

Naftaleno como molécula modelo para explicar el mecanismo de hidrodesulfuración sobre catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃

Naphthalene as a model molecule to explain the mechanism of hydrodesulfurization over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts

Mayra Ramírez; Rafael Barajas; Sonia A. Giraldo*

Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (UIS), Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia
*sgiraldo@uis.edu.co

Fecha Recepción: 6 de agosto de 2012
Fecha Aceptación: 25 de octubre de 2012

Resumen

El desarrollo de la hidrodesulfuración (HDS) de moléculas tipo dibenzotiofeno (DBT) por la ruta de hidrogenación (HID) sobre catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ fue estudiado por medio del análisis de la reactividad del naftaleno (NFT) sobre estos materiales. Para ello, una serie de catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ con diferentes proporciones molares Pd/(Pd+Pt) fueron preparados por el método de coimpregnación, caracterizados por absorción atómica y adsorción-desorción de nitrógeno y evaluados a temperaturas entre 503 y 543K y 5MPa. Los resultados muestran que, para éste sistema catalítico, existe un efecto de sinergia en la selectividad hacia la *trans*-decalina. Se pudo concluir que el mecanismo de reacción del NFT sobre el catalizador bimetálico Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ comprende el *roll-over* Δ 1,9-octalina sobre la superficie catalítica, existiendo de este modo una similitud con el mecanismo de reacción del DBT por la ruta de HID en la HDS.

Palabras clave: *roll-over*, dibenzotiofeno, selectividad hacia *trans*-decalina, ruta HID, proporción molar Pd/(Pd+Pt).

Abstract

The development of the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) type molecules by the hydrogenation (HYD) route over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts was studied through the analysis of the reactivity of naphthalene over these materials. A series of Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts with different Pd/(Pd+Pt) molar ratios were prepared by the coimpregnation method, characterized by atomic absorption and nitrogen adsorption-desorption techniques and tested at temperatures between 503 and 543K and 5MPa. Results show a synergy in the selectivity to *trans*-decaline. It was concluded that the reaction mechanism of naphthalene over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ bimetallic catalysts entails the *roll-over* of the Δ 1,9-octalina over the catalytic surface. In this way, there exists a similarity with the reaction mechanism of DBT by the HYD route of HDS.

Keywords: *roll-over*, dibenzothiophene, *trans*-decaline selectivity, HYD route, Pd/(Pd+Pt) molar ratio.

Introducción

Los compuestos contenidos en el diésel, específicamente los de la familia de los alquildibenzotiofenos, especialmente el 4,6 dimetildibenzotiofeno, son altamente refractarios al hidrotratamiento (HDT) y prácticamente el azufre no se elimina durante el HDT convencional. La reacción de hidrosulfuración (HDS) durante el HDT catalítico de estos compuestos ocurre a través de dos rutas paralelas: la ruta de desulfuración directa (DDS) y la ruta de desulfuración a través de una hidrogenación (HID) previa, esta última se lleva a cabo en mayor medida que la DDS debido a las limitaciones estéricas que presentan estos compuestos durante la adsorción catalítica para la eliminación directa del azufre [1,2]. Se utiliza el dibenzotiofeno (DBT) como molécula representante de esta familia de compuestos azufrados ya que no presenta impedimentos que condicionen la selectividad y de esta manera entender el comportamiento de los catalizadores hacia el desarrollo de las dos diferentes rutas de reacción [3]. Baldovino *et al.* [4] estudiaron la ruta de HID del DBT sobre catalizadores Pd/ γ -Al₂O₃ y propusieron que el mecanismo de reacción comprende un paso de *roll-over* en el cual la

molécula adsorbida gira sobre sí en la superficie del catalizador y que tal paso ocurre después de la hidrogenación por HID previa de uno de sus anillos aromáticos para que la molécula pueda adsorberse de nuevo sobre la superficie del catalizador y llevar a cabo la hidrogenólisis o remoción del átomo de azufre.

Sobre catalizadores de Pd, el *roll-over* ha sido sugerido también para explicar la HID del naftaleno (NFT) hacia la *trans*-decalina (*t*-DCL) [5], en donde la alta selectividad hacia este isómero implica una fuerte interacción entre la fase activa del Pd y la estructura aromática. Weitkamp [5] propuso el esquema de reacción del NFT que se presenta en la Figura 1. El mecanismo mediante el cual la *t*-DCL se produce, 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 NFT en ausencia de H₂S 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 [6]. Por otro lado, el sistema bimetalico Pd-Pt ha mostrado una sinergia específica hacia la ruta de HID en la HDS del DBT [6,7], así como también una tolerancia al azufre [8].

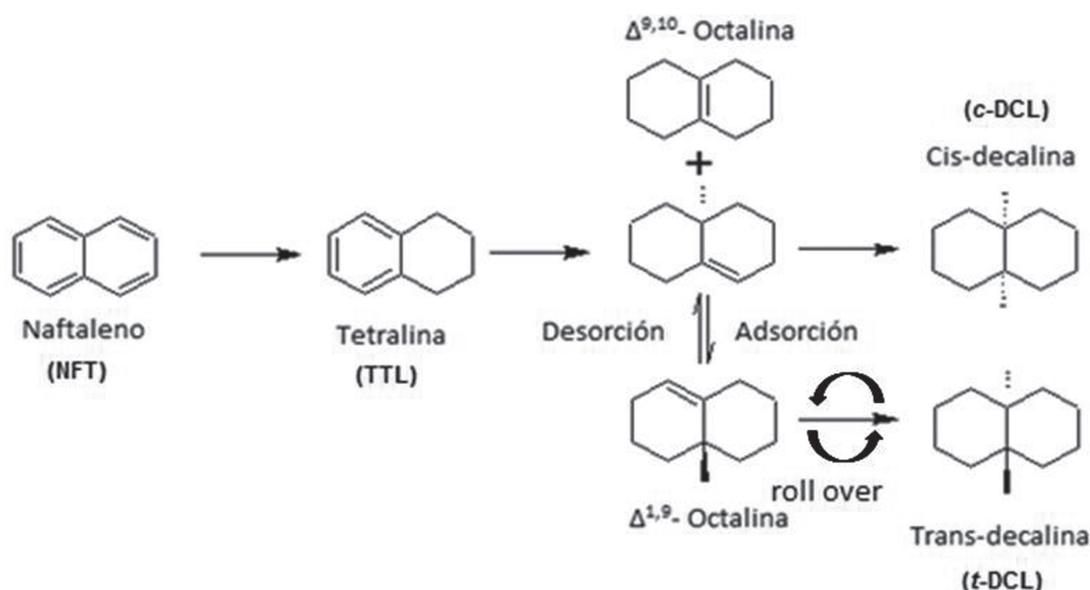


Figura 1. Mecanismo de la reacción de hidrogenación del naftaleno [5]

Con base en estos hechos, en este trabajo se analizó el mecanismo de reacción o los pasos involucrados en la hidrogenación del NFT sobre

catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ como una función de la composición del catalizador, para explicar la relación de este mecanismo con la ruta de

HID durante la reacción de HDS sobre estos catalizadores.

Parte experimental

Preparación de catalizadores

Catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ con distintas proporciones molares Pd/(Pd+Pt) fueron preparados por el método de coimpregnación húmeda incipiente a partir de una solución acuosa de PdCl₂ (Aldrich 99,0%) y H₂PtCl₆·4H₂O (Aldrich 99,9%). Se utilizó como soporte γ -Al₂O₃ (Procatalyse) previamente triturada y tamizada para obtener un diámetro de partícula entre 0,3 y 0,6mm. La alúmina se secó y calcinó con un flujo de aire de 100mL/min durante 2h a 393K y 4h a 773K, respectivamente. La temperatura de calcinación debe ser al menos la misma a la que va a estar sometida durante la preparación de los catalizadores para evitar cambios posteriores [9]. Enseguida de la coimpregnación, los catalizadores se dejaron a temperatura ambiente durante 24h para luego secarlos y calcinarlos durante 12 h a 393K y 4h a 773K respectivamente, con un flujo de aire de 100mL/min, estas condiciones fueron establecidas en trabajos anteriores [6,9]. La nomenclatura utilizada para la identificación de los catalizadores preparados (Pd(x)-Pt(y)) indica entre paréntesis los porcentajes reales en peso de cada metal obtenidos mediante absorción atómica. La proporción molar real Pd/(Pd+Pt) de los catalizadores varió de 0 a 1; para el catalizador monometálico de Pt corresponde 0 y para el monometálico de Pd corresponde 1.

Caracterización de catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados mediante adsorción-desorción de nitrógeno y espectroscopia de Absorción Atómica (AA). El análisis textural de los catalizadores se obtuvo a través de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno medidas a 77K en un equipo NOVA 1200 Quantachrome. Previamente, la muestra de catalizador (0,20-0,25g) fue desgasificada durante 12h a 373K y una presión de vacío de 10⁻⁵mm de Hg. Con base en la isoterma se calculó el área superficial específica (A_s) por el método BET, el diámetro (D_p) y el volumen total de poro (V_p), por el método BJH.

La técnica de AA fue utilizada para determinar el contenido real de Pd y Pt en cada uno de los catalizadores preparados. Para esto se disolvió 0,1g de cada catalizador en su estado óxido en 20mL

de una solución de agua regia a 333K por 8h con agitación constante, posteriormente cada solución se aforó hasta un volumen de 100mL. Finalmente en cada solución se determinó el contenido real de Pd y Pt usando un espectrofotómetro *Buck Scientific* modelo 210 VGP.

Evaluación de catalizadores

Los ensayos de reactividad de los catalizadores preparados se llevaron a cabo en un sistema de reacción de lecho fijo y flujo continuo utilizando 0,5g de catalizador diluido en esferas de vidrio de borosilicato (Merck) de 1mm de diámetro conformando un volumen de lecho catalítico de 2cm³. El catalizador se secó por 1h a 393K con un flujo de N₂ (Oxígenos de Colombia, grado 4.6) de 100mL/min. Seguidamente, se activó reduciéndolo con un flujo de H₂ (Oxígenos de Colombia, grado 5.0) de 100mL/min durante 3h a 673K y presión atmosférica, estas condiciones se establecieron en trabajos previos [4]. Tanto el secado como la activación se realizaron *in situ*.

Se utilizó como carga modelo líquida 3% (en peso) de NFT (Laboratorios León, Bga.) disuelto en 95% de ciclohexano (Mallinckrodt 99%) y 2% de hexadecano (Sigma-Aldrich 99%) como estándar interno de cromatografía.

En reacciones preliminares con catalizadores con proporciones molares reales Pd/(Pd+Pt) iguales a 0,2 y 0,8, se varió la temperatura de reacción en un rango de 490-550K hasta obtener una conversión de tetralina (%C_{TTL}) cercana o inferior al 20% para evitar la isomerización de *cis*-decalina (*c*-DCL) a *t*-DCL [10], y del mismo modo una conversión del NTF (%C_{NFT}) cercana al 100% para descartar el posible efecto inhibitorio que pudiera tener éste durante la saturación completa de la TTL [13]. El rango de temperatura que se obtuvo fue de 503-543K.

Las condiciones de reacción (temperatura: 503-543K; presión: 5MPa; flujo de carga líquida: 30mL/h; relación H₂/carga líquida: 500NL/L) fueron escogidas para reproducir un ambiente típico en un reactor de hidrotatamiento. Todas las reacciones se realizaron hasta alcanzar el estado estable (aprox.10 h). Los productos de reacción condensables fueron analizados por cromatografía de gases. Se utilizó un equipo HP 6890 GC provisto de un detector FID, una columna HP-1 (100 m x 0,25 mm x 0,5 µm) y un inyector *split*.

A estas condiciones se verificó, en trabajos anteriores, la ausencia de limitaciones difusionales [11].

Expresión de resultados

La actividad catalítica para la HID del NFT se expresa por medio de su conversión (%C_{NFT}).

El rendimiento a cada producto de reacción (%y_j) para los isómeros *c*-DCL y *t*-DCL, se define mediante la Ecuación (1).

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

Donde: *j*=*c*-DCL o *t*-DCL; *n_j*=moles finales del producto *j* y *n_i⁰*=moles iniciales de NFT.

La selectividad hacia el isómero *t*-DCL se define mediante la Ecuación (2).

$$S_{t-DCL} = \frac{y_{t-DCL}}{y_{c-DCL}} \quad (2)$$

La conversión de la TTL (%C_{TTL}) en la reacción de HID del NFT fue calculada para observar que cantidad de ésta se transformó a decalinas.

La intensidad de sinergia (%I_{sin}) de los catalizadores bimetálicos se expresa como la diferencia de selectividad obtenida experimentalmente (*S_{t-DCL}^e*) respecto a su selectividad teórica (*S_{t-DCL}^t*). Esta última calculada como la suma aritmética de las contribuciones de las selectividades experimentales de cada uno de los catalizadores monometálicos con igual contenido de fase activa que en el catalizador bimetálico, considerando que el grado de dispersión de la fase activa sobre la alúmina es el mismo en el catalizador bimetálico que en el monometálico. %I_{sin} se calculó mediante la Ecuación (3).

$$\%I_{sin} = 100 \times \frac{S_{t-DCL}^e - S_{t-DCL}^t}{S_{t-DCL}^t} \quad (3)$$

Resultados y Discusión

Caracterización de catalizadores

En la Tabla 1 se presenta las propiedades texturales del soporte y de los catalizadores mono y bimetálicos.

Tomando como referencia el soporte, en general se observa una disminución en el área superficial específica, el volumen total de poro y el diámetro de poro. Es claro que el proceso de incorporación de los metales afecta las propiedades texturales iniciales de la alúmina como era de esperarse y posiblemente también debido al carácter ácido de las soluciones impregnantes que pueden diluir algo de la alúmina durante el proceso de impregnación [12].

El contenido real de los metales medido por AA se aproxima al contenido nominal planteado para cada uno de los catalizadores, esto confirma una correcta preparación y una incorporación eficiente de los metales al soporte.

Tabla 1. Composición metálica, proporción molar y propiedades texturales de los catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃.

Catalizador†	Pd/(Pd+Pt) (molar)	A _s (BET) (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
γ -Al ₂ O ₃	---	204	0,6	129
Pt(1,3)	0	197	0,6	112
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(1,7)-Pt(0,5)	0,9	169	0,5	119
Pd(1,9)	1	201	0,6	110

† Contenido real metálico en peso indicado entre paréntesis. A_s: área superficial específica. V_p: volumen de poro. D_p: Diámetro promedio de poro.

Comportamiento de catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación del naftaleno

En la Tabla 2 se muestra los resultados de los ensayos catalíticos a diferentes temperaturas. Se observa que para todos los catalizadores la %C_{NFT} fue cercana al 100%. Se observa también que para los catalizadores monometálicos y los catalizadores con proporciones molares iguales a 0,8 y 0,9 la %C_{TTL} fue cercana o inferior al 20%, con lo que se evita la isomerización de *c*-DCL a *t*-DCL debido a la concentración significativa de TTL que existe en los productos [10]. Descartando la inhibición del NFT y la isomerización de *c*-DCL a *t*-DCL, con estos resultados se puede demostrar las verdaderas características proporcionadas por las fases activas de estos catalizadores en el aumento de la S_{t-DCL}. Una intensidad de sinergia a la *t*-DCL se observa con los catalizadores cuya relación molar es 0,8 y 0,9. Este tipo de sinergia ya se ha observado para estos y otros catalizadores, los cuales han presentado propiedades hidrogenantes e hidrosulfurantes altas, ofreciendo mayores ventajas para las reacciones de HDT [9,14-16]. Por otro lado se observa que, con las reacciones realizadas con catalizadores con proporciones molares reales Pd/(Pd+Pt) iguales a 0,2 y 0,7 no fue posible llegar a las condiciones de conversión descritas (%C_{NFT}

cercana a 100% y %C_{TTL} cercana o inferior al 20%), debido principalmente a conversiones de TTL muy altas. Es importante anotar que dentro del rango de temperaturas de operación solo los catalizadores

monometálicos Pd y Pt y los bimetálicos cuya relación molar Pd/(Pd+Pt) fue igual a 0,8 y 0,9 cumplieron con las dos condiciones de conversión descritas anteriormente.

Tabla 2. Comportamiento de catalizadores Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación de NFT a diferentes temperaturas.

Catalizador [†]	T (K)	%C _{NFT}	%C _{TTL}	%y _{c-DCL}	%y _{t-DCL}	S _{t-DCL}	%I _{sin}
Pt(1,3)	503	93	17	8,0	7,5	0,9	-
Pd(0,3)-Pt(1,9)	543	99	98	32,6	70,6	2,2	-
Pd(0,8)-Pt(0,7)	543	97	89	30,3	63,6	2,1	-
Pd(1,0)-Pt(0,4)	533	97	6	1,1	5,0	4,6	93
Pd(1,7)-Pt(0,5)	543	99	29	6,1	27,2	4,5	15
Pd(1,9)	543	89	1	0,2	0,8	4,0	-

[†] Entre paréntesis se indica el contenido real metálico en peso. C: Conversión. y: Rendimiento. S: Selectividad. I_{sin}: Intensidad de Sinergia. NFT: Naftaleno. TTL: Tetralina.

El aumento en la S_{t-DCL} del sistema catalítico Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ con proporción molar real Pd/(Pd+Pt) igual a 0,8 y 0,9 respecto a aquella teórica, promovida por la combinación de ambos metales, o efecto de sinergia, se puede deducir que para que el aumento de la S_{t-DCL} con respecto a la teórica observado con los catalizadores con proporción molar real igual a 0,8 y 0,9, promovido por la combinación de ambos metales o, efecto de sinergia se lleve a cabo, la fase activa del catalizador interactúa con la $\Delta^{1,9}$ -octalina mediante un paso de *roll-over* que propicia su adsorción sobre el catalizador y en consecuencia la producción de la t-DCL que sin el *roll-over* no se presentaría. El *roll-over* de la $\Delta^{1,9}$ -octalina también ha sido utilizado para explicar la hidrogenación de ésta sobre otros catalizadores [5]. Este aumento de selectividad hacia productos que requieren del *roll-over* para su adsorción ha sido observado también durante la HDS del DBT sobre este mismo catalizador, así como también sobre catalizadores de Pd [4], en donde el favorecimiento de la ruta de HID requiere que el hexahidrodibenzotiofeno efectúe el *roll-over* para su adsorción y seguida formación del ciclohexilbenzeno. Es así que se observa una similitud no sólo entre los mecanismos de reacción del NFT y el DBT sobre catalizadores Pd(x)-Pt(y)/ γ -Al₂O₃, sino también una similitud de estos con el comportamiento del catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ en los mecanismos de hidrogenación de moléculas aromáticas [10].

Por otro lado, en las reacciones de los catalizadores con proporción molar real Pd/(Pd+Pt) igual a

0,2 y 0,7 en donde no fue posible llegar a las condiciones de conversión necesarias para asegurar el comportamiento descrito, se sugiere que parte de la producción de la t-DCL es debida a la isomerización de la c-DCL, por tanto a estas condiciones no es posible detectar el verdadero comportamiento de la selectividad del catalizador hacia la producción de la t-DCL.

Conclusiones

Los catalizadores del sistema Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ presentan alta capacidad hidrogenante y permiten la conversión total del NFT a condiciones moderadas (543K y 5MPa).

Por otro lado, existe un efecto de sinergia del sistema catalítico Pd-Pt/ γ -Al₂O₃ sobre la selectividad hacia el isómero t-DCL, promovido por la combinación de los metales con proporción molar Pd/(Pd+Pt) igual a 0,8 y 0,9. El mecanismo de reacción de HID del NFT sobre estos catalizadores involucra el *roll-over* de la $\Delta^{1,9}$ -octalina para su adsorción sobre la superficie catalítica y formación de la t-DCL. Se comprueba que existe una similitud en el comportamiento de estos catalizadores con el de Pd/ γ -Al₂O₃ por la ruta de HID de la HDS del DBT, donde se propone que el mecanismo de reacción involucra también el *roll-over* o giro sobre sí de la molécula (hexahidrodibenzotiofeno) adsorbida en la superficie del catalizador. Es así que el comportamiento catalítico de este sistema bimetálico presenta una sinergia hacia la ruta de HID en la HDS del DBT.

Agradecimientos

A la memoria del Prof. A. Centeno que fue el mentor de este trabajo. Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS por la financiación del proyecto "Determinación de condiciones de hidrotreamiento de diésel proveniente de fracciones pesadas: Estudio de la influencia de la composición" código: 5435, y al Grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de la UIS por la realización de las pruebas de absorción atómica.

Referencias

- [1] Bataille F, Lemberon JL, Michaud P, Perot G, Vrinat M, Lemaire M, *et al.* Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism. *J. Catal.* 2000;191:409-22.
- [2] Egorova M, Prins R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.* 2004;225:417-27.
- [3] Shafi R, Hutchings GJ. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catal. Today.* 2000;59:423-42.
- [4] Baldovino-Medrano VG, Giraldo SA, Centeno A. Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2009;301:127-33.
- [5] Weitkamp AW. Stereochemistry and mechanism of hydrogenation of naphthalenes on transition metal catalysts and conformational analysis of the products. *Adv. Catal.* 1968;18:1-110.
- [6] Baldovino-Medrano VG, Eloy P, Gaigneaux EM, Giraldo SA, Centeno A. Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd-Pt/ γ -Al₂O₃. *J. Catal.* 2009;267:129-39.
- [7] Kabe T, Qian W, Hirai Y, Li L, Ishihara A. Hydrodesulfurization and hydrogenation reactions on noble metal catalysts: I. Elucidation of the behavior of sulfur on alumina-supported platinum and palladium using the ³⁵S radioisotope tracer method. *J. Catal.* 2000;190:191-8.
- [8] Yoshimura Y, Toba M, Matsui T, Harada M, Ichihashi Y, Bando KK, *et al.* Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment. *Appl. Catal. A.* 2007;322:152-71.
- [9] Meriño LI, Centeno A, Giraldo SA. Influence of the activation conditions of bimetallic catalysts NM-Mo/ γ -Al₂O₃ (NM = Pt, Pd and Ru) on the activity in HDT reactions. *Appl. Catal. A.* 2000;197:61-8.
- [10] Dokjampa S, Rirksonboon T, Osuwan S, Jongpatiwut S, Resasco DE. Comparative study of the hydrogenation of tetralin on supported Ni, Pt, and Pd catalysts. *Catal. Today.* 2007;123:218-23.
- [11] Baldovino-Medrano VG, Giraldo SA, Centeno A. Comportamiento de catalizadores PtMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ en reacciones de hidrodesaromatización de naftaleno e hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno. *Inf. Tecnol.* 2009;20(6):3-10.
- [12] Balint I, Miyazaki A, Aika K-i. Alumina dissolution during impregnation with PdCl₄²⁻ in acid pH range. *Chem. Mater.* 2001;13:932-8.
- [13] Jongpatiwut S, Li Z, Resasco DE, WE, Sughrue EL, Dodwell GW. Competitive hydrogenation of poly-aromatic hydrocarbons on sulfur-resistant bimetallic Pt-Pd catalysts. *Appl. Catal. A.* 2004;262:241-53.
- [14] Galindo-Esquivel IR. Caracterización y evaluación cinética en hidrodeshidrosulfuración de catalizadores con base en paladio soportados en Al₂O₃ modificado por TiO₂, (tesis maestría). México D.F. México: Universidad Autónoma Metropolitana; 1999.
- [15] Pinzón MH, Centeno A, Giraldo SA. Role of Pt in high performance Pt-Mo catalysts for hydrotreatment reactions. *Appl. Catal. A.* 2006;302:118-26.
- [16] Giraldo SA, Pinzón MH, Centeno A. Behavior of catalysts with rhodium in simultaneous hydrodesulfurization and hydrogenation reactions. *Catal. Today.* 2008;133-135:239-43.