

JESUS JAVIER LAZARO MUÑOZ

**EFECTO DEL SEGUNDO PROMOTOR EN CATALIZADORES DE CoZnMo,
CoNiMo Y NiZnMo SOPORTADOS SOBRE ALUMINA EN REACCIONES DE
HIDROTRATAMIENTO**



* 5 3 0 9 5 6 4 8 8 5 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

MEMORIA
para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

DIRECTOR :
Dr. D. Antonio López Agudo
Investigador del
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ingeniería Química

1993

INDICE

I. INTRODUCCION	1
I.1. Generalidades	2
I.2. Reacciones principales de hidrotratamiento	3
I.2.1. HDS de tiofeno	4
I.2.2. HDN de piridina	7
I.3. Catalizadores de hidrotratamiento	9
I.3.1. Catalizadores de Mo/alúmina con un sólo promotor	9
I.3.2. Catalizadores de Mo/alúmina con dos promotores	11
I.4. Objetivos	14
II. TECNICAS EXPERIMENTALES	16
II.1. APARATO PARA LA REALIZACION DE LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA	17
II.1.1. Descripción de los aparatos.	17
II.1.1.1. Sistema de alimentación	17
II.1.1.2. Reactor y horno	18
II.1.1.3. Sistema de separacion de productos	20
II.1.2. Análisis de los productos de reacción	21
II.1.3. Ensayos previos	22
II.1.4. Descripción de una medida y forma de expresar los resultados	23
II.1.4.1. Medidas en el reactor de vidrio	23
II.1.4.2. Medidas en el reactor de acero inoxidable.	26
II.1.4.3. Reactor escala semipiloto	27
II.2. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	27
II.2.1. Catalizador base de Mo/Al ₂ O ₃	28

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

I.1 GENERALIDADES

Las reacciones de hidrotratamiento son muy importantes en la industria del refino del petróleo. Se emplean, generalmente, para preparar las alimentaciones que van a ir a las unidades de conversión (reformado catalítico, FCC ... etc) o para mejorar la calidad de los productos finales. La mayor parte de los productos de destilación del petróleo que produce una refinería se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización [1]. Así, las naftas se hidrotratan para eliminar azufre, nitrógeno y metales, que son venenos de los catalizadores de reformado; el proceso de reformado es fundamental en la producción de gasolina, aromáticos e hidrógeno. El queroseno se somete a un proceso de hidrotratamiento para eliminar el azufre y saturar olefinas y aromáticos, previamente a su utilización como combustible de aviación. El gasoil sufre un proceso similar al queroseno para eliminar el azufre y el nitrógeno. El gasoil de vacío, que alimenta el FCC (fuente importantísima de gasolinas en la actualidad), también se hidrotrata en algunas ocasiones para mejorar el rendimiento de la unidad y eliminar las emisiones de azufre y nitrógeno. Los aceites lubricantes se hidrogenan para mejorar su viscosidad, color y estabilidad. Y, por último, los residuos (fuel atmosférico y de vacío) también se someten, aunque en mucha menor proporción que los destilados anteriores, a procesos de hidrotratamiento para obtener fueles de bajo contenido de azufre y mejorar la conversión de fondo.

Como puede verse por lo anteriormente expuesto, los procesos de hidrotratamiento son de una importancia crucial en el esquema de una refinería y, además, su importancia crece día a día, debido fundamentalmente a la necesidad de procesar cargas más pesadas y a exigencias medioambientales.

La tendencia actual del suministro de petróleo es a proporcionar crudos cada vez más pesados, con mayor cantidad de heteroátomos (S,N,O,) y, por tanto, más difíciles de procesar. Por otra parte, hay una demanda cada vez mayor de productos ligeros y "limpios".

Esto hace que los procesos de hidrotratamiento obtengan cada vez más importancia, no sólo para eliminar heteroátomos, sino también para convertir productos de fondo (hidrocarburos de alto peso molecular) en otros más ligeros por medio de reacciones de hidrocrqueo. Por otra parte, el creciente auge del aprovechamiento del carbón para producir combustibles por hidrolieuefacción da lugar a productos líquidos ricos en asfaltenos, S, N, y metales, que es necesario hidrotratar para mejorar sus propiedades.

En otro plano, la legislación de los países industrializados es cada vez más restrictiva en cuanto al contenido en S de los combustibles pesados (gasoil y diesel). Así pues, se pretende reducir el contenido en S de estos al 0,05 % para el año 1997 [2]. Para llegar a estos niveles tan bajos de S es preciso desarrollar nuevos catalizadores más activos que los que se encuentran actualmente en el mercado. Ya se habla de la desulfuración profunda (deep desulfurization), como un campo específico dentro de la hidrodesulfuración, encaminada a encontrar catalizadores que sean capaces de desulfurar heterociclos de S de alto peso molecular, como los dibenzotiofenos sustituidos [3]. Este tipo de compuestos, que se encuentran en el gasoil, son muy refractarios en cuanto a su desulfuración.

Las líneas de investigación actuales en catálisis encaminadas a cubrir las demandas del futuro apuntadas anteriormente son:

- a) *Modificación de los catalizadores actuales de hidrotratamiento (CoMo, NiMo, y NiW) mediante la incorporación de diversos aditivos (fósforo, fluor...etc).*
- b) *Empleo de nuevos soportes (TiO₂, carbón, ZrO, óxidos mixtos,...etc).*
- c) *Empleo de catalizadores multicomponentes, bien con combinaciones de varios de los elementos convencionales o con inclusión de pequeñas cantidades de metales preciosos.*

Esta Tesis se encuadra en la tercera línea de investigación, el empleo de catalizadores multicomponentes; en concreto, la utilización de catalizadores de Mo promovidos por dos metales de transición.

I.2 REACCIONES PRINCIPALES DE HIDROTRATAMIENTO

Durante los últimos 10 años se han publicado numerosas revisiones sobre hidrodesulfuración (HDS) [4-7] e hidrodesnitrogenación (HDN) [8-11], las dos reacciones principales de los procesos de hidrotratamiento. No es la intención de esta introducción la

de realizar un análisis exhaustivo de la extensísima bibliografía sobre HDS y HDN, las dos reacciones principales de los procesos de hidrotratamiento, sino el presentar el conocimiento logrado en la parcela en la que se encuadran los estudios descritos en esta Memoria, correspondientes principalmente a catalizadores de Mo con dos promotores.

No obstante, y ya que en este trabajo se evalúa la actividad de los catalizadores para diferentes reacciones de hidrotratamiento, describiremos brevemente el conocimiento logrado sobre la cinética y el mecanismo de algunas de ellas, antes de pasar a hablar de los catalizadores y de su estructura.

En el hidrotratamiento de los destilados del petróleo tienen lugar diversas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Las más importantes se enumeran a continuación.

- Hidrodesulfuración de compuestos de azufre (HDS).
- Hidrodesnitrogenación de compuestos de nitrógeno (HDN).
- Hidrodesoxigenación de compuestos que contienen oxígeno en su molécula (HDO).
- Hidrogenación de olefinas y aromáticos (HID).
- Hidrodesmetalización o eliminación de metales pesados (HDM).
- Hidrocraqueo de moléculas largas a otras más ligeras.
- Formación de coque.

La gran cantidad de reacciones que se producen simultáneamente da una idea de la complejidad del proceso. Esto hace que, para comprender mejor los procesos catalíticos, sea necesario el empleo de compuestos modelo. De estos compuestos modelo, los más usados para estudiar la HDS y la HDN han sido el tiofeno y la piridina.

I.2.1 HDS de tiofeno

Las estructuras tiofénicas se han usado ampliamente en los estudios de desulfuración, ya que son representativas del tipo de compuestos de S que suelen encontrarse en las fracciones del petróleo. De estos compuestos modelo, el más ampliamente usado es el tiofeno.

El esquema de reacción, propuesto por Owens y Amberg [12], y generalmente más aceptado para la HDS de tiofeno se muestra en la figura 1. En este esquema se considera que la reacción tiene lugar en tres etapas : 1) rotura del enlace C-S para dar 1,3 butadieno; 2) hidrogenación del butadieno a 1 buteno con posterior isomerización de éste a cis y trans

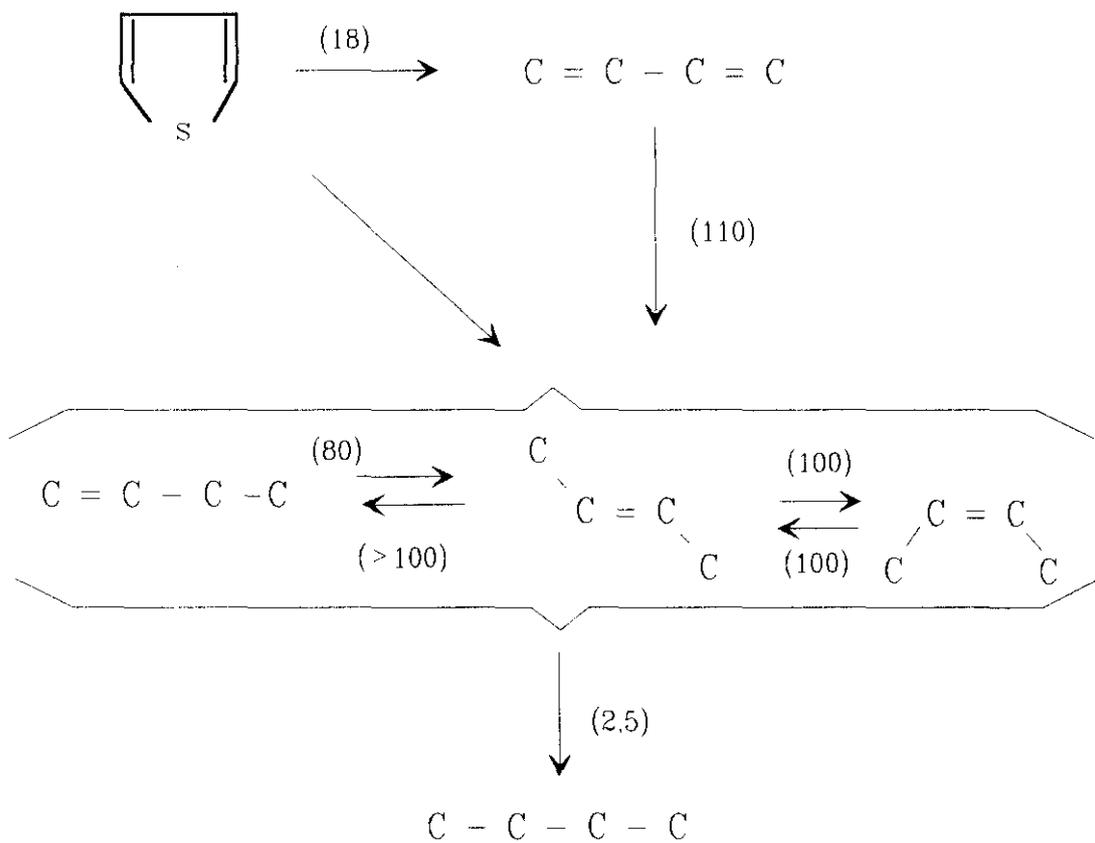


Figura 1. Esquema de reacción para la HDS de tiofeno. Los números entre paréntesis son las velocidades de reacción (mmol/Kg/s) obtenidas con un catalizador de CoMo a 400°C.

buteno y ; 3) hidrogenación de las tres olefinas a butano. En trabajos posteriores de los mismos autores [13,14], se confirmaron estos resultados, viendo que la HDS de tetrahidrotiofeno (THT) daba lugar a productos distintos que la HDS de tiofeno.

Los estudios cinéticos que se han realizado sobre la HDS de tiofeno han sido muy numerosos [15-17]. En general, salvo algunos autores que describen ordenes menores de 1 [16], se admite que la reacción es de orden 1 con relación a la presión parcial de tiofeno. Por lo que respecta a la presión parcial de hidrógeno, se admite generalmente que el orden de reacción depende de la presión de trabajo. Así, para reacciones realizadas a presión atmosférica, la mayoría de los autores describen un orden 1, mientras que para medidas a alta presión Devanneux y Maurín [17] encuentran un orden 0,5, lo que significa que las especies activas de H_2 están en forma atómica (adsorción disociativa).

De los estudios cinéticos realizados hasta la fecha se pueden extraer las siguientes conclusiones :

- La etapa limitante de la velocidad es la reacción entre el H_2 y el tiofeno.
- La reacción superficial tiene un mecanismo de dos centros, uno para el tiofeno y otro para el hidrógeno.
- El SH_2 inhibe la HDS. Su influencia sobre la hidrogenación no está clara; mientras que algunos autores encuentran que tiene un efecto inhibitor [13], otros no encuentran ningún efecto [18].
- La HDS de tiofeno y la hidrogenación de butenos tienen lugar en sitios distintos del catalizador.

El efecto inhibitor de los compuestos de nitrógeno sobre la HDS ha sido descrito en numerosos trabajos. Satterfield [19,20], estudiando el efecto de la piridina sobre la HDS de tiofeno en catalizadores de CoMo, NiMo y NiW sobre alúmina, propuso la existencia de dos tipos de centros activos para la HDS de tiofeno, que se envenenaban con diferente grado por la piridina.

En muchos trabajos se ha estudiado la HDS de tiofeno a presión atmosférica; sin embargo son pocos los que la estudian a alta presión, y aún muchos menos los trabajos en donde se comparen series de catalizadores para la HDS de tiofeno a alta y baja presión. Dentro de este último grupo se destaca el trabajo de Qusro y Massoth [21], quienes estudiaron la HDS de tiofeno a presión atmosférica y la HDS de dibenzotiofeno a 35 atm sobre una serie de catalizadores de Mo/Al_2O_3 preparados con diferentes tipos de alúmina.

Estos autores encontraron que el orden de reactividad de los catalizadores para las dos reacciones no variaba si éstos se habían preparado de manera similar, pero si se comparaban series de catalizadores que diferían mucho en el método de preparación, el orden de reactividad de los mismos para las dos reacciones no era el mismo. De estos resultados concluyeron que el test clásico de HDS de tiofeno a presión atmosférica no era representativo de las condiciones industriales de reacción. A la misma conclusión llegaron Betteridge y Burch [22] comparando la actividad HDS para tiofeno a presión atmosférica y para gasoil a alta presión de diez catalizadores industriales. Sin embargo, aún no está claro si la HDS de tiofeno a alta presión puede describir mejor el comportamiento de los reactores industriales, que la HDS de tiofeno a presión atmosférica. Por otra parte, un trabajo muy reciente de Ledoux [23] señala que las medidas de HDS de tiofeno a presión atmosférica se deben realizar en unas condiciones tales que la constante de velocidad obtenida no esté enmascarada por ningún efecto secundario (difusión externa e interna, inhibición por los productos...etc) y que se deben tener en cuenta, además, las constantes de adsorción si se quieren obtener datos que puedan ser comparables con los de las plantas industriales.

1.2.2 HDN de piridina

La piridina se ha empleado frecuentemente como heterocompuesto modelo representativo de los compuestos de nitrógeno que se pueden encontrar en los productos refinados del petróleo.

La hidrodeshidrogenación de piridina es más difícil que la HDS de tiofeno, debido a la gran estabilidad del anillo piridínico y a las limitaciones termodinámicas del equilibrio piridina/piperidina [24]. El mecanismo de reacción para la HDN de piridina fue establecido primeramente por Mc Ilvried [25]. Este autor encontró que la reacción tenía lugar en tres etapas consecutivas: hidrogenación de la piridina para dar piperidina, hidrogenólisis de la piperidina para dar N-pentilamina y posterior hidrogenólisis de esta amina primaria para dar pentano y amoníaco. En la figura 2 se puede ver un esquema de la reacción. La etapa más lenta de la reacción es la hidrogenólisis del anillo de piperidina y la más rápida la hidrogenólisis de la N-pentilamina.

Sonnemans y col. [26,27] propusieron un esquema de reacción más complicado, en el que se tenían en cuenta las reacciones de desproporción de la piperidina para dar N-pentilpiperidina y dipentilamina. El esquema de reacción propuesto por estos autores se

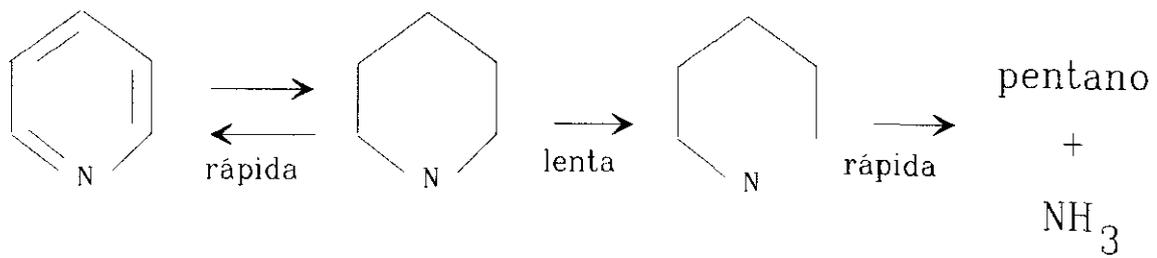
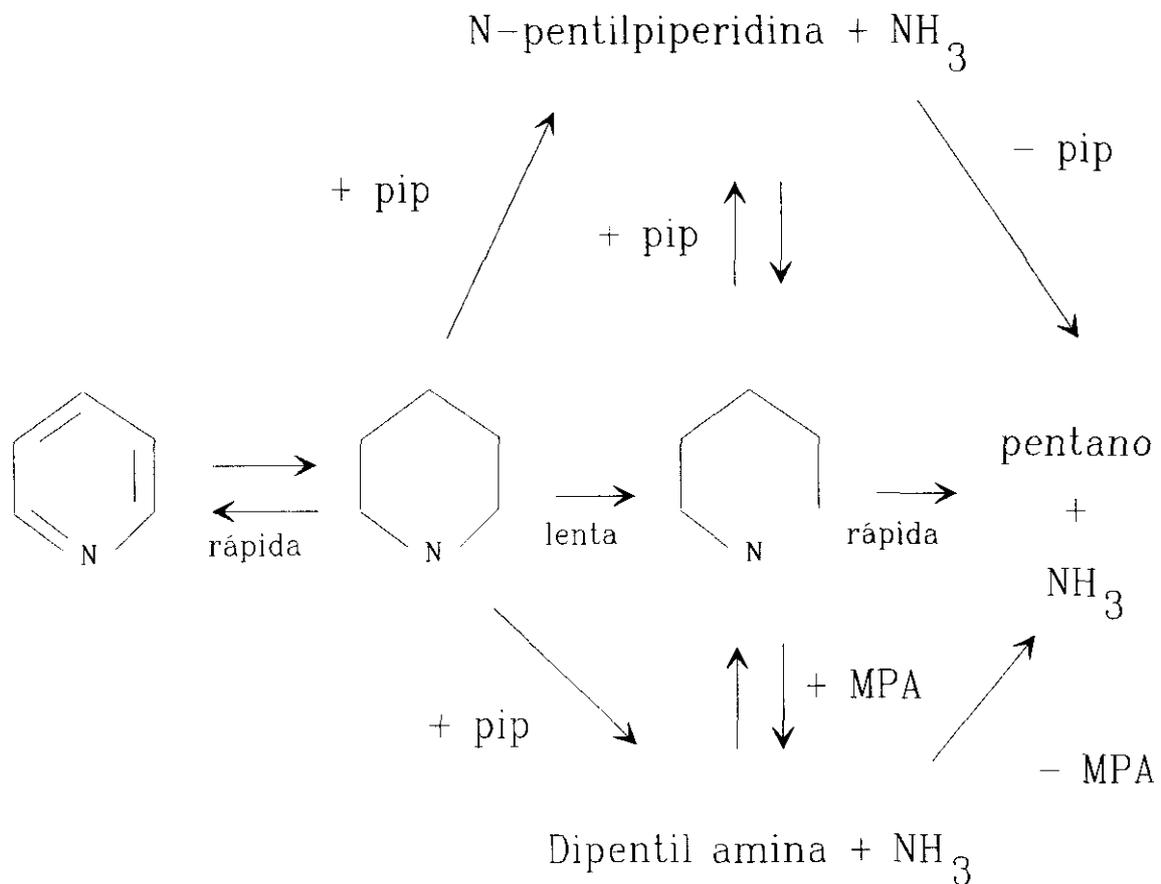


Figura 2. Mecanismo de reacción para la HDN de piridina según McIlvried [25].



pip: piperidina

MPA: monopentilamina

Figura 3. Mecanismo de reacción para la HDN de piridina según Sonnemans [26].

muestra en la figura 3.

La termodinámica de la reacción fué estudiada por Satterfield y col [24,28], estableciendo que la hidrogenólisis es la etapa limitante de la velocidad de reacción por debajo de 350°C, y la hidrogenación la que limita por encima de esta temperatura. Esto hace que la presión parcial de piperidina en el equilibrio decrezca a las temperaturas más altas y se produzca un máximo en la actividad HDN con la temperatura. Este máximo se alcanza para temperaturas entre 375 y 400°C.

Los estudios cinéticos realizados sobre esta reacción con catalizadores sulfurados de NiMo/Al₂O₃ concuerdan con un mecanismo en el que participan dos tipos de centros, uno activo en hidrogenación y otro activo en hidrogenólisis [29].

En general, los compuestos de azufre tienen un efecto positivo sobre la HDN, aumentando la velocidad de reacción, bien porque mantienen el grado de sulfuración del catalizador [30] o porque aumentan la velocidad de reacción de la etapa de hidrogenólisis [31]. Satterfield [20] ha descrito dos efectos de los compuestos de azufre sobre la piperidina, que dependen de la temperatura; a bajas temperaturas, los compuestos de azufre compiten con la piperidina por los sitios de hidrogenación, observándose un efecto de inhibición de la etapa de hidrogenación, y a temperaturas altas se produce un aumento de la producción de sulfhídrico y una mayor concentración de grupos SH en superficie, que, por su carácter ácido, aumentan la velocidad de reacción de hidrogenólisis de la piperidina.

I.3 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

I.3.1 Catalizadores de Mo/Al₂O₃ con un promotor.

La estructura y reactividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos por Co o Ni ha sido muy estudiada en la literatura como puede verse en las revisiones citadas al principio de este capítulo [4-10]. Por tanto, no describiremos este tipo de catalizadores en esta introducción. Sin embargo hay muy pocos trabajos en los que se estudie el efecto del Zn como promotor del Mo. Como en esta memoria se estudia ampliamente el efecto promotor de este elemento en dos series de catalizadores de CoMo y NiMo, a continuación describiremos brevemente la bibliografía que trata sobre este punto.

De Beer y col. [32] realizaron un estudio del efecto promotor del Co, Ni, Mn y Zn sobre el Mo en la HDS de tiofeno a presión atmosférica, encontrando que se producían

máximos de actividad con la relación promotor/Mo para los cuatro promotores ensayados. La posición de dichos máximos de actividad era distinta para cada metal promotor, siendo el catalizador promovido por Zn el que presentaba la mayor actividad.

En un trabajo posterior [33], los mismos autores describieron que la actividad HDS decrecía notablemente en función del tiempo de reacción sobre uno de los catalizadores de $ZnMo/Al_2O_3$ del trabajo anterior. Comprobaron que tras 8 horas de reacción el catalizador de ZnMo sólo presentaba una actividad ligeramente superior a la del catalizador de Mo/Al_2O_3 sin promotor, por lo que el Zn prácticamente no ejercía efecto promotor. Más adelante, Ternan y col. [34] vuelven a estudiar el efecto promotor del Zn sobre el Mo, pero evaluando la actividad con un gasoil pesado y en condiciones de alta presión, encontrando un efecto distinto según el contenido en Mo del catalizador. Sobre catalizadores con un 12% de Mo se observaba un pequeño incremento de la actividad HDS con la adición de Zn, mientras que para catalizadores que contenían un 9% de Mo se observaba un decrecimiento en la actividad con la introducción del promotor. Estos investigadores sugirieron que los resultados contradictorios encontrados por De Beer en sus trabajos [32,33] eran debidos a que, en el primer trabajo los catalizadores no estaban completamente sulfurados. Al parecer, el Zn soportado sobre la alúmina actuaba al principio de la reacción como trampa para el azufre y, una vez totalmente sulfurado, como promotor poco activo del Mo, por lo que la actividad HDS disminuía considerablemente.

Este efecto promotor, débil, del Zn en comparación con el Ni y el Co, se atribuyó a la formación de una espinela superficial con la alúmina, más fácil con el Zn que con Co o Ni [35]. La formación de la espinela ($ZnAl_2O_4$) en catalizadores de Zn/Al_2O_3 ha sido demostrada en el trabajo de Strohmeier y col. [36]. Estos investigadores encontraron que a concentraciones de Zn menores del 20% se produce una fuerte interacción del Zn con la alúmina, con difusión del Zn a sitios tetraédricos de la misma para formar la estructura de espinela y que a mayores concentraciones aparecen especies de óxido de Zn sobre la superficie de la alúmina. El mismo comportamiento fue encontrado por Maezawa y col. [37], los cuales también observaron que la formación de la espinela a bajas concentraciones de Zn era independiente de la temperatura de calcinación. En este último trabajo también se estudió el efecto del Zn sobre catalizadores de Mo/Al_2O_3 , observando que el Mo afecta a la distribución superficial del Zn (dependiendo del orden de impregnación), pero éste último no afecta a la distribución superficial del Mo.

Un comportamiento distinto fue encontrado por Chin y Hercules al estudiar la estructura de un catalizador de ZnCo/Al₂O₃ [38]. Estos autores observaron que a bajos contenidos de Co (< 8%) el Zn aumentaba la proporción de átomos de Co en coordinación tetraédrica. Esta aparente contradicción sobre el efecto del Zn, al compararlo con los trabajos anteriores, podría ser debida al método de preparación del catalizador (el Zn se impregnó antes que el Co).

En un trabajo reciente Thomas y col. [39] estudian las isotermas de adsorción de Zn²⁺ y Co²⁺ sobre Al₂O₃; observando que la adsorción de estos dos iones tiene lugar en el mismo tipo de centros de la alúmina, pero que ésta tiene mayor atracción electrostática por los iones Zn²⁺ que por los iones Co²⁺. En disoluciones que contienen ambos metales la adsorción de Zn²⁺ no se ve afectada por la presencia de Co²⁺, mientras que la adsorción de Co²⁺ se ve muy afectada por el Zn²⁺ y sólo una pequeña fracción del Co²⁺ se adsorbe sobre la alúmina. Estos autores observaron, al caracterizar las muestras calcinadas correspondientes a las citadas isotermas, que cuando el contenido de Co en el catalizador está por debajo del de saturación de la monocapa, éste tiende a formar una espinela superficial, mientras que si su concentración es mayor al de la monocapa se forman pequeños agregados de óxido de cobalto. Por el contrario, el Zn aparece uniformemente disperso, en forma de una espinela superficial, en todo el rango de concentraciones estudiado por los autores.

A pesar de ello, como se ha dicho antes, el efecto promotor del Zn sobre HDS ha sido relativamente poco estudiado y quedan muchas lagunas sobre su verdadero papel como promotor, su comportamiento frente a la presión de hidrógeno y condiciones de sulfuración, así como sobre su actividad en otras reacciones de hidrot ratamiento, tales como la HDN.

I.3.2 Catalizadores de Mo/Al₂O₃ con dos promotores.

En muchas patentes se describe el efecto positivo de la adición de un tercer metal a un catalizador de Mo/Al₂O₃ promovido por Co o Ni para mejorar su actividad HDS, su selectividad a reacciones de hidrogenación y su tiempo de vida [40,41]. Así, se ha descrito que la adición de Zn mejora la actividad HDS y la vida de un catalizador de CoMo/Al₂O₃ [42]. Sin embargo, hay todavía relativamente pocos trabajos de investigación publicados que estudien este doble efecto promotor.

El primer trabajo que describe este doble efecto promotor se remonta a 1959. Beuther y col. [43] encontraron que la adición de Ni a un catalizador de CoMo/Al₂O₃, cuya relación

Co/Co+Mo se había optimizado para HDS en 0,4, producía un incremento adicional en la actividad. El mismo efecto encontraron añadiendo pequeñas cantidades de Fe a un catalizador de NiMo/Al₂O₃.

Posteriormente, Trifiró y col. [44] estudiaron el comportamiento en HDS de catalizadores de CoMo/Al₂O₃ preparados con alúminas que habían sido dopadas con pequeñas cantidades de cationes metálicos (Ca, Fe y Zn). Del estudio concluyeron que aunque los iones de Fe y Zn podían sustituir parcialmente a los de Co, su incorporación tenía un efecto muy pequeño sobre la actividad HDS.

Martinez y Mitchell [45] estudiaron el efecto de la adición de Zn y Mg a un catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃ sobre su estructura y su actividad en la HDS de tiofeno. Para el caso del Zn, observaron que a bajas relaciones Zn/Co (0,25) se producía un incremento en la cantidad de Co octaédrico y también un aumento en la conversión de tiofeno; pero mayores relaciones Zn/Co provocaban un aumento en la cantidad de Co tetraédrico y la actividad HDS disminuía. También observaron que, a igual conversión en HDS, el catalizador con Zn presentaba una mayor relación butano/butenos que el catalizador comercial de CoMo/Al₂O₃. Este aumento en la hidrogenación fue atribuido por los autores al mayor poder hidrogenante del Zn o bien a que el butano se forma directamente por hidrogenólisis del enlace C-S del tetrahidrotiofeno (formado éste a su vez por hidrogenación del tiofeno) en sitios ácidos del catalizador, aumentando el Zn el número o la acidez de dichos sitios.

Enlazando con los trabajos de Beuther, el sistema catalítico de CoNiMo fué estudiado simultáneamente en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC y en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. En el primero de los centros citados, Gil LLambias y col. [46] estudiaron una serie de catalizadores CoNiMo/Al₂O₃ con distintas relaciones atómicas de los promotores $r = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Co})$ ($0 < r < 1$); encontrando un máximo en la actividad para HDS de gasoil sobre el catalizador que tenía una relación de promotores igual a 0,23. Estos autores, sugirieron que este efecto promotor secundario del Ni sobre el Co se debía a que el Ni formaba más fácilmente la espinela superficial con la alúmina e induce una redistribución del Co en la monocapa de átomos de Mo. Este aumento en la fracción de Co superficial en interacción con el Mo (fase CoMo), sería el responsable del máximo encontrado en la actividad.

Por otra parte, Brito y col. [47] del Instituto Venezolano de Investigaciones

Científicas, estudiaron otra serie de catalizadores de $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con mayor contenido de Mo y distinto método de preparación que el de la referencia citada en el párrafo anterior. La reacción test empleada en este caso fue la HDS de tiofeno a presión atmosférica y observaron un máximo en la actividad sobre el catalizador con una relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})=0,7$. Los mismos autores, en un trabajo posterior sobre la misma serie de catalizadores [48], estudiaron la influencia de la presulfuración, observándose que los catalizadores que contenían mayor cantidad de Ni experimentaban un aumento mayor en la actividad con la presulfuración que los que tenían más Co. También observaron que la presión de trabajo no afectaba a la forma de la dependencia de la actividad con la relación $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Co})$.

Las notables diferencias encontradas entre los dos grupos de trabajo anteriormente citados en cuanto a la situación del máximo para HDS frente a la relación de promotores, les indujo a realizar un trabajo conjunto [49] sobre las dos series de catalizadores de $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ya citadas, llevando a cabo las medidas de actividad y los ensayos de caracterización de ambas series en las mismas condiciones. En este trabajo se encontraron ciertas diferencias en cuanto a reducibilidad y adsorción de NO entre las dos series, concluyéndose que la diferencia entre ellas era debida, muy posiblemente, a diferencias en la preparación de los catalizadores, principalmente en la etapa de impregnación y calcinación que conducen a cambios en la distribución de especies octaédricas superficiales de los promotores asociadas con el Mo. En trabajos posteriores [50,51], y estudiando las mismas series de catalizadores, estos autores mostraron que al aumentar la temperatura de calcinación de 500 a 600°C se produce una disminución de átomos promotores en superficie (medida por quimisorción de NO) y un cambio en la posición del máximo relativo de promotores superficiales, así como un cambio paralelo en la tendencia de la HDS de tiofeno en función de la relación de promotores.

El efecto promotor adicional del Zn sobre el Co en un catalizador de $\text{CoZnMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fué primeramente estudiado por Fierro y col. [52]. En este trabajo se estudió una serie de catalizadores en los que se mantuvo constante el contenido de Mo y se varió la relación de promotores ($\text{Zn}/\text{Zn}+\text{Co}$). Los autores encontraron un máximo en la actividad para la HDS de gasoil para el catalizador que tenía una relación $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Co})=0,49$. De medidas de caracterización de los catalizadores, principalmente mediante XPS y espectroscopía de reflectancia difusa, dedujeron que el efecto promotor del Zn sobre el Co debe estar asociado a una menor formación de especies superficiales de CoAl_2O_4 y a un incremento en la

proporción de Co en coordinación octaédrica situado muy cerca de la superficie de la alúmina o parcialmente apantallado por los átomos de Mo.

Un efecto también promotor del Zn sobre catalizadores de CoMo/Al₂O₃ ha sido descrito recientemente con muestras preparadas de forma algo diferente [53], en este caso el Co y el Zn se impregnaron antes que el Mo y el contenido en MoO₃ de los catalizadores fue mayor, 12 %, mientras que en la referencia [51] éste fue del 8%.

Por otra parte, en un trabajo reciente [54] se ha estudiado el efecto de la adición de fluor a un catalizador de CoZnMo/Al₂O₃ sobre su estructura y su actividad para la HDS de tiofeno. Se concluye que la incorporación de fluor conduce a un decrecimiento en la actividad HDS e hidrogenante del catalizador doblemente promovido. En este trabajo no se encontró una relación clara entre la actividad y la concentración de especies superficiales medidas por XPS y quimisorción de NO, por lo que los cambios en actividad los atribuyeron a modificaciones texturales de la superficie de la alúmina por el tratamiento con (NH₄)HF₂ en la etapa de impregnación.

1.4 OBJETIVOS

Dado que el número de estudios que han tratado sobre los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos por dos metales es muy limitado y, por otra parte, los estudios previos sobre algunos de estos sistemas catalíticos multicomponentes han dado resultados prometedores en cuanto a mejoras en la actividad HDS, se consideró de gran interés científico y aplicado el seguir esa línea de investigación, extendiéndola al estudio de otros sistemas multicomponentes no ensayados y a otras reacciones importantes del hidrotratamiento, tales como HDN e hidrogenación, así como a otras alimentaciones o condiciones de HDS.

Así, pues, el objetivo principal de esta Tesis es el estudio del comportamiento de sistemas catalíticos basados en Mo promovido por dos metales en diversas reacciones de hidrotratamiento (HDS, HDN, e hidrogenación), comprobando si los efectos promotores encontrados anteriormente para la HDS de gasoil se producen igualmente para la HDS de tiofeno, hidrogenación de butenos y HDN de piridina. Por otra parte, también se estudia la influencia de la presión de trabajo en los efectos promotores encontrados.

Los sistemas catalíticos que se estudian en esta memoria son CoNiMo, CoZnMo y NiZnMo, todos ellos soportados sobre alúmina. Las dos primeras series de catalizadores son

las mismas utilizadas en las referencias [46] y [52], en las que sólo se evaluó la actividad HDS para unas condiciones únicas. Dichos catalizadores estaban en parte caracterizados en estos trabajos, aunque limitados al estado oxidado. En esta Memoria, y para un mejor conocimiento de la relación entre estructura y actividad de los sistemas catalíticos estudiados, nos referiremos a algunos resultados de caracterización ya publicados [46,52,50] y a nuevas medidas realizadas sobre los mismos catalizadores en su estado sulfurado. El sistema NiZnMo no había sido objeto de ningún estudio previo.

Esta Tesis consta, además de la Introducción, de cinco capítulos más. En el capítulo II se hace una descripción detallada del aparato construido para realizar las medidas de actividad catalítica y de los métodos de análisis cromatográficos empleados, así como una descripción de la metodología general de preparación de los catalizadores y de las técnicas de caracterización de los mismos, así como del gasoil, empleados en esta investigación. En el capítulo III se estudian todos los catalizadores preparados; este capítulo se divide en dos partes principales : III.1) catalizadores de Mo con un promotor y III.2) catalizadores de Mo con dos promotores. En el apartado III.1 se estudian los catalizadores de Mo sobre alúmina promovidos por un metal (Co, Ni o Zn), tanto desde el punto de vista de actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento, como desde la caracterización físico-química de los mismos. El apartado III.2 se divide, a su vez, en tres subapartados en los que se estudian las tres series de catalizadores presentadas anteriormente (CoNiMo, CoZnMo y NiZnMo); el estudio de estas series incluye medidas de actividad catalítica y de caracterización físico-química; los resultados se discuten al final de cada subapartado. En el capítulo IV se analizan y discuten conjuntamente los resultados de los apartados III.1 y III.2 ; y en el capítulo V se enumeran las conclusiones más interesantes que se han obtenido de este trabajo. Finalmente, en el capítulo VI se dan las referencias bibliográficas y en el capítulo VII se muestran los cromatogramas obtenidos.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

II.1 APARATOS PARA LA REALIZACION DE LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA

Para llevar a cabo las medidas de actividad catalítica con los compuestos modelo (tiofeno y piridina), se han diseñado y construido dos aparatos dotados de sendos reactores de flujo continuo y lecho fijo. Uno de los aparatos se ha construido enteramente en vidrio y se ha empleado para evaluar la actividad de los catalizadores a presión atmosférica; el otro se ha realizado en acero inoxidable y se ha utilizado para medir la actividad de los catalizadores a alta presión.

Las medidas de actividad catalítica con gasoil se han efectuado en una instalación semipiloto de lecho fijo y flujo continuo descrita anteriormente [55], cuyo esquema general es similar al de la instalación que se describe más adelante para las medidas a alta presión con tiofeno y piridina, pero está diseñada para poder trabajar con alimentaciones reales (gasoil de destilación directa y de vacío) y con mayor cantidad de catalizador.

II.1.1 Descripción de los aparatos

Los aparatos construidos para realizar las medidas de actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de tiofeno y en la HDN de piridina constan, en esencia, de las siguientes partes: a) sistema de alimentación, b) reactor y horno y c) sistema de recogida de productos. El esquema general del reactor de acero inoxidable se presenta en la figura 4.

A continuación se describen brevemente cada una de las partes.

II.1.1.1 Sistema de alimentación

Aparato de vidrio

Consta de circuitos independientes de alimentación para gases y líquidos. El circuito para los gases (nitrógeno, hidrógeno y H₂S) lo forman las correspondientes balas y

manómetros, válvulas de aguja para controlar los caudales y caudalímetros de burbuja para medir los flujos. Las trazas de oxígeno que pueda contener el H_2 se eliminan por medio de una trampa "DEOXO" colocada a la salida de los caudalímetros. Un desecador relleno de gel de sílice y zeolita elimina el agua de las corrientes gaseosas de H_2 y N_2 .

Los líquidos se introducen en el sistema de reacción por medio de una bomba perfusora de caudal variable BRAUN. Para conseguir una vaporización regular y continua de los líquidos, se introducen en un precalentador donde se mezclan con los gases. El precalentador, construido en vidrio Pirex, está relleno de anillos Raschig y se calienta mediante una cinta calefactora a una temperatura ligeramente superior a la de ebullición del líquido. La presión total del sistema se mide con un manómetro de Hg colocado a la entrada de los gases.

Aparato de acero inoxidable

En el aparato construido para trabajar a alta presión, los flujos de los gases se controlan también con válvulas de aguja micrométricas y los caudales de N_2 y H_2S se miden también con caudalímetros de burbuja dado que estos sólo se utilizan a presión atmosférica en el secado y presulfuración "in situ" del catalizador. El caudal de H_2 se mide por medio de un medidor másico de flujo (SETARAM) colocado en la línea de entrada de gases al reactor. Los líquidos se introducen en el sistema con una bomba de pistón (Milton Roy) dotada de regulación micrométrica y que es capaz de alimentar líquido contra una presión de hasta 250 atmósferas. La bomba tiene a la salida un sistema de purga y un manómetro que indica la presión de impulsión. Se usan válvulas antirretorno, colocadas en la línea de los gases y en la de líquidos, impiden el retroceso del flujo.

Antes de entrar al reactor, los gases y líquidos se mezclan y se precalientan en un tubo de acero relleno de anillos Raschig, cuya temperatura se regula por medio de una cinta calefactora y un potenciómetro. La presión de entrada al sistema se mide con un manómetro colocado antes del precalentador.

II.1.1.2 Reactor y Horno

Aparato de vidrio

El reactor de vidrio, construido en vidrio Pirex, está constituido por un tubo de 1,25 cm de diámetro interior y 25 cm de longitud. En su interior lleva soldada una placa porosa, que soporta el catalizador, y un tubo interior concéntrico que se extiende hasta la placa

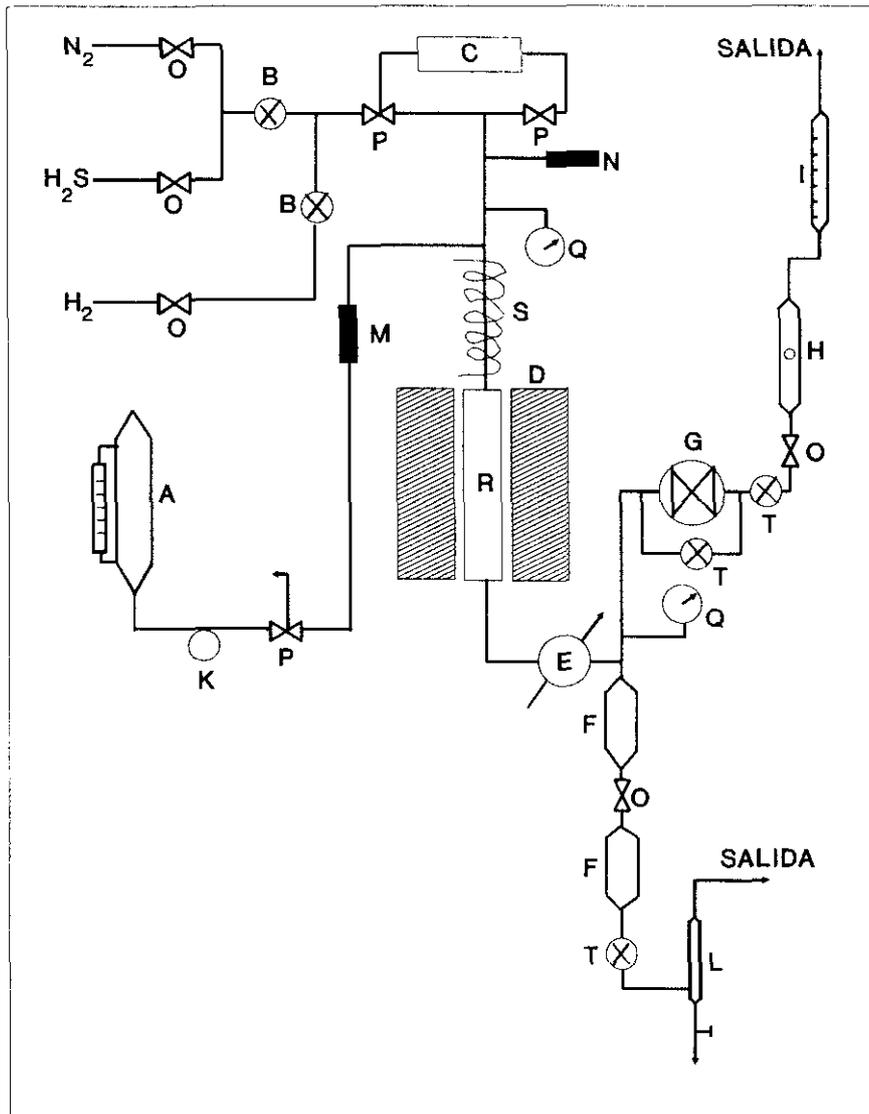


Figura 4. Diagrama de flujo de la instalación para las medidas de actividad a alta presión. A) bureta de alimentación de líquidos; B) válvula reguladora de flujo; C) medidor de flujo másico; D) horno; E) refrigerante; F) separador; G) válvula reguladora de alta presión; H) tomamuestras de gases; I) medidor de gases a la salida; L) tomamuestras de líquidos; R) reactor; M) antiretorno; N) válvula de seguridad; O) válvula todo/nada; P) válvula de tres vías; Q) manómetros; K) bomba dosificadora; T) válvula de aguja.

porosa para alojar el termopar que mide la temperatura de la reacción. Las conexiones de entrada y salida del reactor son del tipo "alto vacío sin grasa", para evitar fugas y contaminaciones indeseables.

El horno es de material cerámico e hilo de Khantal, construido de forma tal que se obtiene una zona isoterma en el centro del reactor de aproximadamente 5 cm de longitud. El control de la temperatura se hace por medio de un regulador electrónico cuyo elemento sensible es una resistencia de platino colocada dentro del horno y próxima a las paredes del reactor. El error en el control de la temperatura es de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Aparato de acero inoxidable

El reactor de este aparato consta de un tubo de acero inoxidable "316", de media pulgada de diámetro externo, 1,25 cm de diámetro interno y 25 cm de longitud. El tubo lleva soldada en su interior una placa de acero, perforada, para soportar el catalizador. La entrada al reactor, a través de una unión normalizada roscada de media pulgada, lleva fijado un tubo de 1/8" cerrado en su extremo inferior, que sirve para alojar el termopar. Dos racores normalizados de 1/2" van soldados a los dos extremos del tubo para la conexión del reactor con el resto del aparato. Los racores empleados en la construcción, tanto de este reactor como del aparato completo, son de la marca SWAGELOG.

La construcción del horno de este aparato y la regulación de temperatura es idéntica a la que se ha descrito para el aparato de vidrio.

Ambos reactores (vidrio y acero) tienen las mismas dimensiones, con el fin de que los resultados obtenidos para los dos aparatos descritos sean comparables.

II.1.1.3 Sistema de separación de los productos

Aparato de vidrio

Los gases y vapores efluyentes del reactor se analizan con un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 que está conectado en línea y dotado de una válvula de seis vías para la inyección de gases. Posteriormente a dicha válvula, dichos efluentes pasan por un refrigerante por el que circula agua enfriada con hielo. Los líquidos condensados se acumulan en un colector situado en la parte inferior del refrigerante, de donde se pueden extraer para conocer su peso y su composición. Los gases y vapores no condensados pasan a través de un tomamuestras dotado de un septum incorporado que permite extraer muestras para su análisis por medio de una jeringa de gases. A continuación, dichos gases pasan por un

medidor de burbuja donde se determina el caudal de los mismos a la salida y, posteriormente, salen a la atmósfera pasando antes por un frasco lavador que contiene NaOH para retener el H₂S.

Aparato de acero inoxidable

En este aparato la corriente de salida del reactor pasa a través de un refrigerante constituido por una espiral metálica, refrigerado por una mezcla de agua/hielo, donde condensan los líquidos. La separación líquido/gas se hace a través de dos colectores de acero dispuestos en serie y dotados de un sistema de válvulas que permiten recoger líquidos durante la reacción sin variar apenas la presión total del sistema. Los gases que salen del separador pasan a través de una válvula reguladora de presión "TESCOM", que se encarga de mantener constante la presión de trabajo. Posteriormente, dichos gases son analizados por un cromatógrafo colocado en línea y su caudal se mide por medio de un caudalímetro de burbuja.

II.1.2 Análisis de los productos de la reacción

El análisis de los gases y líquidos de alimentación y de los productos de reacción se llevó a cabo en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 dotado de detector de conductividad térmica, válvula de toma de muestra para gases y un integrador HP 5086.

Las columnas cromatográficas empleadas y las condiciones seleccionadas fueron las siguientes:

a) Columna de acero de 2 metros de longitud y 1/8" de diámetro exterior, rellena de n-octano sobre Porasil de 80-100 mallas. En ella, usando un flujo de H₂ de 20 ml/min y temperatura programada (7 minutos a 40°C y después una rampa de 10°C/min hasta 90°C) se separaron los productos de la HDS del tiofeno, que son los siguientes: H₂S, n-butano, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, ciclohexano (diluyente) y tiofeno.

b) Columna de acero de 9 metros de longitud y 1/4" de diámetro exterior, rellena de Carbowax 20M sobre Chromosorb 100 con un 2% de NaOH. En esta columna, con un flujo de H₂ de 60 ml/min y una rampa de temperatura de 40°C a 120°C a 8°C/min, se separaron los productos de reacción de la HDN de piridina, que son: pentano, 1-penteno, ciclohexano (diluyente), N-pentilamina, piperidina y piridina.

Para el análisis cuantitativo se efectuaron calibrados empleando sustancias líquidas puras y mezclas de gases. Se emplearon factores relativos de respuesta tomando como patrón

aquellos productos cuya fiabilidad en el cálculo del factor de respuesta era mayor (tiofeno y piridina en líquidos y H₂S en gases).

El contenido total de azufre y nitrógeno en el gasoil se midió por medio de un analizador de luminiscencia de la marca ANTEK, calibrado con mezclas de n-octano / tiofeno y n-octano / piridina de composición conocida.

II.1.3 Ensayos previos

Antes de iniciar las medidas de actividad catalítica de los catalizadores preparados, se realizaron una serie de ensayos en blanco para determinar si el reactor, el diluyente (SiC) o el soporte catalizan la reacción. Las pruebas se realizaron, con ambos reactores, en las condiciones de reacción más severas; no observándose ningún producto de reacción tanto con el tiofeno como con la piridina.

Con el fin de suprimir la influencia de la difusión externa e interna se realizaron dos tipos de ensayos. El primero se hizo variando el flujo de los reactantes y manteniendo constante la relación flujo reactantes/volumen de catalizador, es decir constante LHSV (prueba de difusión externa), y el segundo variando el tamaño de partícula del catalizador (0,25-0,42; 0,42-0,59; 0,59-0,84 y 0,84-1,19 mm) y manteniendo constantes las demás variables (prueba de difusión interna). Estos ensayos se hicieron con un catalizador que fue elegido de entre los que se suponían más activos (el CoZnMo con relación $Zn/(Zn+Co)=0,49$), lo que se confirmó posteriormente.

Con los resultados de las pruebas antes citadas se seleccionaron unas condiciones de reacción para la HDS de tiofeno y la HDN de piridina, en las que la difusión externa y la interna no son limitantes de la velocidad de la reacción. Dichas condiciones, para los dos reactores construidos, se pueden ver en las Tablas 1 y 2.

Las medidas de actividad para la HDN de piridina se hicieron adicionando un 2% de S₂C a la mezcla ciclohexano/piridina, pues ensayos realizados con piridina sola (sin S₂C) mostraron que el catalizador perdía en 6 horas más del 50% de su actividad.

Las medidas de actividad para la HDS y la HDN de gasoil se realizaron en las condiciones que se dan en la Tabla 3. Dichas condiciones fueron seleccionadas como las más idóneas para evitar problemas de difusión, tanto externa como interna, en trabajos anteriores [55]. La alimentación empleada fue un gasoil de destilación directa (rango de ebullición 206-389°C) con un contenido en azufre de 1.2% en peso. Para las medidas de HDN se añadió al gasoil la cantidad de piridina necesaria para que la concentración final de nitrógeno fuera

Tabla 1
Condiciones de reacción para la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

Catalizador	
	Peso : 0.5-2 g
	Tamaño partícula : 0.42-0.59 mm
	Dilución : con SiC de 0.59 mm , 1:1 vol.
Alimentación de líquidos	
	Composición : 20% tiofeno, 80% ciclohexano
	W/F : 20-90 (gr cat.hr/mol)
Alimentación de gas (H ₂)	
	H ₂ /tiofeno : 20 molar
Temperatura	
	300 - 350 °C

de 0,5 % en peso.

II.1.4 Descripción de una medida y forma de expresar los resultados.

Seguidamente se describe la forma de llevar a cabo las medidas de actividad con los tres tipos de reactores citados anteriormente.

II.1.4.1 Medidas en el reactor de vidrio

La muestra de catalizador a evaluar se diluye con las partículas de SiC y se carga en el reactor. A continuación el catalizador se sulfura con una corriente de H₂/H₂S (10/1 en volumen) a 400°C durante dos horas. Finalizado el tiempo de sulfuración, se baja la temperatura hasta la de reacción en corriente de nitrógeno para evitar pérdidas de azufre. Una vez estabilizada la temperatura de reacción se comienza a alimentar la mezcla tiofeno-ciclohexano junto con el hidrógeno, ajustándose nuevamente la temperatura. En este momento se inicia el análisis por cromatografía de gases de los productos de la reacción, que se repite periódicamente hasta comprobar que se ha alcanzado el estado estacionario, normalmente después de 4 horas.

Los balances de materia se realizan con muestras recogidas durante 1 hora en estado

Tabla 2

Condiciones de reacción para la HDS de tiofeno y HDN de piridina a alta presión.

Catalizador

Peso : 0.5-2 g

Tamaño partícula : 0.42-0.59 mm

Dilución : con SiC de 0.59 mm, 1:1 en volumen

Alimentación de líquidos

Composición : 2.8% tiofeno, 97.2% ciclohex.

3% piridina, 97% ciclohex.

W/F : 20 (tiofeno)-150(piridina) (gr cat.hr/mol)

Alimentación gas (H₂)

H₂ / tiofeno : 20 molar

Temperatura

325 - 400 °C

Presión

4 - 35 atm

Tabla 3

Condiciones de reacción para la HDS y HDN de gasoil.

Temperatura: 300-375 °C

Flujo de H₂: 816 cm³ /min NTP

Flujo de gasoil: 2 cm³ / min

Presión: 30 atm.

Volumen de catalizador: 13,65 cm³

Volumen de diluyente: 40,95 cm³

Longitud del lecho: 10 cm

Velocidad espacial liq.: 8,8 h⁻¹

Velocidad espacial gas : 3600 h⁻¹

Tamaño del catalizador : 0,84-1,19 mm

estacionario. Una vez finalizado el experimento y para realizar el siguiente, se ajustan las nuevas condiciones y se mantienen durante una hora antes de tomar la primera muestra significativa para su análisis.

Cuando las medidas de actividad para un mismo catalizador requieren varios días, dicho catalizador se mantiene a temperatura ambiente y con flujo de N_2 durante toda la noche. Antes de seguir con el ensayo catalítico, se repiten las últimas condiciones del día anterior para verificar que el catalizador no se ha desactivado. Una vez calculados los flujos molares de reactantes y productos, se efectúan los balances de materia desechándose experimentos con errores en los balances superiores al 5%.

Los resultados de los experimentos se expresan como sigue:

a) Conversión total, X_t (%):

$$X_t(\%) = \frac{\text{Moles R alimentados} - \text{Moles R sin reaccionar}}{\text{Moles R alimentados}} \times 100$$

R: tiofeno o piridina

b) Selectividad a producto i, S_i (%):

$$S_i(\%) = \frac{\text{Moles de i formados}}{\text{Moles de reactante transformados}} \times 100$$

c) Relación hidrogenación-hidrodesulfuración

La selectividad para hidrogenación se calcula como una relación entre las constantes de velocidad de hidrogenación e hidrodesulfuración, suponiendo un orden 1 para ambas reacciones y régimen diferencial de acuerdo con la ecuación siguiente propuesta por Okamoto y col. [56]:

$$\frac{k_{HID}}{k_{HDS}} = \frac{(1 - X_t) X_h}{X_t (1 - X_h)}$$

siendo X_t la conversión de tiofeno y X_h la relación de butano a hidrocarburos C_4 totales.

d) Tiempo de contacto, W/F (g.h/mol):

Se define como la relación entre masa de catalizador y flujo de reactante alimentado, es decir:

$$W/F = \frac{\text{gramos de catalizador}}{\text{moles de reactante alimentado} \cdot \text{hr}^{-1}}$$

e) Velocidad de reacción, v:

Se define como el numero de moles de reactante transformados por gramo de catalizador y por hora, es decir:

$$v = 100 \cdot \frac{d(X_t)}{d(W/F)} \quad \frac{\text{mol reactante}}{\text{hr} \cdot \text{g cat.}}$$

II.1.4.2 Medidas en el reactor de acero inoxidable.

Análogamente a las medidas realizadas a baja presión, las muestras de catalizador se diluyen con SiC y se presulfuran a presión atmosférica de la forma descrita en el apartado anterior. Posteriormente, una vez ajustada la temperatura de reacción, se aumenta la presión total con hidrógeno hasta la de trabajo y se comienza a alimentar el líquido reactante. El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario, normalmente 1 hora, es menor que en el reactor de vidrio. Una vez estabilizada la conversión se procede a la recogida de líquidos y al análisis de gases. Los balances de materia se hacen con muestras recogidas durante una hora y se toman al menos dos muestras para cada una de las condiciones de trabajo ensayadas.

Cuando las medidas de actividad para un mismo catalizador requieren varios días, el catalizador se mantiene en las mismas condiciones que se describen para las medidas a presión atmosférica.

Las conversiones obtenidas a alta presión son, generalmente, mayores que las obtenidas a presión atmosférica, por lo que no se puede aplicar la condición de régimen

diferencial. No obstante, y dado que nuestro objetivo es más bien comparar relativamente la actividad de los catalizadores que dar valores absolutos de la misma, se mantiene la misma forma de expresar los resultados que se describe anteriormente para las medidas realizadas a presión atmosférica, tanto para la HDS de tiofeno como para la HDN de piridina.

II.1.4.3 Reactor escala semipiloto

Un volumen de 13,5 cm³ de catalizador se diluye en la proporción 3:1 con SiC de 1 mm de diámetro y se presulfura "in situ" con una mezcla de gasoil (1,20 % de azufre e intervalo de ebullición 205-389°) y S₂C (7%) durante 2,5 horas a 350°C y una presión de 20 atm. La velocidad espacial, LHSV, es de 2 h⁻¹ y la relación H₂/hidrocarburo de 250 vol/vol.

Una vez realizada la sulfuración se procede a realizar las medidas de actividad en las condiciones dadas en la Tabla 3. El reactor se mantiene en estado estacionario durante 2,5 horas, momento en que se comienza la recogida de muestras (cada 30 minutos) para su posterior análisis. Se recogen al menos dos muestras por cada variación de las condiciones de reacción.

La actividad del catalizador se expresa como una constante de velocidad de pseudo-segundo orden, de acuerdo a los resultados de un estudio previo [55] empleando la siguiente ecuación:

$$k_{\text{HDS}} = \text{LHSV} \frac{S_i - S_f}{S_f}$$

En donde S_i es el porcentaje de azufre inicial de la alimentación y S_f el porcentaje de azufre en el producto final de reacción. Para la HDN de gasoil+ piridina se ha mantenido la misma forma de expresar los resultados que para la HDS de gasoil.

II.2 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Los métodos de preparación de los diversos sistemas catalíticos de esta Memoria se detallan a continuación.

En la preparación de los catalizadores se han empleado los compuestos siguientes: heptamolibdato amónico, (NH₄)₆ Mo₇O₄ · 4H₂O (Merck-Pro Análisis) ; nitrato de cobalto,

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-De Haën) ; nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck-Lab) y nitrato de zinc, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck-Lab). Como soporte se ha empleado una alúmina Girdler, T-126, con las siguientes características: superficie BET, $188 \text{ m}^2/\text{g}$; volumen de poro, $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$.

II.2.1 Catalizador base de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

El catalizador base $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha preparado por impregnación de la alúmina, tamaño $0,42\text{-}0,59 \text{ mm}$, con una disolución acuosa de heptamolibdato amónico en la concentración adecuada para obtener un 8% de MoO_3 en el catalizador final. El pH de la disolución fue próximo a 7. Se empleó un volumen de disolución ($6 \text{ ml/g Al}_2\text{O}_3$) superior al volumen de poro de la alúmina. Tras dejar en reposo durante media hora, se eliminó el exceso de agua en rotavapor a 200 torr de presión y 50°C , y se secó el sólido en una estufa a 110°C durante toda la noche.

Seguidamente las muestras se calcinaron en dos etapas. En la primera etapa se trataron en un reactor de vidrio con una corriente de aire a 350°C durante dos horas, para producir la descomposición de las sales nítricas y amónicas. En la segunda etapa las muestras se calcinaron en una mufla de acuerdo con el siguiente programa: calentamiento a una velocidad de $90^\circ\text{C}/\text{h}$ desde temperatura ambiente hasta 550°C , mantenimiento de esta temperatura durante 4,5 horas y posterior enfriamiento lento hasta temperatura ambiente.

II.2.2 Catalizadores de Mo con un sólo promotor

Todos los catalizadores binarios preparados contenían como primer componente de la fase activa el óxido de molibdeno y en todos ellos se ha mantenido constante, con fines comparativos, la relación de $\text{MoO}_3/\text{soporte} = 8\%$ en peso.

La preparación se ha realizado por el método de doble impregnación. La primera de ellas, con disolución de heptamolibdato amónico, se realizó según el método indicado en la preparación del catalizador base de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y fue seguida por idéntico proceso de secado y calcinación.

El catalizador base $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenido se impregna con una solución acuosa de una de las sales de Co, Ni o Zn, en la concentración apropiada para obtener un 3% de MeO ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) en el catalizador final. El pH de la disolución fue aproximadamente de 7 dependiendo de la sal metálica. Al igual que en la primera impregnación, tras dejar en reposo durante media hora, se eliminó el exceso de H_2O en rotavapor, se secó el sólido en una

estufa a 110°C durante toda la noche y se calcinó de acuerdo con el programa en dos etapas indicado anteriormente para el catalizador base de Mo.

II.2.3 Catalizadores de Mo con dos promotores

Para los catalizadores ternarios se mantuvo también el mismo contenido del primer componente, 8% en peso de MoO₃ sobre alúmina. Como segundo y tercer componente se emplearon los óxidos de Ni, Co y Zn combinados de las tres formas posibles: Co-Ni, Co-Zn y Ni-Zn.

La preparación se ha realizado por doble impregnación. La primera, con disolución de heptamolibdato amónico, se realizó conforme al método indicado para el catalizador base y fue seguida de idéntico proceso de secado y calcinación. Este catalizador base se impregnó con una disolución acuosa de una mezcla de sales de los metales Ni, Co y Zn en las combinaciones antes indicadas y en las concentraciones apropiadas para obtener un 3% en peso de suma de óxidos/soporte en el catalizador final. El pH de la disolución fue de aproximadamente 7. Se empleó un volumen de disolución de 6 ml/g de disolución a impregnar. Tras dejar en reposo durante media hora, se eliminó el exceso de agua en rotavapor a 200 Torr de presión y 50°C. Igualmente, las muestras se secaron en estufa y se calcinaron según el programa en dos etapas descrito anteriormente.

II.3 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

En la caracterización de los catalizadores se han utilizado distintas técnicas que a continuación se describen brevemente.

II.3.1 Análisis químico

El contenido de azufre total de los catalizadores después de la reacción se determinó por combustión en un analizador de la casa LECO. Las muestras extraídas del reactor se mantuvieron en isooctano hasta la realización del análisis para evitar su oxidación por el aire.

II.3.2 Medidas de reducción

La reducibilidad de los catalizadores se determinó gravimétricamente en una

microbalanza Cahn conectada a una línea de alto vacío y con un sistema de introducción de gases [52]. La muestra (100 mg) se desgasificó primeramente a temperatura ambiente durante 1 hora y posteriormente se calentó a 110°C para eliminar el agua débilmente absorbida. Finalmente se aumentó la temperatura hasta la de reducción y se mantuvo hasta que la muestra dio peso constante. A continuación, la muestra se puso en contacto con 300 torr de hidrógeno durante 18 horas, registrándose continuamente la evolución del peso de la misma. Durante todo el ensayo se mantuvo una trampa fría cerca de la muestra para eliminar el agua producida en la reducción.

El grado de reducción en el equilibrio (α_e) se expresa en términos de la relación entre la pérdida de peso experimental y la teórica al final de la reducción. Para el cálculo de (α_e) se asume generalmente que el MoO_3 se reduce a MoO_2 y el CoO , ZnO y NiO a sus respectivas especies metálicas.

II.3.3 Medidas de quimisorción de gases

El objeto de las medidas de quimisorción de gases es conocer la dispersión metálica del Mo en los catalizadores (quimisorción de O_2) y la concentración de especies superficiales en coordinación octaédrica de los promotores Co, Ni y Zn (quimisorción de NO y CO).

La adsorción de NO y CO sobre los catalizadores en su estado oxidado se determinó gravimétricamente en el mismo aparato empleado para realizar las medidas de reducción. Previamente las muestras se desgasificaron en alto vacío a 450°C durante 16 horas y a continuación se enfriaron a temperatura ambiente. La adsorción neta de CO sobre las especies de Co, Ni y Zn superficiales se obtuvo restándole al valor experimental de las muestras con promotores el correspondiente al catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [52].

Las medidas de quimisorción de O_2 se realizaron sobre muestras parcialmente reducidas y desgasificadas en alto vacío a 510°C durante 3 horas. La adsorción de O_2 se efectuó a una temperatura de -196°C. Tras alcanzarse el equilibrio de adsorción, las muestras se evacuaron hasta peso constante para eliminar el oxígeno físicamente adsorbido. La cantidad de O_2 quimisorbido se obtuvo del cambio de peso experimentado por la muestra después de ponerla en contacto con el oxígeno.

II.3.4 Medidas de resonancia de spin electrónico

La resonancia de spin electrónico tiene lugar cuando hay electrones sin aparear. En el caso de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reducidos se detecta una intensa señal en RSE que

se ha atribuido a especies de Mo^{5+} . Dicha señal aumenta generalmente con el contenido en Mo del catalizador.

Las medidas de RSE de los catalizadores en su estado reducido se realizaron en un espectrómetro Varian E-12 equipado con una cavidad para dos muestras [46,52]. Las medidas se realizaron sobre muestras reducidas de dos modos: primero con tratamiento de desgasificación a vacío y después con hidrógeno. Las muestras se desgasificaron en alto vacío y a temperatura ambiente, después se introdujo una presión de 300 torr de hidrógeno (en el caso de las muestras reducidas) y se elevó la temperatura hasta la deseada para realizar el espectro (250 y 500°C), manteniéndose una hora en estas condiciones antes de hacer la medida.

Los resultados se dan en unidades arbitrarias normalizadas al patrón VSP, a la concentración de MoO_3 y a la cantidad total de muestra (100 mg).

II.3.5 Medidas de espectroscopía infrarroja de NO adsorbido.

Estas medidas se realizaron sobre los catalizadores en estado oxidado y reducido, empleando un espectrofotómetro de doble haz, Perkin-Elmer 680, y una celda de vacío sellada con uniones sin grasa. Las muestras se desgasificaron a 500°C durante 15 horas en la celda y posteriormente se pusieron en contacto con 300 torr de NO durante 0,5 horas a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se condensó la fase gaseosa en una trampa de nitrógeno líquido y se obtuvo el espectro correspondiente. En el caso de los catalizadores reducidos, las muestras se redujeron con hidrógeno a 500°C durante 1 hora antes de introducir el NO; después se continúa de la misma manera anteriormente indicada para las muestras oxidadas. Información más detallada de este procedimiento se ha descrito en las referencias [49,52].

II.3.6 Espectroscopía de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores, en su estado oxidado, se registraron en un espectrofotómetro Cary 219 dotado de un accesorio para reflectancia difusa y usando sulfato de bario como referencia. Los espectros se registraron en la región de 200 a 750 nm. Las muestras, en forma de polvo, se colocaron en unos soportes circulares de aluminio y se comprimieron manualmente con la ayuda de un pequeño pisón. Seguidamente se cubrieron con cristales circulares de cuarzo y se colocaron en la ventana de lectura del espectrofotómetro. Con este método se consiguió un espesor de pastilla de unos 5 mm,

suficiente para poder aplicar la ecuación de Kubelka-Munt.

II.3.7 Espectroscopía fotoelectrónica de emisión

Las medidas de XPS se realizaron con los catalizadores de la serie CoZnMo en su estado oxidado [52] y sulfurado. Se empleó un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10 equipado con una fuente de rayos X, con ánodo de aluminio y de magnesio que opera a 12 KV y 10 mA [52]. Las muestras sulfuradas se sulfuraron en el reactor de acero inoxidable en dos etapas. Primeramente las muestras se sulfuraron con una mezcla H_2/H_2S (10:1 en volumen) a 400°C durante dos horas, tal y como se describe en el apartado II.1.4.1; a continuación se trataron con la mezcla tiofeno/ciclohexano (2,8% de tiofeno) durante dos horas a las siguientes condiciones de reacción: presión, 30 atm; temperatura, 350°C; W/F, 20,43 g·h/mol. Una vez finalizada esta segunda etapa se bajó la presión y la temperatura manteniendo el catalizador en atmósfera de nitrógeno y, una vez alcanzada la temperatura ambiente y sin dejar de pasar flujo de N_2 , se desmontó el reactor y las muestras de catalizador fueron rápidamente vertidas sobre una disolución de isooctano para evitar su oxidación por el aire.

II.4 CARACTERIZACION DEL GASOIL

El gasoil que se ha empleado para realizar las medidas de actividad se ha caracterizado por cromatografía líquida preparativa, cromatografía de gases con detector de emisión atómica y HPLC. A continuación se describen brevemente estas técnicas.

II.4.1 Cromatografía preparativa

El uso de normas estándar para la determinación del tipo de grupos de hidrocarburos que se pueden encontrar en los destilados del petróleo, presenta muchas limitaciones e inconvenientes. Por ejemplo, la norma FIA-ASTM D1319 incluye la utilización de un indicador de fluorescencia para la determinación de parafinas en gasolinas, jet fuels ...etc. Sin embargo no puede ser usado para productos coloreados. En esta Memoria, y en colaboración con el Instituto de Carboquímica de Zaragoza, se ha desarrollado un método de separación que se basa en la utilización de columnas de cromatografía líquida preparativa por las que se pasan diferentes disolventes que eluyen las correspondientes fracciones. La

elución se controla continuamente por espectroscopía infrarroja (FTIR).

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

4,28 gr de gasoil se sometieron a cromatografía preparativa en columna abierta (2 cm d.i., 30 cm L) en 43,6 g de gel de sílice (0,063-0,200 mm, 7-230 mesh ASTM, Kieselgel 60 Merk). Dicha columna se preactivó 12 horas a 110°C antes de su uso. La columna se empaquetó con el primer disolvente usado en la elución (n-hexano). El flujo de disolvente empleado fue de 5 ml/min y el volumen muerto de la columna fue 60 ml. Los disolventes empleados y los volúmenes de cada uno de ellos fueron los siguientes:

Fracción	Volumen (ml)
Hexano	500
Tolueno 1 ^a	20
Tolueno 2 ^a	400
Cloroformo	360
Tetrahidrofurano	300

El hecho de que aparezcan dos fracciones de tolueno se debe a que en la elución con tolueno aparecen dos bandas bien diferenciadas que se recogieron separadamente.

Tras la elución se eliminó el disolvente de las fracciones en rotavapor. Estas se recogieron con CHCl₃ en viales y se secaron con N₂ a la temperatura ambiente y, posteriormente, en estufa de vacío durante 1 hora a 30°C.

III.4.2 Cromatografía de gases/Detector de emisión atómica

Esta novedosa técnica se basa en acoplar a la salida de un cromatógrafo de gases un detector de emisión atómica. Este detector consta de una cámara de microondas donde se genera un plasma de He y una red de fotodiodos que actúa como detector. Los compuestos separados por la columna cromatográfica se destruyen en el plasma de helio y dan lugar a un espectro de emisión que depende del tipo de átomos que contengan dichos compuestos. La luz emitida (en el rango visible y en el ultravioleta) se recoge por los fotodiodos y se transforma en una señal eléctrica que pasa a un computador donde se registra simultáneamente el cromatograma y el espectro de emisión de los hidrocarburos del mismo. En el apéndice situado al final de esta memoria, se muestra el espectro de emisión de un hidrocarburo que contiene azufre; en el se pueden apreciar las líneas de emisión del azufre

(tripleto alrededor de 180 nm) y las líneas de emisión del carbono (193 y 166 nm). Con este sistema se pueden realizar cromatogramas en los que sólo se registran los compuestos que tienen azufre, nitrógeno u oxígeno en su molécula.

Los cromatogramas se realizaron en un aparato GC/AED 5890 de Hewlett Packard y la columna empleada fue una capilar de sílice fundida de 10 metros de longitud, 0,53 mm de diametro interno y 1 micra de espesor de la fase estacionaria (7% fenilo, 85 % metilsilicona). Las condiciones para la realización de los cromatogramas fueron las siguientes : He como gas portador y una rampa de temperatura de 40°C a 180°C a 20°C/min.

Los cromatogramas se realizaron para el gasoil original y para muestras desulfuradas con los catalizadores de Mo monopromovidos a distintas temperaturas y se muestran en el apéndice.

III.4.3 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

La determinación del contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos en productos petrolíferos, y en el gasoil en particular, se esta convirtiendo en un objetivo importante debido a las nuevas disposiciones legales que los regularán en un futuro próximo. Existen varios métodos analíticos que se pueden emplear para la separación de los compuestos aromáticos del gasoil : cromatografía de elución (ASTM D2549-85), HPLC (IP 391/90) y cromatografía líquida con CO₂ en estado supercrítico (ASTM 5186/91).

En este Trabajo el contenido en compuestos aromáticos totales así como su distribución en mono, di y triaromáticos se ha determinado por cromatografía HPLC siguiendo la norma IP 391/90. Las condiciones en las que se han realizado los cromatogramas han sido las siguientes :

Columna : Techsphere (2x250x46)

Disolvente : hexano

Flujo : 0,3 ml/min

Detector : Índice de refracción

Temperatura : 35°C

En el apéndice se muestra un cromatograma modelo donde se puede apreciar la separación entre las parafinas y los distintos tipos de compuestos aromáticos existentes en el gasoil. Como patrones de calibración se han empleado o-xileno, 1-metil naftaleno y fenantreno. Con estas condiciones de separación el benzotiofeno y el dibenzotiofeno aparecen en la zona de los diaromáticos.

III. ACTIVIDAD Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES

III. ACTIVIDAD Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES

III.1 CATALIZADORES DE Mo CON UN SOLO PROMOTOR

En este capítulo se realiza un estudio comparativo de la influencia de la adición de diferentes metales promotores a un catalizador base de Mo/Al₂O₃ (designado Mo) sobre su estructura y actividad catalítica. Para ello a partir del catalizador base se han preparado tres catalizadores en los que sólo se ha variado la naturaleza del metal (Ni, Co ó Zn) que actúa como promotor del Mo. Los catalizadores se han preparado según el método que se describe en los apartados II.2.1 y II.2.2, y se nombran como NiMo, CoMo y ZnMo según el metal promotor. En todos ellos se mantuvo constante el contenido de MoO₃, 8% en peso, y el del óxido promotor correspondiente, 3%. El estudio incluye medidas de actividad catalítica y la caracterización físico-química de los catalizadores.

III.1.1 Actividad catalítica

Se ha medido la actividad catalítica de los catalizadores antes citados para tres tipos de reacciones diferentes: HDS de tiofeno, HDN de piridina y HDS de gasoil (con y sin piridina). Los experimentos se han realizado tal y como se indica en el apartado II.1.4, a varias temperaturas y a varias presiones de hidrógeno. A continuación se describen separadamente las medidas efectuadas para cada una de las reacciones y los resultados obtenidos.

III.1.1.1 HDS de tiofeno e hidrogenación de butenos

Con el fin de comparar el comportamiento de los catalizadores de Mo monopromovidos en la HDS de tiofeno, todos ellos se han medido en las mismas condiciones de reacción, las dadas en el apartado II.1.4.

Conviene distinguir aquí dos apartados bien diferenciados: a) las medidas realizadas a presión atmosférica y b) las realizadas a alta presión.

TABLA 4
Catalizadores monopromovidos

Constantes de velocidad de reacción y energías de activación aparente para la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

Catalizador	k_{HDS} (mmol/h·g)			E_a (Kcal/mol)	Ln A
	300°C	325°C	350°C		
Mo	0,05	0,07	0,10		
CoMo	2,969	5,075	7,477	13,21	5,72
NiMo	3,869	5,437	8,407	11,05	4,07
ZnMo	0,078	0,286	0,386	22,29	10,16

a) Medidas realizadas a presión atmosférica

Las medidas de actividad a presión atmosférica se han realizado a tres temperaturas (300, 325 y 350°C) y cuatro tiempos de contacto distintos (21, 43, 68 y 84 h⁻¹). Ello permite calcular la constante de velocidad a cada temperatura. En la figura 5 se representa la conversión total de tiofeno sobre el catalizador de CoMo/Al₂O₃ en función del tiempo de contacto y de la temperatura. Con los otros catalizadores, NiMo y ZnMo, se obtuvieron gráficas similares.

Las constantes de velocidad de reacción para la HDS de tiofeno sobre los tres catalizadores monopromovidos y el catalizador base y las correspondientes energías de activación aparente, así como los factores de frecuencia se recogen en la tabla 4.

La actividad hidrogenante de los catalizadores se ha evaluado empleando la relación propuesta por Okamoto y col. [56] que se describe en el capítulo II.1.4. En la tabla 5 se

TABLA 5
Catalizadores monopromovidos
Relación k_{HYD}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a presión atmosférica

Catalizador	k_{HYD}/k_{HDS}		
	300°C	325°C	350°C
Mo			1,00
CoMo	0,37	0,28	0,23
NiMo	0,59	0,44	0,29
ZnMo	9,05	5,31	2,07

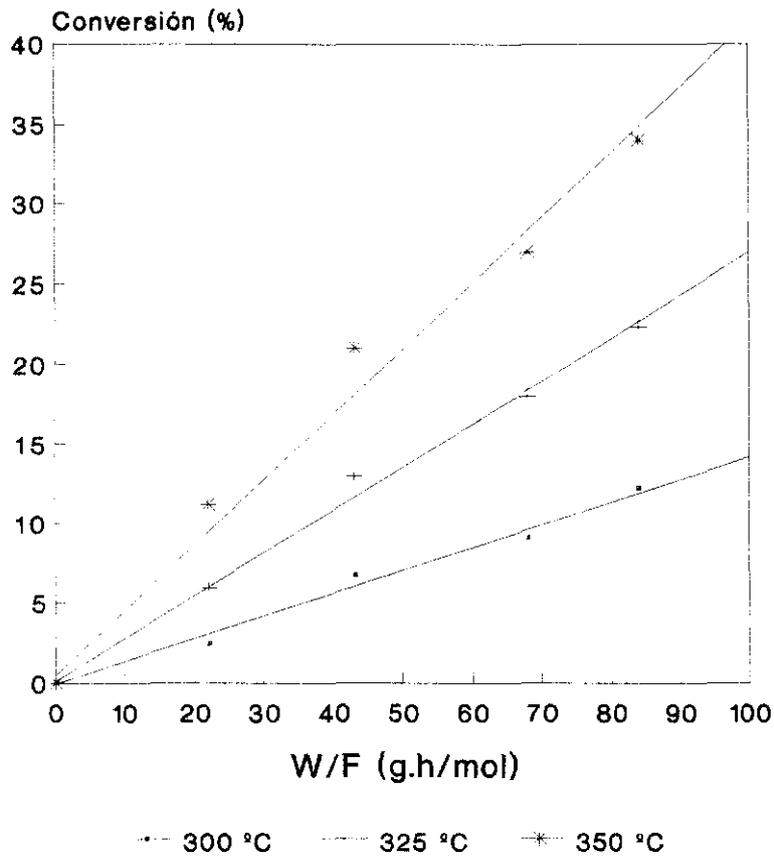


Figura 5. Variación de la conversión total de tiofeno con el tiempo de contacto para el catalizador CoMo.

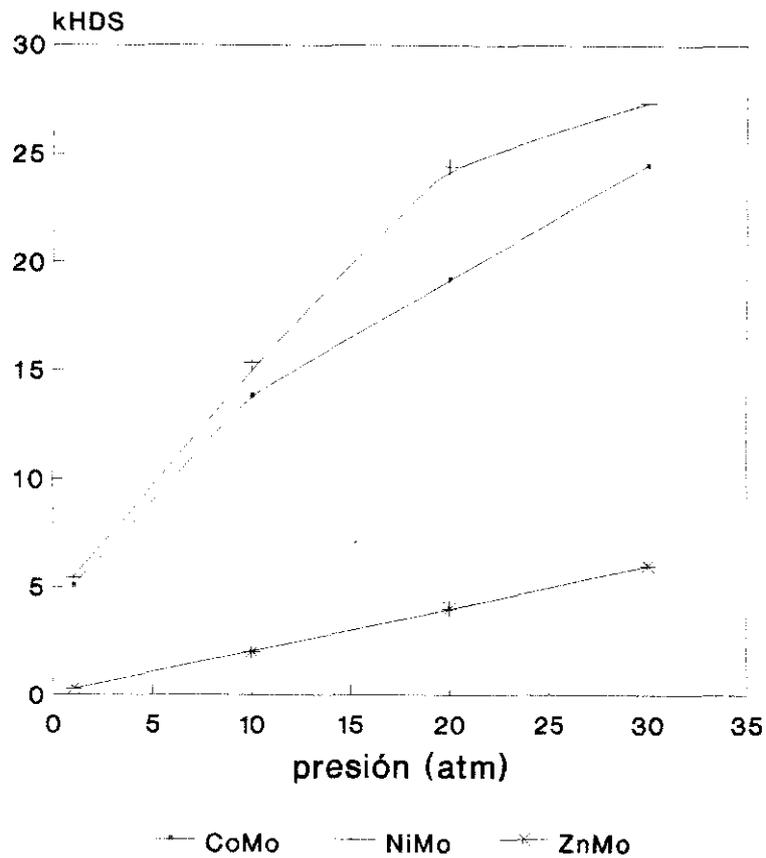


Figura 6. Catalizadores monopromovidos. Variación de la k_{HDS} de tiofeno con la presión total.

pueden ver los valores de esta relación para los cuatro catalizadores ensayados.

Se puede observar, de acuerdo con lo ya establecido, que la actividad del Mo para la HDS de tiofeno a presión atmosférica aumenta con la adición del Co, Ni y Zn y que este aumento depende del metal promotor. El efecto promotor del Zn es muy pequeño frente al del Co o el Ni, y este último es, a su vez, mejor promotor que el Co.

En contraste con lo anterior, la reacción de hidrogenación de los butenos se favorece con la incorporación del Zn y decrece con la introducción de Co y Ni. De estos dos últimos, el de mayor actividad hidrogenante es el Ni. Puede verse en la tabla 5 que la selectividad para la reacción de hidrogenación es menor a medida que aumenta la temperatura. Esta tendencia fue también observada por Lipsch y Schuit en la hidrogenación de 1-buteno sobre un catalizador de CoMo/Al₂O₃ [57], atribuyéndolo a un aumento en la adsorción de buteno sobre las vacantes aniónicas del catalizador cuando decrece la temperatura.

b) Medidas realizadas a alta presión

Las medidas de actividad a alta presión se han realizado en las condiciones dadas en el apartado II.1.4 a dos temperaturas y cuatro presiones diferentes y sólo sobre los catalizadores promovidos.

En la tabla 6 se recogen las k_{HDS} obtenidas a una presión de 30 atm y a las temperaturas estudiadas.

Se observa que la actividad de los tres catalizadores ha aumentado considerablemente con respecto a la obtenida a presión atmosférica. Al comparar estos datos con los de presión atmosférica se observa que el catalizador de ZnMo presenta un incremento relativo en la

TABLA 6
Catalizadores monopromovidos
Actividad en la HDS de tiofeno a alta presión
Constantes de velocidad de reacción y selectividades

Catalizador	k_{HDS} (mmol/h·g)		Selectividad a butano ($k_{\text{HID}}/k_{\text{HDS}}$)	
	325°C	350°C	325°C	350°C
CoMo	24,5	31,3	65,0 (1,95)	76,3 (1,90)
NiMo	27,4	35,9	67,0 (1,20)	76,7 (1,35)
ZnMo	6,0	9,5	40,3 (4,95)	50,0 (4,27)

actividad mayor que los otros dos, pero, aún así, su actividad sigue siendo menor que la de los otros catalizadores. Análogamente a lo observado a presión atmosférica, el catalizador de NiMo presenta mayor actividad que el catalizador de CoMo.

La hidrogenación de los butenos procedentes de la ruptura de la molécula de tiofeno ha sido muy elevada sobre los tres catalizadores, debido a las condiciones de trabajo de alta presión. Esto puede verse también en la tabla 6, donde se muestran los datos de selectividades a butano para las dos temperaturas ensayadas y entre paréntesis, a efectos comparativos, la relación $k_{\text{HID}}/k_{\text{HDS}}$ calculada como se dijo anteriormente.

Si nos fijamos en la relación $k_{\text{HID}}/k_{\text{HDS}}$, vemos que la selectividad para la reacción de hidrogenación es mucho mayor sobre el catalizador de ZnMo que sobre los otros dos, como ocurría en las medidas de presión atmosférica. Si comparamos los catalizadores CoMo y NiMo, el primero presenta una relación hidrogenante-desulfurante mayor que el segundo, a las dos temperaturas estudiadas. Este último hecho contrasta con lo que sucede a presión atmosférica, donde el catalizador de NiMo presenta, por el contrario, un valor de la citada relación más alto que el catalizador de CoMo.

Los datos de la variación de la actividad catalítica con la presión de trabajo se muestran en la tabla 7. Estas medidas se han realizado a una sola temperatura (325°C) y tiempo de contacto ($W/F = 20,4$). Los resultados se muestran en la figura 6.

Se observa que la actividad de los tres catalizadores aumenta notablemente con la presión de H_2 pero los incrementos son distintos, con diferencias claras entre el catalizador de ZnMo y los otros dos. La actividad del catalizador de ZnMo aumenta linealmente con la presión y siempre presenta un valor muy por debajo de la de los otros dos. Las actividades de los catalizadores de CoMo y NiMo varían muy similarmente con la presión total aumentando mucho su actividad entre 1 y 10 atm y después lo hacen asintóticamente.

III.1.1.2 Hidrodesnitrogenación de piridina

Las medidas de actividad para la HDN de piridina se llevaron a cabo como se indica en el apartado II.1.4. En la tabla 8 se resumen los resultados de actividad para la HDN de piridina a distintas temperaturas y los valores de la energía aparente de activación. Estos valores también se muestran en la figura 7. En ninguna de las condiciones de reacción estudiadas se pudo detectar la presencia de intermedios de reacción como la piperidina y la N-pentilamina; observándose solamente el producto final de la reacción de la HDN de piridina, n-pentano

TABLA 7
Catalizadores monopromovidos
Variación de la HDS de tiofeno con la presión total

Catalizador	k_{HDS} (mmol/h·g)			
	1 atm	10 atm	20 atm	30 atm
CoMo	5,07	13,84	19,17	24,50
NiMo	5,44	15,33	24,43	27,40
ZnMo	0,29	1,98	4,01	6,00

Al igual que ocurría en la HDS, el catalizador de ZnMo presenta la actividad de hidrodensnitración más baja de los tres catalizadores promovidos. Por lo que respecta a los catalizadores de CoMo y NiMo el orden de reactividad se invierte con respecto al de HDS de tiofeno; el catalizador de CoMo es más activo para la HDN de piridina que el de NiMo. El hecho de que la actividad parece disminuir para temperaturas superiores a 400°C puede deberse a limitaciones termodinámicas para la hidrogenación de la molécula de piridina como ya fue señalado por Satterfield [20].

La influencia de la presión de trabajo sobre la actividad HDN a la temperatura de 375°C se puede ver en la tabla 9 y en la figura 8.

La actividad para HDN aumenta con la presión de trabajo, pero los incrementos son menores que en la reacción de HDS reflejando la mayor dificultad de la reacción de HDN. Además, la forma de las curvas de dependencia de la HDN con la presión también difiere de la encontrada para la HDS, lo que sugiere un orden de reacción con respecto al hidrógeno distinto en ambas reacciones.

TABLA 8
Catalizadores monopromovidos
Actividad catalítica para la HDN de piridina

Catalizador	k_{HDN} (mmol/h·g)					
	300°C	325°C	350°C	375°C	400°C	420°C
CoMo	0,66	1,24	2,20	2,98	3,40	
NiMo	0,34	0,79	1,36	1,97	2,68	2,50
ZnMo	0,20	0,38	0,59	1,11	1,34	

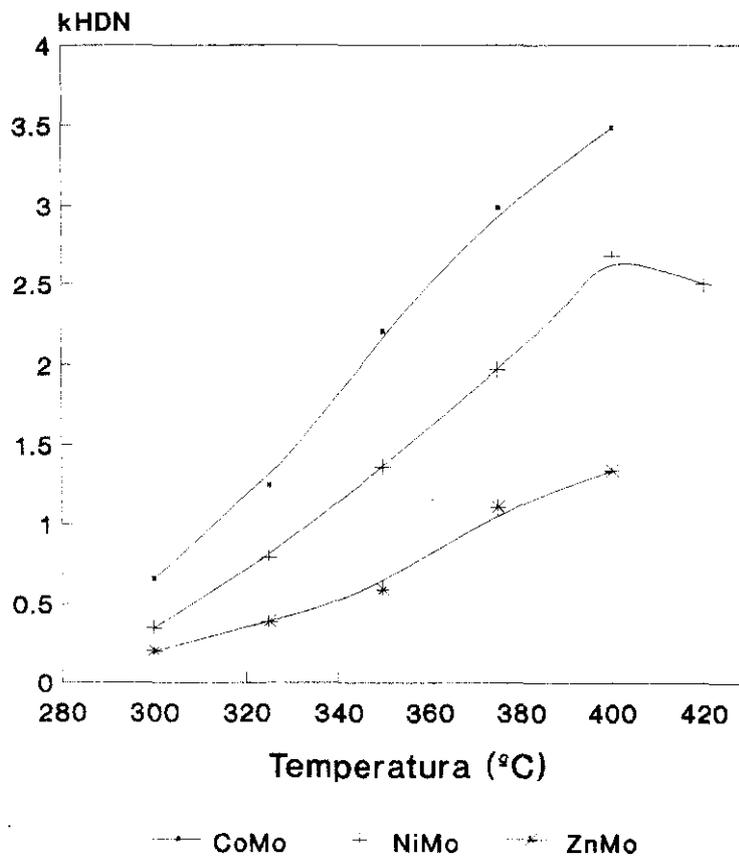


Figura 7. Catalizadores monopromovidos. Variación de la k_{HDN} con la temperatura en la HDN de piridina a 30 atm.

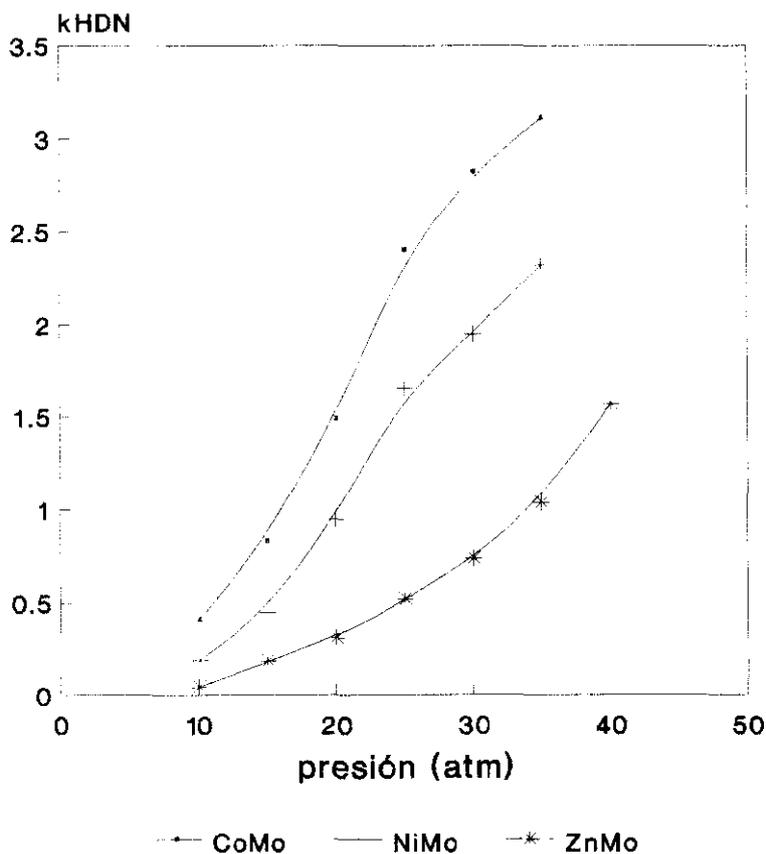


Figura 8. Catalizadores monopromovidos. Variación de la k_{HDN} con la presión en la HDN de piridina a 375°C.

TABLA 9
Catalizadores monopromovidos
Variación de la HDN de piridina con la presión total

Catalizador	k_{HDN} (mmol/h·g)						
	10 atm	15 atm	20 atm	25 atm	30 atm	35 atm	40 atm
CoMo	0,41	0,83	1,49	2,40	2,82	3,11	
NiMo	0,18	0,45	0,95	1,66	1,95	2,32	
ZnMo	0,04	1,82	0,31	0,52	0,74	1,04	1,57

III.1.1.3 Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación simultánea de gasoil y gasoil + piridina

Las medidas de actividad para la HDS y HDN simultánea de gasoil y gasoil + piridina se han llevado a cabo tal y como se indica en el apartado III.1.4.3. Los experimentos se hicieron con un gasoil al que se añadió una cantidad de piridina a fin de comparar a la vez la HDN y el posible efecto de inhibición de los compuestos de nitrógeno sobre la HDS. Estos datos se compararán con los obtenidos anteriormente para el mismo gasoil sin piridina [46,52].

En la tabla 10 se muestran los valores de la constante de velocidad para la HDS de gasoil en función de la temperatura y a una presión de 30 atm para las dos alimentaciones antes citadas y en la tabla 11 se recogen los valores de la energía de activación aparente y de los factores de frecuencia calculados para la HDS de gasoil con y sin piridina.

TABLA 10
Catalizadores monopromovidos
Actividad catalítica en la HDS de gasoil y gasoil + piridina

Catalizador	k_{HDS} (h ⁻¹)					
	GASOIL			GASOIL + PIRIDINA		
	325°C	350°C	375°C	325°C	350°C	375°C
CoMo	19,6	37,1	72,1	12,5	34,1	93,2
NiMo	18,0	35,5	78,0	19,9	41,6	96,3
ZnMo	16,6	29,2	63,9	16,6	24,2	47,9

Puede observarse que las diferencias en actividad para la HDS de gasoil entre el catalizador de ZnMo y los de CoMo y NiMo no son tan marcadas como cuando la reacción se mide con tiofeno, tanto a presión atmosférica como a alta presión. A bajas temperaturas el ZnMo presenta una actividad muy similar a la de los otros dos catalizadores y sólo a la temperatura más alta los catalizadores de CoMo y NiMo son claramente más activos.

El orden relativo de actividad de los catalizadores de Co y Ni con la alimentación de gasoil es, asimismo, algo diferente del observado para el tiofeno. El catalizador de NiMo presenta menor actividad que el CoMo a las temperaturas más bajas (325 y 350°C), mientras que a las temperaturas más altas su actividad es mayor que la de este último.

La gran diferencia existente entre el comportamiento del catalizador de ZnMo con tiofeno y con gasoil puede ser debida a la sulfuración de los catalizadores o a la gran variedad de compuestos existentes en el gasoil y sus diferencias en reactividad sobre los catalizadores.

La introducción de piridina en el gasoil produce, en algunos casos, efectos contrarios a los esperados según lo descrito en la bibliografía. La reacción de HDS sobre el catalizador de ZnMo no se ve afectada por la piridina a bajas temperaturas, pero sí a las más altas, en las que se nota el efecto inhibitor del heterociclo nitrogenado sobre la HDS. La actividad HDS del catalizador de CoMo se ve afectada negativamente por la piridina a las temperaturas más bajas y, sorprendentemente, positivamente a la temperatura más alta. Por último, la actividad del catalizador de NiMo se ve afectada positivamente por la piridina a todas las temperaturas ensayadas.

Este sorprendente efecto de la piridina, que se observó repetidas veces en nuestros experimentos cambiando la alimentación de gasoil a gasoil + piridina y viceversa durante el mismo ensayo catalítico, no tiene explicación por el momento, siendo necesarios más estudios sobre el tema para esclarecer el efecto real de la piridina sobre la HDS de gasoil.

Las constantes de velocidad para la HDN de gasoil + piridina en función de la temperatura se recogen en la tabla 12. También se recogen en esta tabla los valores de la energía de activación y los factores de frecuencia.

Sorprendentemente, el catalizador de ZnMo presenta una actividad más alta que los otros dos para la HDN de gasoil + piridina. Este hecho, no esperado y contrario a lo observado en la HDN de piridina sola (Tabla 8), podría tener una explicación si tenemos en cuenta factores de competición entre las moléculas sulfuradas y nitrogenadas y el distinto balance de centros de hidrocraqueo e hidrogenación entre los catalizadores. Como ya hemos

TABLA 11
Catalizadores monopromovidos
Energías de activación de los catalizadores en la HDS de gasoil y gasoil + piridina

Catalizador	GASOIL		GASOIL + PIRIDINA	
	E _a (Kcal/mol)	ln A	E _a (Kcal/mol)	ln A
CoMo	20,17	19,83	31,07	28,49
NiMo	22,69	21,84	24,34	23,32
ZnMo	20,84	20,19	16,30	16,39

visto, el catalizador de ZnMo presenta una mayor relación de actividad hidrogenante a desulfurante que los otros dos y, si admitimos que las dos reacciones se realizan en sitios distintos, la relación de centros activos hidrogenantes a desulfurantes también será mayor para este catalizador. En el caso de la reacción con piridina sola cabe pensar que predomina la función de hidrocrqueo (estamos en presencia de un exceso de H₂S y, por tanto favoreciendo la presencia de centros ácidos) sobre la hidrogenante, lo que debe causar, a su vez, un desplazamiento del equilibrio de la primera etapa (hidrogenación de la piridina) y que los catalizadores con mayor número de centros activos para hidrocrqueo (Co y Ni) sean los más activos. Esto esta tambien de acuerdo con el hecho de que no se detecte ningún compuesto intermedio de la reacción en la HDN de piridina sola. Cuando la reacción de HDN de piridina se realiza en presencia de gasoil aparece un efecto competitivo entre los compuestos de azufre y nitrógeno por los centros activos para hidrocrqueo. Este efecto será más importante en los catalizadores que contengan mayor cantidad de estos centros. La reacción de hidrocrqueo ya no desplazará el equilibrio de hidrogenación como en la HDN

TABLA 12
Catalizadores monopromovidos
Actividad en la HDN de gasoil + piridina

Catalizador	k _{HDN} (h ⁻¹)			E _a (Kcal/mol)	Ln A
	325°C	350°C	375°C		
CoMo	1,96	2,47	3,15	7,38	6,81
NiMo	0,71	1,07	1,21	8,32	6,65
ZnMo	2,34	3,15	3,36	5,65	5,61

de piridina sola y comenzará a cobrar importancia el carácter hidrogenante del catalizador a la hora de formar la suficiente cantidad de piperidina para la segunda etapa de la reacción. Entonces, la mayor relación de centros hidrogenantes a desulfurantes del catalizador de ZnMo, con respecto a los catalizadores de Co y Ni, debe hacer que su actividad denitrogenante para la mezcla gasoil + piridina sea mayor que la presentada por los catalizadores de Co y Ni.

Con respecto al orden de reactividad de los catalizadores de CoMo y NiMo podemos ver que el primero, que presentaba mayor actividad para la HDN de piridina sola y mayor capacidad hidrogenante cuando se estudiaba la HDS de tiofeno a alta presión, presenta también mayor actividad hidrodesnitrogenante que el segundo.

La influencia de la presión de trabajo en la HDS y HDN de gasoil + piridina se ha estudiado en el intervalo de 4 a 30 atm manteniendo fija la temperatura a 350°C . En las tablas 13 y 14 se muestran los resultados de actividad HDS y HDN, respectivamente. Los valores de dichas tablas se grafican en las figuras 9 y 10.

La forma de las curvas de dependencia de la HDS y HDN de gasoil + piridina con la presión es distinta de la encontrada para la HDS de tiofeno y la HDN de piridina. Esto sugiere que los ordenes de reacción para el hidrogeno pueden ser distintos para ambos tipos de reacciones como se expondrá en el apartado de discusión.

III.1.2 Resultados de caracterización

En este apartado se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores de Mo monopromovidos.

TABLA 13
Catalizadores monopromovidos
Actividad para HDS de gasoil + piridina con la presión total

Catalizador	k_{HDS} (h^{-1})			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
CoMo	4,77	10,02	17,82	34,08
NiMo	7,06	10,73	18,67	41,57
ZnMo	1,35	9,61	11,24	24,18

TABLA 14
Catalizadores Monopromovidos
Actividad HDN de gasoil + piridina con la presión total

Catalizador	$k_{\text{HDN}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
CoMo	0,28	1,10	2,05	2,47
NiMo	0,09	0,24	0,72	1,07
ZnMo	1,11	1,61	2,68	3,15

Reducibilidad

En la Tabla 15 se muestran los datos de velocidad inicial de reducción (medidas gravimétricas) a 450°C y del grado de reducción alcanzado en el equilibrio a tres temperaturas diferentes (300, 375 y 450°C), tanto para el catalizador base de Mo como para los catalizadores promovidos [52,46].

La presencia de los promotores aumenta la velocidad inicial de reducción de los catalizadores de CoMo y NiMo con respecto al catalizador base. De estos dos, el NiMo es el que presenta mayor velocidad de reducción y mayor grado de reducción, sobre todo a altas temperaturas. Por el contrario, el catalizador de ZnMo es el más difícil de reducir de los tres catalizadores promovidos, debido al hecho de que el Zn forma más fácilmente una espínela superficial (ZnAl_2O_4) con el soporte que el Co o el Ni [35]. Esto reduciría la interacción entre el Zn y el Mo y, por tanto, la posibilidad de promoción del Mo por el Zn.

Resonancia de spin electrónico

En la Tabla 16 se presentan los valores de la intensidad de la señal de Mo^{5+} (unidades arbitrarias) para los catalizadores sin reducir y reducidos, a dos temperaturas distintas, 250 y 500°C [52,46].

La concentración de iones Mo^{5+} de los catalizadores promovidos por Co y Ni fué generalmente menor que la del catalizador base de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a todas las temperaturas, y muy similar para ambos cuando las muestras se reducen con H_2 a 500°C. El catalizador de ZnMo presenta, sin embargo, una señal de Mo^{5+} mucho más alta que los otros dos promovidos e incluso más alta que la del catalizador base.

De acuerdo con algunos autores [58] el decrecimiento de la señal de Mo^{5+} significa

TABLA 15
Reducibilidad de los catalizadores monopromovidos

Catalizador	Velocidad inicial de reducción a 450°C. mmol O ₂ /min g ⁻¹ MeO	Grado de reducción		
		300°C	375°C	450°C
Mo	0,16	-	-	0,9
CoMo	0,65	0,05	0,33	0,89
NiMo	1,03	0,15	0,35	0,96
ZnMo	-	-	0,27	-

que el promotor favorece la reacción de reducción del Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺. Sin embargo, se debe tener en cuenta que un decrecimiento en la señal de Mo⁵⁺ también se da cuando disminuye la reducibilidad de Mo⁶⁺ a Mo⁵⁺ [59]. No obstante, lo que si es claro es que la concentración de especies Mo⁵⁺ refleja el grado de interacción del promotor con el Mo.

Adsorción de moléculas sonda

Las medidas de adsorción de O₂, CO, y NO sobre muestras pretratadas de los catalizadores se han realizado como se indica en el apartado II.3.3. En la tabla 17 se dan los resultados obtenidos, expresados como milimoles de adsorbato por gramo de óxido de metal. Las cantidades adsorbidas de CO y NO sobre los catalizadores promovidos se han corregido, sustrayéndoles la cantidad adsorbida por el catalizador base de Mo/Al₂O₃; de esta forma se supone que la diferencia corresponde a la adsorción neta sobre los centros superficiales del

TABLA 16
Resultados de RSE de los catalizadores monopromovidos

Catalizador	Intensidad de la señal Mo ⁵⁺			
	Muestras desgasificadas		Muestras reducidas	
	250°C	500°C	250°C	500°C
Mo	67,3	46,3	33,3	100,0
CoMo	42,0	18,0	37,5	62,5
NiMo	28,0	26,0	15,5	72,0
ZnMo	-	-	-	144,0

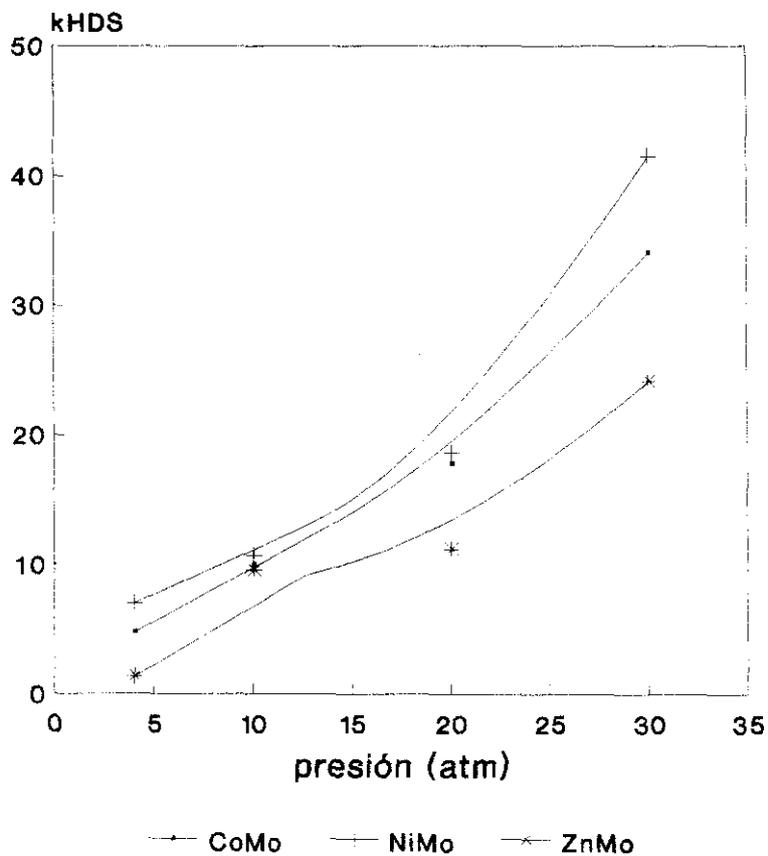


Figura 9. Catalizadores monopromovidos. Variación de la k_{HDS} con la presión total en la HDS de gasoil + piridina

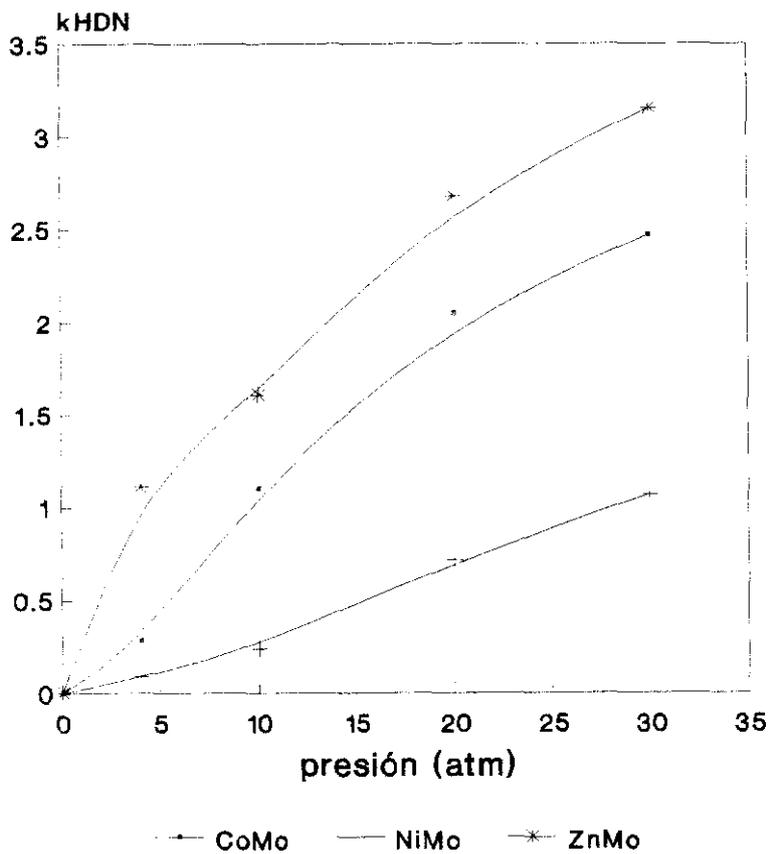


Figura 10. Catalizadores monopromovidos. Variación de la k_{HDN} con la presión total en la HDN de gasoil + piridina.

TABLA 17
Quimisorción de O₂, CO y NO sobre los catalizadores monopromovidos

Catalizador	O ₂ mmol/g MoO ₃	CO mmol/g MeO	NO mmol/g MeO
Mo	1,46	-	-
CoMo	1,45	0,275	0,69
NiMo	1,56	0,345	-
ZnMo	1,45	0,12	0,19

promotor.

Los datos de quimisorción de O₂, dados en la tabla 17, indican que la dispersión del Mo es aproximadamente la misma para los tres catalizadores promovidos y para el catalizador sin promover. Hecho que contrasta con la idea más extendida en la literatura de que el promotor induce un aumento en la dispersión del Mo [60].

Como el CO y el NO se adsorben sobre cationes superficiales en coordinación octaédrica [61], los datos de adsorción (corregida) de CO y NO indican que los catalizadores de CoMo y NiMo presentan mayor concentración superficial de especies octaédricas del correspondiente promotor que el catalizador de ZnMo y, por otra parte, que la concentración de estas especies es ligeramente mayor en el NiMo que en el CoMo.

Contenido total de azufre

En la tabla 18 se muestran datos del contenido de azufre total de los catalizadores sulfurados a: i) presión atmosférica con H₂S (ver apartado II.1.4.1) y, ii) alta presión en las condiciones de reacción(ver apartado II.3.7). También se incluye en la misma tabla el % de azufre teórico calculado suponiendo que los óxidos de Mo, Co y Zn se sulfuraron totalmente a MoS₂, Co₉S₈ y ZnS₂.

A presión atmosférica el grado de sulfuración alcanzado por el catalizador de CoMo fué mayor que el obtenido por el catalizador de ZnMo. Esto podría ser debido a que el Zn se sulfuró menos que el Co o a que el Mo en interacción con el Zn se sulfuró menos que el correspondiente Mo en interacción con el Co. La primera explicación parece más probable ya que se ha descrito en la bibliografía que muestras de ZnAl₂O₄ y Zn/alúmina presentan grados de sulfuración muy bajos[36]. La sulfuración a alta presión aumentó el contenido de

TABLA 18
Contenido de azufre total en catalizadores monopromovidos

Catalizador	S total (%)		
	Teórico	1 atm	30 atm
CoMo	4,43	3,18	3,69
ZnMo	4,70	2,28	3,06

azufre en los dos catalizadores, siendo también el catalizador de CoMo el más sulfurado; pero la diferencia entre el contenido de azufre de los dos catalizadores se hizo más pequeña que a presión atmosférica, indicando que el catalizador de ZnMo se sulfura mejor a alta presión que a baja. Se observa, además, que el grado de sulfuración de los catalizadores es inferior al teórico, lo cual indica la presencia de fases mixtas de oxisulfuros o especies oxídicas que interaccionan fuertemente con el soporte y que son, por tanto, difícilmente sulfurables. Este hecho fue anteriormente señalado por Massoth [62] quien encontró que el grado de sulfuración dependía del contenido de Mo, de la temperatura y del tiempo de reducción.

Composición superficial por XPS

Los catalizadores sulfurados a alta presión se estudiaron mediante XPS (ver apartado II.3.7). Las energías de ligadura encontradas se pueden ver en la tabla 19. En la tabla 19A se dan las distintas relaciones atómicas XPS para los catalizadores de CoMo y ZnMo.

Los resultados de la Tabla 19A indican que la concentración de especies metálicas superficiales de Co en el catalizador de CoMo es mayor que las de Zn en el catalizador

TABLA 19
Catalizadores monopromovidos. Energías de ligadura XPS

Catalizador	Energías de ligadura (eV)					
	Al 2p	O 1s	Mo 3d	S 2p	Co 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}
CoMo	74,7	532,1	229,2	162,3	781,0	-
ZnMo	74,7	532,5	232,6 229,1 232,4	162,2	-	1017,5

TABLA 19A
Catalizadores monopromovidos. Relaciones atómicas por XPS

Catalizador	Relaciones atómicas				
	Mo/Al	S/Al	S/Mo	Zn/Al	Co/Al
CoMo	0,0207	0,0502	2,42	-	0,0234
ZnMo	0,0187	0,0548	2,93	0,0083	-

correspondiente de ZnMo. Asimismo, ambos presentan una concentración de especies Mo superficiales muy similar, lo que se corresponde bien con los datos de dispersión de Mo encontrados por quimisorción de O₂.

La concentración de S superficial medida como S/Al y S/Mo es mayor para el catalizador de ZnMo que para el catalizador de CoMo. Esto no concuerda bien con los datos antes expuestos para el S total ni con el hecho de que se detecten más especies metálicas superficiales en el catalizador de CoMo y, por tanto, con mayores posibilidades de sulfuración.

III.1.3 Caracterización del gasoil

La caracterización de las muestras de gasoil por cromatografía líquida preparativa, HPLC y GC/AED se ha llevado a cabo como se indica en el apartado II.4. A continuación se describen los resultados encontrados con estas tres técnicas.

III.1.3.1 Cromatografía preparativa

El gasoil original se ha separado por cromatografía preparativa en 6 fracciones que corresponden a los distintos disolventes pasados por la columna (hexano, tolueno (1 y 2), cloroformo y tetrahidrofurano) y a la fracción no eluida. A lo largo de todo el proceso cromatográfico la elución se siguió por espectroscopía infrarroja (FTIR) y los espectros obtenidos para las distintas fracciones se pueden ver en el apéndice (Figuras A1-A5). Analizando estos espectros se observa en la fracción eluida con hexano la presencia, casi exclusiva, de bandas típicamente alifáticas (alrededor de 2900 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹) y la ausencia de bandas aromáticas. La primera fracción neta eluida en el frente de tolueno presenta, superpuesta a la banda anteriormente citada de 1450 cm⁻¹, la aparición de bandas características de hidrocarburos aromáticos (alrededor de 1600 cm⁻¹). La segunda fracción

eluida con tolueno presenta la aparición de una alta concentración relativa de grupos OH (banda a 3300 cm^{-1}). Esta fracción y las posteriores fracciones polares eluidas con CHCl_3 y THF presentan también un carácter aromático (muy ligero para la segunda fracción de tolueno). El hecho mas destacable dentro de los polares es que al aumentar la polaridad del disolvente se observa un aumento relativo de la intensidad de las bandas en la zona de $1700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al enlace $\text{C}=\text{O}$.

En la tabla 20 se muestra el porcentaje en peso, con respecto a la cantidad inicial de gasoil introducida en la columna, de las distintas fracciones eluidas y el % de S determinado en la fracción de la que se disponía mas cantidad, la eluida con hexano.

Se puede observar en la tabla 20 que el gasoil presenta una gran cantidad de compuestos saturados (aproximadamente el 80%) y que estos contienen un 60 % del S total del mismo. Estos compuestos pueden ser del tipo de los mercaptanos, sulfuros o disulfuros y serían mucho mas fáciles de desulfurar que los compuestos de azufre aromáticos.

Tabla 20
Fraccionamiento del gasoil por cromatografía preparativa

Fracción	Tipo compuesto	% peso	%S
Hexano	Saturados	80,5	1
Tolueno-1	Aromáticos	7,6	-
Tolueno-2	Aromat. + polar	7,6	-
Cloroformo	Polares	0,1	-
THF	Polares	1,5	-
No eluido		2,7	-

III.1.3.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

El contenido en aromáticos totales del gasoil y la distribución de estos compuestos aromáticos en mono, di y triaromáticos, según el número de anillos que contengan en su estructura, se ha determinado por HPLC, como se describe en el apartado II.4.3. En la metodología empleada tanto el benzotiofeno como el dibenzotiofeno son considerados como diaromáticos.

Los análisis se realizaron con el gasoil original y con muestras desulfuradas por los tres catalizadores monopromovidos a distintas temperaturas. Los resultados obtenidos se

muestran en la tabla 21.

En dicha tabla se puede observar que el gasoil original contiene un 30 % de compuestos aromáticos. Si comparamos este valor con el obtenido para el contenido en aromáticos por cromatografía preparativa (aproximadamente un 15 %) vemos que hay una sensible diferencia entre ellos que se debe muy probablemente a que la técnica de HPLC sólo realiza un fraccionamiento entre saturados y aromáticos mientras que en la cromatografía preparativa se consideran también los polares y hay un porcentaje de fracción que no se eluye. Si tenemos en cuenta todas estas fracciones señaladas y consideramos que tienen carácter aromático, el porcentaje de compuestos aromáticos determinado por cromatografía preparativa se eleva a un 20 % lo que está más cerca del valor encontrado por HPLC. No obstante, conviene considerar que algunos compuestos aromáticos pueden ser eluidos con la fracción de saturados en los ensayos de cromatografía preparativa y, por su pequeña cantidad, no ser detectados por FTIR. Por lo que respecta a la distribución de aromáticos nos encontramos con que en el gasoil original hay una gran cantidad de compuestos monoaromáticos, algo menos de diaromáticos y muy pocos triaromáticos.

Tabla 21
Separación de los compuestos aromáticos del gasoil por HPLC.

Catalizador	Temperatura	Monoaromat.	Diaromat.	Triaromat.	Aromat.Tot.
CoMo	325	55,70	43,26	0,827	28,94
	350	55,79	43,18	0,933	27,81
	375	55,76	43,26	0,934	28,91
NiMo	325	58,13	42,18	0,830	28,20
	350	57,07	43,06	0,886	28,19
	375	64,69	34,74	0,520	28,52
ZnMo	325	53,5	45,63	0,930	28,27
	350	53,1	46,01	0,836	26,32
	375	53,2	45,75	0,912	32,74
Gasoil		56,7	42,38	0,887	29,28

Cuando el gasoil se somete a un proceso de desulfuración con los catalizadores monopromovidos se observa que apenas hay variación en el contenido de aromáticos totales para los catalizadores de CoMo y NiMo. Sin embargo, las muestras desulfuradas con el

catalizador de ZnMo presentan un descenso en la cantidad de aromáticos totales a la temperatura de 350 °C y un aumento a la temperatura más alta. Por lo que respecta a la distribución de aromáticos ésta es ligeramente distinta para los tres catalizadores estudiados. El catalizador de CoMo no produce apenas variación en la distribución de aromáticos lo cual esta de acuerdo con la baja selectividad para hidrogenación observada para este catalizador en la HDS de tiofeno a presión atmosférica. En el catalizador de NiMo se observa un pequeño aumento de los hidrocarburos monoaromáticos a medida que aumenta la temperatura. Esto nos indica que la capacidad hidrogenante del Ni (sobre todo de diaromáticos) es mayor que la del Co o bien que este catalizador produce una desulfuración mayor de compuestos del tipo benzotiofeno y dibenzotiofeno los cuales al perder el átomo de azufre se convertirían en compuestos monoaromáticos. Esto último está de acuerdo con la mayor actividad presentada por el catalizador de NiMo en la HDS de gasoil.

Por lo que respecta al catalizador de ZnMo, se observa una disminución del contenido en hidrocarburos monoaromáticos con respecto al gasoil original a las tres temperaturas estudiadas. Esto puede deberse a que el Zn promueve en el Mo la hidrogenación de hidrocarburos monoaromáticos, por otra parte muy difíciles de hidrogenar, y concordaría con el hecho de que este catalizador presente la selectividad para hidrogenación más alta de los tres monopromovidos.

III.1.3.3 Cromatografía de gases con detector de emisión atómica.

Los cromatogramas GC/AED, para el carbono y el azufre en el caso del gasoil original y sólo para el azufre en las muestras desulfuradas, se pueden ver en el apéndice (Figuras A12-A20). Los análisis se han realizado para muestras desulfuradas con los catalizadores monopromovidos a varias temperaturas (325, 350 y 375°C).

El tratamiento de datos de los cromatogramas de S se ha realizado de dos maneras: 1) integración por intervalo de puntos de ebullición tomando como puntos de corte el punto de ebullición de los alcanos lineales puros; y 2) integración por tipos de compuestos de azufre (del benzotiofeno al trimetilbenzotiofeno) según las referencias [85,86,87]. En el apéndice (Figuras A10 y A11) se pueden ver los rangos de puntos de ebullición considerados y los correspondientes a los tipos de compuestos de azufre.

Si observamos el cromatograma de azufre del gasoil original (Fig A9), podemos ver que en este gasoil hay una gran cantidad de compuestos distintos de azufre y que éste esta distribuido bastante uniformemente a lo largo de todo el rango de puntos de ebullición del

gasoil. Por estudios de GC/AED y espectrometría de masas, y trabajando con gasoleos procedentes de diferentes crudos, Amorelli y col.[85] observaron que los picos agudos de los cromatogramas AED de azufre se podían asignar a compuestos de tipo tiofénico (benzo y dibenzotiofenos) sustituidos, agrupados en familias dependiendo del rango de puntos de ebullición, y que la banda ancha del fondo del cromatograma se podía asociar a la presencia de azufre alifático. En el gasoil original esta banda ancha del fondo representa una porción considerable del area total, lo que parece indicar que hay muchos compuestos alifáticos con azufre, algo que ya se había observado en los resultados de cromatografía preparativa.

En las figuras 10A y 10B se muestra la distribución del azufre por intervalos de punto de ebullición para el gasoil original y para las muestras desulfuradas con los tres catalizadores monopromovidos. Con los catalizadores de CoMo y ZnMo la distribución de azufre apenas se altera con respecto al gasoil original. No así con el catalizador de NiMo, en el que a las temperaturas más altas, se observa un cambio en la distribución de S disminuyendo los compuestos de punto de ebullición más bajo y aumentando los de punto de ebullición mayor. Esto nos indica que el catalizador de NiMo presenta mayor selectividad que los de CoMo y ZnMo para la conversión de hidrocarburos de azufre de bajo punto de ebullición y que esto depende de la temperatura de trabajo. En la figura 10B se muestra la comparación de la distribución de azufre para los tres catalizadores a las distintas temperaturas estudiadas, mostrando que el catalizador de NiMo tiene un comportamiento distinto a los otros dos catalizadores.

En las figuras 10C y 10D se muestran los resultados de la integración de los cromatogramas según el tipo de compuestos de azufre. Se ha considerado desde el benzotiofeno(BZ) (el cual no aparece en el cromatograma) hasta los trimetildibenzotiofenos (TMDBZ); es decir : metilbenzotiofenos(MBZ), dimetilbenzotiofenos(DMBZ), trimetilbenzotiofenos(TMBZ), tetrametilbenzotiofenos(TEMBZ), dibenzotiofenos(DBZ), metildibenzotiofenos(MDBZ), dimetildibenzotiofenos(DMDBZ) y trimetildibenzotiofenos(TMDBZ).

Se puede observar que a la temperatura más baja apenas existe diferencia entre la distribución de compuestos de azufre de las muestras desulfuradas y el gasoil original. Sin embargo, a las temperaturas más altas se aprecian diferencias entre las muestras desulfuradas por los tres catalizadores. A 350°C el catalizador de CoMo es el que presenta mayor reducción de los compuestos dibenzotiofénicos (di, tri y tetrametil) indicando que este catalizador realiza una desulfuración mas profunda (reducción de compuestos de S de alto

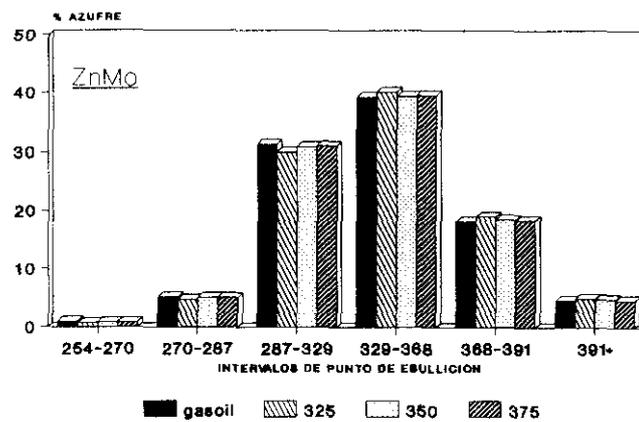
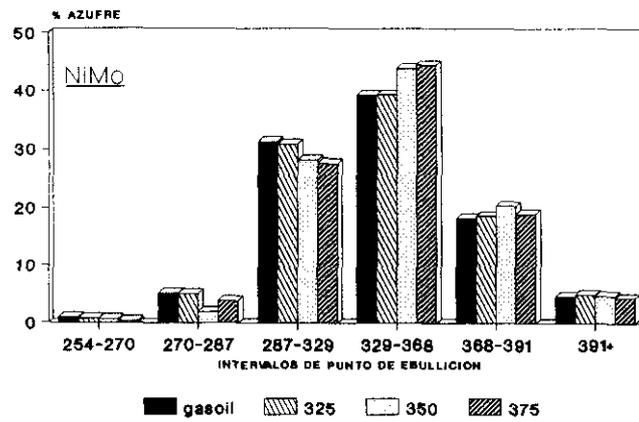
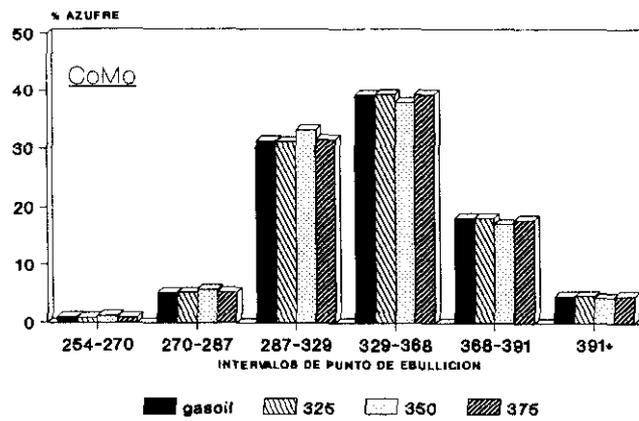


Figura 10A. Distribución de azufre por puntos de ebullición determinada por GC/AED de muestras desulfuradas por los tres catalizadores monopromovidos en función de la temperatura de reacción.

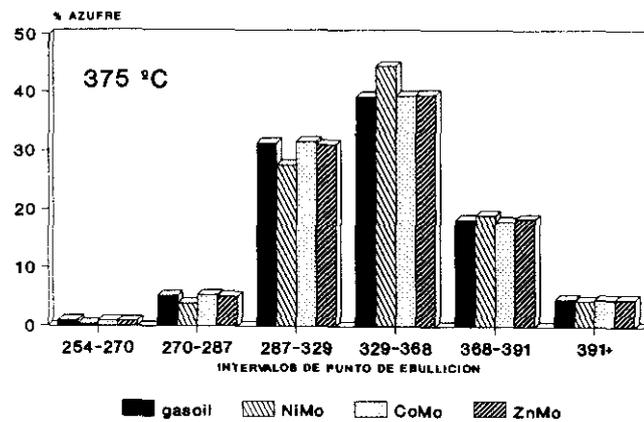
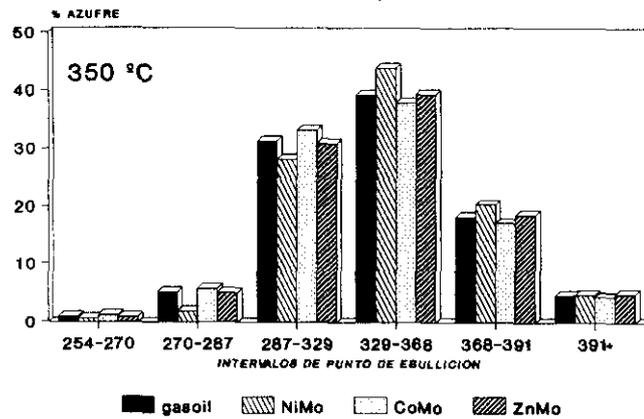
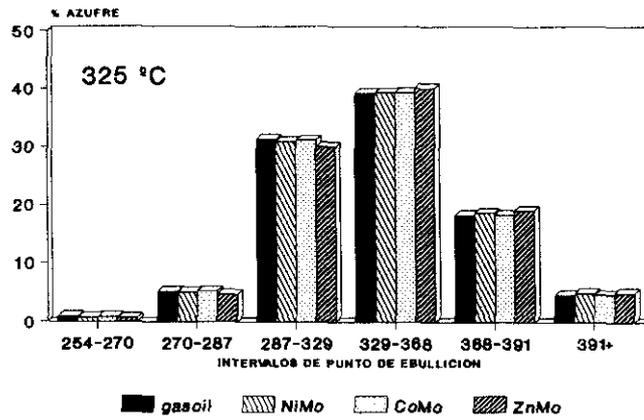


Figura 10B. Análisis GC/AED de distribución de azufre en el gasoil por intervalos de punto de ebullición. Comparación entre los catalizadores monopromovidos.

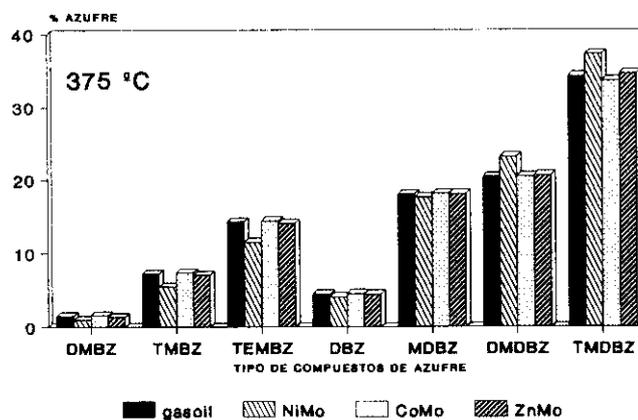
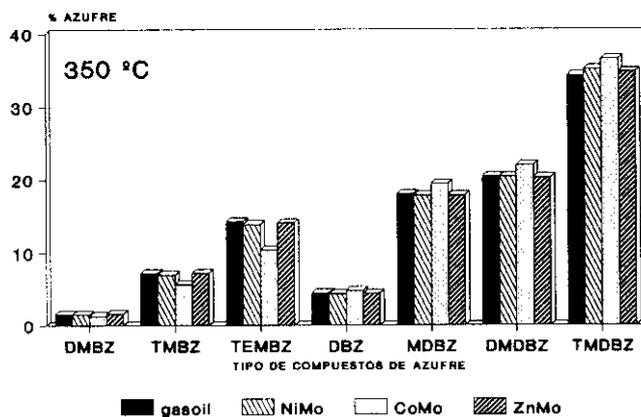
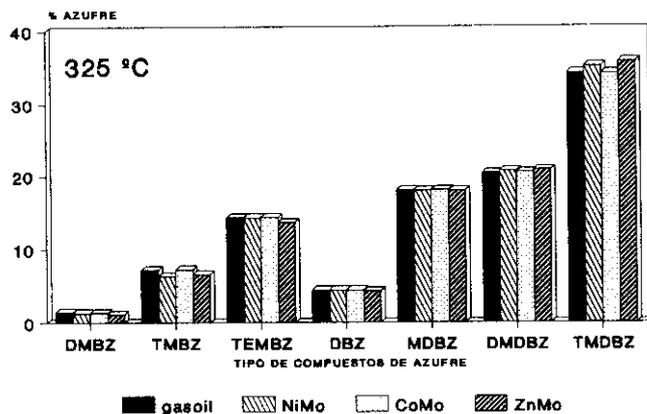


Figura 10C. Análisis GC/AED de distribución de azufre por familias de compuestos tiofénicos para muestras de gasoil desulfuradas por los catalizadores monopromovidos a distintas temperaturas.

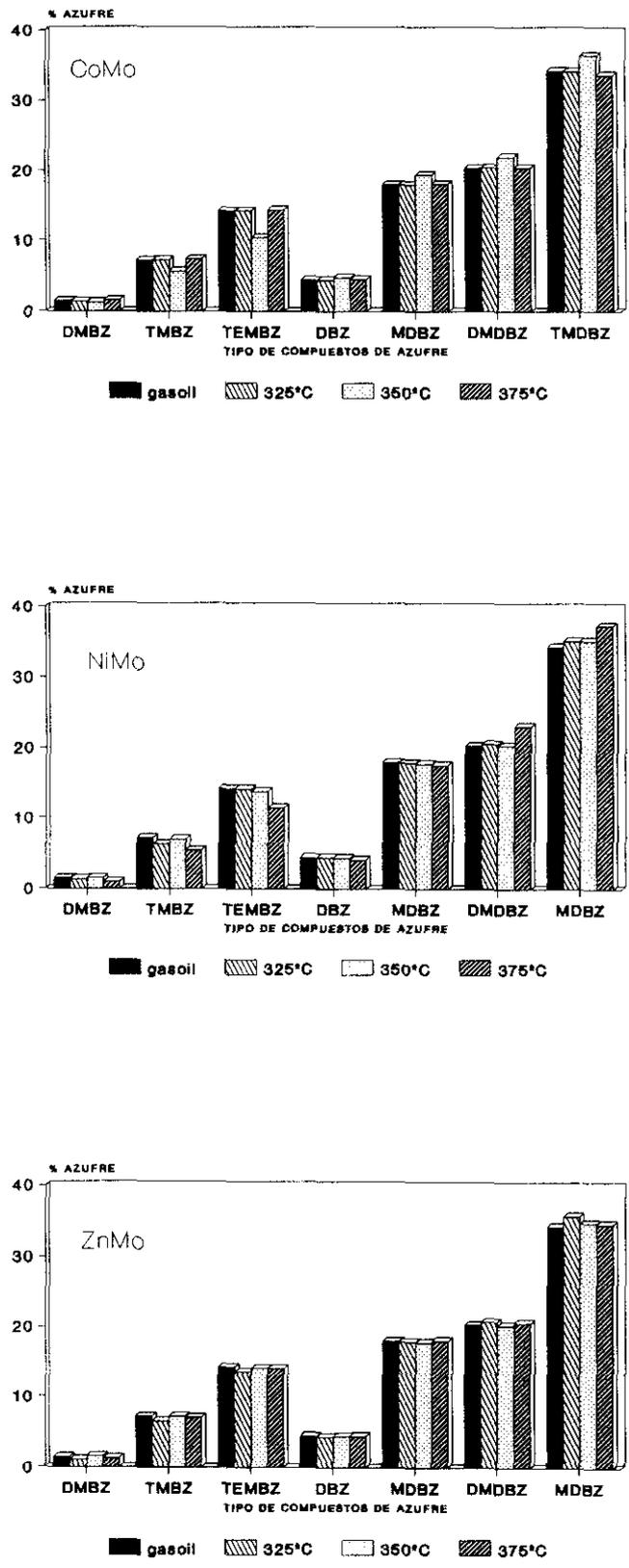


Figura 10D. Análisis GC/AED de distribución de azufre por tipos de compuestos tiofénicos. Comparación entre los tres catalizadores monopromovidos.

peso molecular y muy sustituidos) que los otros dos, en los cuales apenas hay diferencia con lo encontrado en el gasoil original.

Las muestras de gasoil desulfuradas a la temperatura más alta para los catalizadores de CoMo y ZnMo mantienen la misma distribución de azufre que el gasoil original, observándose diferencias en las muestras desulfuradas con el catalizador de NiMo, las cuales presentan una mayor reducción de los compuestos benzotiofénicos. Esto concuerda con lo encontrado en los análisis de HPLC en los cuales se observaba, para el catalizador de NiMo, un aumento de los hidrocarburos monoaromáticos con la temperatura que pueden proceder de la hidrosulfuración de los compuestos benzotiofénicos los cuales eran considerados como diaromáticos. Conviene también señalar que este cambio en la distribución de los compuestos de azufre con la temperatura para los catalizadores de CoMo y NiMo coincide con el hecho de que el CoMo presente mayor actividad que el NiMo a la temperatura de 350°C mientras que esta tendencia se invierte cuando las medidas de actividad se realizan a 375°C. Estos cambios parecen estar asociados a cambios en la distribución de especies activas en los catalizadores con las condiciones de trabajo y a las diferencias en reactividad de los diversos compuestos de azufre del gasoil.

III.1.4 Discusión de resultados

Se discuten a continuación las diferencias en actividad para HDS, hidrogenación y HDN de los tres catalizadores monopromovidos y su relación con los cambios estructurales que sugieren los resultados de caracterización.

a) HDS de tiofeno y gasoil

De acuerdo con los resultados obtenidos, en la HDS de tiofeno a presión atmosférica el Zn presenta un efecto promotor muy débil respecto al Co o al Ni y, de estos dos últimos, es el Ni el que presenta mayor efecto promotor.

Este efecto promotor menor del Zn se podría atribuir, en principio, a que el óxido de Zn soportado sobre alúmina es más difícil de reducir y sulfurar que los homólogos de cobalto o níquel y, por tanto, en las condiciones ensayadas (baja presión de H₂), una parte sustancial del precursor ZnO no debe estar sulfurado sino bajo la forma de aluminato de Zn (ZnAl₂O₄), dada la mayor reactividad del Zn con la alúmina comparada con la de los otros dos promotores [35]. Los resultados de caracterización apoyan este supuesto; el catalizador de ZnMo presenta menor grado de reducibilidad que los otros dos catalizadores. Este menor

grado de reducibilidad no sólo puede deberse a la dificultad para reducir el ZnO sino también a una mayor dificultad para reducir el MoO₃ asociada a la presencia del Zn. El hecho de que este catalizador presente una señal de Mo⁵⁺ en RSE mayor que la presentada por el CoMo y el NiMo apoya la última hipótesis y sugiere una interacción mayor entre las especies de Mo y Zn que entre las de Mo y Co o Ni. Las medidas de S total en los catalizadores sulfurados a presión atmosférica también indican que es más difícil sulfurar el catalizador de ZnMo que el de CoMo.

Cuando la reacción de HDS de tiofeno se realiza a 30 atm sobre los mismos catalizadores, el catalizador de ZnMo sigue siendo el de menor actividad; pero ésta aumentó en un factor aproximadamente 25 para el catalizador de ZnMo mientras que el CoMo y el NiMo sólo lo hicieron en un factor 4. Ello se debe al hecho de que en estas condiciones de reacción (alta presión de H₂ y alta T^a) se facilita tanto la reducción como la sulfuración, disminuyéndose las diferencias en sulfuración entre el ZnO y los otros dos óxidos. Concordante con ello, los datos de S total en las muestras sulfuradas a alta presión con tiofeno indican que, si bien éstas contienen más azufre que las muestras sulfuradas a presión atmosférica, el incremento relativo en el contenido de S del catalizador de ZnMo es mayor que el del catalizador de CoMo. No obstante, el nivel de sulfuración del ZnMo es menor que el del CoMo, reflejando de nuevo la mayor dificultad para sulfurar las especies de Zn (ZnO y ZnMo). Este hecho justifica nuevamente la menor actividad del catalizador de ZnMo, incluso a alta presión.

Los resultados de quimisorción de oxígeno sobre los catalizadores reducidos indican, sin embargo, que la dispersión del Mo es prácticamente la misma para los tres catalizadores; luego las diferencias en sulfuración están asociadas al promotor y/o a la interacción Mo-promotor. Esto, unido al hecho de que el catalizador de ZnMo presenta una menor adsorción de CO y NO, sugiere que el Zn superficial en coordinación octaédrica está menos disperso que el Co o el Ni y/o que la fracción en coordinación tetraédrica es mayor para el Zn.

Los resultados de XPS (tabla 19A) están de acuerdo con lo anteriormente citado; la concentración superficial de Zn en el catalizador de ZnMo es menor que la correspondiente de Co en el catalizador de CoMo. Datos similares de concentración superficial de S, esto es mediante medidas de XPS, indican, sin embargo, que el catalizador de ZnMo presenta un poco más azufre superficial que el CoMo. Esto, que en principio parece estar en contradicción con los resultados analíticos de S total, sugiere una mayor heterogeneidad en la distribución superficial de las especies sulfuradas de Zn, que deben estar depositadas en

la parte más externa de los poros del soporte.

Cuando se compara el efecto de los promotores del Mo en la HDS de gasoil a alta presión las diferencias entre el Zn y el resto de los promotores son menos marcadas, e incluso a bajas temperaturas el efecto promotor del Zn llega a ser comparable a los otros dos promotores. Esta diferencia en el comportamiento del gasoil con respecto al tiofeno puede deberse al tipo de compuestos de azufre que se encuentran en el gasoil y su reactividad o a un efecto diluyente del resto de los hidrocarburos que componen el gasoil y los compuestos sulfurados. Los resultados de cromatografía líquida preparativa y de HPLC muestran que un alto porcentaje del gasoil son parafinas y que éstas contienen un 60% del azufre total. Estos compuestos de S parafínicos (mercaptanos, sulfuros y disulfuros) serían más fáciles de desulfurar que los heterociclos de azufre.

Si se comparan los catalizadores de NiMo y CoMo, encontramos que el catalizador NiMo presenta una actividad más alta que el CoMo para las medidas realizadas con tiofeno, mientras que en el gasoil esto sólo sucede a la temperatura más alta estudiada, 375°C. Esto parece contradecir la creencia más extendida de que el Co es mejor promotor para desulfuración que el Ni. Esta discrepancia podría deberse a diferencias en la preparación de los catalizadores o también, a que los máximos de actividad se han obtenido a distintas relaciones atómicas promotor/(promotor+Mo) en el CoMo que en el NiMo. En la bibliografía se encuentran autores [43] que muestran que esta relación óptima tiene lugar a una relación de 0,55 para el Ni y a un valor de 0,40 para el Co; otros [33], sin embargo, encuentran el máximo a una relación más alta y similar para los dos promotores (0,6 para el Co y 0,66 para el Ni) y , finalmente, Laine y col. [63] encuentran que el máximo de actividad para un catalizador NiMo se da para una relación Mo/promotor de 0,58. En nuestro caso la relación Mo/promotor escogida es de 0,44, la cual es relativamente baja si se compara con los valores dados por De Beer [33]. No obstante, la gran dispersión de resultados que se observa en la literatura hace pensar que ésta es debida probablemente a diferencias en las características del soporte, método de preparación ó método de activación empleado y que es necesario encontrar la proporción óptima en cada caso particular. En este sentido, Bouyssieres y col. [88], trabajando con catalizadores de CoMo y NiMo sobre alúmina, encontraron que la temperatura de calcinación influía en la posición del máximo de actividad para la HDS de tiofeno con la relación Mo/promotor.

La razón por la que en nuestro caso el catalizador de NiMo resultó más activo que el de CoMo podría estar en lo siguiente. Los resultados de reducibilidad, medida

gravimétricamente, indican que el catalizador de NiMo es más fácilmente reducible que el de CoMo. Por otra parte, las medidas de quimisorción de CO indican que la concentración de Ni octaédrico en superficie es mayor que la homóloga de Co. Morales y col [64], comparando el papel promotor del Co y del Ni en catalizadores de CoMo y NiMo sobre alúmina, han apuntado que dicho papel promotor parece estar relacionado con especies superficiales octaédricas de Co y Ni, que actúan como precursores de las especies sulfuradas, activas, de "CoMoS" y "NiMoS". En nuestro caso el catalizador que tiene mayor concentración de especies octaédricas tiene también mayor actividad, lo que parece estar de acuerdo con los resultados previos de Morales y col. [64].

b) Hidrogenación de butenos

Al igual que ocurre para HDS, los tres promotores del Mo influyen de manera diferente sobre la hidrogenación de butenos, la reacción consecutiva a la HDS de tiofeno. La selectividad hidrogenante (Tabla 5) del catalizador promovido por Zn es mucho mayor que la correspondiente a los promovidos por Ni y Co, que es precisamente el orden inverso que siguen en la actividad para la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno. Se observa también que el catalizador de Ni es más activo que el de Co en hidrogenación a presión atmosférica, pero ambos presentan menor actividad hidrogenante que el Zn. A alta presión de hidrógeno el catalizador de CoMo se muestra más hidrogenante que el NiMo.

Estas diferencias en la secuencia de los catalizadores con respecto a la actividad para HDS e hidrogenación confirman la conclusión establecida en muchos trabajos, basados en estudios cinéticos [15,65] y estructurales [66,89], de que la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno y la hidrogenación de butenos se realizan en sitios distintos. Dichos sitios parecen estar localizados fundamentalmente en los planos basales y laterales del sulfuro de molibdeno para la HDS y sólo en los planos laterales para la hidrogenación de butenos. Delmon y col. [67] también han señalado que la relación de centros de hidrogenación a desulfuración depende mucho de la activación y del método de impregnación, y Massoth [68] ha encontrado que el cobalto promueve en el Mo más la HDS que la hidrogenación.

En nuestro caso no se observa promoción de la hidrogenación por la incorporación del Co y el Ni al Mo, es más, la selectividad a hidrogenación disminuye notablemente al introducir el promotor (Tabla 5). Sin embargo, en lo que respecta al Zn, si que se produce un gran aumento de la relación $k_{\text{HID}}/k_{\text{HDS}}$ cuando se compara con el catalizador que sólo contiene Mo, sugiriendo que la proporción de centros hidrogenantes a desulfurantes en el

catalizador de ZnMo ha aumentado o que la actividad intrínseca de los centros ha variado.

Si nos fijamos en los datos de caracterización de las tablas 15 y 16, el catalizador de ZnMo presenta un menor grado de reducibilidad global y una señal más intensa de Mo^{5+} , respectivamente, que los catalizadores promovidos por Co y Ni. La mayor actividad hidrogenante de este catalizador podría estar relacionada con la presencia de especies Zn sobre alúmina hidrogenantes [69], o con la mayor concentración de especies de Mo parcialmente reducidas y probablemente en interacción con especies de Zn. A este respecto se señala que el catalizador que sólo contiene Mo, presenta una señal de Mo^{5+} mayor que los de CoMo y NiMo y posee, asimismo, mayor actividad para hidrogenación, lo que es coherente con la sugerencia anteriormente expuesta.

Los datos de XPS indican, como ya se ha mencionado, que la concentración superficial de átomos de Zn es casi tres veces menor que la del Co. Esto hace difícil que las diferencias en actividad hidrogenante se puedan adscribir sólo a las especies de Zn, por otra parte difícilmente sulfurables, por lo que debemos atribuir las, esencialmente, a las especies poco reducidas de Mo, estén o no asociadas con el Zn. Por otra parte, el hecho de que la concentración de azufre superficial sea ligeramente mayor en el catalizador de ZnMo que en el de CoMo, sugiere la existencia de una mayor concentración superficial de especies sulfurables en el primer catalizador que en el segundo. El Zn, al promover menos al Mo que al Co, debe dejar mayor fracción de especies Mo no promovido, sulfurables, con mayor actividad intrínseca para hidrogenación. En este sentido, señalamos que Candia y col. [70] encontraron que el Mo no promovido era más hidrogenante que el promovido por Co.

Por otra parte, y de acuerdo con los resultados de XPS, el catalizador de ZnMo presenta un menor recubrimiento superficial que el de CoMo, lo que podría sugerir la formación en el primero de una mayor cantidad de centros ácidos superficiales del tipo Al-H^+ que pueden tener actividad hidrogenante [45].

c) HDN de piridina y de gasoil + piridina

De los tres catalizadores monopromovidos el de ZnMo es el de menor actividad HDN para la reacción con piridina sola. Lo mismo ocurre en la HDS de tiofeno y gasoil, indicando que la actividad puede estar controlada por el mismo tipo de centros (hidrogenolíticos) en ambas reacciones.

Por lo que respecta al CoMo y al NiMo, hemos visto que el orden de reactividad de ambos catalizadores para la HDN de piridina sólo se invierte con respecto al obtenido para

TABLA 22
Catalizadores monopromovidos
HDS y HDN de tiofeno, piridina y gasoil. Ordenes cinéticos aparentes con respecto al H₂

Catalizador	HDS tiofeno		HDS gasoil		HDN piridina		HDN gasoil	
	n	r	n	r	n	r	n	r
CoMo	0,479	0,934	0,936	0,930	1,69	0,98	1,08	0,94
NiMo	0,408	0,984	0,826	0,905	2,10	0,99	1,26	0,99
ZnMo	0,617	0,902	1,33	0,916	2,17	0,99	0,54	0,98

la HDS de tiofeno a alta presión; siendo, pues ahora el catalizador de CoMo el más activo para HDN y el menos activo para HDS. Esto concuerda con el hecho de que el catalizador de CoMo presente una relación $k_{\text{HDN}}/k_{\text{HDS}}$, medida en la HDS de tiofeno a presión atmosférica, más elevada que el de NiMo, y sugiere que el primero presenta mayor número de centros hidrogenantes capaces de desplazar la primera etapa de la reacción a la formación de piperidina, la cual, sería posteriormente hidrocraqueada a N-pentilamina en los centros de hidrogenólisis. Sin embargo el CoMo y el NiMo difieren relativamente poco en actividad HDS, por lo que se deduce que deben tener una cantidad similar de centros hidrogenolizantes. Por tanto, la mayor actividad hidrogenante mostrada por el CoMo en estas condiciones de reacción podría explicar la mayor actividad HDN del mismo frente al NiMo.

La tendencia de los catalizadores en la HDN de gasoil + piridina es muy distinta a la de HDN de piridina sola. Así, en presencia de gasoil el catalizador de ZnMo presenta una actividad HDN mayor que el CoMo y sobre todo que el NiMo. Estos últimos presentan un orden de reactividad entre sí igual al que presentaban en la HDN de piridina sola.

Como posible explicación de estas diferencias, en el apartado III.1.1.3 ya se ha señalado la contribución diferente de los centros hidrogenolíticos e hidrodesulfurantes a ambas reacciones y factores de competitividad entre los compuestos de S y N. A esto hay que añadir las diferencias en la función hidrogenante avalada por el hecho de que el orden de reactividad de los catalizadores para la HDN de gasoil + piridina es el mismo que el de la relación de hidrogenación ($k_{\text{HDN}}/k_{\text{HDS}}$) medida en la HDS de tiofeno a alta presión. Este hecho también soporta la idea de que son los mismos tipos de centros los que participan en la hidrogenación de la piridina y en la hidrogenación de los butenos. La posible naturaleza de esos centros ya fue discutida en el apartado anterior.

Otra posible explicación a la diferencia del orden de reactividad en las dos reacciones (HDN de piridina sola y simultánea con la HDS de gasoil) podría ser el hecho de que la relación p_{H_2}/p_{H_2S} es distinta en ambos casos. Esto puede hacer que cambie la proporción y distribución de los centros de coordinación insaturada (CUS) del catalizador y, por tanto, su actividad y selectividad [71].

d) Influencia de la presión sobre la actividad

Muy pocos estudios se conocen sobre la influencia de la presión en la reacción de HDS. La mayor parte de ellos encuentran que, en el caso de tiofeno, se produce un fuerte incremento de la actividad con la presión de hidrogeno a bajas presiones y un incremento menor cuanto más alta es la presión de trabajo [72]. En el caso de HDS de gasoil la influencia de la presión sobre la actividad es relativamente muy pequeña, sobre todo para el rango de altas presiones [73].

Si se representa el logaritmo de la constante de actividad HDS de gasoil frente al logaritmo de la presión total se obtiene una línea recta. De la pendiente de la recta se ha calculado el orden cinético aparente, n , para el hidrógeno. En la tabla 22 se dan los valores de n para cada reacción ensayada con los coeficientes de correlación, r , obtenidos para las rectas.

Se puede ver en dicha tabla como los órdenes aparentes de reacción obtenidos son muy distintos, dependiendo de la reacción y del catalizador de que se trate. El catalizador de ZnMo presenta un valor de n más elevado que los de CoMo y NiMo en las reacciones de HDS de tiofeno y gasoil. Esto indica que la actividad de este catalizador se ve más afectada por el aumento de la presión que la de los otros dos y concuerda con el hecho apuntado antes de que el Zn es más difícilmente sulfurable a bajas presiones que a altas.

Si se comparan los dos tipos de reacciones de HDS ensayadas, en la HDS de gasoil se observa un mayor incremento relativo de la actividad con la presión de hidrógeno. Esto concuerda con el hecho de que las diferencias entre el catalizador de ZnMo y los otros dos sean menos marcadas en la HDS de gasoil que en la HDS de tiofeno y parece indicar la existencia en el gasoil de algún tipo de compuestos más fácilmente desulfurables que el tiofeno, como se vió en los resultados de cromatografía líquida preparativa.

Por lo que respecta a la HDN de piridina sola, los valores de n son muy similares para los catalizadores de ZnMo y NiMo y algo más bajos para el de CoMo. Esta tendencia no se repite en la HDN de gasoil + piridina, donde el catalizador de ZnMo presenta el valor

más bajo de n . Este hecho contribuiría a la idea, anteriormente expuesta, de que en las dos reacciones no es la misma la etapa que controla la velocidad de reacción y, por tanto, la actividad.

Merece la pena señalar que el orden aparente para el H_2 de la HDN es mayor que el de la HDS lo que concuerda con los valores encontrados en la literatura [74].

III.2 CATALIZADORES DE Mo CON DOS PROMOTORES

En este capítulo se estudia y compara la influencia de la adición de dos promotores a un catalizador base de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El estudio se lleva a cabo sobre tres series de catalizadores en los que la variable es la concentración relativa de los metales promotores Co, Ni y Zn. Las tres series de catalizadores se han preparado según el método que se describe en el apartado II.2.3. En todos ellos se mantuvo constante el contenido de MoO_3 , 8% en peso, y el de la suma de los óxidos promotores, 3%. Cada serie consta de seis catalizadores, que se diferencian en la relación atómica de los promotores. Los extremos de cada serie son, evidentemente, los catalizadores monopromovidos del capítulo anterior, cuyos resultados se repiten aquí por razones comparativas. Dentro de cada serie, los catalizadores se nombrarán con los símbolos de los dos metales promotores (el Mo se da por supuesto en todos los catalizadores) seguidos por un paréntesis en el que se da la relación atómica entre los mismos, expresada como el número de átomos del segundo metal promotor nombrado dividido por la suma total de átomos promotores. Así, por ejemplo, $\text{CoZn}(0,49)$ significa un catalizador de $\text{CoZnMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el que la relación $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Co})$ es de 0,49. El estudio incluye medidas de actividad catalítica y de caracterización de algunos de los catalizadores.

III.2.1 Estudio del sistema CoZnMo

Comprende medidas de actividad catalítica para las reacciones de HDS de tiofeno a presión atmosférica y a alta presión, así como para la reacción de HDS y HDN simultánea de gasoil enriquecido con piridina, y por otra parte medidas de caracterización de los catalizadores.

III.2.1.1 Actividad catalítica

Seguidamente se describen los datos obtenidos para cada tipo de reacción ensayado.

III.2.1.1.1 HDS de tiofeno e hidrogenación de butenos

Como en el capítulo anterior, las medidas se han realizado: a) a presión atmosférica y b) a alta presión.

TABLA 23
Catalizadores de CoZnMo
Actividad en la HDS de tiofeno a presión atmosférica

Catalizador Zn/(Zn+Co)	k_{HDS} (mmol/h·g)			E_a (Kcal/mol)	Ln A
	300°C	325°C	350°C		
0,00	2,969	5,075	7,477	13,21	5,72
0,11	2,065	3,953	6,245	15,83	7,65
0,23	1,578	3,095	4,506	14,94	6,63
0,49	2,018	3,567	5,250	13,67	5,75
0,79	0,653	1,625	1,845	14,97	5,84
1,00	0,078	0,286	0,386	22,29	10,16

a) Medidas realizadas a presión atmosférica

Las medidas de HDS de tiofeno a presión atmosférica se han realizado a tres temperaturas (300, 325 y 350°C) y a cuatro tiempos de contacto (21, 43, 68 y 84 h⁻¹). A partir de estos datos se calcularon las constantes de velocidad de reacción para la HDS de tiofeno y, de éstas, las energías de activación aparente (E_a) y los factores de frecuencia (A); todos ellos se recogen en la tabla 23. En las figuras 11 y 12 se representan los valores de la k_{HDS} y de la E_a , respectivamente, en función de la relación de promotores.

Para evaluar la capacidad hidrogenante de los catalizadores, como en el capítulo anterior, se ha empleado la fórmula propuesta por Okamoto y col. [56] que se describe en

TABLA 24
Catalizadores de CoZnMo
Relación k_{HYD}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a presión atmosférica

Catalizador Zn/(Zn+Co)	k_{HYD}/k_{HDS}		
	300°C	325°C	350°C
0,00	0,37	0,28	0,23
0,11	0,53	0,29	0,22
0,23	0,48	0,37	0,23
0,49	1,00	0,42	0,34
0,79	2,16	1,08	0,56
1,00	9,05	5,31	2,07

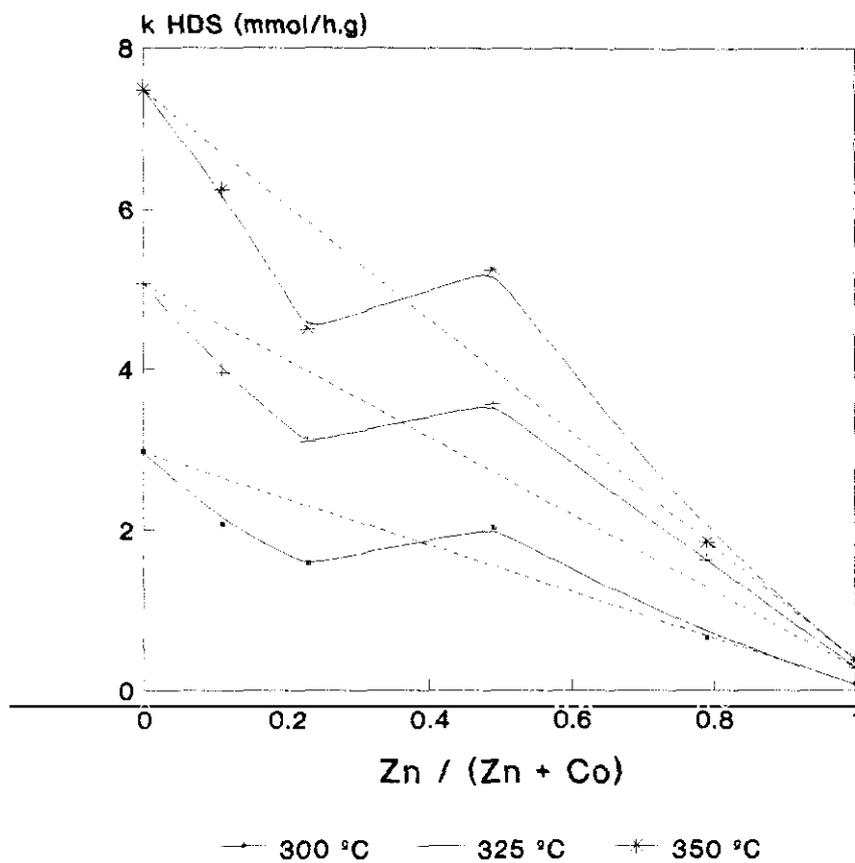


Figura 11. Serie CoZnMo. Actividad para la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

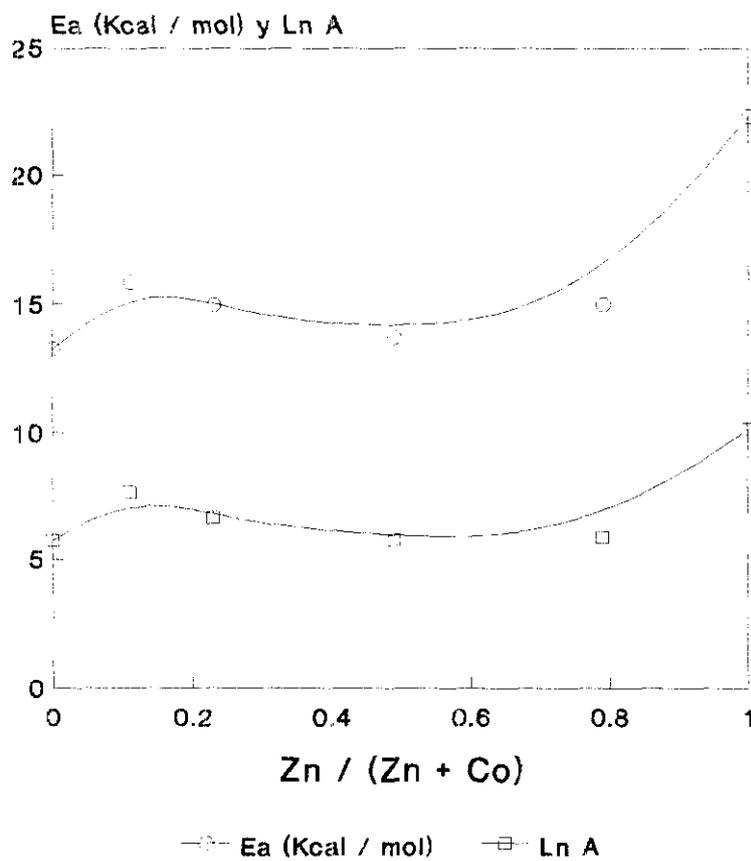


Figura 12. Serie CoZnMo. Energías de activación y factores de frecuencia en la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

el capítulo II.1.4. En la tabla 24 se dan los valores de esta relación k_{HID}/k_{HDS} para la serie de catalizadores CoZnMo y en la figura 13 se representan en función de la relación $Zn/(Zn+Co)$.

Se puede observar, en primer lugar, que el catalizador monopromovido de Co presenta mayor actividad para HDS que todos los catalizadores binarios de CoZn y que el monopromovido de Zn, siendo este último el que presenta menor actividad de todos. No se aprecia, por tanto, el efecto promotor adicional del Zn que se observó en el trabajo anterior de HDS de gasoil [52]. No obstante, se observa la aparición de un máximo y un mínimo relativos en la actividad HDS para los catalizadores CoZn(0,49) y CoZn(0,23), respectivamente, con respecto a los correspondientes datos teóricos que resultarían de considerar aditividad en las actividades de los catalizadores según su contenido en Co o Zn.

El efecto promotor relativo encontrado en el catalizador CoZn(0,49) es más acusado cuanto mayor es la temperatura. Esto nos sugiere que dicho efecto puede estar relacionado con el grado de reducción y/o sulfuración del catalizador que debe aumentar a medida que aumenta la temperatura. La energía de activación aparente de este catalizador es la más baja y muy similar a la del catalizador más activo de la serie, el monopromovido de Co. Por el contrario, el valor de E_a mayor corresponde al catalizador menos activo, el monopromovido de Zn.

Por lo que respecta a la selectividad para hidrogenación ésta es mayor cuanto menor es la temperatura de reacción (este hecho ya se ha comentado en el apartado anterior). Como se puede observar en la figura 13, los valores de la k_{HID}/k_{HDS} para los catalizadores que contienen Co y Zn no siguen la tendencia (representada por una línea de puntos en la figura) que se obtendría presuponiendo aditividad en las actividades de los catalizadores base CoMo y ZnMo. El catalizador que presenta mayor selectividad para hidrogenación es el catalizador de ZnMo. Esta selectividad disminuye enormemente con la sustitución de una pequeña cantidad de Zn por Co (catalizador ZnCo(0,78)) y después muy suavemente o casi nada para mayores porcentajes de sustitución. El catalizador de CoMo, que presentaba el valor más alto de actividad para HDS de tiofeno, presenta el valor más bajo de la selectividad para hidrogenación.

b) Medidas realizadas a alta presión

Las medidas de actividad se han realizado en las condiciones especificadas en el apartado II.1.4.2 para dos temperaturas diferentes (325 y 350°C).

TABLA 25
Catalizadores de CoZnMo
Actividad en la HDS de tiofeno a alta presión

Catalizador Zn/(Zn+Co)	k_{HDS} (mmol/h·g)	
	325°C	350°C
0,00	24,5	31,3
0,11	24,7	33,1
0,23	29,8	38,3
3,49	21,1	28,1
0,79	12,7	20,9
1,00	6,0	9,5

En la tabla 25 se recogen las constantes de velocidad obtenidas, a una presión de 30 atm, para cada temperatura estudiada. Estos mismos datos se grafican en la figura 14, en la que se puede observar que la forma de la dependencia de la actividad para la HDS de tiofeno a alta presión con la relación de promotores cambia algo con respecto a la encontrada a presión atmosférica. Aunque el catalizador de ZnMo sigue siendo el menos activo de la serie, ya no es el catalizador de CoMo el que presenta la mayor actividad. La sustitución parcial de Co por Zn aumenta ligeramente la actividad del catalizador monopromovido original hasta llegar a un máximo para una relación de promotores de $r=0,23$. Este efecto promotor adicional del Zn, que ya aparecía de forma relativa en las medidas realizadas a presión atmosférica, aunque se daba para un valor de $r=0,49$, puede ser debido a diferencias en el grado de sulfuración de los catalizadores, acrecentadas por el aumento en la presión de hidrógeno.

En general, las diferencias entre los catalizadores (sobre todo los extremos de la serie) no son tan grandes como las que se encontraban a baja presión de H_2 lo que indica que los catalizadores menos activos, principalmente los de mayor contenido en Zn, se han reducido o sulfurado mejor trabajando a alta presión que a baja.

La hidrogenación de los butenos procedentes de la ruptura de la molécula de tiofeno ha sido, en todos los casos, muy elevada debido a la alta presión de trabajo. En la Tabla 26 se muestran las selectividades a butano para las dos temperaturas ensayadas. En la misma tabla también se da, a efectos comparativos (sólo sería estrictamente válido trabajando en régimen diferencial), la relación de actividad desulfurante a hidrogenante para las medidas

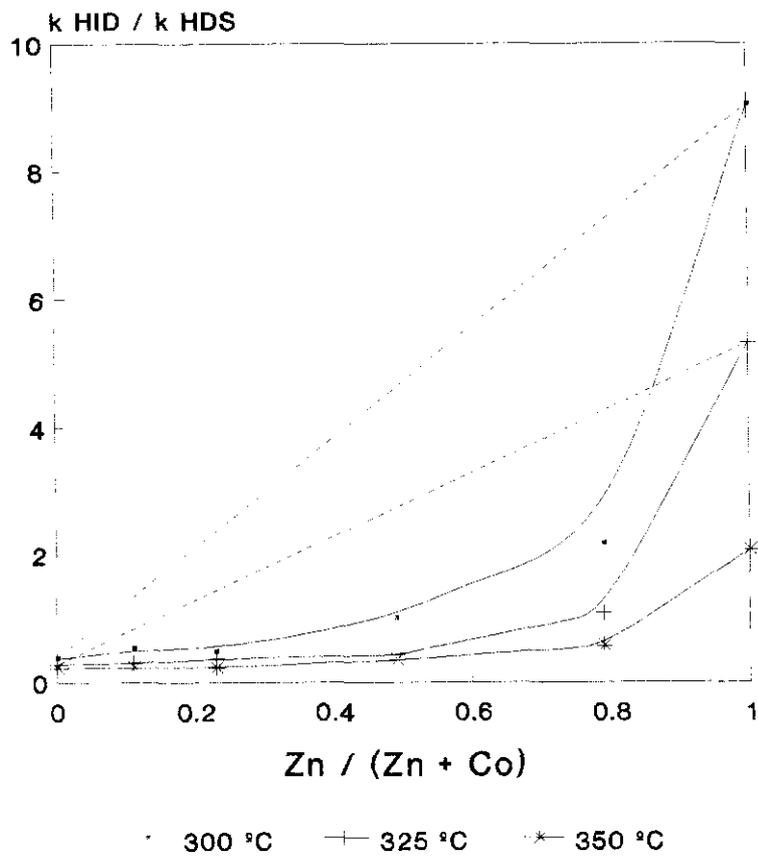


Figura 13. Serie CoZnMo. Relación k_{HID}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

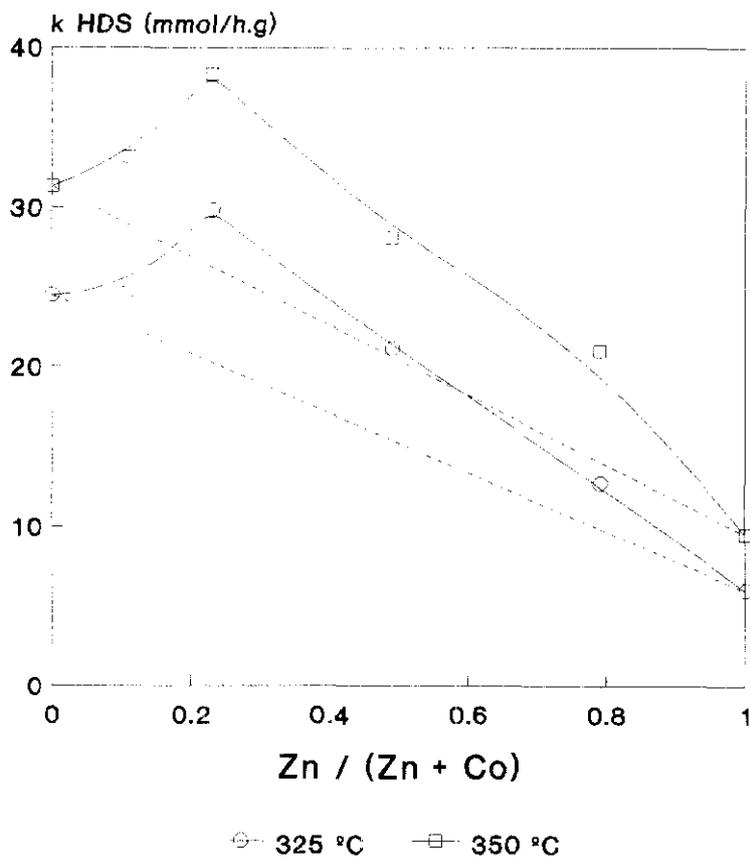


Figura 14. Serie CoZnMo. Actividad para la HDS de tiofeno a alta presión (30 atm).

TABLA 26
Catalizadores de CoZnMo
Selectividad a butano y relación k_{HID}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a alta presión

Catalizador Zn/(Zn+Co)	Selectividad a Butano (%)		k_{HID}/k_{HDS}	
	325°C	350°C	325°C	350°C
0,00	65,0	76,3	1,95	1,90
0,11	62,4	69,0	1,70	1,14
0,23	55,6	69,2	0,84	0,69
0,49	56,4	65,5	1,71	1,48
0,79	53,7	64,3	3,39	2,49
1,00	40,3	50,0	4,95	4,27

realizadas a alta presión.

En la figura 15 se representan estos valores de k_{HID}/k_{HDS} frente a la relación de promotores. Se puede ver que la tendencia de la actividad con la relación de promotores y con la temperatura es, en general, parecida a la encontrada a presión atmosférica, pero con valores relativamente más altos por efecto, principalmente, de la presión de hidrógeno. El catalizador monopromovido de ZnMo sigue siendo el más hidrogenante de la serie. Se observa, además un mínimo en dicha selectividad para el catalizador que presenta mayor actividad para HDS, el CoZn(0,23). Es más, la forma de las curvas de dependencia de la HID con la relación de promotores es justamente la opuesta a la encontrada para HDS, lo que nos sugiere una cierta relación entre centros desulfurantes e hidrogenantes a lo largo de la serie.

III.2.1.1.2 Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación simultánea de gasoil y gasoil + piridina

Las medidas de actividad para la HDS y HDN simultánea de gasoil se han llevado a cabo tal y como se indicó en el apartado II.1.4.3. Los experimentos se realizaron con la citada mezcla de gasoil y piridina, para así poder evaluar a la vez la HDN y el posible efecto de inhibición de los compuestos de nitrógeno sobre la HDS. Estos resultados se compararán con los obtenidos anteriormente para el mismo gasoil sin piridina [52].

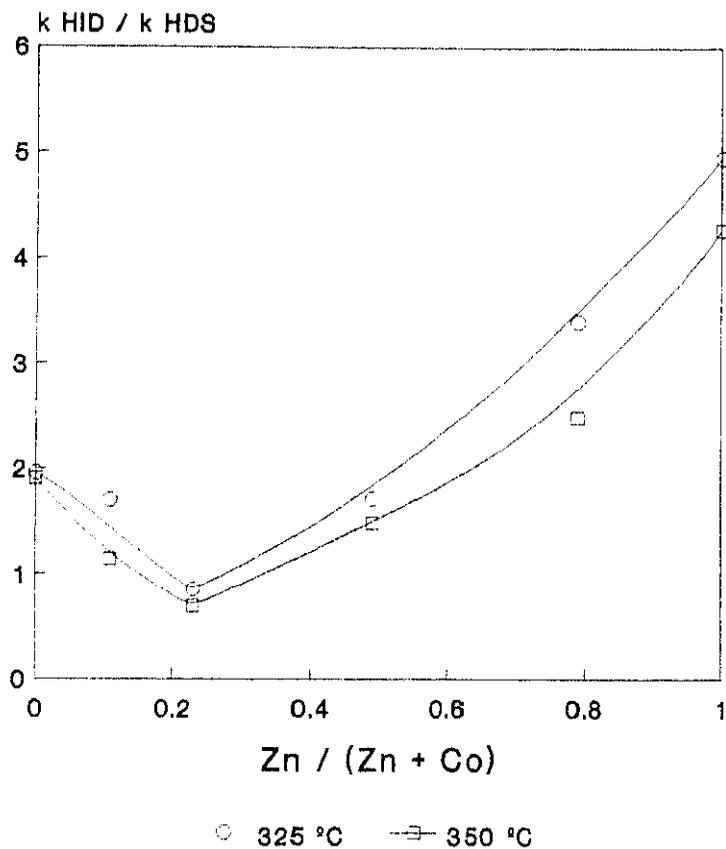


Figura 15. Serie CoZnMo. Relación k_{HID}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a alta presión (30 atm).

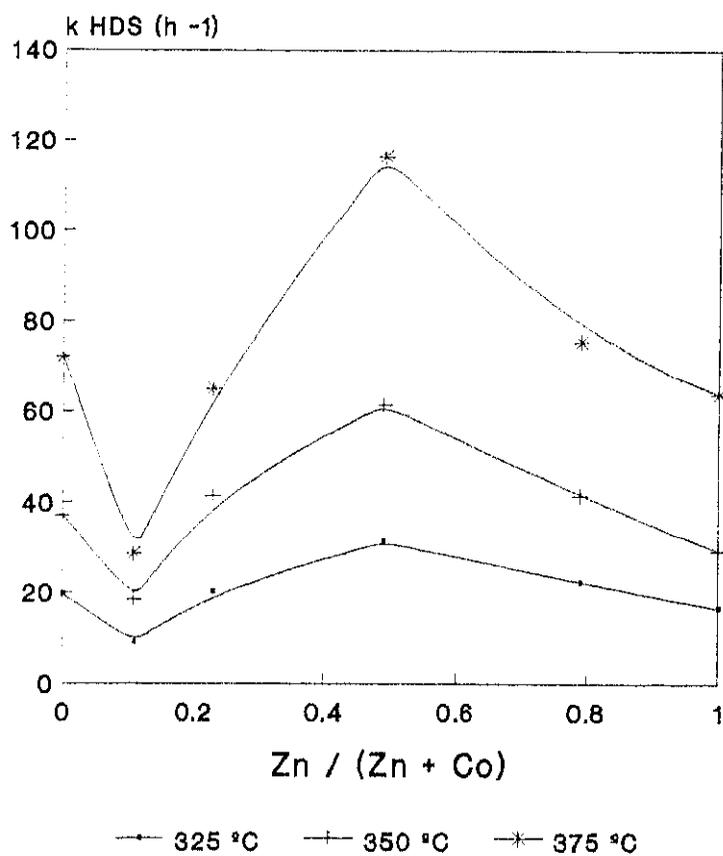


Figura 16. Serie CoZnMo. Actividad en la HDS de gasoil [52].

TABLA 27
Catalizadores de CoZnMo
Actividad de los catalizadores en la HDS de gasoil y gasoil + piridina

Catalizador Zn/(Zn + Co)	k_{HDS} (h ⁻¹)					
	GASOIL			GASOIL + PIRIDINA		
	325°C	350°C	375°C	325°C	350°C	375°C
0,00	19,6	37,1	72,1	12,5	34,1	93,2
0,11	9,1	18,5	28,5	7,1	12,9	27,8
0,23	20,1	41,4	65,0	17,2	33,1	83,8
0,49	31,2	61,5	116,5	32,4	64,6	105,9
0,79	22,3	41,6	75,5	21,7	34,4	75,6
1,00	16,6	29,2	63,9	16,6	24,2	47,9

a) Resultados de HDS

En la tabla 27 se muestran los valores de la constante de velocidad para la HDS de gasoil en función de la temperatura y a una presión de 30 atm, para las dos alimentaciones antes citadas, también se representan gráficamente en las figuras 16 y 17.

Se puede ver que la tendencia de la k_{HDS} con la relación de promotores es, en general, muy similar para las dos alimentaciones. Ambas presentan un mínimo y máximo relativos a $r=0,11$ y $r=0,49$, respectivamente. Las actividades de los catalizadores para la HDS de gasoil + piridina son, por lo general, ligeramente menores que para gasoil de acuerdo con el efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados sobre la HDS que ha sido ampliamente descrito en la literatura. Sin embargo, merece la pena destacar que los catalizadores CoMo y CoZn(0,23) en presencia de piridina aumentan su actividad HDS a la temperatura de 375°C. Este efecto, como ya se comentó en el capítulo anterior, no tiene, por el momento, una explicación satisfactoria. Con relación al efecto inhibitor de la piridina se observa que éste decrece a medida que disminuye la temperatura de reacción, siendo casi imperceptible a la temperatura más baja ensayada (325°C). A la temperatura más alta, las mayores diferencias, en cuanto al efecto inhibitor de la piridina sobre la HDS, se observan en los catalizadores CoZn(0,49) y ZnMo, los cuales, pierden un 9% y un 26%, respectivamente, de la actividad HDS original medida con gasoil al incorporar la piridina. En el caso del catalizador de CoZn(0,49), dado que es el catalizador con mayor actividad

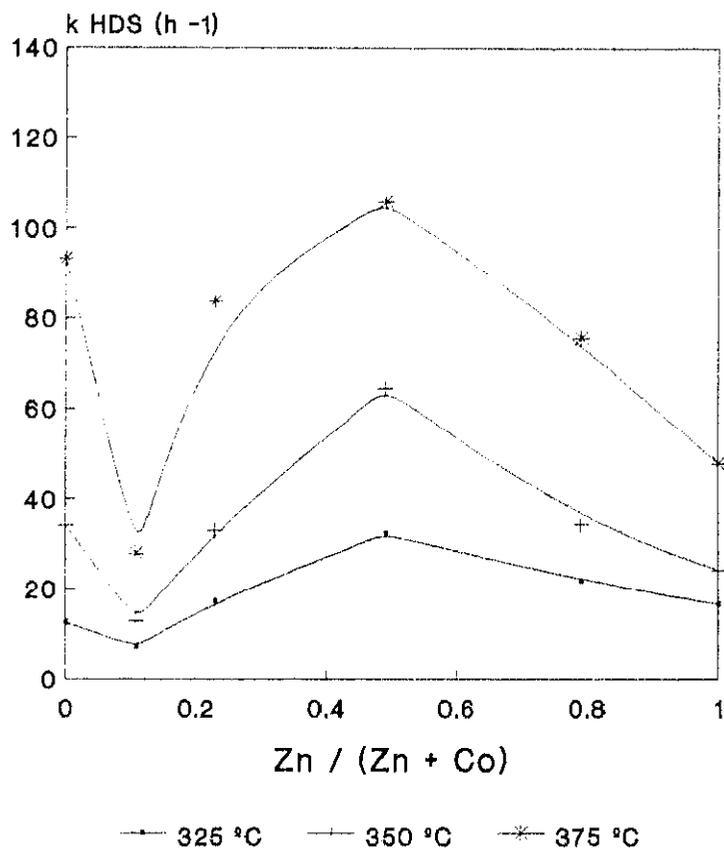


Figura 17. Serie CoZnMo. Actividad en la HDS de gasoil + piridina.

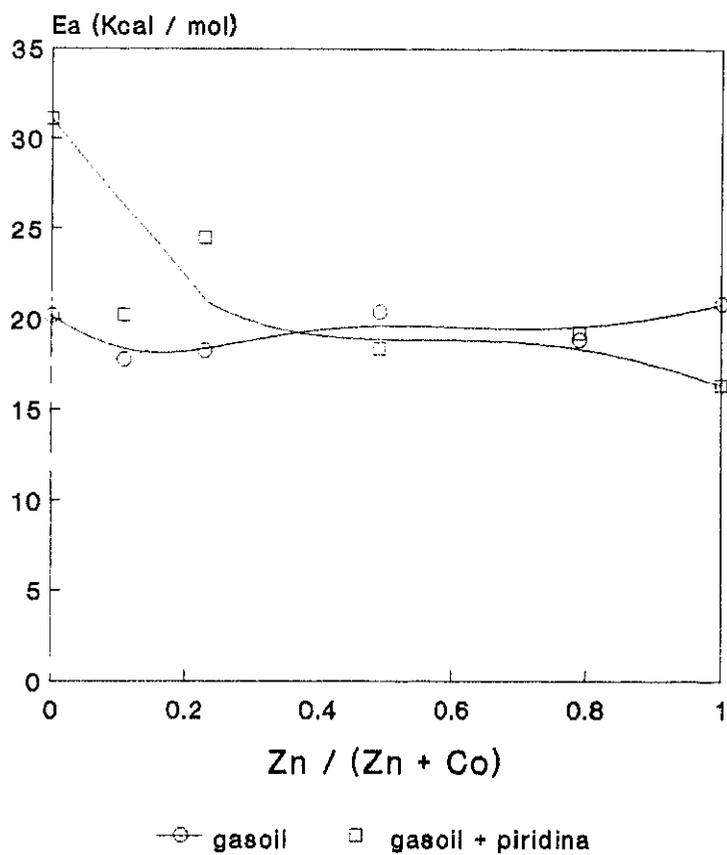


Figura 18. Serie CoZnMo. Energías de activación en la HDS de gasoil y de gasoil + piridina.

para HDS y por tanto con mayor número de centros ácidos desulfurantes, resulta comprensible que sea el más susceptible al envenenamiento con piridina. La molécula de piridina competiría fuertemente con los compuestos de azufre del gasoil, bloqueando estos centros desulfurantes. En el caso del catalizador monopromovido de ZnMo esta sensibilidad al envenenamiento con piridina se podría explicar por la distribución diferente de centros desulfurantes e hidrogenantes de este catalizador con respecto al resto de la serie, como se ha visto en los apartados anteriores. Aquí suponemos que la piridina no sólo actuaría bloqueando los centros desulfurantes, sino también los hidrogenantes (el primer paso de la reacción de HDN es la hidrogenación del anillo); y dado que muchos de los compuestos de azufre presentes en el gasoil (benzotiofeno y dibenzotiofeno) requieren una hidrogenación previa a la ruptura del enlace C-S, el efecto inhibitor global de la piridina sobre este catalizador sería mayor que en el resto de la serie.

En la tabla 28 se recogen los valores de la energía de activación aparente y de los factores de frecuencia; los primeros se presentan gráficamente en la figura 18. La diferencia más clara la presentan los catalizadores CoZn(0,23) y CoMo, en los cuales se produce un aumento de la E_a al introducir piridina en la alimentación debido, fundamentalmente, al efecto positivo sobre la actividad que produce la piridina sobre estos catalizadores a la temperatura de 375°C.

Si se comparan estos resultados de actividad para la HDS de gasoil con los de HDS de tiofeno a baja y a alta presión, se observan diferencias notables en las tendencias de la serie CoZnMo. Una de ellas es la posición del máximo de actividad, que cambia según la alimentación y, sobre todo, con las condiciones de reacción empleadas (alta o baja presión de H_2). Ello da lugar a distinto orden en la reactividad de esa serie de catalizadores según el reactante y la presión de trabajo.

Como ya se ha comentado en la introducción, Qusro y Massoth [21], estudiando la HDS de tiofeno a presión atmosférica y la HDS de dibenzotiofeno a alta presión (35 atm), no encontraron una buena correlación entre los dos test catalíticos, sobre todo cuando los catalizadores se diferencian notablemente (soporte, método de impregnación, método de calcinación ...etc).

Volviendo a nuestros resultados de la HDS de gasoil y gasoil + piridina, vemos (figura 16) que el catalizador que presenta el máximo de actividad HDS (CoZn(0,49)) es el mismo que presentaba un máximo de actividad relativo para la HDS de tiofeno a presión atmosférica (figura 11), pero este catalizador no presenta una significación especial en la

TABLA 28
Catalizadores de CoZnMo
Energías de activación en la HDS de gasoil y gasoil + piridina

Catalizador Zn/(Zn+Co)	GASOIL		GASOIL + PIRIDINA	
	E _a (Kcal/mol)	ln A	E _a (Kcal/mol)	ln A
0,00	20,17	19,83	31,07	28,49
0,11	17,74	17,08	20,25	18,9
0,23	18,24	18,28	24,47	23,25
0,49	20,40	20,51	18,39	18,87
0,79	18,89	18,9	19,26	19,12
1,00	20,84	20,19	16,30	16,39

HDS de tiofeno a alta presión. De igual manera, el mínimo encontrado en la HDS de gasoil, que tiene lugar para el catalizador CoZn(0,11), no se observa en ninguno de los dos tipos de medidas realizadas con tiofeno.

b) Resultados de HDN

Las constantes de velocidad para la HDN de piridina + gasoil en función de la temperatura se recogen en la tabla 29 y se muestran gráficamente en la figura 19. Se observa, en general, que todos los catalizadores con Zn son más activos que el monopromovido de Co. Asimismo, se observan dos máximos relativos en actividad HDN para los catalizadores CoZn(0,23) y CoZn(0,79) y un mínimo en actividad para el catalizador CoZn(0,49). Esta tendencia de la serie CoZn es muy distinta a la que se obtuvo para la HDS tanto de gasoil como de tiofeno. Así, pues, el catalizador que presenta la máxima actividad para HDN es el mismo que el de máxima actividad para la HDS de tiofeno a alta presión; pero el catalizador correspondiente al máximo de actividad para la HDS de gasoil es aquí el del mínimo relativo para la actividad HDN. Estas diferencias tan acusadas parecen indicar que los centros que participan en la HDS de gasoil son distintos de los que lo hacen en la HDN de piridina o bien que los mecanismos de ambas reacciones son muy diferentes.

También se recogen en la tabla 29 los valores de la energía de activación y los factores de frecuencia. En la figura 20 se muestra la variación de la E_a con la relación de promotores.

TABLA 29
Catalizadores de CoZnMo
Actividad en la HDN de gasoil + piridina

Catalizador Zn/(Zn + Co)	k_{HDN} (h^{-1})			E_a (Kcal/mol)	Ln A
	325°C	350°C	375°C		
0,00	1,96	2,47	3,15	7,38	6,81
0,11	2,26	3,22	4,60	11,01	10,01
0,23	2,97	4,48	6,16	11,32	10,56
0,49	1,91	3,64	5,06	15,16	13,36
0,79	3,82	4,59	5,36	5,25	5,73
1,00	2,34	3,15	3,36	5,65	5,61

c) Influencia de la presión de trabajo en HDS y HDN

También se ha estudiado la influencia de la presión de trabajo en la HDS y HDN simultánea de gasoil + piridina. El intervalo de presiones estudiado es de 4 a 30 atm, manteniendo fija la temperatura de reacción, 350°C. En las tablas 30 y 31 se muestran los resultados de actividad para las presiones ensayadas.

La influencia de la presión de hidrógeno sobre la actividad HDS no presenta la misma tendencia para todos los catalizadores estudiados en esta serie. Como puede verse en las figuras 21A y 21B los catalizadores CoZn(0,49), CoMo y CoZn(0,79) presentan una dependencia casi lineal de la actividad en todo el rango de presiones; el catalizador CoZn(0,23) presenta un pequeño incremento de la actividad al pasar de 4 a 10 atm y un aumento mucho mayor y lineal entre 10 y 30 atm; el catalizador de ZnMo no presenta aumento en la actividad al pasar de 10 a 20 atmósferas; y por último, el catalizador CoZn(0,11) casi no presenta incremento de la actividad en todo el rango de presiones estudiado.

En el caso de la HDN de gasoil + piridina ocurre lo mismo que para la HDS de gasoil; la presión afecta de modo distinto a la actividad HDN según el catalizador estudiado (figura 22A y 22B) Los catalizadores CoZn(0,79) y CoZn(0,11) presentan un fuerte incremento de su actividad al pasar de 4 a 10 atm, después una zona de casi constante actividad entre 10 y 20 atm y luego un aumento suave de la actividad entre 20 y 30 atm. Sin embargo los catalizadores CoZn(0,49), CoMo y ZnMo presentan dependencias casi lineales con la presión y, finalmente, el catalizador CoZn(0,23) muestra una dependencia lineal con

TABLA 30
Catalizadores de CoZnMo
Variación de la actividad HDS de gasoil + piridina con la presión total

Catalizador Zn/(Zn+Co)	$k_{\text{HDS}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
0,00	4,77	10,02	17,82	34,08
0,11	3,20	7,18	10,23	12,94
0,23	3,35	6,17	20,62	33,09
0,49	11,24	22,04	31,18	64,63
0,79	3,58	10,07	19,95	34,45
1,00	1,35	9,61	11,24	24,18

la presión total. Este comportamiento diferente de los catalizadores con la presión de hidrógeno en HDS y HDN parece deberse, más que a un efecto directo de la presión sobre la ecuación de velocidad de reacción, a cambios en el estado reducido-sulfurado del catalizador inducidos por las diferentes presiones ensayadas. Muchos de los resultados recientes en HDS apuntan a que la estructura del catalizador final se conforma no en la sulfuración previa a la reacción sino en la reacción misma. Así, las condiciones de reacción y sobre todo el balance H_2/SH_2 pueden modificar la relación de centros desulfurantes a hidrogenantes y cambiar la selectividad de la reacción [71].

En las figuras 23 y 24 se muestra la actividad HDS y HDN, respectivamente, de

TABLA 31
Catalizadores de CoZnMo
Variación de la actividad en la HDN de gasoil + piridina con la presión

Catalizador Zn/(Zn+Co)	$k_{\text{HDN}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
0,00	0,28	1,10	2,05	2,47
0,11	0,3	1,20	2,5	3,22
0,23	0,57	1,31	2,87	4,48
0,49	0,60	1,71	2,81	3,64
0,79	2,02	2,87	3,28	4,59
1,00	1,11	1,61	2,68	3,15

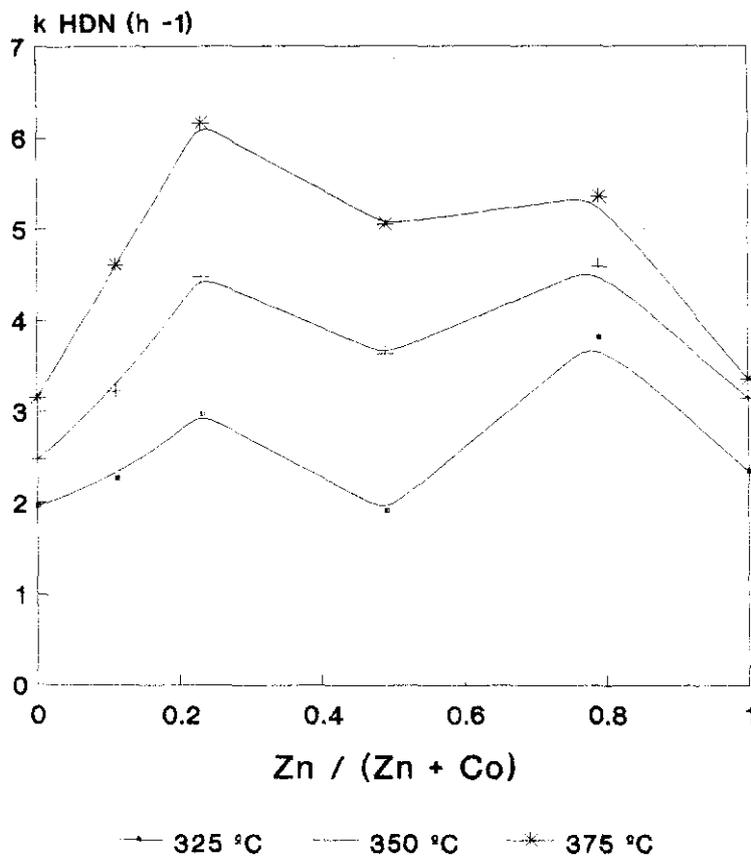


Figura 19. Serie CoZnMo. Actividad en la HDN de gasoil + piridina.

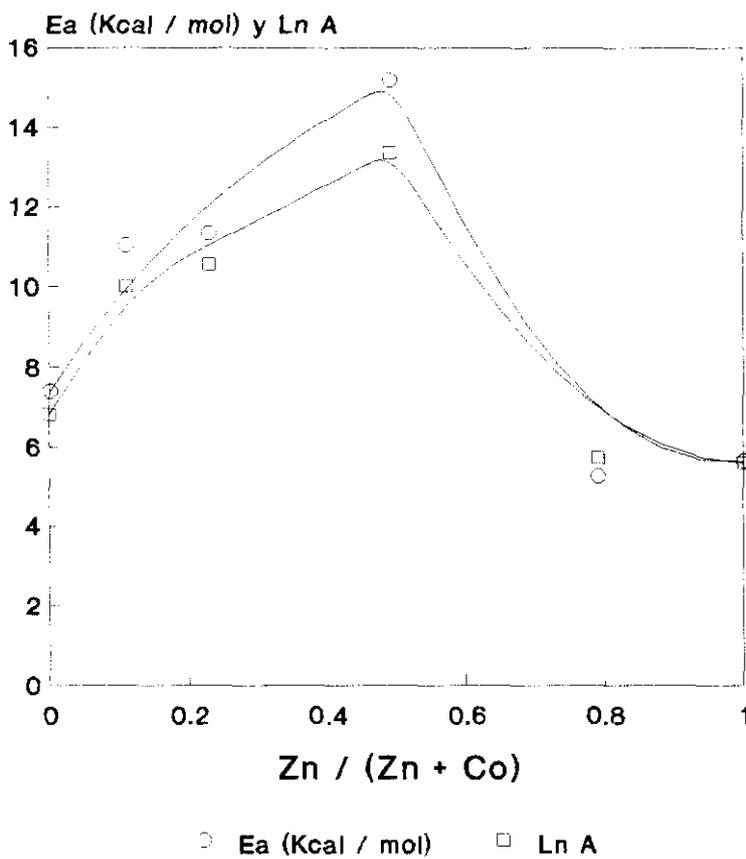


Figura 20. Serie CoZnMo. Energías de activación y factores de frecuencia en la HDN de gasoil + piridina.

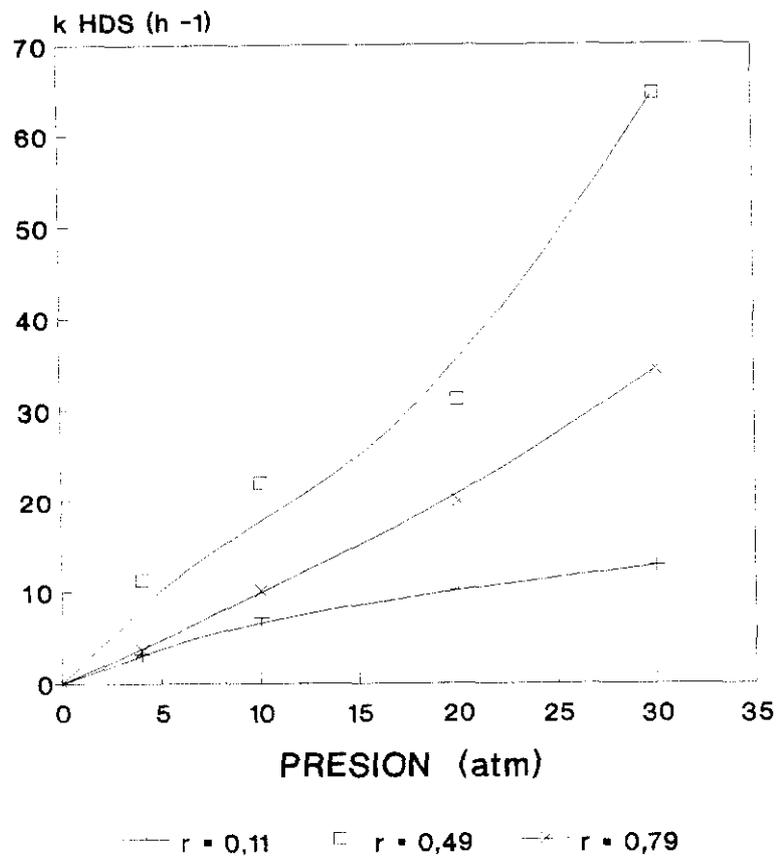


Figura 21A. Serie CoZnMo. Variación de la actividad en la HDS de gasoil + piridina con la presión total.

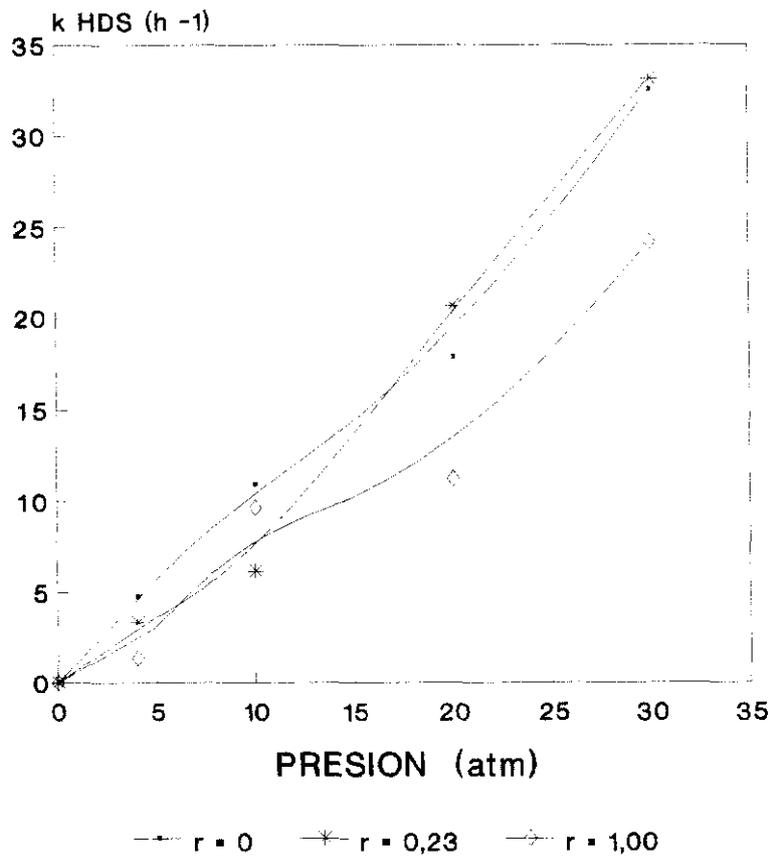


Figura 21B. Serie CoZnMo. Variación de la actividad en la HDS de gasoil + piridina con la presión total.

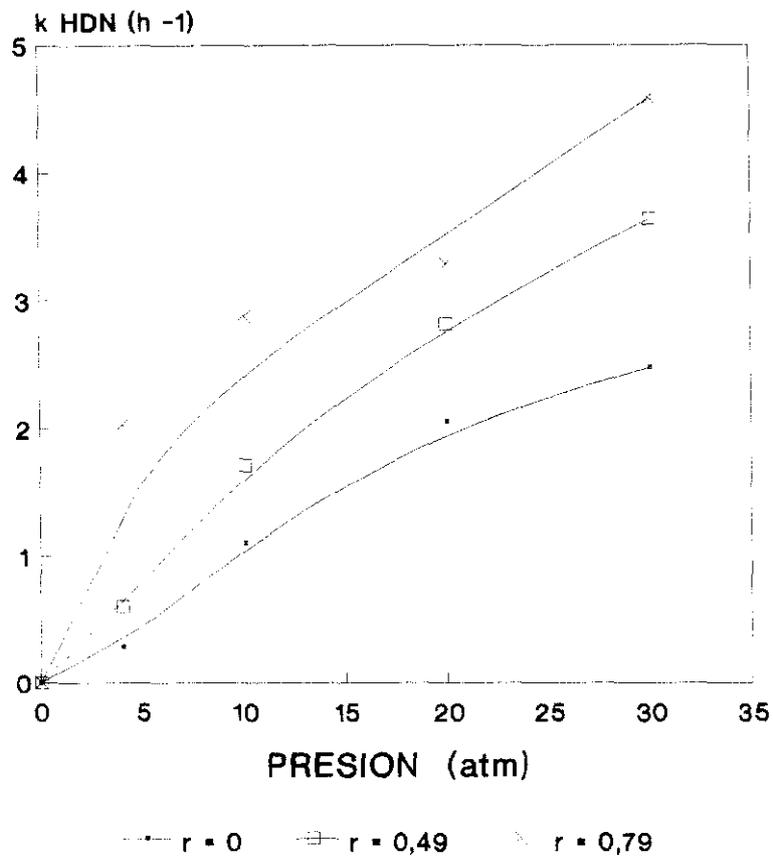


Figura 22A. Serie CoZnMo. Variación de la actividad en la HDN de gasoil + piridina con la presión total.

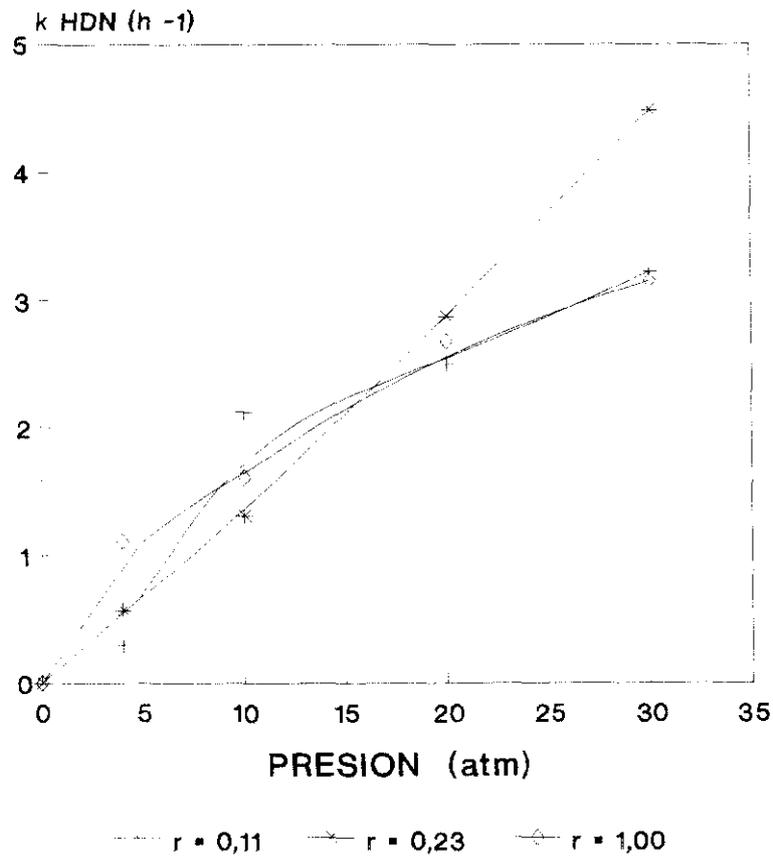


Figura 22B. Serie CoZnMo. Variación de la actividad en la HDN de gasoil + piridina con la presión total.

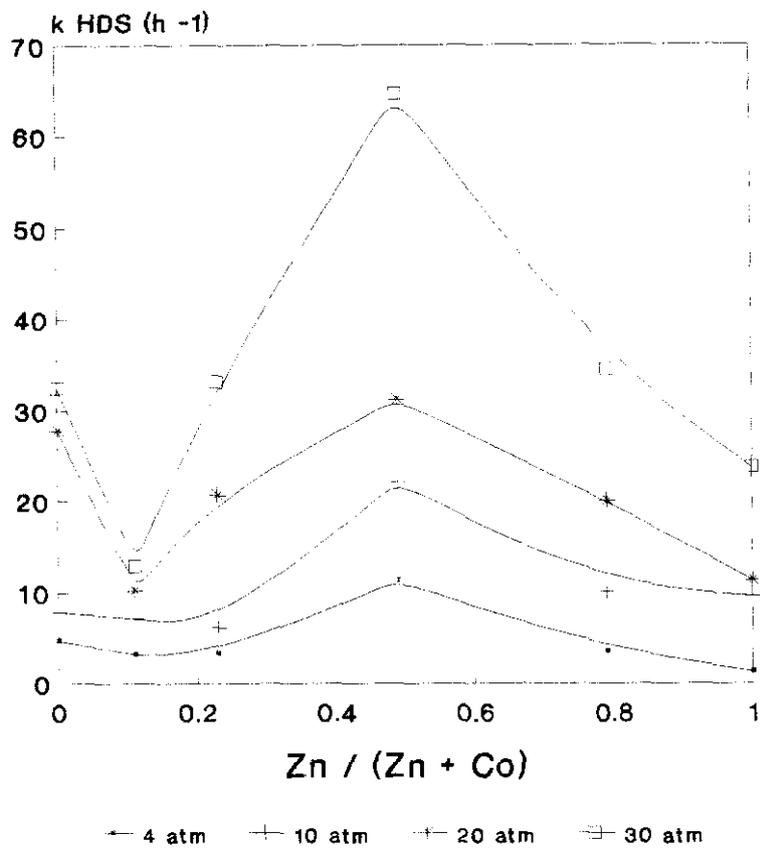


Figura 23. Serie CoZnMo. Variación de la actividad HDS con la presión total.

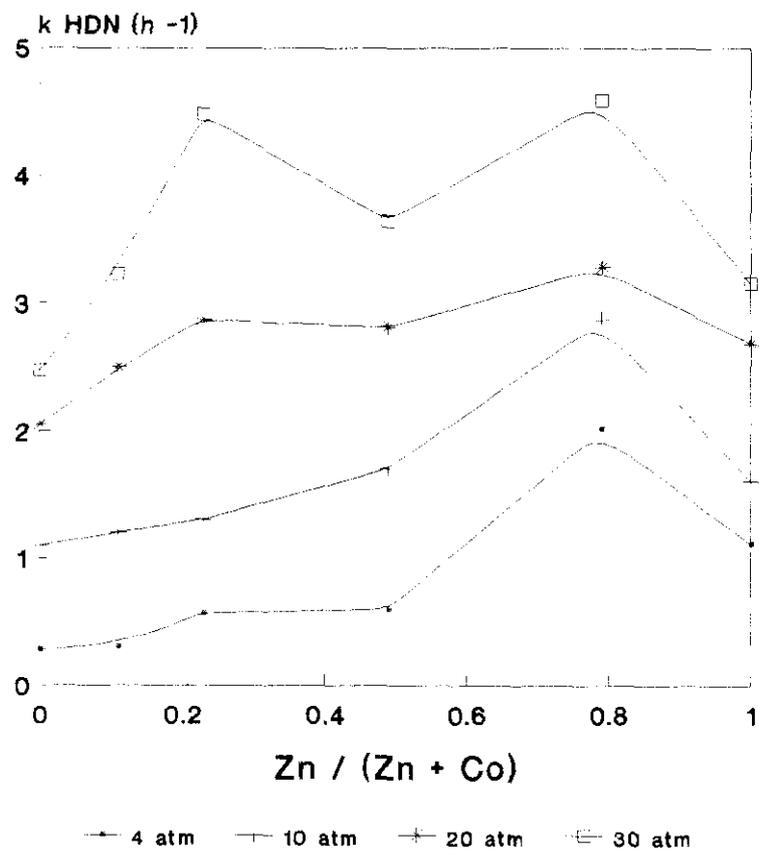


Figura 24. Serie CoZnMo. Variación de la actividad HDN con la presión total.

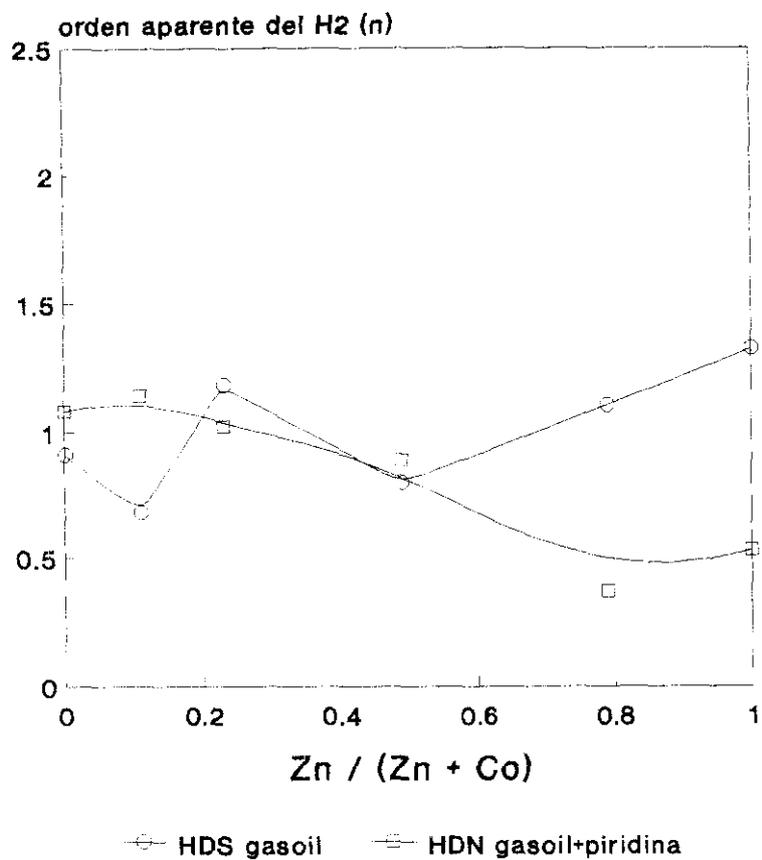


Figura 25. Serie CoZnMo. Ordenes cinéticos aparentes con respecto al hidrógeno en la HDS y HDN de gasoil + piridina.

gasoil + piridina frente a la relación de promotores para las distintas presiones ensayadas. La variación de la presión no tiene prácticamente incidencia en la forma de la dependencia de la actividad HDS frente a r salvo en el caso de presiones bajas, donde apenas se aprecia el mínimo que, por el contrario, aparece muy acentuado a altas presiones para el catalizador CoZn(0,11).

Se observa claramente para la HDN que al aumentar la presión se acentúan las diferencias entre los catalizadores y lo más importante a destacar es que el máximo observado para el catalizador CoZn(0,23) va desapareciendo a medida que disminuye la presión, mientras que el máximo presentado por el catalizador CoZn(0,79) permanece. Los ordenes cinéticos aparentes para el H_2 , calculados como se vio en el capítulo III.1.3, se pueden ver en la tabla 32. También se dan en dicha tabla los coeficientes de correlación obtenidos para los ajustes de las rectas. Estos valores de n se grafican frente a la relación de promotores en la figura 25. En cuanto a la HDS se refiere, se puede observar que la influencia de la presión de H_2 tiende a ser mayor en los catalizadores que contienen más Zn. Para la HDN la tendencia es contraria a la HDS, produciéndose un decrecimiento del valor de n con la introducción de Zn en el catalizador. Este distinto comportamiento de la presión de hidrógeno para las dos reacciones nos vuelve a indicar que los centros que participan en las dos reacciones son distintos y, por tanto, la presión de H_2 afecta de manera diferente a cada uno de ellos.

TABLA 32
Catalizadores de CoZnMo
HDS y HDN simultánea de gasoil + piridina. Ordenes cinéticos aparentes con respecto al H_2

Catalizador Zn/(Zn+Co)	HDS de gasoil + piridina		HDN de gasoil + piridina	
	n	r	n	r
0,00	0,91	0,941	1,08	0,940
0,11	0,68	0,982	1,14	0,856
0,23	1,18	0,964	1,02	0,997
0,49	0,80	0,946	0,89	0,981
0,79	1,10	0,998	0,37	0,948
1,00	1,32	0,915	0,53	0,984

III.2.1.2 Resultados de caracterización

En este apartado se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores de Mo con los promotores Co y Zn. Algunos de ellos fueron ya descritos en un trabajo previo [52], aunque en menor detalle. Para una mejor comprensión del conjunto de los resultados de actividad y caracterización, se incluyen en esta Memoria.

Reducibilidad

En la figura 26 se pueden ver los resultados de grado de reducción (α_e) en el equilibrio a 450°C en función de la relación atómica de los promotores (r). En la misma figura se incluyen datos del grado de reducción determinados por reoxidación de los catalizadores reducidos.

El hecho de que los valores de α_e determinados por reoxidación sean mayores que los determinados por reducción puede ser debido a la formación de vacantes de oxígeno sobre las fases de óxido de Mo antes de la reducción del catalizador (algunas moléculas de O₂ podrían eliminarse de la superficie por el tratamiento a 450°C y vacío) [52].

Se observa en la figura 26 que el grado de reducción de todos los catalizadores bipromovidos es mayor que el de los correspondientes monopromovidos y que éste alcanza un máximo para el catalizador CoZn(0,49).

Resonancia de spin electrónico

Las medidas de resonancia de spin electrónico de las muestras reducidas con H₂ durante una hora a 450°C se muestran en la figura 27, en la que se representa la intensidad relativa de la señal de Mo⁵⁺ frente a la relación de promotores [52].

Puede observarse en esta figura que al ir sustituyendo progresivamente el Co por el Zn va aumentando continuamente la fracción de átomos de Mo⁵⁺ hasta alcanzar un máximo para el catalizador CoZn(0,78). Los valores de la señal de Mo⁵⁺ son mayores que los teóricos (línea de puntos) esperados suponiendo que los cationes Co y Zn actúan independientemente en el catalizador. Como ya se ha apuntado antes, este incremento en la cantidad de Mo⁵⁺ puede significar mayor dificultad para reducir esta especie a valencias menores o un incremento en la reducibilidad del Mo⁶⁺. Los resultados gravimétricos de grado de reducción presentadas anteriormente no se correlacionan bien con las medidas de RSE; ello se debe probablemente a diferencias de lo que mide cada una de las técnicas. Así, por gravimetría el grado de reducción determinado es global, evalúa a todas las especies de Mo (Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺ y Mo), mientras que la RSE sólo nos informa de la cantidad de

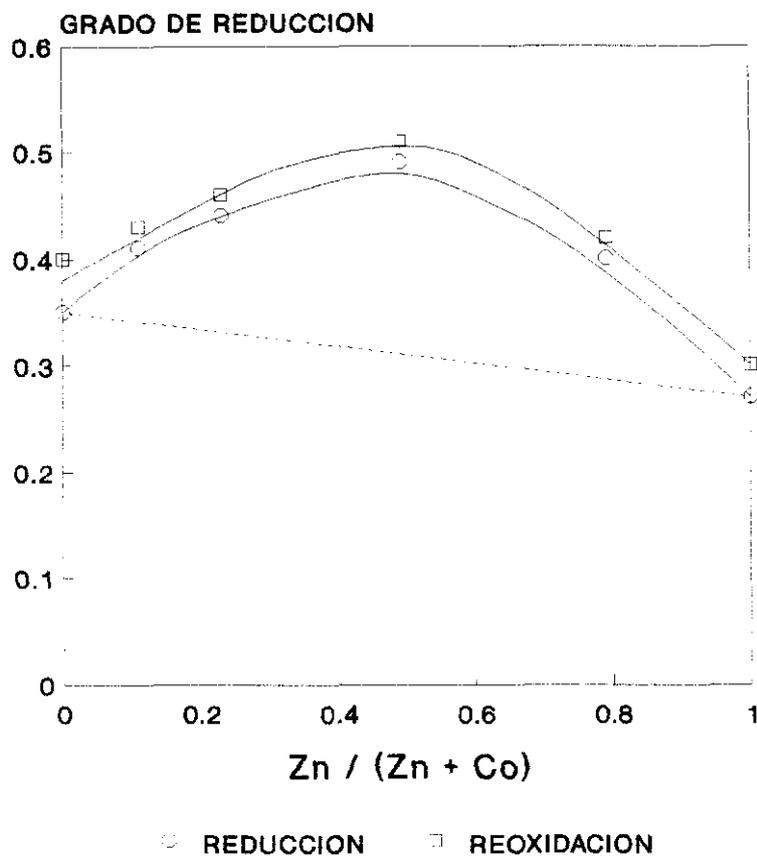


Figura 26. Serie CoZnMo. Grado de reducción en el equilibrio (α_0) a 450°C, obtenido por reducción de la muestra con H_2 y por reoxidación posterior de la misma [52].

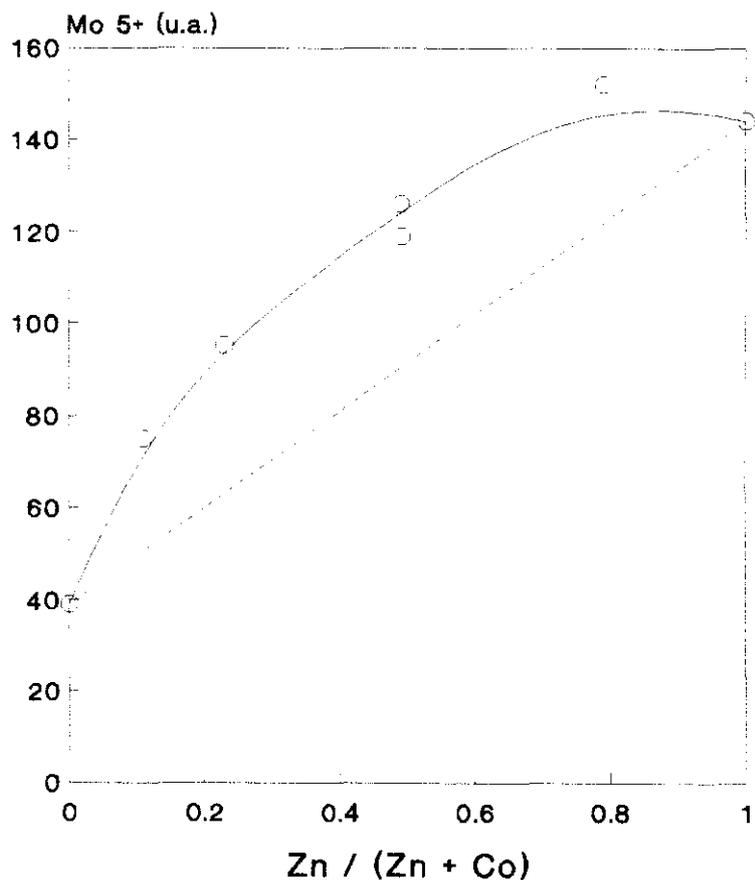


Figura 27. Serie CoZnMo. Intensidad de la señal de Mo^{+5} en RSE de muestras parcialmente reducidas con H_2 a 450°C [52].

Mo^{5+} , resultando difícil separar la contribución de cada uno de los pasos de la reacción de reducción del Mo^{6+} .

Adsorción de NO, CO y O₂

Las cantidades de NO y CO irreversiblemente adsorbidas a la temperatura ambiente sobre los catalizadores se presentan en la figura 28. También se han representado en la misma figura los valores de quimisorción de oxígeno a -196°C para los catalizadores reducidos frente a la relación de promotores.

Los valores de quimisorción de O₂ son prácticamente iguales para toda la serie, lo cual, considerando que la quimisorción tiene lugar exclusivamente sobre el Mo, indica que la dispersión del Mo no varía con la introducción de los promotores. Por lo que respecta a la quimisorción de CO y NO, la cantidad adsorbida decrece rápidamente con la sustitución de pequeñas cantidades de Co por Zn y pasa a hacerlo mucho más lentamente cuando aumenta la relación atómica de los promotores. Esto nos indica que la fracción de Co octaédrico superficial decrece con la adición de pequeñas cantidades de Zn. De todas formas, como se señalaba en el estudio previo [52], considerando una estequiometría de 2:1 para la adsorción de NO sobre Co^{2+} , sólo un 2,5% de los átomos de Co son valorados con el NO. Así, pues, la cantidad de Co octaédricamente coordinado sobre la superficie es pequeña.

IR de NO adsorbido

Los espectros infrarrojo de NO adsorbido sobre los catalizadores en su forma oxidada se muestran en la figura 29. El espectro del catalizador de ZnMo no presenta ninguna banda, lo cual es consistente con la pequeña adsorción de NO detectada por las medidas de gravimetría y lo establecido en la bibliografía [75]. En contraste, el espectro de los catalizadores que contienen Co presenta un doblete a 1800 y 1888 cm^{-1} , el cual generalmente se asigna a vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica del dímero cis (NO)₂ enlazado a iones Co^{2+} octaédricamente coordinado [76]. La intensidad de ambas bandas no decrece linealmente cuando disminuye el contenido en Co de la muestra, sin embargo la variación relativa de las intensidades de las bandas es bastante diferente. Como se puede ver en la figura 30 la relación de intensidades relativas I_{1888}/I_{1800} aumenta cuando disminuye el contenido en Co y pasa por un punto de inflexión para el catalizador CoZn(0,49). Se observa, además, un pequeño desplazamiento hacia longitudes de onda más altas cuando decrece el contenido en Co. Esto nos indica que hay un aumento de átomos de Co con pocos

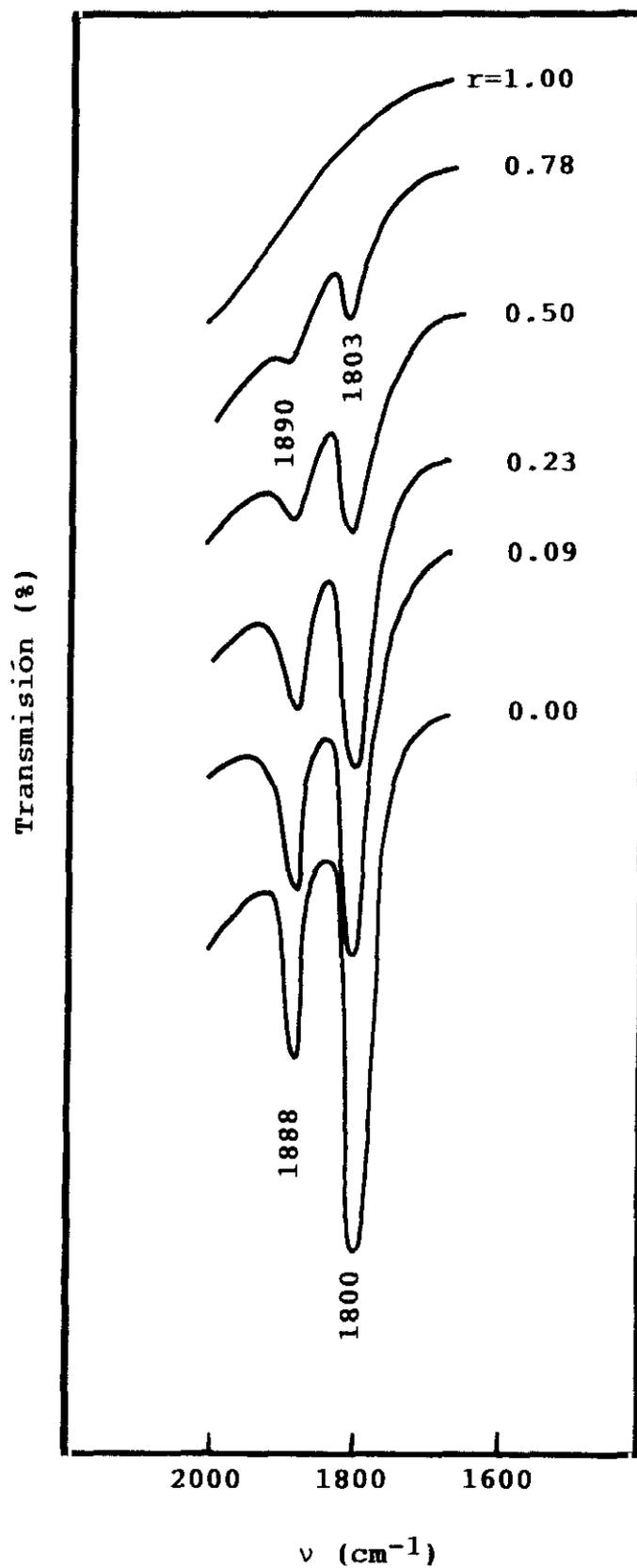


Figura 29. Serie CoZnMo. Espectros infrarrojo de NO adsorbido para los catalizadores en su forma oxidada [52].

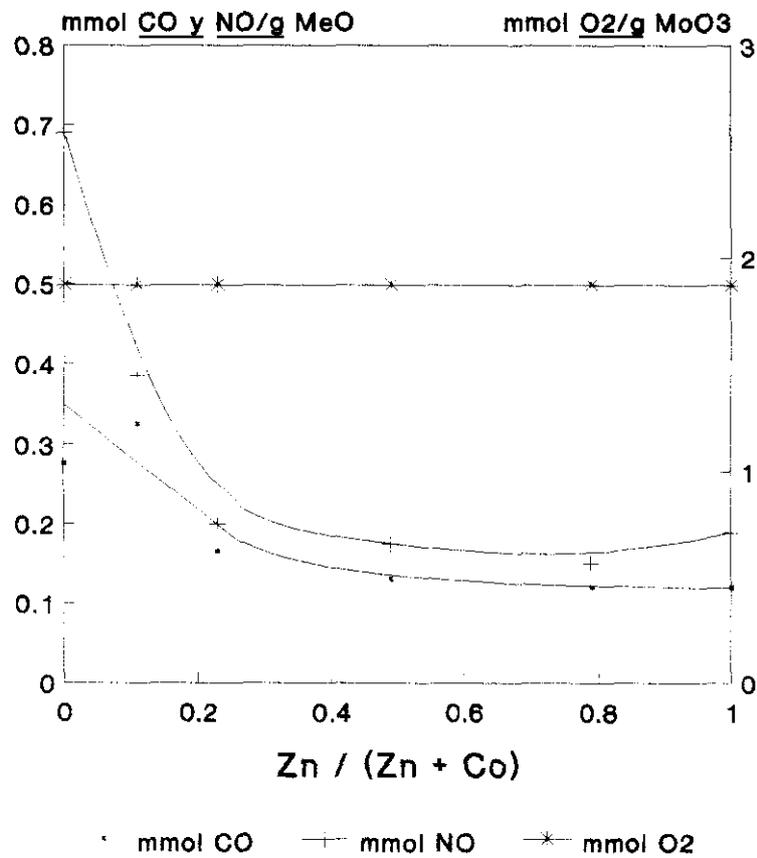


Figura 28. Serie CoZnMo. Quimisorción de CO, NO y O₂ sobre catalizadores óxidos.

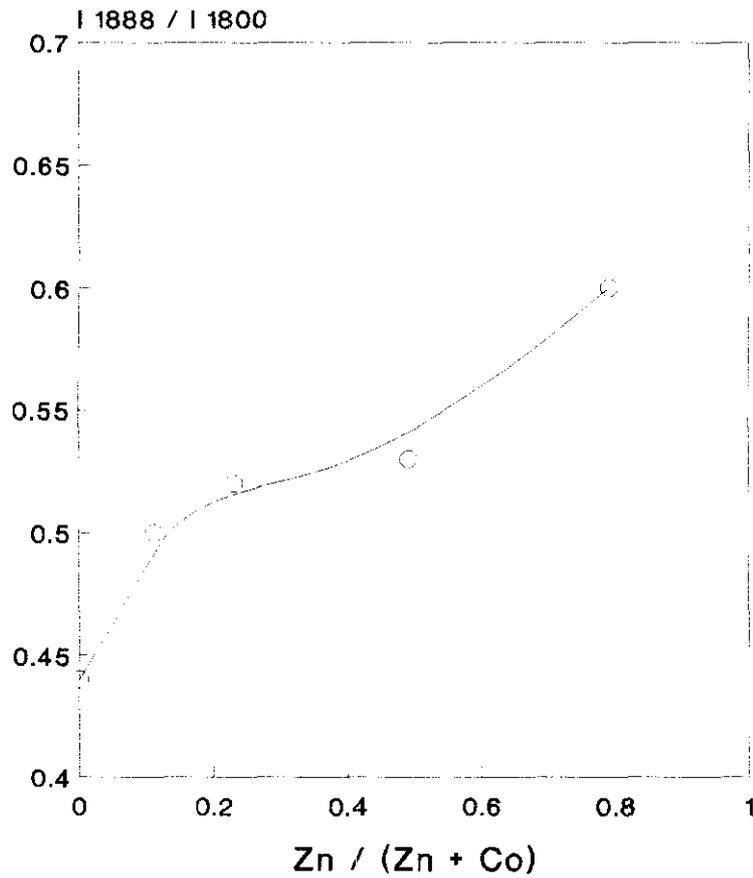


Figura 30. Serie CoZnMo. Espectroscopía infrarroja de NO adsorbido. Relación de intensidades de las bandas a 1888 y 1800 cm⁻¹ frente a r [52].

electrones disponibles para retrodonación a la molécula de NO cuando disminuye la cantidad de Co [52].

Espectroscopía de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores en su estado oxidado se muestran en la figura 31. Todos los catalizadores, excepto el que está promovido solamente por Zn, presentan el triplete característico atribuido al Co en coordinación tetraédrica. Los máximos de absorción están situados a 540, 580 y 630 nm. También se puede observar una banda ancha de absorción centrada en 450 nm y que generalmente se asigna a Co en coordinación octaédrica.

A fin de comparar semicuantitativamente las concentraciones relativas de Co octaédrico a tetraédrico en las muestras, se ha calculado la relación de intensidades I_{450}/I_{580} . En la figura 32 se representa esta relación de intensidades frente a la relación de promotores. Se puede observar que esta relación aumenta considerablemente al incrementar la sustitución del Co por el Zn, alcanzando un máximo para el catalizador CoZn(0,49). Esto nos indica que la cantidad de Co en coordinación octaédrica aumenta con la cantidad de Zn y que la máxima concentración de especies octaédricas superficiales se alcanza para el catalizador antes citado.

Sin embargo estos datos no concuerdan con los de quimisorción de gases los cuales indican un decrecimiento de la cantidad de Co octaédrico a medida que aumenta la relación de promotores. Fierro y col. [52] han apuntado que no todo el Co en coordinación octaédrica detectado por reflectancia difusa puede ser valorado por el NO y han propuesto que la mayoría de estas especies pueden estar interaccionando con los átomos de Mo, lo que debilitaría la adsorción de NO sobre el Co.

Espectroscopía fotoelectrónica de emisión (XPS)

Las medidas de espectroscopía fotoelectrónica de emisión se realizaron para esta serie de catalizadores tanto en su estado oxidado como sulfurado. Las condiciones de sulfuración y las de obtención de los espectros se pueden ver en el apartado II.3.7.

En el caso de los catalizadores oxidados, la B.E. y las intensidades integradas del doblete del Mo $3d_{5/2,3/2}$ se mantuvieron constantes a lo largo de la serie de catalizadores. Los valores de B.E. del Co $2p_{3/2}$ y el Zn $2p_{3/2}$ también se mantuvieron constantes a lo largo de la serie (787,1 eV para el Co y 1026,7 eV para el Zn) pero las intensidades integradas variaron con el valor de r. En la Figura 33 se pueden ver las intensidades integradas del Co

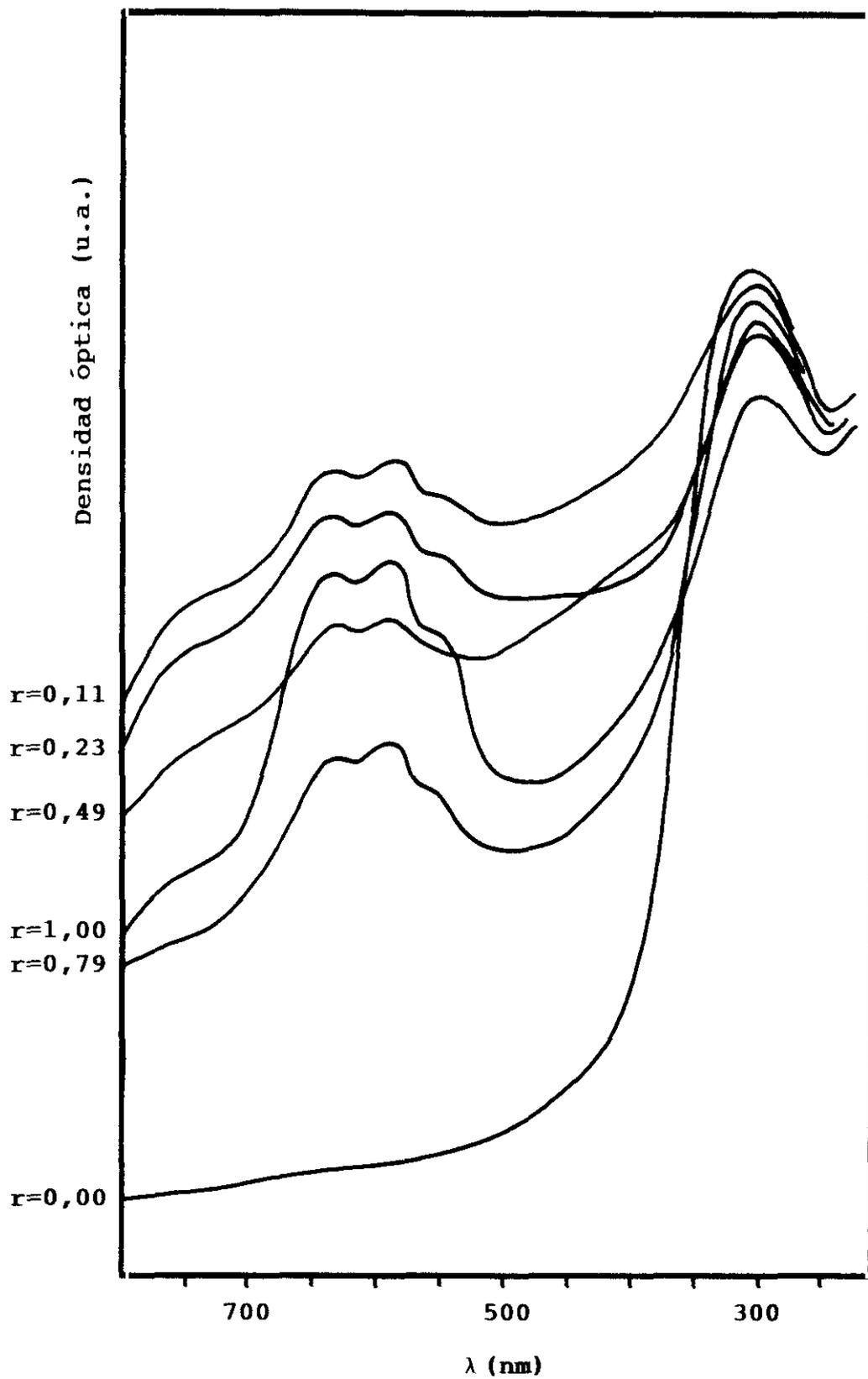


Figura 31. Serie CoZnMo. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores calcinados.

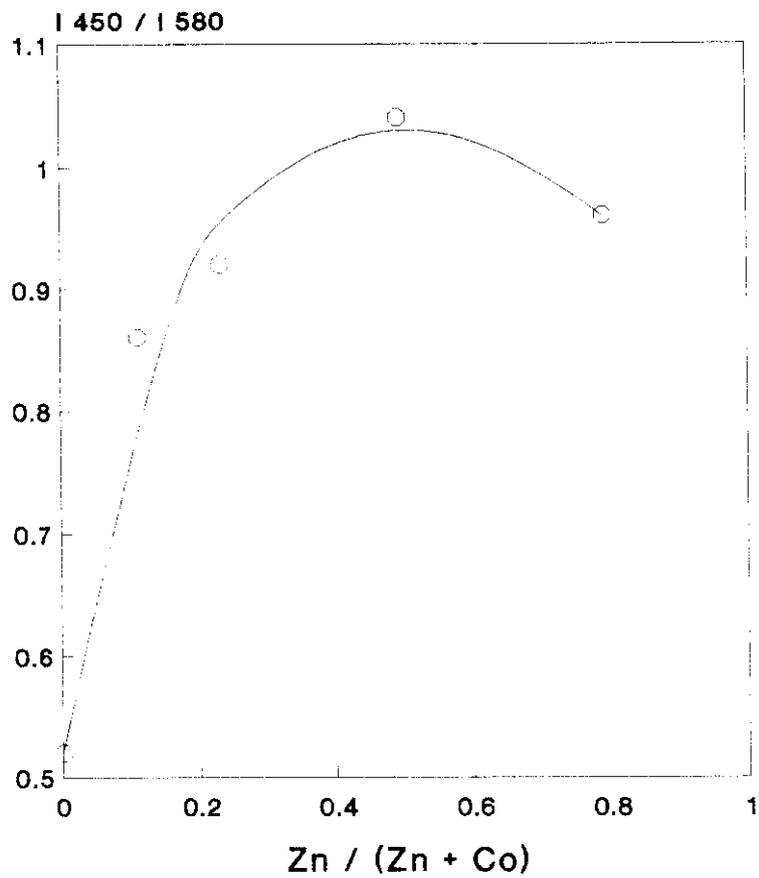


Figura 32. Serie CoZnMo. Espectroscopía de reflectancia difusa. Relación de intensidades a 450 y 580 nm de los catalizadores calcinados.

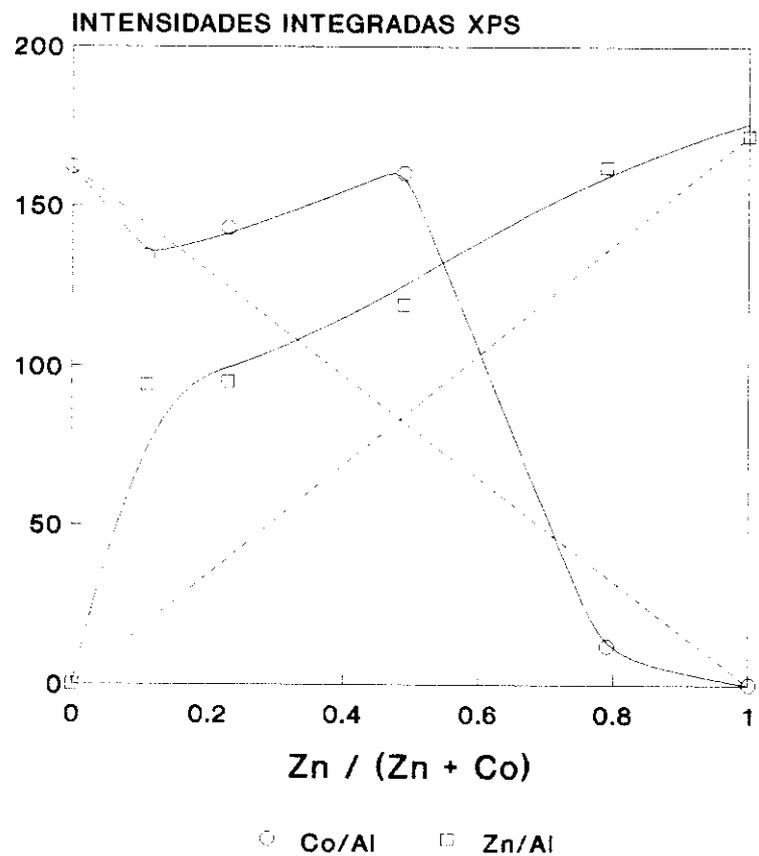


Figura 33. Serie CoZnMo. Intensidades integradas XPS para los catalizadores en su forma oxidada [52].

y del Zn para los catalizadores en estado oxidado en función de la relación atómica de los promotores [52]. Esta figura muestra que la dispersión del Co y del Zn, cuando ambos átomos están presentes simultáneamente, es mucho mayor que la que correspondería a un catalizador en el cual las fases de Zn y Co actuaran independientemente (línea de puntos en la figura). Se observa, asimismo, que hay un máximo relativo en la cantidad de Co en superficie para el catalizador CoZn(0,49) y un mínimo, también relativo, para el catalizador CoZn(0,11). En el caso del Zn se observa un pequeño máximo relativo en la dispersión de este promotor para el catalizador CoZn(0,11).

Los espectros XPS de Mo 3d para los catalizadores sulfurados se muestran en la figura 34. Los valores de la B.E. para estas muestras se muestran en la tabla 33. Se puede observar que las diferencias en el valor de la B.E. a lo largo de la serie son muy pequeñas.

Los valores de las intensidades integradas del Mo, Co y del Zn para los catalizadores sulfurados se representan en la figura 35 frente a la relación de promotores. En la figura 36 se muestra el mismo tipo de representación para la intensidad integrada del S calculada como $S/(Mo+Co+Zn)$.

En la figura 35 se puede observar, de acuerdo con los resultados de quimisorción de O_2 que la dispersión de Mo en superficie no varía a la largo de la serie de catalizadores. La

TABLA 33
Catalizadores de CoZnMo
Energías de ligadura XPS de los catalizadores sulfurados

Catalizador Zn/(Zn+Co)	Energías de ligadura (eV)					
	Al 2p	O 1s	Mo 3d	S 2p	Co 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}
0,00	74,7	532,1	229,2 232,6	162,3	781,0	-
0,11	74,7	532,1	229,3 232,8	162,2	780,4	1016,4
0,23	74,7	532,0	229,2 232,6	162,4	781,2	1017,0
0,49	74,7	532,1	229,5 232,7	162,4	781,2	1016,7
0,79	74,7	531,9	229,1 232,4	162,2	780,5	1016,7
1,00	74,7	532,5	229,1 232,4	162,2	-	1016,5

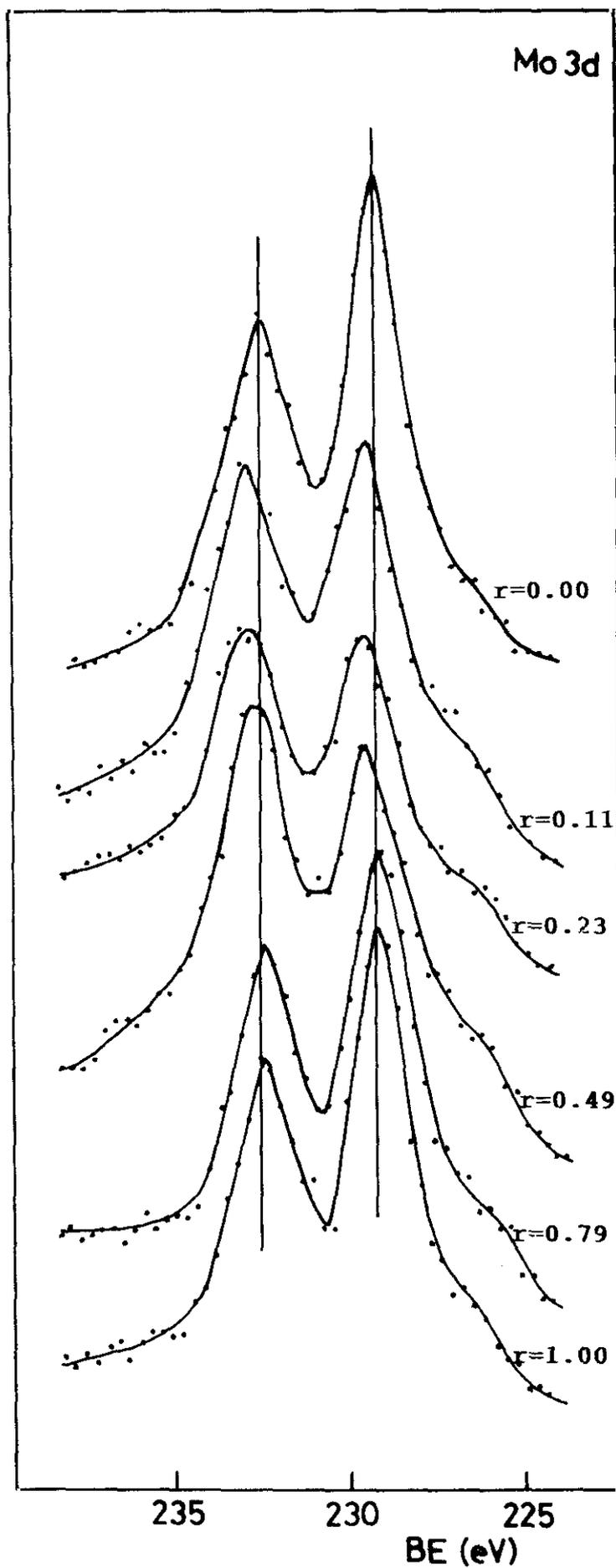


Figura 34. Serie CoZnMo. Espectros XPS de Mo 3d para los catalizadores sulfurados.

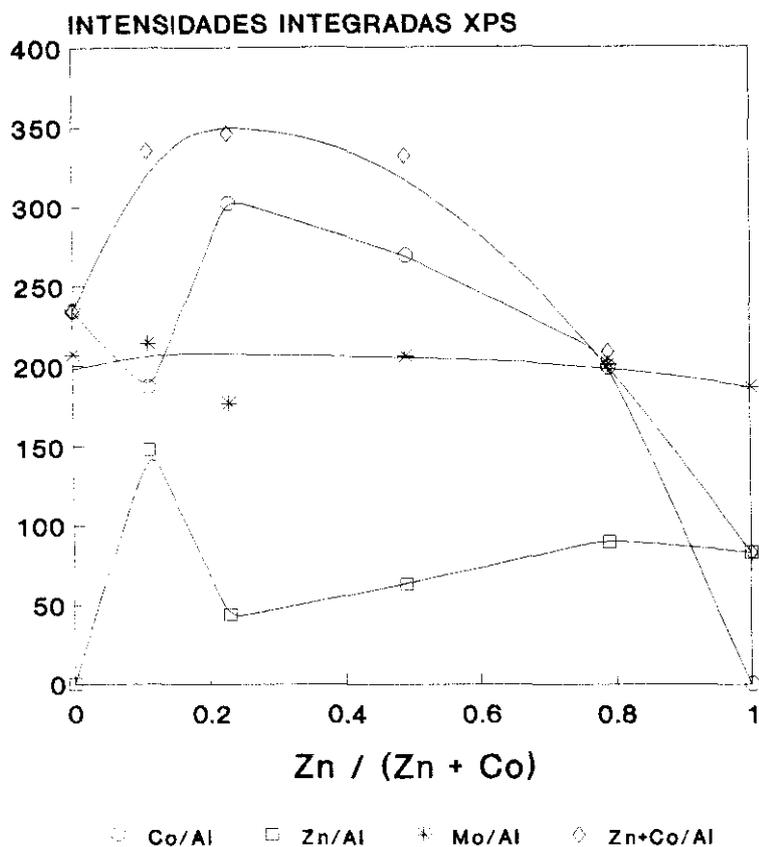


Figura 35. Serie CoZnMo. Intensidades integradas XPS para los catalizadores en su forma sulfurada.

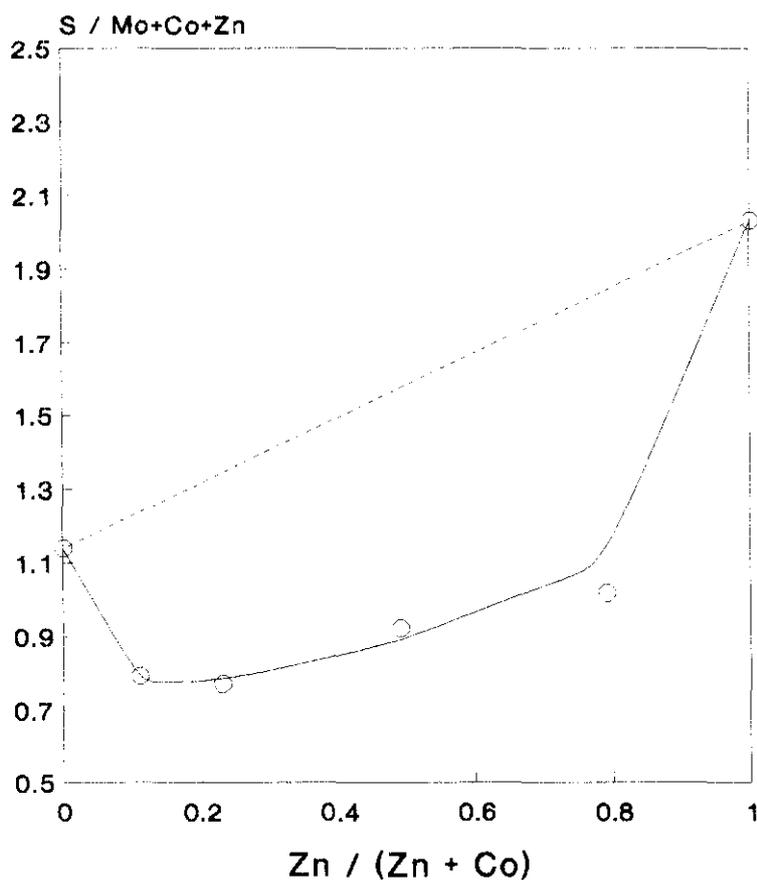


Figura 36. Serie CoZnMo. Relación azufre/contenido total de metales en superficie determinada por XPS para los catalizadores sulfurados.

tendencia de los valores de Co/Al y Zn/Al con la relación $Zn/(Zn+Co)$ en los catalizadores sulfurados es algo distinta a la encontrada en los catalizadores oxidados. En los catalizadores oxidados el máximo en la dispersión del Co se observa en el catalizador CoZn(0,49), mientras que en los catalizadores sulfurados este máximo aparece en el catalizador CoZn(0,23), y, además, se observa un mínimo relativo para el catalizador CoZn(0,11), hecho que ya se insinuaba en los catalizadores oxidados. En cuanto a la dispersión del Zn, las tendencias son muy similares para los dos estados del catalizador y sólo cabe destacar que el máximo relativo de dispersión encontrado para el catalizador CoZn(0,11) en el estado oxidado se convierte en un máximo absoluto muy marcado en el estado sulfurado.

Se puede concluir que la sulfuración de estos catalizadores ha alterado notablemente la distribución de las especies superficiales Co y algo las de Zn, de modo que nos encontramos frente a catalizadores bastante distintos en cuanto a su composición superficial.

En cuanto a la concentración de azufre superficial, se observa que el catalizador de ZnMo presenta mayor contenido de S en superficie y éste va disminuyendo con la introducción de Co hasta alcanzar un mínimo para los catalizadores $r=0,11$ y $r=0,23$. Las relaciones atómicas superficiales $Zn/(Zn+Co)$ calculadas por XPS (r_{XPS}) para los catalizadores oxidados y sulfurados se pueden ver en la figura 37 frente a la relación química de promotores. Los valores de r_{XPS} de los catalizadores oxidados están más cerca de la relación másica que los catalizadores sulfurados; en estos últimos parece existir mucho menos Zn en superficie que en el conjunto. La única excepción es el catalizador CoZn(0,11) que presenta una relación superficial mucho mayor que la de su composición química. Esto se debe fundamentalmente a lo observado para este catalizador en la figura 35, un mínimo en la dispersión del Co y un máximo en la dispersión del Zn.

Análisis global de azufre

Los resultados de azufre total en estos catalizadores, después de la reacción, se pueden ver en la figura 38 en función de la relación de promotores. Se puede observar que el catalizador que presenta mayor grado de sulfuración es el de CoMo y el de menor grado es el de ZnMo, algo opuesto a lo encontrado por XPS en cuanto a la concentración de S superficial. El grado de sulfuración de los catalizadores, con la excepción del catalizador CoZn(0,23) disminuye gradualmente cuando aumenta la cantidad de Zn en los catalizadores.

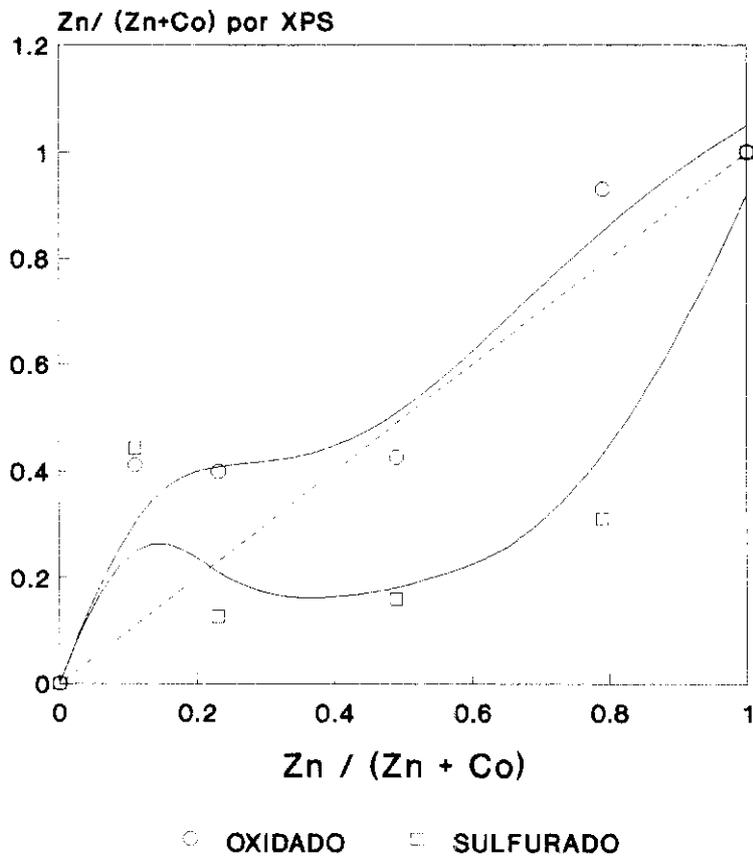


Figura 37. Serie CoZnMo. relación de promotores en superficie (XPS) frente a r (global) para los catalizadores en su forma oxidada y sulfurada.

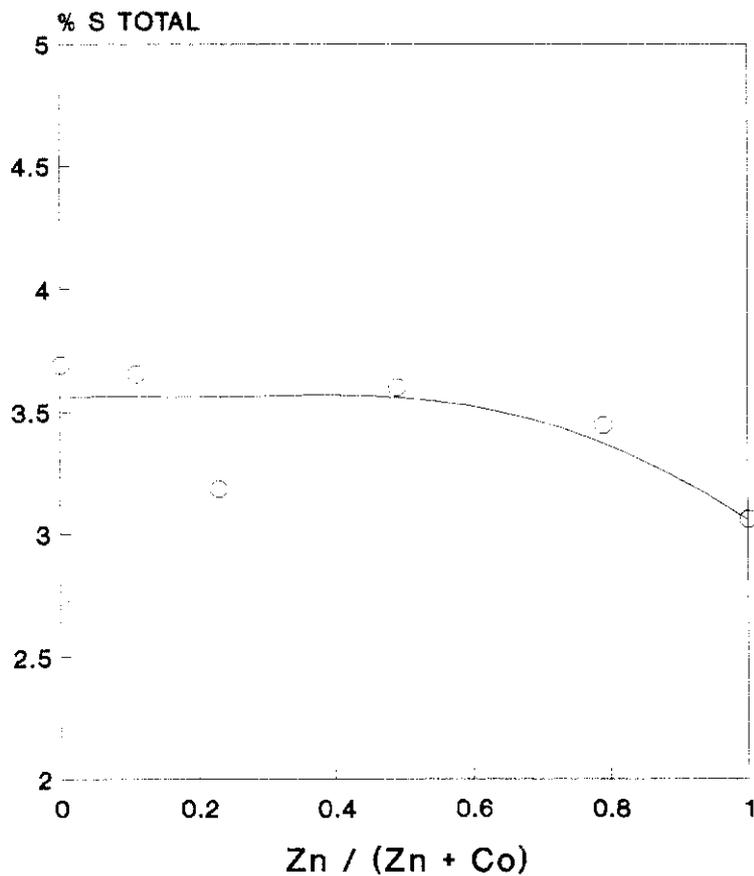


Figura 38. Serie CoZnMo. Contenido en azufre total de los catalizadores sulfurados determinado por análisis químico.

III.2.1.3 Discusión de resultados

En este capítulo intentaremos correlacionar los datos de actividad catalítica con los resultados de caracterización descritos en el apartado anterior.

Por lo que respecta a la HDS nos encontramos con que, según el tipo de reacción que se trate (HDS de tiofeno a alta y baja presión y HDS de gasoil) obtenemos distintas formas de dependencia de la actividad con la relación de promotores (r). En la figura 39 se comparan, para la misma temperatura, la actividad HDS frente a r de las tres reacciones citadas. Este comportamiento diferente nos induce a pensar que en cada reacción nos encontramos frente a catalizadores estructuralmente distintos, lo que hace muy difícil la correlación de los resultados de actividad catalítica con los de caracterización, pues éstos últimos corresponden a catalizadores en estado oxidado o en condiciones de reducción/sulfuración dadas que pueden no ser representativas del estado final del catalizador durante la reacción.

Así, por ejemplo, la reducibilidad de los catalizadores se midió a 450°C mientras que el pretratamiento de reducción/sulfuración de los mismos en la reacción se realizó generalmente a 400°C. En consecuencia los resultados gravimétricos de reducibilidad no se correlacionan con los datos de actividad de HDS de tiofeno a presión atmosférica y de HDS de gasoil, y sólo medianamente con los de HDS de tiofeno a alta presión, sugiriendo que los catalizadores más fáciles de reducir son los más activos. De acuerdo con esto último vemos que el catalizador que presenta máxima reducibilidad presenta máxima actividad para la HDS de gasoil y un máximo relativo para las medidas de HDS de tiofeno a presión atmosférica. Otras medidas de reducibilidad, como la determinación de Mo^{+5} por RSE, no presentan relación con las medidas de actividad. No obstante, hay que señalar que la concentración real de las especies de Mo^{+5} podría ser mayor a la obtenida por RSE, pues una parte de los iones podrían no ser detectados por esta técnica [77].

Los datos de actividad catalítica, sobre todo los de HDS de tiofeno a presión atmosférica, tampoco se correlacionan con el incremento de Co en coordinación octaédrica que indican las medidas de DRS y sólo en parte con la concentración de especies superficiales de Co en coordinación octaédrica medidas por quimisorción de CO y NO. Mejores aproximaciones se obtienen al considerar los resultados de XPS. Así, como se ha visto en el apartado anterior, la forma de la dependencia de las intensidades integradas XPS frente a r varía del catalizador oxidado al sulfurado a alta presión; y se puede intentar establecer algunas correlaciones entre actividad HDS y los resultados de caracterización que

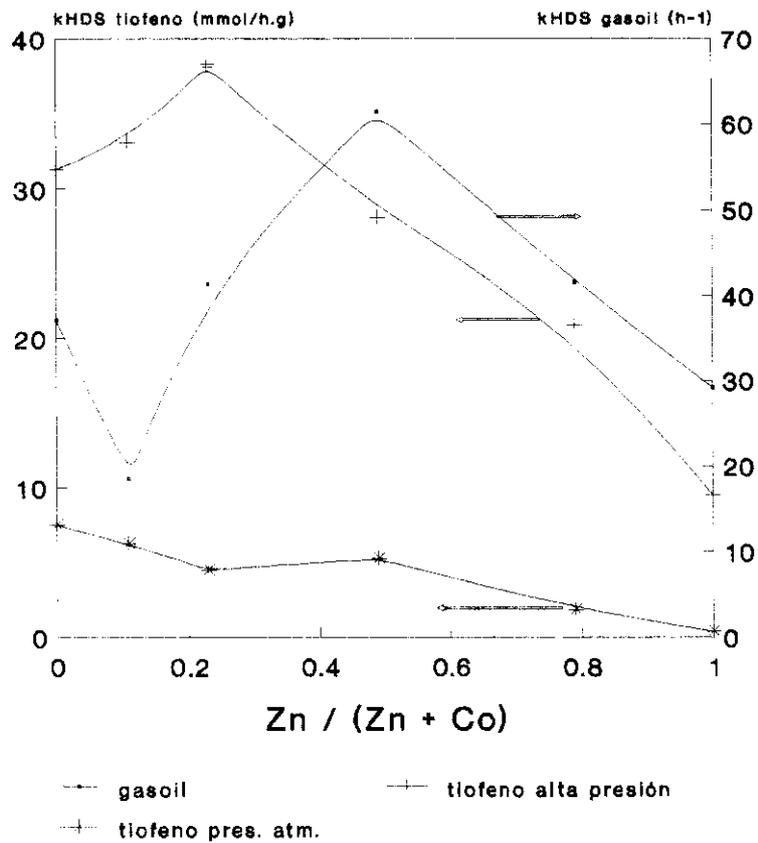


Figura 39. Serie CoZnMo. Comparación entre la actividad HDS de tiofeno a alta y baja presión y la HDS de gasoil a 350°C.

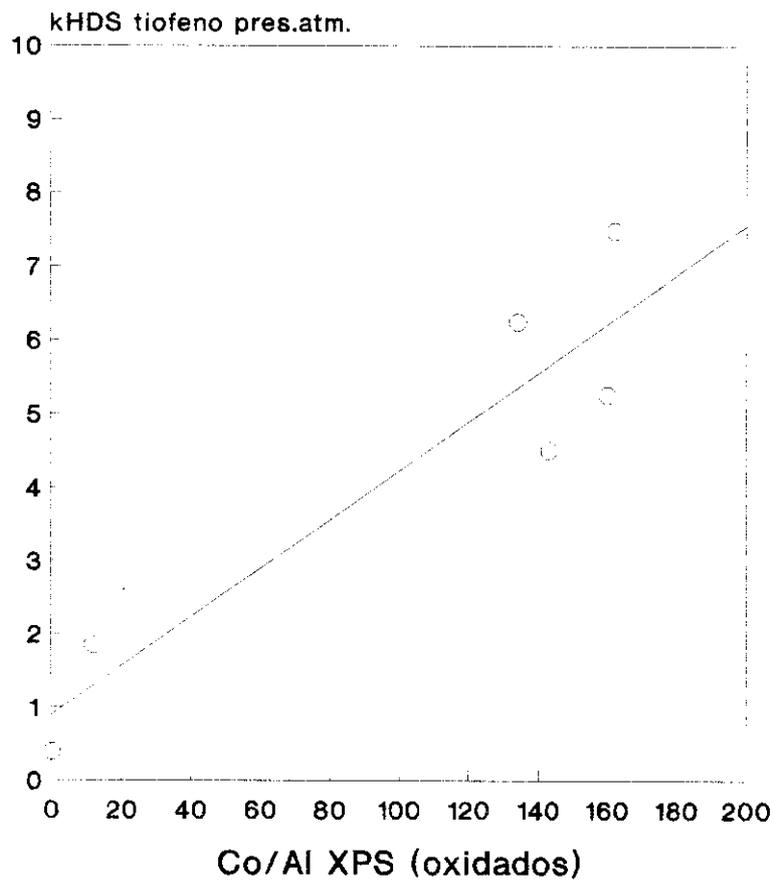


Figura 40. Serie CoZnMo. Correlación entre la actividad para la HDS de tiofeno a presión atmosférica a 350°C y la relación Co/Al (XPS) para los catalizadores óxidos.

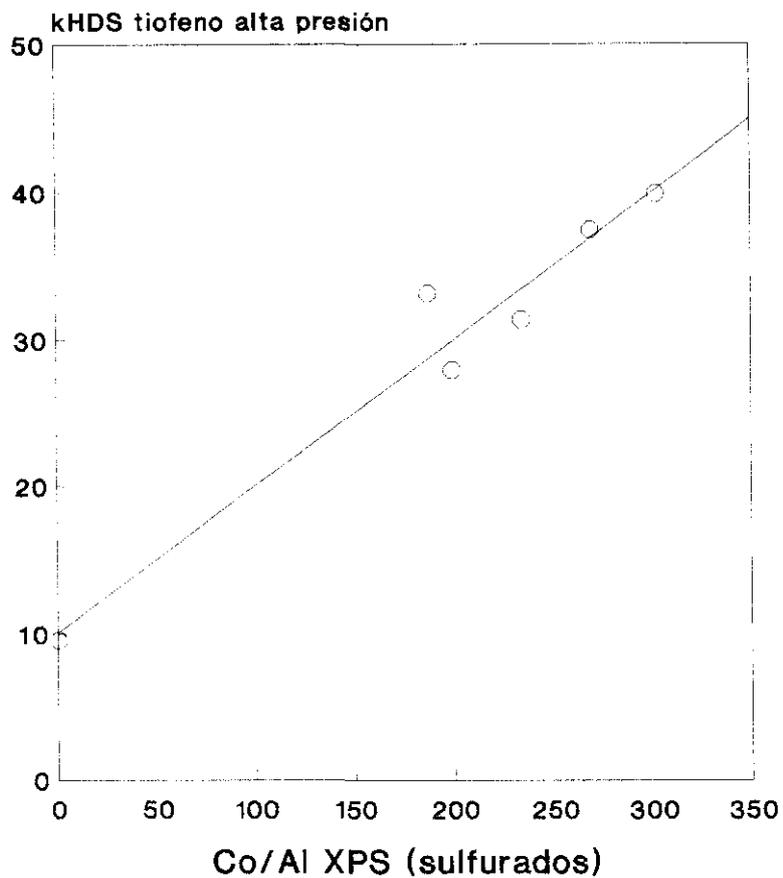


Figura 41. Serie CoZnMo. Correlación entre la actividad en la HDS de tiofeno a alta presión a 350°C y la relación Co/Al (XPS) en superficie para los catalizadores sulfurados.

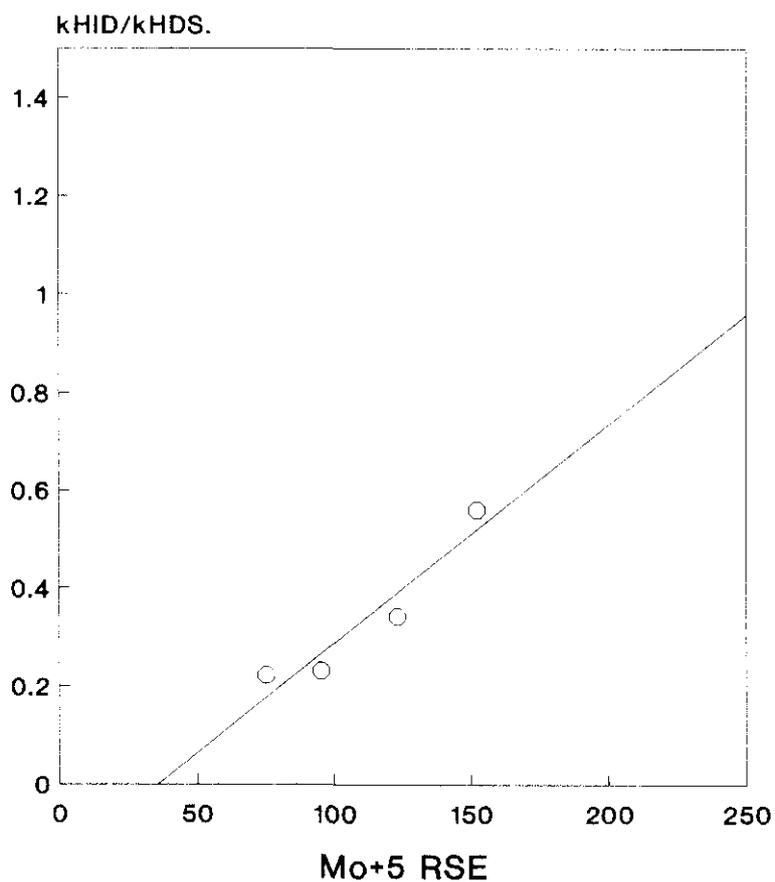


Figura 42. Serie CoZnMo. Correlación entre la intensidad de la señal de Mo^{+5} medida por RSE y la selectividad para hidrogenación en la HDS de tiofeno a presión atmosférica y 350°C.

nos ayuden a comprender el funcionamiento de estos catalizadores y el porqué de los comportamientos encontrados en actividad.

La actividad HDS de tiofeno a presión atmosférica se correlaciona de forma medianamente aceptable con la relación Co/Al de XPS para los catalizadores en su forma oxidada (Fig 40); mientras que la actividad del mismo heterociclo medida a alta presión muestra una aceptable correlación con la misma relación Co/Al de XPS determinada en los catalizadores sulfurados (Fig 41). Estas correlaciones de actividad HDS con los datos de la intensidad de Co/Al sugieren que la actividad catalítica en la HDS de tiofeno está fundamentalmente asociada a la cantidad de Co en superficie.

En cuanto a la participación del Zn en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica, se piensa que como la reducción y sulfuración de las especies de Zn es relativamente pequeña frente a la de Co, no debe haber apenas contribución de las mismas a la actividad global del catalizador. Al realizar la reacción a alta presión se producen cambios en la superficie del catalizador que dan lugar a cambios en la concentración de Co sulfurado en superficie y, sobre todo, en la de Zn sulfurado, incrementándose la actividad global del catalizador, en gran parte por la contribución de las especies sulfuradas de Zn. No obstante, la cantidad de especies superficiales de Co sulfurado depende, a su vez, de la concentración de Co superficial en el estado oxidado que, como se mostró en el estudio previo [52], se altera por la incorporación del Zn, favoreciendo la localización del Co en la superficie del soporte en posiciones de coordinación octaédrica.

En cuanto a posibles correlaciones con los resultados de actividad para la HDS de gasoil, lo encontrado es : a) una mala correlación de éstos con los datos de Co superficial por XPS, tanto oxidados como sulfurados; y b) una correlación aceptable con la suma de las concentraciones superficiales (XPS) de Co+Zn, con la excepción de los catalizadores monopromovidos. Esto último indica que en las condiciones de alta presión la actividad está asociada a las cantidades de ambos promotores en la superficie, dado que en estas condiciones una parte sustancial del Zn en superficie es sulfurable. Sin embargo la *concentración de azufre superficial sólo puede relacionarse medianamente con las medidas de actividad de tiofeno a alta presión*. Pero, sorprendentemente, esta correlación es inversa, la actividad aumenta cuando el contenido de S en la superficie del catalizador disminuye. Puede verse que el catalizador monopromovido de Zn presenta la mayor relación $S/(Mo+Co+Zn)$ de XPS y sin embargo es el menos activo. Esto podría tener relación con la formación, en estas condiciones de alta presión de hidrógeno, de centros de coordinación

insaturada (CUS) en la superficie del catalizador. En un trabajo reciente, Portela y col. [71] encontraron que se podía controlar el número de CUS y el grado de insaturación de los mismos variando las condiciones de pretratamiento del catalizador (sulfuración y reducción). Así pues, encontraron que a mayor grado de insaturación coordinativa del Mo mayor era la selectividad para la reacción de HDS.

No se descarta, dado que la correlación entre actividad para HDS de gasoil y las concentraciones superficiales de Co+Zn es sólo aproximada, que otros factores podrían afectar a la actividad, tales como la propia composición química del gasoil, como se ha visto en los análisis por cromatografía líquida y GC/AED del mismo.

La selectividad para hidrogenación de butenos, medida tanto en la HDS de tiofeno a baja presión como a alta, sigue una tendencia casi inversa a la HDS de tiofeno, presentando una correlación moderadamente aceptable (si exceptuamos el catalizador de ZnMo) con la concentración de Mo^{5+} medida por RSE (fig. 42) y una mala correspondencia con la concentración de Zn superficial medido por XPS. No se puede asociar, pues, la actividad hidrogenante en los catalizadores bipromovidos únicamente con la cantidad de Zn superficial, siendo necesario considerar otros parámetros tales como la concentración de especies semireducidas de Mo^{5+} o la modificación de los planos laterales del MoS_2 , a los cuales se ha atribuido la actividad hidrogenante del MoS_2 [66]. Merece la pena destacar el hecho de que la tendencia de la selectividad para hidrogenación con la relación de promotores es casi opuesta a la tendencia observada para la HDS de tiofeno con dicha relación. Esto nos sugiere una interconversión entre centros desulfurantes e hidrogenantes a lo largo de la serie. Este hecho fué observado por Van Parys y col. [90] trabajando con catalizadores de CoMo/alúmina. Asimismo, Delmon [91] ha propuesto la existencia de dos tipos de sitios activos en catalizadores basados en Mo, uno hidrogenante formado por un átomo de Mo con tres insaturaciones de coordinación y otro hidrosulfurante compuesto por el mismo átomo de Mo anterior más un grupo -SH adyacente. Estos sitios serían interconvertibles variando la disponibilidad de azufre del catalizador.

En la HDN de piridina + gasoil se juntan varios efectos, aparte del estado de sulfuración y tipo de CUS del catalizador; éstos son la cinética de la reacción, la acidez de los catalizadores y la competencia con las moléculas de gasoil. Por tanto, la correlación con los datos de caracterización es muy difícil y sólo puede hacerse parcialmente.

No obstante, la actividad HDN parece también estar relacionada principalmente con la cantidad de Co en superficie y sulfurado, ya que el primer máximo en actividad

encontrado (fig. 19) para el catalizador CoZn(0,23) coincide con el máximo en la dispersión de Co medido por XPS de los catalizadores sulfurados. Sin embargo, el segundo máximo no se correlaciona con el Co en superficie, aunque sí lo hace con el máximo encontrado en la concentración de Mo^{5+} por RSE, algo que también encontrábamos en la hidrogenación de butenos.

Teniendo en cuenta que esta reacción requiere dos tipos de centros diferentes (hidrogenantes e hidrogenolizantes) se podría decir, como primera aproximación, que a bajos contenidos de Zn la actividad HDN está determinada esencialmente por el predominio de la reacción de hidrogenólisis, que tiene lugar esencialmente sobre el Co superficial (la hidrogenólisis del tiofeno está muy relacionada con el Co), y a altos contenidos de Zn está controlada por la función hidrogenante asociada probablemente a especies de Mo no promovido y que ello da lugar al segundo máximo en actividad. El factor de acidez de los catalizadores, de suma importancia para HDN, podría modificar también la tendencia de los catalizadores si éstos presentaran diferencias notables en su acidez y naturaleza de la misma.

Como conclusión final sobre esta serie de catalizadores, se puede decir que nos encontramos frente a un sistema catalítico complicado que cambia con las condiciones de reducción-sulfuración, no sólo en el pretratamiento, sino también durante la etapa inicial de la misma reacción. Esto, unido a la diferente composición de las alimentaciones empleadas, es lo que genera las diferencias en el comportamiento de los catalizadores con la aparición de máximos y mínimos en actividad. Sin embargo, parece claro que la HDS y la HDN en algunas condiciones están relacionadas con la cantidad de Co en superficie. La hidrogenación y también la HDN parecen estar relacionadas más con la concentración de Mo^{5+} que con la concentración de Zn en superficie.

III.2.2 Estudio del sistema CoNiMo

La serie de catalizadores de CoNiMo se ha preparado según el método que se describe en el apartado II.2.3. Cada uno de los catalizadores que componen la serie contiene 8% de MoO_3 y 3% de la suma $\text{CoO} + \text{NiO}$. Los extremos de la serie son los catalizadores monopromovidos de CoMo y NiMo, que se seguirán nombrando de esta forma; el resto se nombrarán de forma similar a como se ha descrito previamente.

El estudio incluye medidas de actividad catalítica y resultados de caracterización de los catalizadores.

III.2.2.1 Actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica para la HDS de tiofeno a presión atmosférica y a alta presión, y para la HDS y HDN de gasoil + piridina se han llevado a cabo como se indica en el apartado II.1.4. A continuación se describen los resultados obtenidos para cada una de las reacciones citadas.

III.2.2.1.1 HDS de tiofeno e hidrogenación de butenos

Como se hizo en el apartado anterior, lo dividiremos en dos apartados: 1) las medidas realizadas a presión atmosférica y 2) las medidas a alta presión.

a) Medidas realizadas a presión atmosférica

Las medidas de actividad para la HDS de tiofeno a presión atmosférica sobre los catalizadores de la serie CoNiMo se han realizado a la misma temperatura y tiempo de contacto que con los de la serie CoZnMo. Las constantes de velocidad de reacción, k_{HDS} , las energías de activación, E_a , y los factores de frecuencia, A , se recogen en la tabla 33. En las figuras 43 y 44 se representa la variación de k_{HDS} y E_a , respectivamente, frente a la relación de promotores $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Co})$.

La variación de la actividad para la HDS de tiofeno con la relación de promotores, con un mínimo para una relación $r=0,49$, es notablemente distinta de la encontrada anteriormente para la misma reacción y sobre la misma serie de catalizadores [49]. Esta diferencia se debe muy probablemente a las distintas condiciones de presulfuración (1 hora con H_2 a 300°C y, posteriormente, H_2S puro a 400°C durante 2 horas) y de reacción

TABLA 33
Catalizadores de CoNiMo
Actividad en la HDS de tiofeno a presión atmosférica

Catalizador Ni/(Ni+Co)	k_{HDS} (mmol/h·g)			E_a (Kcal/mol)	Ln A
	300°C	325°C	350°C		
0,00	2,97	5,07	7,48	13,21	5,72
0,11	3,01	4,92	7,05	12,09	4,76
0,23	2,29	3,82	5,63	12,84	5,14
0,49	1,70	3,12	4,90	15,13	6,84
0,79	2,10	3,51	5,66	14,27	6,27
1,00	3,87	5,44	8,41	11,05	4,07

(400°C) empleadas en el trabajo antes citado con respecto a las utilizadas en la presente memoria (ver capítulo II). En un trabajo anterior, Laine [78], estudiando diferentes procedimientos para la activación de un catalizador de CoMo/Al₂O₃, encontró que el uso de H₂S puro en la sulfuración de este catalizador conducía a una mayor actividad en la HDS de tiofeno que cuando la sulfuración se hacía con H₂S/H₂.

En la figura 43 se puede observar como la sustitución de Co por Ni conduce a una disminución progresiva de la actividad hasta el catalizador CoNi(0,49) y después vuelve a subir y alcanzar el máximo de la actividad con el catalizador monopromovido NiMo.

TABLA 34
Catalizadores de CoNiMo
Relación k_{HYD}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a presión atmosférica

Catalizador Ni/(Ni+Co)	k_{HYD}/k_{HDS}		
	300°C	325°C	350°C
0,00	0,37	0,28	0,23
0,11	0,36	0,26	0,22
0,23	0,50	0,38	0,33
0,49	0,77	0,48	0,37
0,79	0,65	0,47	0,32
1,00	0,59	0,44	0,29

TABLA 35
Catalizadores de CoNiMo
Actividad en la HDS de tiofeno a alta presión

Catalizador Ni/(Ni+Co)	k_{HDS} (mmol/h·g)	
	325°C	350°C
0,00	24,50	31,30
0,11	30,40	37,28
0,23	25,37	31,64
0,49	23,30	36,34
0,79	29,83	36,64
1,00	27,40	35,95

La selectividad para hidrogenación de los catalizadores se ha evaluado calculando la relación k_{HID}/k_{HDS} que se proponía en el apartado II.1.4. En la tabla 34 se dan los valores de esta relación y se representan gráficamente en la figura 45 en función de r . Se observa, en general, que la selectividad para la hidrogenación de los butenos sigue una tendencia casi opuesta a la de la actividad HDS, encontrándose un máximo en la función hidrogenante para el catalizador CoNi(0,49), el mismo que presentaba el mínimo para HDS. También puede observarse que, con la excepción del catalizador CoNi(0,11), todos los catalizadores que contienen Ni son más hidrogenantes que el catalizador de CoMo, resaltando la mayor capacidad hidrogenante del Ni frente al Co como ya se comentó en el apartado III.1.1. La hidrogenación aumenta cuando disminuye la temperatura de reacción, una tendencia análoga a la observada con los catalizadores de CoZn.

b) Medidas realizadas a alta presión

Las medidas de actividad para la HDS de tiofeno a alta presión se han realizado a dos temperaturas diferentes (325 y 350°C) y en las condiciones especificadas en el apartado II.1.4.

En la tabla 35 se recogen las constantes de velocidad obtenidas (k_{HDS}) a la presión de 30 atm para cada temperatura estudiada.

La figura 46 muestra la variación de la k_{HDS} con la relación de promotores. Con la excepción de los catalizadores monopromovidos, la actividad de los demás sigue aproximadamente la misma tendencia relativa que la observada para las medidas realizadas

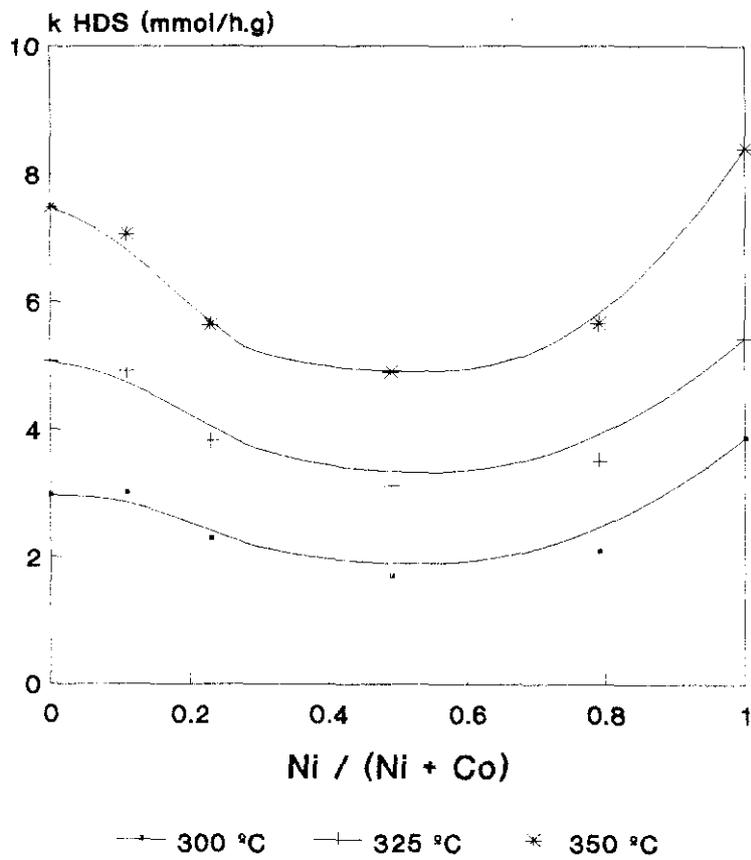


Figura 43. Serie CoNiMo. Actividad para la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

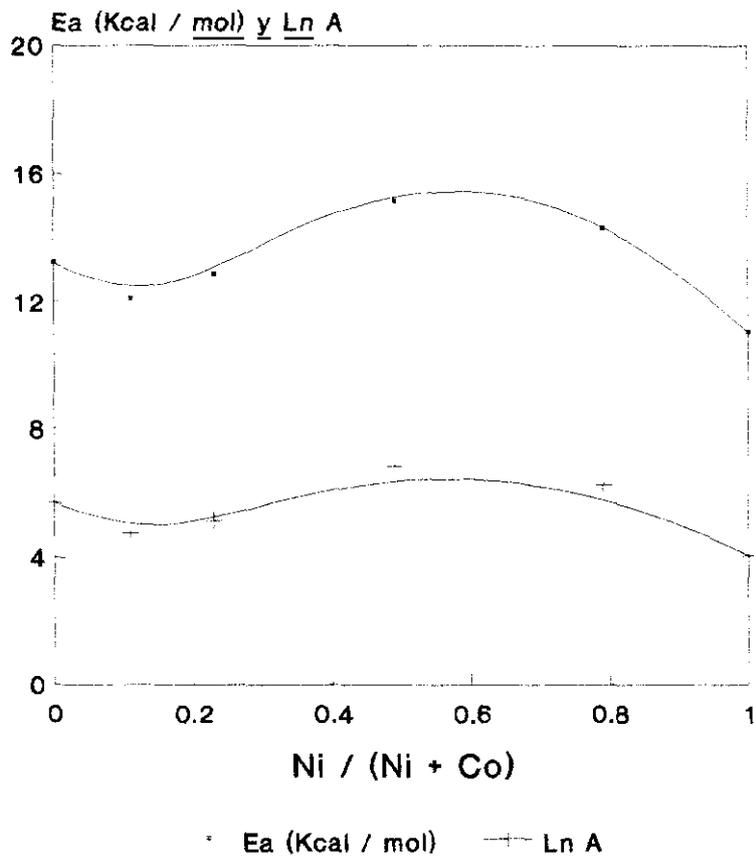


Figura 44. Serie CoNiMo. Energías de activación y factores de frecuencia en la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

TABLA 36
Catalizadores de CoNiMo
Selectividad para hidrogenación en la HDS de tiofeno a presión atmosférica

Catalizador Ni/(Ni+Co)	Selectividad a butano, % (k_{HYD}/k_{HDS})	
	325°C	350°C
0,00	65,00 (1,95)	76,30 (1,90)
0,11	65,65 (1,23)	73,79 (0,96)
0,23	67,86 (2,05)	74,82 (1,72)
0,49	65,43 (2,17)	74,71 (1,70)
0,79	70,57 (1,62)	81,33 (1,59)
1,00	67,00 (1,20)	76,70 (1,35)

a presión atmosférica, pero las diferencias entre los catalizadores son menos marcadas. Si consideramos la serie completa se observa que la tendencia de la HDS con r varía ligeramente con la temperatura de trabajo. A la temperatura más baja se observaron dos pequeños máximos en actividad para los catalizadores CoNi(0,11) y CoNi(0,78) y un mínimo para el catalizador CoNi(0,49). A la temperatura más alta (350°C) sólo se aprecia un pequeño máximo, muy claro, para el catalizador de CoNi(0,11) y que el mínimo de actividad se desplaza al catalizador CoNi(0,23). Esta variación de las tendencias con la temperatura indica una heterogeneidad de las diferentes especies activas del catalizador, cuya distribución o concentración relativa se modifica con la temperatura de trabajo.

En la tabla 36 se muestran las selectividades a butano y las k_{HID}/k_{HDS} para las dos temperaturas estudiadas. Dichas relaciones se muestran gráficamente en la figura 47.

La selectividad para hidrogenación muestra una compleja dependencia con la relación de promotores. Se observa la aparición de un máximo y un mínimo relativos de la k_{HID}/k_{HDS} para los catalizadores CoNi(0,49) y CoNi(0,11), respectivamente. De nuevo, como ocurría en las medidas a presión atmosférica, las tendencias observadas para la hidrogenación en función de r son casi las opuestas de las encontradas para la HDS. Esto nos indica que debe existir una relación entre los centros desulfurantes e hidrogenantes a lo largo de la serie, creciendo unos cuando disminuyen los otros y viceversa.

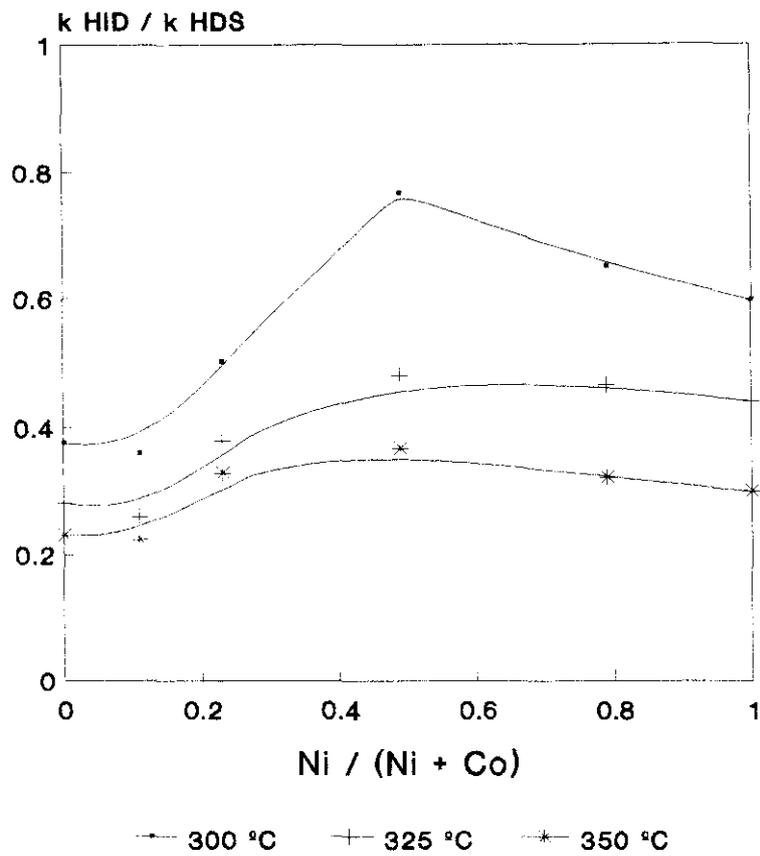


Figura 45. Serie CoNiMo. Relación k_{HID}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

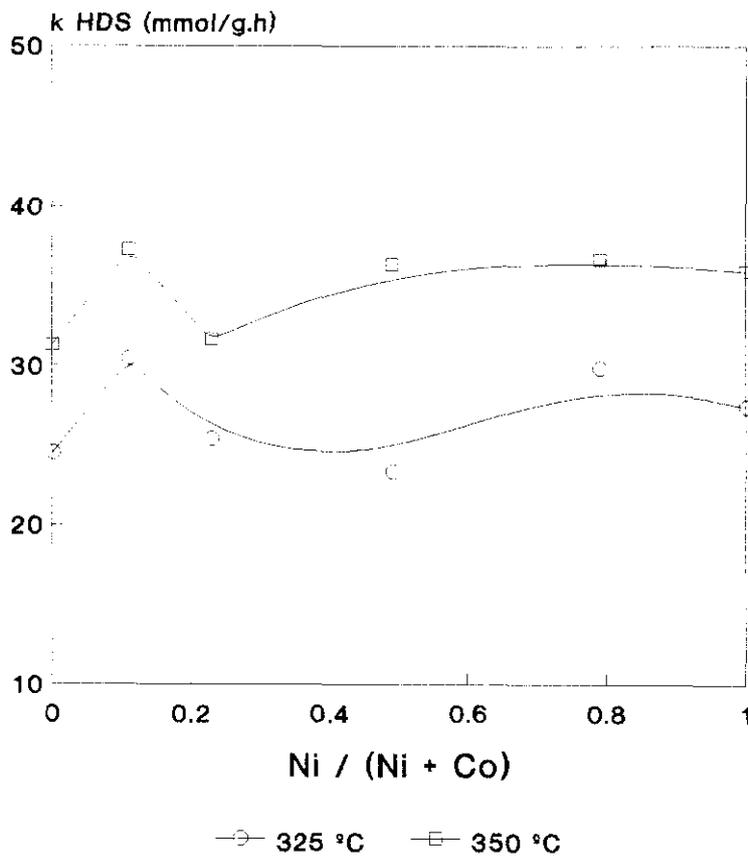


Figura 46. Serie CoNiMo. Actividad para la HDS de tiofeno a alta presión (30 atm).

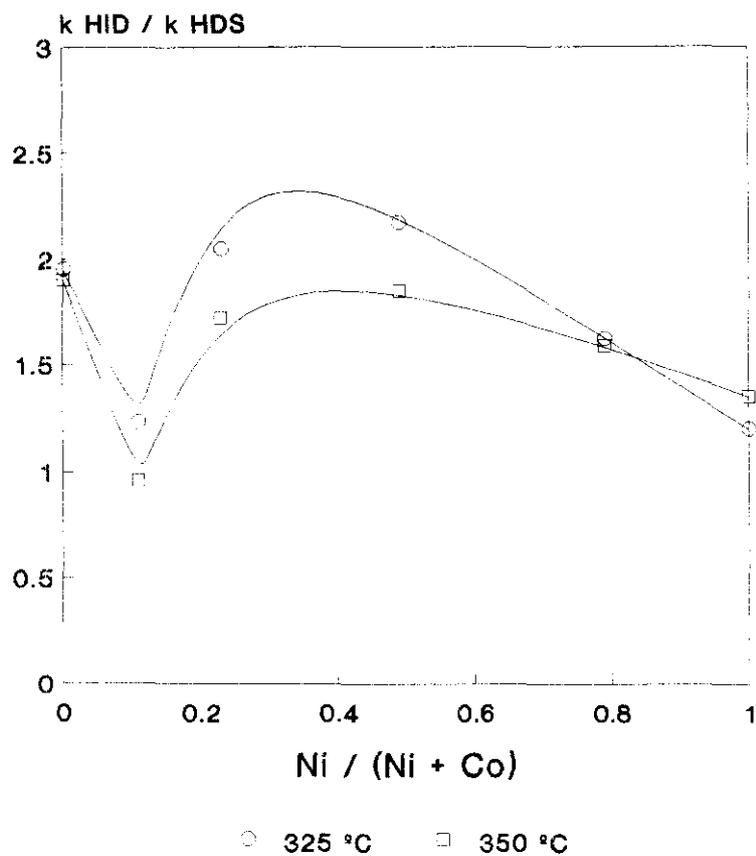


Figura 47. Serie CoNiMo. Relación k_{HID}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a alta presión (30 atm).

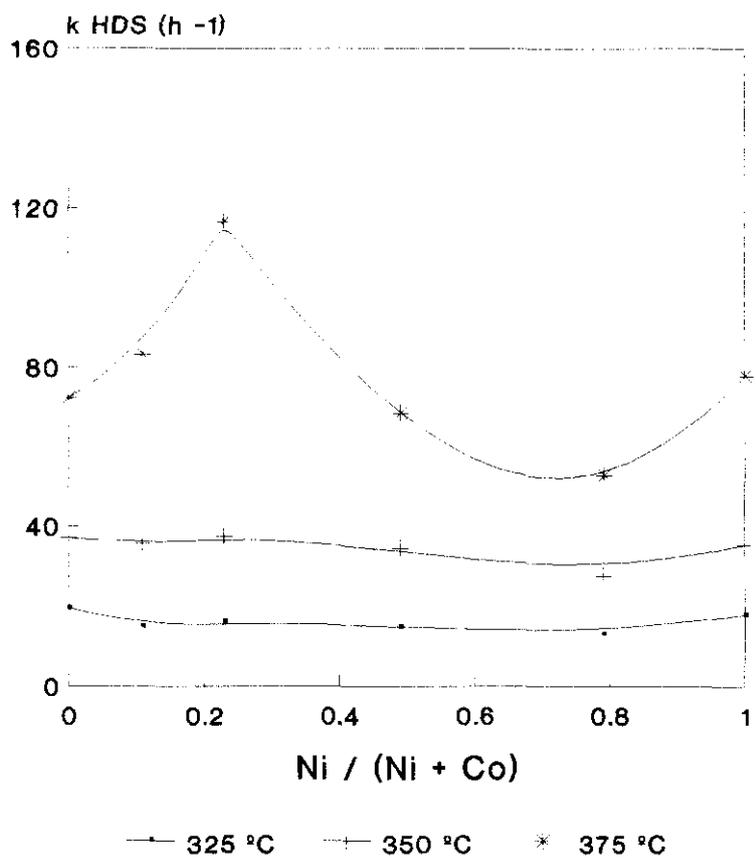


Figura 48. Serie CoNiMo. Actividad en la HDS de gasoil [46].

III.2.2.1.2 Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación simultánea de gasoil y gasoil + piridina

Las medidas de actividad para la HDS y HDN simultánea de gasoil + piridina se han llevado a cabo tal y como se indicó en el apartado III.1.4.3. Estos datos se compararán con los obtenidos en la referencia [46] para el mismo gasoil sin piridina.

En la tabla 37 se muestran los valores de la constante de velocidad para la HDS de gasoil en función de la temperatura y a una presión de 30 atm, para las dos alimentaciones antes citadas. Dichos valores se representan en las figuras 48 y 49.

Se destaca el hecho de que al añadir piridina al gasoil prácticamente no cambia la tendencia de HDS del gasoil con la relación de promotores. Sin embargo, contrariamente a lo que ocurría en la serie CoZnMo, la presencia de piridina no parece afectar a la actividad HDS a las temperaturas de 325 y 350°C, y si afecta ligeramente a la temperatura más alta, aunque sólo a los catalizadores CoNi(0,11), CoNi(0,23) y NiMo en los que la actividad HDS aumenta en presencia de piridina, un efecto contrario al esperado. Este hecho, como se comentó en el apartado III.1, no tiene una explicación fácil teniendo en cuenta el efecto inhibidor de la piridina sobre la HDS descrito por numerosos autores [20,39].

La variación de la actividad para la HDS de gasoil y de gasoil + piridina con la relación de promotores sigue una tendencia general similar a la que se observa para la HDS de tiofeno a alta presión. Con la excepción de que el máximo de actividad cambia del catalizador CoNi(0,11) (con tiofeno) al catalizador CoNi(0,23) (con gasoil). Ello sugiere que el estado de reducción-sulfuración que alcanzan los catalizadores en las dos condiciones de reacción con tiofeno y con gasoil es sensiblemente diferente. Por otro lado, en la HDS de gasoil apenas se aprecia la influencia de la sustitución de Co por Ni a las temperaturas más bajas, sólo a la temperatura más alta se destaca el máximo en la actividad. Esta diferencia de comportamiento con la temperatura también se observa en la HDS de tiofeno a alta presión, y da lugar a que el catalizador que presenta máxima actividad tenga también una de las mayores energías de activación, como puede verse en la tabla 38 en donde se recogen los valores de la energía de activación aparente y de los factores de frecuencia calculados para la HDS de gasoil con y sin piridina. En la figura 50 se representan estos valores de la E_a frente a la relación Ni/(Ni+Co).

Las constantes de velocidad para la HDN de piridina + gasoil en función de la temperatura se recogen en la tabla 39. También se recogen en esta tabla los valores de la energía de activación y los factores de frecuencia.

TABLA 37
Catalizadores de CoNiMo
Actividad catalítica en la HDS de gasoil y gasoil + piridina

Catalizador Ni/(Ni + Co)	k_{HDS} (h^{-1})					
	GASOIL			GASOIL + PIRIDINA		
	325°C	350°C	375°C	325°C	350°C	375°C
0,00	19,6	37,1	72,1	12,5	34,1	93,2
0,11	15,0	35,5	83,1	17,2	35,2	101,5
0,23	16,3	37,5	116,5	20,2	41,8	141,2
0,49	15,1	34,0	68,5	15,6	30,6	68,7
0,79	13,2	27,6	52,8	11,8	24,9	54,6
1,00	18,0	35,5	78,0	19,9	41,6	96,3

En la figura 51 se representa la k_{HDN} frente a la relación de promotores. Se puede observar que, si exceptuamos el catalizador de NiMo, la tendencia general de la HDN se aproxima a la presentada para la HDS de gasoil, si bien con incrementos mayores a bajas temperaturas de reacción. La sustitución del Co por pequeñas cantidades de Ni aumenta la actividad HDN hasta un máximo para los catalizadores CoNi(0,11) y CoNi(0,23); éste último se corresponde con el catalizador que presentó el máximo de actividad para HDS de gasoil. Mayores grados de sustitución provocan una disminución de la actividad HDN, que se acentúa en el catalizador NiMo, es decir $r=1$, dando lugar a un pequeño máximo, relativo, para el catalizador $r=0,79$. De modo, pues, que todos los catalizadores de la serie presentan mayor actividad HDN que el catalizador monopromovido de NiMo, por lo que se puede decir que el Co actúa de promotor adicional para el Ni en HDN.

Esta semejanza en la variación de la actividad HDS y HDN con la relación de promotores podría indicar, en principio, que las dos reacciones tienen lugar sobre el mismo tipo de centros activos. Sin embargo, lo generalmente establecido es que ambas reacciones requieren sitios de distinta naturaleza [79]. Aceptando, pues, esto último como cierto, la similitud en la variación de las actividades HDS y HDN sugiere dos posibilidades: una sería que la relación de centros HDS/HDN se mantuviera casi constante a lo largo de toda la serie; y la otra sería una cierta compensación de centros de hidrogenación y de hidrogenólisis generados por los promotores Co y Ni. Esta segunda posibilidad, que parece más probable,

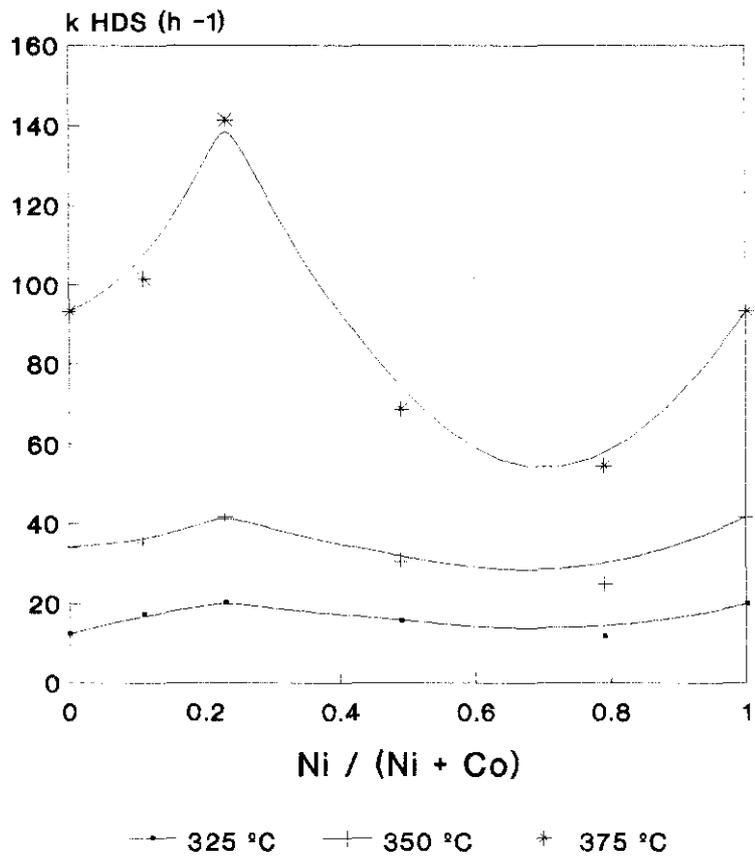


Figura 49. Serie CoNiMo. Actividad en la HDS de gasoil + piridina.

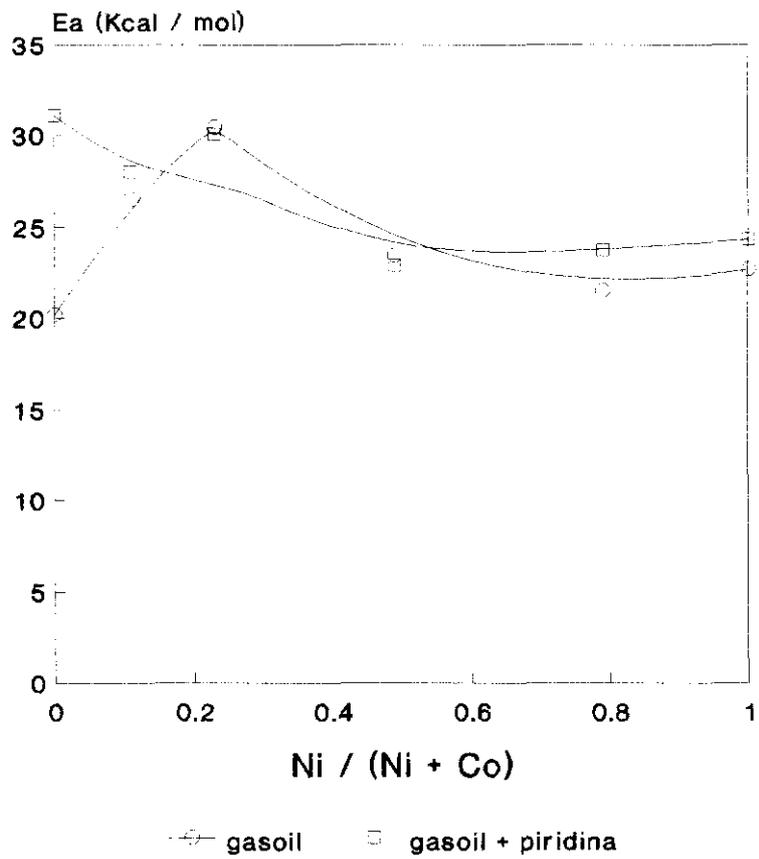


Figura 50. Serie CoNiMo. Energías de activación en la HDS de gasoil y de gasoil + piridina.

TABLA 38
Catalizadores de CoNiMo
Energías de activación de los catalizadores en la HDS de gasoil

Catalizador Zn/(Zn+Co)	GASOIL		GASOIL + PIRIDINA	
	E _a (Kcal/mol)	ln A	E _a (Kcal/mol)	ln A
0,00	20,17	19,83	31,07	28,49
0,11	26,52	24,87	28,02	26,20
0,23	30,40	28,15	30,02	28,01
0,49	23,45	22,33	22,91	21,87
0,79	21,49	20,55	23,75	22,31
1,00	22,69	21,84	24,34	23,32

se basa en el hecho de que el catalizador de NiMo presenta menor actividad para la HDN de piridina (reacción con sólo este compuesto) y mayor para la HDS de tiofeno que el catalizador de CoMo y viceversa.

Como en el capítulo anterior, también se ha estudiado la influencia de la presión de trabajo en la HDS y HDN de gasoil + piridina sobre esta serie de catalizadores. Los experimentos se han realizado variando la presión de 4 a 30 atm y manteniendo fija la temperatura en 350°C. En las tablas 40 y 41 se muestran los resultados de actividad HDS y HDN, respectivamente, para las presiones estudiadas. En las figuras 52 y 53 se representan las actividades HDS y HDN, respectivamente, frente a la relación de promotores

TABLA 39
Catalizadores de CoNiMo
Actividad catalítica en la HDN de gasoil + piridina

Catalizador Ni/(Ni+Co)	k _{H_{DN}} (h ⁻¹)			E _a (Kcal/mol)	Ln A
	325°C	350°C	375°C		
0,00	1,96	2,47	3,15	7,38	6,81
0,11	2,72	2,94	3,81	5,07	5,21
0,23	2,81	3,22	3,87	4,95	5,16
0,49	1,34	1,80	2,12	7,13	6,27
0,79	1,56	1,98	2,40	6,68	6,04
1,00	0,71	1,07	1,21	8,32	6,65

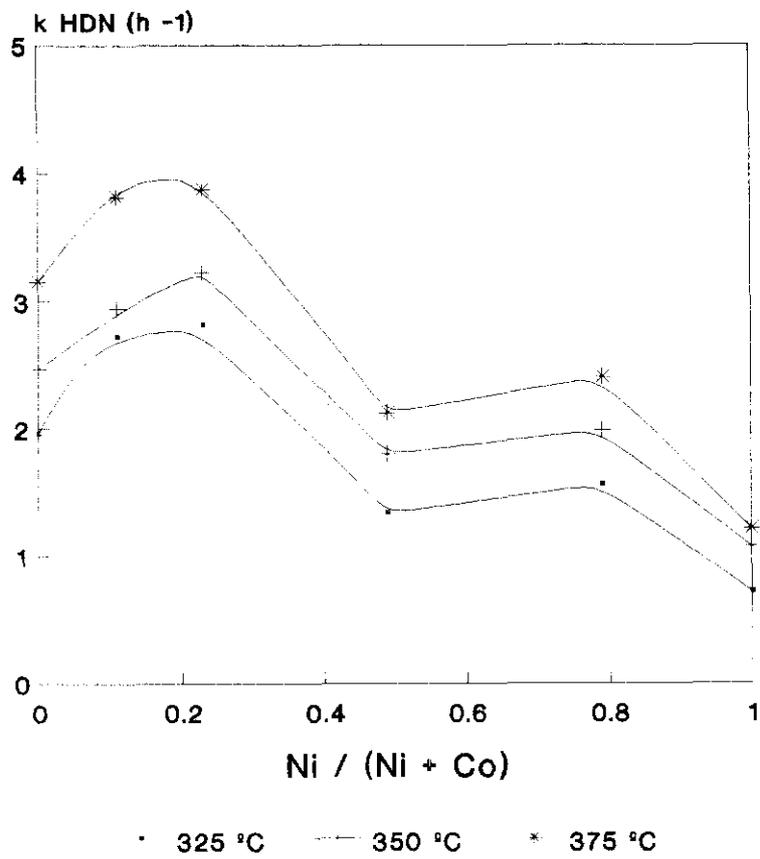


Figura 51. Serie CoNiMo. Actividad en la HDN de gasoil + piridina.

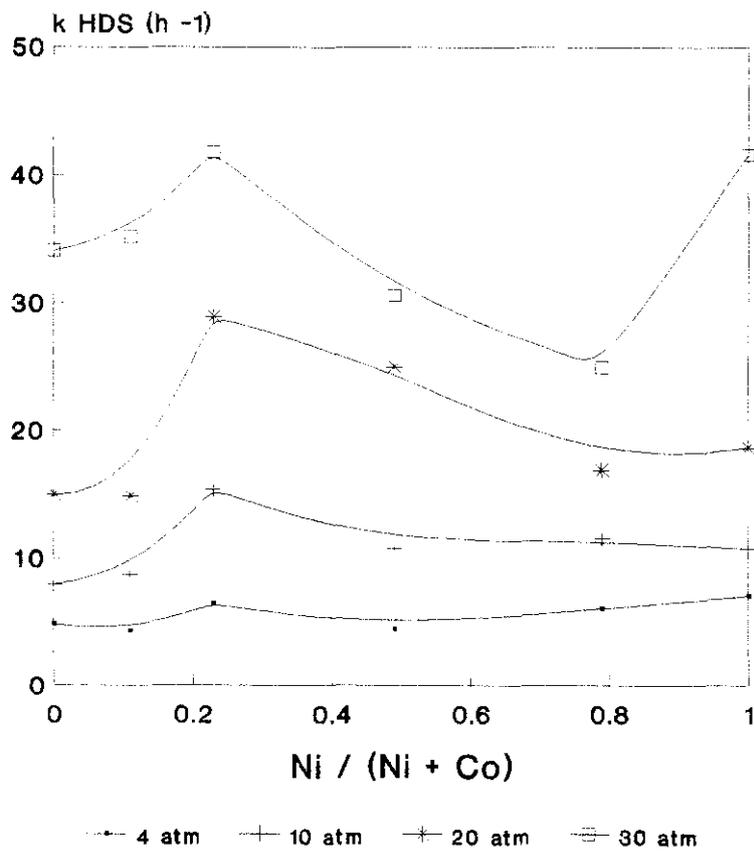


Figura 52. Serie CoNiMo. Variación de la actividad en la HDS de gasoil + piridina con la presión total.

correspondientes a la HDS y la HDN simultánea de gasoil + piridina a distintas presiones. Se puede observar que el aumento de la presión afecta a la dependencia de la actividad HDS con r . Así, a presiones bajas apenas se observa efecto promotor mientras que a altas presiones (20 y 30 atm) este efecto se muestra con claridad. Un caso especial en esta serie es el del catalizador de NiMo, el cual presenta un aumento relativo muy alto en la actividad HDS al aumentar la presión de 20 a 30 atm. Laine y col [48] trabajando con una serie de catalizadores similar a la aquí estudiada, encontró que la sulfuración afectaba mucho más al catalizador de NiMo que a los demás de la serie, por lo que se podría atribuir este aumento de la actividad a una mejor sulfuración de las especies oxidadas del Ni a presiones altas.

En cuanto a la actividad HDN, se observa (Figura 53) que la posición del máximo de actividad se desplaza hacia valores de r mayores al aumentar la presión de trabajo; a bajas presiones (4-10 atm) el máximo se observa en el catalizador CoNi(0,11), mientras que a presiones de 20 y 30 atmósferas dicho máximo se desplaza hasta el catalizador CoNi(0,23), indicando, pues, que algo está cambiando en la estructura superficial de estos catalizadores al aumentar la presión de H_2 .

Estos resultados de la influencia de la presión sobre la actividad HDS y HDN también se presentan en la figura 54 y 55, respectivamente, en forma del logaritmo de la constante de velocidad frente al logaritmo de la presión total. Los ordenes cinéticos aparentes para el hidrógeno (n), calculados a partir de las pendientes de las rectas obtenidas, se muestran en la Tabla 42. También se dan en dicha tabla los coeficientes de correlación obtenidos para los

TABLA 40
Catalizadores de CoNiMo
Variación de la actividad para la HDS de gasoil + piridina con la presión

Catalizador Ni/(Ni + Co)	k_{HDS} (h^{-1})			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
0,00	4,77	10,00	17,82	34,08
0,11	4,24	8,73	14,91	35,17
0,23	6,38	15,39	28,88	41,78
0,49	4,41	10,73	24,94	30,58
0,79	6,05	11,60	16,93	24,94
1,00	7,06	10,73	18,67	41,57

TABLA 41
Catalizadores de CoNiMo
Variación de la actividad en la HDN de gasoil + piridina con la presión

Catalizador Ni/(Ni+Co)	k_{HDN} (h ⁻¹)			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
0,00	0,28	1,10	2,05	2,47
0,11	1,43	1,91	2,43	2,94
0,23	0,82	1,15	2,72	3,22
0,49	0,42	0,82	1,19	1,80
0,79	0,56	0,99	1,52	1,98
1,00	0,09	0,24	0,72	1,07

ajustes de las rectas. Estos valores de n se muestran en la figura 56 frente a la relación de promotores.

En el caso de la HDS, la mayoría de los catalizadores presentan ordenes de reacción para el hidrógeno muy próximos a 1, lo cual indica que la influencia de la presión total es similar para todos los catalizadores. La única excepción es el catalizador CoNi(0,78), el cual presenta un orden de reacción más bajo (0,68); esta diferencia de comportamiento coincide, pues, con el hecho de que este catalizador es el que presenta menor actividad HDS.

En el caso de la HDN, se puede ver que la dispersión de los valores de n es mayor que para la HDS. Así, se observa que los ordenes de reacción aparentes de los catalizadores monopromovidos son mayores que los de los catalizadores bipromovidos y que los catalizadores que presentaban los máximos en HDN son precisamente los que presentan los valores más bajos de n . Todo esto nos indica que la presión de hidrógeno afecta de manera distinta, según el catalizador de que se trate, a la reacción de HDN, y que se pueden modificar las características del catalizador final, en cuanto a balance de centros activos para HDS y HDN se refiere, con sólo variar la presión de hidrógeno.

III.2.2.2 Resultados de caracterización

En este apartado se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores de Mo promovido por Co y Ni. Las medidas se han realizado tal y como se explica en el apartado II.3.

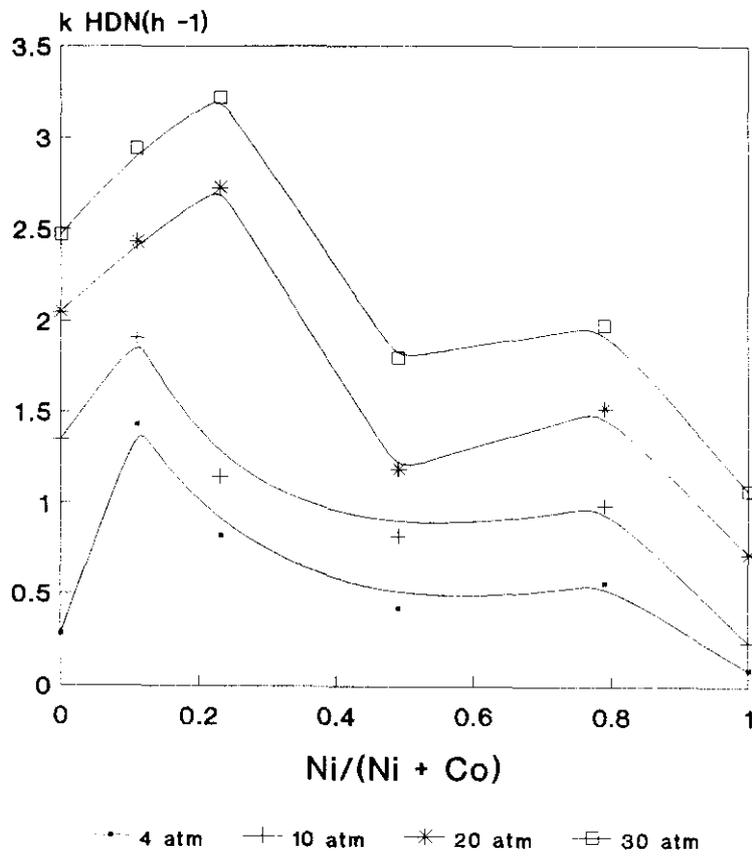


Figura 53. Serie CoNiMo. Variación de la actividad en la HDN de gasoil + piridina con la presión total.

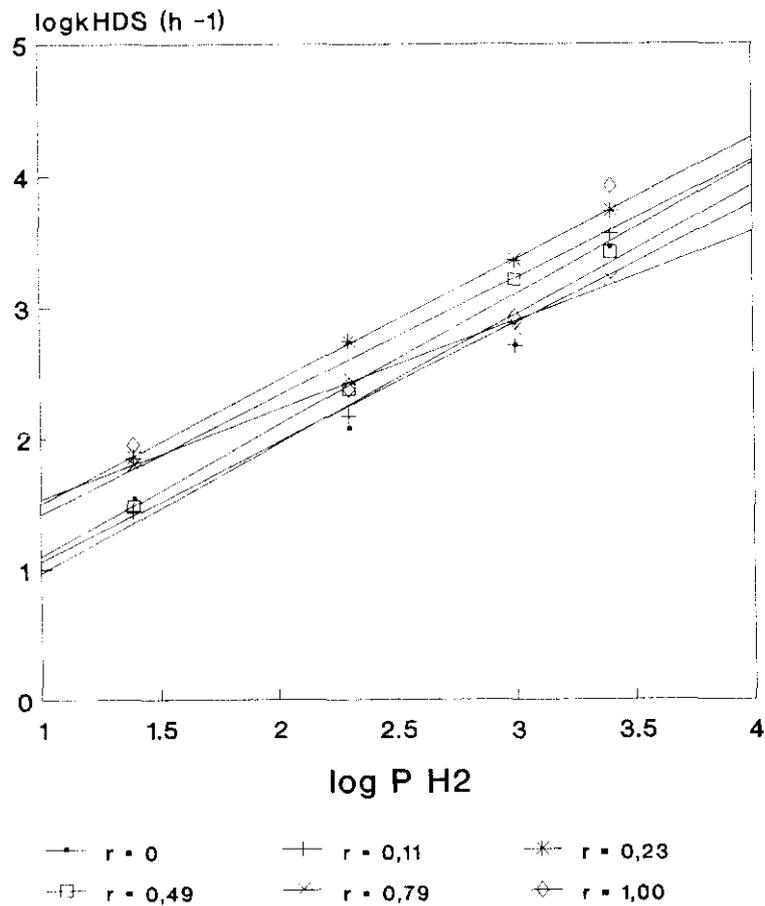


Figura 54. Serie CoNiMo. Variación del logaritmo de la constante de actividad en la HDS de gasoil + piridina con el logaritmo de la presión total.

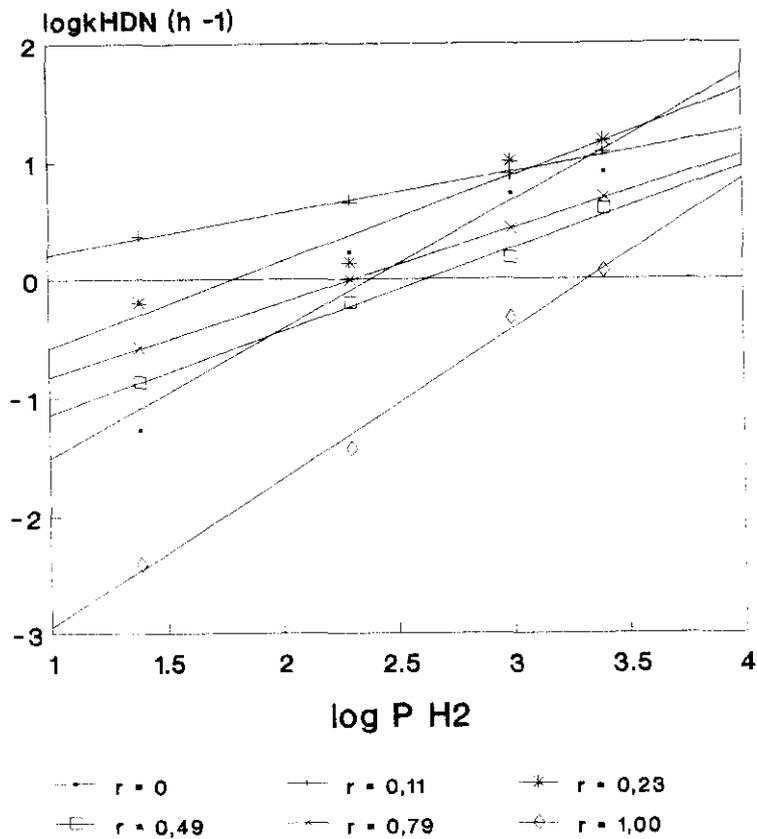


Figura 55. Serie CoNiMo. Variación del logaritmo de la constante de actividad en la HDN de gasoil + piridina con el logaritmo de la presión total.

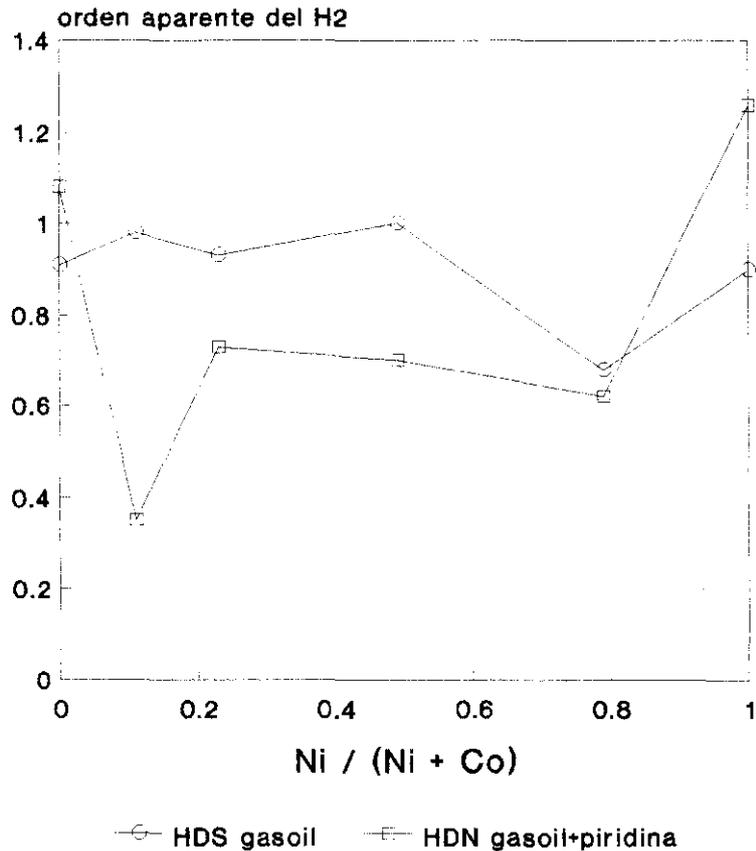


Figura 56. Serie CoNiMo. Ordenes cinéticos aparentes con respecto al hidrógeno en la HDS y HDN de gasoil + piridina.

TABLA 42
Catalizadores de CoNiMo
HDS y HDN simultánea de gasoil + piridina. Ordenes cinéticos aparentes con respecto al H₂

Catalizador Ni/(Ni+Co)	HDS de gasoil + piridina		HDN de gasoil + piridina	
	n	r	n	r
0,00	0,94	0,930	1,08	0,940
0,11	0,98	0,950	0,35	0,994
0,23	0,93	0,999	0,73	0,940
0,49	1,00	0,991	0,70	0,991
0,79	0,68	0,993	0,62	0,999
1,00	0,83	0,905	1,26	0,992

Reducibilidad medida gravimétricamente

En la Figura 57 se presentan los resultados gravimétricos de grado de reducción en el equilibrio (después de 18 horas de tratamiento con H₂) a tres temperaturas diferentes, 300°C, 375°C y 450°C en función de la relación atómica de los promotores Ni/(Ni+Co). La línea de puntos de la figura se ha trazado considerando que las fases de Co y Ni actúan independientemente en el catalizador.

Se puede observar que la sustitución de pequeñas cantidades de Co por Ni produce un decrecimiento en la reducibilidad del catalizador a las tres temperaturas ensayadas, llegando a ser mínima en el catalizador CoNi(0,23). Este cambio en la reducibilidad podría ser debido a la formación de una fase de interacción fuerte entre los átomos de Mo y los del promotor, principalmente con el Co. Gajardo y col. [80], estudiando el efecto promotor del Co sobre el Mo, observaron que a la vez que se producía un máximo en la actividad, se producía también un mínimo en la reducibilidad que lo explicaron mediante las siguientes hipótesis: i) una interacción fuerte entre el Co y el Mo; y ii) la formación de algún compuesto difícilmente reducible, tal como CoAl₂O₄. En nuestro caso se sugiere que la acción del Ni podía ser la de aumentar la formación de esa fase de interacción fuerte entre el Co y el Mo.

En contraste con lo anterior, en un trabajo posterior sobre los mismos catalizadores [49] el grado de reducción determinado a 510°C dió resultados notablemente distintos a los anteriores como se puede ver al comparar las figuras 57 y 58. La primera diferencia notable es que, sorprendentemente, a 510°C los grados de reducción obtenidos fueron menores que

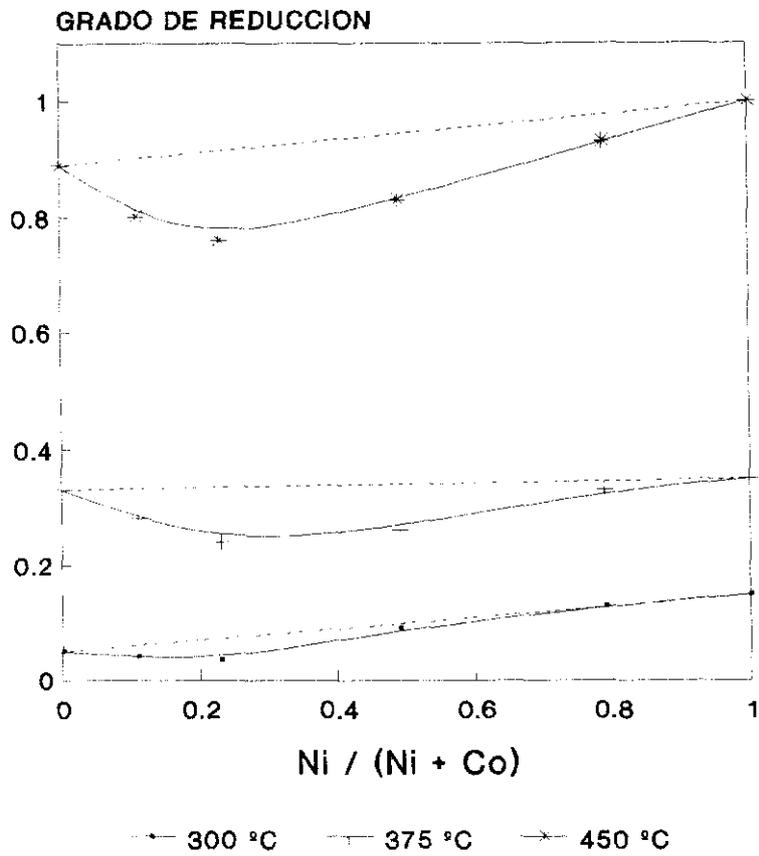


Figura 57. Serie CoNiMo. Grado de reducción en el equilibrio (α_e) a 300, 375 y 450°C [46].

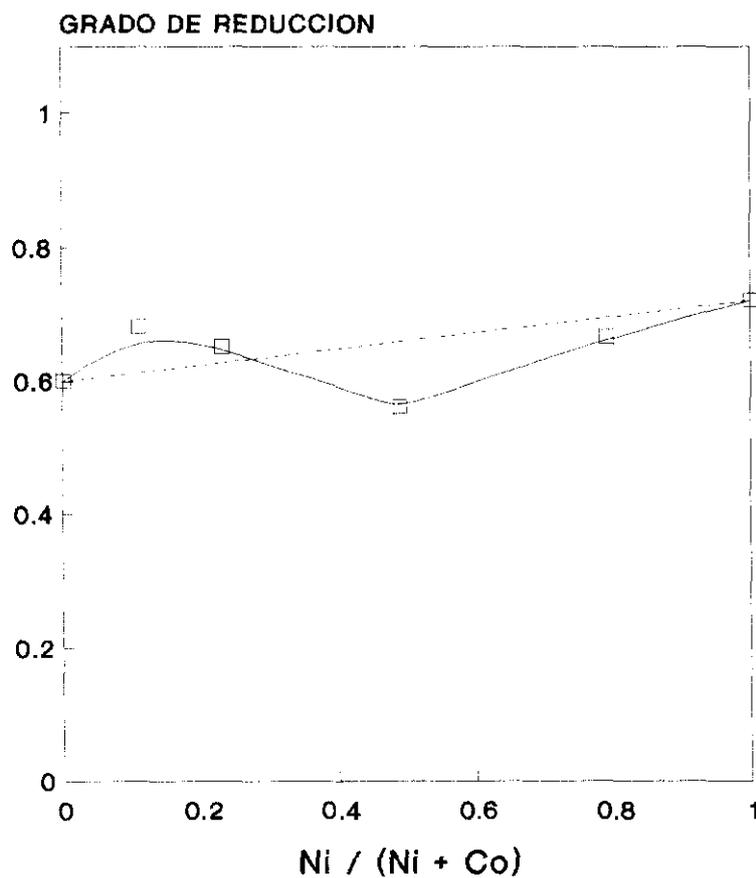


Figura 58. Serie CoNiMo. Grado de reducción en el equilibrio (α_e) a 510°C [49].

a 450°C. La segunda diferencia es que a 510°C aparecía un pequeño máximo en la reducibilidad en el catalizador CoNi(0,11) y un mínimo para el catalizador CoNi(0,49). Estas diferencias se deben muy probablemente a diferencias en la temperatura y en el procedimiento de reducción empleado. Así, por ejemplo, en la referencia [49] se empleó una trampa de N₂ líquido para recoger el agua producida en la reducción y evitar así la reoxidación del catalizador y posteriormente un consumo adicional de H₂. No obstante, este cambio tan marcado en la reducibilidad de los catalizadores con la temperatura sugiere que éstos poseen una notable heterogeneidad en las especies de Co, Ni y Mo responsables del fenómeno observado.

Resonancia de Spin electrónico

Las medidas de resonancia de spin electrónico de los catalizadores de CoNiMo se realizaron sobre muestras pretratadas de dos modos diferentes: a) desgasificación en alto vacío a 250°C y 450°C durante 1 hora; y b) reducción con H₂ a las mismas temperaturas durante una hora. La figura 59 muestra la intensidad relativa de la señal de Mo⁵⁺ frente a la relación de promotores para los catalizadores desgasificados a 250 y 450°C con valores prácticamente iguales a las dos temperaturas, salvo para los catalizadores CoMo y CoNi(0,11); y la figura 60 muestra la misma representación para los catalizadores reducidos, con clara diferencia en la intensidad de la señal de Mo⁵⁺ a las dos temperaturas de reducción estudiadas.

Como se ha comentado antes, la variación de la señal RSE de Mo⁺⁵ puede ser debida a dos reacciones consecutivas, con diferentes velocidades de reacción (Mo⁶⁺ → Mo⁵⁺ → Mo⁴⁺). La señal de Mo⁵⁺ que se obtiene tras el tratamiento en vacío a 250°C y 450°C (equivalente a una reducción muy débil) debe corresponder sólo a la primera etapa de reducción y, por tanto, ésta podría considerarse como una medida del grado de extensión de dicha etapa. La figura 59 muestra que la intensidad de la señal de Mo⁵⁺ obtenida en el tratamiento de reducción suave decrece con la introducción de Ni hasta llegar a un mínimo para el catalizador CoNi(0,23), que corresponde también con el mínimo encontrado en las medidas de reducibilidad a baja temperatura.

Los resultados de RSE de los catalizadores reducidos en condiciones más severas (figura 60) muestran, en general, tendencias muy similares a las de los catalizadores desgasificados, pero a distinto nivel de intensidad para cada temperatura de reducción y, además, el mínimo encontrado para el catalizador de r=0,23 se hace menos pronunciado al

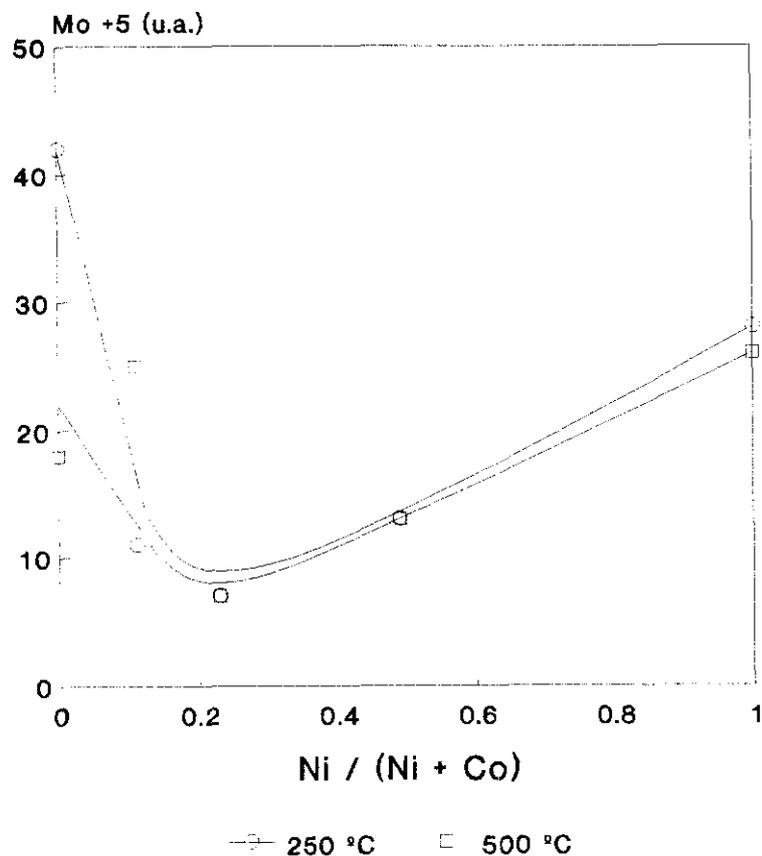


Figura 59. Serie CoNiMo. Intensidad relativa de la señal de Mo⁺⁵ para los catalizadores desgasificados a 250 y 450°C [46]

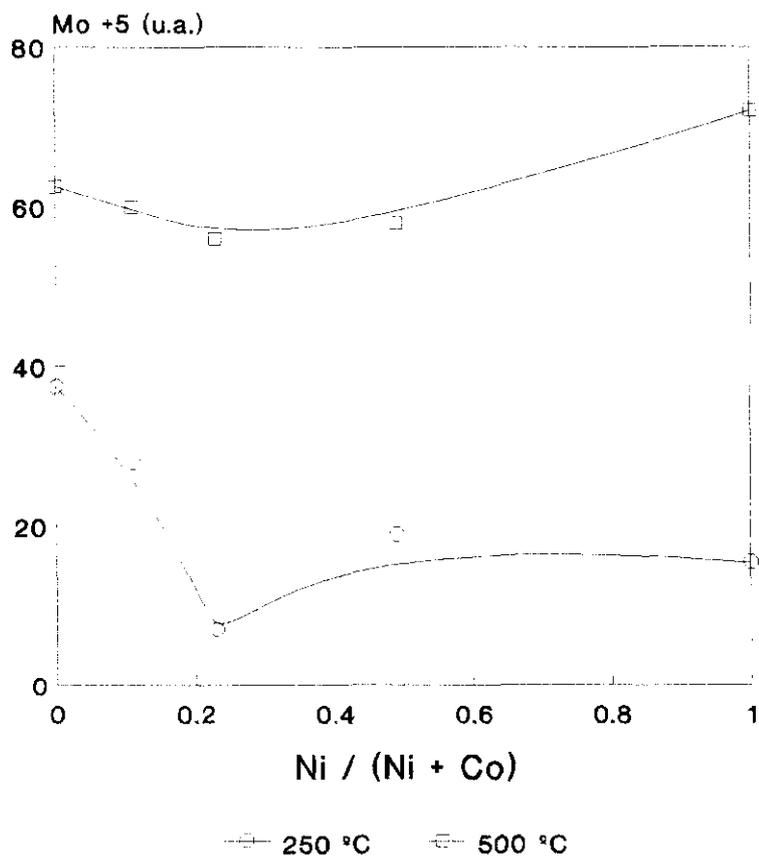


Figura 60. Serie CoNiMo. Intensidad relativa de la señal de Mo⁺⁵ para los catalizadores reducidos a 250 y 500°C [46]

aumentar la temperatura de reducción. Una posible explicación para este decrecimiento de la señal de Mo^{5+} es, como se sugiere en la referencia [46], el reforzamiento de las interacciones entre el Mo y el Co o el Ni; causado a su vez por una reorganización superficial de la fase metálica provocada por la presencia conjunta del Co y Ni en el catalizador. La explicación es similar a la propuesta por Gajardo [80] y por Konings y col. [81] para catalizadores sulfurados de CoMo soportados sobre Al_2O_3 .

Adsorción volumétrica de CO y O_2

Las cantidades de CO irreversiblemente adsorbido sobre los iones Co^{2+} y Ni^{2+} a la temperatura ambiente se muestran en la figura 61 en función de la relación de promotores. También se representan en la misma figura los valores de quimisorción de oxígeno a -196°C para los catalizadores reducidos frente a la relación de promotores.

Prácticamente no se aprecia ninguna variación en la quimisorción de O_2 a lo largo de toda la serie, por lo que se puede decir que la dispersión del Mo no sufre un cambio significativo con la sustitución progresiva del Co por el Ni.

En cuanto a la quimisorción de CO, se aprecia un pequeño máximo para el mismo catalizador ($r=0,23$) que presentaba el mínimo en la señal RSE de Mo^{5+} y también el mínimo en la reducibilidad medida por gravimetría. Este CO adsorbido irreversiblemente está probablemente unido a la última capa de iones Co y Ni y representa, como ya se observó en las medidas de quimisorción de CO para los catalizadores CoZn, una fracción muy pequeña (2,5%) del total de átomos de Co y Ni en el catalizador. Esto nos puede sugerir que una gran parte de los átomos de promotor son inaccesibles al CO, bien por encontrarse éstos en posiciones subyacentes a la monocapa de Mo o por estar interaccionando fuertemente con el Mo y, por tanto, debilitarse el enlace CO-metal. No obstante, el hecho de que la cantidad de CO adsorbido aumente ligeramente en el catalizador $r=0,23$ podría deberse a un aumento en la fracción de Co octaédrico superficial provocado por la introducción de Ni o bien a un reemplazamiento del Co tetraédrico de la estructura espinela del CoAl_2O_4 (el cual no adsorbería CO) por Ni octaédrico en superficie (que sí adsorbería CO). De acuerdo a esto último, vemos que la quimisorción de CO tiende a aumentar suavemente en los catalizadores de $r > 0,5$.

Espectroscopía infrarroja de NO adsorbido

Los espectros infrarrojo de NO adsorbido sobre los catalizadores calcinados y

evacuados a 500°C durante 15 horas se muestran en la figura 62.

El espectro del catalizador de NiMo presenta una única banda alrededor de 1870 cm^{-1} , mientras que el catalizador de CoMo presenta, como ya veíamos en el capítulo anterior, dos bandas a 1800 y 1883 cm^{-1} . La banda de 1870 se atribuye a especies dinitrosilo ligadas a átomos de Ni octaédricamente coordinados [82] y el doblete a 1800 y 1880 cm^{-1} a especies dinitrosilo o especies dímeros sobre átomos de Co coordinados octaédricamente [83].

Los catalizadores bipromovidos mostraron un espectro con dos bandas a 1800 y 1880 cm^{-1} . La banda de 1880 cm^{-1} puede ser atribuida a NO quimisorbido tanto sobre Co como sobre Ni y la banda de 1800 cm^{-1} debe atribuirse solamente a NO sobre átomos de Co. Se observa que la intensidad de la banda de alta frecuencia permanece constante a lo largo de la serie (la cantidad de Co+Ni es constante), mientras que la intensidad de la banda asociada al Co disminuye al decrecer el contenido en Co de los catalizadores.

En la figura 63 se representan las intensidades integradas de las bandas a 1800 y 1880 cm^{-1} frente a la relación de promotores. La línea de puntos representa la tendencia que seguiría la intensidad de ambas señales si ambos promotores Co y Ni actuaran independientemente en el catalizador.

Se puede observar que la intensidad integrada de la banda a 1800 (adsorción sobre Co) presenta un máximo entre los catalizadores CoNi(0,11) y CoNi(0,23). Esta zona se corresponde con el máximo encontrado para la adsorción de CO y para los mínimos en la reducibilidad y en la intensidad de la señal de Mo^{5+} . Esto indica la existencia de una mayor proporción de átomos de Co en superficie provocada por la presencia del Ni.

La intensidad integrada de la banda a 1880 cm^{-1} (adsorción de Co sobre Co y Ni) presenta dos máximos: uno claramente en la zona de los catalizadores CoNi(0,11) y CoNi(0,23) y otro, menos intenso, para el catalizador CoNi(0,78); entre ellos destaca la presencia de un mínimo para el catalizador CoNi(0,49). El primero de estos máximos se corresponde con el máximo encontrado para la banda a 1800 cm^{-1} , indicando un incremento claro en las especies superficiales de Co, y el segundo podría ser indicativo de un incremento también en las especies superficiales de Ni en coordinación octaédrica capaces de adsorber NO.

Los espectros de NO adsorbido sobre muestras de catalizadores tras reducción con H_2 a 500°C se pueden ver en la figura 64. La diferencia fundamental de estos espectros con los anteriores, obtenidos sobre los catalizadores calcinados, es la aparición de una nueva banda a aproximadamente 1705 cm^{-1} , debida a complejos dinitrosilo o a dímeros NO

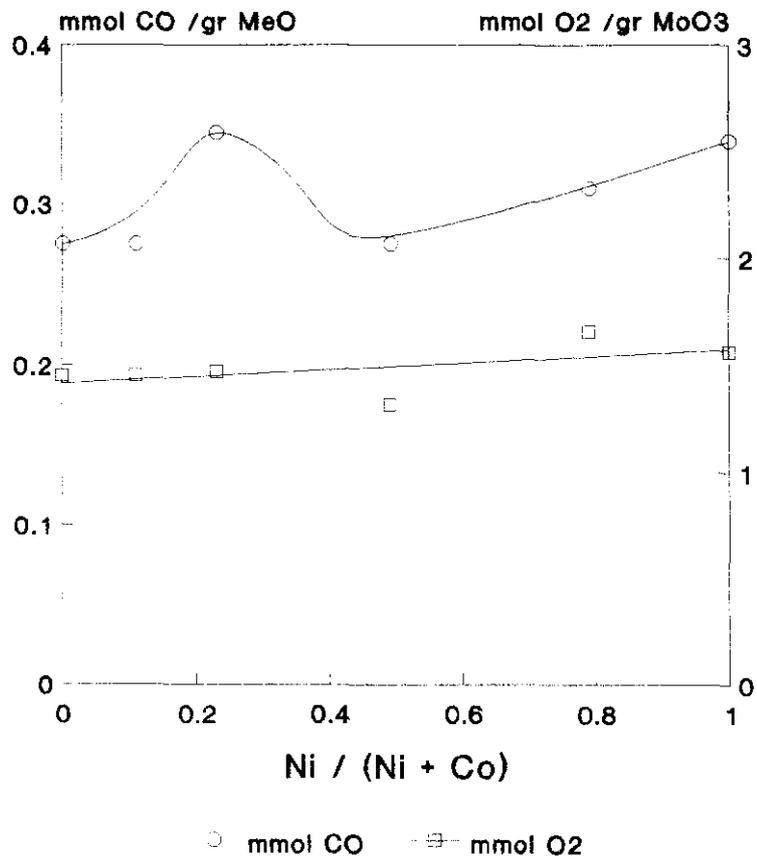


Figura 61. Serie CoNiMo. Quimisorción de CO y O₂ sobre los catalizadores reducidos [46].

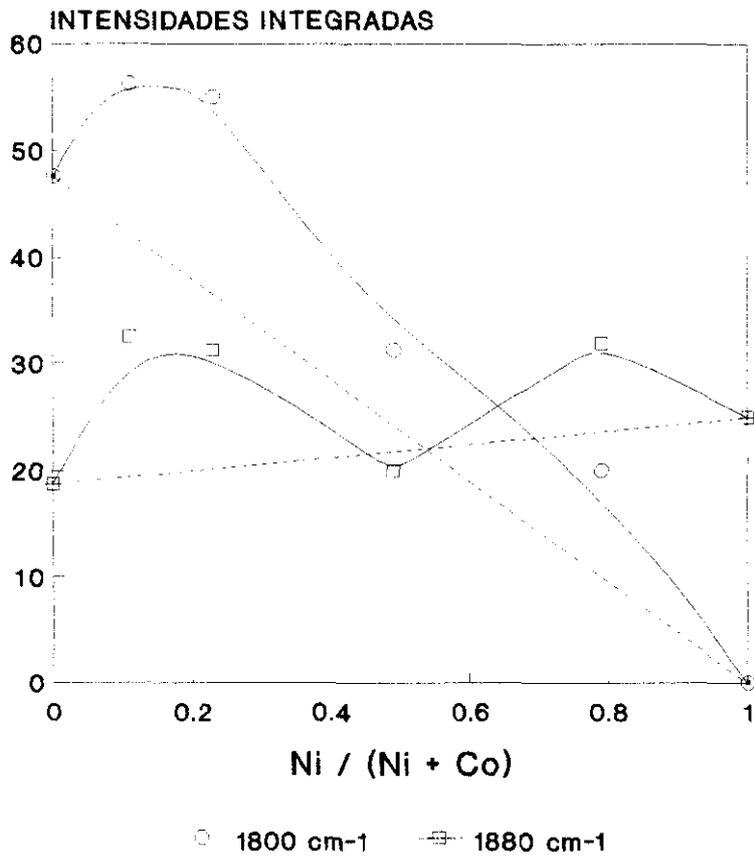


Figura 63. Serie CoNiMo. Espectroscopía IR de NO adsorbido. Intensidades integradas de las bandas a 1800 y 1880 cm⁻¹ de los catalizadores en su forma oxidada [49].

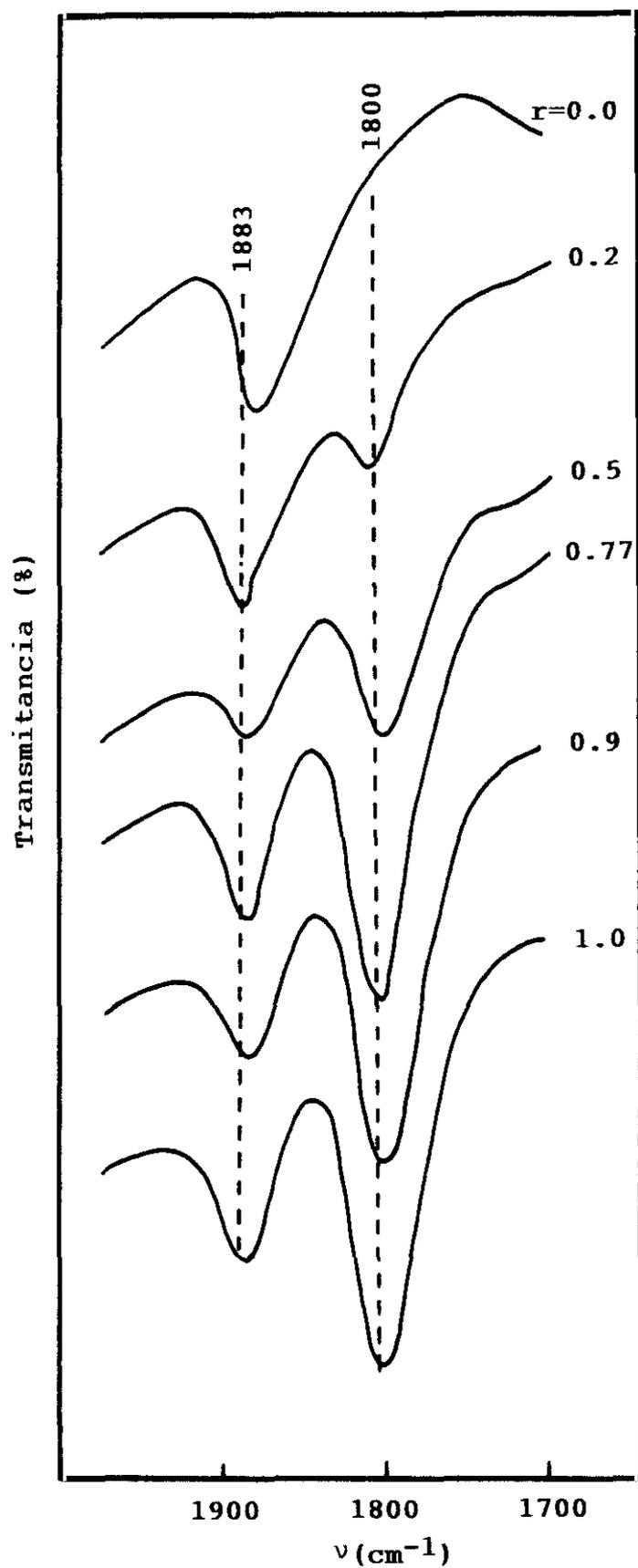


Figura 62. Serie CoNiMo. Espectros infrarrojo de NO adsorbido para los catalizadores calcinados [49].

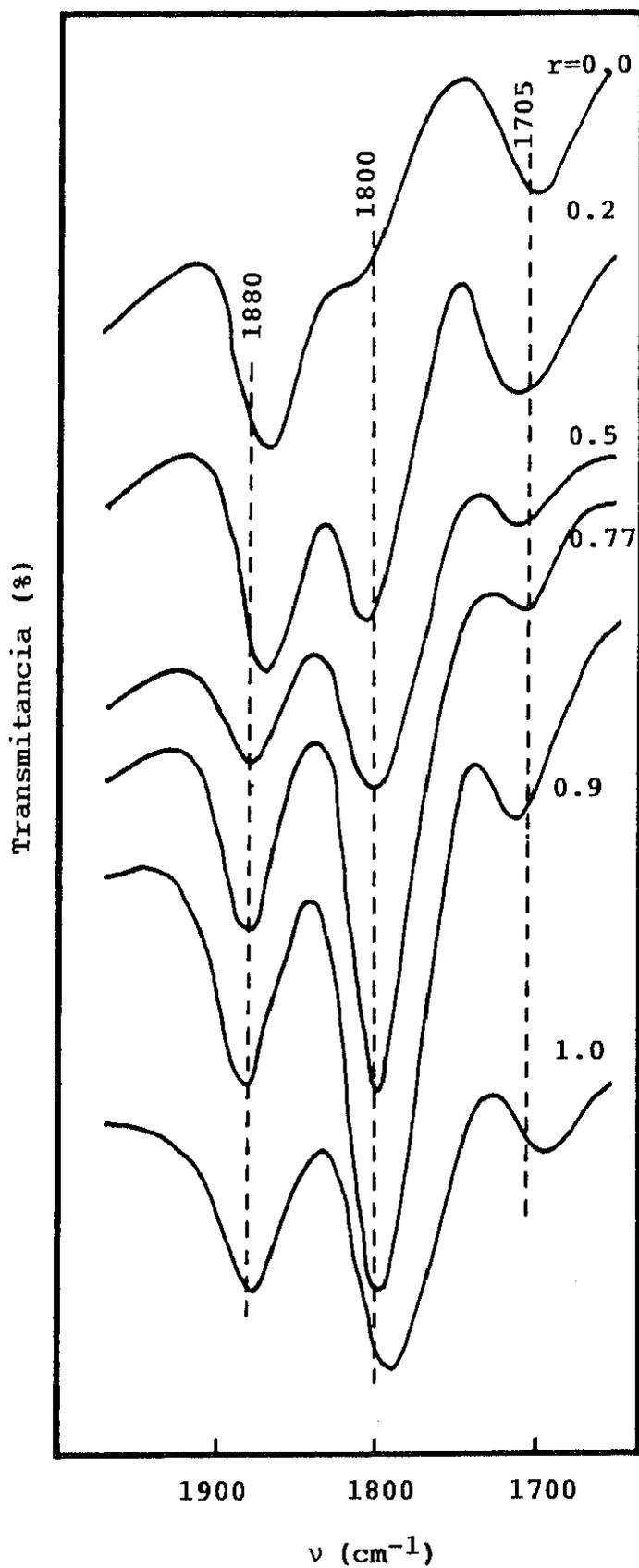


Figura 64. Serie CoNiMo. Espectros infrarrojo de NO adsorbido para los catalizadores reducidos con H_2 a 500°C [49].

adsorbidos sobre especies de Mo reducidas. También se puede apreciar un pequeño desplazamiento ($3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$) de las bandas hacia la zona de bajas frecuencias y un relativo incremento en la intensidad de la banda de 1800 cm^{-1} (también debida a la contribución de especies NO adsorbidas sobre Mo reducido). La intensidad de esta banda varía con el contenido en Co del catalizador.

III.2.2.3 Discusión de resultados

En este apartado se discuten los resultados de actividad catalítica y de caracterización de los catalizadores de la serie CoNiMo.

Al igual que ocurría con la serie CoZnMo, encontramos que las tendencias de la actividad HDS con la relación de promotores dependen de la reacción que se estudie (HDS de tiofeno a alta y baja presión y HDS de gasoil). En la figura 65 se compara la actividad HDS para las tres reacciones estudiadas a la temperatura de 350°C .

El efecto promotor adicional del Ni sobre el Co, que se manifiesta en la HDS de tiofeno a alta presión y sobre todo en la HDS de gasoil no se observa en la HDS de tiofeno a presión atmosférica. Esto puede ser debido a que el rango de temperaturas estudiado en la presente Memoria para la HDS de tiofeno a presión atmosférica no sea el más adecuado para observar dicho efecto promotor, puesto que este efecto sólo se manifiesta claramente a altas temperaturas (375°C para la HDS de gasoil y 400°C para la HDS de tiofeno a presión atmosférica [49]). También es posible que dicho efecto se manifieste más claramente al aumentar la presión y, en este sentido, merece la pena destacar que las medidas de HDS de gasoil realizadas a varias presiones (fig. 52), muestran que el efecto promotor observado a 30 atm apenas es perceptible a presiones bajas. Pirotte y col [84], estudiando la HDS de tiofeno a varias presiones sobre catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, encontraron que el efecto promotor del Co sobre el Mo era más acusado a medida que se aumentaba la presión y, más aún, que la posición del máximo de actividad HDS con la relación $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ dependía de la presión de trabajo.

Estos efectos de la temperatura de reacción y de la presión de hidrógeno sobre la actividad están asociados a las diferencias estructurales que existen entre los catalizadores, que responden diferentemente a los pretratamientos y condiciones de reacción en cuanto a la formación de las especies activas finales del catalizador. El hecho de que la actividad HDS de tiofeno a presión atmosférica (Figura 43) y la reducibilidad a 450°C (Figura 57) sigan tendencias generales muy similares nos lleva a pensar que la actividad relativamente baja de

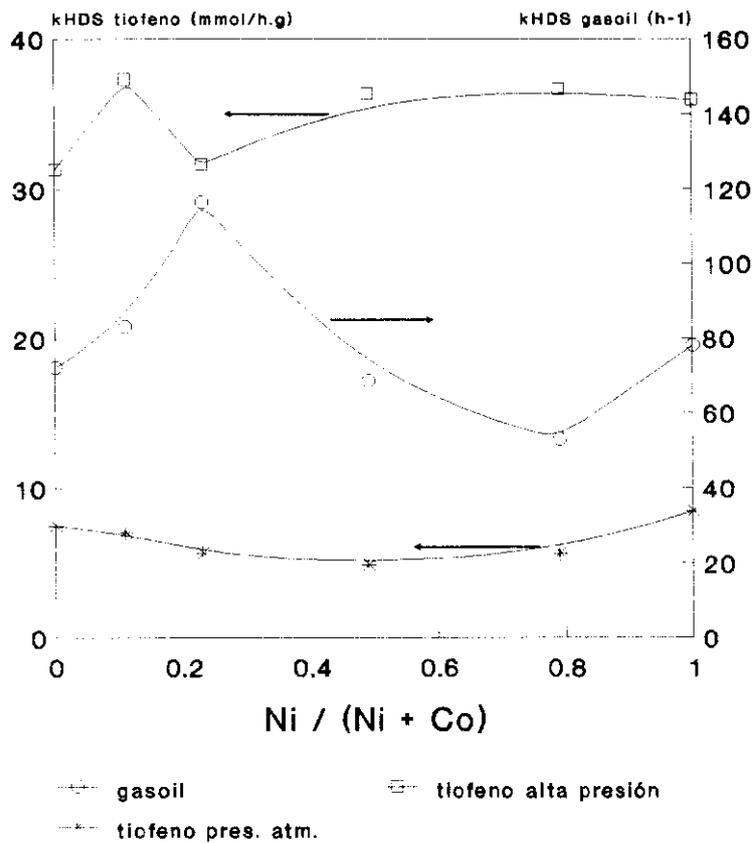


Figura 65. Serie CoNiMo. Comparación de las actividades para HDS de tiofeno a presión atmosférica y a alta presión (350°), y HDS de gasoil a alta presión (375°C).

algunos catalizadores de CoNiMo esta relacionada con su baja reducibilidad y probablemente sulfuración, que impiden la formación de las especies activas en tales condiciones de reacción. Condiciones más severas de reducción condujeron a cambios significativos en la reducibilidad de los catalizadores, sobre todo de los de CoNiMo (Figura 58), de modo que la curva de reducibilidad se aproxima a las de la actividad HDS de tiofeno a alta presión y de gasoil. Las tendencias de estas últimas son, a su vez, bastante similares entre si, con la única excepción de la posición del máximo de actividad que se sitúa en el catalizador CoNi (0,11) para la HDS de tiofeno y en el CoNi (0,23) para la HDS de gasoil. Estas diferencias en la posición del máximo de actividad HDS son reflejos de las diferencias en la estructura superficial de los catalizadores, que son muy sensibles a las condiciones de reducción-sulfuración durante la reacción. Aunque la correlación de los datos de actividad HDS, en su conjunto, con los resultados de caracterización no es muy buena, merece la pena destacar que los máximos de actividad antes citados coinciden con el máximo en la concentración de Co en superficie y el máximo en la concentración de Co+Ni, también superficial, medidas ambas por espectroscopía IR de NO adsorbido. Así, pues, al igual que sucede en la serie CoZnMo, el incremento en la actividad HDS parece estar asociado esencialmente a un aumento en la concentración de Co superficial, provocada por la introducción de pequeñas cantidades de Ni. El Ni, que es más reactivo con la alúmina que el Co (50), induce la salida del Co de sitios tetraédricos a octaédricos de la alúmina, como se puede observar en las medidas de quimisorción de CO, y aumenta su concentración superficial, incrementando así la posibilidad de promover mas especies de Mo. Estas especies activas de "CoMoS" y "NiMoS", con el adecuado número de vacantes de azufre, parecen estar muy condicionadas por la temperatura y la presión de reacción, a juzgar por los cambios detectados en la actividad al variar estos parámetros. Cuando los contenidos de Co en el catalizador disminuyen (valores de $r > 0,5$) el efecto del Ni casi desaparece y los dos promotores actúan de forma prácticamente independiente de modo que la actividad HDS se aproxima al valor de los monopromovidos.

La selectividad para hidrogenación de butenos presenta una tendencia inversa a la HDS de tiofeno en las medidas realizadas a presión atmosférica y a alta presión, lo cual es indicativo, una vez más, de que la HDS de tiofeno y la hidrogenación de butenos se realizan en sitios distintos del catalizador. Esta observación nos sugiere, además, la idea de una estrecha relación entre ambos tipos de centros, de tal manera que unos crecen a expensas de los otros y viceversa [90]. Sin embargo, ningún tipo de correlación se ha podido establecer

entre los resultados de caracterización y los de selectividad para hidrogenación.

Por lo que respecta a la HDN, el hecho de que en esta reacción participen dos tipos de centros activos (de hidrogenación y de hidrogenólisis o ruptura) hace que la situación sea aún más compleja que para la HDS. Los dos máximos de actividad HDN que esta serie presenta en los catalizadores CoNi (0,23) y CoNi (0,78) coinciden con los máximos encontrados en la concentración de especies superficiales Co+Ni medidos por adsorción de NO, lo que sugiere que en este caso la actividad HDN está asociada con la concentración superficial de los dos promotores. Por otra parte, la dependencia de la actividad HDN con r entre $r=0$ y $r=0,49$ coincide con la observada para la HDS de gasoil, siendo así que el máximo absoluto para HDN encontrado alrededor del catalizador CoNi (0,23) coincide también con el máximo descrito para la HDS de gasoil, lo que nos induce a pensar que en estos catalizadores la actividad HDN está gobernada principalmente por los centros activos en hidrogenólisis no siendo controlante el paso de la hidrogenación de la piridina a piperidina. De este modo, cuando se incrementa la actividad HDS, como aumenta la concentración de SH_2 , se produce un aumento en la velocidad de la etapa de hidrogenólisis.

El segundo máximo relativo de actividad HDN que se observa para el catalizador CoNi (0,78) podría atribuirse, como se ha apuntado antes, al aumento de la concentración de especies de Co y, sobre todo, de Ni superficiales medida por IR de quimisorción de NO que también fue máxima en este catalizador. En un trabajo anterior [50], sobre una serie similar de catalizadores de CoNiMo calcinados a dos temperaturas (500 y 600° C), se observó cómo la distribución de especies de promotor en la superficie variaba con la temperatura de calcinación. A 500° C se producía un máximo en la concentración de Co+Ni en la zona de altos contenidos en Ni, mientras que a 600° C dicho máximo se daba en la zona rica en Co. Estos máximos coincidían también con máximos en actividad para la HDS de tiofeno a presión atmosférica [51]. Los autores atribuyeron estas diferencias a la distinta reactividad del Co y el Ni con la alúmina. En nuestro caso, como la temperatura de calcinación es de 550° C (intermedia entre las dos antes citadas) es posible que nos encontremos con contribución de los dos efectos.

A estos efectos sobre la estructura oxídica, precursora del catalizador, hay que añadir los que producen a su vez las condiciones de trabajo y dan lugar a las especies verdaderamente activas, dado que el máximo de actividad para HDN de gasoil cambia con la presión total, desplazándose del catalizador CoNi (0,11) a bajas presiones (4 y 10 atm) al catalizador CoNi (0,23) a altas presiones de hidrógeno (20 y 30 atm).

III.2.3 Estudio del sistema NiZnMo

La serie de catalizadores NiZnMo se ha preparado según el método descrito en el apartado II.2.3. Consta de seis catalizadores que se diferencian, como en las demás series, en la relación atómica de los promotores. En todos ellos se ha mantenido la cantidad de 8% de MoO₃ y 3% de la suma de los óxidos promotores. Los extremos de la serie son los catalizadores de NiMo y ZnMo que se seguirán nombrando de esta manera y el resto se nombrarán de forma similar a como se describía en el apartado III.2. Este estudio comprende medidas de actividad catalítica y la caracterización de los catalizadores por espectroscopía de reflectancia difusa.

III.2.3.1 Actividad catalítica

Las medidas de actividad catalítica se han llevado a cabo para la HDS de tiofeno a alta presión y para la HDS y HDN de gasoil y gasoil + piridina. Se han realizado tal y como se indica en el apartado II.1.4. Seguidamente se describen los resultados obtenidos en cada una de las reacciones citadas.

III.2.3.1.1 HDS de tiofeno e hidrogenación de butenos

Las medidas de actividad con estos catalizadores se han realizado únicamente a alta presión y para dos temperaturas diferentes, a 325 y 350°C.

TABLA 43
Catalizadores de NiZnMo
Actividad en la HDS de tiofeno a alta presión

Catalizador Zn/(Zn+Ni)	k _{HDS} (mmol/h·g)	
	325°C	350°C
0,00	27,4	35,9
0,11	23,5	35,2
0,23	23,9	30,2
0,49	19,1	29,4
0,79	12,7	20,8
1,00	6,0	9,5

TABLA 44
Catalizadores de NiZnMo
Selectividad a butano y relación k_{HID}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a alta presión

Catalizador Zn/(Zn+Ni)	Selectividad a butano, % (k_{HYD}/k_{HDS})	
	325°C	350°C
0,00	67,0 (1,20)	76,7 (1,35)
0,11	56,5 (1,65)	71,4 (1,05)
0,23	58,8 (1,55)	68,4 (1,42)
0,49	51,2 (1,69)	63,8 (1,24)
0,79	43,2 (2,22)	57,6 (1,90)
1,00	40,3 (4,95)	50,0 (4,27)

En la tabla 43 se recogen los valores de k_{HDS} obtenidos a la presión de 30 atm para las dos temperaturas estudiadas y en la figura 66 se representan frente a la relación de promotores. Se observa que el catalizador que presenta mayor actividad de la serie es el catalizador NiMo y que la sustitución de Ni por Zn produce un decrecimiento progresivo en la actividad HDS al incrementarse el contenido de Zn, de modo que el catalizador de ZnMo presenta la actividad HDS más baja al igual que ocurriría en la serie CoZn. No obstante, se observa una pequeña promoción de la actividad para los catalizadores NiZn(0,49) y NiZn(0,78) con respecto al valor teórico considerando que el Ni y el Zn actúan independientemente (línea de puntos). Este efecto promotor resulta más marcado cuanto mayor es la temperatura de trabajo.

En la Tabla 44 se recogen las selectividades para hidrogenación de butenos y los valores calculados para la relación k_{HID}/k_{HDS} . Estos valores se representan en la figura 67 frente a la relación de promotores. Se puede observar en dicha figura que la sustitución de hasta un 50% de Ni por Zn no produce aumento apreciable de la selectividad para hidrogenación con respecto al catalizador de NiMo. Mayores porcentajes de sustitución generan un aumento progresivo de la actividad hidrogenante, de modo que el catalizador de ZnMo presenta el valor más alto de k_{HID}/k_{HDS} .

Como se veía en la serie CoNiMo, la hidrogenación sigue una tendencia inversa a la HDS indicándonos, de nuevo, una interrelación entre los dos tipos de centros para estas reacciones.

TABLA 45
Catalizadores de NiZnMo
Actividad de los catalizadores en la HDS de gasoil y gasoil + piridina

Catalizador Zn/(Zn+Ni)	k_{HDS} (h ⁻¹)					
	GASOIL			GASOIL + PIRIDINA		
	325°C	350°C	375°C	325°C	350°C	375°C
0,00	18,0	35,5	78,0	19,9	41,6	96,3
0,11	18,0	30,1	47,2	20,28	33,8	46,5
0,23	13,5	29,5	43,5	15,39	27,3	39,1
0,49	26,2	34,9	62,0	27,8	36,8	64,6
0,79	19,1	26,5	44,0	18,67	29,5	45,8
1,00	16,6	29,2	63,9	16,6	24,2	47,9

III.2.3.1.2 Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación simultánea de gasoil y gasoil + piridina

Las medidas de actividad para la HDS y HDN de gasoil y de gasoil + piridina se han llevado a cabo tal y como se indicó en el apartado III.1.4.3. Los experimentos se hicieron con gasoil solo y también con el mismo gasoil al que se añadió una cierta cantidad de piridina a fin de comparar a la vez la HDN y el efecto de inhibición de los compuestos de nitrógeno sobre la HDS.

TABLA 46
Catalizadores de NiZnMo
Energías de activación en la HDS de gasoil y gasoil + piridina

Catalizador Zn/(Zn+Ni)	GASOIL		GASOIL + PIRIDINA	
	E_a (Kcal/mol)	ln A	E_a (Kcal/mol)	ln A
0,00	22,69	21,84	24,34	28,49
0,11	14,95	15,39	12,89	13,81
0,23	18,21	17,89	14,49	14,87
0,49	13,28	14,32	13,00	14,15
0,79	12,89	13,69	13,90	14,55
1,00	20,84	20,19	16,30	16,39

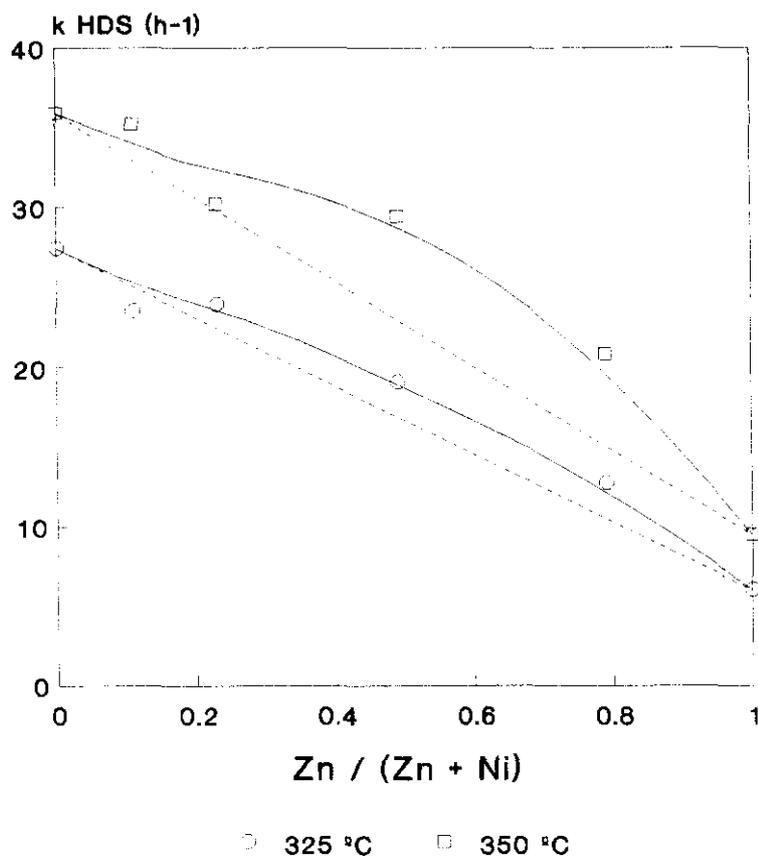


Figura 66. Serie NiZnMo. Actividad para la HDS de tiofeno a alta presión (30 atm).

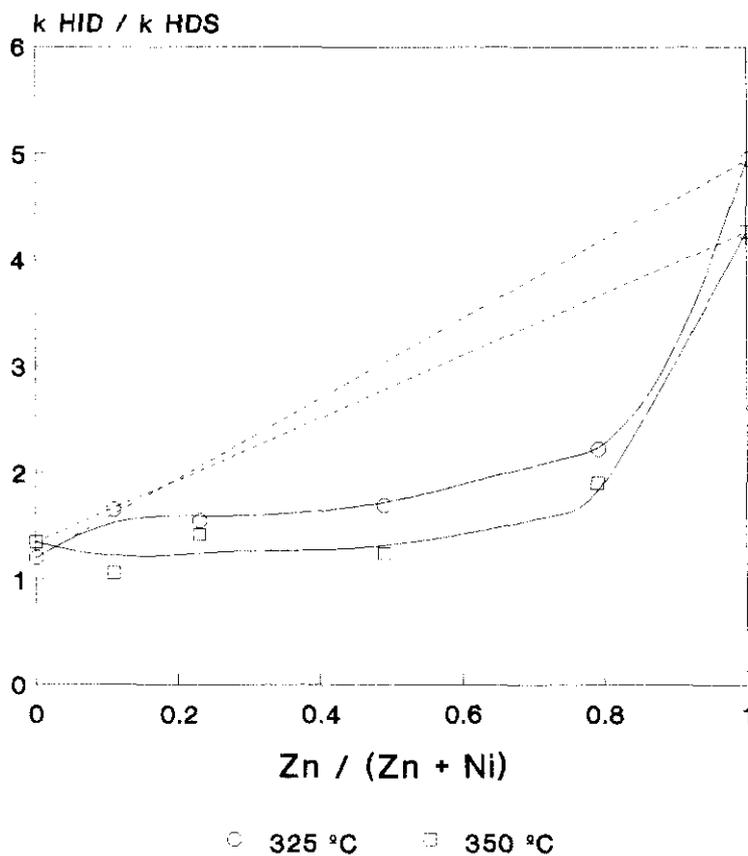


Figura 67. Serie NiZnMo. Relación k_{HID}/k_{HDS} en la HDS de tiofeno a alta presión (30 atm).

En la tabla 45 se muestran los valores de la constante de velocidad para la HDS de gasoil en función de la temperatura a una presión de 30 atm, y para las dos alimentaciones antes citadas. En la tabla 46 se recogen los valores de la energía de activación aparente y de los factores de frecuencia calculados para la HDS de gasoil con y sin piridina.

En la figura 68 se representa la actividad HDS frente a r para la HDS de gasoil sin piridina. Se puede observar que la tendencia varía en cierto modo con la temperatura de reacción. A la temperatura más baja el catalizador de NiMo presenta una actividad similar a la del catalizador de ZnMo y se puede observar un máximo, aunque pequeño, en la actividad para el catalizador NiZn(0,49), lo cual muestra que también en estos sistemas ternarios NiZnMo tiene lugar un efecto promotor similar al de la serie CoZnMo. A la temperatura intermedia (350°C) el catalizador de NiMo pasa a ser algo más activo que el catalizador de ZnMo y todavía se observa el máximo en la actividad HDS para el catalizador NiZn(0,49), pero este es menos pronunciado que a la temperatura más baja. Cuando las medidas de HDS se realizan a 375°C el catalizador de NiMo pasa a ser el más activo de todos, concordando esto con el hecho de que presente la energía de activación más alta (ver figura 70). A esta temperatura, el catalizador NiZn(0,49) sigue presentando la máxima actividad de todos los bipromovidos, pero es menos activo que el NiMo y casi igual que el ZnMo. De modo, pues, que en los catalizadores NiZn(0,23) y NiZn(0,78) se observan dos mínimos en actividad que a las otras temperaturas más bajas sólo se insinuaban.

Las medidas de HDN de gasoil + piridina presentan tendencias muy similares a las observadas para HDS de gasoil solo (Figura 69). El hecho de introducir piridina en la alimentación sólo afecta claramente a los catalizadores monopromovidos de la serie, el ZnMo y el NiMo. En el primero de ellos, como se vio en el apartado III.2.1.1.2, la actividad disminuye ligeramente al introducir la piridina; en el segundo, sorprendentemente, la actividad HDS aumenta con la piridina y la diferencia es mayor cuanto mayor es la temperatura de trabajo. Este comportamiento inesperado del catalizador de NiMo hace que cambie un poco el orden de actividad de los catalizadores con respecto al observado para la HDS de gasoil solo. Así, pues, con piridina y a la temperatura de 350°C el catalizador NiZn(0,49) ya no se destaca como máximo absoluto y a la temperatura más alta dicho catalizador está casi en la línea de puntos que se obtendría suponiendo que los promotores actúan por separado. También sigue observándose a 375°C que la actividad de los catalizadores NiZn(0,11) y NiZn(0,23) disminuye notablemente con respecto al NiMo, lo que nos vuelve a indicar que la sustitución de pequeñas cantidades de Ni por Zn da lugar a un

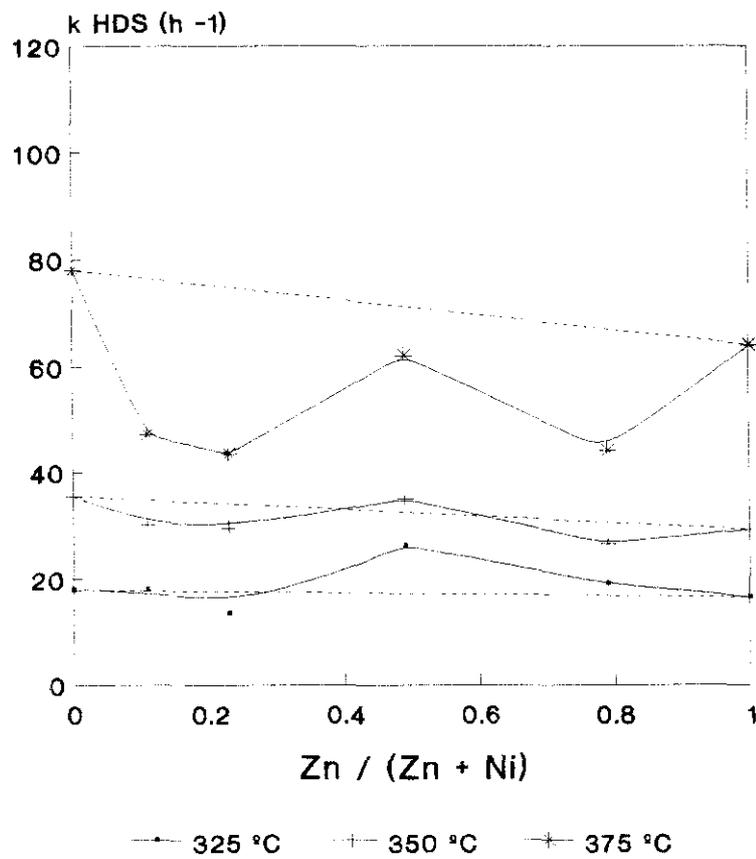


Figura 68. Serie NiZnMo. Actividad en la HDS de gasoil.

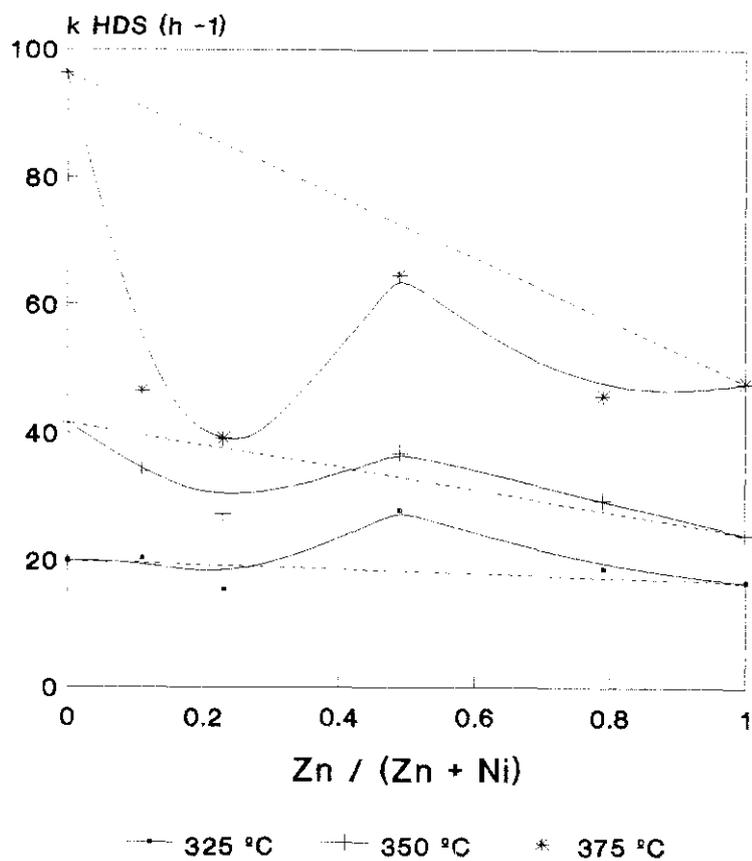


Figura 69. Serie NiZnMo. Actividad en la HDS de gasoil + piridina.

decrecimiento en la actividad HDS que después vuelve a aumentar cuando la sustitución es aproximadamente del 50%.

En la figura 70 se representa la energía de activación frente a r para las dos reacciones antes citadas. Se puede observar que en ambos casos, HDS de gasoil y HDS de gasoil + piridina, el catalizador de NiMo presenta el valor más alto de la energía de activación, como consecuencia del mayor cambio experimentado por este catalizador con la temperatura.

Las constantes de velocidad para la HDN de piridina + gasoil en función de la temperatura se recogen en la tabla 47. También se recogen en esta tabla los valores de la energía de activación y los factores de frecuencia.

En la figura 71 se representan los valores de k_{HDN} frente a r . Las tendencias de la actividad HDN con r parecen ser las inversas de las encontradas para la HDS. Como puede observarse, el catalizador de ZnMo es el más desnitrógeno de esta serie y el de NiMo uno de los menos activos de la misma. También se observa la presencia de un máximo relativo en actividad que cambia con la temperatura de trabajo. Así, para las temperaturas más bajas este máximo se observa en el catalizador NiZn(0,11), mientras que a la temperatura más alta el máximo se desplaza a contenidos mayores en Zn (catalizador NiZn(0,23)). Alrededor del catalizador NiZn(0,49) se aprecia un mínimo en la actividad HDN, que es lo opuesto a lo que ocurre en la actividad HDS en la que aparece un máximo.

Está claro que la sustitución de pequeñas cantidades de Ni por Zn produce un incremento de la actividad HDN y un decrecimiento en la HDS. Mayores porcentajes de sustitución producen al comienzo una disminución de la HDN que se corresponde con un incremento en la HDS y ,posteriormente, un fuerte incremento en la actividad HDN sin afectar apenas a la HDS. De lo que se puede deducir que debe existir una relación entre los centros responsables de la HDS y los de la HDN a lo largo de toda la serie.

La influencia de la presión de trabajo en la HDS y HDN de gasoil + piridina se ha estudiado en el rango de presiones de 4 a 30 atm manteniendo fija la temperatura en 350°C. Los resultados de actividad se muestran en las tablas 48 y 49, respectivamente.

En la figura 72 se representa la k_{HDS} en función de r para las distintas presiones ensayadas. Se puede ver en ésta figura que la forma de las curvas no cambia sustancialmente con la presión de trabajo excepto para el valor de 30 atmósferas, en el que la tendencia se altera por el gran incremento en actividad HDS que ocurre en los catalizadores NiMo y NiZn(0,11) al pasar de 20 a 30 atmósferas. En el resto, la tendencia es similar, con un

TABLA 47
Catalizadores de NiZnMo
Actividad en la HDN de gasoil + piridina

Catalizador Zn/(Zn+Ni)	k_{HDN} (h ⁻¹)			E_a (Kcal/mol)	Ln A
	325°C	350°C	375°C		
0,00	0,71	1,07	1,21	8,32	6,65
0,11	1,22	1,55	2,00	7,65	6,59
0,23	1,0	1,44	2,05	10,96	9,17
0,49	0,79	1,04	1,22	6,75	5,43
0,79	0,96	1,2	1,87	10,28	8,52
1,00	2,34	3,15	3,36	5,65	5,61

máximo relativo alrededor del catalizador NiZn(0,49). Esto nos indica que la presión (al igual que lo hacía la temperatura) afecta fuertemente al catalizador de NiMo, induciendo la generación de centros de gran actividad desulfurante.

En la figura 73A y 73B se representa el logaritmo de la presión de H₂ frente al logaritmo de k_{HDS} . El valor del orden aparente para el H₂, calculado a partir de las pendientes de las rectas de la representación anterior, tanto para HDS como para HDN, se da en la Tabla 50.

TABLA 48
Catalizadores de NiZnMo
Variación de la actividad HDS de gasoil + piridina con la presión total

Catalizador Zn/(Zn+Ni)	k_{HDS} (h ⁻¹)			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
0,00	7,06	10,73	18,67	41,57
0,11	3,35	8,73	16,66	33,80
0,23	7,81	14,22	21,75	27,30
0,49	7,42	19,95	31,18	36,80
0,79	9,61	13,14	19,95	29,55
1,00	1,35	9,61	11,24	24,18

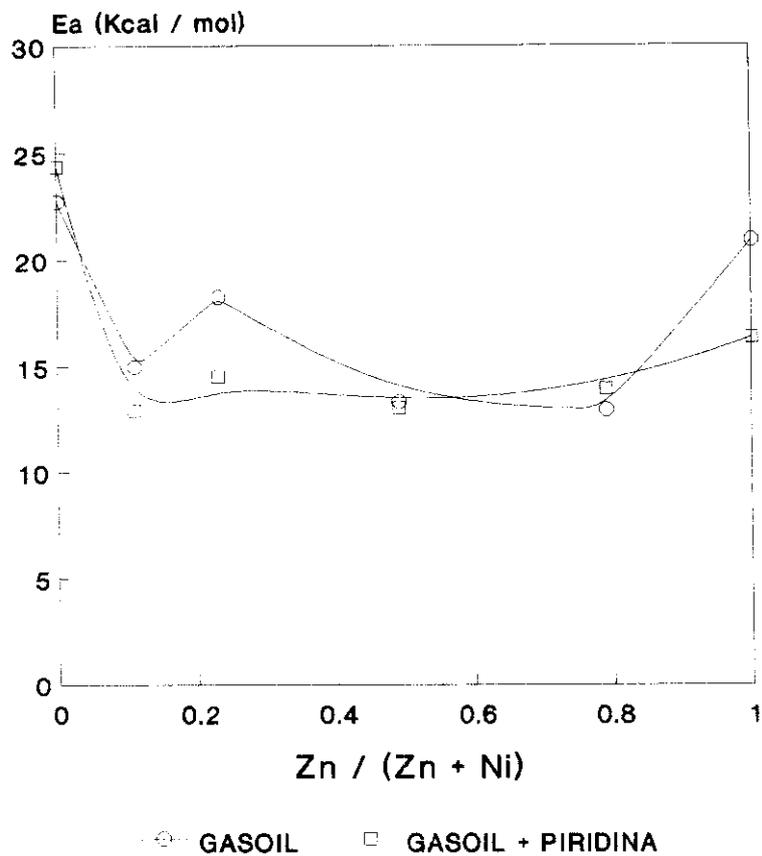


Figura 70. Serie NiZnMo. Energías de activación en la HDS de gasoil y de gasoil + piridina.

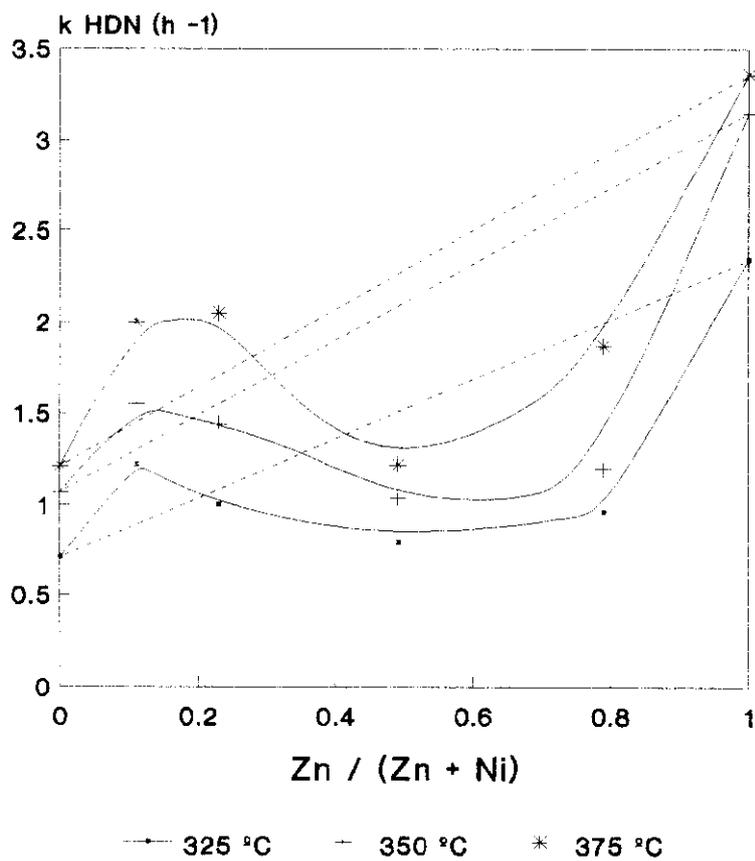


Figura 71. Serie NiZnMo. Actividad en la HDN de gasoil + piridina.

TABLA 49
Catalizadores de NiZnMo
Variación de la actividad HDN de gasoil + piridina con la presión total

Catalizador Zn/(Zn + Ni)	k_{HDN} (h^{-1})			
	4 atm	10 atm	20 atm	30 atm
0,00	0,09	0,24	0,72	1,07
0,11	0,27	0,46	0,91	1,55
0,23	0,49	0,88	1,24	1,44
0,49	0,14	0,40	0,65	1,04
0,79	0,42	0,49	0,96	1,20
1,00	1,11	1,61	2,68	3,15

El orden aparente para el H_2 es generalmente distinto para todos los catalizadores estudiados, lo que nos dice que la presión afecta de manera distinta a cada uno de ellos.

Los catalizadores extremos de la serie y el catalizador NiZn(0,11) son los que presentan mayores valores de n . El hecho de que el catalizador de NiMo presente un valor de n más pequeño que los otros dos, puede deberse a que presenta el peor ajuste de los datos experimentales a la regresión logarítmica (0,870). El catalizador que presenta el máximo relativo para HDS (NiZn(0,49)) presenta un valor de n más alto que el catalizador que presentaba el mínimo para la misma reacción (NiZn(0,23)).

En la figura 74 se representa la k_{HDN} frente a la relación de promotores a distintas presiones totales de hidrógeno. La tendencia es muy similar a todas las presiones y sólo se diferencian, al igual que ocurría con la temperatura, en la posición del máximo relativo que, a 30 atm., parece desplazarse al catalizador NiZn(0,11), mientras que a las demás presiones se observa alrededor de $r=0,23$.

Los valores el orden aparente para el H_2 (n) se muestran en la tabla 50. Se puede observar que el valor de n sigue una tendencia inversa a la actividad HDN. Los catalizadores que presentan los máximos de actividad muestran el valor más pequeño de n .

TABLA 50
Catalizadores de NiZnMo
HDS y HDN simultánea de gasoil + piridina. Ordenes cinéticos aparentes con respecto al H₂

Catalizador Zn/(Zn + Ni)	HDS de gasoil + piridina		HDN de gasoil + piridina	
	n	r	n	r
0,00	0,90	0,890	1,26	0,992
0,11	1,11	0,990	0,85	0,970
0,23	0,62	0,999	0,54	0,991
0,49	0,80	0,968	0,99	0,990
0,79	0,54	0,954	0,55	0,904
1,00	1,32	0,915	0,54	0,984

III.2.3.1 Resultados de caracterización

Espectroscopía de reflectancia difusa

Los catalizadores de la serie NiZnMo se han caracterizado mediante espectroscopía de reflectancia difusa. Las medidas se han realizado tal y como se explica en el apartado III.3.

Los espectros de reflectancia difusa se pueden ver en la figura 75. Todos los catalizadores, excepto el que esta promovido sólo por Zn, presentan el espectro característico del Ni coordinado tetraédricamente (bandas a 600 y a 640 nm) y octaédricamente (banda alrededor de 410 nm).

Con el fin de evaluar semicuantitativamente la relación de Ni octaédrico a tetraédrico en las muestras, se ha calculado la relación de intensidades de las bandas a 410 y 600 nm (I_{410}/I_{600}). En la figura 76 se muestra dicha relación de intensidades frente a la relación de promotores (r). En dicha figura se observa que la sustitución de Ni por pequeñas cantidades de Zn da lugar a un aumento en la concentración de especies superficiales de Ni en coordinación octaédrica, hasta alcanzar un máximo para el catalizador NiZn(0,23). Este efecto, que también se observó en la serie CoZnMo, puede ser debido a la mayor reactividad del Zn con la alúmina, que hace que la espinela de Zn se forme más fácilmente que la de Ni, desplazando este último a posiciones de coordinación octaédrica en la superficie de la alúmina.

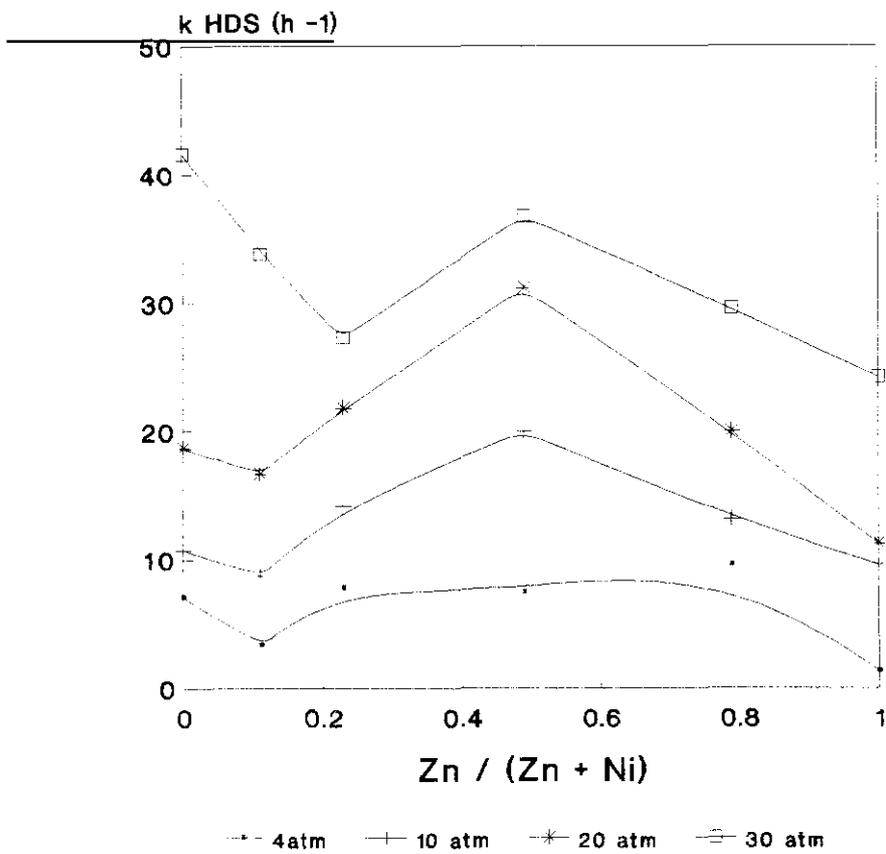


Figura 72. Serie NiZnMo. Variación de la actividad en la HDS de gasoil + piridina con la presión total.

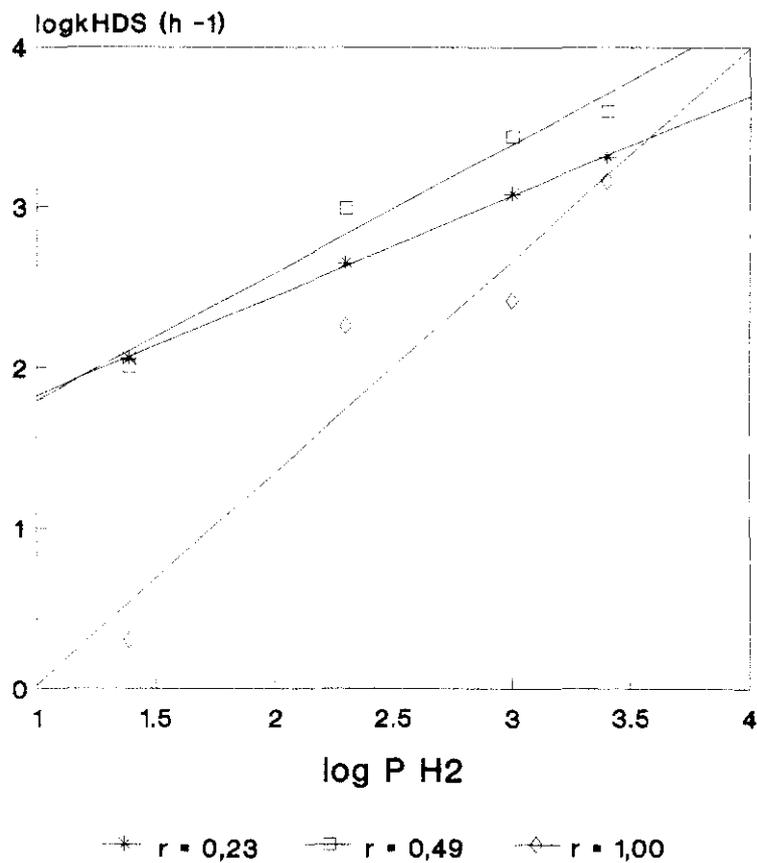


Figura 73A. Serie NiZnMo. Variación del logaritmo de la constante de actividad en la HDN de gasoil + piridina con el logaritmo de la presión total.

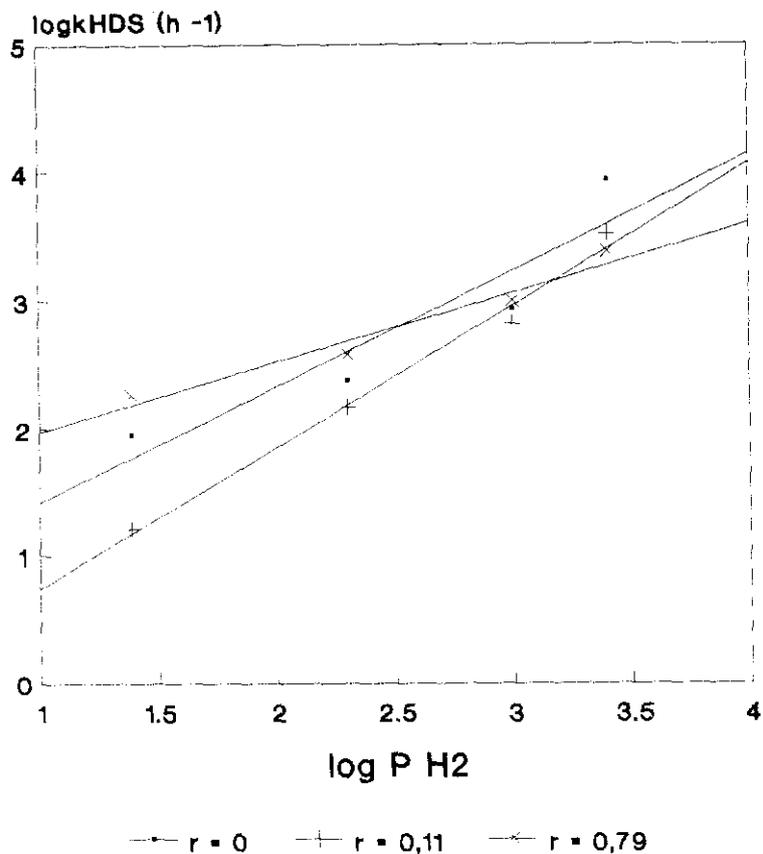


Figura 73B. Serie NiZnMo. Variación del logaritmo de la constante de actividad en la HDS de gasoil + piridina con el logaritmo de la presión total.

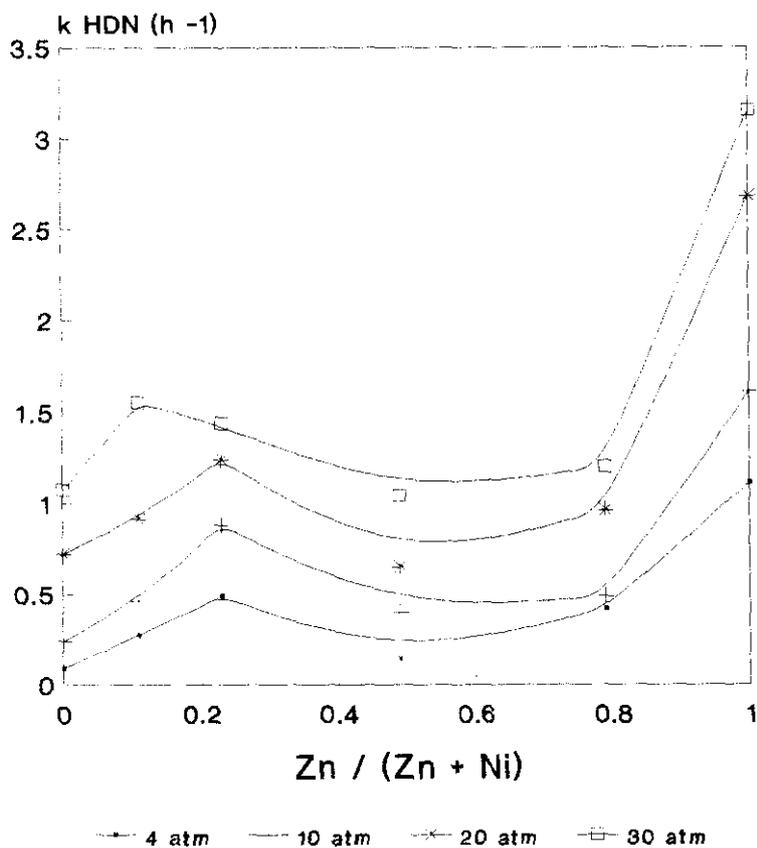


Figura 74. Serie NiZnMo. Variación de la actividad en la HDN de gasoil + piridina con la presión total.

III.2.3.3 Discusión de resultados

En este apartado se discuten los resultados de actividad catalítica y de caracterización de la serie de catalizadores NiZnMo. Dado que se dispone de muy pocos datos de caracterización de esta serie, la discusión es más bien un análisis comparativo con la serie CoZnMo.

Por lo que respecta a la reacción de HDS, está claro que la variación de la actividad con la relación de promotores para la HDS de tiofeno a alta presión es algo distinta de la encontrada para la HDS de gasoil (con y sin piridina). En ambos casos el catalizador de NiMo es el más activo de todos, sin embargo el catalizador de ZnMo, que aparece como el menos activo en la HDS de tiofeno, pasa a ser uno de los más activos en la HDS de gasoil, de modo que a la temperatura más alta presenta más actividad que los catalizadores bipromovidos.

Por otra parte, el ligero efecto promotor relativo (con respecto a considerar que los dos catalizadores actúan independientemente) observado en la HDS de tiofeno para el catalizador NiZn(0,49) (Fig 66) se aprecia mucho más claramente en la HDS de gasoil y, sobre todo, a las temperaturas de 325 y 350°C, en las que dicho catalizador aparece como el más activo de la serie.

Otra diferencia destacable en cuanto a la actividad HDS entre las dos alimentaciones es que con gasoil se observa un notable decrecimiento de la actividad HDS con la introducción de pequeñas cantidades de Zn a la temperatura de 375°C, que no se aprecia en la HDS de tiofeno. De todas formas este decrecimiento se debe al fuerte aumento en actividad que experimenta el catalizador de NiMo al aumentar la temperatura, el cual parece ser el más sensible a las variaciones en las condiciones de reacción. Pues tanto a altas temperaturas como presiones, así como en presencia de piridina se producen fuertes incrementos en la actividad HDS. Esto induce a pensar que estos cambios están relacionados con la reducción-sulfuración de las especies superficiales de Ni que tiene lugar en mayor extensión cuanto más severas son las condiciones de trabajo. Algo parecido ocurre con el catalizador de ZnMo, aunque en menor medida que en el de NiMo.

Los resultados de reflectancia difusa no se correlacionan bien con los resultados de actividad. Así, el máximo encontrado en la concentración de Ni en coordinación octaédrica para el catalizador NiZn(0,23) no se corresponde con ningún máximo en actividad catalítica para HDS, sino que, al contrario, parece coincidir con uno de los mínimos de actividad que

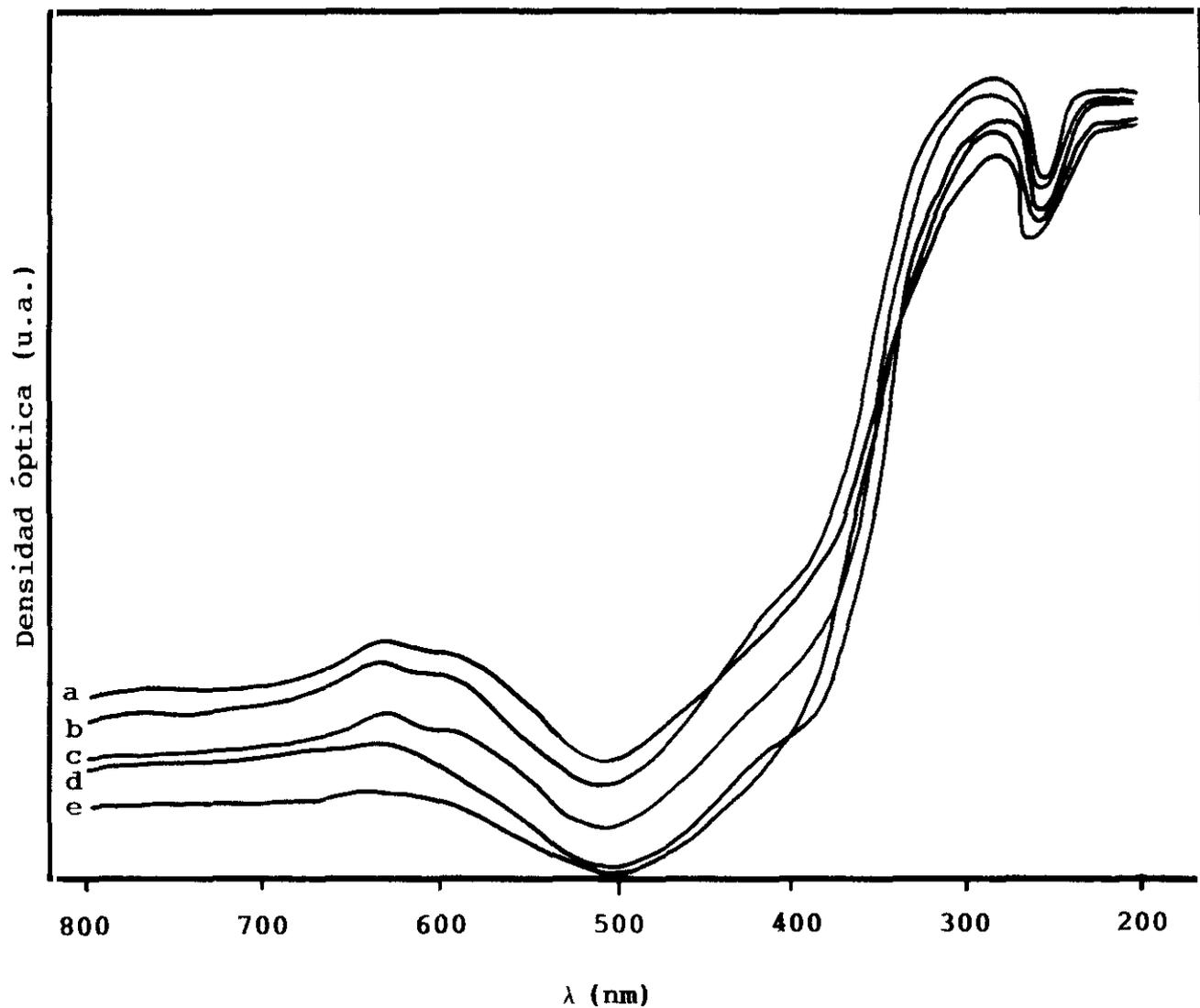


Figura 75. Serie NiZnMo. Espectros de reflectancia difusa de los catalizadores calcinados. a) $r=1$; b) $r=0,23$; c) $r=0,49$; d) $r=0,11$ y e) $r=0,79$.

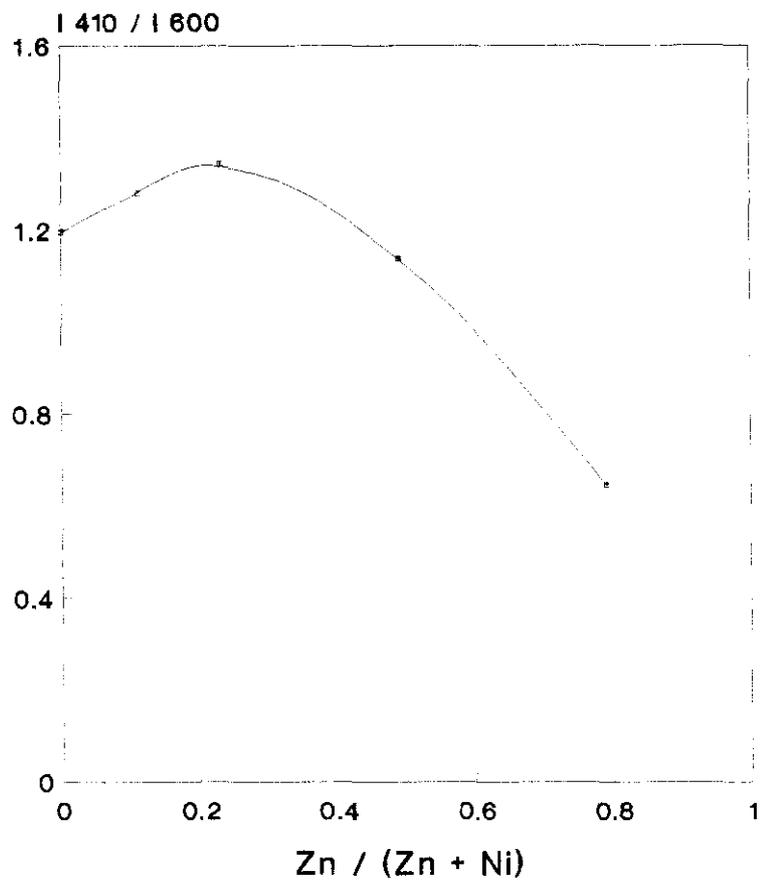


Figura 76. Serie NiZnMo. Espectroscopía de reflectancia difusa. relación entre las intensidades de las bandas a 410 y 600 nm.

se observan en el caso de la HDS de gasoil. Si comparamos los resultados de HDS de tiofeno a alta presión de esta serie con los de la serie CoZnMo vemos algunas analogías que merece la pena destacar. En ambas series el catalizador de ZnMo es el menos activo y se puede apreciar una promoción de la actividad con respecto a considerar la actuación independiente de los promotores, aunque de diferente intensidad. Así, en la serie CoZnMo se aprecia un máximo absoluto para el catalizador CoZn(0,23) mientras que en la serie NiZnMo este máximo es sólo relativo y se da para el catalizador NiZn(0,49). El máximo en actividad HDS encontrado en la primera serie se relacionó con la concentración de Co sulfurado, presumiblemente en coordinación octaédrica, que induce el Zn al provocar la salida del Co de posiciones tetraédricas a octaédricas de la alúmina tal y como indicaban los datos de reflectancia difusa. Como los resultados de reflectancia difusa de la serie NiZnMo también indican que el Zn induce un aumento en la concentración superficial de Ni octaédrico, se puede pensar que el incremento de la actividad HDS está asociado al aumento del Ni octaédrico. El hecho de que en la serie NiZnMo no se aprecie claramente un máximo a altas temperaturas, y sólo un máximo relativo a bajas temperaturas para la relación $r=0,49$, podría deberse a las diferencias en reactividad de los iones Ni^{+2} y Co^{+2} con la alúmina. La mayor reactividad del Ni con respecto al Co puede hacer que la concentración de especies de estos metales, que cambian de sitios tetraédricos a octaédricos por la introducción del Zn, sea menor para el primero que para el segundo y, además, que la concentración de Zn necesaria para producir concentraciones similares de especies superficiales octaédricas de Co y Ni sea mayor en el caso de la serie NiZnMo que para la de CoZnMo. Por esta razón se puede observar que la posición del máximo relativo en actividad HDS se desplaza a concentraciones más altas de Zn en la serie NiZnMo que en la de CoZnMo.

Por lo que respecta a la HDS de gasoil, puede verse que las dos series, NiZnMo y CoZnMo, presentan dependencias de la actividad con la relación de promotores muy similares cualitativamente, aunque distintas en cuanto al nivel de actividad de los catalizadores, dependiendo de la temperatura de reacción. Así, a las temperaturas más bajas las tendencias son muy similares para ambas series, indicando que el mecanismo de sustitución de Co y de Ni por Zn es muy parecido. No obstante, la promoción de la actividad observada para el catalizador CoZn(0,49) es mayor que la del catalizador NiZn(0,49) indicando, de nuevo, la mayor promoción de especies Co octaédricas, con respecto a las de Ni en igual coordinación, inducidas por la presencia de Zn. A la temperatura de 375°C, si bien la forma de la dependencia de la actividad con r parece ser la misma en las dos series,

las diferencias en actividad son mucho más marcadas y, así, el catalizador de CoZn(0,49) presenta una actividad mucho más alta que su homólogo de la serie NiZnMo. Estas diferencias podrían ser debidas a la distinta concentración de especies superficiales de átomos promotores, acentuada por el mayor grado de reducción/sulfuración que se alcanza a las temperaturas más altas. El mínimo observado para el catalizador CoZn (0,11) en la serie CoZnMo parece desplazarse hacia mayores cantidades de Zn en la serie NiZnMo, por las razones anteriormente expuestas de distinta reactividad del Co y el Ni con la alúmina.

Con respecto a la selectividad para hidrogenación de los butenos, las dos series de catalizadores CoZnMo y NiZnMo presentan tendencias similares con la relación de promotores. En ambos casos el catalizador de ZnMo es el que presenta la mayor selectividad para hidrogenación; sin embargo, en la serie CoZnMo se aprecia un mínimo para el catalizador CoZn(0,23), que coincide con el máximo de actividad HDS, y que no se observa en la serie NiZnMo. En el apartado III.2.1.3 se había encontrado para la serie CoZnMo una relación entre la selectividad para hidrogenación y la concentración de especies de Mo^{+5} y también, aunque de forma menos clara, con la concentración de Zn superficial. En el caso de la serie NiZnMo la selectividad para hidrogenación es prácticamente constante desde el catalizador de NiMo hasta el NiZn(0,78), de lo que podríamos deducir que la fracción de átomos de Mo^{+5} , responsables de la actividad hidrogenante, no cambia a lo largo de toda la serie.

La variación de la actividad para la HDN de gasoil + piridina con la relación de promotores $\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Ni})$ sigue una tendencia similar a la de selectividad para hidrogenación de butenos y casi opuesta a la que se observa en la HDS de gasoil (con y sin piridina). Esto parece indicar que, con estos catalizadores y en las condiciones de reacción estudiadas, la HDN está controlada esencialmente por la etapa de hidrogenación del anillo piridínico.

Si estos resultados de HDN los comparamos con los de la serie CoZnMo vemos, en primer lugar, que los catalizadores bipromovidos de la serie CoZnMo presentan una actividad mucho mayor que los de la serie NiZnMo y también que el catalizador monopromovido de ZnMo. Este hecho indica que el efecto promotor para HDN que induce el Zn es mucho mayor con el Co que con el Zn. En el caso de la serie CoZnMo se había asociado el primer máximo en actividad HDN (Fig 19) al aumento en la fracción de Co superficial. Como dicho máximo en HDN coincide con un máximo en la actividad HDS de tiofeno a alta presión, se sugirió que la reacción de HDN podía estar controlada por los centros activos en hidrogenólisis. Por el contrario, en la serie NiZnMo, aunque el máximo relativo de actividad

HDN coincide con un máximo en la concentración de Ni octaédrico superficial medido por DRS, dicho máximo no coincide con un máximo en actividad HDS, por lo que no se puede hablar claramente de control por los centros hidrogenolizantes. Por otra parte, el segundo máximo encontrado en la HDN de piridina para la serie CoZnMo no tiene su homólogo en la serie NiZnMo. Estas diferencias tan marcadas entre las dos series en cuanto a la variación de la HDN con r nos induce a pensar que el mecanismo por el cual se promueve la HDN en las dos series es distinto, y que serían necesarios más estudios para determinar cual es el papel real del promotor Zn sobre el catalizador NiMo en la reacción de HDN.

IV. DISCUSSION GENERAL

IV. DISCUSION GENERAL

Aunque los resultados de cada capítulo ya se han discutido por separado, para tener una visión más completa del trabajo desarrollado en esta Memoria, en este capítulo tratamos de realizar una discusión general de todos los resultados y ver, de una parte, si existe correlación entre las propiedades superficiales de los catalizadores, su composición y su actividad para las diferentes reacciones de HDS, HDN e hidrogenación, y, por otra parte, examinar la intensidad y origen del efecto promotor secundario que generalmente aparece con la incorporación del segundo metal promotor.

De los resultados presentados en el capítulo anterior es evidente que el orden de actividad de los catalizadores es distinto dependiendo de la reacción que se trate. Así, en el caso de los catalizadores monopromovidos de CoMo, NiMo y ZnMo, está claro que el Zn es peor promotor del Mo que el Co o el Ni en la HDS de tiofeno a baja y alta presión. Sin embargo, cuando se estudia la HDS de gasoil los tres promotores no se diferencian mucho en nivel de actividad HDS. Por lo que respecta a la HDN, estos mismos catalizadores siguen un orden de reactividad diferente, según se trate de la HDN de piridina sola o de la HDN de gasoil+ piridina.

Estas diferencias de comportamiento parecen ser debidas a varias causas: 1) La diferente reactividad entre los compuestos de azufre presentes en el gasoil y el tiofeno; 2) cambios en la estructura superficial de los catalizadores con las condiciones de reacción; y 3) efectos termodinámicos y cinéticos de las reacciones estudiadas, que cambian con las condiciones de reacción y con la presencia de competidores. Los análisis de cromatografía líquida y HPLC del gasoil muestran que gran parte de los compuestos de S que contiene este gasoil son alifáticos y, por tanto, fácilmente desulfurables. Esta podría ser la causa de las diferencias encontradas entre la actividad del catalizador de ZnMo, en comparación con los de CoMo y NiMo, al estudiar la HDS de tiofeno a alta presión y la HDS de gasoil. Esto viene apoyado por los resultados de análisis por GC/AED de las muestras de gasoil inicial y desulfurado, que muestran que la distribución de compuestos de azufre en los productos

de reacción es distinta, dependiendo de cual sea el metal promotor del Mo en el catalizador ensayado. En relación con la segunda causa señalada, los resultados de RSE y XPS indican que la distribución de especies superficiales y especialmente el grado de sulfuración de las mismas cambia con las condiciones de reducción/sulfuración de los catalizadores, y que esto puede tener mucha influencia en su actividad catalítica. La concentración de especies de promotor en coordinación octaédrica, el grado de sulfuración y el grado de insaturación de la superficie (número de CUS) está cambiando no sólo con las condiciones de síntesis y pretratamiento del catalizador, sino también con las condiciones de reacción, dando lugar a variaciones en la concentración de especies activas superficiales y, por tanto, en actividad. Y en cuanto a la tercera causa, hay que señalar que hecho de que en muchas de las reacciones de hidrotratamiento estén involucradas varias reacciones elementales distintas (hidrogenación e hidrogenólisis) hace que la actividad del catalizador se vea afectada por el balance de centros de hidrogenólisis e hidrogenación de cada catalizador, además de los aspectos termodinámicos y cinéticos inherentes a las reacciones de equilibrio de hidrogenación de los anillos aromáticos.

Todo esto parece ser la causa de que no se haya observado una correlación satisfactoria entre los datos de actividad, tanto para HDS como para HDN, y los de caracterización de los catalizadores estudiados en esta Memoria y, además, de que la correlación varíe con el tipo de alimentación, por lo que la extrapolación de los resultados obtenidos con los compuestos modelo a las alimentaciones reales de gasoil de destilación directa y de vacío es muy difícil.

En cuanto a los resultados de las tres series de catalizadores bipromovidos, como la incorporación del segundo metal promotor induce generalmente un efecto promotor adicional, el análisis global de estos se hace a continuación tratando separadamente el efecto promotor adicional del Zn sobre el Co y el Ni y, el efecto promotor del Ni y el Zn sobre el Co.

Efecto promotor adicional del Zn sobre los catalizadores de Mo/alúmina promovidos por Co y Ni

El Zn ejerce un efecto promotor adicional sobre el Co y el Ni en catalizadores de Mo/alúmina, pero la intensidad del mismo y la relación óptima de los promotores es distinta dependiendo de la reacción que se estudie y del metal que actúa como primer promotor. Como ya hemos visto, en la HDS de tiofeno a alta presión (Fig 77) no se observa una

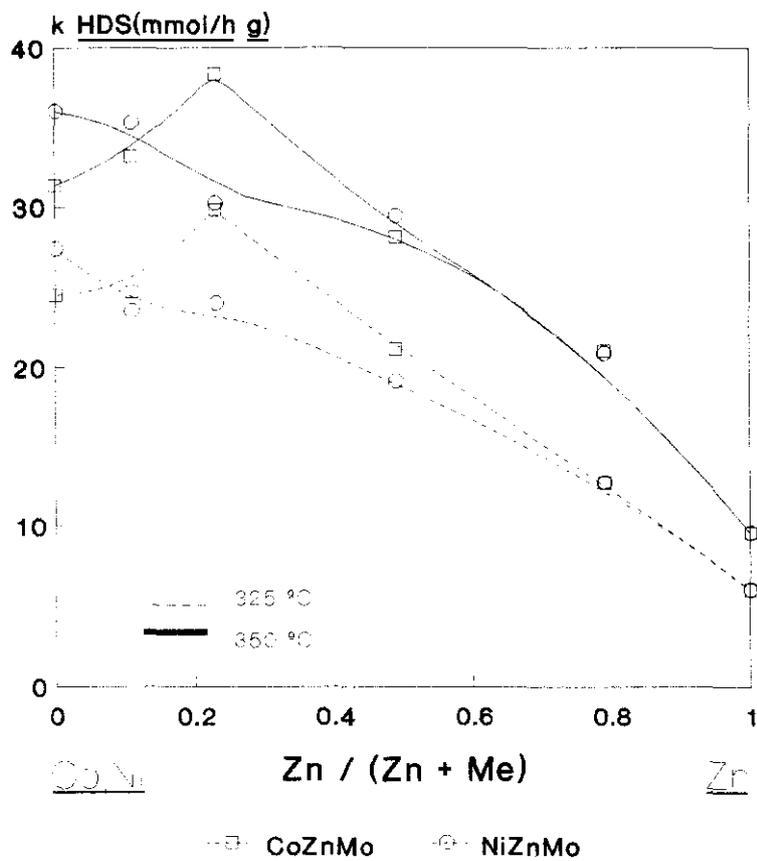


Figura 77. Comparación de las series CoZnMo y NiZnMo. Actividad para la HDS de tiofeno a alta presión.

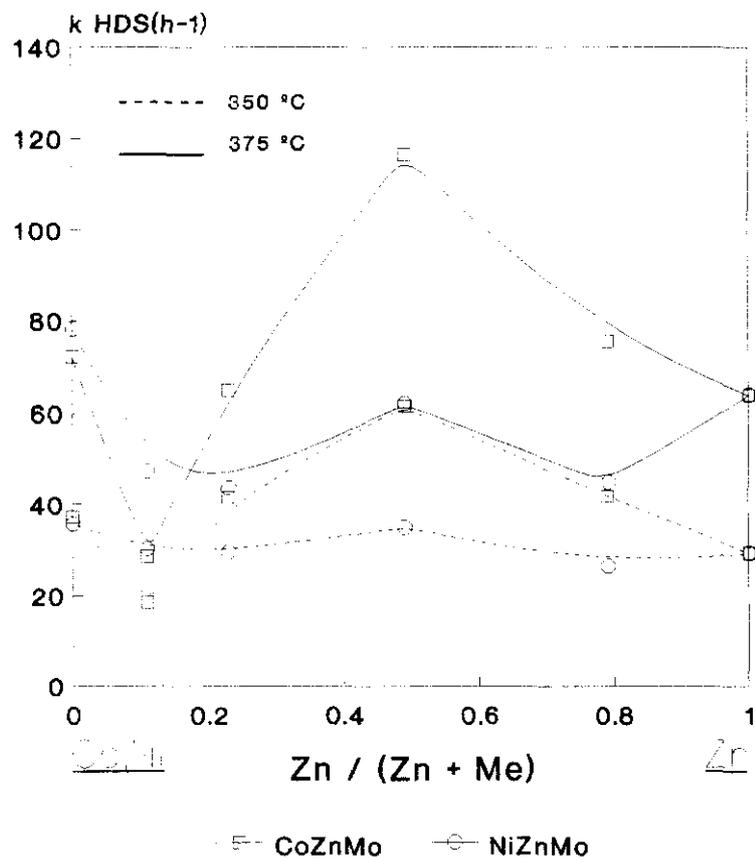


Figura 78. Comparación de las series CoZnMo y NiZnMo. Actividad en la HDS de gasoil.

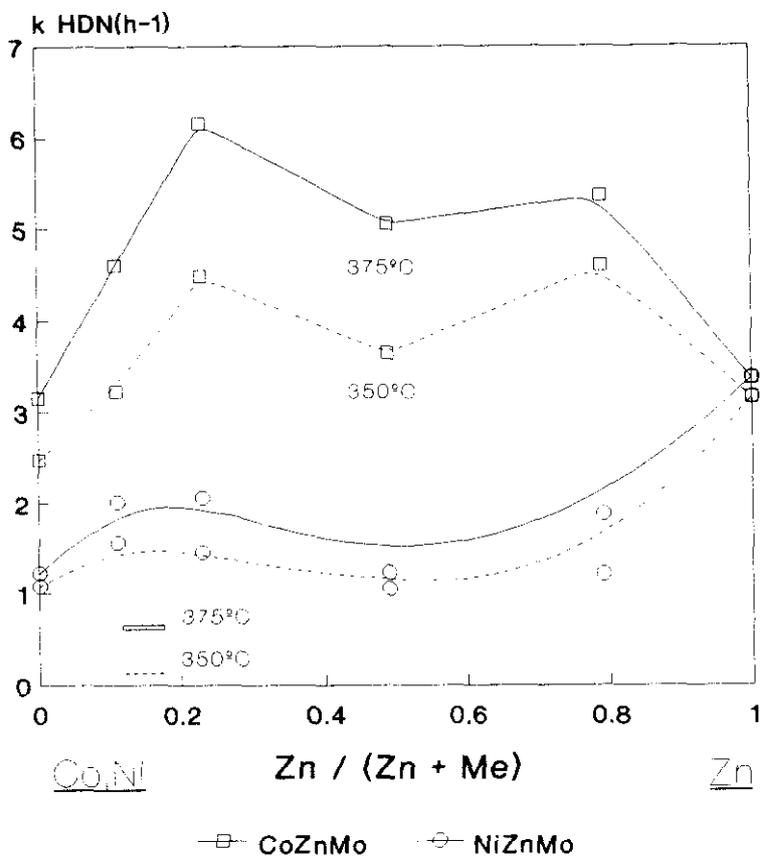


Figura 79. Comparación de las series CoZnMo y NiZnMo. Actividad en la HDN de gasoil + piridina.

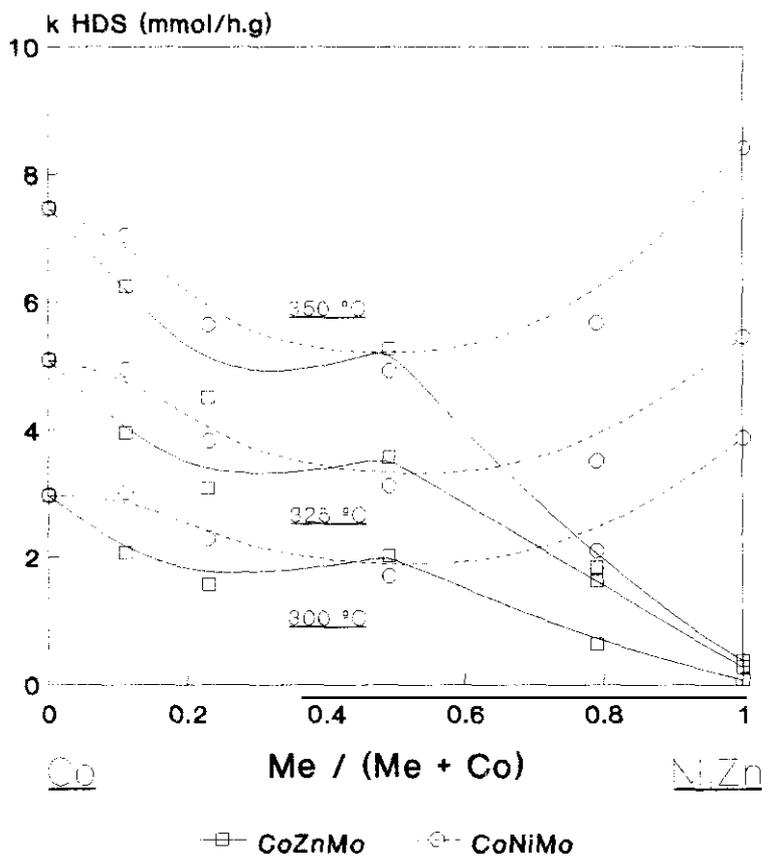


Figura 80. Comparación de las series CoZnMo y CoNiMo. Actividad en la HDS de tiofeno a presión atmosférica.

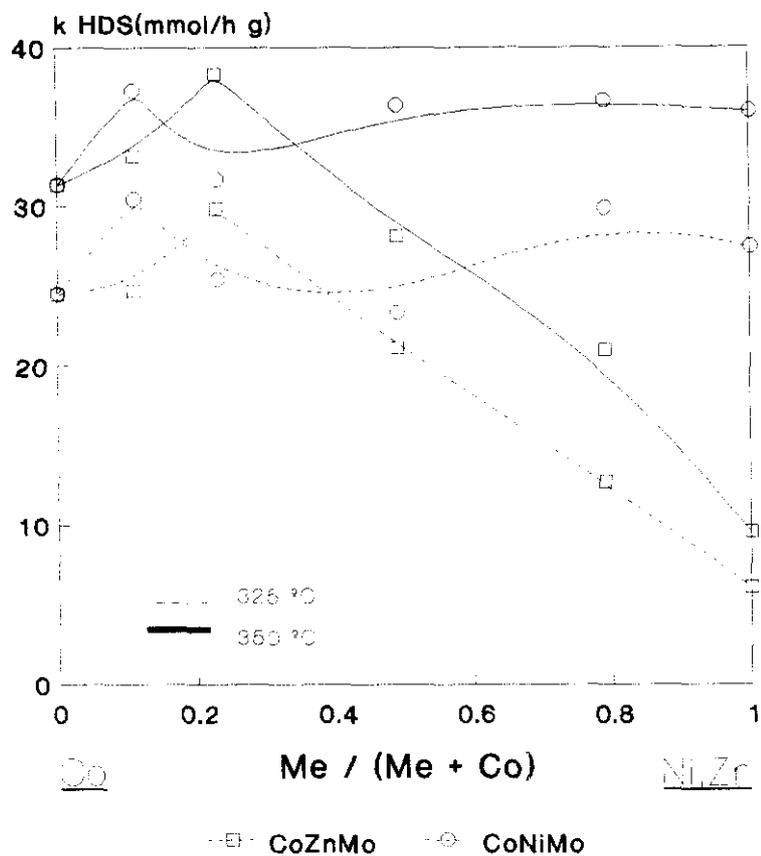


Figura 81. Comparación de las series CoZnMo y CoNiMo. Actividad en la HDS de tiofeno a alta presión.

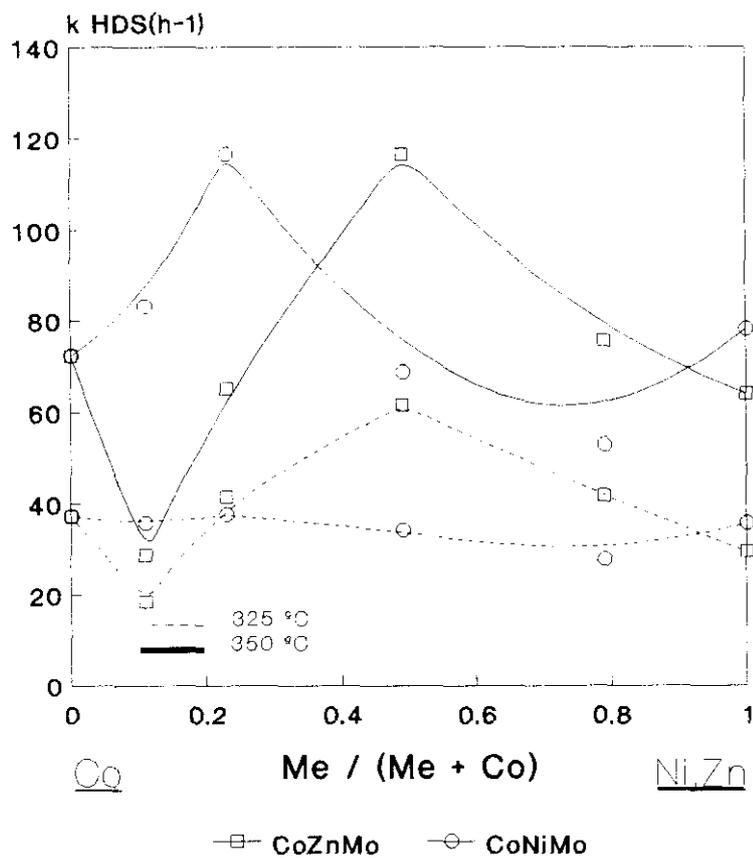


Figura 82. Comparación de las series CoZnMo y CoNiMo. Actividad en la HDS de gasoil.

promoción clara en la actividad al sustituir parcialmente el Ni por el Zn en un catalizador de NiMo. Sin embargo, esta promoción sí que se observa claramente en la serie CoZnMo, dando lugar a un máximo en actividad para el catalizador CoZn(0,23). Como se ha comentado en el apartado anterior, el Zn desplaza al Ni y al Co de posiciones tetraédricas a octaédricas de la red de la alúmina, pero en diferente extensión en ambos casos dada la distinta reactividad del Ni y el Co con la alúmina. Al ser el Ni más reactivo con el soporte que el Co parece razonable que la cantidad de especies metálicas (interaccionando fuertemente con el soporte) desplazadas por el Zn sea menor en el caso del Ni que con el Co.

En la HDS de gasoil (Fig 78) también se observa claramente el efecto promotor del Zn sobre el Co y algo menos apreciable sobre el Ni y, además, la dependencia de la actividad con la relación de promotores es muy similar para ambas series de catalizadores. La única diferencia es que el máximo de actividad para HDS de gasoil es mucho más marcado en el caso de la serie de CoZnMo que en la serie NiZnMo, lo que parece estar de acuerdo con lo encontrado en la HDS de tiofeno a alta presión. En ambas series se produce, además, un decrecimiento de la actividad HDS al sustituir pequeñas cantidades de Co o Ni por Zn. Esto puede deberse a que la cantidad de Zn que sustituye al Co no es suficiente para promover el mismo número de átomos de Mo que lo son por las especies de Co ó Ni, o a que pequeñas cantidades de Zn producen el desplazamiento del Co de posiciones octaédricas a tetraédricas como observaron Chin y Hercules [38]. Esta segunda posibilidad no se ha observado en las medidas de reflectancia difusa sobre ambas series de catalizadores, aunque en la serie de CoZnMo sí se observó un decrecimiento de la cantidad de NO y CO adsorbido con la introducción del Zn. Por tanto, cabe pensar que esta disminución de especies superficiales activas capaces de adsorber NO podría dar lugar al decrecimiento observado en la actividad para bajas concentraciones de Zn.

Por lo que respecta a la HDN de gasoil + piridina (Fig 79), el Zn produce un efecto promotor adicional sobre el Co y el Ni, que es también más marcado en la serie CoZnMo que en la de NiZnMo. Se observa, además, que mientras todos los catalizadores bipromovidos de la serie CoZnMo son más activos que el catalizador monopromovido de ZnMo, en el caso de la serie de NiZnMo el mejor catalizador de la serie es el monopromovido por Zn.

Este efecto promotor del Zn en HDN no parece estar asociado a un sólo factor, sino

a varios. En primer lugar se señala el aumento de la actividad hidrogenolítica que se produce al aumentar la concentración superficial de átomos de Co por la presencia del Zn. Estos centros serían activos tanto en HDS como en HDN. En segundo lugar está la conocida capacidad hidrogenante del ZnO. Como el Zn soportado sobre la alúmina es difícil de sulfurar [36], cabe suponer que algunas especies de Zn sin sulfurar, posiblemente como ZnO, se encuentren en la superficie de los catalizadores bipromovidos. Dado que en la HDN de piridina hay una etapa de hidrogenación previa a la ruptura del anillo, esta modificación del balance de centros hidrogenantes a hidrogenolizantes que induce la presencia del Zn podría ser la causa del aumento en la actividad HDN presentada por los catalizadores bipromovidos. En este sentido, merece la pena destacar que el catalizador de ZnMo presenta la mayor selectividad para hidrogenación de todos los catalizadores de ambas series. Por último está el menor efecto promotor del Zn sobre el Mo comparado con el Co y el Ni, que puede hacer que aumente la concentración relativa de especies de Mo no promovidas, como se observó en las medidas de RSE, las cuales tienen mayor actividad en las reacciones de hidrogenación.

Efecto promotor del Ni sobre el Co

El Ni también ejerce un efecto promotor adicional sobre el Co, que sólo se manifiesta claramente en las condiciones más severas de reacción/sulfuración, o sea a alta presión. Este efecto promotor del Ni sobre el Co lo compararemos con el ya descrito del Zn sobre el Co. Así, pues, las medidas de HDS de tiofeno a presión atmosférica realizadas sobre las dos series (Fig 80) muestran que, o bien no se produce promoción sino decrecimiento en la actividad al introducir el segundo promotor (serie CoNiMo), o ésta tiene un carácter relativo (serie CoZnMo). El comportamiento es sensiblemente distinto cuando las medidas de HDS de tiofeno se realizan a alta presión de hidrógeno (Fig 81). En este caso se observa que la sustitución del Co por pequeñas cantidades de Ni ó Zn da lugar a un incremento de la actividad HDS con respecto a la esperada si los dos promotores actuaran independientemente. El hecho de que los máximos en actividad aparezcan a distintas relaciones de promotores para las dos series puede ser debido a diferencias en la actividad intrínseca de los dos promotores Ni y Zn y/o a la distinta reactividad de los mismos con la alúmina. Como se ha visto por medidas de reflectancia difusa y XPS (en el caso de la serie de CoZnMo) y de infrarrojo de NO quimisorbido (en la serie de CoNiMo), tanto el Zn como

el Ni inducen la salida del Co de posiciones de coordinación tetraédrica a octaédrica de la alúmina, aumentando así la concentración superficial de las especies de Co sulfurado responsables del aumento en la actividad HDS. Otro hecho a tener en cuenta es que cuando se sustituyen pequeñas cantidades de Co por Ni, los átomos de Ni que quedan en posiciones octaédricas en la superficie y que tienen una actividad intrínseca alta en comparación con los de Zn, podrían también participar en la reacción de HDS, contribuyendo a que el máximo de actividad se produzca a menores porcentajes de sustitución en el caso de la serie CoNiMo que en la serie CoZnMo.

En la HDS de gasoil (Fig 82) se vuelve a repetir una tendencia similar a la encontrada en la HDS de tiofeno a alta presión, pero con la salvedad de que la actividad intrínseca del catalizador de ZnMo es ahora comparable a la de los otros dos promotores. No obstante, se produce un desplazamiento de los máximos de actividad hacia los catalizadores con mayor contenido en el segundo promotor (Ni ó Zn) y se mantiene el orden de aparición de los máximos para las dos series; $r=0,23$ para la serie CoNiMo y $r=0,49$ para la serie de CoZnMo. En ambas series se observa que la intensidad de los efectos observados se incrementa con la temperatura de reacción y que los máximos en actividad HDS obtenidos para ambas series son de igual magnitud. Este aumento en la actividad no sólo puede atribuirse a una mayor reducción/sulfuración de las especies promotoras, entre otras razones porque el Zn superficial es más difícil de sulfurar que los otros dos promotores, sino también a que está variando la concentración superficial de centros activos, bien por la formación de fases del tipo "CoMo" y "NiMo" o bien por la creación de una proporción mayor de centros de coordinación insaturada (CUS) en la superficie.

Curiosamente la actividad HDN para las dos series (Fig 83) varía de forma similar con la relación de promotores, aunque el Zn promueve más la HDN que el Ni, dando lugar a máximos en actividad más pronunciados en la serie CoZnMo que en la de CoNiMo. En ambos casos, y al igual que ocurría en la HDS, se puede asociar la actividad HDN con la concentración superficial de las especies del promotor, Co en la serie CoZnMo y ambos promotores (Co y Ni) en la serie NiZnMo. Las diferencias observadas en la promoción para las dos series podrían deberse a la mayor actividad hidrogenante del Zn con respecto al Ni, lo que podría contribuir al máximo observado a altas concentraciones del segundo promotor, el cual es de mayor intensidad en la serie de CoZnMo que en la serie de NiZnMo.

Estas dos series, al igual que la serie de CoNiMo comentada en el apartado anterior,

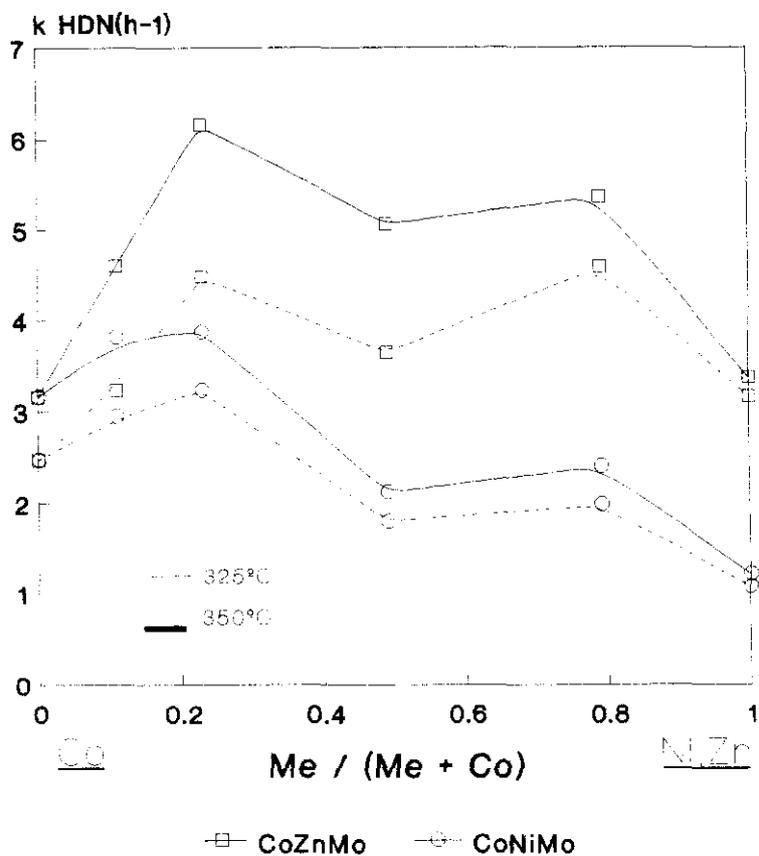


Figura 83. Comparación de las series CoZnMo y CoNiMo. Actividad en la HDN de gasoil + piridina.

son también muy sensibles al aumento de la presión de hidrógeno, produciéndose cambios en la posición de los máximos de actividad y en la intensidad de los mismos al aumentar la presión de trabajo. Esto nos indica que en este tipo de catalizadores la concentración de especies activas o la naturaleza de las mismas es muy sensible a cambios en las condiciones de pretratamiento y reacción. Esta es la causa por la que se pueden obtener diferentes resultados con la misma serie de catalizadores dependiendo de la alimentación y las condiciones de reducción/sulfuración, tanto previas a la realización de la evaluación catalítica como en las condiciones de reacción.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

V RESUMEN Y CONCLUSIONES

Esta tesis doctoral tiene como objetivo el estudiar el efecto de distintos promotores del Mo en catalizadores monopromovidos (CoMo, NiMo y ZnMo) y bipromovidos (CoNiMo, CoZnMo y NiZnMo) para diferentes reacciones de hidrotratamiento: HDS de tiofeno y gasoil, hidrogenación de butenos y HDN de piridina y de gasoil+ piridina. Con este fin se ha realizado el diseño, construcción y puesta a punto de dos instalaciones para la medida de la actividad catalítica a presión atmosférica (reactor de vidrio) y a alta presión (microreactor de acero y reactor escala semi-planta piloto).

Asímismo, se prepararon por impregnación tres series de catalizadores con un contenido fijo de MoO_3 (8%) y de óxidos de metales promotores (3%), variando la relación atómica de los metales promotores dentro de cada serie de 0 a 1. La actividad de estos catalizadores se evaluó para las reacciones de HDS de tiofeno a presión atmosférica y a alta presión, HDN de piridina, HDS de gasoil, así como HDS y HDN de gasoil + piridina.

Las tres series de catalizadores se caracterizaron con diversas técnicas físico-químicas: espectroscopía de reflectancia difusa, XPS y quimisorción de gases. El gasoil empleado en las medidas de actividad también se caracterizó por cromatografía preparativa, HPLC y cromatografía de gases con detector de emisión atómica.

La discusión de los resultados obtenidos en este estudio nos permite formular las siguientes conclusiones :

1. El catalizador monopromovido de ZnMo es más difícil de reducir y de sulfurar que los de CoMo y NiMo, lo que hace que el primero sea menos activo que los segundos en la HDS de tiofeno a presión atmosférica. Como la presión de hidrógeno favorece la reducción-sulfuración del Zn, ello hace que las diferencias en actividad entre los tres promotores disminuyan cuando la HDS de tiofeno se realiza a alta presión.

2- Estas diferencias en actividad entre el catalizador de ZnMo y los otros dos monopromovidos, son más pequeñas en la HDS de gasoil que en la de tiofeno, esto parece deberse a la gran cantidad de compuestos alifáticos de azufre que contiene dicho gasoil, los cuales son más fáciles de desulfurar. Sin embargo, la distribución del azufre en los productos

de reacción no cambia apreciablemente, con respecto a la alimentación, sobre el catalizador de ZnMo y sí sobre los de CoMo y NiMo. Se observó que el catalizador de NiMo presenta mayor capacidad para desulfurar compuestos del tipo benzotiofénico que el CoMo, mientras que éste último desulfura en mayor grado los compuestos de mayor punto de ebullición.

3- El catalizador de NiMo fué más activo que el catalizador de CoMo en la mayoría de las condiciones de reacción ensayadas para HDS, lo que parece deberse a la mayor reducibilidad y concentración superficial de especies metálicas en coordinación octaédrica que presenta el primero con respecto al segundo.

4- El catalizador monopromovido de ZnMo presenta, sin embargo, mayor selectividad hidrogenante que los homólogos de CoMo y NiMo, lo que parece estar asociado más con la concentración de Mo no promovido que con la concentración de Zn en superficie, ya que el catalizador de Mo/alúmina presenta mayor selectividad hidrogenante que los promovidos por Co y Ni.

5- Por el contrario, el catalizador de ZnMo presenta menor actividad para la HDN de piridina sola que los de CoMo y NiMo. Sin embargo, cuando la HDN de piridina se realiza en presencia de gasoil el orden de actividad es el inverso. Esto parece ser debido a factores de competitividad entre las moléculas con S y N, que altera la etapa controlante de la reacción de HDN (hidrogenación ó hidrogenólisis), y/o a cambios en el balance de centros activos hidrogenantes e hidrogenolizantes del catalizador por modificaciones de las condiciones de reacción y de la relación p_{H_2}/p_{H_2S} .

6- El efecto promotor adicional del Zn y el Ni sobre catalizadores de CoMo, que se observó en trabajos anteriores en la HDS de gasoil a alta presión, no se aprecia en la HDS de tiofeno a presión atmosférica, pero sí cuando ésta se realiza a alta presión. Esto es debido a que el grado de reducción-sulfuración alcanzado por los catalizadores es relativamente bajo a presión atmosférica.

7- La sustitución parcial del Co por Zn en un catalizador de CoMo/alúmina, y del Co por Ni en uno de NiMo/alúmina, da lugar a un aumento en la concentración de especies superficiales de Co, las cuales experimentan una redistribución pasando de sitios tetraédricos a octaédricos. Ello origina un incremento en la actividad para HDS de tiofeno y de gasoil a alta presión sobre la serie de CoZnMo, con la aparición de máximos a distintas relaciones de promotores (r) según la alimentación: $r=0,23$ para HDS de tiofeno; y $r=0,49$ en la HDS de gasoil. Este comportamiento no se reproduce del mismo modo en la serie NiZnMo, en

la cual sólo se observa un máximo relativo para los catalizadores con $r=0,49$, tanto en HDS de tiofeno como en HDS de gasoil. Esto se atribuye a que el Zn desplaza al Ni y al Co de los centros tetraédricos en diferente extensión, causado por la distinta reactividad de los tres promotores con la alúmina.

8- El efecto promotor adicional del Zn sobre el Co y el Ni que se aprecia en HDS no se refleja en la selectividad para hidrogenación. En ambas series (CoZnMo y NiZnMo) el catalizador monopromovido de ZnMo es el que presenta la actividad más alta para hidrogenación. Esta parece estar relacionada más con la concentración de Mo no promovido que con la concentración de Zn en superficie.

9- Al igual que sucede en HDS, en la HDN de gasoil + piridina el Zn también actúa como promotor adicional del Co y el Ni, aunque el efecto aparece con distinta intensidad para las dos series. En la serie CoZnMo se aprecian dos máximos en actividad para $r=0,23$ y $r=0,78$; el primero de ellos parece estar relacionado con la concentración de Co superficial (centros fundamentalmente hidrogenolíticos); y el segundo con la concentración de centros hidrogenantes de Mo no promovido. En la serie NiZnMo también se observa un pequeño máximo en actividad para el catalizador con $r=0,23$, pero éste es sólo relativo puesto que el catalizador de ZnMo es el que presenta la mayor actividad HDN en esta serie. Por tanto se puede concluir que el Zn promueve más la HDN en el Co que en el Ni. La causa de éstas diferencias entre las dos series parece ser la misma dada en la conclusión 7, que la cantidad de especies superficiales desplazadas por el Zn de sitios tetraédricos a octaédricos es mayor en el caso del Co que en el del Ni.

10- La sustitución parcial del Co por Ni en un catalizador de NiMo/alúmina genera un aumento en el Co superficial en coordinación octaédrica lo que a su vez induce que la actividad para la HDS de tiofeno y gasoil a alta presión se incremente con la aparición de máximos a $r=0,23$ para el gasoil y $r=0,11$ para el tiofeno. La razón de que estos máximos se produzcan a valores de r menores en esta serie que en la serie CoZnMo puede deberse a la mayor actividad intrínseca HDS del Ni con respecto al Zn.

11- El Ni ejerce un pequeño efecto promotor adicional sobre el Co en hidrogenación, que es mas notorio en la HDS de tiofeno a presión atmosférica que a alta presión. No se ha podido correlacionar esta selectividad hidrogenante con ninguno de los resultados de caracterización.

12- La variación de la actividad HDN de la serie CoNiMo en función de la relación

de promotores presenta dos máximos. El primero se puede asociar a la concentración de Co superficial en coordinación octaédrica. El segundo parece estar relacionado con la concentración de ambos promotores (Co y Ni) en superficie.

13- En las tres series de catalizadores estudiadas, la tendencia de la actividad HDS y HDN con r es muy sensible a cambios en las condiciones de reacción (temperatura, presión de hidrógeno, p_{H_2}/p_{H_2S} ...etc), produciéndose cambios en la posición de los máximos de actividad y en la intensidad de los mismos al variar dichas condiciones. Los órdenes aparentes para el H_2 calculados indican que la presión de H_2 no influye de la misma forma para todos los catalizadores de las series.

VI. BIBLIOGRAFIA

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] D.C. McCulloch, **Applied Industrial Catalysis**, Vol. I. Academic Press. Inc. (1983), 69.
- [2] B. Delmon, **Conferencia plenaria del XX Congreso Iberoamericano de Catálisis**. Segovia 1992. Vol. 1. Pag. 3.
- [3] A. Iino, R. Iwamoto, T. Mitani, **Proceedings of the First Japan-EC Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science & Technology**, B-03, Pag. 32, December 2-4, 1991, Tokyo.
- [4] P. Grange, **Catal. Rev. Sci. Eng.** **21**,(1) (1980) 135.
- [5] H. Topsøe, B.S. Clausen, N. Topsøe, E. Pedersen, **Ind. Eng. Chem. Fundam.** **25**, (1986) 25-30.
- [6] R. Prins, H.J. De Beer, G.A. Somorjai, **Catal. Rev. Sci. Eng.** **31**, (1989) 1.
- [7] R.R. Chianelli, **Catal. Rev. Sci. Eng.** **26**, (1984) 361.
- [8] J.R. Katzer, R. Sivasubramanian, **Catal. Rev. Sci. Eng.** **20**, (1979) 155.
- [9] T.C. Ho, **Catal. Rev. Sci. Eng.** **30**, (1988) 117.
- [10] G. Perot, **Catal. Today** **10**, (1991) 447.
- [11] S. Kasztelan, T. des Courieres, M. Breysse, **Catal. Today** **10**, (1991) 443.
- [12] P.J. Owens, C.H. Amberg, **Advan. Chem. Ser.** **33**, (1961) 182.

- [13] P. Desikan, C.H. Amberg, **Can. J. Chem.** **41**, (1963) 1966.
- [14] P.J. Owens, C.H. Amberg, **Can. J. Chem.** **40**, (1962) 941.
- [15] M.L. Vrinat, **Appl. Catal.** **6**, (1983) 137.
- [16] T. Kabe, N. Todo, **Nkogyo Kagaku Zasshi** **174**, (1971) 1566.
- [17] J. Devanneux, J. Maurin, **J. Catal.** **69**, (1981) 202.
- [18] D.H. Broderick, B.C. Gates, **AIChE J.** **27**, (1981) 663.
- [19] C.N. Satterfield, M. Modell, J.A. Wilkens, **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.** **19**, (1980) 154-160.
- [20] C.N. Satterfield, M. Modell, J.F. Mayer, **AIChE Journal** **21**, (1975) 1100.
- [21] Q. Qusro, F.E. Massoth, **Appl. Catal.** **29**, (1989) 375-379.
- [22] S. Betteridge, R. Burch, **Appl. Catal.** **23**, (1986) 413-424.
- [23] M.J. Ledoux, **J. Catal.** **121**, (1990) 70.
- [24] J.F. Cocchetto, C.N. Satterfield, **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.** **15**, (1976) 272.
- [25] H.G. McIlvried, **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.** **10**, (1971) 125-130.
- [26] J. Sonnemans, F. Goudriaan, P. Mars, **Int. Congr. Catal. 5th, Palm Beach, FL, 1972**, pap. 78.
- [27] J. Sonnemans, G.H. Van der Berg, P. Mars, **J. Catal.** **31**, (1973) 220-230.
- [28] C.N. Satterfield, J.F. Cocchetto, **AIChE J.** **21**, (1975) 1107.
- [29] G. Descat, J. Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, **Proced. IX Iber. Sym. on Catal. Lisbon. Vol. 2**, (1984) 1284.

- [30] P. Gerald, **US. 2790751** (Apr. 30, 1957).
- [31] F. Goudriaan, H. Gierman, J.C. Vlugter, **J. Inst. Petrol. London** **59**, (1973) 565.
- [32] V.H.J. De Beer, T.H.M. Van Sint Fiet, J.F. Engelen, A.C. Van Haandel, M.W.J. Wolfs, C.H. Amberg, G.C.A. Schuit, **J. Catal.** **35**, (1972) 357.
- [33] V.H.J. De Beer, T.H.M. Van Sint Fiet, G.H.A.M. Van der Steen, A.C. Zwaga, G.C.A. Schuit, **J. Catal.** **35**, (1974) 297.
- [34] M. Ternan, R.J. Williams, B.I. Parsons, **J. Catal.** **42**, (1976) 177-179.
- [35] M. Lo Jacono, M. Schiavello in "**Preparation in Catalysis**" (B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.), pp. 474-478. Elsevier, Amsterdam, (1976).
- [36] B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, **J. Catal.** **86** (1984) 266-279.
- [37] A. Maezawa, Y. Okamoto, T. Imanaka, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I** **83**, (1987) 665-674.
- [38] R.L. Chin, D.M. Hercules, **J. Catal.** **74**, (1982) 121.
- [39] H.J. Thomas, M.N. Blanco, C.V. Cáceres, N. Firpo, F.J. Gil Llambias, J.L.G. Fierro, A. López Agudo. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** **86**, (1990) 2765-2773.
- [40] O. Weisser, S. Landa, **Sulphide Catalysis: Their properties and Applications**, Pergamon, Oxford (1973).
- [41] P.C.H. Mitchell, "**Catalysis**" (C. Kemball, ed.), **The Chemical Society, London, Vol. 1**, (1977) p. 228.
- [42] A.L. Hensley, **US Pat. 3.849.296**, (1974).
- [43] H. Beuther, R.A. Flinn, J.M. McKinley, **Ind. Eng. Chem.** **51**, (1959) 1349.

- [44] F. Trifiró, P.L. Villa, P. Pasquon, A. Iannibello, V. Verti, **Chim. Ind. (Milán)** **57**, (1975) 173.
- [45] N.P. Martínez, P.C.H. Mitchell, "Proceedings of the Climax 4th Int. Conf. on the Chemistry and uses of Molybdenum" (H.F.Barry and P.C.H. Mitchell Eds.) Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan (1979) p. 105.
- [46] F.J. Gil Llambias, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón, A. López Agudo, "Proceedings of the Climax 4th Int. Conf. on the Chemistry and uses of Molybdenum" (H.F.Barry and P.C.H. Mitchell Eds.) Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan (1982) p. 361.
- [47] J. Brito, R. Golding, F. Severino, J. Laine, **Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.** **27**, (1982) 762.
- [48] J. Laine, F. Severino, R. Golding, **J. Chem. Tech. Biotechnol.** **34A**, (1984) 387-393.
- [49] C. Cáceres, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, F. Severino, J. Laine, **J. Catal.** **97**, (1986) 219-227.
- [50] J. Laine, F. Severino, C.V. Cáceres, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, **J. Catal.** **103**, (1987) 228-231.
- [51] A. López Agudo, J.L.G. Fierro, C. Cáceres, J. Laine, F. Severino, **Appl. Catal.** **30**, (1987) 185-188.
- [52] J.L.G. Fierro, A. López Agudo, P. Grange, B. Delmon, **Proceedings of the Eighth Int. Cong. on Catal.**, Verlag Chemie: Weinheim, Vol. II, (1984), 363-373.
- [53] J.F. Cambra, **Tesis Doctoral**, Universidad del País Vasco, Bilbao 1989.
- [54] J.F. Cambra, P.L. Arias, M.B. Güemez, J.A. Legarreta, J.L.G. Fierro, **Ind. Eng. Chem. Res.** **30**, (1991) 2365-2371.

- [55] F.J. Gil Llambias, **Tesis Doctoral**, Universidad Complutense (Madrid), 1980.
- [56] Y. Okamoto, A. Maezawa, M. Kitamura, I. Toshinobu, **Appl. Catal.** **55**, (1989) 215.
- [57] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, **J. Catal.** **15**, (1969) 179.
- [58] J. Masson, B. Delmon, J. Nechtschein, **C.R. Acad. Sci. Ser. C266**, (1968) 428.
- [59] A.V. Ramaswamy, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, **J. Catal.** **42**, (1976) 107.
- [60] N.P. Martínez, P.C.H. Mitchell, P. Chiplunker, **J. Less-Common Met.** **54**, (1977) 333.
- [61] H. Topsøe, **J. Catal.** **75**, (1976) 107.
- [62] F.E. Massoth, **J. Catal.** **36**, (1975) 164.
- [63] J. Laine, K.C. Pratt, D. Trimm, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** **18**, (1979) 329.
- [64] A. Morales, M.M. Ramirez de Agudelo, **Appl. Catal.** **23**, (1985) 23-34.
- [65] I.A. Van Parijs, G.F. Froment, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** **25**, (1986) 431-436.
- [66] G.C. Stevens, T. Edmonds, **J. Catal.** **71**, (1981) 230.
- [67] B. Delmon, **Proc. 3rd Int. Conf. on the Chem. and Uses of Molybdenum**, (H.F. Barry and P.C.H. Mitchell Eds.) Climax Molybdenum Co., Ann Arbor (1979).
- [68] F.E. Massoth, K.S. Chung, **Proc. 7th Int. Cong. Catal. Elsevier, New York**, (1981) p. 629.
- [69] D.L. Harrison, D. Nicholls, H. Steiner, **J. Catal.** **7**, (1967) 359-364.

- [70] R. Candia, B.S. Clausen, J. Bartholdy, N. Topsøe, B. Lengeler, H. Topsøe. **Proceedings of the Eighth Int. Cong. on Catal.**, Verlag Chemie: Weinheim, **Vol. II**, (1984), 375-386.
- [71] L. Portela, P. Grange, B. Delmon. **IVth Workshop on Hydrotreatment**. Lonvain-la-Neuve. (1991), 985-991.
- [72] E. Furimsky, **Erdgas** **36**, (1983) 518.
- [73] L. Vargas Fernández, J. Lluch Urpi, **Ingeniería Química**, Mayo (1975) 57-64.
- [74] M.J.Girgis, B.C. Gates, **Ind. Eng. Chem. Res.** **30**, (1991) 2021-2058.
- [75] M. Shelet, M.A.Z. Wheeler, H.C. Yao, **Surf. Sci.** **47**, (1975) 697.
- [76] N. Topsøe, H. Topsøe, **J. Catal.** **75**, (1982) 354.
- [77] W.K. Hall, M. Lo Jacono, **Sixth Int. Congr. on Catal. London**, (1976) 12-16.
- [78] J. Laine, **Acta Cient. Venezolana** **27**, (1982) 121.
- [79] G. Perot, **Catalysis Today** **10**, (1991) 447-472.
- [80] P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, **76**, (1980) 929-938.
- [81] A.J.A. Konings, W.L.J. Brentjens, D.C. Koningsberger, V.H.J. de Beer, **J. Catal.** **67**, (1981) 145.
- [82] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, **J. Catal.** **84**, (1983) 386.
- [83] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, **J. Catal.** **77**, (1982) 293.
- [84] D. Pirotte, F. Delannay, P. Grange, B. Demon, **XII Congreso Iberoamericano de Catálisis**. Rio de Janeiro, Brasil (L.Nogueira, Y.L.Lam, A. Costa Faro, E.Falabella, eds.)
- [85] A. Amorelli, Y.D. Amos, C.P. Haisig, J.J. Kosman, R.J. Jonker, M. de Wind, J. Vrieling, J. Th. Jelink, **Hidroc. Proc. June**, (1992) 93-101.

- [86] F. Maruyama, K. Morinaga, T. Suzuca, **Proceedings of the First Japan-EC Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science & Technology**, P-08, Pag. 240-243.
- [87] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima. **Proceedings of the First Japan-EC Joint Workshop on the Frontiers of Catalytic Science & Technology**, P-06, Pag. 232-235, December 2-4, 1991, Tokyo.
- [88] L. Bouyssieres, C. Flores, J. Poblete, F.J. Gil Llambías. **Appl. Catal.** **23**, (1986) 271-280.
- [89] G.C. Stevens, T. Edmonds, J. Less. **Common Metals**, **54** (1977) 321-330.
- [90] I. Van Parys, G.F. Froment, B. Delmon. **Bull. Soc. Chim. Belg.**, **93** (1984) 823.
- [91] B. Delmon, "Catalysts in Petroleum Refining 1989" (D.L. Trimm, S. Akashah, M. Absi-Halabi, A. Bishara, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 1-40.

VII. APENDICE

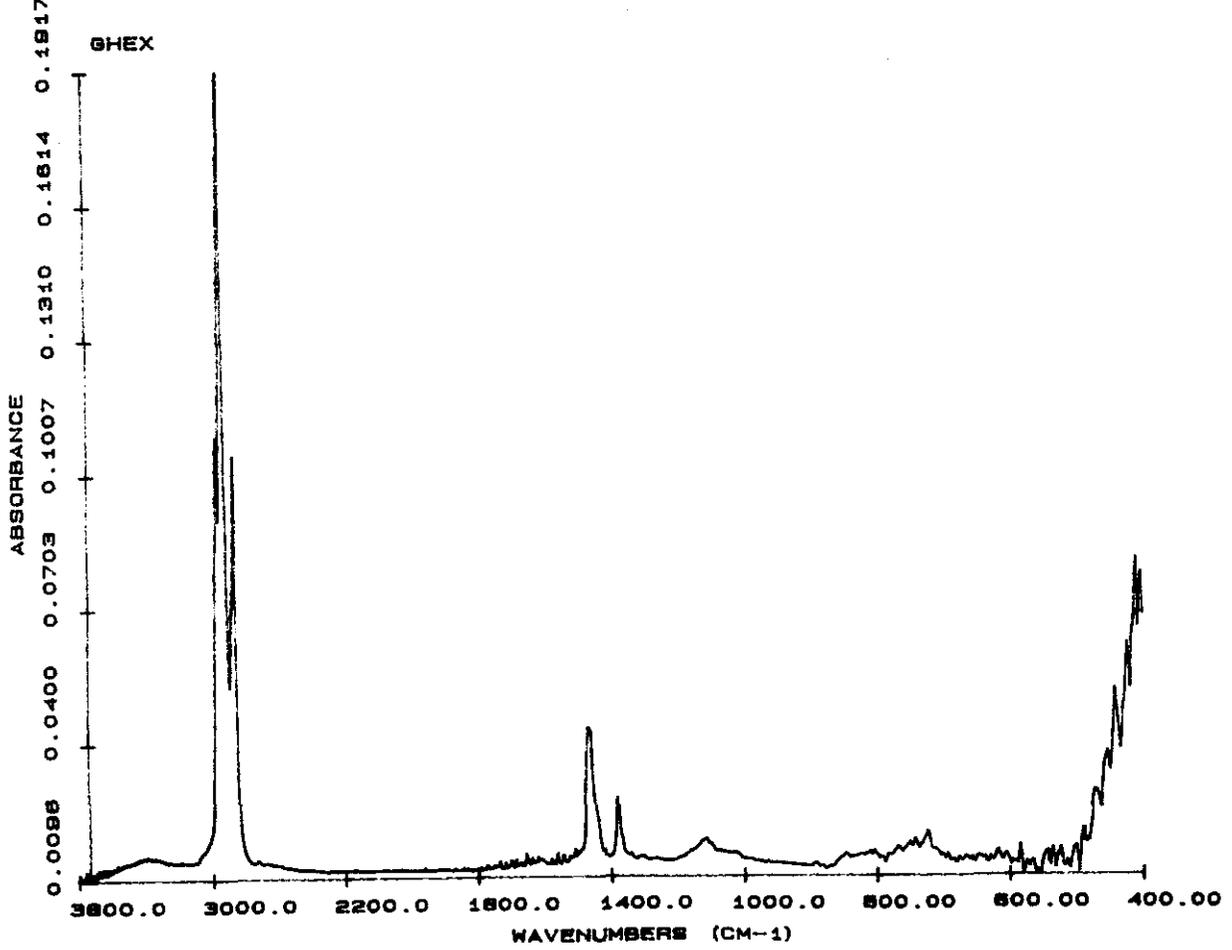


Figura A1. Análisis del gasoil por cromatografía preparativa. Espectro infrarrojo de la fracción eluida con hexano.

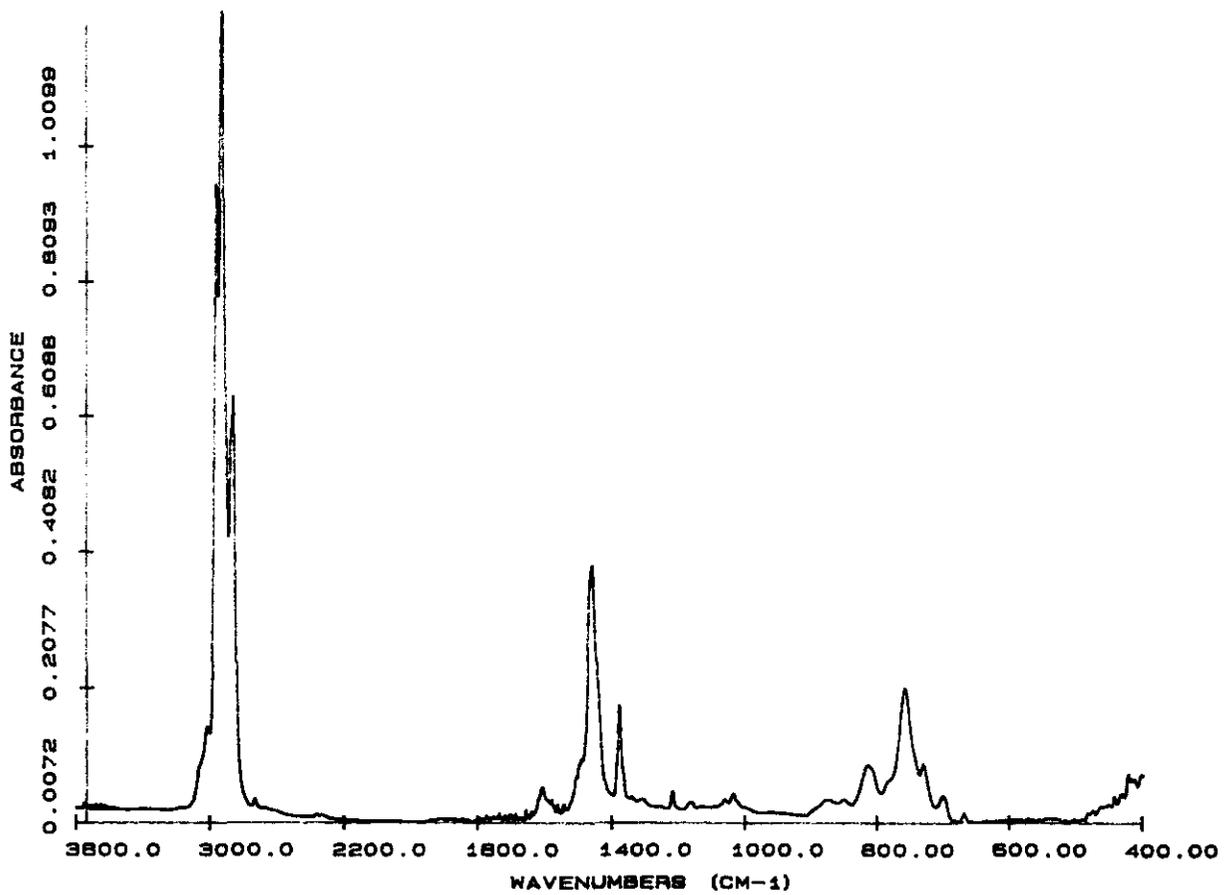


Figura A2. Análisis del gasoil por cromatografía preparativa. Espectro infrarrojo de la primera fracción eluida con tolueno.

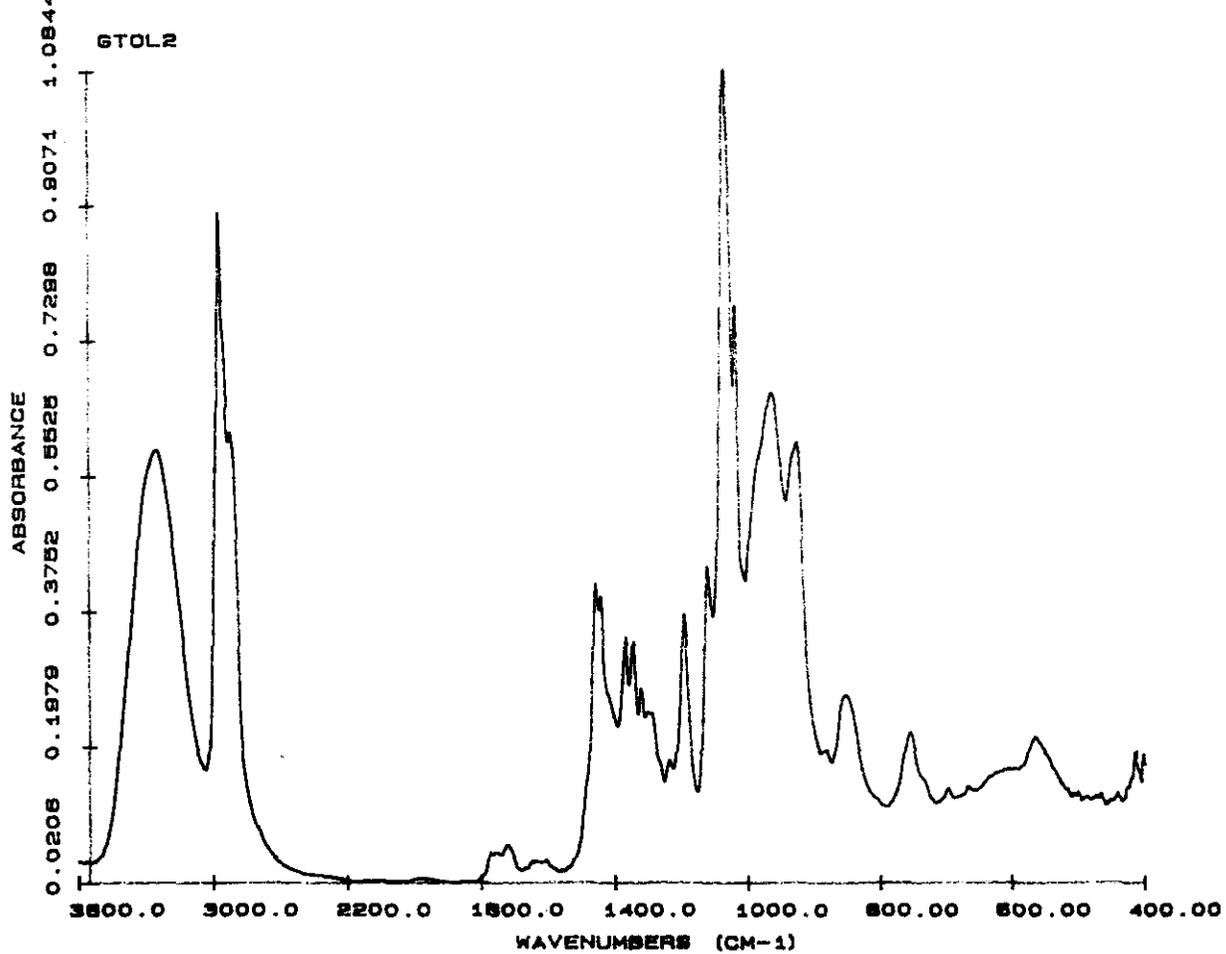


Figura A3. Análisis del gasoil por cromatografía preparativa. Espectro infrarrojo de la segunda fracción eluida con tolueno.

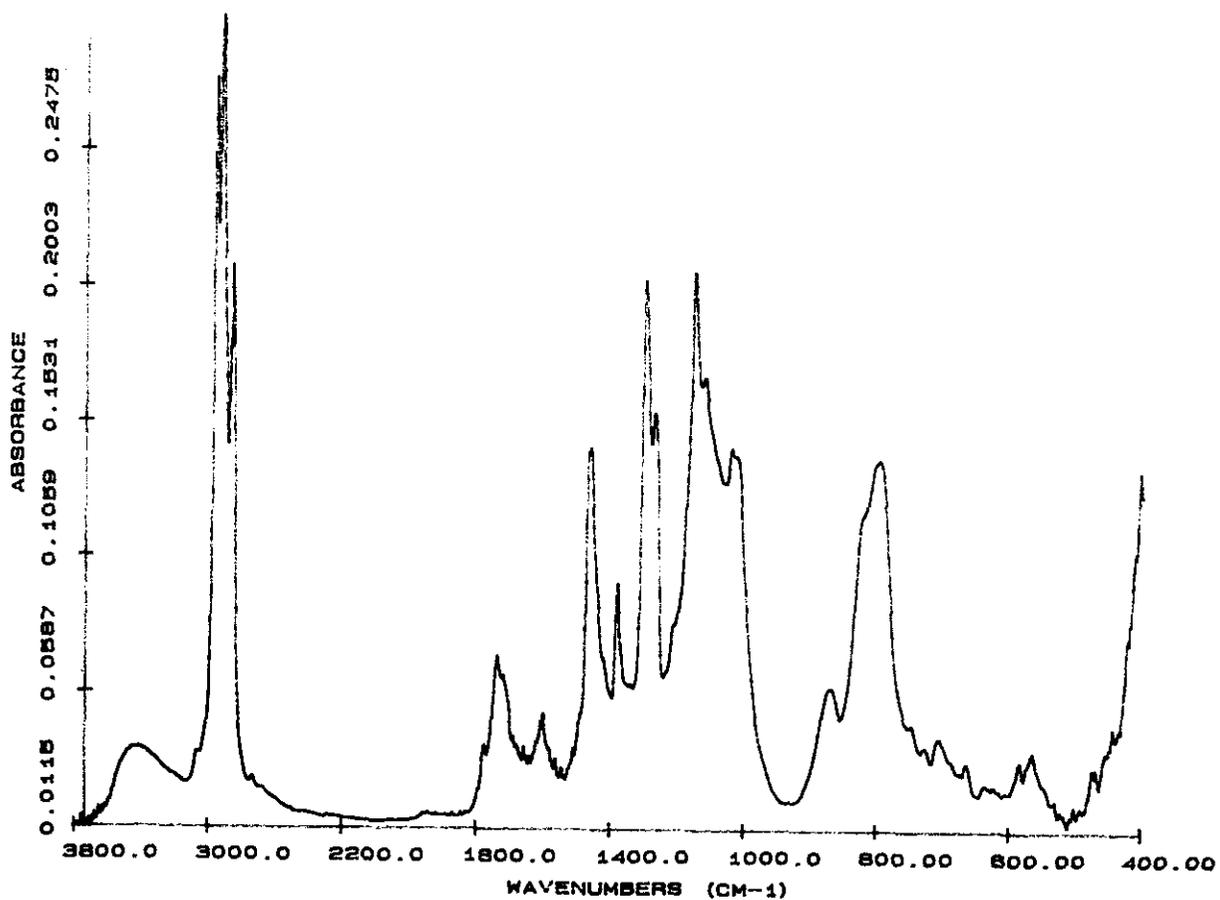


Figura A4. Análisis del gasoil por cromatografía preparativa. Espectro infrarrojo de la fracción eluida con cloroformo.

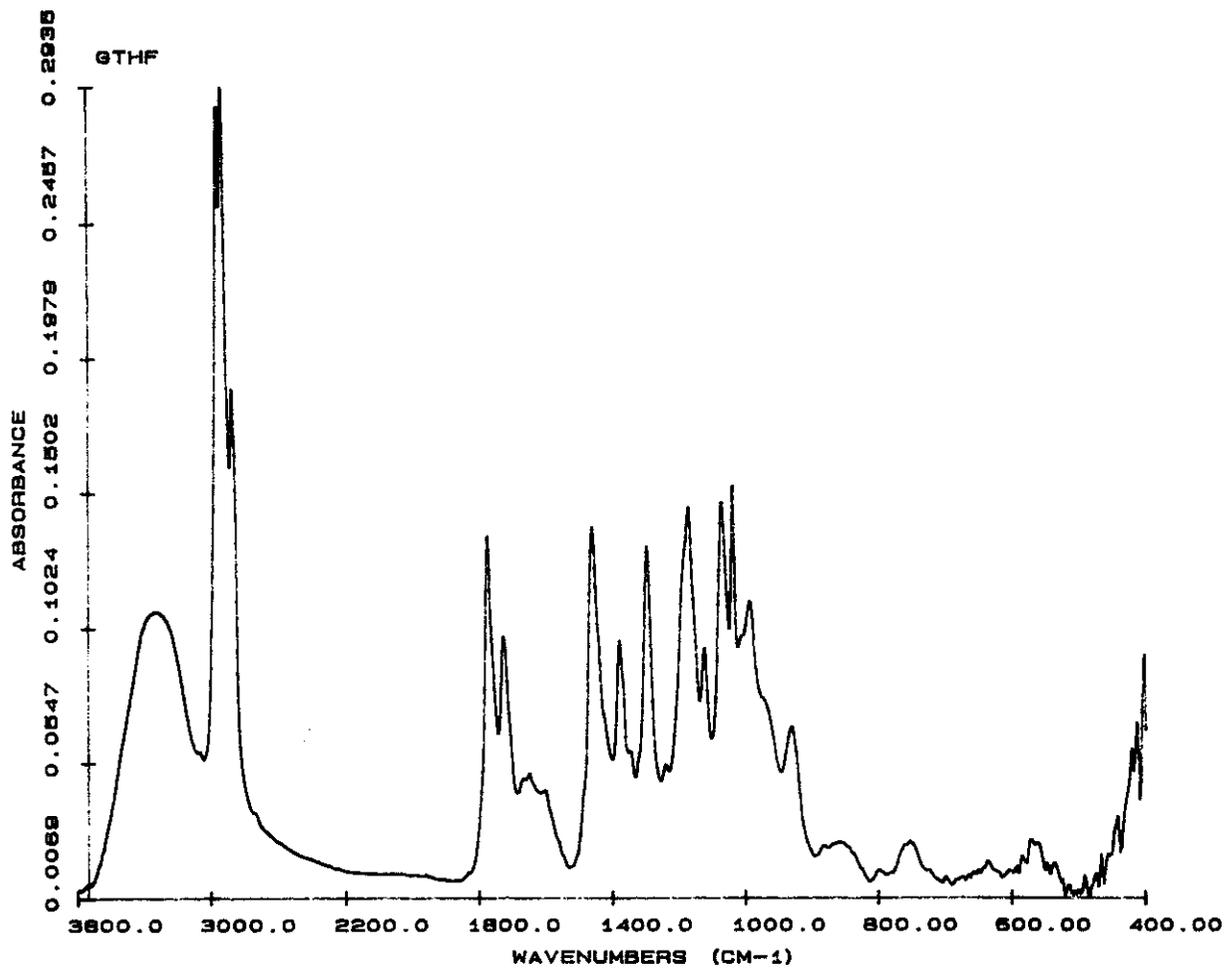


Figura A5. Análisis del gasoil por cromatografía preparativa. Espectro infrarrojo de la fracción eluida con tetrahidrofurano.

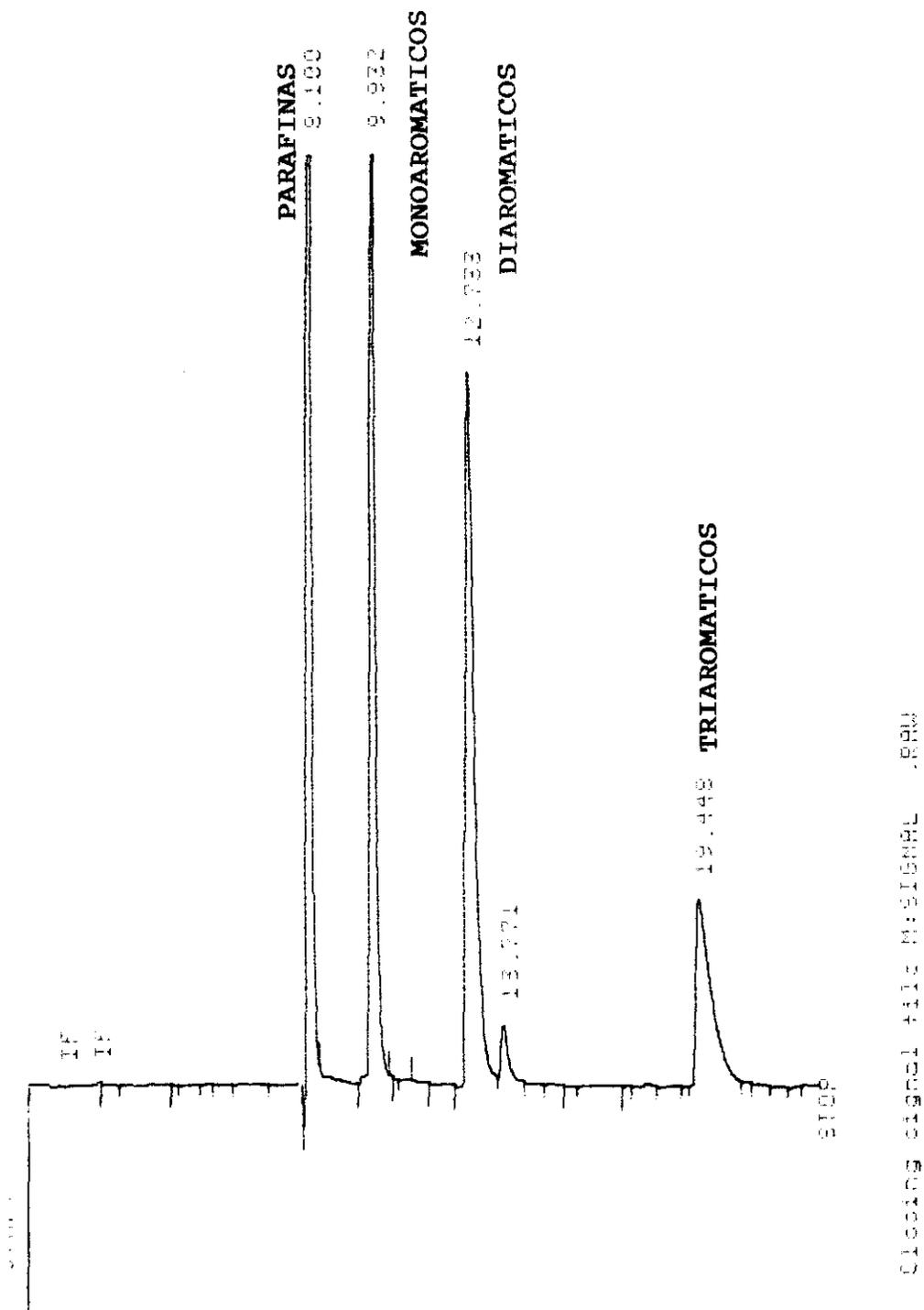


Figura A6. Cromatografía líquida de alta presión. Separación de los compuestos del gasoil en parafínicos y aromáticos (mono, di y triaromáticos). Cromatograma del gasoil original.

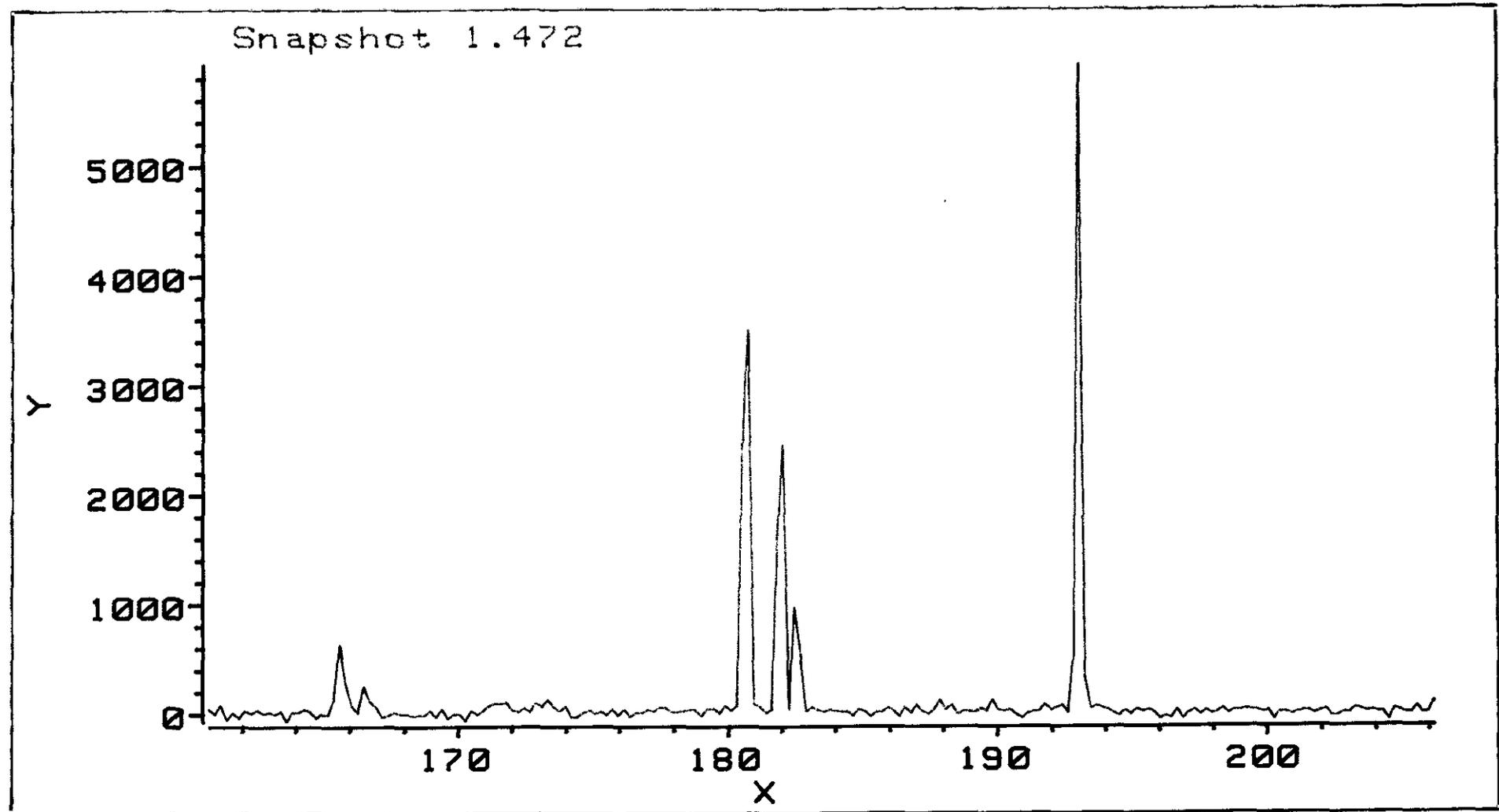


Figura A7. Espectro de emisión de un hidrocarburo con azufre. El triplete alrededor de 180 nm corresponde a las líneas de emisión del azufre y la línea intensa a 193 nm corresponde al carbono.

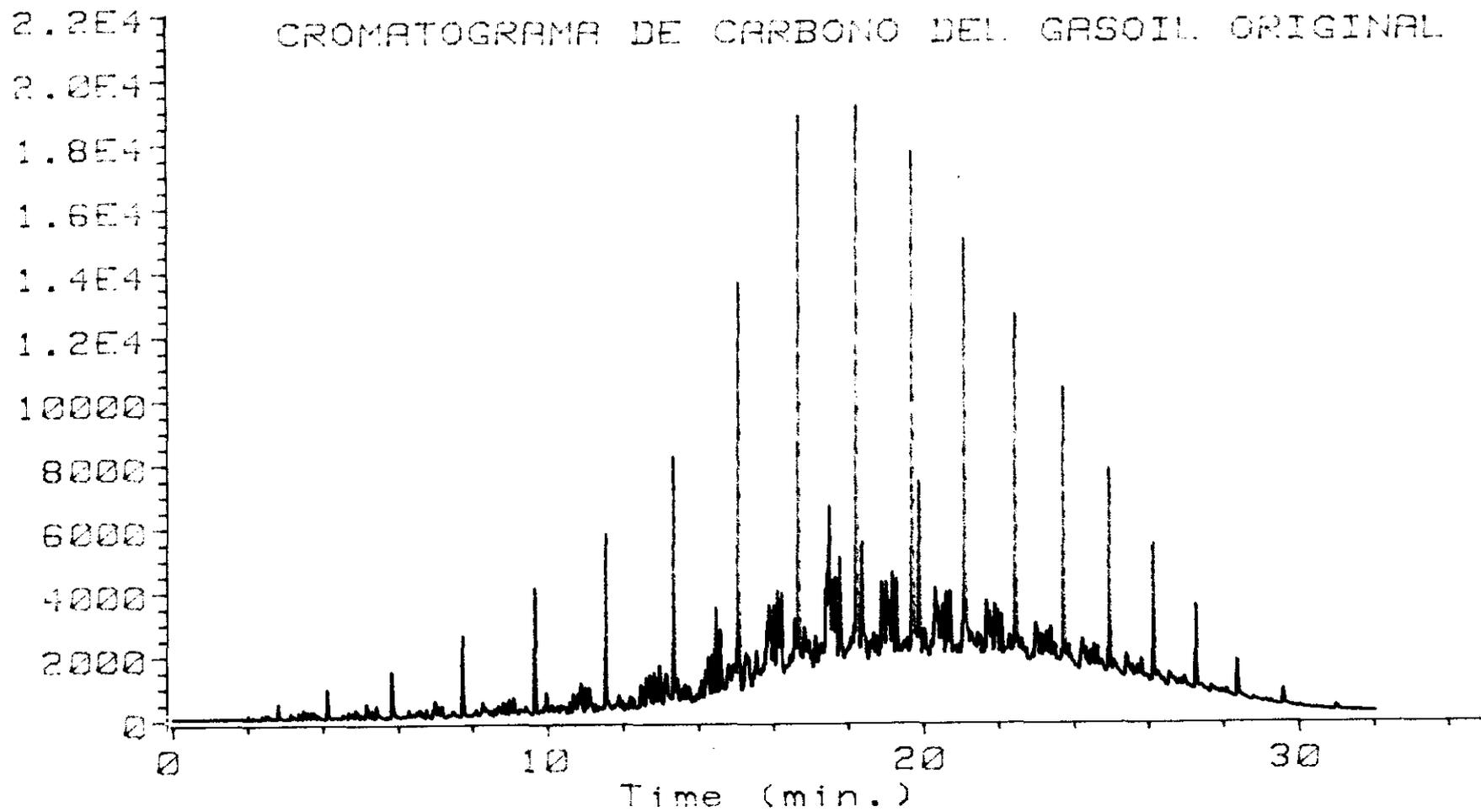


Figura A8. Cromatograma GC/AED de carbono del gasoil original.

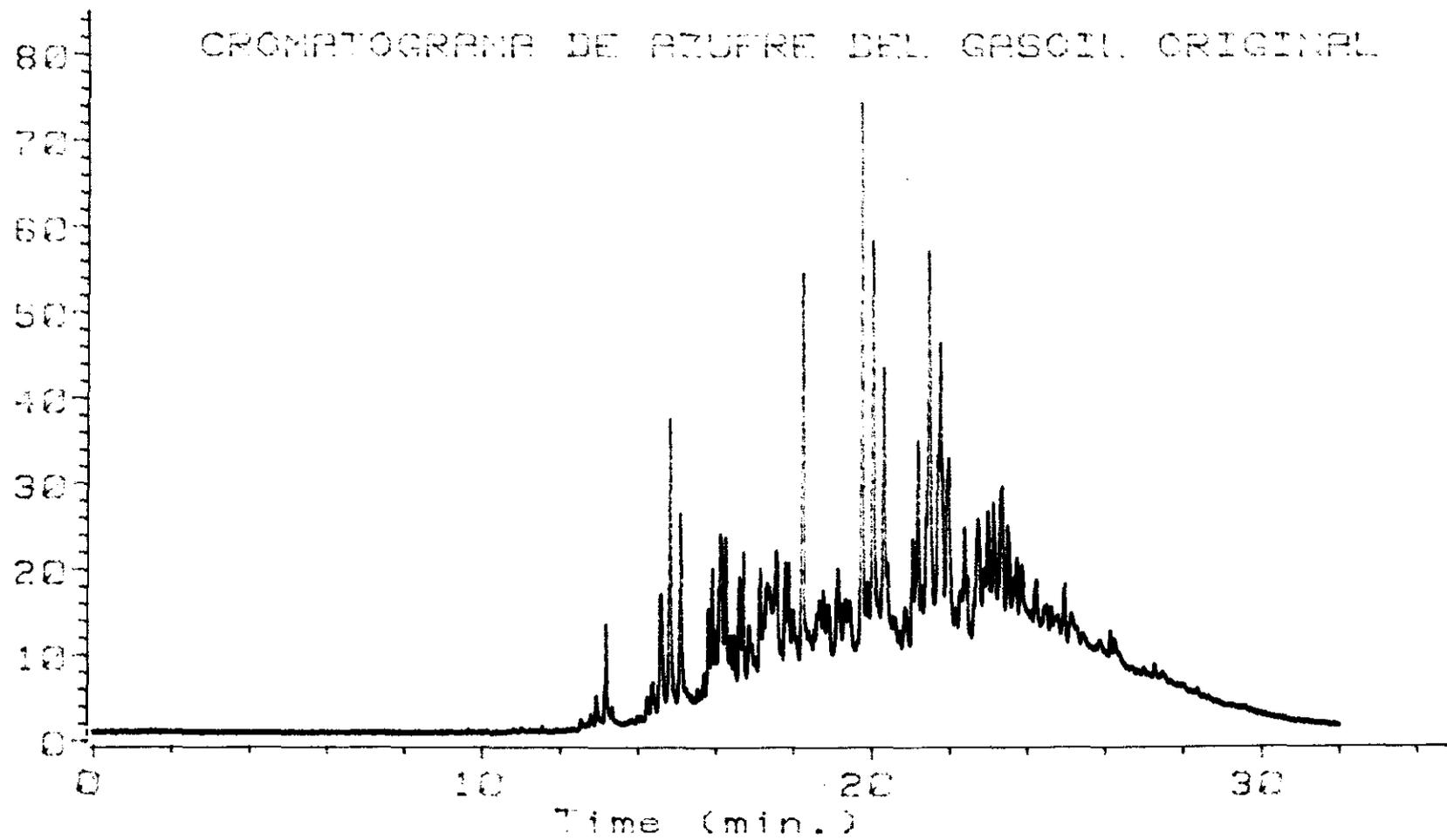


Figura A9. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil original.

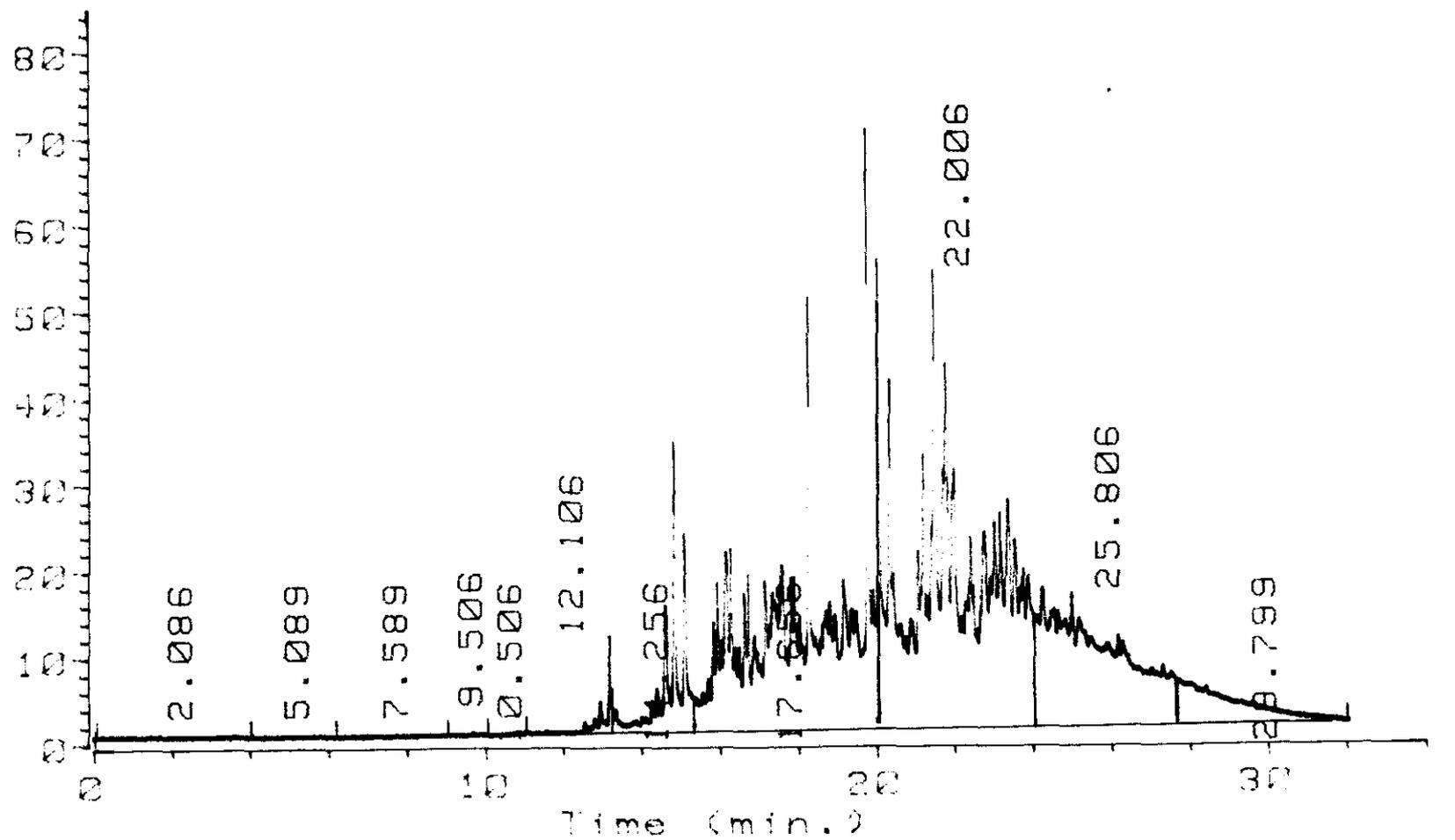


Figura A10. Integración del cromatograma de azufre por puntos de ebullición :

Tiempo de retención (min)	intervalo pto. ebullición
12.106	254-270°
14.256	270-287°
17.656	287-329°
22.006	329-368°
25.806	368-391°
29.799	391+°

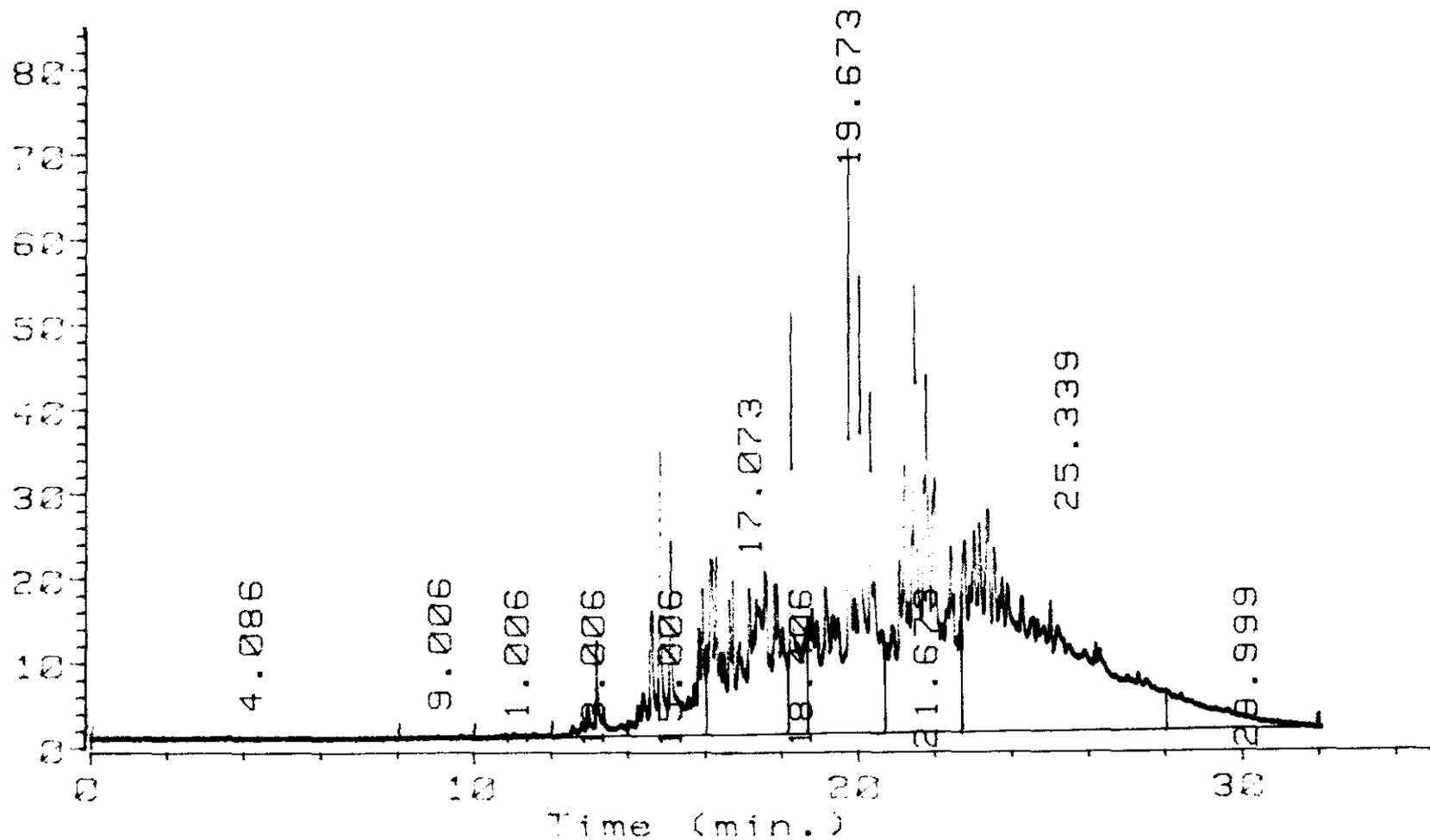


Figura A11. Integración del cromatograma de azufre por tipos de compuestos de azufre.

Tiempo de retención (min)	Tipo de compuesto
13.006	Dimetilbenzotiofeno
15.006	trimetilbenzotiofeno
17.073	tetrametilbenzotiofeno
18.406	Dibenzotiofeno
19.673	Metildibenzotiofeno
21.673	Dimetildibenzotiofeno
25.339	Trimetildibenzotiofeno

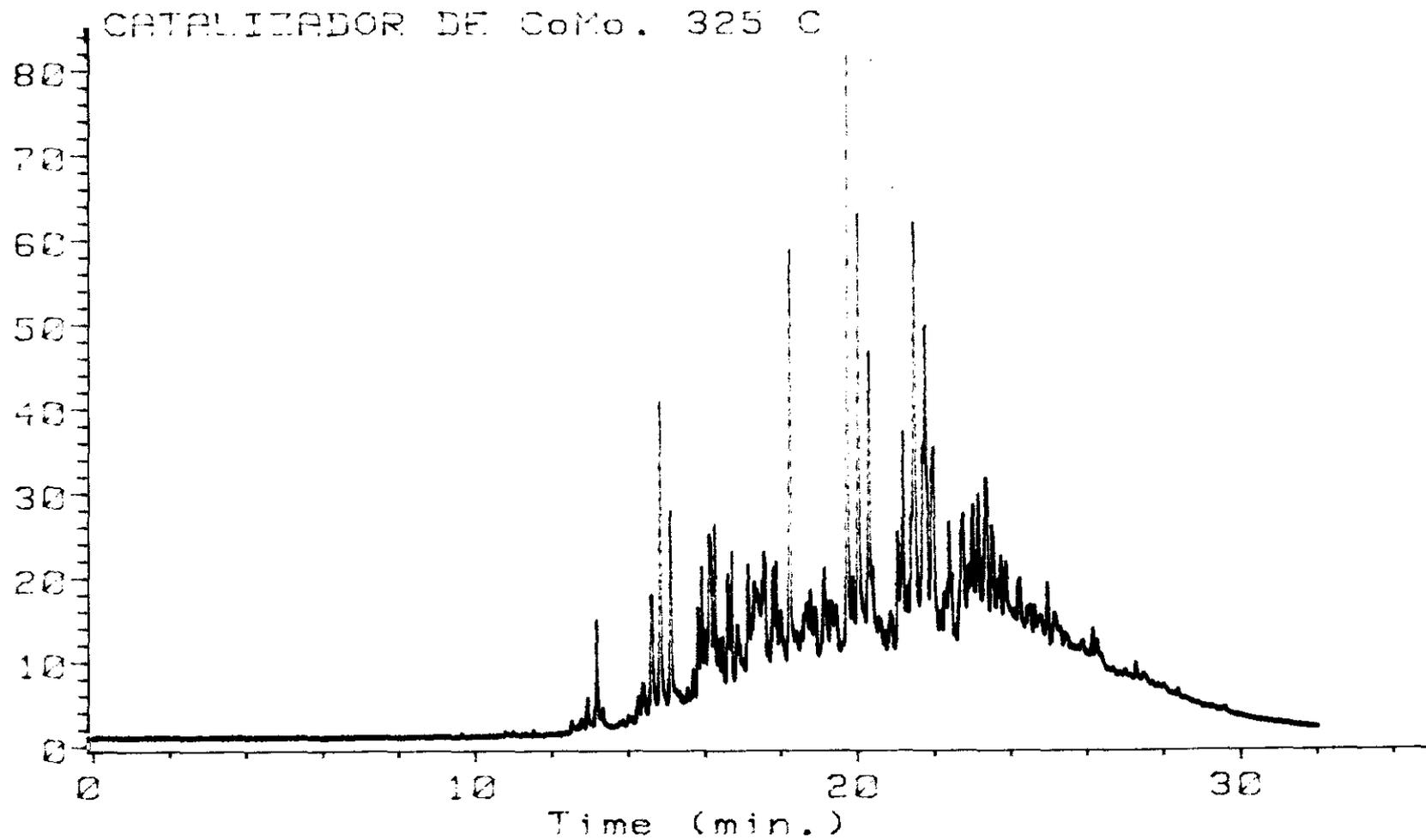


Figura A12. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de CoMo a 325°.

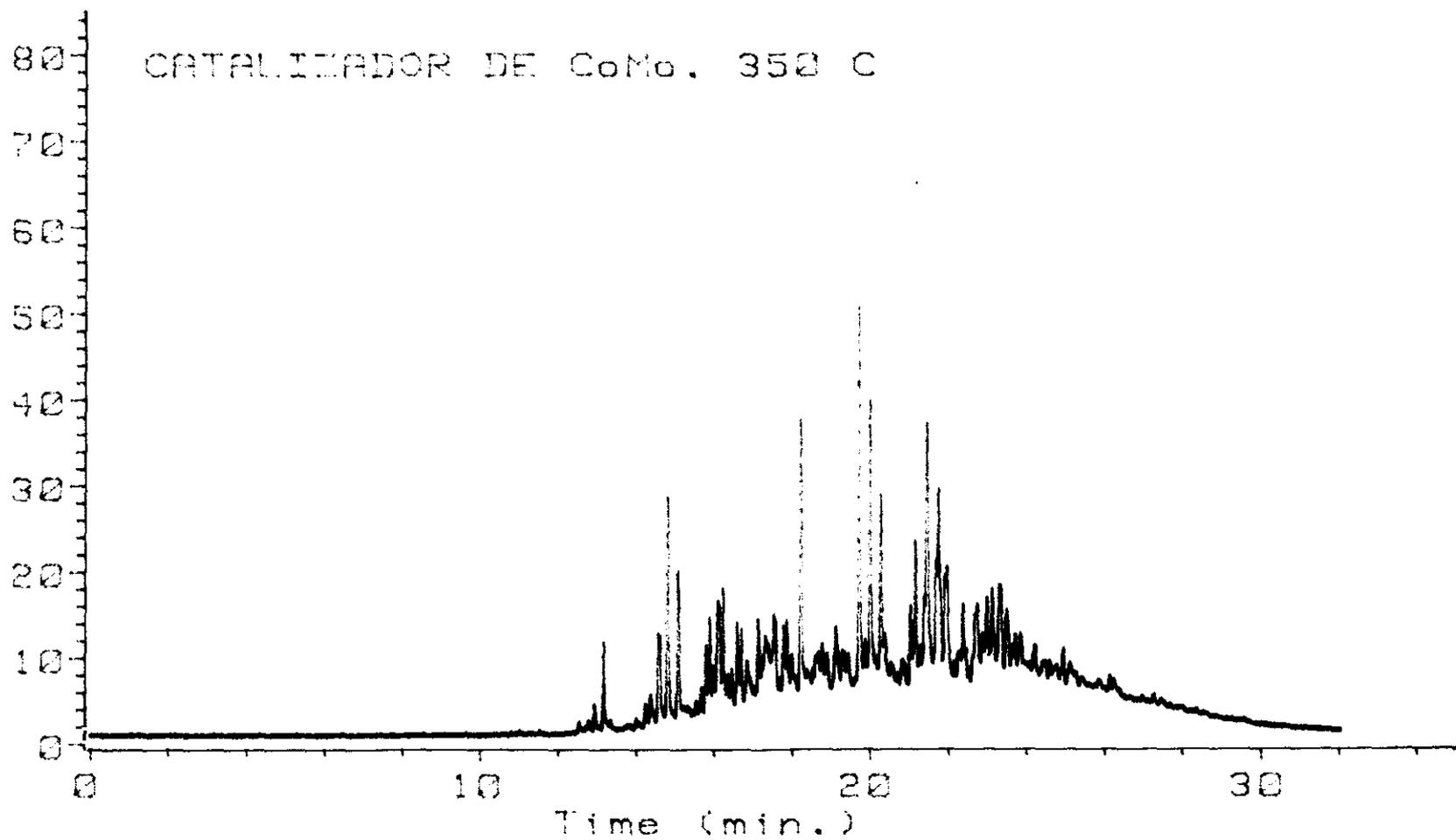


Figura A13. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de CoMo a 350°.

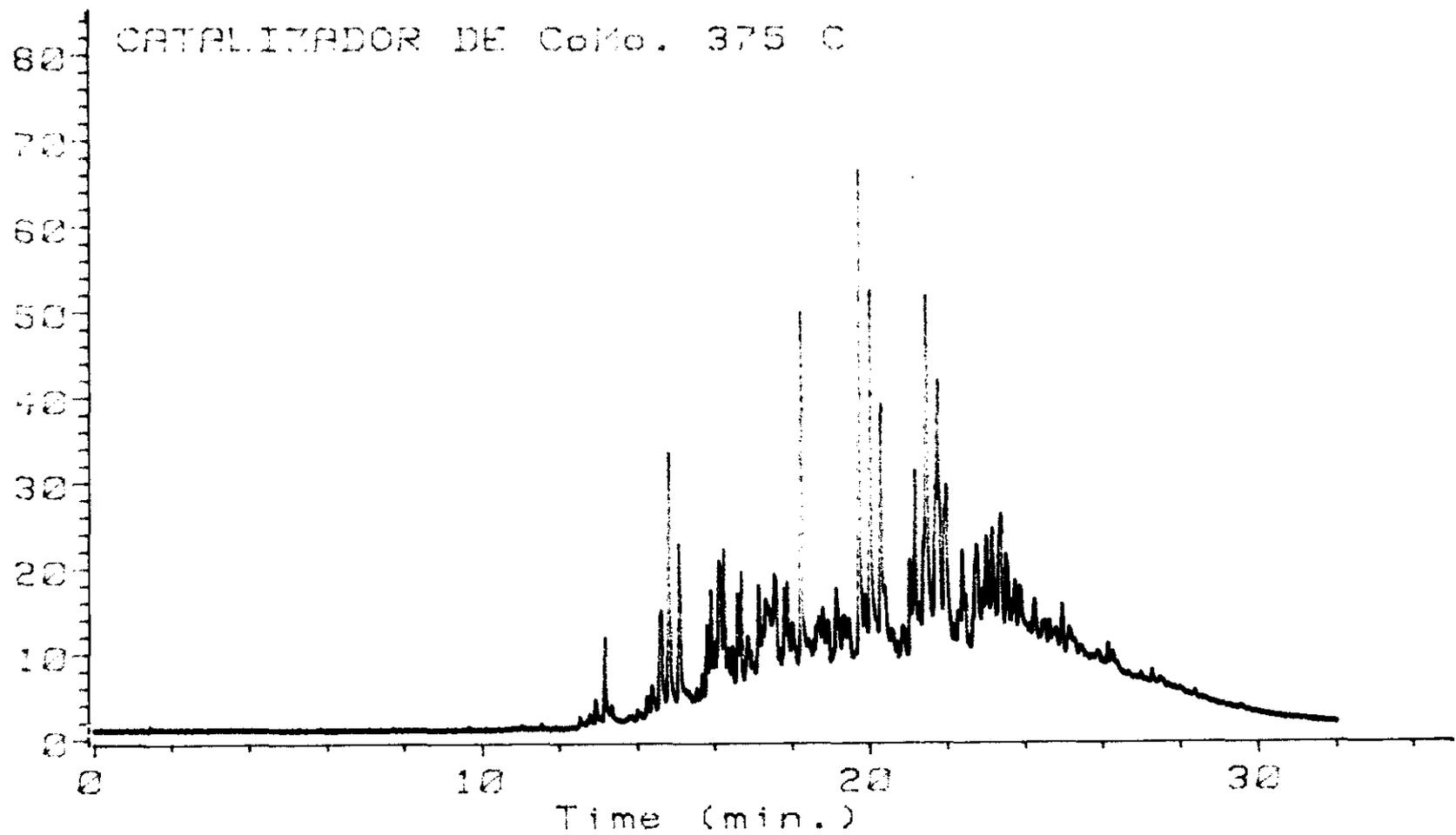


Figura A14. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de CoMo a 375°.

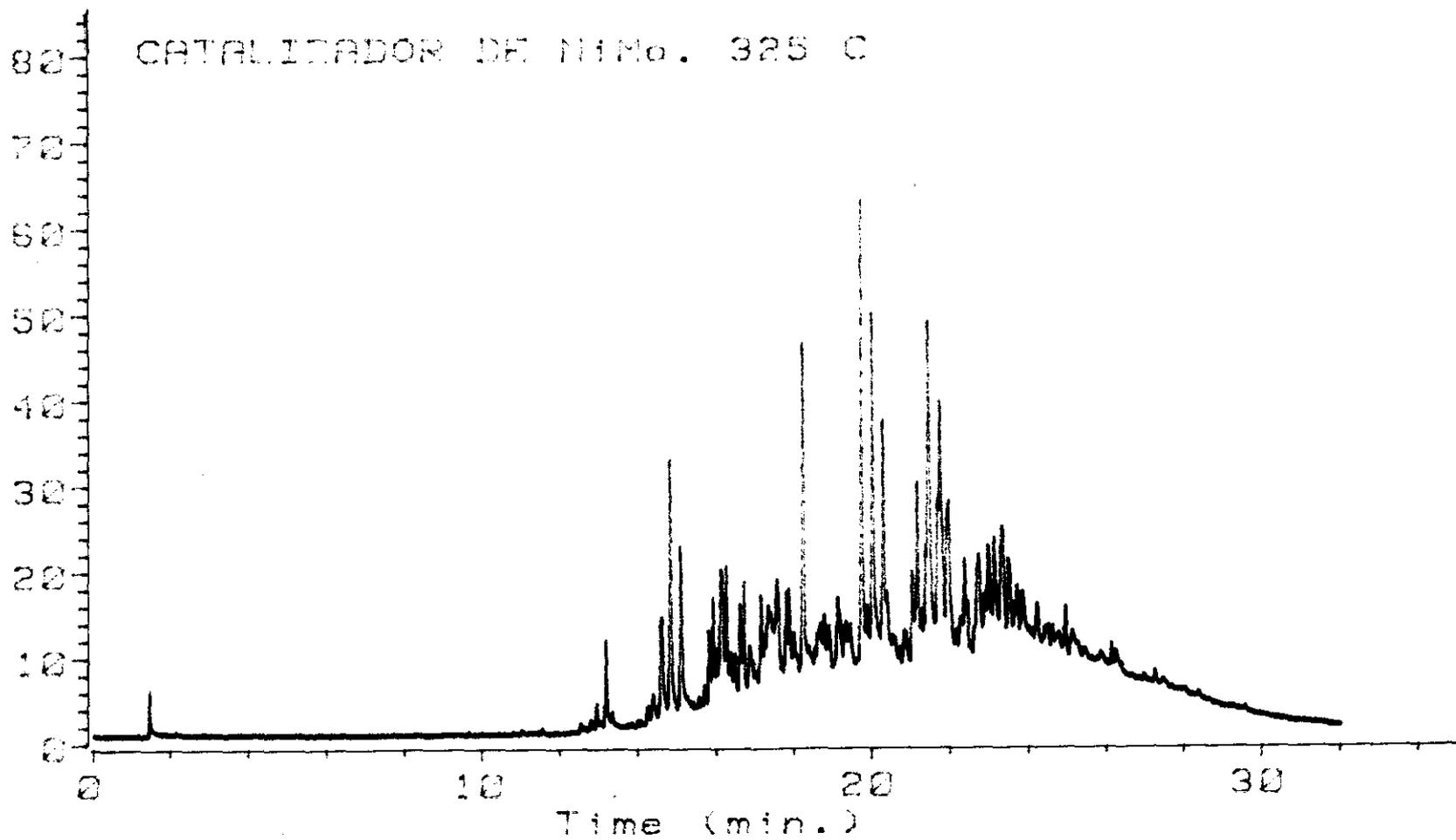


Figura A15. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de NiMo a 325°.

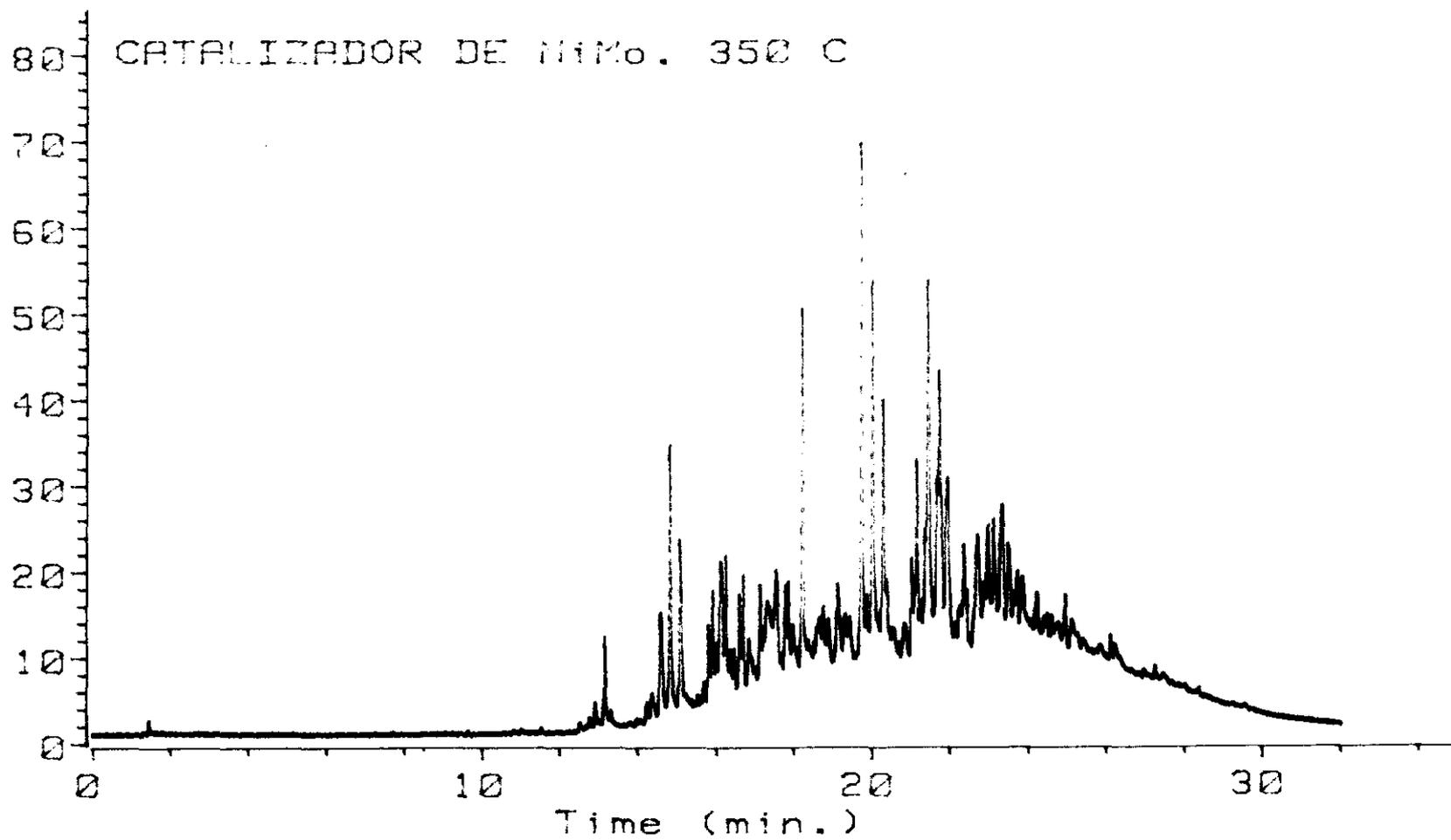


Figura A16. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de NiMo a 350°.

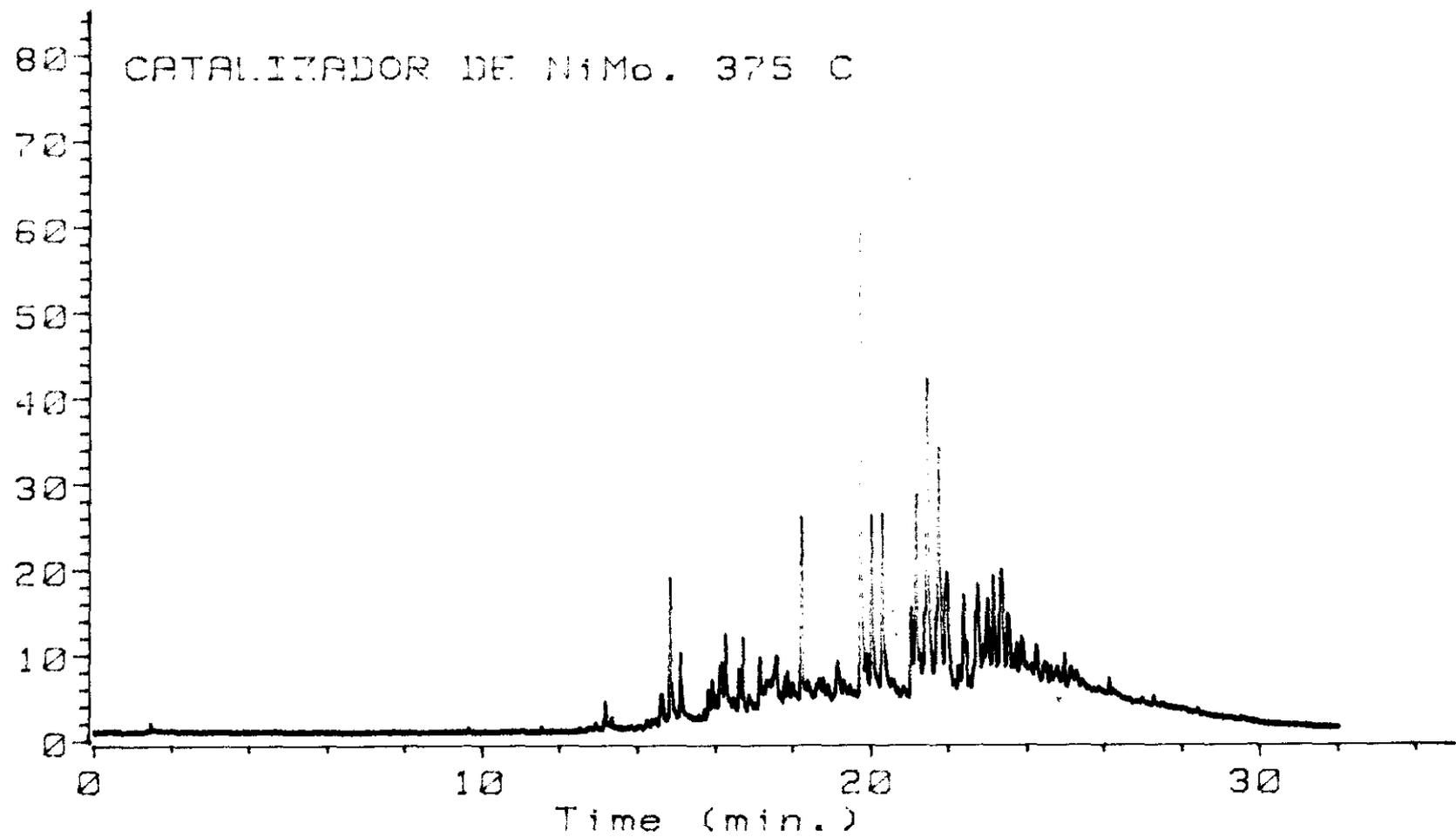


Figura A17. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de NiMo a 375°.

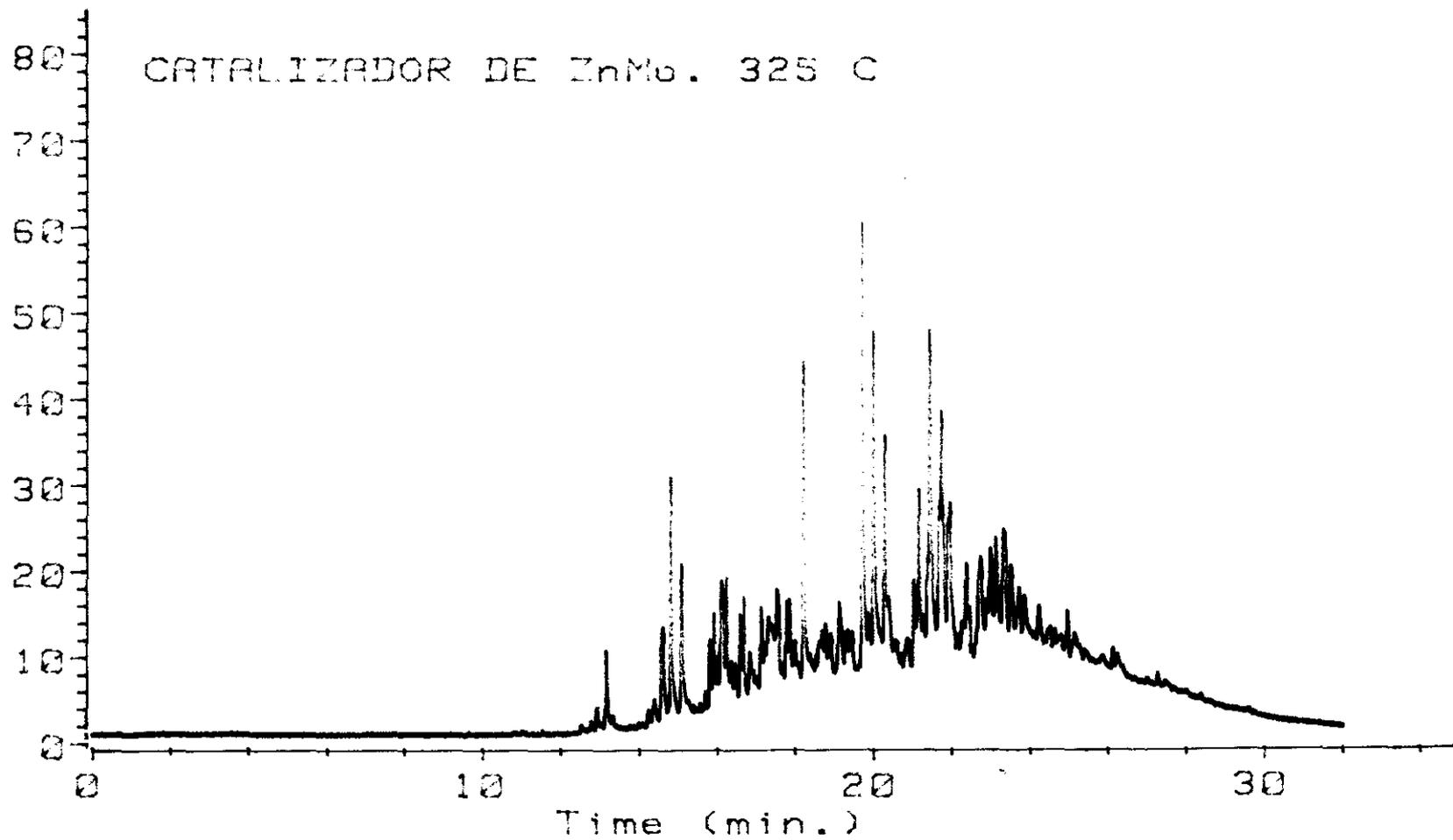


Figura A18. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de ZnMo a 325°.

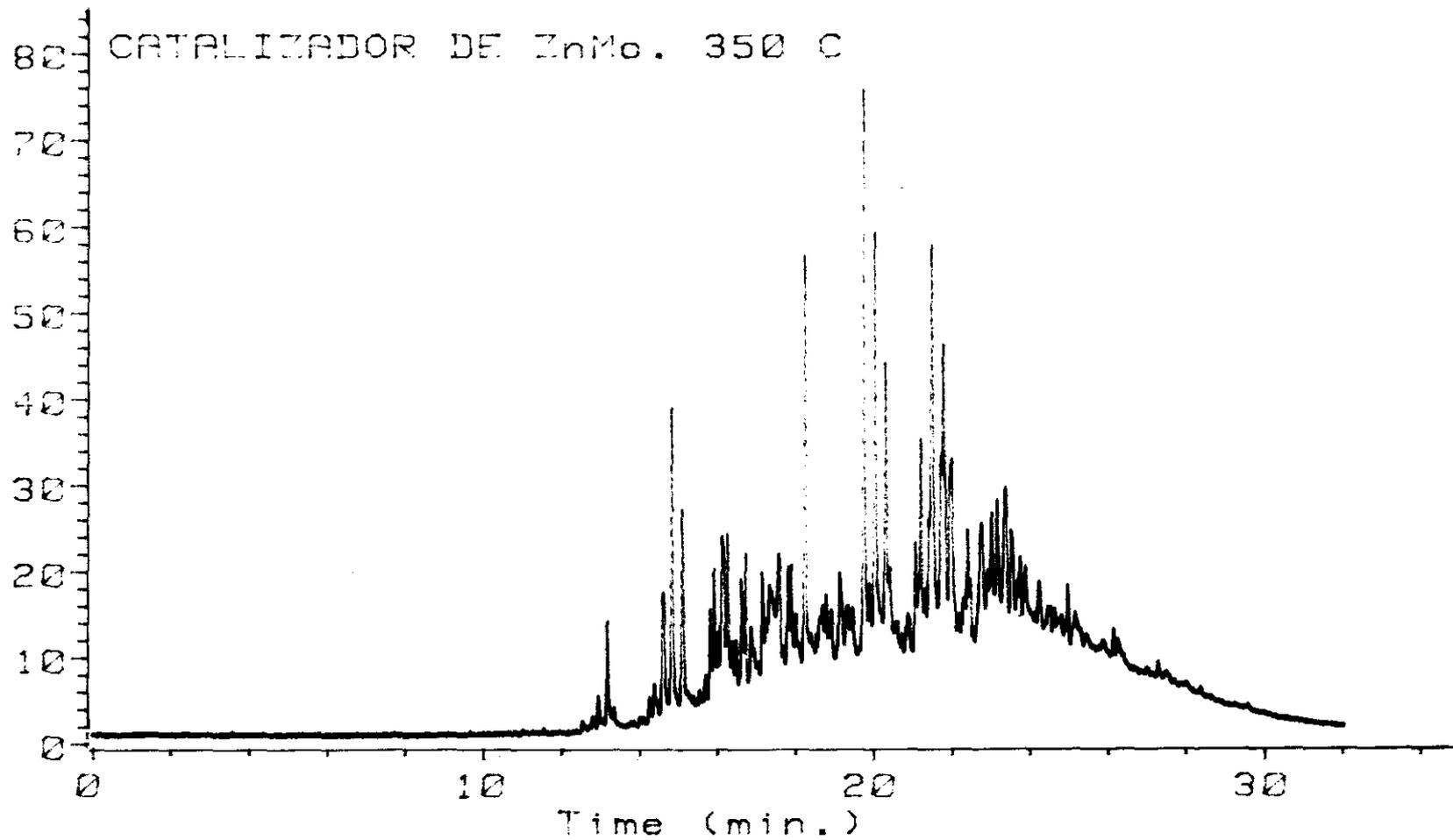


Figura A19. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de ZnMo a 350°.

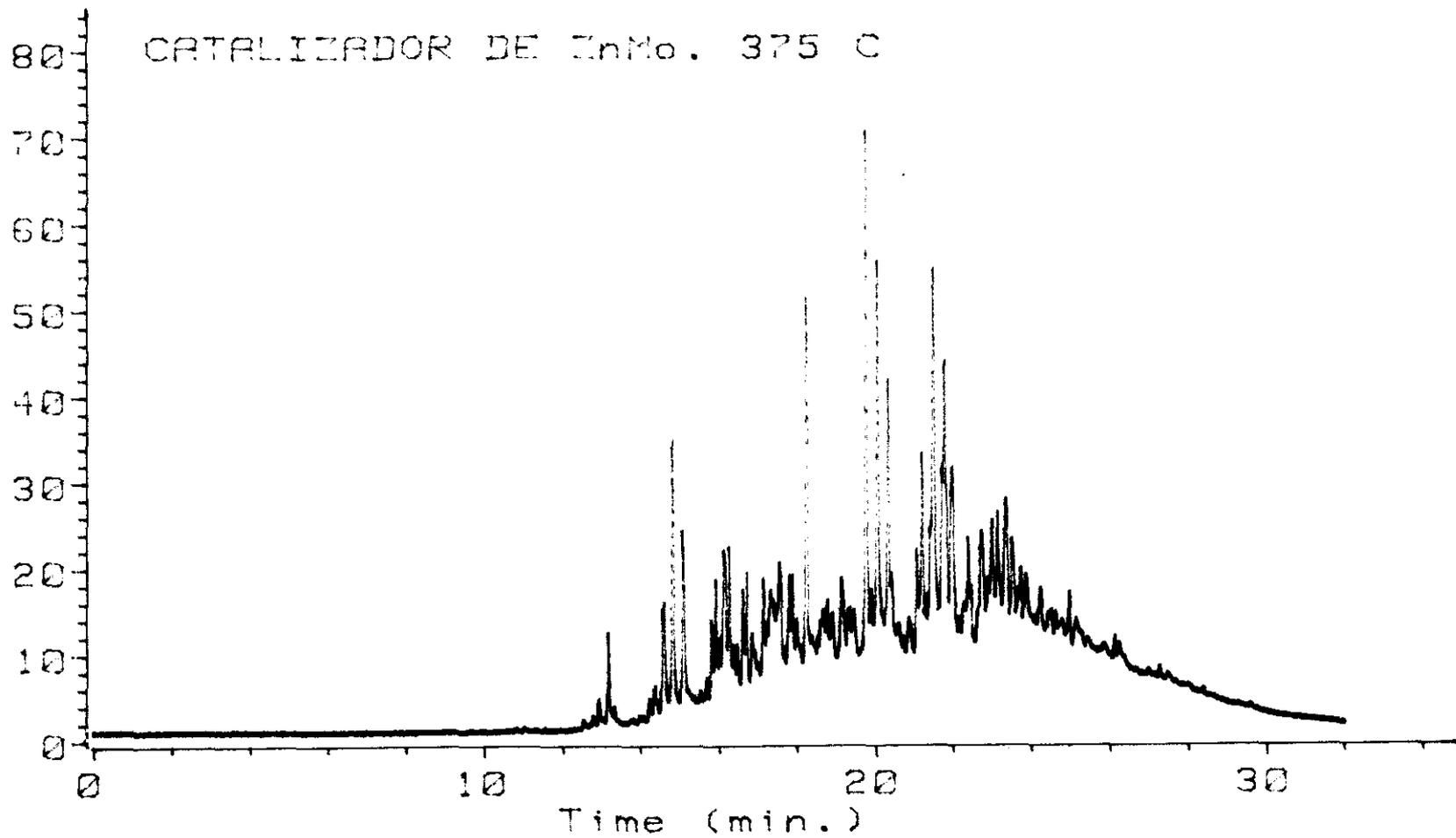


Figura A20. Cromatograma GC/AED de azufre del gasoil desulfurado con el catalizador de ZnMo a 375°.