}$; $n_j =$ moles finales del producto y $n_i^0 =$ moles iniciales del reactivo.

Para los dos tipos de reacción, la selectividad hacia los productos isómeros *trans*-decalina sobre *cis*-decalina (S_{trans-}) fue definida mediante la siguiente ecuación.

$$S_{trans-} = \frac{\%y_{trans-}}{\%y_{cis-}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Adicionalmente se calculó la conversión de la tetralina en las reacciones de HDA de NFT ($\%C_{TTN}$) para observar que cantidad de esta se transformó a decalinas. La $\%C_{TTN}$ se definió mediante la siguiente ecuación.

$$\%C_{TTN} = 100 \times \frac{n_{TDC} + n_{CDC}}{n_{TTL} + n_{TDC} + n_{CDC}} \quad (\text{Eq. 3})$$

El error experimental en el balance de masa de la reacción a partir del análisis cromatográfico fue del 5%, lo cual es típico en estas mediciones.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.1 Adsorción–desorción de nitrógeno

La Tabla 2 presenta las propiedades texturales del soporte, los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Tomando como referencia el soporte, se observa una leve disminución en el área superficial específica y el diámetro de poro, debido principalmente a la incorporación del Pd y Pt al soporte. Por otro lado el volumen total de poro disminuyó en cada uno de los catalizadores tomando el mismo valor independientemente de la cantidad impregnada. Claramente se observa que el proceso de incorporación disminuye las propiedades texturales iniciales de la alúmina debido a la incorporación de los metales, como era de esperarse y posiblemente debido al carácter ácido de las soluciones impregnantes, las cuales pueden diluir la alúmina durante el proceso de impregnación [22].

2.1.2 Espectroscopia de absorción atómica

En la Tabla 2 también se presenta la composición real de los metales impregnados en los catalizadores, obtenida mediante absorción atómica; y la proporción molar Pd/(Pd+Pt) a partir de los contenidos reales.

El contenido de los metales concuerda con el contenido nominal planteado para cada uno de los catalizadores, esto confirma que el procedimiento empleado de preparación de los catalizadores fue el correcto, asegurando una incorporación eficiente de los metales al soporte.

Tabla 2. Composición metálica, proporción molar y propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Pd/(Pd+Pt)	$A_{S(BET)} (m^2/g)$	$V_P (cm^3/g)$	$D_P (A)$
$\gamma-Al_2O_3$	---	204	0.6	129
Pt (2.2)	0	168	0.5	122
Pd (0.3)-Pt (1.9)	0.2	175	0.5	109
Pd (0.8)-Pt (0.7)	0.7	178	0.5	105
Pd (1.0)-Pt (0.4)	0.8	176	0.5	116
Pd (1.8)-Pt (0.4)	0.9	169	0.5	119
Pd (1.7)	1	167	0.5	124

Fuente. Los autores

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Los resultados y discusión fueron divididos en tres secciones. Las pruebas preliminares permitieron entender el comportamiento del NFT y establecer la temperatura de reacción en la HDA de la TTL. Las subsiguientes pruebas de HDA de NFT y TTL describen la influencia de la proporción molar de los metales nobles en el desempeño catalítico.

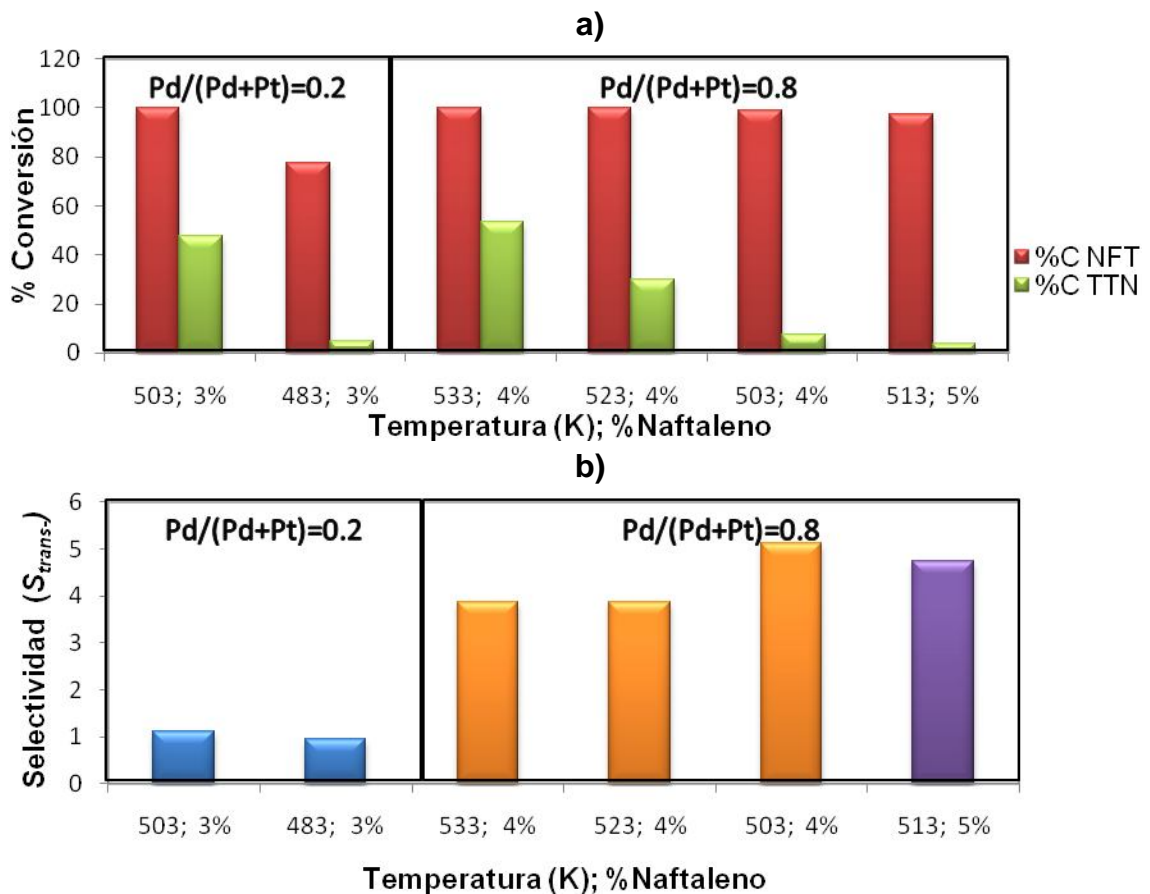
2.2.1 Pruebas preliminares

Inicialmente se realizaron las pruebas preliminares del naftaleno con el fin de observar el comportamiento catalítico de éste bajo diferentes condiciones.

La Figura 3 muestra respectivamente, la actividad catalítica y la selectividad (S_{trans}) de los catalizadores Pd/(Pd+Pt)= 0,2 y 0,8 a diferentes temperaturas y velocidades espaciales. En ella se puede observar que la proporción molar de los metales, la temperatura y la velocidad espacial no afectan la conversión del naftaleno, siendo

esta aproximadamente 100% en todos los casos. A diferencia de la conversión de la tetralina (% C_{TTN}) que se ve influenciada por cada una de estas variables, siendo la temperatura la que ejerce cambios más significativos. Por otro lado la selectividad (S_{trans-}), cambia principalmente debido a la proporción Pd/(Pd+Pt). Stanislaus et al. [23] estudiaron la hidrogenación de anillos aromáticos, donde demostraron que la saturación de estos se da primero en aquellos con mayor número de anillos. Es decir naftaleno (diaromático) primero que tetralina (monoaromático). Así también Albertazzi et al. [24] reportaron similares conversiones del naftaleno sobre catalizadores bimetálicos Pd-Pt.

Figura 3. a) Actividad catalítica, b) Selectividad (S_{trans-}) en reacciones de HDA de NFT con catalizadores Pd/(Pd+Pt)= 0,2 y 0,8 a diferentes temperaturas y velocidades espaciales en estado estable.



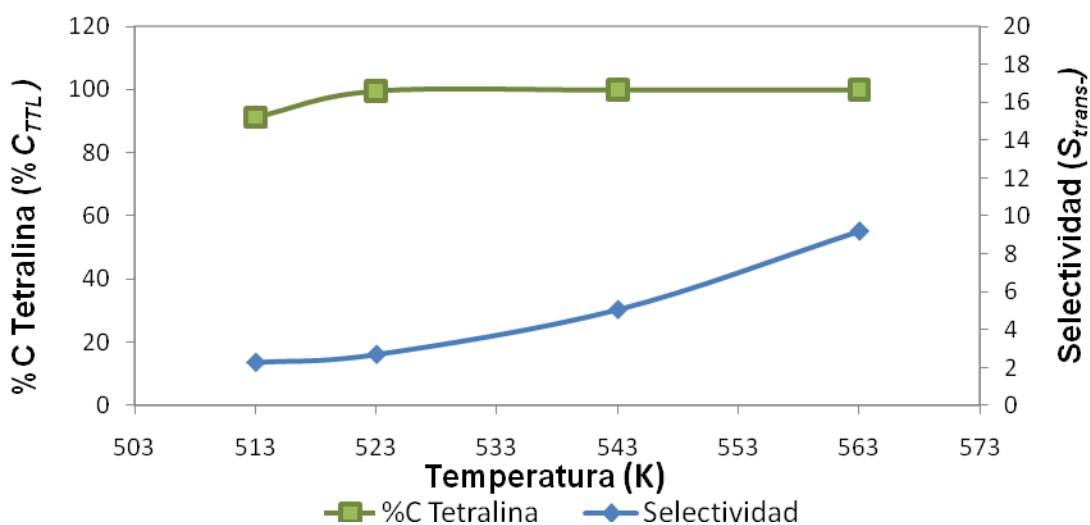
Fuente. Los autores

Después de las pruebas preliminares del naftaleno, se realizaron las pruebas preliminares de la tetralina con el fin de observar el comportamiento catalítico de está y establecer la temperatura de reacción.

La Figura 4 muestra el efecto de la temperatura sobre la actividad y selectividad del catalizador $Pd/(Pd+Pt)=0,2$ para la hidrogenación de la tetralina. En ella se observa la disminución de la selectividad a medida que disminuye la temperatura, dando valores en donde predomina la trans-decalina (S_{trans-})= 9,2 a 563 K hasta valores en donde la trans-decalina es casi el doble de la cis-decalina (S_{trans-})= 2,28 a 513 K. Este comportamiento ha sido observado en trabajos anteriores, en el cual valores altos de selectividad son debidos a la reacción de isomerización de cis-decalina a trans-decalina por efectos térmicos [20].

Por su parte, la conversión de la tetralina ($\%C_{TTL}$) mantuvo un valor constante de 100% a temperaturas por encima de los 523 K; por debajo de está, la conversión empieza a disminuir mostrando la dependencia con la temperatura.

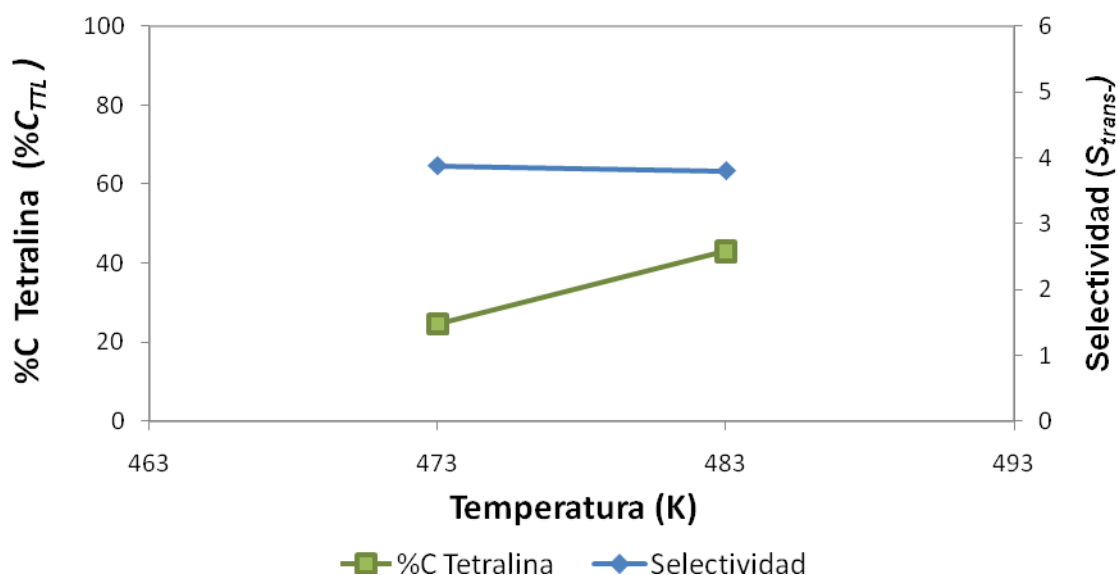
Figura 4. Actividad catalítica y selectividad (S_{trans-}) en la HDA de TTL con el catalizador $Pd/(Pd+Pt)=0,2$ a diferentes temperaturas y 3% de TTL en estado estable.



Fuente. Los autores

La Figura 5 muestra la actividad catalítica y selectividad de la tetralina para el catalizador Pd/(Pd+Pt)=0,9 a 483 y 473 K. En ella se observa una disminución sustancial en la conversión de la tetralina ($\%C_{TTL}$) para un cambio de 10 grados en la temperatura de reacción, mientras que la selectividad se mantiene constante. Los resultados para esta prueba preliminar muestran una conversión de la tetralina ($\%C_{TTL}$) del 25% a 473 K, conversión en la cual se registra una inhibición en la isomerización de cis-decalina a trans-decalina debido a una gran cantidad de tetralina presente en los productos [17].

Figura 5. Actividad catalítica y selectividad (S_{trans-}) en la HDA de TTL con el catalizador Pd/(Pd+Pt)=0,9 a 483 y 473 K; y 3% de TTL en estado estable.



Fuente. Los autores

A partir de los resultados y discusión de las pruebas preliminares se determinó para las condiciones de reacción de las pruebas de HDA que: (i) se puede descartar el efecto inhibitorio que puede tener el naftaleno sobre la hidrogenación de la tetralina a decalinas, (ii) es aconsejable el uso de una temperatura por debajo de 513 K en donde se garantice la inhibición de la isomerización debido a

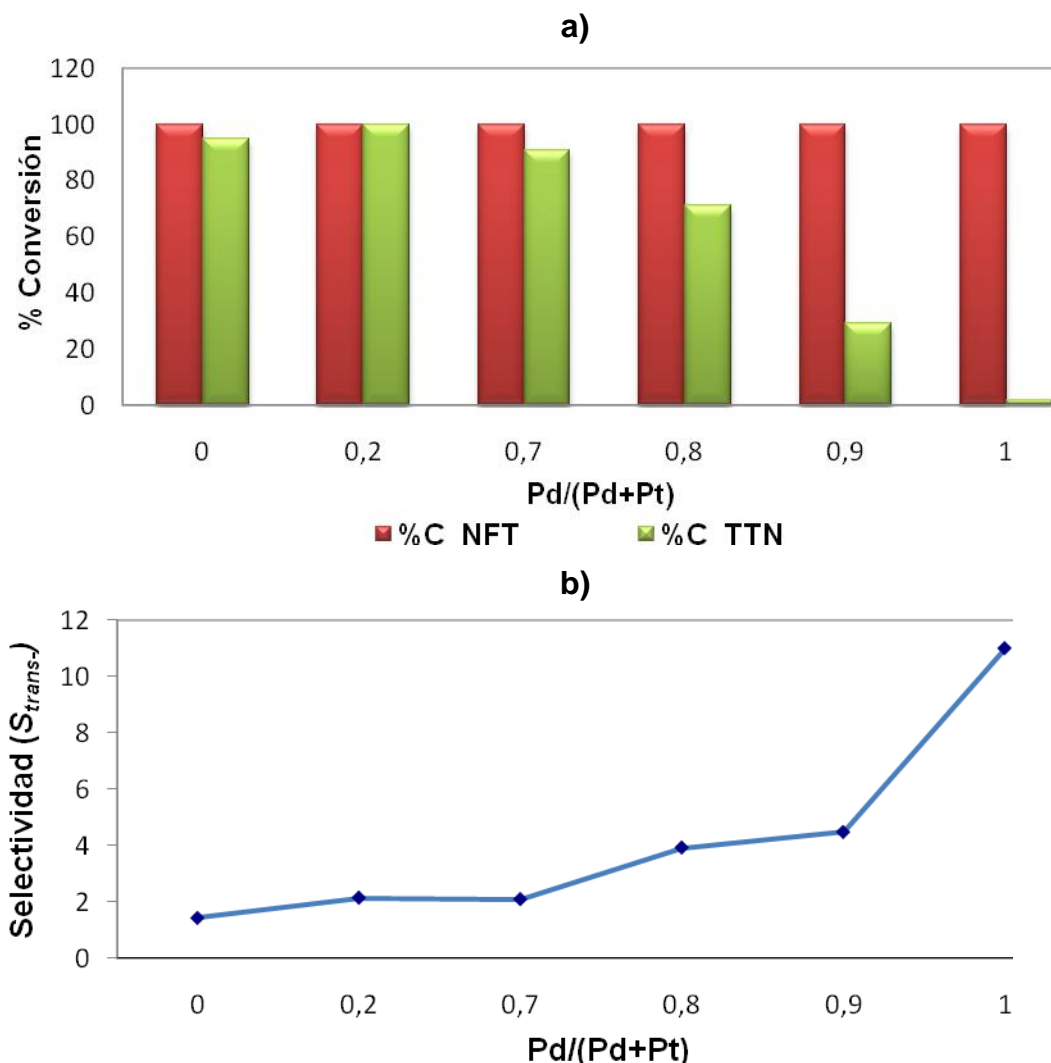
efectos térmicos para observar las verdaderas propiedades de la fase activa en la HDA de la tetralina y (iii) la temperatura para la HDA de TTL es 473 K.

2.2.2 HDA de naftaleno

La Figura 6 muestra el efecto de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) en la hidrogenación del naftaleno a 543 K. En ella se puede observar la conversión total del naftaleno para todos los catalizadores. Por su parte, la conversión de la tetralina ($\%C_{TTN}$) mostró variaciones debido a la proporción de los metales en cada catalizador, disminuyendo a medida que la proporción Pd/(Pd+Pt) se acerca a 1. Finalmente, la selectividad presenta un comportamiento contrario a la conversión de la tetralina, aumentando directamente con la proporción molar Pd/(Pd+Pt) hasta valores donde predomina la trans-decalina.

Los resultados permitieron verificar la ausencia del efecto inhibitorio que podría tener el naftaleno en la actividad catalítica de la tetralina, permitiendo mostrar las verdaderas características de cada catalizador en la hidrogenación de la tetralina. Dokjampa et al. [17] mostraron iguales comportamientos para los catalizadores monometálicos Pd y Pt en cuanto a conversión y selectividad se refiere, en donde el Pd mostró bajas conversiones y ser selectivo a trans-decalina y el Pt altas conversiones y ser selectivo a cis-decalina. Los catalizadores bimetalicos mostraron un comportamiento similar dependiendo del metal que predomina más en la proporción molar Pd/(Pd+Pt).

Figura 6. Efecto de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) en la hidrogenación de naftaleno sobre: a) La conversión de NFT ($\%C_{NFT}$) y TTL ($\%C_{TTN}$). b) La selectividad (S_{trans-}); a 543 K en estado estable.



Fuente. Los autores

2.2.3 HDA de tetralina

La Figura 7 muestra el efecto de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) en la hidrogenación de la tetralina sobre la conversión ($\%C_{TTL}$) y la selectividad (S_{trans-}) a 473 K respectivamente. En ella se observa un comportamiento de la conversión de tetralina ($\%C_{TTL}$) similar al presentado en la HDA de NFT ($\%C_{TTN}$). Los

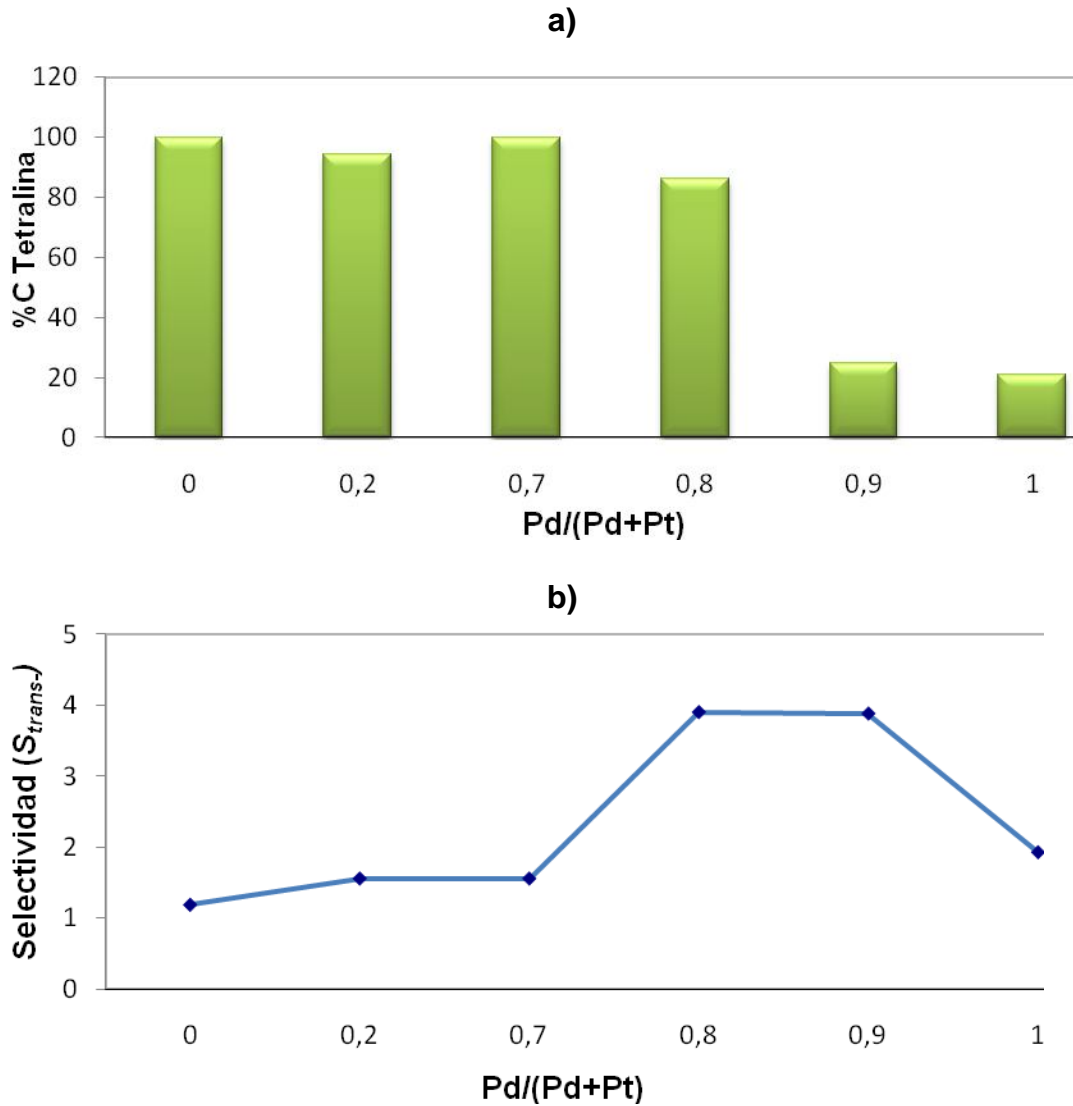
catalizadores monometálicos Pd y Pt muestran un comportamiento típico, es decir bajas y altas conversiones respectivamente. Los catalizadores bimetálicos muestran una conversión dependiente de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) en donde se observa el alto efecto hidrogenante que el Pt tiene aun a bajas cantidades de este metal en el catalizador.

La selectividad (S_{trans-}) mostro un comportamiento ascendente a medida que la cantidad de Pd es más significativa en la proporción molar Pd/(Pd+Pt), desde valores de (S_{trans-})= 1,5 para el catalizador monometalico de Pt hasta valores de (S_{trans-})= 3,8 para los catalizadores bimetálicos Pd/(Pd+Pt)= 0,8 y 0,9; que poseen en gran mayoría Pd. Otros autores han reportado similares valores de selectividad (S_{trans-}) para condiciones de reacción similares [17,25].

Finalmente, se observa un comportamiento interesante en la selectividad, ya que esta presenta valores cercanos a la unidad a pesar de presentarse conversiones de la tetralina casi del 100%.

Descartando la isomerización de cis-decalina a trans-decalina, se evidencia que el incremento en la selectividad (S_{trans-}) requiere el “roll-over” del intermedio de reacción $\Delta^{9,10}$ -octalina sobre la superficie catalítica, comportamiento marcado en los catalizadores donde la proporción molar se acerca a 1 debido a que el Pd es altamente selectivo a los isómeros trans- en la hidrogenación de aromáticos [26], lo que implica una fuerte interacción entre sus sitios activos de hidrogenación y los anillos aromáticos; ya que para producir isómeros trans- la molécula aromática debe teóricamente girar sobre la superficie catalítica para cumplir con la condición de la adición del átomo de Hidrogeno por el mismo lado de la molécula [10].

Figura 7. Efecto de la proporción molar Pd/(Pd+Pt) en la hidrogenación de tetralina sobre: a) La conversión (%C_{TTL}). B) La selectividad (S_{trans}); a 473 K en estado estable.



Fuente. Los autores

3. CONCLUSIONES

La hidrogenación del naftaleno y la tetralina sobre catalizadores bimetalicos Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ permite concluir que:

1. Estos catalizadores presentan alta capacidad hidrogenante, marcada por la presencia de platino aun en bajas cantidades de este metal en la proporción molar Pd/(Pd+Pt). Permitiendo la conversión total del naftaleno ($\%C_{NFT}$) y tetralina ($\%C_{TTL}$) en la Hidrodesaromatización.
2. La temperatura afecta directamente la selectividad la cual presenta cambios significativos con la disminución de esta hasta llegar a valores constantes, lo que representa la no isomerización de cis-decalina a trans-decalina. Es así que el uso de bajas temperaturas permite mostrar las propiedades de la fase activa.
3. La proporción molar Pd/(Pd+Pt) controla la conversión de tetralina ($\%C_{TTN}$); y la selectividad en ambos tipos de reacción. Dando como resultado altas conversiones y bajas selectividades (S_{trans-}) para aquellos catalizadores donde la proporción molar es baja; y bajas conversiones y altas selectividades (S_{trans-}) para aquellos catalizadores donde la proporción molar es alta.
4. El incremento en la selectividad (S_{trans-}) es producida por el "roll-over" del producto intermedio sobre la superficie catalítica, debido a la influencia del Pd que es altamente selectivo a los isómeros trans- en la hidrogenación de anillos aromáticos, es así que la aleación Pd-Pt favorecerá el desarrollo de la ruta de hidrogenación en la HDS.

4. RECOMENDACIONES

- Estudiar la reactividad de estos compuestos aromáticos sobre los catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ en presencia de H₂S para analizar la influencia de éste sobre la actividad hidrogenante de la fase activa.
- Analizar la reactividad de cada catalizador bajo condiciones de conversión de tetralina similares a la del catalizador Pd/(Pd+Pt)=0,9 en la cual se garantiza la no isomerización de cis-decalina a trans-decalina para obtener las verdaderas características de la fase activa.

BIBLIOGRAFÍA

1. http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/motor_vehicles/interactions_industry_policies/l28077_en.htm, consultado 7 de marzo de 2010.
2. http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley_1205_2008.html, consultado 7 de marzo de 2010.
3. P. Grange, X. Vanhaeren, Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges, *Catal. Today* 36 (1997) 375.
4. C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catal. Today* 86 (2003) 211.
5. Y.S. Al-Zeghayer, P. Sunderland, W. Al-Masry, F. Al-Mubaddel, A.A. Ibrahim, B.K. Bhartiya, B.Y. Jibril, Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a catalyst in hydrodesulfurization: effects of Co/Mo ratio and drying condition, *Appl. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 163.
6. R.G. Leliveld, S.E. Eijsbouts, How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation, *Catal. Today* 130 (2008) 183.
7. T.C. Ho, Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis, *Catal. Today* 98 (2004) 3.

8. V.G. Baldovino-Medrano, S.A. Giraldo, A. Centeno, Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 301 (2009) 127.
9. C.-M. Wang, T.-C. Tsai, I. Wanga, Deep hydrodesulfurization over Co/Mo catalysts supported on oxides containing vanadium, *J. Catal.* 262 (2009) 206.
10. A.W. Weitkamp, Stereochemistry and Mechanism of Hydrogenation of Naphthalenes on Transition Metal Catalysts and Conformational Analysis of the Products, *Adv. Catal.* 18 (1968) 1.
11. V.G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno, Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃, *J. Catal.* 267 (2009) 129.
12. S.D. Lin, C. Song, Noble metal catalysts for low-temperature naphthalene hydrogenation in the presence of benzothiophene, *Catal. Today* 31 (1996) 93.
13. Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for Hydrotreatment, *Appl. Catal. A: Gen.* 322 (2007) 152.
14. V.G. Baldovino-Medrano, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Giraldo, A. Centeno, Factors controlling the development of the HYD route of desulfurization of DBT over γ -alumina supported Pt and Pd catalysts, *Catal. Today* 150 (2010) 186.

- 15.R.M. Navarro, B. Pawelec, J.M. Trejo, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts, *J. Catal.* 189 (2000) 184.
- 16.J. Barbier, E.L. Pitara, P. Marecot, J.P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, Role of sulfur in catalytic Hydrogenation reactions, *Adv. Catal.* 37 (1990) 279.
- 17.S. Dokjampa, T. Rirksomboon, S. Osuwan, S. Jongpatiwut, D.E. Resasco, Comparative study of the hydrogenation of tetralin on supported Ni, Pt, and Pd catalysts, *Catal. Today* 123 (2007) 218.
- 18.V.G. Baldovino-Medrano, S.A. Giraldo, A. Centeno, The functionalities of Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts in simultaneous HDS and HDA reaction, *Fuel* 87 (2008) 1917.
- 19.M.H. Pinzón, "Influencia del platino, paladio y rutenio en el comportamiento de catalizadores bimetalicos (metal noble-molibdeno) en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación". Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2000).
- 20.S. Jongpatiwut, Z. Li, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, E.L. Sughrue, G.W. Dodwell, Competitive hydrogenation of poly-aromatic hydrocarbons on sulfur-resistant bimetallic Pt-Pd catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 262 (2004) 241.
- 21.J.H. Vargas, "Comportamiento de catalizadores trimetalicos en reacciones de hidrotratamiento". Tesis de Maestría, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2000).
- 22.I. Balint, A. Miyazaki, K.-i. Aika, Alumina dissolution during impregnation with PdCl₄²⁻ in acid pH range, *Chem. Mater.* 13 (2001) 932.

- 23.A. Stanislaus, B.H. Cooper, Aromatic hydrogenation catalysis: A review, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36 (1994) 75.
- 24.S. Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glöckler, A. Vaccari, New Pd/Pt on Mg/Al basic mixed oxides for the hydrogenation and hydrogenolysis of naphthalene, *J. Catal.* 223 (2004) 372.
- 25.V.G. Baldovino-Medrano, "Development of bifunctional catalytic materials for the selective hydrotreating of dibenzothiophenes via the HYD route of hydrodesulfurization". Tesis de Doctorado, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga (2009).
- 26.A.K. Neyestanaki, P. Mäki-Arvela, H. Backman, H. Karhu, T. Salmi, J. Väyrynen, D. Yu. Murzin, Kinetics and stereoselectivity of *o*-xylene hydrogenation over Pd/Al₂O₃, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 193 (2003) 237.