

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

A
2Ej

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

EFFECTO DEL FOSFORO EN LOS CATALIZADORES DE
HIDRODESULFURACION DE Ni - W, SOPORTADOS
SOBRE ALUMINA, EN LA HIDROGENACION
DEL NAFTALENO

T E S I S

Que para optar por el Grado de

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

p r e s e n t a

JUAN JOSE GONZALEZ LOPEZ

México, D.F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.


Jurado:

Presidente: Dr. Martín Hernández Luna
Primer Vocal: Dr. Sergio Trejo Martínez.
Secretario: Dr. Rafael Herrera Nájera.
Primer Suplente: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova.
Segundo Suplente: Dr. Adrián Benítez Patricio.

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Catálisis.
Departamento de Ingeniería
División de Estudios de Postgrado
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del Tema:  Dr. Jorge F. Ramírez Solís

Sustentante:  I.Q. Juan José González López

"DEDICATORIAS"

Quiero agradecer a la subsidiaria "PEMEX-REFINACION", y particularmente a las autoridades de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca Gto., el apoyo brindado para concluir satisfactoriamente esta meta, dentro de su Política de Formación Profesional de su cuerpo técnico.

Especialmente:

A mis Padres:

Ing. José González Ramírez (f)

Profr. Imelda López Vda. de Glez.

Quiénes con el ejemplo me enseñaron el camino de la superación.

A mi Esposa:

Minerva Gutiérrez de González

Por su sacrificio comprensión y paciencia durante este tiempo.

A mis hijos:

Ilse, Irais, José Daniel

Ellos, la causa principal de cualquier sacrificio y esfuerzo de ser mejor cada día.

A mis Hermanas:

Alma Leticia, Laura Elena y Araceli

Por su amistad y apoyo incondicional.

También quiero dedicar este trabajo a todos los compañeros que me brindaron su amistad y compañía en esta travesía.

En forma especial agradezco a mis asesores, Dr. Jorge Ramírez Solís y M.C Luis Miguel Rodríguez Ojal, su apoyo y orientación para la realización de este proyecto.

RESUMEN

Día con día la legislación ambiental con los energéticos va cambiando, siendo cada vez más estricta y llevando a las refinerías del mundo a la producción de energéticos ecológicos con mejor calidad.

La subsidiaria PEMEX-REFINACION formada por seis refinerías en todo el país no son ajenas a estos cambios, motivo por el cual, una de las políticas del corporativo es la obtención de combustibles con calidad internacional teniendo en consideración el aspecto ambiental.

Actualmente los catalizadores comerciales utilizados en las plantas de hidrot ratamiento de nuestras refinerías satisfacen las especificaciones para el contenido de azufre en destilados como gasolinas y diesel es, sin embargo, otro de los parámetros que se requieren controlar es el contenido de aromáticos, dadas las nuevas regulaciones que aplicaran en un futuro muy próximo.

Es por ello que este trabajo se desarrollo en la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración, a base de níquel-tungsteno, en los cuales se modifico el soporte de alúmina con fósforo para mejorar la propiedad hidrogenante.

La evaluación del catalizador modificado se probó en su habilidad para hidrogenar al naftaleno empleando para ello un reactor del tipo batch y analizando periódicamente los productos de la reacción por cromatografía de gases.

Se prepararon dos series de catalizadores denominados de "Baja Carga Metálica" y "Alta Carga Metálica" y en los cuales se modifico con fósforo el soporte en diferentes proporciones (0.0, 3.4, 4.0 y 6 % P_2O_5) y cuyas características globales se definen adelante al igual que las técnicas empleadas para caracterizar los catalizadores preparados.

Se logro optimizar la propiedad hidrogenante en los de Baja Carga Metálica más no así en los de Alta Carga Metálica por la gran concentración de la fase activa. En los apartados de discusión y conclusiones se detallan más estos conceptos.

INDICE

I. INTRODUCCION

1

- I.1 Generalidades.
- I.2 Antecedentes de catalizadores de NiW/Al₂O₃, para hidrot ratamiento.
- I.3 Fósforo como aditivo para catalizadores de hidrot ratamiento.
- I.4 Objetivos.

II. PARTE EXPERIMENTAL

10

- II.1 Preparación de los catalizadores
 - II.1.1 Limpieza del soporte.
 - II.1.2 Preparación del soporte con fósforo.
 - II.1.3 Preparación del soporte fosforado con la fase activa.
- II.2 Técnicas experimentales.
 - II.2.1 Sulfuración del catalizador.
 - II.2.2 Descripción del equipo de reacción.
 - II.2.3 Procedimiento de reacción.
 - II.2.4 Análisis de los productos de reacción.

III. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

17

- III.1 Determinación del área superficial.
- III.2 Medidas de acidez.
- III.3 Espectroscopia de reflectancia difusa.
- III.4 Difracción de rayos X
- III.5 Reducción a temperatura programada.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

19

- IV.1 Actividad catalítica.
 - IV.1.1 Conversión del naftaleno.
 - IV.1.2 Conversión a tetralina.
 - IV.1.3 Conversión a decalinas.
- IV.2 Área superficial.
- IV.3 Medidas de acidez
- IV.4 Espectrometría de reflectancia difusa.
- IV.5 Difracción de rayos X.
- IV.6 Reducción a temperatura programada.

INDICE

V. DISCUSION DE RESULTADOS	42
V.1 Efecto del fósforo en la estructura del catalizador de NiW/Al ₂ O ₃ .	
V.2 Efecto del fósforo en la actividad del catalizador de NiW/Al ₂ O ₃ .	
VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES	47
BIBLIOGRAFIA	49
APENDICES	51

INTRODUCCION

I.1 GENERALIDADES

Los procesos de hidrot ratamiento ocupan un lugar muy destacado en la refinaci3n de los productos del petr3leo. Su desarrollo industrial estuvo limitado, durante mucho tiempo, por el elevado costo del hidr3geno. La disponibilidad de 3ste en grandes cantidades, como subproducto de las unidades de reformaci3n catal3tica, y la demanda de productos de mayor calidad han conducido a un amplio desarrollo de estos procesos.

Dentro de este contexto, actualmente uno de los objetivos m3s importantes de Petr3leo Mexicanos es el de preservar el medio ambiente, para lo cual pone 3nfasis en la producci3n de combustibles de mejor calidad. Actualmente PEMEX-REFINACION cuenta con m3s de 21 plantas de hidrosulfurizaci3n catal3tica, con lo cual se puede observar la importancia que tiene 3ste proceso en el sistema de refinaci3n del pa3s.

El petr3leo y sus fracciones son mezclas muy complejas en los que junto a los hidrocarburos existen diversos compuestos que contienen, principalmente, azufre, nitr3geno, ox3geno y metales. De aqu3 que el hidrot ratamiento contemple las siguientes reacciones:

- a) Hidrosulfurizaci3n HDS
- b) Hidrodesnitrogenaci3n HDN
- c) Hidrodesmetalizaci3n HDM
- d) Hidrodesoxigenaci3n HDO

Junto con 3stas se tienen reacciones paralelas como son:

- e) Hidrocraqueo HC
- f) Hidroisomerizaci3n HI
- g) Hidrogenaci3n HYD

Los compuestos anteriormente mencionados, cuya naturaleza y cantidad dependen de la naturaleza del crudo y de las fracciones consideradas, perjudican la buena calidad de los productos por razones de contaminaci3n, olor, de corrosi3n y de estabilidad. Hoy en d3a, los cambios en la calidad y disponibilidad de los crudos y la estructura del mercado de combustibles, que tiende a desplazarse hacia gasolinas y destilados intermedios en detrimento de los residuos, ha impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos

catalíticos que realizan la transformación de las fracciones pesadas en ligeras y la eliminación de heteroátomos (N,O,S) que son los citados procesos de **hidrotratamiento ó hidroprocesamiento**.

Los catalizadores usados en el hidroprocesamiento han evolucionado de aquellos desarrollados antes de la segunda guerra mundial para la hidrogenación del carbono y líquidos derivados del carbón. Ellos están formados de óxidos de Co, Ni, Mo y W soportados sobre γ -alúmina, y las superficies son generalmente sulfuradas "in situ". Los catalizadores más utilizados en la mayoría de las refinerías del mundo fueron inicialmente los de Co-Mo por su alta actividad para HDS, proceso importante en esa época. Debido a las legislaciones ambientales actuales más estrictas (S < 0.05% peso. Aromáticos < 20% vol.), se ha requerido en estos catalizadores una actividad hidrogenante mayor por lo cual han surgido los de Ni-Mo/Al₂O₃ y Ni-W/Al₂O₃.

Dadas las nuevas necesidades se requiere que los catalizadores actuales se formulen, dependiendo de la alimentación y producto deseado, con un balance de las tres funciones que deben realizar a saber: **hidrogenólisis, hidrogenación e hidrocrackeo**.

Para dar solución a los problemas planteados la catálisis se encamina a través de tres líneas de investigación:

- a) Modificación de los catalizadores convencionales mediante la incorporación de aditivos adecuados.
- b) Sustitución o modificación del soporte usual de alúmina por otros soportes.
- c) Búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad que los actuales de Mo y W.

El trabajo desarrollado se enmarca en la primera línea, esto es, la incorporación de un aditivo al soporte, en este caso, **fósforo**.

1.2 ANTECEDENTES DE CATALIZADORES DE NiW/Al₂O₃, PARA HIDROTRATAMIENTO.

A últimas fechas se ha incrementado el uso de catalizadores de Ni-W en el hidrotratamiento de destilados intermedios por la necesidad de incrementar las reacciones de hidrogenación. Debido a esto últimamente se han realizado estudios para determinar la estructura y superficie de éstos catalizadores.

Los trabajos publicados al respecto son relativamente reducidos, en comparación a los catalizadores tradicionales de Co-Mo y Ni-Mo. Normalmente las atribuciones que se dan a los catalizadores de Ni-W procede en su mayoría del logro sobre sus homólogos de Co-Mo y Ni-Mo basándose en la similitud química de los metales W y Mo.

Así encontramos que dentro de los primeros estudios reportados en la literatura están los de Ahuja y col.(1), donde estudian la selectividad entre las diferentes reacciones de hidrotatamiento, la influencia de la naturaleza de diferentes agentes activos, la importancia del efecto sinérgico ejercido por los metales del grupo VIII (Co y Ni) en los metales del grupo VI A (Mo y W), efectos medidos por las respectivas actividades y selectividades así como la influencia del soporte usado.

Posteriormente Voorhoeve y col.(2) estudiaron la hidrogenación del ciclohexeno y benceno con catalizadores máscicos de NiW y soportados sobre γ -alúmina. La comparación entre ambos muestra que los mismos tipos de sitios activos están presentes en los catalizadores y que los centros activos parecen ser vacantes-aniónicas. Vieron que la alúmina no tiene efecto en las propiedades intrínsecas de los sitios, solamente sus números aumentan por dispersión de los sulfuros. También demostraron (3,4) que los sitios para la hidrogenación son bloqueados por el sulfuro de hidrógeno y particularmente por el disulfuro de carbono. Se añadía además que estos centros activos son iones de tungsteno localizados probablemente en los vértices y bordes de las placas de disulfuro de tungsteno. Postularon que el níquel está colocado en la última capa de la estructura WS_2 , entre capas de azufre adyacentes, y que el efecto promotor se debe a un incremento en la concentración electrónica de las láminas de WS_2 , produciendo un aumento en el número de iones de tungsteno activo en la superficie.

En un pequeño estudio comparativo entre los sistemas Mo/Al_2O_3 y W/Al_2O_3 promovidos por Co ó Ni, De Beer y col.(5) resaltan la importancia del método de preparación y el efecto promotor considerable en la hidrogenación del benceno, sobre todo del níquel. Un primer intento de caracterización de los catalizadores de NiW/Al_2O_3 , Ng y Hércules (6) examinaron por espectroscopia (XPS) la estructura superficial de éstos catalizadores, tras su reducción y sulfuración en función del tiempo y temperatura de tratamiento. Observaron que no se forman especies NiO , WO_3 , $NiWO_4$ y $Al_2(WO_3)_3$ en la superficie de los catalizadores en el estado oxidado, que el Ni está presente en la superficie como Ni_2O_3 y $NiAl_2O_4$, y que el W interacciona con la γ -alúmina formando una monocapa de interacción compleja, sobre la que se deposita el Ni_2O_3 de forma muy dispersa. Además encontraron (7) que las especies Ni_2O_3 se reducen completamente a metal, mientras que las especies de W no son reducibles, y que la sulfuración es más rápida a altas temperaturas y también a altas concentraciones de H_2S . Posteriormente caracterizaron los catalizadores empleando espectroscopia láser Raman (LRS) y difracción de iones (ISS). Concluyeron que para contenidos de WO_3 menores al 15%, las especies de W superficiales tienen coordinación tetraédrica; que para contenidos entre el 15 y 24% se forma una especie polimérica de WO_3 en coordinación octaédrica; y que por encima del

24% se forman cristalitas de WO_3 másico sobre la monocapa de W. Finalmente observaron que las especies de interacción de W no se reducen, mientras que el WO_3 másico se reducía a W metálico.

Xi-Yao y col.(8) estudiaron el efecto del método de preparación sobre la distribución y estado químico de los componentes activos en catalizadores de NiW/Al_2O_3 , utilizando XPS, espectroscopía Raman y microscopía electrónica analítica (EMPA); vieron que tiempos de impregnación prolongados son adecuados para obtener una mejor distribución y que en la coimpregnación del Ni y W existe una adsorción competitiva entre ellos por los centros superficiales de la Al_2O_3 , lo cuál reduce la velocidad de penetración de ambos.

Es en el año de 1988 que *Catalysis Today* (9) presenta los resultados de estudios llevados a cabo por miembros de la "Agrupación Científica de Hidrotratamiento Catalítico", erenda en octubre de 1982 por el Centro Nacional de la Investigación Científica de Francia, en asociación con varios laboratorios franceses, quienes trabajaron con muestras de los mismos catalizadores de NiW soportados sobre alúmina. Dicha monografía se traduce en siete capítulos donde se contempla: 1. Optimización de la composición de catalizadores de hidrotratamiento (10) de Ni-W/ Al_2O_3 usando moléculas modelo y estudios de conversión en cargas reales, 2. Naturaleza y estructura de las especies de W en la superficie (11), presentes en los catalizadores de Ni-W/ Al_2O_3 de hidrotratamiento. 3. Influencia de las condiciones de sulfuración (12) en las propiedades de los catalizadores de hidrotratamiento de Ni-W/ Al_2O_3 . 4. Estudio de la sulfuración de catalizadores (13) de WO_3/γ -alúmina "in situ" por espectroscopía láser Raman. 5. Quimisorción del monóxido de carbono y oxígeno (14) y funcionalidades de los catalizadores sulfurados de hidrotratamiento de Ni-W/ Al_2O_3 . 6. Estudio de la acidez superficial de Brønsted (15) sobre catalizadores sulfurados de hidrotratamiento de Ni-W/ Al_2O_3 . 7. Relaciones estructura-actividad (16) en el hidroprocesamiento de compuestos aromáticos y heteroaromáticos sobre catalizadores sulfurados de NiO-MoO₃ γ - Al_2O_3 y NiO-WO₃ γ - Al_2O_3 , evidencia química de dos tipos de sitios catalíticos. Concluyen que los catalizadores no promovidos de WO_3/Al_2O_3 tienen muy poca actividad catalítica para la HYD e HDS, lo cuál se atribuye al bajo grado de sulfuración de los catalizadores. Basándose en los resultados de actividad de las series de catalizadores que prepararon, y de acuerdo con las moléculas modelo usadas (bifenil, tiofeno, piperidina, dibenzotiofeno y piridina), han concluido que catalizadores con contenidos del 20.9% peso de WO_3 y 3.17% de NiO, son los óptimos para reacciones de HDS y catalizadores con contenidos del 36.3% peso de WO_3 y 4.43% peso de NiO son los óptimos para reacciones de hidrogenación (10).

Con respecto a la estructura de los catalizadores se concluyó que las variaciones de la relación de intensidad (11) deducidas de mediciones en XPS e ISS, conducen a que las

especies depositadas en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, están bien dispersas hasta una carga correspondiente a $nW/nAl=0.1510$. De los resultados de IR en la región OH^- , al parecer los hidroxilos de la superficie de la alúmina están involucrados durante el depósito (impregnación y/o calcinación) de las especies de tungstato. Sin embargo se ha visto que la desaparición completa de los OH^- de la alúmina ocurre antes de completarse la monocapa de tungstato. Suponen que el primer paso durante la preparación de la mezcla es una reacción entre W-O-H y Al-O-H para formar simultáneamente W=O (tetraédrico), puentes Al-O-W con el soporte y agua. El segundo paso probablemente sería un rearrreglo del tungstato soportado para formar W-O-W y puentes Al-O-W .

Dependiendo de la carga de W, tres diferentes especies han sido evidenciadas por Espectroscopía Raman (LRS): (a) especies tetraédricas aisladas (b) especies politungstato hasta completar el recubrimiento de una monocapa (c) WO_3 másico para contenidos altos de W. Por la misma técnica determinaron que la introducción de Ni en los catalizadores de W favorece la formación de especies de politungstos en detrimento de especies tetraédricas aisladas. Como con Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopía de Ion Scattering (ISS) se concluyó la buena dispersión del Ni para cargas de W menores del 40% (estructura tipo monocapa), se propone que el Ni interactúa con la fase politungstato para formar una sal de isopolitungstato de Ni como se propuso para las muestras de NiO-MoO_3 (17). Para altas cargas de tungsteno, la formación de WO_3 másico es probablemente prevenido por ésta interacción con Ni.

En los estudios de sulfuración (12) se encontró que la sulfuración completa del tungsteno requiere de altas temperaturas (arriba de 500°C). Arriba de esta temperatura se induce un aumento lateral del cristalito, disminuyendo el número de posiciones en los bordes necesarios para la formación de sitios mixtos NiWS y por lo tanto una disminución en la adsorción de moléculas sonda. Se observó que la actividad para la HYD del bifenil no varía con la temperatura de sulfuración en la misma forma como para las reacciones de HDS e HDN. Tal comportamiento apoya la hipótesis de diferentes sitios catalíticos para las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación. Las variaciones de las actividades catalíticas con la temperatura concuerda bien con el modelo de dos tipos de sitios mixtos propuestos previamente por Candia y col.(18): el tipo de alta temperatura de sulfuración, tiene una alta actividad intrínseca para HDS y el tipo baja temperatura de sulfuración tendría una alta actividad intrínseca para la hidrogenación.

Una investigación de Espectroscopía Raman (LRS) "in situ" (13) de la naturaleza de las especies superficiales generadas durante la sulfuración de los catalizadores con base de W, indicaron la existencia de un oxisulfuro intermedio el cual es solo una especie de transición, un tipo WS_3 intermedio después de una sulfuración media a 500°C por unas pocas horas,

mientras que WS_2 fue solo la única fase encontrada después de la sulfuración completa en ambos catalizadores WO_3/Al_2O_3 y $NiO-WO_3/Al_2O_3$. Se vió también que el NiS_2 se forma a bajas temperaturas de sulfuración, mientras que ninguna evidencia de sulfuros de Ni se encontró en el catalizador totalmente sulfurado. Este efecto resulta de la formación de una fase de NiWS debida a la alta afinidad de la fase WS_2 hacia el Ni. De estos resultados se considera que la sulfuración del tungsteno procede vía a las siguientes etapas:



Esta secuencia de transformación al parecer no depende de las condiciones experimentales. Ha sido claramente mostrado que la hidratación del óxido acelera la formación del WS_2 aún bajo condiciones de sulfuración moderadas, mientras que la presencia del Ni parece alentar el proceso.

Con respecto a la acidez (15), estudios de espectroscopía IR de adsorción de piridina mostraron que tanto sitios ácidos de Brønsted como de Lewis están presentes en las muestras calcinadas de NiW, pero la acidez de Brønsted no pudo ser detectada después de sulfurar. Se demostró que los centros ácidos no juegan un papel importante en los catalizadores sulfurados, pero sí inducen una mayor actividad para isomerización y craqueo del 3 metilpentano, bajo condiciones de HDS, que los catalizadores de craqueo, pero la selectividad del producto es diferente.

Se ha observado (16) que la saturación de los anillos heteroaromáticos siempre ocurre primero que cualquier rompimiento de enlaces C-N y que las velocidades de hidrogenación de los anillos heteroaromáticos mostraron estar más influenciados por la aromaticidad de estos anillos (deslocalización de electrones π) que por la basicidad del átomo de nitrógeno.

Finalmente cabe mencionar que las compañías que fabrican catalizadores a nivel industrial (Criterion, IMP, etc) se han preocupado últimamente en desarrollar catalizadores de NiW/Al_2O_3 y estudiar su actividad en fracciones del petróleo (19,20,21,23), donde se ha podido evidenciar el incremento del poder hidrogenante de los catalizadores de NiW sobre los de NiMo.

1.3 FOSFORO COMO ADITIVO PARA CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

Una área de interés común para todos los catalizadores, ha sido el uso y desarrollo de promotores que aumenten la actividad, selectividad y vida del catalizador. La incorporación del fósforo como aditivo, en los catalizadores de hidrotreatmento de NiMo es una práctica que en estos últimos años se viene utilizando, en algunos catalizadores comerciales. De las

propiedades que se le atribuyen al fósforo (24) están: (a) mejora la capacidad de HDS e HDN (b) mejora la capacidad de hidrogenación (c) aumenta la capacidad para estabilizar soluciones de concentraciones altas de metal y así producir una impregnación más uniforme y (d) aumenta la resistencia al carbón aumentando fuerza y estabilidad.

Un primer estudio fué desarrollado por Fitz (25) para ver el efecto del fósforo en la actividad y selectividad, a presión atmosférica, y su relación con el contenido de metales de un grupo de catalizadores similares a base de NiMo/Al₂O₃. Se observó que tanto a baja como alta carga metálica, en los catalizadores sin fósforo, se produce coque con un contenido bajo de hidrógeno con una relación molar H/C entre 1.2 a 1.4. El coque producido en catalizadores conteniendo fósforo es más rico en hidrógeno, teniendo una relación H/C de 2.1 a 2.3 para catalizadores con un bajo contenido metal y medio/alto fósforo. Para altos niveles de metal y fósforo se obtiene una relación de 2.7. Concluyeron que la acidez superficial es importante para la formación del carbón por el efecto que tiene en la formación de iones carbonio. Se piensa que el coque se forma vía mecanismo del ión-carbonio y a alta acidez superficial aumenta la producción de iones carbonio. Consecuentemente, conforme el contenido de fósforo se incrementa, el grado de carbonización disminuye.

Se ha observado (26) que una pequeña parte del fósforo en los catalizadores de P-Ni-Mo/Al₂O₃, participa en la formación de compuestos heteropolares solubles en agua. Se vio que esta cantidad es constante independientemente del contenido de fósforo. A una relación de P/Al de 6E-02, tanto en el sistema P-Ni/Al₂O₃ como el P-Ni-Mo/Al₂O₃, el fósforo se distribuye en monocapa (por co-impregnación). La máxima dispersión del molibdeno, cercano a una distribución de monocapa, se observó para muestras con concentraciones de 2.7-4.2% peso de fósforo. Se concluyó además, que la calcinación incrementa la dispersión del Mo y decrece la del Ni.

Estudios de XPS (27) han determinado que la distribución del Ni y Mo es uniforme por el fósforo sin importar el método de preparación. Observaron que la carga de fósforo del catalizador gastado, el cual había estado operando por 32 hrs., fué el mismo que el correspondiente al catalizador fresco, demostrando que el fosfato, aun cuando está presente en altas concentraciones, esta fuertemente unido al soporte de Al₂O₃. Corroboraron lo dicho por Fitz (24) en el sentido de que el coque formado en los catalizadores con fósforo tienen una relación H/C alta y fué más reactivo.

Se ha encontrado (28) que el ácido fosfórico reacciona con los OH⁻ de la alúmina en una reacción ácido-base durante el proceso de impregnación. Los OH⁻ más básicos son los que se considera reaccionan preferentemente. A altas concentraciones de fósforo (>10E+13 H₃PO₄/cm²), el ácido fosfórico reacciona no solo con la superficie Al-OH, sino también

con grupos P-OH para formar especies de polifosfatos en la superficie. Aquí cabe distinguir entre los diferentes grupos de OH⁻ que se tienen (29):

Tipo Ib: OH⁻ terminal unido a un aluminio de coordinación octaédrica siendo éste el más básico.

Tipo Ia: OH⁻ terminal unido a un aluminio de coordinación tetraédrica siendo el siguiente básico.

Tipos IIa y IIb: OH⁻ unido por doble enlace.

Tipo III: OH⁻ unido por triple enlace y el menos básico.

Los sitios Ib son generados a bajo contenido de fósforo por la reacción del H₃PO₄ con OH de tipos II y III:



Arriba de 51E+13 H₃PO₄/cm² se empieza a formar el fosfato de aluminio AlPO₄.

Decanio (30) menciona que el ácido fosfórico reacciona con los OH de la alúmina para producir especies fosfatadas monoméricas y poliméricas, y a altas cargas de fósforo, se forman fosfatos de aluminio amorfos y cristalinos. Así mismo indica que el Ni⁺² reacciona con los PO₄ para producir el fosfato de níquel. El mismo autor determinó que la presencia de 1.5% peso de fósforo en catalizadores conteniendo molibdeno promueve la formación de molibdatos octaédricos y sugiere que estas especies son las precursoras del apilamiento de especies Ni-Mo-S, los cuáles se han demostrado ser sitios activos para las reacciones de HDN y HDS. Arriba del 2% peso de fósforo, se promueve la formación de MoO₃ y Al₂(MoO₄)₃ en muestras de Mo/Al₂O₃.

El efecto promotor del fósforo en catalizadores de Ni-Mo/Al₂O₃ en la HDS del tiofeno se observa (22) nuevamente, sin importar el método de preparación, es significativo cuando el fósforo se impregna antes que los metales. El efecto promotor se debe a que el fosfato bloquea los sitios donde se adsorbería el Ni; así que más Ni está disponible para la fase activa, por lo tanto, influye favorablemente ambas, impregnación y reducibilidad/sulfurabilidad del Mo. Optimizado en el hidropcesamiento de un gasóleo de Syncrude se observó que los niveles óptimos de fósforo son: 1% para la HDS, 0.3-3% en el caso de la HDN y la HYD con un 3%. Se observó que en la ausencia de fósforo, la actividad de HYD del catalizador es pobre en el caso del hidropcesamiento de la carga "contaminada" con quinolina, mientras que el catalizador conteniendo fósforo (1,3%) mantiene buena hidrogenación en las cargas con alto nitrógeno. Se concluye pues que la adición de fósforo incrementa la fracción de Mo en formas fácilmente reducibles tales como

especies de Mo en multicapas y probablemente la formación de MoO_3 másico (31) a altos contenidos de fósforo. A la fecha no se encontraron estudios reportados sobre el efecto del fósforo en catalizadores de NiW.

I.4 OBJETIVOS.

Como se ha observado se tiene ya un cierto conocimiento del efecto promotor del fósforo en los catalizadores de hidrotratamiento basados en Ni-Mo/ Al_2O_3 . Sin embargo, a la fecha no se tiene un estudio del efecto de éste segundo promotor en los catalizadores basados en Ni-W/ Al_2O_3 .

Ya que el problema que nos ocupa es mejorar el Poder Hidrogenante de los catalizadores de hidrotratamiento de NiW, este estudio se enfoca inicialmente a la preparación de dos series de catalizadores con dos niveles de carga metálica:

1a. Serie - Baja Carga Metálica - 20.9 % peso WO_3 y 3.17 % peso NiO y

2a. Serie - Alta Carga Metálica - 36.6 % peso WO_3 y 4.43 % peso NiO,

modificando el porciento de fósforo en el soporte en: 0, 3.4, 4.0 y 6.0 % peso P_2O_5 .

Posteriormente el estudio continúa con la evaluación del efecto que la adición de fósforo tiene en los catalizadores preparados, llevando a cabo pruebas de actividad para determinar el grado de hidrogenación de estos y utilizando como molécula modelo al Naftaleno.

En las tablas II y III del apartado II.1.3 se dan las características detalladas de las dos series preparadas. Se tomarán como referencia los resultados de actividad, en la misma molécula modelo, de dos catalizadores de la serie DSD del IMP que normalmente se utilizan en las refinerías del país, y que incluyen en su formulación al fósforo (catalizadores de NiMo).

Se incluyen además un conjunto de análisis, en el capítulo III, que se desarrollaron para caracterizar a los catalizadores preparados.

II. PARTE EXPERIMENTAL.

II.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

II.1.1 LIMPIEZA DEL SOPORTE.

Se utilizó una alúmina Girdler T-126 con un área superficial de 188 m²/gr. y volúmen de poro de 0.7 cm³/gr. La misma fue tamizada para obtener un tamaño de partícula de 0.05-0.15 mm.

Ya triturada y tamizada la alúmina fue calcinada a 500°C para su limpieza total durante 18 hrs.

II.1.2 PREPARACION DEL SOPORTE CON FOSFORO.

Se empleó ácido fosfórico (H₃PO₄ al 85.6 % Mallinckrodt) para la impregnación del soporte. El procedimiento a seguir, tomando como base de cálculo la preparación de 1.0 gr de soporte, fué el siguiente:

Se preparó una solución acuosa de ácido fosfórico 0.1482 M (1ml del ácido en 100 ml de agua), tomando la alícuota necesaria para cada caso y llevándola a una dilución de 100 ml, ajustando el pH de la solución a 1.5 con ácido nítrico 1.0M. A continuación se deja en maduración 2 hrs a temperatura ambiente y en un evaporador rotatorio a vacío se remueve el exceso de solvente a 67 °C. El soporte ya impregnado se seca en una estufa a 120°C durante 8 hrs. y finalmente es calcinado a 550°C durante 4.5 hrs. con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

En la tabla I se resumen los cálculos desarrollados para los diferentes soportes indicando la correspondencia del % peso como fósforo y como pentóxido de fósforo:

Catalizador	% peso P	% peso P ₂ O ₅	ml.H ₃ PO ₄ al 85.6 %	alícuota de impregnac.
1	0	0	0.0	0.0
2	1.5000	3.438	0.03384	3.384
3	1.7451	4.000	0.03959	3.959
4	2.6175	6.000	0.06066	6.066

TABLA I

II.1.3 PREPARACION DEL SOPORTE FOSFORADO CON LA FASE ACTIVA.

Las sales utilizadas para la impregnación de los soportes fosforados fueron el metatungstato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ Fluka) y el nitrato de níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Aldrich). En los cálculos se considera la base de 1 gr de soporte fosforado a impregnar.

Para la primera serie de catalizadores con bajo contenido metálico y optimizados para HDS (10) se consideró 20.9 % peso de WO_3 y 3.17 % peso NiO , manteniendo una **relación atómica constante de 0.32**. Con ésta relación y con los datos del área superficial de cada uno de los soportes fosforados se obtuvieron los resultados de la tabla II.

De forma similar se trabajó la segunda serie o de alta carga metálica, la cuál fué optimizada para HYD y contempla 36.3 % peso de WO_3 y 4.43 % peso de NiO , manteniendo en este caso una **relación atómica constante de 0.2747**. Un resumen de los resultados están en la tabla III.

El soporte fosforado ya con la respectiva carga metálica se dejó en maduración por 12 hrs y se secó en una estufa a 120°C durante un tiempo de 8 hrs, al cabo del cuál se procede a su calcinación en una mufla a 550°C durante 4.5 hrs programando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La impregnación de la fase activa de Ni y W se realizó de manera simultánea (coimpregnación) en ambas series y utilizando el método de volumen de poro.

PRIMERA SERIE (BAJO CONTENIDO METALICO). REL.ATOMICA = 0.32

% peso de P	% peso P_2O_5	gr.sal de W	gr.sal de Ni	gr. WO_3	gr. NiO	% WO_3	% NiO
0	0	0.2925	0.1625	0.2752	0.0417	20.90	3.17
1.5000	3.438	0.2838	0.1577	0.2671	0.0405	20.43	3.09
1.7451	4.000	0.2638	0.1466	0.2482	0.0376	19.30	2.92
2.6175	6.000	0.2622	0.1457	0.2467	0.0374	19.21	2.91

TABLA II

La relación de átomos de W/nm^2 para cada una de las series fué de 3.8035 y 8.4629, mientras que la relación átomos de Ni/nm^2 fué de 1.7908 y 3.2060 respectivamente.

SEGUNDA SERIE (ALTO CONTENIDO METALICO). REL.ATOMICA = 0.2747

% peso de P	% peso P ₂ O ₅	gr.sal de W	gr.sal de Ni	gr.WO ₃	gr.NiO	% WO ₃	% NiO
0	0	0.6508	0.2910	0.6124	0.0747	36.30	4.43
1.5000	3.438	0.6316	0.2824	0.5944	0.0725	35.66	4.35
1.7451	4.000	0.5870	0.2625	0.5524	0.0674	34.10	4.16
2.6175	6.000	0.5834	0.2608	0.5490	0.0670	33.97	4.15

TABLA III

II.2 TECNICAS EXPERIMENTALES.

II.2.1 SULFURACION DEL CATALIZADOR.

El catalizador fué sulfurado en un equipo como el que se muestra en la figura 1. Para ello se carga el microreactor con 0.1 gr. de catalizador a evaluar, se le hace fluir, a una velocidad de 20 cm³/min, una corriente de nitrógeno a medida que se va subiendo la temperatura del horno hasta alcanzar una temperatura de 150°C, en la cuál se cambia el nitrógeno por la mezcla sulfurante cuya composición es de 15.41% de H₂S e hidrógeno y se lleva el sistema hasta 400°C con el mismo flujo de gas. Se mantienen estas condiciones de flujo y temperatura por un tiempo de 4 hrs. al cabo del cuál se suspende el calentamiento y se enfría con una corriente de nitrógeno hasta alcanzar la temperatura ambiente.

II.2.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO DE REACCION

La evaluación de la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación del naftaleno, con los diferentes catalizadores se llevó a cabo en un Reactor Batch Parr (serie 4561) el cuál está representado en la figura 2 y consta de las siguientes partes:

1. Vaso o homba de reacción. Fabricada de acero inoxidable tipo 316 de 300 ml de capacidad y para una máxima presión de trabajo de 3000 psig (211 Kg/cm²).
2. Manómetro. Con bourdon de acero inoxidable, con rango de 0 a 2000 psig (0 a 140 Kg/cm²).
3. Disco de ruptura. De inconel, con presión de relevo a 2000 psig (140 Kg/cm²).
4. Válvula de admisión de gas. Empleada para cargar el reactor con hidrógeno.

5. Válvula de muestreo. Por la cuál se estuvo muestreando continuamente la fase líquida del reactor.
6. Válvula de descarga de gas. Requerida para depresionar el sistema después de probar fugas y al terminar la reacción.
7. Sistema de agitación. Con conducción magnética para mantener el catalizador en suspensión y la mezcla reaccionante homogénea.
8. Termocople. A base de hierro-constantano o tipo J.

II.2.3 PROCEDIMIENTO DE REACCION.

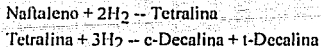
El catalizador previamente sulfurado se coloca en el vaso del reactor junto con 1 gr. de naftaleno purificado ($C_{10}H_8$ Mallinckrodt) y 30 ml. de n-hexadecano ($CH_3(CH_2)_{14}CH_3$ al 99+% Aldrich) empleando para ello una caja de guantes en la cuál se extrajo parte del aire empleando una bomba de vacío y se llenó posteriormente con helio, para evitar lo más posible la humedad ya que el solvente es altamente higroscópico.

A continuación se presionó el reactor hasta 900 psig (63.4 Kg/cm^2) (después de haber purgado el aire entrampado), y se comprobó la hermeticidad por inmersión del reactor en agua. Siendo positiva la prueba anterior se ajusta la presión del sistema a 660 psig (46.5 Kg/cm^2) y se instala el reactor en su base junto con su mantilla de calentamiento en la caja de guantes.

Se programó el controlador de temperatura para llevar la mezcla de reacción de temperatura ambiente hasta 325°C en un lapso de 30 min; para luego conservar ésta temperatura por 6 hrs. La reacción se estuvo monitoreando, para cada uno de los catalizadores durante el periodo de reacción para su análisis posterior.

II.2.4 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.

La reacción de hidrogenación del naftaleno está dada por:



donde el reactante como los productos fueron analizados por cromatografía de gases empleando para ello un Cromatógrafo Sigma 2000 Perkin-Elmer equipado con un detector de ionización de flama y con un integrador Chromatography Data Station Sigma 15.

La separación de cada uno de los compuestos se logró con una columna ss de 15% Carbowax 20 M / Cromosorb 80-100, de 1/8" de diámetro y 2.0 mts. de longitud.

Los tiempos de retención se resumen en la tabla IV.

TABLA IV. TIEMPOS DE RETENCION PARA CADA UNO DE LOS COMPUESTOS

COMPUESTO	t-decalina	c-decalina	tetralina	naftaleno
TIEMPO DE RETENCION	8.12 min	10.43 min	22.24 min	31.39 min

"EQUIPO PARA SULFURAR"

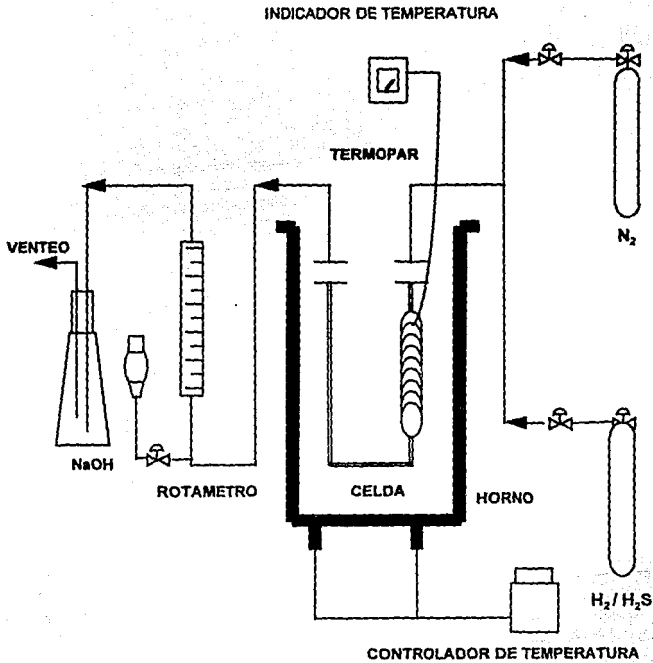


FIG. 1

REACTOR PARA MEDICION DE ACTIVIDADES

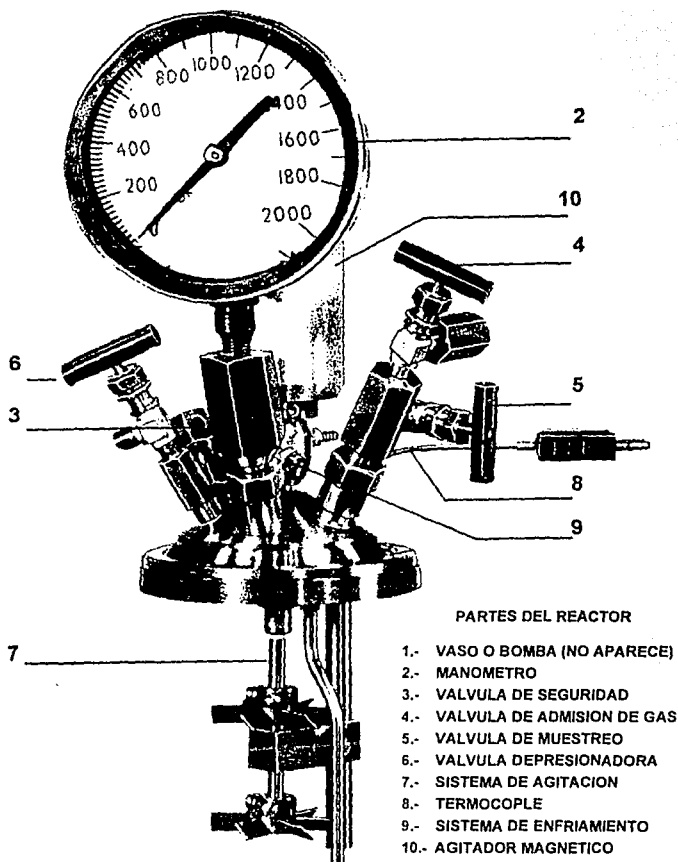


Fig. No. 2

III. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: área superficial, acidez, espectroscopia de reflectancia difusa, difracción de rayos X, y reducción a temperatura programada, las cuáles se describen a continuación brevemente:

III.1 DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL.

La determinación del área superficial específica de los soportes y catalizadores se realizó siguiendo el método de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T) de adsorción de nitrógeno. Las mediciones se realizaron en un equipo Micromeritics Accusorb 2100 E, a la temperatura de 74.5°K. Para esto 0.2 grs. de muestra se desgasificaron durante toda la noche a 120°C y 10^{-4} mm Hg.

III.2 MEDIDAS DE ACIDEZ.

La acidez superficial de los soportes y catalizadores en estado oxidado se determinó por valoración potenciométrica con n-butilamina. El método consiste en dispersar el sólido en un solvente no acuoso, y su posterior titulación con una solución de amina en el mismo solvente no acuoso. La variación del potencial del electrodo es una función del medio en el cual el electrodo está inmerso.

Se empleó un potenciómetro Philips PW-9420 con un electrodo combinado de Ag-AgCl-Vidrio. Para ello 0.15 grs. de muestra se mezclaron con 50 ml. de acetonitrilo y 0.2 ml. de n-butilamina 0.025 M. Se agitó por un periodo de 3 hrs. tomando la lectura del potenciómetro al cabo de este tiempo. Posteriormente se agregó más n-butilamina a una razón de 0.2 ml/2 min anotando las lecturas respectivas en mvolts. La adición continuó hasta obtener un valor constante en el potenciómetro, anotando el volumen correspondiente a este equilibrio.

Los cálculos fueron los siguientes:

- a) Máxima fuerza de acidez = lectura en mvolts después de las 3 hrs. de agitación.
- b) Número total de sitios ácidos (NTSA meq/gr.cat) = (0.025 meq/ml)(Vol.equilibrio ml/0.15 gr.cat)
- c) Densidad de sitios ácidos (DAS meq/m²) = NTSA/área superficial.

III.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.

Los catalizadores en estado oxidado se caracterizaron por espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible. Los espectros se registraron en un espectrómetro UV-visible Varian DMS 100S. Como referencia para la línea base se utilizó alumina limpia libre de aditivos. Los espectros se corrieron en el intervalo de 250-2500 nm.

III.4 DIFRACCION DE RAYOS X.

El análisis por difracción de rayos X se ha realizado por el método de polvo en un difractómetro Philips con filtro de Fe y radiación de CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Para la determinación de especies cristalinas presentes en los catalizadores se realizó un barrido a una velocidad de giro de 2 $^\circ$ /min. en el intervalo de 2 $^\circ$ comprendido entre 10 y 80 grados.

III.5 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Los catalizadores se sometieron a una reducción con hidrógeno a temperatura programada. El procedimiento consta de dos etapas:

a) Etapa de pre-tratamiento. Donde al catalizador se le hace fluir a razón de 150 ml/min aire seco, para asegurar la oxidación total de la muestra, y programando una rampa de calentamiento de la temperatura ambiente hasta los 500 $^\circ$ C en 20 min. y manteniendo esta temperatura por espacio de 2 hrs.

b) Etapa de análisis. Donde a la muestra se le hace pasar una mezcla de hidrógeno-argón y se programa una temperatura que parta de la ambiente hasta 1050 $^\circ$ C en un periodo de 2 hrs. Los termogramas se registran por medio de un detector de conductividad térmica donde en las abscisas tenemos la temperatura de reducción y en las ordenadas el consumo de hidrógeno de las diversas especies presentes.

IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En este capítulo se dan los resultados obtenidos en las pruebas de reacción así como las pruebas de caracterización de los catalizadores esto es: área superficial, acidez, espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa, difracción de rayos X, y reducción a temperatura programada.

IV.1 ACTIVIDAD CATALITICA.

Se midió la actividad catalítica de los catalizadores preparados (ver apartado II.1.3) así como los de referencia en la hidrogenación del naftaleno a las condiciones generales dadas en el apartado II.2.3. En estas condiciones se llevaron a cabo las siguientes reacciones consecutivas:



En la fig.3 se presenta una gráfica típica de la distribución de los productos en función del tiempo de reacción para un catalizador dado. En el apéndice A se anexan las gráficas similares correspondientes a cada uno de los catalizadores formulados y de referencia.

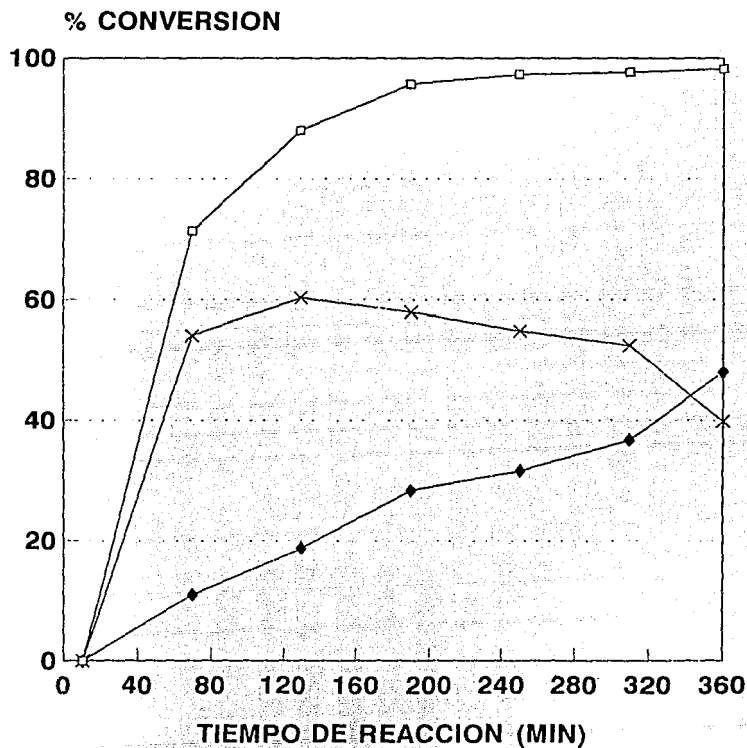
IV.1.1. CONVERSION DEL NAFTALENO.

Para los catalizadores con baja carga metálica en la fig.4 se muestra la variación de la conversión del naftaleno en función del tiempo de reacción. Se observa que la conversión total crece con el tiempo y es patente que en los catalizadores con contenidos de fósforo entre 3.4 y 4% se alcanza la máxima conversión en un tiempo aproximado de 190 minutos, en tanto que en los restantes se obtiene alrededor de los 300. Al final de la prueba el catalizador que logró los mejores resultados fué aquel conteniendo el 3.4% de fósforo con el 98.2% de conversión final.

En los catalizadores con alta carga metálica la variación de la conversión del naftaleno se representa en la fig.5. Se observa que la conversión total crece con el tiempo y contrario a lo que sucede en los de baja carga, el fósforo no promueve la hidrogenación del naftaleno, sino al contrario, decrece su actividad, por lo tanto, el catalizador sin el segundo promotor resultó ser mejor con una conversión global final del 98.3%.

Comparando ambas gráficas se observa que el efecto de la alta carga metálica se refleja en que se alcanza la máxima conversión en un menor tiempo de reacción. Por otro lado en todos los catalizadores se obtienen conversiones arriba del 95%.

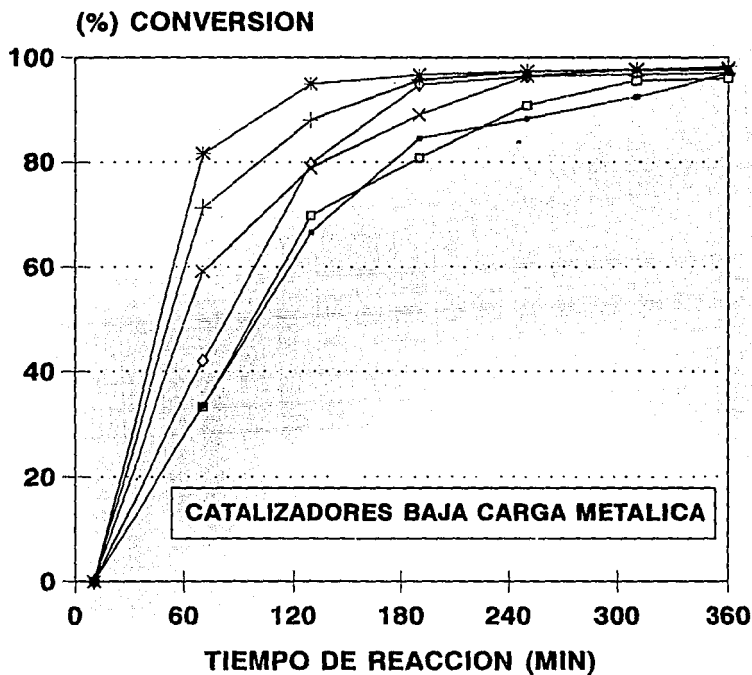
"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"



BAJA CARGA 3.4% P_2O_5
-□- NAFTALENO -×- TETRALINA -◆- DECALINA

FIG. 3

"EFECTO DEL FOSFORO EN LA CONVERSION DEL NAFATALENO"



PENTOXIDO DE FOSFORO

— 0%

+ 3.4%

* 4%

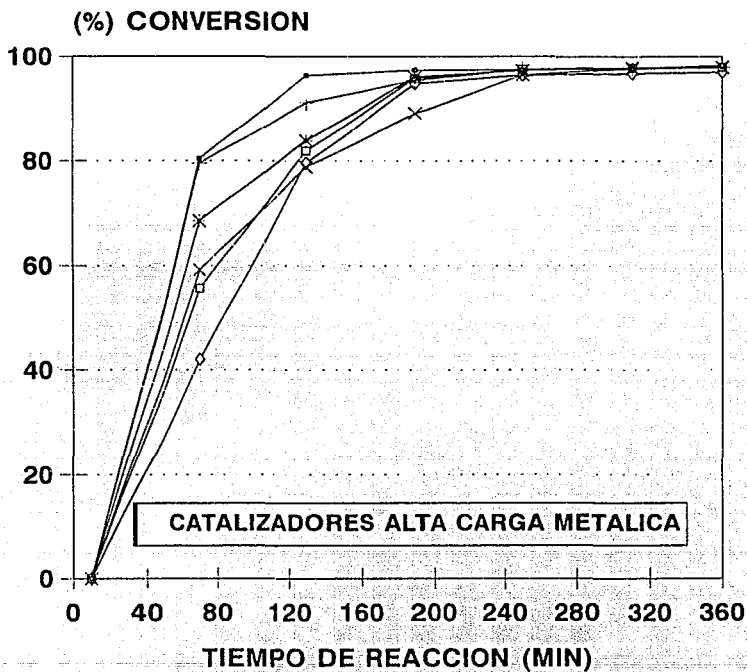
□ 6%

* 3.4% (DSD-3+)

◇ 3.4% (DSD-5E+)

FIG. 4

"EFECTO DEL FOSFORO EN LA CONVERSION DEL NAFTALENO"



PENTOXIDO DE FOSFORO

—○— 0%

—+— 3.4%

—*— 4%

—□— 6%

—x— 3.4%(DSD-3+)

—◇— 3.4%(DSD-5E+)

FIG. 5

IV.1.2. CONVERSION A TETRALINA.

La formación de la tetralina en función del tiempo de reacción para los catalizadores de baja carga metálica se representa en la fig.6. Para todos los catalizadores se observa inicialmente un incremento en la formación de la tetralina hasta llegar a un máximo, a partir del cuál empieza a disminuir debido a que en éste punto prácticamente se ha agotado el naftaleno inicial y la tetralina continúa reaccionando para pasar a decalina. En virtud de esto y de acuerdo a las cantidades finales del monoaromático se observa que el efecto del fósforo promueve una hidrogenación fuerte hasta valores de 3.4% peso y a partir de este punto empieza a ser más suave.

En los catalizadores con alta carga metálica se observa de la fig. 7, que al igual que en los de baja carga, curvas con un valor máximo de producción de tetralina, sin embargo el efecto es diferente, ya que ha medida que se aumenta el contenido de fósforo se traduce en una hidrogenación más suave, por lo cuál el catalizador sin fósforo dió mejores propiedades hidrogenantes.

En ambos casos, los catalizadores del IMP resultaron ser más selectivos hacia la formación de la tetralina, lo cuál indica que su carácter hidrogenante es más bien suave.

IV.1.3. CONVERSION A DECALINAS.

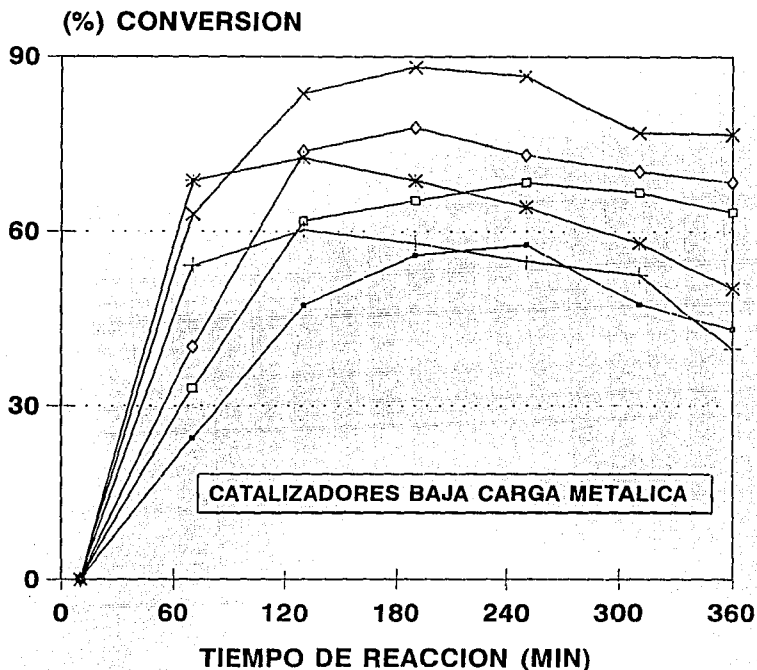
Como ya se indicó, la reacción total lleva a la formación de la decalina la cuál se obtiene en forma isomérica. De acuerdo a los resultados del apartado anterior y apoyados en la fig.8, básicamente se desprende que la obtención del producto saturado con los catalizadores de baja carga metálica es siempre positiva y gradual conforme avanza el tiempo de reacción. Destaca la actividad promotora del fósforo en cantidades de 3.4 %, con una conversión a decalina en el equilibrio de la reacción de 48 %. La adición de fósforo por arriba de 3.4 % disminuye el grado de conversión a decalina resultando en este caso el soporte sin modificar con una mayor habilidad de saturación.

Por otra parte, en la serie de alta carga y analizando la fig.9, se observa también, el incremento positivo a decalinas al aumentar el tiempo de reacción, sin embargo, resulta que el contenido de fósforo no mejora la propiedad hidrogenante del catalizador, ya que, al aumentar el porciento de éste, se refleja en un detrimento de la producción del saturado siendo notoria una gran diferencia de rendimientos con el soporte sin alterar con respecto a los promovidos. Aquí quedaría por definir el nivel óptimo de carga metálica en un soporte donde convenga el empleo del fósforo como promotor.

Se observa que el rendimiento del saturado entre los catalizadores de baja y alta carga promovidos, favorece a los primeros, con la única diferencia que el soporte de alta carga metálica sin modificar ofrece un mejor rendimiento a decalinas que cualquiera de los de baja carga metálica, debido al poder intrínseco de la alta carga metálica.

Es notoria la gran diferencia en la formación de decalinas de los catalizadores preparados con respecto a los catalizadores de referencia. El alto poder hidrogenante de un catalizador es una característica importante cuando se desea eliminar el carácter aromático de un producto.

"EFECTO DEL FOSFORO EN LA CONVERSION A TETRALINA"



PENTOXIDO DE FOSFORO

— 0%

+ 3.4%

* 4%

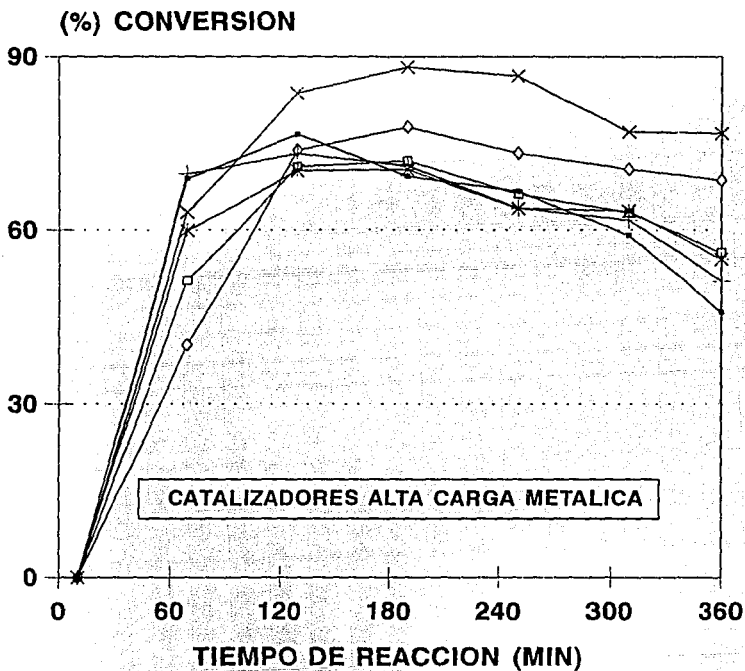
□ 6%

* 3.4% (DSD-3+)

◇ 3.4% (DSD-5E+)

FIG. 6

"EFECTO DEL FOSFORO EN LA CONVERSION A TETRALINA"



PENTOXIDO DE FOSFORO

— 0%

+ 3.4%

× 4%

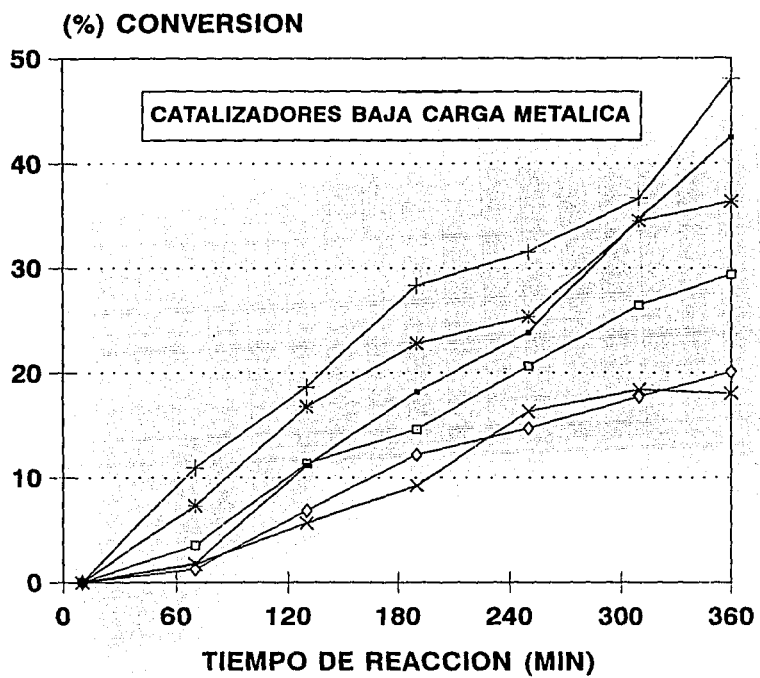
— 6%

× 3.4% (DSD-3+)

◇ 3.4% (DSD-5E+)

FIG. 7

"EFECTO DEL FOSFORO EN LA CONVERSION A c-DECALINA + t-DECALINA"

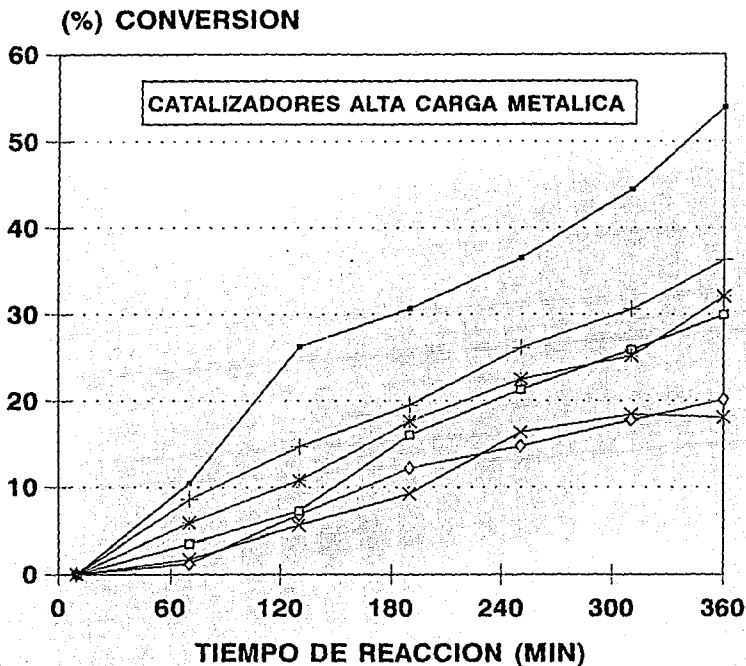


PENTOXIDO DE FOSFORO

— 0%	+ 3.4%	* 4%
—□ 6%	*× 3.4% (DSD-3+)	◇ 3.4% (DSD-5E+)

FIG. 8

"EFECTO DEL FOSFORO EN LA CONVERSION A c-DECALINA + t-DECALINA"



PENTOXIDO DE FOSFORO

— 0%

+ 3.4%

* 4%

◻ 6%

* 3.4%(DSD-3+)

◊ 3.4%(DSD-5E+)

FIG. 9

IV.2. AREA SUPERFICIAL.

El área específica de los catalizadores con baja carga metálica se determinó siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado III.1. De igual forma, y como referencia se determinó también el área superficial de los soportes fosforados.

Para el soporte se observa, en la fig. 10, que el área específica disminuye con el incremento del contenido de fósforo. Este efecto se nota también en los catalizadores preparados con baja carga metálica. De aquí, se concluye, que la incorporación del fósforo, así como la de la fase activa se traducen en una disminución del área original de la alúmina empleada, cuyas características se definieron en el apartado II.1.1. No se consideró la determinación del área superficial en los catalizadores con alta carga metálica pero se infiere que esta disminuirá como sucede en los de baja carga metálica.

IV.3. MEDIDAS DE ACIDEZ.

Se determinó el número total de sitios ácidos (NTSA) y la máxima fuerza de acidez (MFA), de los catalizadores de $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ P(x) en estado oxidado, utilizando el método potenciométrico de titulación con n-butilamina, mencionada previamente en el apartado III.2. Como referencia también se midió la acidez de la alúmina fosforada.

Las gráficas típicas de valoración potenciométrica del soporte así como las de los catalizadores de baja y alta carga metálica se encuentran en el apéndice B. Los resultados de la MFA como del NTSA se resumen en las figuras 11 y 12, para cada uno de ellos.

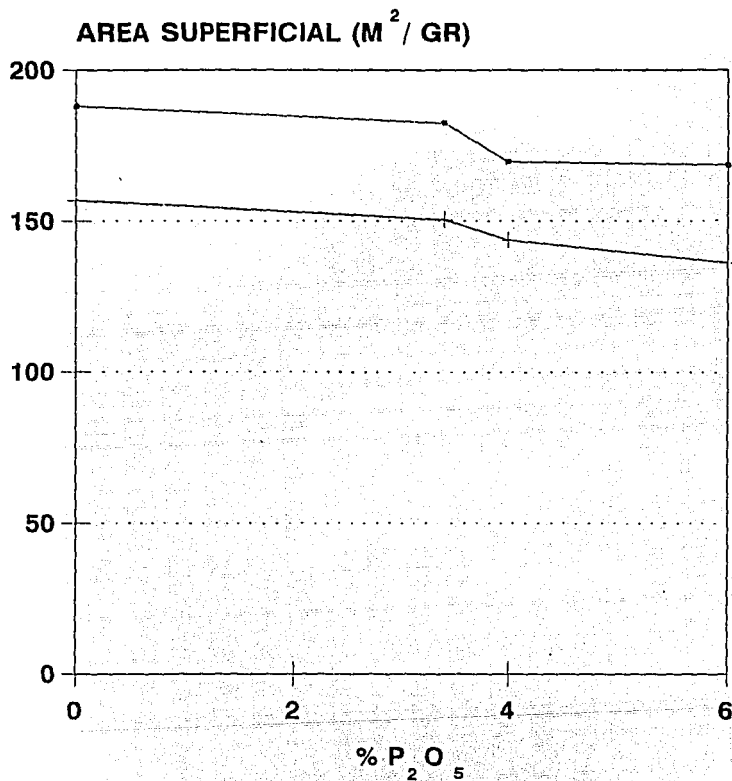
Para los soportes solos se observa que la MFA así como el NTSA aumentan con el contenido de fósforo, siendo el efecto más notorio en el primero.

En la serie preparada con baja carga se nota un máximo de fuerza ácida en 4% de fósforo, disminuyendo después de este punto, mientras que el número total de sitios decrece lentamente con el aumento del fósforo.

Para la serie con alta carga de metal se nota una fuerza de acidez prácticamente constante hasta el 4% de fósforo, seguida posteriormente de un incremento pronunciado, por otra parte, el número de sitios empieza con una disminución conforme se aumenta el fósforo hasta llegar al 3.4%, en donde se invierte el efecto y presenta un número de sitios ácidos a la alza.

Es notorio que la fuerza de los sitios ácidos del soporte fosforado, aumenta con la incorporación simultánea del níquel y tungsteno.

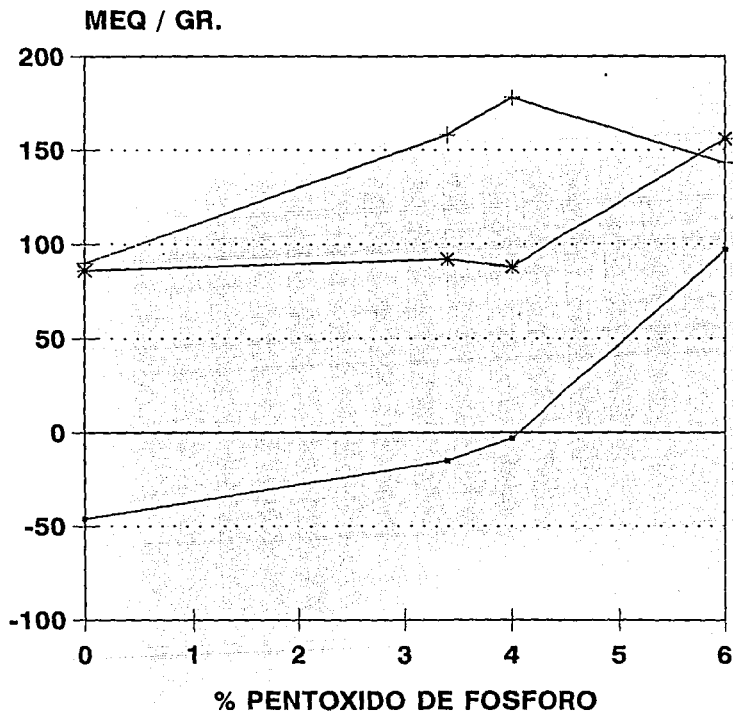
"VARIACION DEL AREA SUPERFICIAL CON EL CONTENIDO DE FOSFORO"



—○— SOPORTE + CAT. BAJA CARGA

FIG. 10

"VARIACION DE LA MAXIMA FUERZA DE ACIDEZ CON EL P_2O_5 "



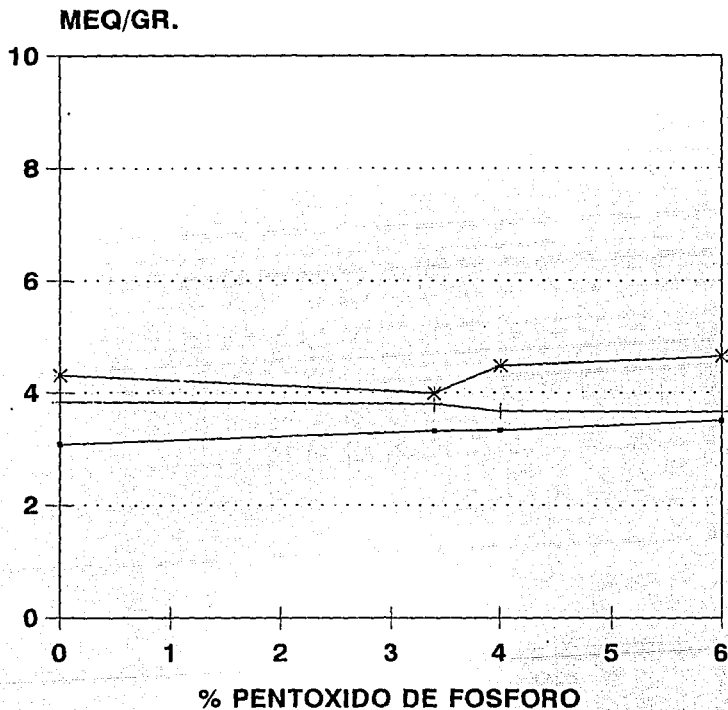
—+— SOPORTE

—+— BAJA CARGA METALICA

—*— ALTA CARGA METALICA

FIG. 11

"VARIACION DEL NUMERO TOTAL DE SITIOS ACIDOS CON EL % P_2O_5 "



—•— SOPORTE

—+— BAJA CARGA METALICA

—*— ALTA CARGA METALICA

FIG. 12

IV.4. ESPECTROMETRIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.

Los espectros de reflectancia difusa aportan información sobre el tipo de coordinación (tetraédrica y octaédrica) y naturaleza de las especies oxídicas de tungsteno y níquel presentes en los catalizadores. Esta información se obtuvo comparando los espectros de los catalizadores formulados, con espectros de compuestos conocidos (32). En la tabla V se presenta un resumen de las bandas características para el sistema NiW/Al₂O₃.

	REGION 1	REGION 2	REGION 3	REGION 4
ESPECIE	W[O]	Ni[O]	Ni[T]	Ni[O]-NiO
(nm)	330-340	400-425	595-668	720-740
PROPIEDAD	Activo	Activo	No Activo	Activo

TABLA V

En las figuras 13 y 14 se muestran los espectros de las series NiW/Al₂O₃ P(x) para los catalizadores de baja y alta carga metálica. En los catalizadores de baja carga se observa que los espectros son similares en lo que respecta a forma, presentando cuatro máximos en la banda de interés que va de 250 a 740 nm., correspondientes a las regiones mencionadas en la tabla V, con la única excepción de que el catalizador con 0% de fósforo no presenta la señal de la región cuatro correspondiente al NiO.

La figura 15 detalla el efecto del fósforo en la relación Ni[O] / Ni[T], y se ve que esta aumenta con respecto al contenido del segundo promotor. La contribución de Ni[O] se debe a la fase activa NiO (32).

Por otra parte, en la serie de alta carga se observa el mismo comportamiento en los espectros, solo que, a diferencia de los anteriores, se distinguen únicamente tres máximos en el rango de estudio, ya que la señal en la región de 595-668 nm. no está definida, correspondiendo esta perturbación al Ni(T).

Cabe mencionar que en el catalizador 0% de fósforo ésta señal es débil. En las figuras 16 y 17 se ve el comportamiento de las especies de Ni y W con respecto al contenido de fósforo para los catalizadores preparados. Tanto en los catalizadores con baja como en los de alta carga se observa una tendencia ascendente de las especies Ni[O] con el incremento del fósforo, provocando paralelamente una disminución de las especies Ni[T]. Sin embargo, con respecto a las especies de W[O] se ve otro efecto porque, mientras en los catalizadores con baja carga de metal se tiene un aumento de especies W[O] entre 3.4 y 4% de fósforo, en aquellos con porcentajes altos se nota más bien una disminución de ésta especie al aumentar el segundo promotor.

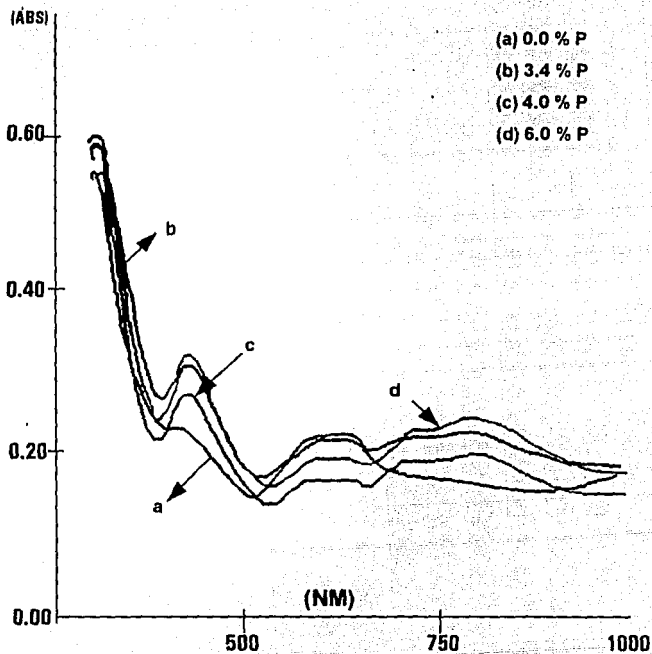
"ESPECTROS DE UV-VISIBLE DE BAJA CARGA METALICA"

Fig. 13

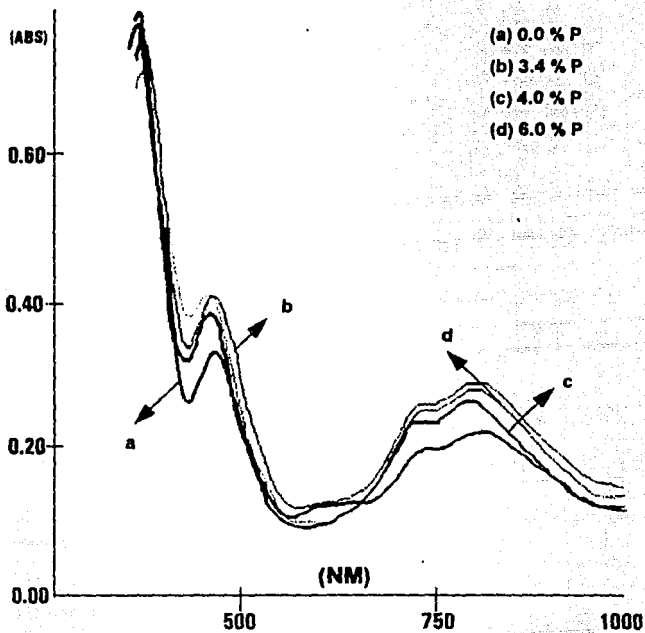
"ESPECTROS DE UV-VISIBLE DE ALTA CARGA METALICA"

Fig. 14

"RELACION Ni[O]/Ni[T] EN FUNCION DEL CONTENIDO DE PENTOXIDO DE FOSFORO"

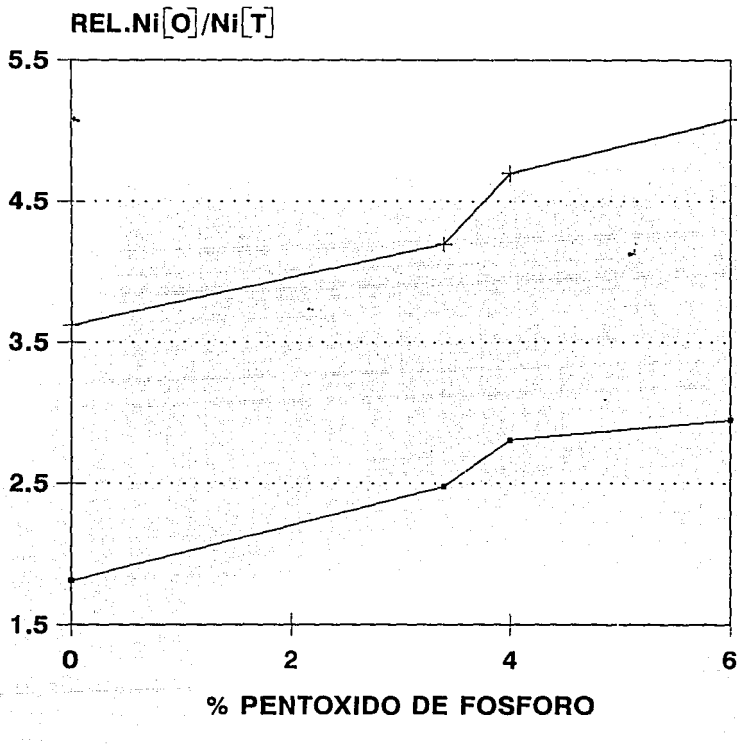


FIG. 15

"VARIACION DE LA ABSORBANCIA "UV" CON RESPECTO AL CONTENIDO DE FOSFORO"

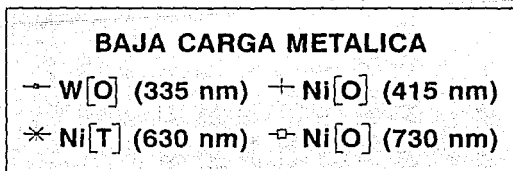
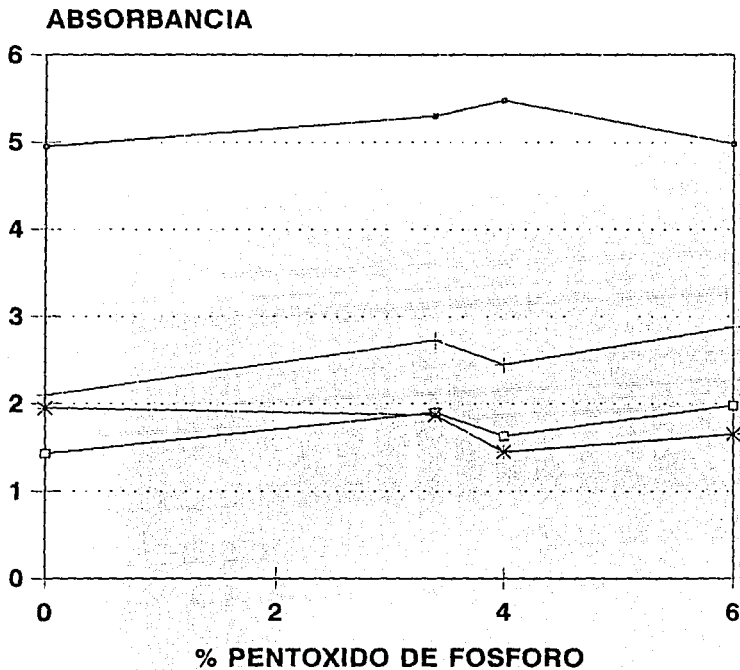
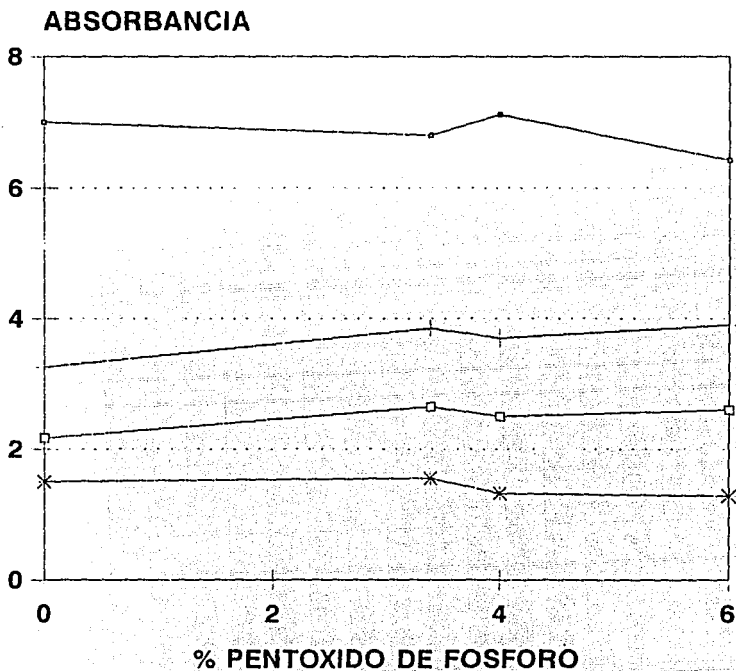


FIG. 16

"VARIACION DE LA ABSORBANCIA "UV" CON RESPECTO AL CONTENIDO DE FOSFORO"



ALTA CARGA METALICA

- W[O] (335 nm)
- Ni[O] (415 nm)
- *— Ni[T] (630 nm)
- Ni[O] (730 nm)

FIG. 17

IV.5. DIFRACCION DE RAYOS X.

La difracción de rayos X en el caso particular de catalizadores soportados, es una técnica de caracterización, en parte, limitada. La identificación en el catalizador soportado, de líneas de difracción iguales a las de compuestos puros, es una evidencia inequívoca de la presencia en el catalizador de una fase similar a la del compuesto puro. Sin embargo, lo contrario, la ausencia de líneas de difracción iguales a las del compuesto puro, no es una prueba concluyente de que una especie química esté ausente en la superficie del catalizador.

En los catalizadores de óxidos soportados, la técnica de difracción de rayos X está limitada a tamaños de partícula superiores a los 40 Å, pues con tamaños inferiores a ese valor, no se aprecian líneas de difracción diferentes a las anchas bandas que da generalmente el soporte de alúmina. Esta técnica no detecta, pues, la presencia de una fase cristalina muy dispersa sobre la superficie del soporte.

En la fig.18, se presentan los difractogramas de cada uno de los catalizadores preparados. Aparentemente se observa la formación de cristales amorfos y un alto grado de dispersión que alcanzan el fósforo y los óxidos metálicos depositados sobre la alúmina con el método de impregnación utilizado. Se destaca particularmente la formación de pequeños cristales de WO_3 en los catalizadores de alta carga metálica con cualquier carga del aditivo.

IV.6. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La reducción a temperatura programada suele ser una técnica de mucha utilidad en la caracterización de los catalizadores en general. En los catalizadores soportados nos da el grado de reducibilidad de las especies presentes lo cuál se refleja en una mejor sulfuración y por ende una mayor actividad en el hidrot ratamiento.

La técnica utilizada fué la descrita previamente en la sección III.5. Los termogramas típicos de los catalizadores en cuestión se presentan en el apéndice C. El consumo global de hidrógeno fué calculado relacionando inicialmente el peso del área bajo la curva del termograma, en particular, con su equivalente en mVcm, y posteriormente su comparación con un estándar que para éste caso fué el V_2O_5 , el cuál contempla 1.0 mmol de H_2 por cada 3.88 mVcm. En la fig.19, se representa el consumo global del H_2 en función del contenido de fósforo para las dos series de catalizadores. Se observa en ambos casos que el consumo de H_2 aumenta a medida que el % de fósforo se ve incrementado, lo cuál implicaría una mejora en la etapa de sulfuración del catalizador.

DIFRACTOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES

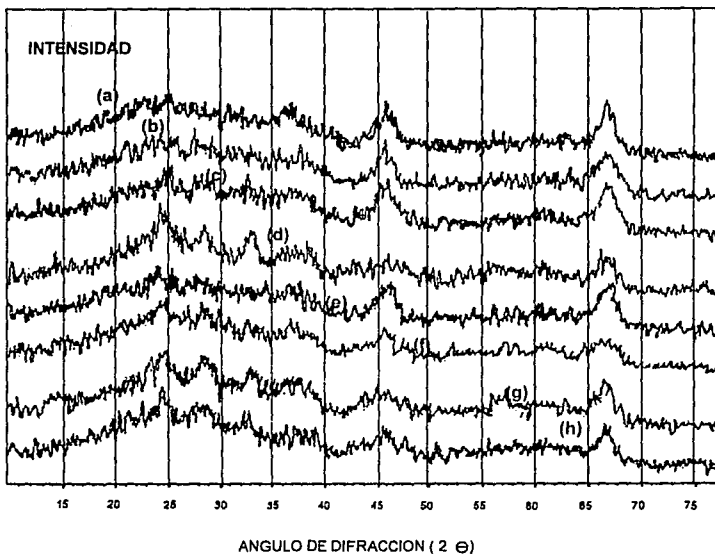
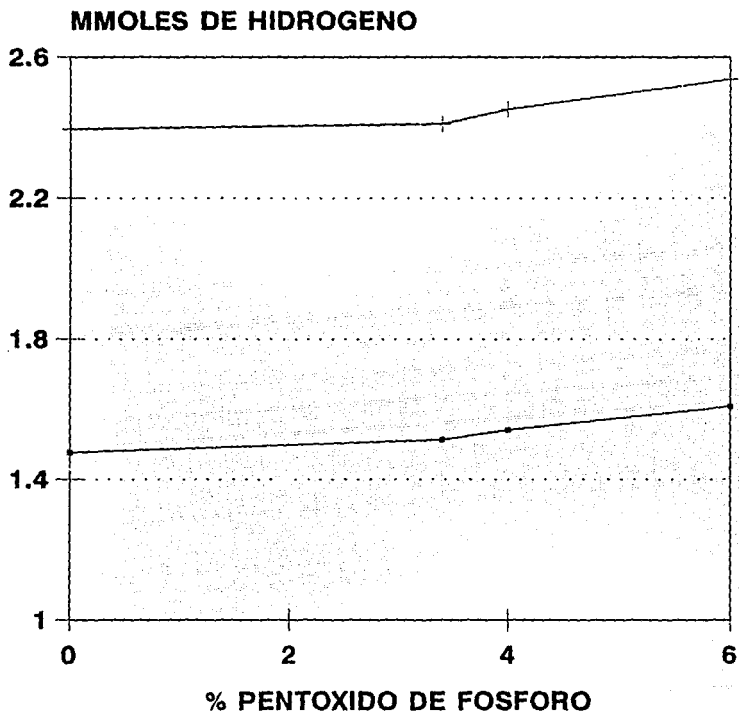
(a) Baja Carga metálica 0% P_2O_5 (b) Baja Carga metálica 4% P_2O_5 (c) Baja Carga metálica 6% P_2O_5 (e) Baja Carga metálica 3.4% P_2O_5 (d) Alta Carga metálica 6% P_2O_5 (f) Alta Carga metálica 0% P_2O_5 (g) Alta Carga metálica 3.4% P_2O_5 (h) Alta Carga metálica 4% P_2O_5

FIG 18

"CONSUMO DE HIDROGENO EN LA REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA"



CATALIZADORES

—•— BAJA CARGA METALICA —+— ALTA CARGA METALICA

FIG. 19

V. DISCUSION DE RESULTADOS

V.1. EFECTO DEL FOSFORO EN LA ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR DE NiW / Al₂O₃.

Ayudados en los resultados del B.E.T, pudo observarse que el fósforo disminuye el área superficial del soporte, debido principalmente a la acción corrosiva del ácido fosfórico, el cual ataca en parte la estructura de la alúmina. La pérdida adicional del área al incorporar el W y Ni simultáneamente se debe a la obstrucción de poros de la alúmina.

De los resultados de acidez puede observarse que la adición de fósforo aumenta, en el soporte, tanto el número de sitios ácidos (NTSA) como la fuerza ácida (MFA), debido a la incorporación en los grupos OH⁻ (principalmente básicos) de la alúmina, de moléculas de ácido fosfórico, depositadas en forma tal que genera dos grupos hidroxilos (con la subsecuente liberación de H₂O), por OH⁻ de alúmina sustituido (25, 27 y 28). Cabe mencionar que paralelo a ésta forma de sustitución se produce también una interacción entre dos OH⁻ de la alúmina con una molécula de H₃PO₄ perdiendo de ésta forma un radical hidroxilo. La incorporación posterior del W y Ni a la alúmina fosforada genera mayor acidez por la contribución de los sitios ácidos del tungsteno.

Los resultados obtenidos de la Difracción de Rayos X (DRX) señalan ligeramente la formación de cristales de WO₃ en los catalizadores de baja carga metálica, también se detecta una ligera evidencia de la formación de estos cristales en los preparados con alta carga, los cuáles posterior a la sulfuración forman el WS₂, especie menos activa que la fase promovida NiWS, debido a la agregación de las especies de W.

Se observa además que a bajos contenidos de fósforo se tiene evidencia de cristalitas de NiO, lo que nos lleva a pensar que la adición de fósforo disminuye la dispersión del tungsteno pero favorece la del níquel.

Información adicional sobre el tipo de coordinación del Ni y W promovida por la presencia del fósforo, fué estudiada por DRS, en las especies oxidadas. Con respecto a las especies de W en coordinación octaédrica [O] se observa que en los catalizadores de baja carga metálica, esta especie muestra un máximo en el rango de 3.4-4.0% de fósforo y cae después de este punto al continuar la carga de fósforo. Este aumento de W[O] se debe posiblemente a la promoción del agrupamiento de especies de W, para formar politungstos en los que el W se encuentra en forma octaédrica.

Con respecto a las especies de Ni, los espectros nos indican la formación de especies Ni⁺² en coordinación tetraédrica (como NiAl₂O₄) y octaédrica (NiO y/o Ni₂O₃). Se

observa además que la especie tetraédrica en los catalizadores de ambas series disminuye mientras las octaédricas aumentan, al incrementar el contenido de fósforo, lo cual implica que el aditivo evita la difusión del Ni en la alúmina y forme el NiAl_2O_4 , especie no sulfurable, lo que implica una mayor cantidad de Ni para realizar la promoción.

Finalmente de los resultados de TPR se reafirma que el fósforo promueve nuevamente la formación de especies en coordinación octaédrica, ya que el grado de reducibilidad aumenta con éste.

V.2. EFECTO DEL FOSFORO EN LA ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DE $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los resultados de las figs 4 y 5, nos muestran que la incorporación previa del fósforo a los catalizadores de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, afecta la hidrogenación del naftaleno. Se observa que en los catalizadores de baja carga se alcanza un óptimo de actividad cuando el fósforo está presente en cantidades del orden del 3.4%, logrando conversiones del naftaleno hasta del 98.2%, y consiguiendo la mayor cantidad del producto saturado (48.02%). Este efecto positivo está de acuerdo con los pequeños cambios estructurales que, en base a los resultados de caracterización, induce la incorporación del fósforo en este tipo de catalizadores, que son esencialmente, aumento en la fracción de $\text{Ni}[\text{O}]$, aumento en el grado de sulfuración y buena dispersión de la fase activa.

Posiblemente el fósforo también modifica el número y/o la estructura de los átomos de W coordinativamente insaturados, que se crean en el borde de los cristales del WS_2 durante la sulfuración de los catalizadores, o sea, induce cambios en el grado de insaturación (o número de vacantes de S) que rodean a los átomos de W, considerados como los centros activos de estos catalizadores, alterando su actividad para la reacción considerada. Estas diferencias en el número de vacantes aniónicas y su localización en el cristal de WS_2 , se piensa, corresponden a distintos centros activos para las reacciones de HDS y HYD. Supuestamente se requieren de 1 a 2 vacantes para llevarse a cabo la HDS, mientras es necesario aproximadamente de 3 vacantes para que ocurra la HYD (2,3,4).

Puede intuirse también que el fósforo produce cambios en la dispersión de las fases de W y Ni en relación a los centros promovidos de tungsteno sulfurado y no promovidos (WS_2), en donde los primeros tienen mayor actividad intrínseca para la HYD, además de evitar la difusión del Ni en la alúmina y evitar la formación de NiAl_2O_4 , especie que no se sulfura y por lo tanto inactiva.

Se considera, de acuerdo con la literatura (2,3,4), que la actividad para HYD, está asociada a un tipo de centros, cuya concentración es directamente dependiente de la

morfología del catalizador, caracterizándose por el apilamiento de las capas de WS_2 . Se piensa que la HYD tiene lugar exclusivamente sobre bordes de los cristallitos de WS_2 .

Por otro lado, el efecto de fósforo en los catalizadores de alta carga metálica es muy distinto a los de baja carga, ya que induce una baja en la actividad hidrogenante a medida que el contenido de fósforo se incrementa. Estos resultados indican que en los catalizadores con alta carga de fase activa, la actividad intrínseca del catalizador con 0% de fósforo, está dada particularmente por la presencia de centros activos para HYD, y que la adición de fósforo favorece la formación de cristales más grandes de WO_3 .

Como puede verse de la fig.5, el catalizador sin fósforo alcanza por sí mismo una conversión máxima del naftaleno del 98.3%, prácticamente similar a la alcanzada por los catalizadores promovidos de baja carga metálica, difiriendo en la producción del producto saturado (decalinas), donde existe una leve diferencia de aproximadamente del 6% a favor del catalizador con alta fase activa (ver figs 20 y 21).

Lo anterior indica que posiblemente existe un tamaño y apilamiento óptimo de los cristallitos de WS_2 , en otras palabras, el óptimo se podría regular con alteraciones tanto de carga metálica como de cantidad de fósforo. La actividad de este tipo de catalizadores de hidrot ratamiento se ve afectada por diversos parámetros como son: reducibilidad (TPR), especie (octaédrica ó tetraédrica), dispersión (rayos-X), promoción; parámetros que afectan la arquitectura final de la fase activa (efecto geométrico) además del efecto electrónico debido a la promoción del metal base.

CONVERSION A c-DECALINA + t-DECALINA
TIEMPO DE REACCION 120 MIN.

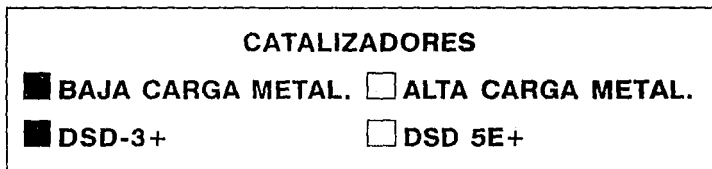
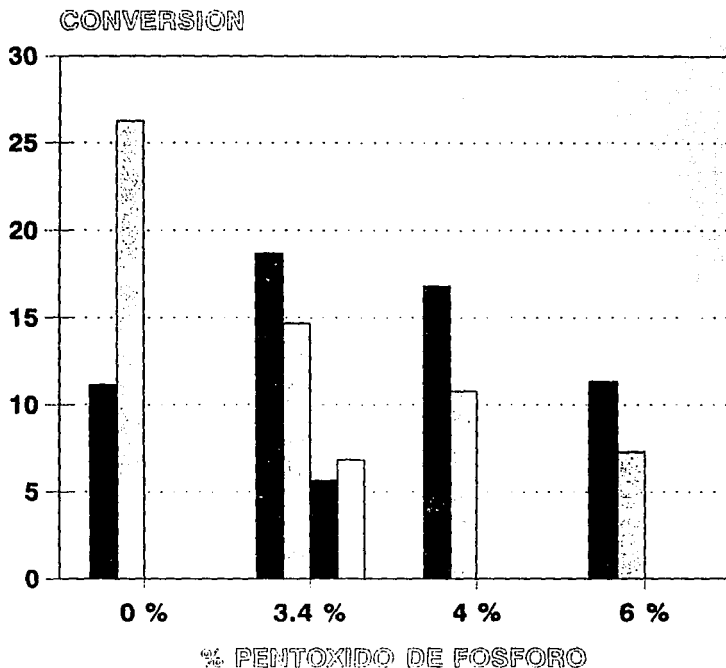


FIG. 20

CONVERSION A c-DECALINA + t-DECALINA

TIEMPO DE REACCION = 360 MIN.

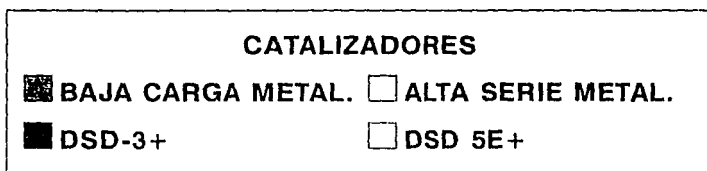
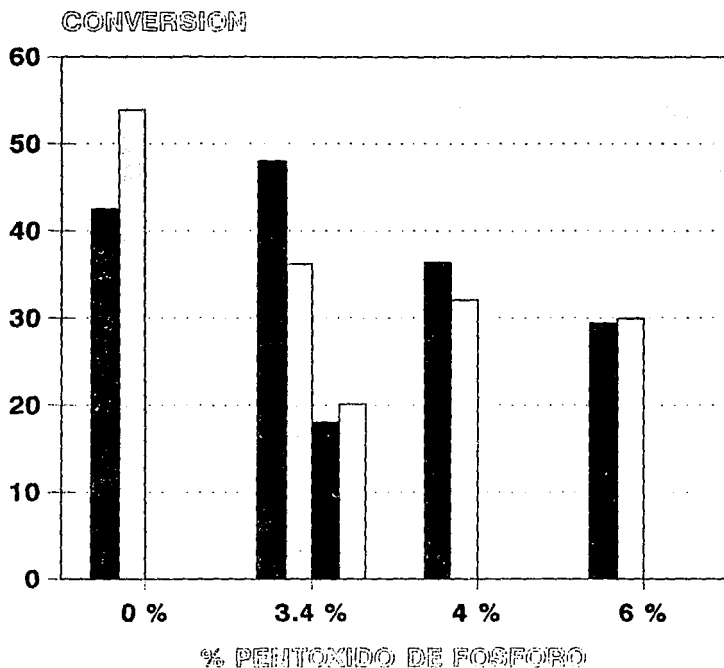


FIG. 21

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

El objetivo del presente trabajo fué el de examinar las características hidrogenantes de los catalizadores de $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$, modificando el soporte con **fósforo**, empleando como reactivo modelo al Naftaleno.

Se elaboraron para ello dos series de catalizadores en los cuáles se mantuvieron las relaciones de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ de 0.32 y 0.2747, las cuáles se definieron como de baja (20.9 % peso de WO_3) y alta carga metálica (36.3 % peso de WO_3) respectivamente y se varió el contenido de pentóxido de fósforo (0, 3.4, 4.0 y 6 % peso de P_2O_5).

Las reacciones se desarrollaron en un **Reactor por Lotes**, con condiciones de operación similares para cada uno de los catalizadores y siguiendo la reacción durante la prueba.

La incorporación de los metales Ni y W se realizó de forma **simultánea**, al soporte ya fosforado, y utilizando la técnica de **Volúmen de Poro**.

Las series de catalizadores de $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-P(x)}$ en forma oxidica, se caracterizaron con diversas técnicas como: medidas de acidez, área específica, difracción de rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa y reducción a temperatura programada.

La discusión de los resultados obtenidos nos lleva a las siguientes conclusiones:

- 1.- La incorporación del **fósforo** en los catalizadores de $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ con contenidos de WO_3 23.1% y NiO 3.7% peso, induce una mayor concentración de especies de W^{+6} en coordinación octaédrica cuando el **fósforo** está entre 3.4 y 4%.
- 2.- Se promueve la formación de especies de Ni octaédrico en detrimento de las especies de Ni tetraédrico, evitando la difusión del Ni en la red de la alúmina.
- 3.- La incorporación de **fósforo** a catalizadores de alta carga metálica (36.3% peso WO_3 y 4.43% peso de NiO), no es recomendable ya que las altas concentraciones del W inducen la formación de cristales grandes de WO_3 en la superficie de la alúmina, reduciendo notablemente el área expuesta a sulfurar con la consecuente disminución de centros activos.

independientemente que las especies de W y Ni octaédrico aumenten. Quedaría por definir la cantidad máxima de W en el cuál el efecto de fósforo sería recomendable.

4.- Los catalizadores comerciales de referencia (DSD-3+ y DSD-5E+), del IMP resultaron tener menor capacidad hidrogenante, que los preparados, aunque debe considerarse que estos catalizadores comerciales son a base de NiMo.

5.- La acidez de la alúmina aumenta progresivamente con el contenido de fósforo.

6.- La adición de fósforo aumenta la reducibilidad de las especies oxidicas.

7.- Como resultado de los puntos 1 y 2, la adición de fósforo mejora la Capacidad Hidrogenante del catalizador en el catalizador de baja carga metálica.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- S.P. Ahuja M.L. Derrien y J.F. Le Page. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* Vol.9, No.3 (1970)272.
- 2.- R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiver *Journal of Catalysis* 23, 243-252 (1971)
- 3.- R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiver. *Journal of Catalysis* 23, 228-235 (1971)
- 4.- R. J. H. Voorhoeve *Journal of Catalysis* 23, 236-242 (1971)
- 5.- V. H. J. De Beer, J. G. J. Dahlmans y J. G. M. Smeets. *Journal of Catalysis* 42 (1976) 467.
- 6.- Kung T. Ng and David M. Hercules. *The Journal of Physical Chemistry*, Vo. 80, No. 19 (1976)
- 7.- L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown y D. M. Hercules. *The Journal of Physical Chemistry* Vol. 85, No.24 (1981) 3700.
- 8.- L. Xi-Yao, K. Xiao-Hong, Y. Xian-Chun, Li-Hui, T. Min, S. Lian-Xia, S. Ya-Hua y X Guo-Quin. *Research Institute of Petroleum Processing, Beijing* (1986) 100.
- 9.- *Catalysis Today* Vol.4, No.1. December, (1988).
- 10.- C. Gachet, M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, M. Lacroix, L. de Mourgues, J. L. Portefaix, M. Vrinat, J. C. Duchet, S. Housni, M. Lakhdar, M. J. Tilliette, J. Bachelier, D. Cornet, P. Engelhard, C. Gueguen y H. Toulhoat, *Catalysis Today* 4 (1988) 7.
- 11.- D. Ouafi, F. Mauge, J. C. Lavalley, E. Payen, S. Kasztelan, M. Houari, J. Grimblot y J. P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 23.
- 12.- M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J. I. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan y P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 39.
- 13.- E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot y J. P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 57.
- 14.- J. C. Duchet, J. C. Lavalley, S. Housni, D. Ouafi, J. Bachelier, M. Lakhdar, A. Mennour y D. Cornet, *Catalysis Today* 4 (1988) 71.
- 15.- J. C. Duchet, J. C. Lavalley, D. Ouafi, J. Bachelier, D. Cornet, C. Aubert, C. Moreau, P. Geneste, M. Houari, J. P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988) 97.
- 16.- C. Moreau, C. Aubert, R. Durand, N. Zmimita y P. Geneste, *Catalysis Today* 4 (1988) 117.
- 17.- S. Kasztelan, J. Grimblot y J. P. Bonnelle, *J. Chim. Phys.* 80 (1983) 493. S. Kasztelan, J. Grimblot y J. P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1503.
- 18.- R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N. Y. Topsoe, B. S. Clausen and H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 763-773.

- 19.- Richard M. Nash National Petroleum Refiners Association. AM-89-29. Annual Meeting, March 19-21, 1989.
- 20.- A. J. Suchanek. National Petroleum Refiners Association. AM-90-21. Annual Meeting, March 25-27, 1990.
- 21.- Alan D. Johnson. API. 48th. Mid-year. Refining Meeting. May-1983.
- 22.- Li Dadong, Zhang Xinwei, Li Ke and Chen Jialin. National Petroleum Refiners Association. AM-92-49.
- 23.- Michael F. Wilson and Jerry F. Kriz. Fuel 190, 1984. Vol. 63, February
- 24.- Jenny M. Lewis, Ronald A. Kydd, P. Michael Boorman and Phyllis H. Van Rhyn. Applied Catalysis A: General, 84 (1992) 103-121.
- 25.- Carl W. Fitz, Jr., and Howard F. Rase. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983, 22, 40-44.
- 26.- P. Atanasova. J. Uchytíl and M. Kraus. T. Halachev. Applied Catalysis, 65 (1990) 53-68.
- 27.- S. Eijssbouts, J. N. M. Van Gestel. J. A. R. Van Veen. V. H. J. de Beer, and R. Prins. Journal of Catalysis 131, 412-432 (1991).
- 28.- Jenny M. Lewis and Ronald A. Kydd. Journal of Catalysis 132, 465-471 (1991).
- 29.- Journal of Catalysis. 136, 478 (1992).
- 30.- Elaine C. Decario. John C. Edwards. Thomas R. Scalzo. David A. Storm, and Joseph W. Bruno. Journal of Catalysis 132, 498-511 (1991).
- 31.- R. López Cordero. S. López Guerra, J. L. G. Fierro, and A. López Agudo. Journal of Catalysis 126, 8-12 (1990).
- 32.- Adrian Benitez Patricio. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. (1992).

APENDICE "A"

HIDROGENACION DEL NAFTALENO

A-1 . CAT. DSD-3+

A-2 . CAT. DSD-6E+

A-3 . BAJA CARGA METALICA 0% P_2O_5

A-4 . BAJA CARGA METALICA 3.4% P_2O_5

A-5 . BAJA CARGA METALICA 4% P_2O_5

A-6 . BAJA CARGA METALICA 6% P_2O_5

A-7 . ALTA CARGA METALICA 0% P_2O_5

A-8 . ALTA CARGA METALICA 3.4% P_2O_5

A-9 . ALTA CARGA METALICA 4% P_2O_5

A-10 . ALTA CARGA METALICA 6% P_2O_5

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

52

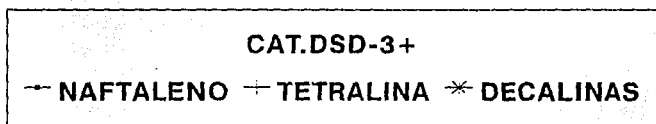
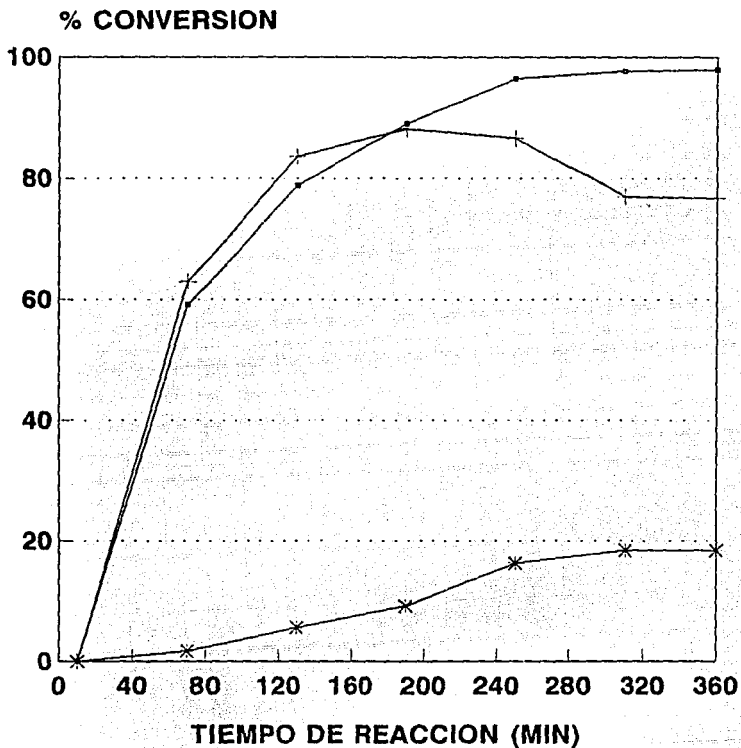


FIG. A-1

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

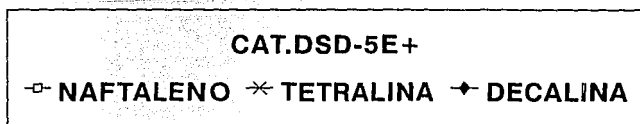
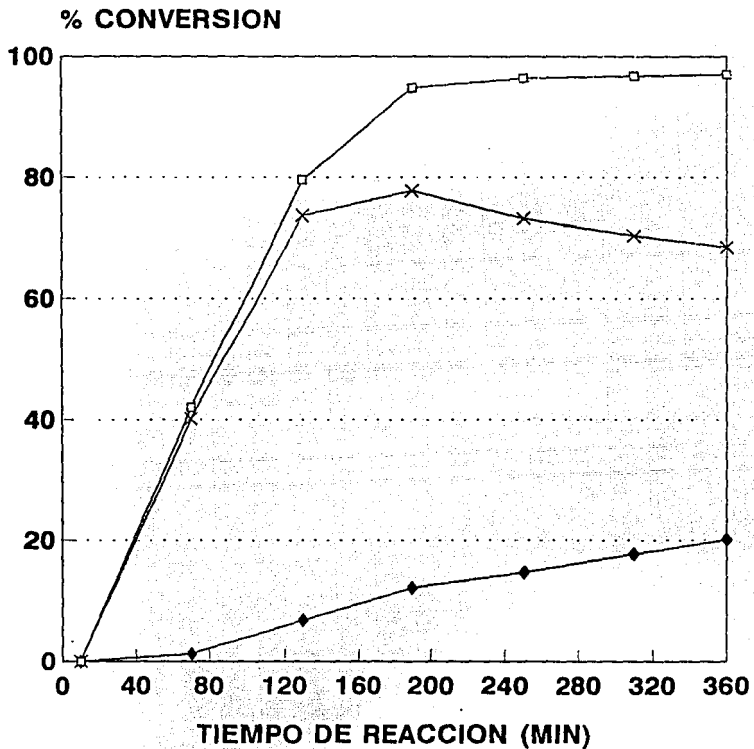
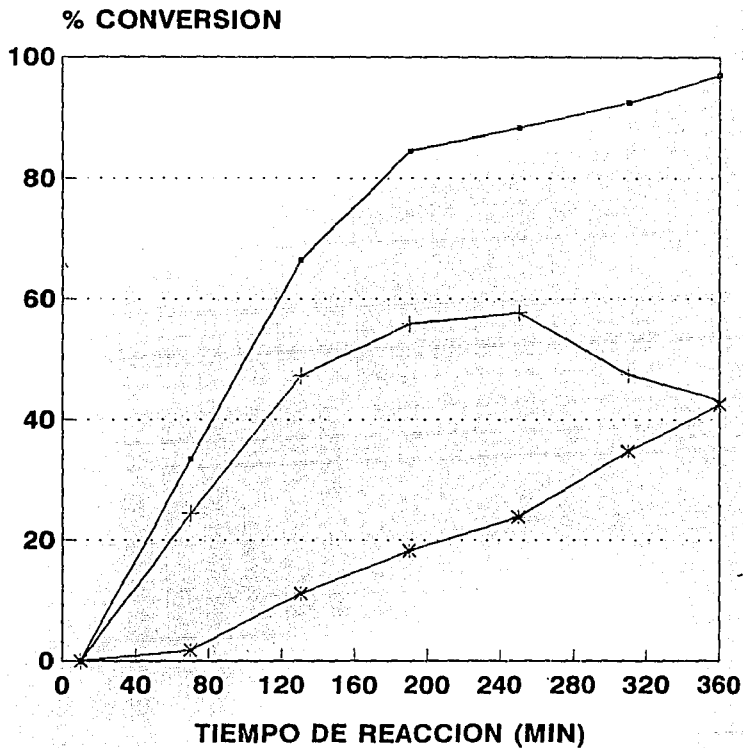


FIG. A-2

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

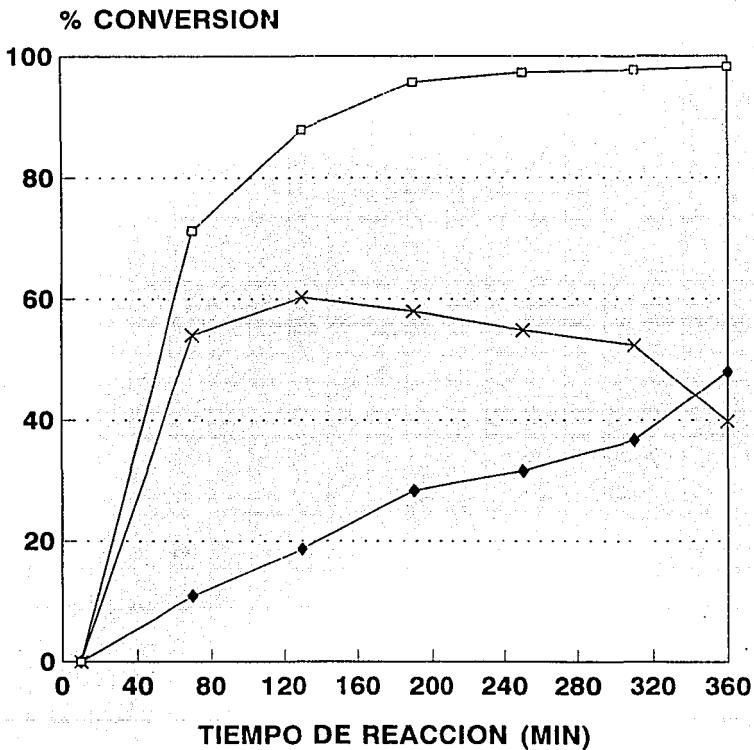
54



BAJA CARGA 0% P_2O_5

—●— NAFTALENO —+— TETRALINA —*— DECALINAS

FIG. A-3

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

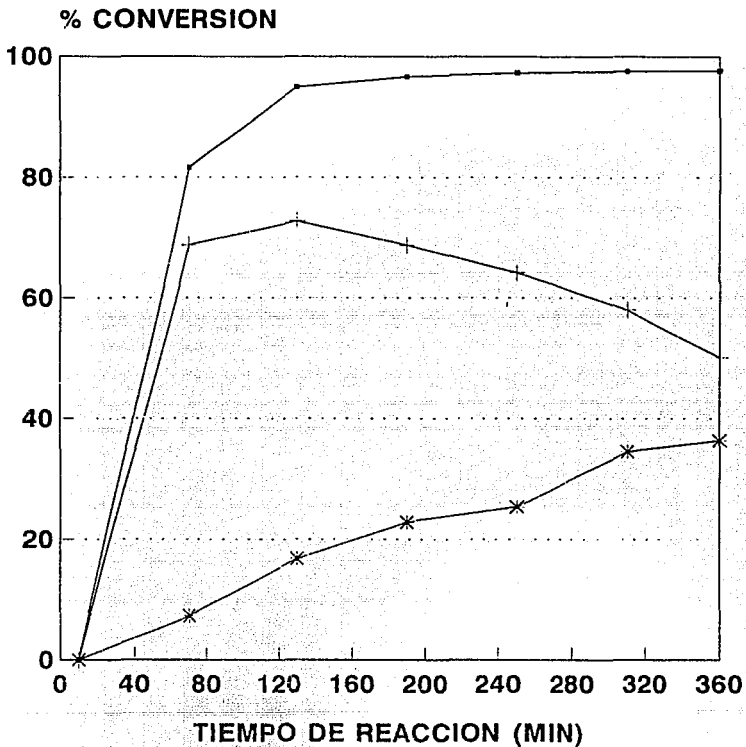
BAJA CARGA 3.4% P_2O_5

□ NAFTALENO × TETRALINA ◆ DECALINA

FIG. A-4

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

56



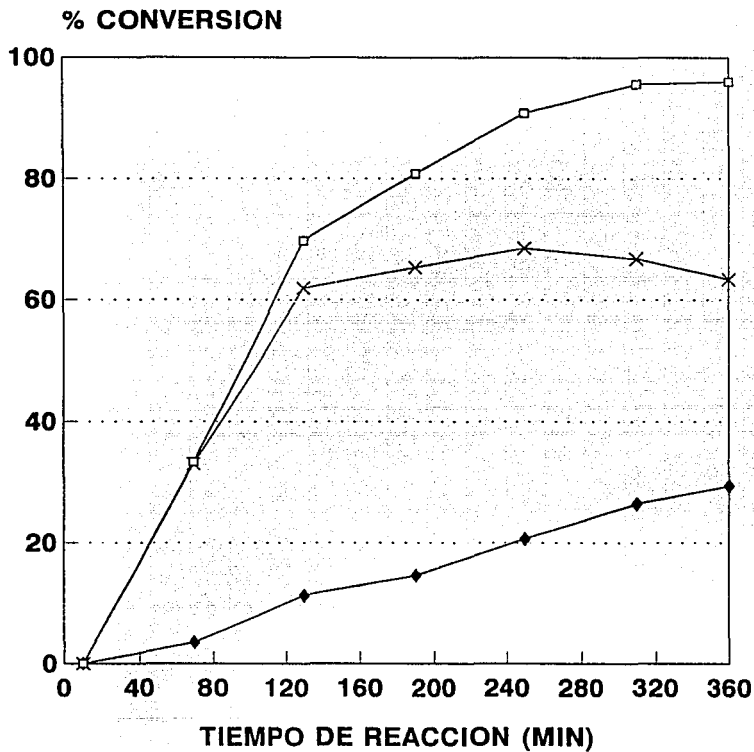
BAJA CARGA 4% P_2O_5

— NAFTALENO + TETRALINA * DECALINAS

FIG. A-5

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

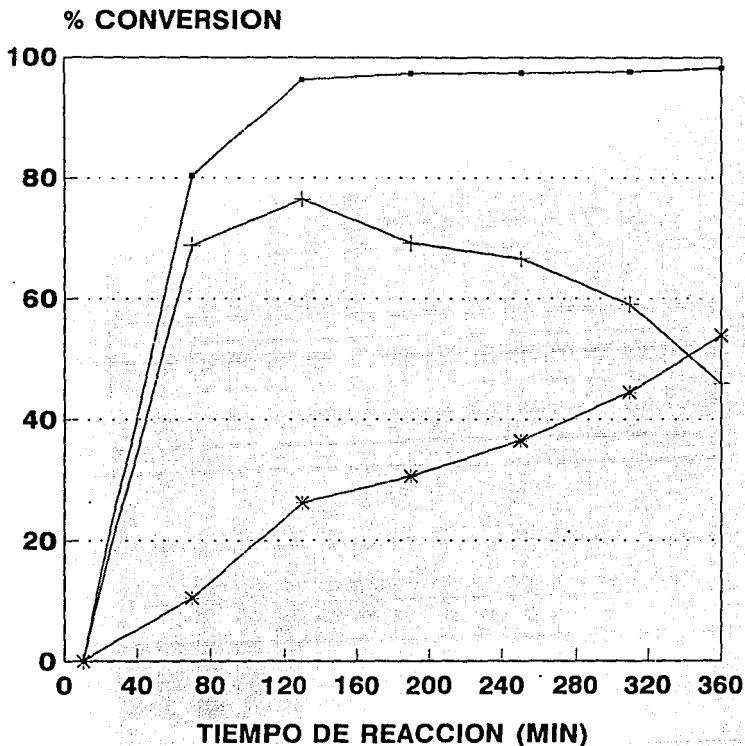
57



BAJA CARGA 6% P₂O₅
□ NAFTALENO × TETRALINA ♦ DECALINA

FIG. A-6

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"



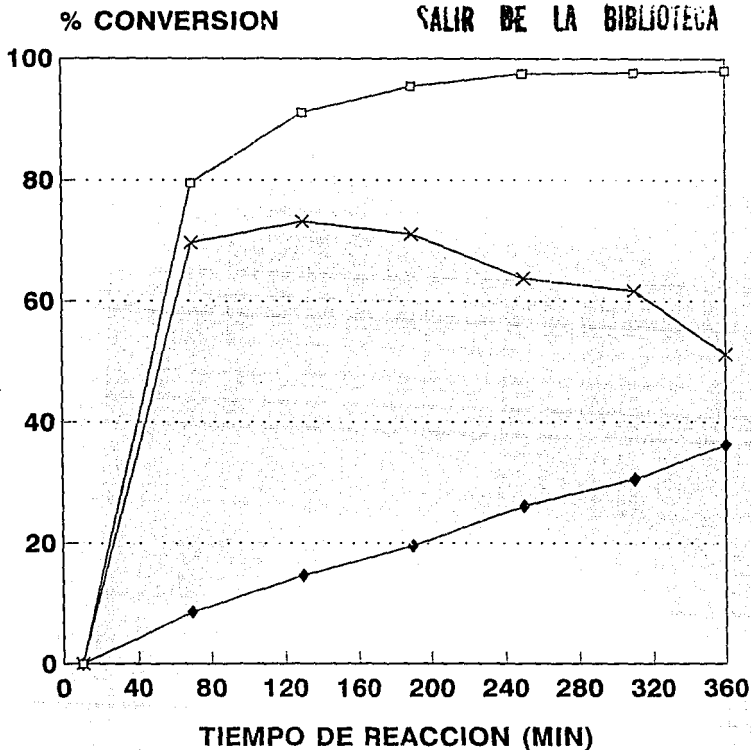
ALTA CARGA 0% P_2O_5

—○— NAFTALENO —×— TETRALINA * DECALINAS

FIG. A-7

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

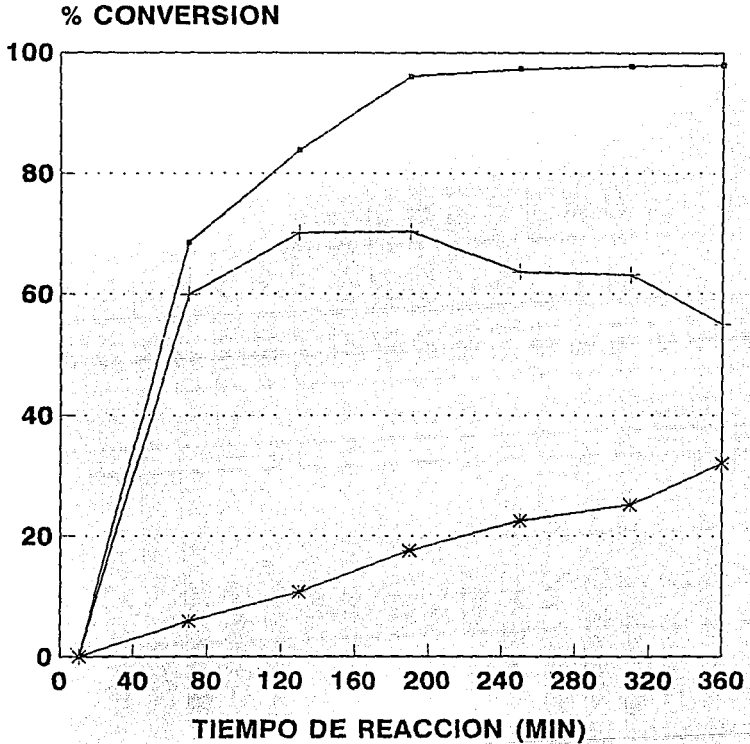


ALTA CARGA 3.4% P_2O_5

□ NAFTALENO × TETRALINA ◆ DECALINA

FIG. A-8

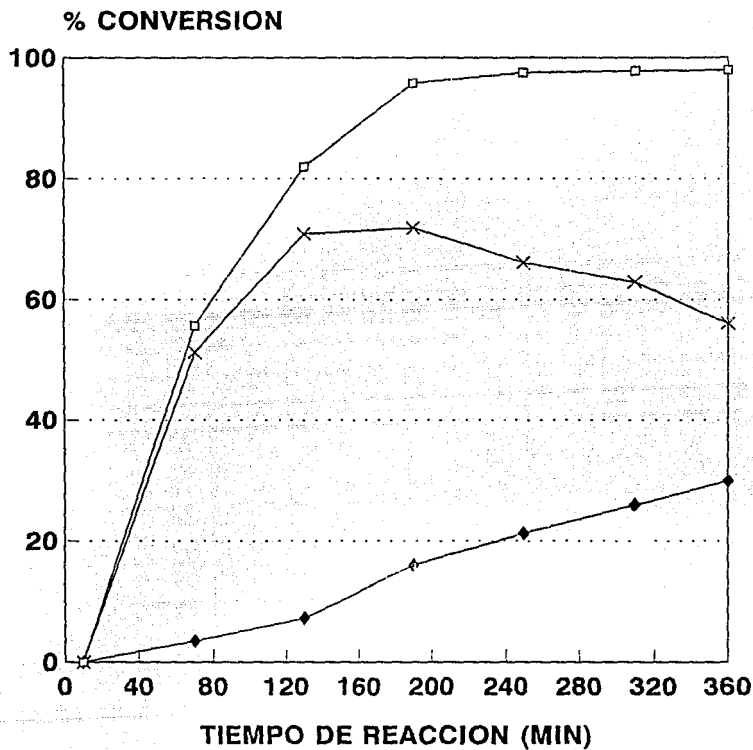
"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"



ALTA CARGA 4% P_2O_5

—●— NAFTALENO —+— TETRALINA —*— DECALINAS

FIG. A-9

"HIDROGENACION DEL NAFTALENO"

ALTA CARGA 6% P_2O_5
□ NAFTALENO * TETRALINA ◆ DECALINA

FIG. A-10

APENDICE "B"

SITIOS ACIDOS

**B-1 . DETERMINACION DE SITIOS ACIDOS
DEL SOPORTE**

**B-2 . DETERMINACION DE SITIOS ACIDOS
DE LOS CATALIZADORES DE BAJA
CARGA METALICA**

**B-3 . DETERMINACION DE SITIOS ACIDOS
DE LOS CATALIZADORES DE ALTA
CARGA METALICA**

"DETERMINACION DE SITIOS ACIDOS DEL SOPORTE"

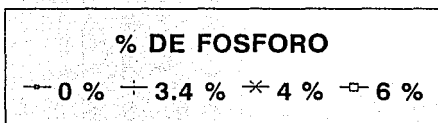
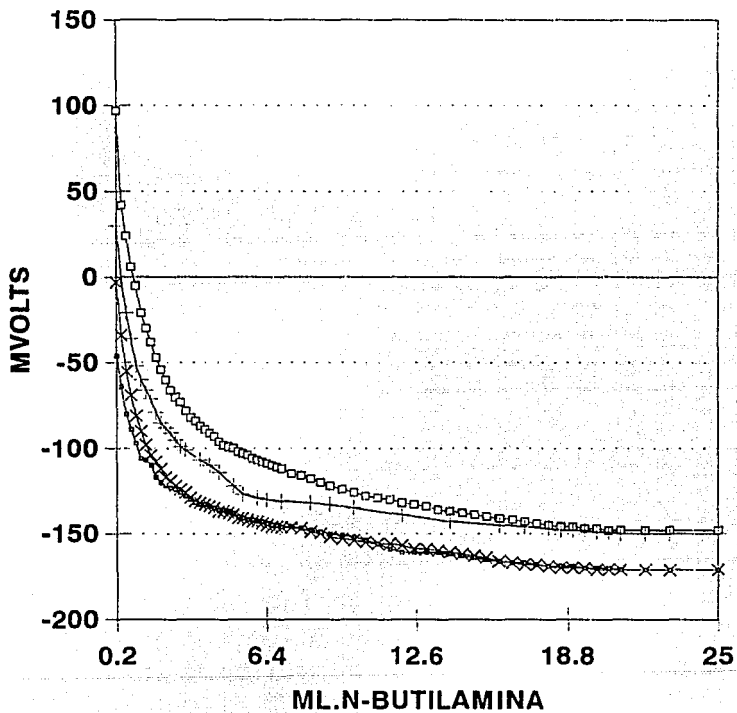


FIG. B-1

"DETERMINACION DE SITIOS ACIDOS DE LOS CATALIZADORES DE BAJA CARGA METALICA"

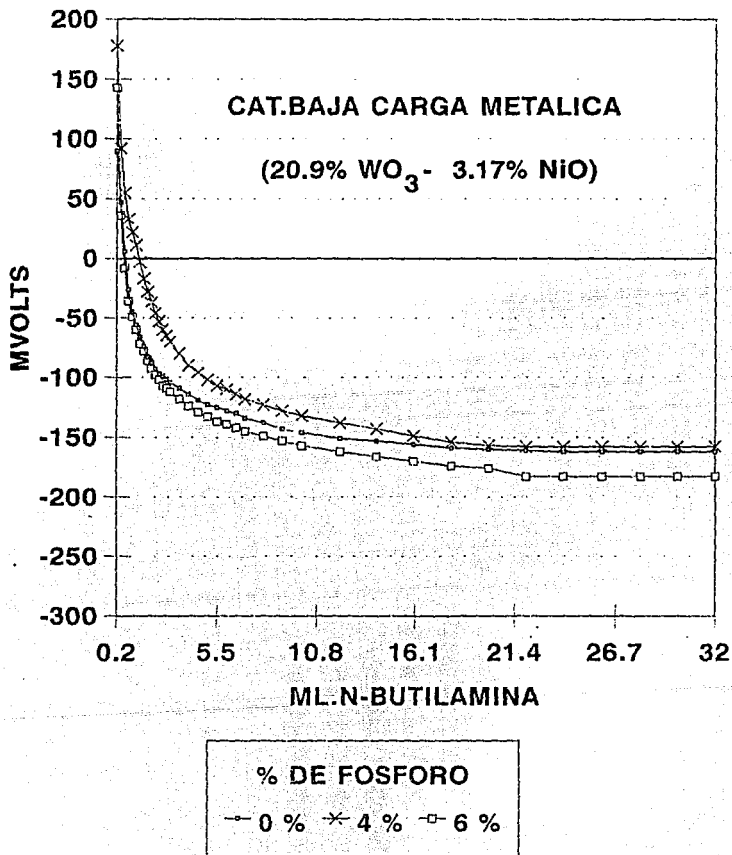


FIG. B-2

"DETERMINACION DE SITIOS ACIDOS DE LOS CATALIZADORES DE BAJA CARGA METALICA"

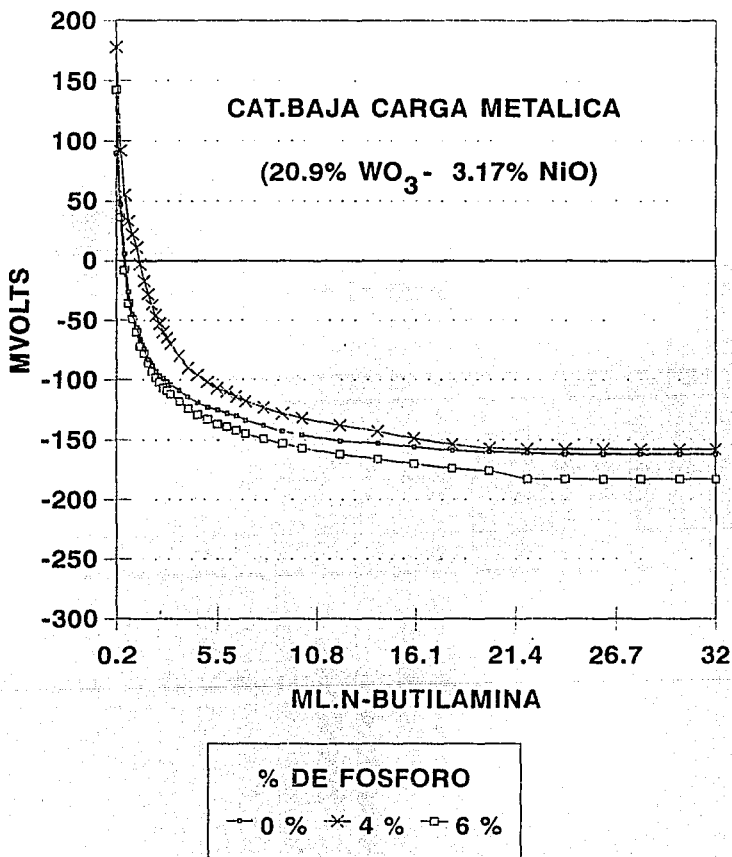


FIG. B-2

"DETERMINACION DE SITIOS ACIDOS DE LOS CATALIZADORES DE ALTA CARGA METALICA"

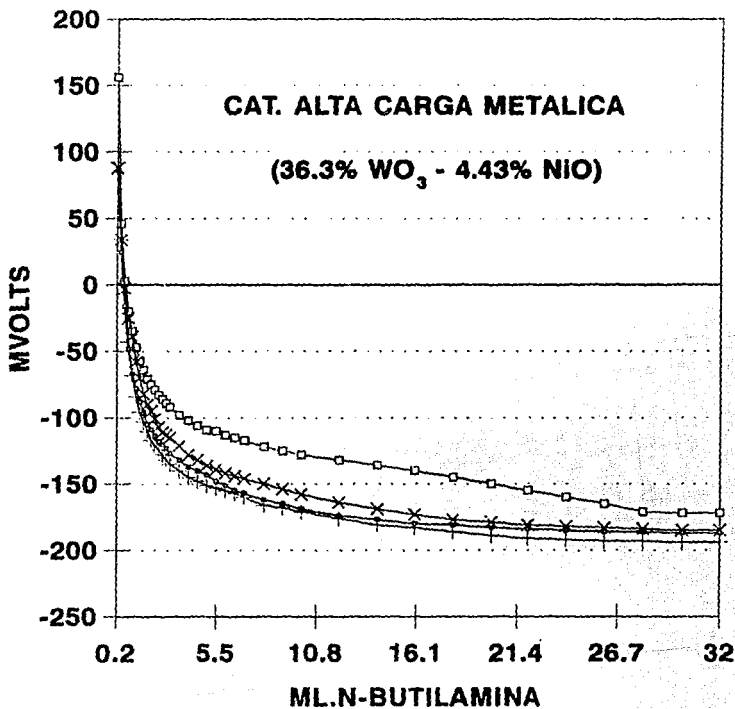


FIG. B-3

APENDICE "C"

**C-1 . TERMOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES
DE BAJA CARGA METALICA**

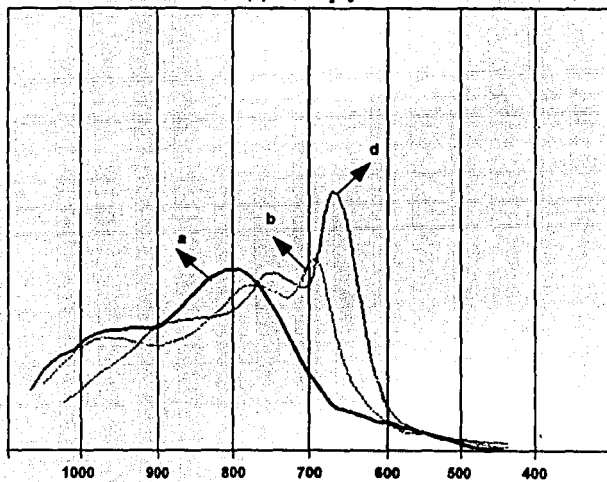
**C-2 . TERMOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES
DE ALTA CARGA METALICA**

"TERMOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES DE BAJA CARGA METALICA"

(a) 0.0 % P_2O_5

(b) 3.4 % P_2O_5

(d) 6.0 % P_2O_5

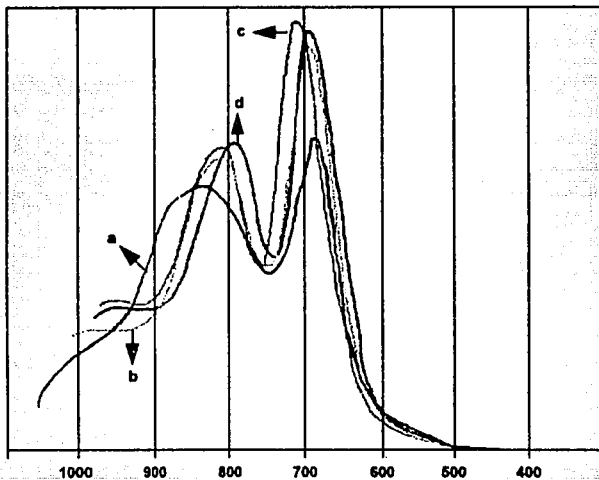


Temperatura °C

Apéndice C-1

"TERMOGRAMAS DE LOS CATALIZADORES DE ALTA CARGA METALICA"

- (a) 0.0 % P_2O_5
- (b) 3.4 % P_2O_5
- (c) 4.0 % P_2O_5
- (d) 6.0 % P_2O_5



Temperatura °C

Apéndice C-2