

**UTILIZACIÓN DE PALADIO COMO FASE ACTIVA EN CATALIZADORES
PARA HIDROTRATAMIENTO**

DINA MARCELA PÉREZ VERGARA

CARLO MARIO RINCÓN PINEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Centro de Investigaciones en Catálisis
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
2004**

**UTILIZACIÓN DE PALADIO COMO FASE ACTIVA EN CATALIZADORES
PARA HIDROTRATAMIENTO**

**DINA MARCELA PÉREZ VERGARA
1973530**

**CARLO MARIO RINCÓN PINEDA
1973529**

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

**Director: Prof. ARISTÓBULO CENTENO H.
Ingeniero Químico M.Sc. PhD.**

**Codirectora: Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO
Ingeniera Química M.Sc. PhD.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Centro de Investigaciones en Catálisis
Facultad de Ingenierías Físico-Químicas
Escuela de Ingeniería Química
2004**

DEDICATORIA

A JEHOVÁ mi Dios, por ser mi escudo protector en todo momento.

A ti José David, hijo querido, por ser ese rayito de luz que ilumina mi vida y me das fuerzas todos los días para seguir luchando.

A mis padres, por la confianza, amor y apoyo incondicional que me han brindado.

A Mialin por ser esa persona maravillosa, fiel y dedicada, que siempre ha estado allí.

A mis hermanos, por la alegría que aportan a mi vida.

Dina Marcela.

Al dueño de mi vida y al gran maestro nacido en Judea, por el torrente de bendiciones que cada día acarician mi ser.

A mis padres, Jesús y Yorgia, por dejarme, apoyarme y ayudarme a ser todo lo que soy y por que sé que aunque pasen los tiempos, siempre mantendrán una luz encendida para que no tropiece cuando salga a caminar.

A mis hermanos, Alverio y Jesús L., por que de ellos aprendí y seguiré aprendiendo las cosas bellas, que no son describibles ni en un millón de páginas.

A Erly, por estar junto a mi, por ser como siempre, por ser la de siempre, por demostrarme que el amor puede vivir a pesar de toda clase de fronteras, que mi mano puede acompañarse de su mano y que puede estar segura que aquí estaré.

A mis sobrinos, por la virtud que han depositado en mi para enseñarles algo de lo que sé.

A mi familia y las que hoy también son mi familia, también va por ustedes.

A todos los amo...

Carlos Mario.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

Al profesor Aristóbulo Centeno, por su dedicación en la ejecución de éste trabajo.

A la profesora Sonia Giraldo, por sus aportes en el desarrollo de esta investigación.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis, por la oportunidad que se nos brindó.

A los compañeros integrantes de Centro de Investigación en Catálisis, por hacer del tiempo transcurrido allí solo un instante de él.

A todos muchas gracias.

CONTENIDO

	Pag
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1. EFECTO DE LA ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Pd/ γ -Al ₂ O ₃ EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO	7
1.1 INTRODUCCIÓN	7
1.2 EXPERIMENTACIÓN	7
1.2.1 Preparación del catalizador Pd(2)/ γ -Al ₂ O ₃	7
1.2.2 Procedimiento de activación	9
1.2.3 Evaluación de catalizadores	10
1.2.4 Análisis de los productos de reacción	11
1.2.5 Expresión de resultados	12
1.3 RESULTADOS	13
1.3.1 Actividad catalítica	13
1.3.2 Selectividad catalítica	21
1.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	22
1.5 CONCLUSIONES	26
2 EFECTO DE LA ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd- Mo/ γ -Al ₂ O ₃ EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO	27
2.1 INTRODUCCIÓN	27

2.2 EXPERIMENTACIÓN	29
2.2.1 Preparación de catalizadores	29
2.2.2 Procedimiento de activación	30
2.2.3 Evaluación de catalizadores	31
2.2.4 Análisis de los productos de reacción	31
2.2.5 Expresión de resultados	31
2.3 RESULTADOS	32
2.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	42
2.5 CONCLUSIONES	45
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
BIBLIOGRAFÍA	51

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Análisis textural de la alumina calcinada	8
Tabla 2. Composición de la carga modelo	10
Tabla 3. Condiciones de operación del sistema de reacción	11
Tabla 4. Actividad en estado estacionario del catalizador Pd(2)/Al ₂ O ₃ sometido a diferentes condiciones de activación	20
Tabla 5. Selectividad a HDS para el catalizador Pd(2)/Al ₂ O ₃ sometido a diferentes condiciones de activación	21
Tabla 6. Identificación de catalizadores de acuerdo al contenido de metales y procedimiento de activación	30
Tabla 7. Comportamiento catalítico e intensidad de sinergia para catalizadores monometálicos y bimetálicos	41

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Actividad para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización del catalizador Pd(2)/Al ₂ O ₃ sin activar (Pd(2)S.A)	14
Figura 2. Actividad para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización del catalizador Pd(2)/Al ₂ O ₃ reducido (Pd(2)H ₂)	15
Figura 3. Actividad para las reacciones de HID y HD del catalizador Pd(2)/Al ₂ O ₃ activado con la mezcla H ₂ S(15%)/H ₂ (Pd(2)H ₂ S(15))	16
Figura 4. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(2)/Al ₂ O ₃ activado con la mezcla H ₂ S(40%)/H ₂ (Pd(2)H ₂ S(40))	17
Figura 5. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(2)/Al ₂ O ₃ activado con H ₂ S (Pd(2)H ₂ S)	17
Figura 6. Actividad hidrogenante del catalizador Pd(2) sometido a diferentes condiciones de activación	19
Figura 7. Actividad hidrodesulfurante del catalizador Pd(2) sometido a diferentes condiciones de activación	19
Figura 8. Actividad del catalizador Pd(2) en estado estacionario sometido a diferentes condiciones de activación	20
Figura 9. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(2)/Al ₂ O ₃ activado con la mezcla H ₂ S(15%)/H ₂ (Pd(1)Mo(2)H ₂ S(15))	34
Figura 10. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(8)/Al ₂ O ₃ activado con la mezcla H ₂ S(15%)/H ₂ (Pd(1)Mo(8)H ₂ S(15))	34

Figura 11. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(2)/Al ₂ O ₃ activado con H ₂ S (Pd(1)Mo(2)H ₂ S)	35
Figura 12. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(8)/Al ₂ O ₃ activado con H ₂ S (Pd(1)Mo(8)H ₂ S)	36
Figura 13. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(8) activado con H ₂ S seguido de la mezcla H ₂ S(15%)/H ₂ (Pd(1)Mo(8)H ₂ S - H ₂ S(15))	37
Figura 14. Actividad en estado estacionario de catalizadores bimetalicos PdMo bajo diferentes condiciones de activación	38
Figura 15. Actividad del catalizador bimetalico Pd(1)Mo(2) y catalizadores monometalicos que lo conforman sometidos a diferentes condiciones de activación	39
Figura 16. Actividad del catalizador bimetalico Pd(1)Mo(8) y catalizadores monometalicos que lo conforman sometidos a diferentes condiciones de activación	40

TÍTULO: UTILIZACIÓN DE PALADIO COMO FASE ACTIVA EN CATALIZADORES PARA HIDROTRATAMIENTO*

AUTORES: PÉREZ VERGARA D.M., RINCÓN PINEDA C.M. **

PALABRAS CLAVES: Hidrodesulfurización, Hidrogenación, Catalizadores de paladio.

DESCRIPCIÓN

En el presente trabajo se estudió el efecto de la naturaleza y composición de la mezcla activante sobre el comportamiento del catalizador monometálico de paladio, realizándole los siguientes tratamientos: reducción con H_2 , reducción-sulfuración simultáneas utilizando mezclas $H_2S(15\%)/H_2$ y $H_2S(40\%)/H_2$, sulfuración con H_2S ; además se utilizó N_2 para evaluar el efecto de la no activación. También se prepararon catalizadores bimetálicos PdMo, con diferentes contenidos de molibdeno, para evaluar el efecto de la relación másica Pd/Mo en su comportamiento al ser activados con $H_2S(15\%)/H_2$ y H_2S .

La evaluación de los catalizadores se realizó en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo operado a 583 K y 5 MPa, Utilizando moléculas modelo de dibenzotiofeno para evaluar la reacción de hidrodesulfurización (HDS) y naftaleno para la hidrogenación (HID).

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de H_2S en la activación tiene un efecto positivo en la actividad de catalizadores de paladio, indicando que las especies activas en estos catalizadores son sulfuros.

En el catalizador monometálico de paladio activado con mezclas H_2S/H_2 con contenidos de H_2S superiores al 40% se forma una especie sulfurada más activa a HID que a HDS.

La relación másica Pd/Mo es influyente en la actividad y selectividad de catalizadores bimetálicos activados con H_2S , ésta última asociada con la participación del molibdeno en la generación de sitios para HID durante el proceso de activación.

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ing. Físico-Químicas, Escuela de Ing. Química, Aristóbulo Centeno.

TITLE: USE OF PALLADIUM AS ACTIVE PHASE IN CATALYSTS FOR HYDROTREATING*

AUTHORS: PÉREZ VERGARA D.M., RINCÓN PINEDA C.M.**

KEYWORDS: Hydrodesulfurization, Hydrogenation, Palladium Catalysts.

DESCRIPTION

In the present work the effect of the constitution and composition of the activante mixture over behavior of monometallic palladium catalysts was studied the following treatments were carried out: reduction with H_2 , reduction-sulfuration simultaneous using $H_2S(15\%)/H_2$ and $H_2S(40\%)/H_2$, sulfuration with H_2S ; N_2 was also used to evaluate the effect of the no activation. Also bimetallic PdMo catalysts were prepared with different molybdenum contents to evaluate the effect of Pd/Mo masic relation on their behavior as they were activated with $H_2S(15\%)/H_2$ and H_2S .

The evaluation of the catalysts was carried out in a tubular reactor of fixes bed and continuous flow, operated at 583 K and 5 MPa, using model molecules of dibenzothiophene to evaluate de reaction of hydrodesulfurization (HDS) and naphthalene for hydrogenation (HID).

The results show that the presence of H_2S n the activation has a positive effect in the activity of palladium catalysts, indicating that actives species in the catalysts are sulfides.

In the monometallic palladium catalysts activated with H_2S/H_2 mixtures with a content of H_2S over 40% sulfurated species are formed. Which are more active in HID than in HDS.

The Pd/Mo masic relation is influential in the activity and selectivity of bimetallic catalysts activated with H_2S , this last associated with the participation of molybdenum in the generation of places for HID during the activation.

* Final studies work report.

** Physic-Chemestry Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Aristóbulo Centeno

INTRODUCCIÓN GENERAL

Teniendo en cuenta que gran parte de la demanda energética mundial es suplida por los combustibles derivados del petróleo, y dado que las reservas petroleras disminuyen en cantidad y calidad , hoy nos vemos enfrentados a procesar fracciones cada vez mas pesadas, las cuales contienen compuestos organo-sulfurados tales como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofeno, benzotiofenos, dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos que aumentan al incrementarse el punto de ebullición de la fracción[1,2]. El contenido de azufre en el petróleo se encuentra entre 1% y 7% dependiendo del origen del crudo.

El azufre presente en los combustibles posee un alto potencial de deterioro ambiental, ya que éste se encuentra formando parte de los productos de combustión conduciendo a la generación de la llamada lluvia ácida. Por tal razón se han tomado drásticas medidas legislativas tendientes a reducir el valor permisible del contenido de azufre en los combustibles. En países industrializados como los Estados Unidos, Japón, Francia, Alemania y Holanda se adoptó para el año 2000 un contenido máximo permisible de azufre en la gasolina de 0.035% y se ha propuesto para el año 2005 disminuir éste nivel a 0.005% [3]. En Colombia el contenido de azufre permitido en la gasolina se encuentra actualmente en 0.1% y se pretende, para el 2005, reducirlo a 0.03%.

El proceso más utilizado industrialmente para remover el azufre del crudo y mejorar la calidad de los alimentos a los procesos de craqueo y reformado es la hidrodesulfurización catalítica (HDS). Durante las reacciones de HDS se activa el enlace C-S para eliminar el azufre en forma de H₂S e hidrogenar los compuestos de los cuales el azufre ha sido removido.

En forma general, la eliminación del azufre en las reacciones de HDS, procede según las siguientes reacciones [4]:



Los catalizadores convencionalmente utilizados para éste proceso están formados por sulfuros de molibdeno o tungsteno combinados con sulfuros de cobalto o níquel soportados sobre alúmina, donde los primeros son la fase activa y los segundos actúan como promotores aumentando la actividad del catalizador [5-12]. Estos catalizadores contienen entre un 7 a 10% en peso del componente activo (Mo o W) y un 2.5 a 5% en peso del promotor (Co o Ni) [13 -17].

La necesidad creciente de procesar fracciones cada vez más pesadas, que contienen compuestos de azufre muy refractarios a HDS con los catalizadores

actualmente utilizados [4], hace que la industria del petróleo se vea obligada a desarrollar nuevos catalizadores que sean capaces de realizar una hidrodesulfurización mas profunda. Una de las alternativas más prometedoras es la utilización de nuevas fases activas o combinación de éstas con las convencionalmente utilizadas, para la generación de sistemas catalíticos mucho más activos y selectivos [18,19]. Dentro de esta alternativa se encuentra la incorporación de metales nobles tales como Pt, Pd, Rh y Ru, ya que los sulfuros de estos metales han mostrado una excelente actividad en reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis del enlace carbono-azufre comparado con aquellos de cobalto y molibdeno [7,12, 20-22]. La elección de estos metales se basa en los estudios realizados por Chianelli y Pecoraro [23,24] quienes encontraron correlaciones entre la actividad en HDS del DBT, el calor de formación de los sulfuros metálicos y la posición del metal en la tabla periódica, observando que los catalizadores de Ru y Rh son mucho más activos (2 ordenes de magnitud) que los utilizados convencionalmente (Co, Mo). Davis et al [25] emplearon sulfuros de Mo, Ru, Rh y Pd para la HDS de compuestos tiofénicos, observando diferentes conversiones y mecanismos dependiendo del metal a utilizar.

Ha sido demostrado que las fases activas de los catalizadores convencionales para hidrotratamiento son sulfuros [1, 6, 10, 26, 27], por lo cual las condiciones de activación, que consiste en una sulfuración - reducción, son determinantes en la formación de las especies activas y en el comportamiento de estos catalizadores

[26, 28, 29]. La activación busca transformar a sulfuros las fases formadas en la etapa de preparación del catalizador. Estudios realizados a catalizadores para hidrotratamiento muestran que el proceso de activación está influenciado por la temperatura, procedimiento y secuencia de activación empleado. Prada S. et al [30] estudiaron el efecto de la secuencia de activación sobre catalizadores convencionales $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ activándolos de tres maneras diferentes: reducción seguida de sulfuración, sulfuración-reducción simultánea y sulfuración seguida de reducción; encontrando que los dos primeros procedimientos conducían a una mejor actividad catalítica en reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis de enlaces C-S. En cuanto a la temperatura de activación se observó que cuando ésta se aumenta desde 573 K hasta 673 K se presenta un incremento en la conversión para ambas reacciones [31, 51]. Estos autores atribuyen este comportamiento a una sulfuración más completa tanto del cobalto como del molibdeno.

Breyse M. et al [31] realizaron un estudio con catalizadores de rutenio y molibdeno, en el que encontraron que la actividad catalítica de HDS de estos catalizadores, es fuertemente dependiente del proceso de activación, esto es, de la naturaleza de mezcla activante ($\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ o H_2S) y de la temperatura de activación. Para los sistemas RuMo la actividad está influenciada por las condiciones de preparación y activación del catalizador [21, 31,32].

En el centro de investigación en catálisis de la universidad industrial de Santander se han realizado algunos estudios referentes al proceso de activación de catalizadores con metales nobles. Meriño L. [34] determinó que la actividad catalítica depende de la naturaleza del metal noble utilizado (Pd, Ru, Pt) y de la composición de la mezcla sulfurante, se encontró que los catalizadores bimetálicos con platino presentan un buen comportamiento en las reacciones de HDS y HID, y que el catalizador bimetálico PdMo presenta un pobre desempeño, específicamente a las condiciones de activación estándar $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$, con la que no se obtiene el efecto de sinergia típico en catalizadores utilizados en hidrotratamiento. Pinzón et al [35] observaron que el comportamiento catalítico en los sistemas MN(Pd, Pt, Ru)-Mo está influenciado por la naturaleza del metal noble, el método de impregnación y las condiciones de calcinación y activación.

Estupiñán A. [33] estudió la influencia de la naturaleza y composición de la mezcla activante sobre catalizadores de Pt, Mo y Pt-Mo en reacciones de HDS e HID. Los resultados obtenidos muestran que en la génesis de los sitios activos de catalizadores monometálicos de platino no es necesaria la presencia de azufre, como si lo es en los de molibdeno, siendo ambos sitios estables durante la reacción. En catalizadores bimetálicos Pt-Mo se encontró que el platino actúa durante la activación en la formación de sitios activos sobre el molibdeno, y que este efecto es mayor que el encontrado para el cobalto en los catalizadores CoMo.

En el CICAT se ha profundizado en el estudio del platino, debido a que éste ha mostrado un excelente comportamiento catalítico en reacciones de HDS y HID, comparado con los otros metales nobles (Rh, Ru, Pd). Para el paladio este comportamiento no ha sido el mejor, a pesar que los resultados presentados en la literatura muestran la potencialidad del sulfuro de paladio como catalizador para hidrotratamiento [23,24]. Es muy probable que las condiciones de activación empleadas en los ensayos no sean las adecuadas para la formación de los sulfuros necesarios para la generación de los mejores sitios activos para estas reacciones.

Con estos argumentos en mente, se pretende en este trabajo realizar una experiencia sistemática sobre el comportamiento del paladio en reacciones simultáneas de HDS y HID, cuando se ha modificado el protocolo de activación. Para este estudio se trabajará inicialmente con un catalizador monometálico de Pd/Al₂O₃ para observar el efecto de la variación en la activación del paladio y posteriormente, con base en estos resultados, analizar el efecto de la activación en catalizadores bimetálicos PdMo.

1. EFECTO DE LA ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR Pd/ γ -Al₂O₃ EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

1.1 INTRODUCCIÓN

En esta parte del trabajo se estudió el efecto de la naturaleza y composición de la mezcla activante sobre el catalizador Pd/Al₂O₃ en reacciones simultáneas de hidrodesulfurización del dibenzotiofeno DBT e hidrogenación del naftaleno. El procedimiento de activación se realizó in-situ con diferentes mezclas activantes. En dichas mezclas se varía la concentración de H₂S, incluyendo la ausencia y presencia total de éste. También se estudió el caso de la no activación. La reacción se llevó a cabo en un reactor catalítico de lecho fijo que existe en el CICAT

1.2 EXPERIMENTACIÓN

1.2.1 Preparación del catalizador Pd(2)/ γ -Al₂O₃

Para la preparación del catalizador se utilizó como soporte alúmina procatalyse, ya que ésta presenta alta área específica, facilidad de producción y manejo, bajo

costo, estabilidad térmica bajo condiciones de reacción y permite la dispersión del molibdeno y la estabilidad de los sulfuros, la cual fue triturada y tamizada para obtener un diámetro de partícula entre 0.3 y 0.5 mm. Se calcinó en cantidades de 4 g a 773 K durante 4 horas en flujo de aire de 100 ml/min.

Después de calcinada la alumina presentó las siguientes características:

Tabla 1. Análisis textural de la alumina calcinada.

Área superficial	232 m ² /g
Volumen total de poro	0.6 cm ³ /g
Diámetro promedio de poro	93 Å

Se prepararon 8 g de catalizador con un contenido nominal de paladio de 2% por el método de impregnación húmeda, utilizando como sal precursora PdCl₂ SIGMA y una solución de HCl 8*10⁻³ N.

Se disolvieron 0.27g de PdCl₂ en 289 ml de solución de HCl; posteriormente se pusieron en contacto 7.84 g de alúmina seca con ésta disolución por un periodo de 18 horas, para garantizar el equilibrio iónico en el sistema.

Posteriormente, el sobrenadante fue evaporado al vacío en un rotoevaporador a 313 K y 60 rpm. Después el sólido en cantidades de 2 g fue secado bajo un flujo de aire de 100 ml/min a 393 K durante 12 horas, una vez terminado el secado el catalizador se calcinó en éste mismo flujo de aire a 773 K por 4 horas, con el objetivo de oxidar el metal.

1.2.2 Procedimiento de activación

Antes de la evaluación del catalizador, éste se secó en un flujo de nitrógeno de 100 ml/min a 393 K por 1 hora, luego se reemplazó este flujo por el de la mezcla activante correspondiente, incrementando la temperatura a una velocidad 10 K/min hasta 673 K. Una vez se alcanzó esta temperatura se mantuvo en estas condiciones por 3 horas.

- ***No activación.***

En este caso el catalizador luego de ser secado permaneció en contacto con nitrógeno durante 3 horas a 673 K. El catalizador no activado se identifica como Pd(2) S.A.

- ***Reducción.***

Una vez secado el catalizador, se cambió el flujo de nitrógeno por hidrógeno aumentando la temperatura hasta 673 K, manteniéndola en este valor por 3 horas. El catalizador reducido se identifica como Pd(2) H₂.

- ***Reducción – sulfuración.***

Este proceso de activación se efectuó durante 3 horas a 673 K, reemplazando el nitrógeno utilizado para secar el catalizador por las mezclas H₂S(15%)/H₂ y H₂S(40%)/H₂. Los catalizadores sometidos a reducción y sulfuración simultánea, se identifican como Pd(2)H₂S(15) y Pd(2)H₂S(40).

- **Sulfuración.**

Esta se efectuó cambiando el flujo de nitrógeno por H₂S, procediendo de forma similar en cuanto a la temperatura y el tiempo de activación utilizado en los casos anteriores. El catalizador sulfurado se identifica como Pd(2)H₂S.

1.2.3 Evaluación de catalizadores

La evaluación de los catalizadores se realizó en un reactor de lecho fijo y flujo continuo a 583 K y 5 MPa. Se utilizó como carga una solución de moléculas modelo constituida por dibenzotiofeno (99% de pureza, ACROS) para la hidrodesulfurización, naftaleno (LABORATORIOS LEÓN) para la hidrogenación, hexadecano (Analítico, J.T. BAKER) como estándar interno para el análisis cromatográfico y el solvente utilizado fue ciclohexano suministrado por ECOPEPETROL. La composición de la carga se presenta a continuación en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de la carga modelo

COMPONENTE	% PESO
Dibenzotiofeno	2
Naftaleno	3
Hexadecano	2
Ciclohexano	93

Las condiciones de reacción fueron establecidas en trabajos anteriores, en los cuales se determinó que no existen limitaciones difusionales en el sistema [36].

Las condiciones de reacción se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de operación del sistema de reacción

VARIABLE	VALOR
Temperatura	583K
Presión	5 MPa
Flujo de H ₂	15 LN/h
Flujo de carga líquida	30 ml/h
Cantidad de Catalizador	0.5 g
Volumen del lecho catalítico ¹	2 ml

1.2.4 Análisis de los productos de reacción

En el transcurso de cada reacción se tomaron muestras de cargas y productos líquidos, las cuales fueron identificadas y cuantificadas por comparación con patrones mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo Hewlett Packard 6890 equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP-5 de 30 metros de longitud (Crosslinked 5% PH ME Silicone) y como gas de arrastre se utilizó helio analítico (U.A.P grado No.5).

¹ 0.5 g de catalizador fueron dispersos en esferas de borosilicato 1 mm de diámetro hasta alcanzar un volumen de 2 ml.

1.2.5 Expresión de resultados

- **Actividad Catalítica (%C_{HID} , %C_{HDS}).**

La actividad catalítica se calcula con base en el cambio de la concentración del dibenzotiofeno y del naftaleno entre la entrada y la salida del reactor. Las mediciones de actividad se llevaron a cabo hasta alcanzar el estado estacionario de la reacción, aproximadamente 6 horas.

$$\%C = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100$$

Donde C_i y C_f son la concentración de los reactivos a la entrada y salida del reactor respectivamente.

- **Selectividad a HDS (S_{HDS}).**

La selectividad se calcula mediante la relación entre las conversiones obtenidas para hidrodesulfurización (HDS) e hidrogenación (HID) de cada catalizador en estado estacionario.

$$S = \frac{\%C_{HDS}}{\%C_{HID}}$$

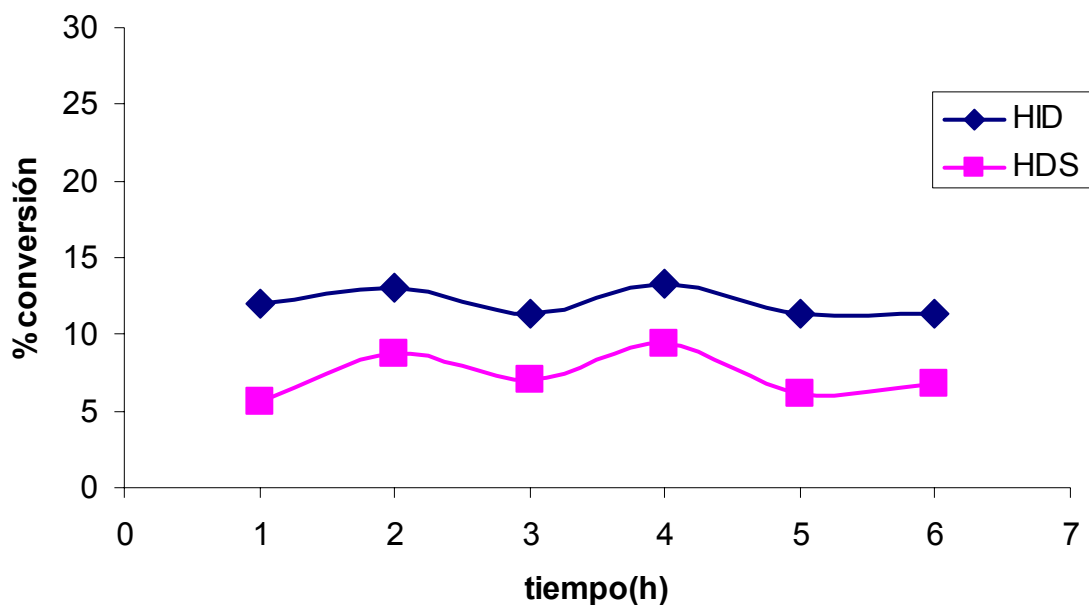
1.3 RESULTADOS

1.3.1 Actividad catalítica

A continuación se presentan los resultados de actividad catalítica en función del tiempo de reacción, para el catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación.

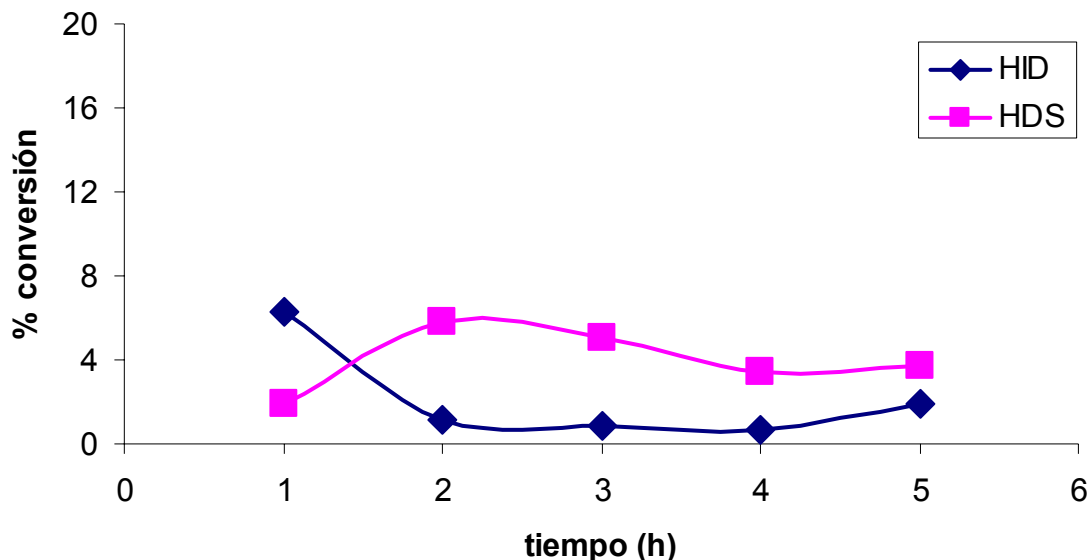
En la Figura 1 se presenta el comportamiento catalítico en función del tiempo para el catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sin activar, observándose que éste presenta actividad catalítica para las reacciones de hidrogenación (HID) e hidrodesulfurización (HDS) siendo la de esta última menor. Además, se aprecia que la conversión en HID y HDS no sufre cambios apreciables en el transcurso de la reacción, manteniéndose estable desde el comienzo de ésta. La conversión alcanzada en la reacción de HDS es muy baja, cercana al error que presenta el equipo, el cual está en 2% tanto para la reacción de HID como HDS [37].

Figura 1. Actividad para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sin activar (Pd(2)S.A).



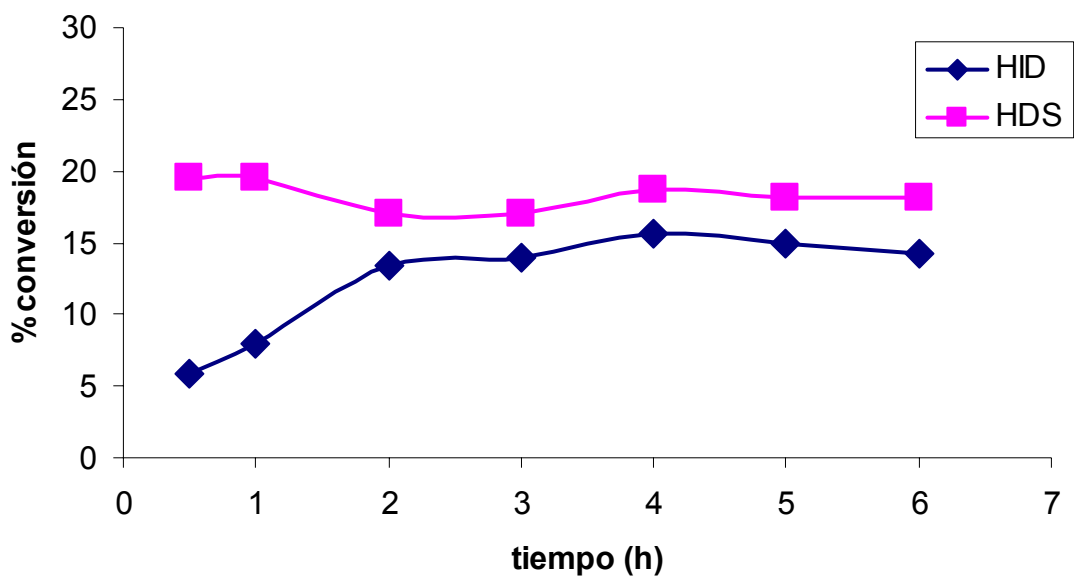
En la Figura 2 se muestra la actividad catalítica en función del tiempo para el catalizador Pd(2)/Al₂O₃ reducido, apreciándose que éste prácticamente no presenta actividad catalítica para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización, ya que los valores de conversión alcanzados en la reacción se encuentran aproximadamente dentro del error del equipo.

Figura 2. Actividad para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ reducido (Pd(2)H₂).



En la Figura 3 se presenta el comportamiento catalítico en función del tiempo del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ activado con la mezcla estándar H₂S(15%)/H₂. Observándose mayor conversión en hidrodesulfurización que en hidrogenación, siendo estas conversiones superiores a las obtenidas por los catalizadores Pd(2) S.A. y Pd(2) H₂. De la Figura 3 también se aprecia que la actividad catalítica en HDS experimenta un leve descenso al mismo tiempo que la actividad en HID presenta un incremento durante las dos primeras horas de reacción, alcanzando ambas reacciones el estado estacionario a partir de la tercera hora.

Figura 3. Actividad para las reacciones de HID y HD del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ activado con la mezcla H₂S(15%)/H₂ (Pd(2)H₂S(15)).



En las Figuras 4 y 5 se presenta la actividad catalítica en función del tiempo cuando el catalizador Pd(2)/Al₂O₃ es activado con H₂S(40%)/H₂ y H₂S puro respectivamente. En estas Figuras se observa que la conversión para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización no presenta cambios apreciables en el transcurso de la reacción, es decir, el estado estacionario se alcanza desde el inicio de ésta. Además, se aprecia para ambos casos que la actividad hidrogenante es mayor que la hidrodesulfurizante.

Figura 4. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ activado con la mezcla H₂S(40%)/H₂ (Pd(2)H₂S(40)).

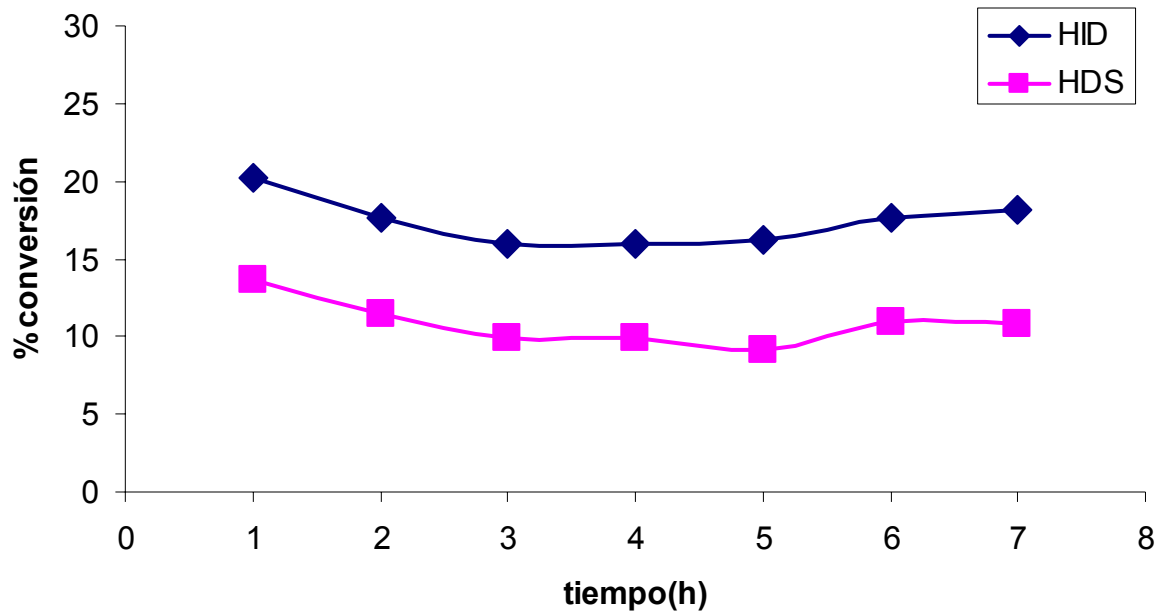
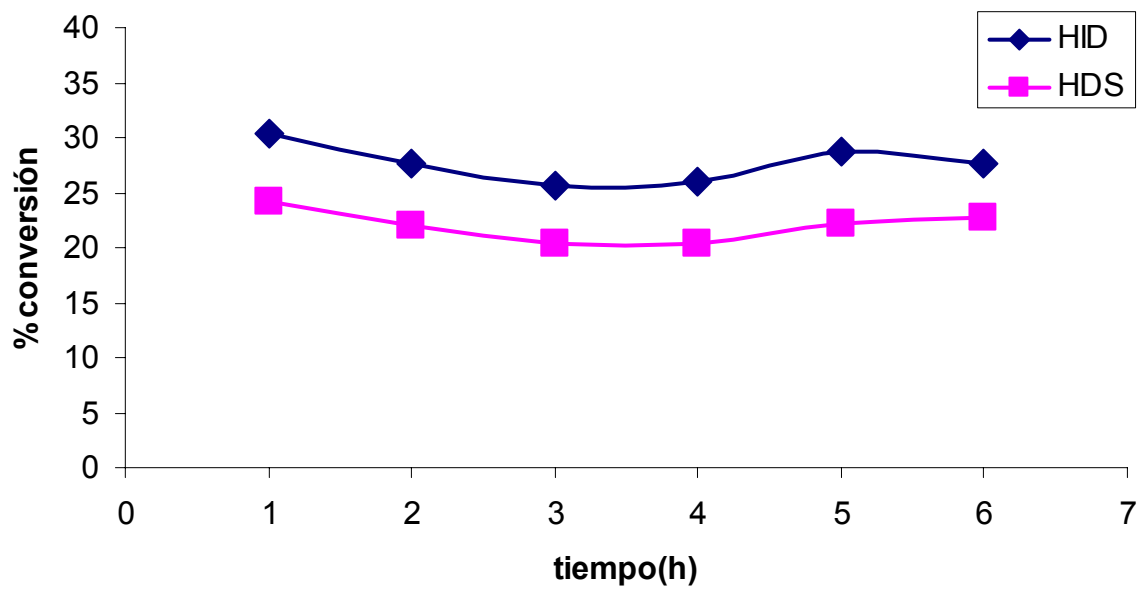


Figura 5. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ activado con H₂S (Pd(2)H₂S).



En las Figuras 6 y 7 se presenta la actividad hidrogenante e hidrodesulfurante en función del tiempo para el catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación. Observándose que existe un efecto positivo en la actividad del catalizador con la presencia de H₂S en la mezcla activante, ya que se alcanza mayores conversiones tanto para HID como para HDS a las obtenidas cuando el catalizador no es activado o reducido.

En la Figura 6 también se aprecia que al aumentar la concentración de H₂S en la mezcla activante, se incrementa la actividad hidrogenante del catalizador; lo que no ocurre para la hidrodesulfurización, Figura 7, dado que la conversión obtenida cuando el catalizador es activado con la mezcla H₂S(40%)/H₂ es menor que la presentada cuando éste se activó con la mezcla H₂S(15%)/H₂.

En la Figura 8 se muestra las conversiones para HID y HDS en estado estacionario del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación. Se observa que la mayor actividad catalítica se obtiene cuando el catalizador es activado con H₂S; también se aprecia que cuando el catalizador es reducido o activado con la mezcla estándar H₂S(15%)/H₂ la actividad hidrodesulfurizante supera a la hidrogenante, mientras que para el catalizador activado con H₂S(40%)/H₂ o H₂S este comportamiento se invierte, como se había anotado anteriormente.

Figura 6. Actividad hidrogenante del catalizador Pd(2) sometido a diferentes condiciones de activación

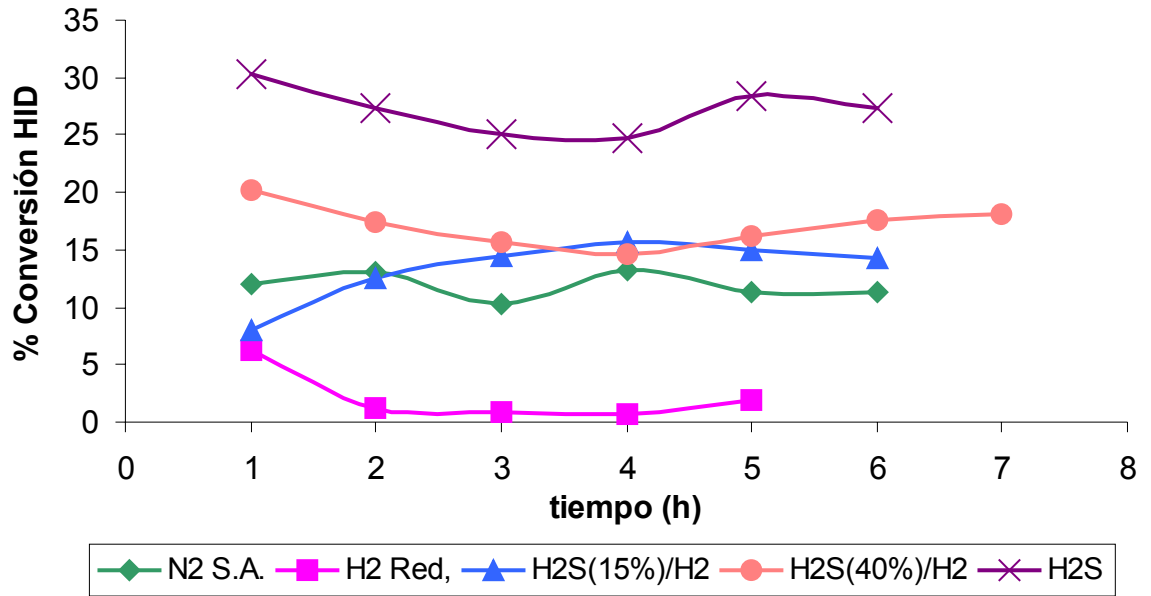


Figura 7. Actividad hidrosulfurante del catalizador Pd(2) sometido a diferentes condiciones de activación

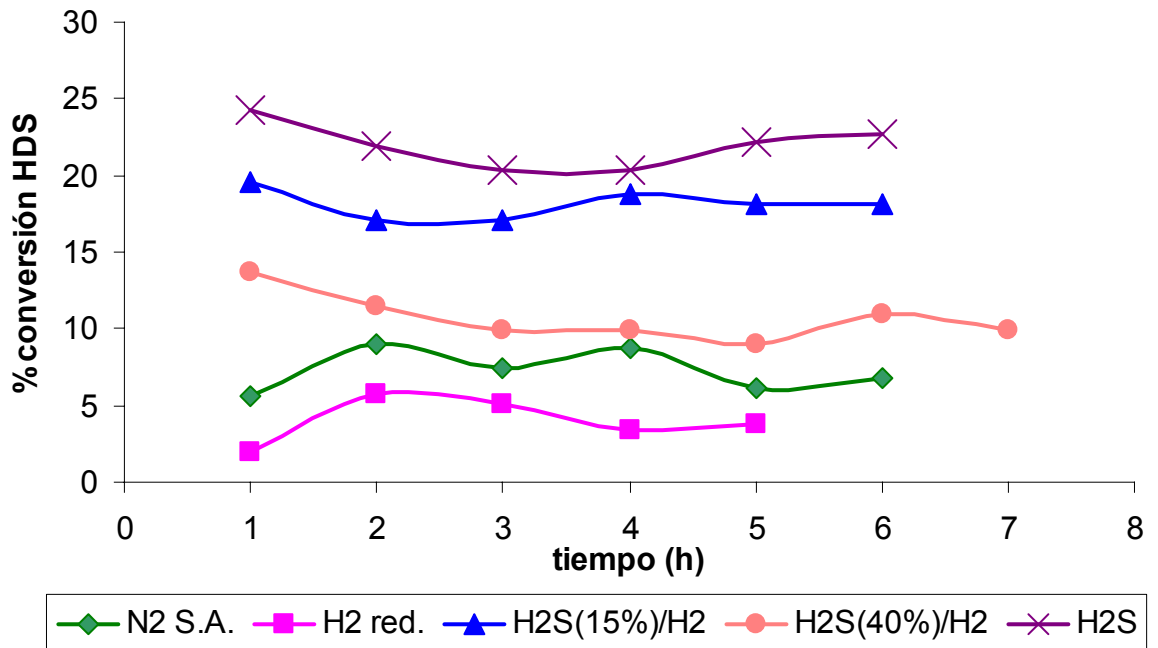
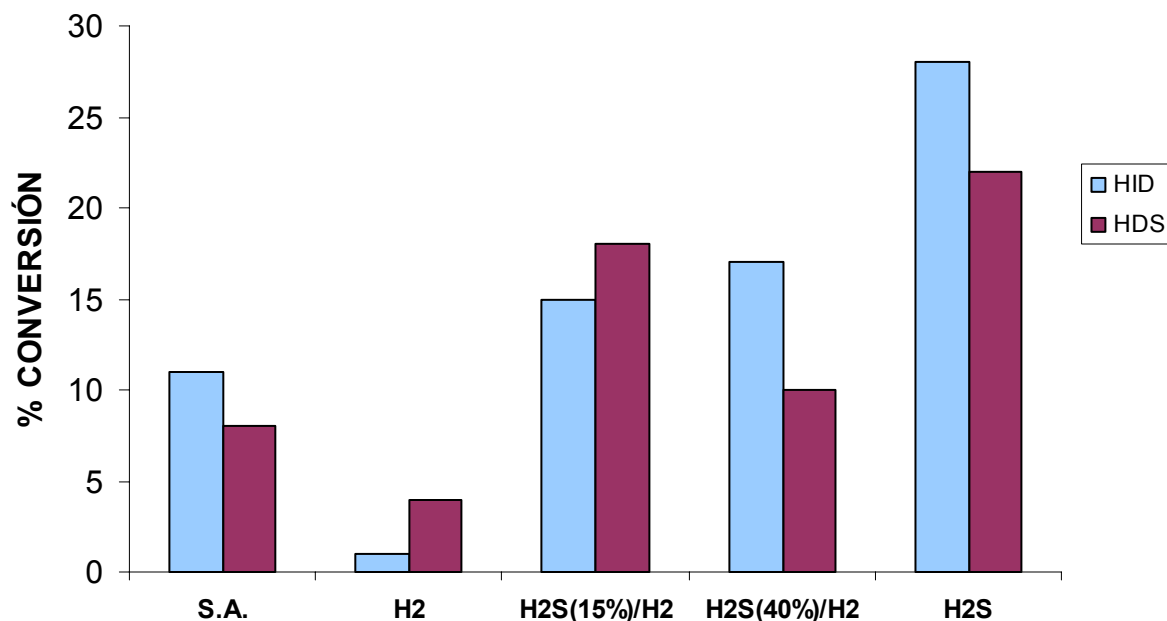


Figura 8. Actividad del catalizador Pd(2) en estado estacionario sometido a diferentes condiciones de activación.



Los resultados de actividad catalítica en estado estable para el catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Actividad en estado estacionario del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación

Tratamiento	%C _{HID}	%C _{HDS}
S.A.	11	8
H ₂	-	-
H ₂ S(15)	15	18
H ₂ S(40)	17	10
H ₂ S	28	22

En la Tabla 4 no se presenta resultados de actividad para el catalizador de paladio reducido, ya que estas conversiones se encuentran dentro del error del equipo, como se mencionó anteriormente.

1.3.2 Selectividad catalítica

En la Tabla 5 se muestran los resultados de selectividad hacia HDS del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación. De estos resultados se observa que este catalizador solo es selectivo a HDS cuando es reducido o activado con la mezcla estándar; para los demás casos la selectividad se da hacia la hidrogenación.

Tabla 5. Selectividad a HDS para el catalizador Pd(2)/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación

Activación	S _{HDS}
S.A.	0.7
H ₂	-
H ₂ S(15)	1.2
H ₂ S(40)	0.6
H ₂ S	0.8

En la Tabla 5 no se presenta la selectividad del catalizador de paladio reducido, puesto que este resultado no es representativo, ya que es dependiente de sus conversiones.

1.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión de resultados se enfocará en el comportamiento catalítico presentado por el paladio en el catalizador monometálico Pd(2%)/Al₂O₃ al ser sometido a diferentes condiciones de activación, tratando de interpretar su comportamiento con base en experiencias anteriores y de la literatura.

Para el catalizador Pd(2) S.A. los resultados obtenidos (Figura 1) muestran que los óxidos formados durante la calcinación no se modifican en las condiciones de reacción, ya que en el transcurso de ésta, la actividad hidrogenante e hidrodesulfurizante permanecen constantes, es decir el H₂S producido durante la hidrodesulfurización no genera cambios en los componentes formados inicialmente, dando a entender que a las condiciones de reacción no existe una transformación de los óxidos a fases sulfuradas activas para las reacciones de HDS y HID. Los óxidos que se forman con el paladio son Pd₂O₃, PdO₂ y PdO, siendo éste último el más estable [38], por tal razón se piensa que ésta es la fase presente en el catalizador, o por lo menos se encuentra en mayor proporción con respecto a los óxidos mencionados.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el catalizador Pd(2)H₂ (Figura 2), se puede decir que la reducción no es la mejor forma de activar éste metal. Los resultados dan a entender que este proceso de activación no conduce a la formación de especies activas para HDS y HID. Estupiñán A. [33] encontró que

a diferencia de lo encontrado en este trabajo para el paladio, la mejor forma de activar un catalizador monometálico de platino es la reducción. Una posible explicación para la diferencia en la actividad catalítica presentada por el paladio y el platino en estado reducido, podría encontrarse en la diferencia de la configuración electrónica y el llenado parcial o total de los orbitales (n-1)d característicos de cada uno de estos metales. El platino tiene la configuración $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ [38], presentando vacancias electrónicas en los orbitales 5d y 6s que le permitirían generar sitios de coordinación, por el contrario, el paladio presenta una configuración en la que tiene el orbital 4d completamente lleno $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$ [38], es decir no presenta vacancias que permitan un intercambio electrónico con especies presentes en el ambiente de reacción.

El hecho que las conversiones alcanzadas por el catalizador de paladio activado con la mezcla estándar $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$ (Figura 3) sean mayores que las obtenidas cuando este catalizador no es activado o reducido indica que la presencia de H_2S en la mezcla activante favorece la formación de especies más activas. La presencia de H_2S en la mezcla de activación, conduce a la formación sobre la superficie del catalizador de varias clases de sulfuros, en algunos casos con estructuras complejas, frecuentemente con defectos reticulares y organizaciones no estequiométricas [38].

Dado que la actividad hidrodesulfurizante (Figura 3) no presenta cambios durante la reacción, se puede decir que los sitios activos para HDS fueron formados en la

etapa de activación y presentaron estabilidad en las condiciones de reacción; en el caso de la hidrogenación, el paso de una baja a una mayor actividad en las primeras horas de reacción es asociado a la formación de sitios activos durante este tiempo. Este comportamiento puede ser interpretado considerando que la concentración de H_2S en la mezcla activante no es suficiente para la formación de sitios de HID, los cuales parece ser requieren mayor presencia de H_2S para su conformación que los de HDS en este catalizador. Por otro lado, analizando el comportamiento de la reacción de HDS y HID al comienzo del experimento se puede pensar que existe una interconversión de sitios de HDS a sitios de HID, lo cual ya ha sido expuesto en la literatura [12]. Esta interpretación se puede reafirmar con el resultado presentado por el catalizador $Pd(2)H_2S(40)$ mostrado en la Figura 4, para el cual se observa que la actividad fue relativamente estable desde el inicio de la reacción. Éste catalizador presenta selectividad hacia HID (Tabla 5), ya que su actividad hidrogenante es mayor que la hidrodesulfurizante. Una explicación a este comportamiento está en pensar que para concentraciones superiores al 40% en volumen de H_2S en la mezcla activante se forma una especie sulfurada que conduce a la formación de más sitios para HID que para HDS.

Para el caso en el cual el catalizador de paladio es activado con H_2S , Figura 5, se observa que presenta un comportamiento similar en estabilidad y selectividad al mostrado por el catalizador $Pd(2)H_2S(40)$. En las Figuras 6 y 7 se puede apreciar que la mayor actividad tanto en HID como HDS se presenta para el

catalizador Pd(2) H₂S. Con base a lo descrito, se puede pensar que la fase activa presente en estos catalizadores (Pd(2) H₂S(40), Pd(2) H₂S) es la misma pero en diferentes proporciones. Brasted R. [39] propuso que el paladio y el azufre interactúan formando cuatro especies de sulfuros los cuales son: Pd_{2.2}S, PdS, Pd_{2.8}S y PdS₂, de los cuales el más estable a 673 K es PdS [23, 40 - 46]. Además, Pecoraro et al [23] encontraron que para el paladio la fase sulfurada presente cuando éste es sometido a una activación con H₂S a 673 K es PdS el cual es estable en las condiciones de reacción. Con base en lo descrito, se cree que la fase activa predominante en los catalizadores Pd(2) H₂S(40) y Pd(2) H₂S es PdS, del cual es conocido que presenta propiedades importantes para la hidrogenación del naftaleno [47], coincidiendo con la selectividad a HID presentada por estos dos catalizadores.

Se reconoce que en este trabajo no fue posible obtener información de tipo experimental relacionada con la caracterización de los catalizadores estudiados, la cual es fundamental para identificar las fases activas de los catalizadores; pero se contribuyó con el aporte de información útil para entender el funcionamiento de los catalizadores para hidrotratamiento.

1.5 CONCLUSIONES

Para la formación de fases activas a la hidrogenación (HID) e hidrodesulfurización (HDS) en el catalizador de paladio es necesaria la presencia de azufre en la mezcla activante.

En el catalizador de paladio las fases activas para la hidrogenación (HID) requieren mayor cantidad de azufre que las de hidrodesulfurización.

En las condiciones de reacción las fases activas formadas sobre el catalizador de paladio son estables.

2. EFECTO DE LA ACTIVACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd- Mo/ γ -Al₂O₃ EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

2.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se obtuvo información sobre el comportamiento del catalizador de Pd/Al₂O₃ sometido a diferentes condiciones de activación, dando un punto de partida para el estudio de sistemas bimetálicos Pd-Mo, basándose en trabajos anteriores hechos en el CICAT e información que existe en la literatura con relación al molibdeno [1, 5-17, 26-30, 33].

Los resultados obtenidos para estos dos metales muestran que ambos necesitan la presencia de azufre para la generación de fases activas. Como se mostró en el capítulo anterior para el catalizador de paladio, la mayor actividad se presenta cuando éste es activado con H₂S, mientras que en caso del molibdeno es más favorable realizar un proceso de reducción-sulfuración, durante su activación, con una mezcla H₂S(15%)/H₂ a 673 K para formar el MoS₂ [10-12, 47-49].

Como es sabido, con el simple conocimiento del comportamiento individual de los catalizadores monometálicos de paladio y molibdeno, no es posible predecir el

comportamiento del catalizador bimetalico, ya que la actividad en estos catalizadores está influenciada por las interacciones entre los metales que lo conforman [50], por lo tanto se hace necesario el estudio en forma independiente de los sistemas Pd-Mo.

En esta parte del trabajo se analizó el comportamiento de catalizadores bimetalicos PdMo con diferentes contenidos de molibdeno y manteniendo constante la cantidad de paladio. Estos catalizadores fueron evaluados utilizando dos mezclas activantes, H_2S y $H_2S(15\%)/H_2$ teniendo en cuenta los resultados previos, en donde se determinó que la mejor forma de activar el paladio es utilizando H_2S puro. Para el molibdeno se conoce que presenta la mayor actividad cuando es activado con la mezcla estándar $H_2S(15\%)/H_2$ [5-17,34]. Además, se realizó un ensayo catalítico en donde el catalizador Pd(1)Mo(8) fue sometido a dos activaciones consecutivas; primero con H_2S seguido de $H_2S(15\%)/H_2$, esperando que las fases formadas sobre el paladio durante la primera activación, que es la más severa, se mantuvieran estables durante la segunda, donde se buscaba generar fases activas sobre el molibdeno. Se analizó en todos los catalizadores la presencia de sinergia.

2.2 EXPERIMENTACIÓN

2.2.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon dos catalizadores bimetalicos Pd(1%)Mo(2%)/Al₂O₃ y Pd(1%)Mo(8%)/Al₂O₃ , utilizando alumina procatalyse cuyas características y tratamiento fueron descritos en el capitulo anterior. El método de preparación utilizado para estos catalizadores fue impregnación húmeda secuencial, impregnando primero el metal noble, procediendo de igual forma que para la preparación del catalizador Pd(2)/Al₂O₃ descrita en el Capítulo 1.

Una vez preparado el catalizador monometálico se procedió con la impregnación del molibdeno, para lo cual se disolvieron las cantidades necesarias de heptamolibdato de amonio tetra hidratado ((NH₄)₆ Mo₇ O₂₄. 4H₂O, Merck) en agua, de tal forma que se obtuvieran los catalizadores con la composición requerida. Esta solución permaneció en contacto con el catalizador monometálico 18 horas en continua agitación, luego se evaporó al vacío a 313 K y 60 rpm; posteriormente en cantidades de 2 g el sólido fue secado y calcinado en flujo de aire (100 ml/min) a 393 K por 12 horas y 773 K por 4 horas respectivamente.

2.2.2 Procedimiento de activación

Los catalizadores preparados fueron activados siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo anterior antes de su evaluación. Las mezclas activantes utilizadas en esta sección fueron H₂S(15%)/H₂ y H₂S.

Para el caso en el cual el catalizador Pd(1)Mo(8) fue sometido a dos activaciones consecutivas, la activación se realizó a 673 K por 4 horas; en las dos primeras horas se utilizó H₂S y posteriormente, es decir, en las dos horas restantes el H₂S fue remplazado por la mezcla estándar H₂S(15%)/H₂.

En la Tabla 6 se muestra la nomenclatura adoptada para la identificación de los catalizadores utilizados en este trabajo, teniendo en cuenta el procedimiento de activación empleados y el contenido de metales presentes en éstos.

Tabla 6. Identificación de catalizadores de acuerdo al contenido de metales y procedimiento de activación

Catalizador	%Pd	%Mo	Mezcla activante
Pd(1) H ₂ S(15)	1	-	H ₂ S(15%)/H ₂
Pd(1) H ₂ S	1	-	H ₂ S
Mo(2) H ₂ S(15)	-	2	H ₂ S(15%)/H ₂
Mo(2) H ₂ S	-	2	H ₂ S
Mo(8) H ₂ S(15)	-	8	H ₂ S(15%)/H ₂
Mo(8) H ₂ S	-	8	H ₂ S
Pd(1)Mo(2)H ₂ S(15)	1	2	H ₂ S(15%)/H ₂
Pd(1)Mo(2)H ₂ S	1	2	H ₂ S
Pd(1)Mo(8)H ₂ S(15)	1	8	H ₂ S(15%)/H ₂
Pd(1)Mo(8)H ₂ S	1	8	H ₂ S
Pd(1)Mo(8)H ₂ S- H ₂ S(15)	1	8	H ₂ S-H ₂ S(15%)/H ₂

2.2.3 Evaluación de catalizadores

Los catalizadores fueron evaluados, luego ser activados, en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, bajo las mismas condiciones de reacción y carga modelo descritas en el numeral 1.2.3 del Capítulo anterior.

2.2.4 Análisis de los productos de reacción

Las muestras líquidas tomadas en el transcurso de la reacción fueron analizadas por cromatografía de gases, utilizando el equipo descrito en el numeral 1.2.4 del capítulo anterior.

2.2.5 Expresión de resultados

- **Actividad Catalítica** ($\%C_{HID}$, $\%C_{HDS}$).

Se determinó de la misma forma descrita en el capítulo anterior.

- **Selectividad a HDS** (S_{HDS}).

Ésta se calculó para cada uno de los catalizadores utilizando la expresión planteada en el capítulo 1.

- **Intensidad de sinergia** ($\%I_{syn}$)

La intensidad de sinergia para un catalizador bimetálico, se expresa como el exceso de actividad con respecto a una conversión teórica, calculada como la

suma aritmética de las contribuciones de las conversiones experimentales para cada uno de los catalizadores monometálicos. Asumiendo que el grado de dispersión de los sulfuros de molibdeno y de metal noble sobre la alúmina es el mismo para un catalizador bimetálico que para uno monometálico, se puede plantear la siguiente ecuación para el cálculo de la conversión teórica:

$$C_t = C_a + C_b$$

Donde C_t es la conversión teórica, C_a es la conversión del catalizador monometálico de molibdeno y C_b es la conversión del catalizador de metal noble monometálico.

La intensidad de sinergia se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\%I_{syn} = \frac{C - C_t}{C_t} * 100$$

Donde C es la conversión experimental del catalizador bimetálico.

2.3 RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados de actividad catalítica en HID y HDS en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetálicos Pd(1)Mo(2) y Pd(1)Mo(8) activados con $H_2S(15\%)/H_2$ y H_2S .

Las actividades en HID y HDS de los catalizadores Pd(1)H₂S(15) y Pd(1)H₂S fueron obtenidas a partir de los resultados presentados por Meriño L.[34] para el catalizador Pd(0.5)/Al₂O₃ activados con H₂S y H₂S(15%)/ H₂ y los resultados presentados para el catalizador Pd(2%)/Al₂O₃ mostrados en el capítulo anterior. Se asumió que la actividad de estos catalizadores presentan un comportamiento lineal con respecto al contenido de metales

En las Figuras 9 y 10 se presentan las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfurización en función del tiempo para los catalizadores Pd(1)Mo(2)H₂S(15) y Pd(1)Mo(8)H₂S(15) respectivamente. En esta Figura se observa que estos dos catalizadores presentan un comportamiento similar. Para la reacción de hidrogenación, en ambos catalizadores, se observa un descenso en la actividad durante las primeras horas de reacción, alcanzando el estado estacionario a partir de la tercera hora. En el caso de la hidrodesulfurización ocurre un comportamiento diferente, es decir, en las primeras horas de reacción se presenta un aumento en la actividad catalítica hasta alcanzar la conversión de estado estacionario en la tercera hora.

Figura 9. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(2)/Al₂O₃ activado con la mezcla H₂S(15%)/H₂ (Pd(1)Mo(2)H₂S(15)).

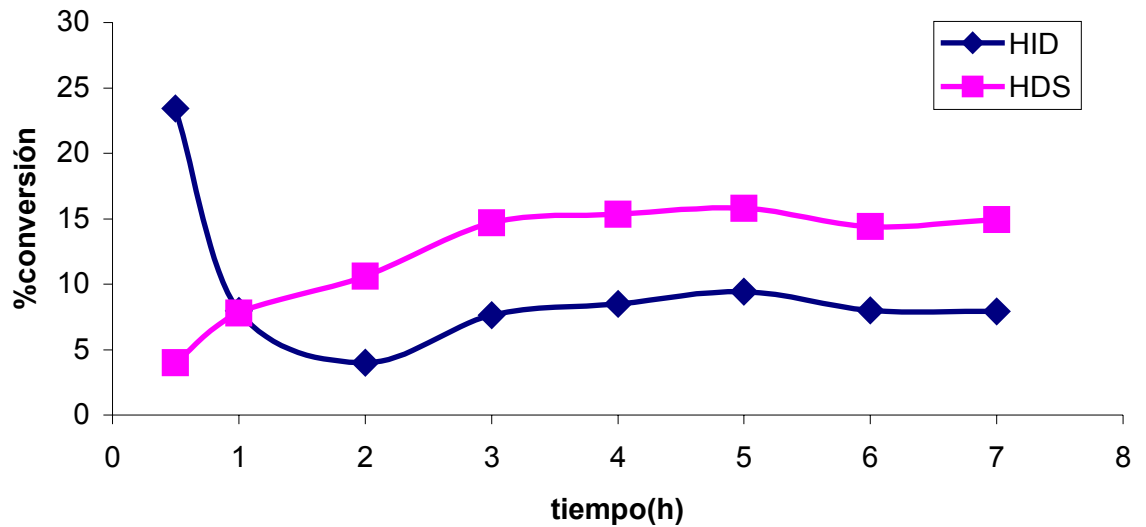
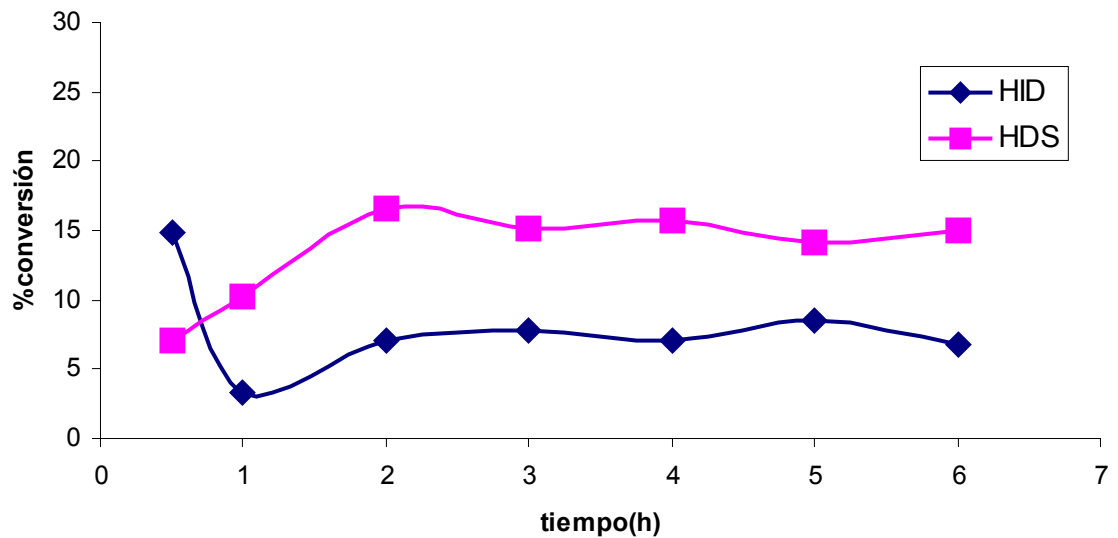
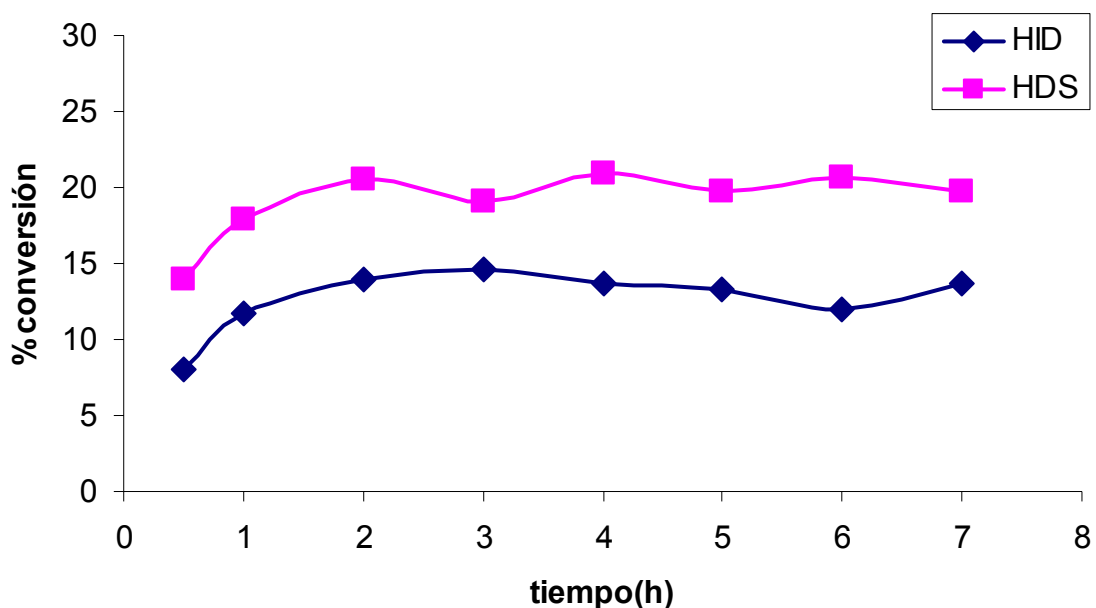


Figura 10. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(8)/Al₂O₃ activado con la mezcla H₂S(15%)/H₂ (Pd(1)Mo(8)H₂S(15)).



En la Figura 11 se presenta la actividad catalítica en función del tiempo para el catalizador Pd(1)Mo(2)H₂S, en ésta se observa que existe un aumento en la actividad de hidrogenación e hidrodesulfurización en las dos primeras horas de reacción, alcanzando conversiones en estado estacionario un poco mayor a las presentadas inicialmente.

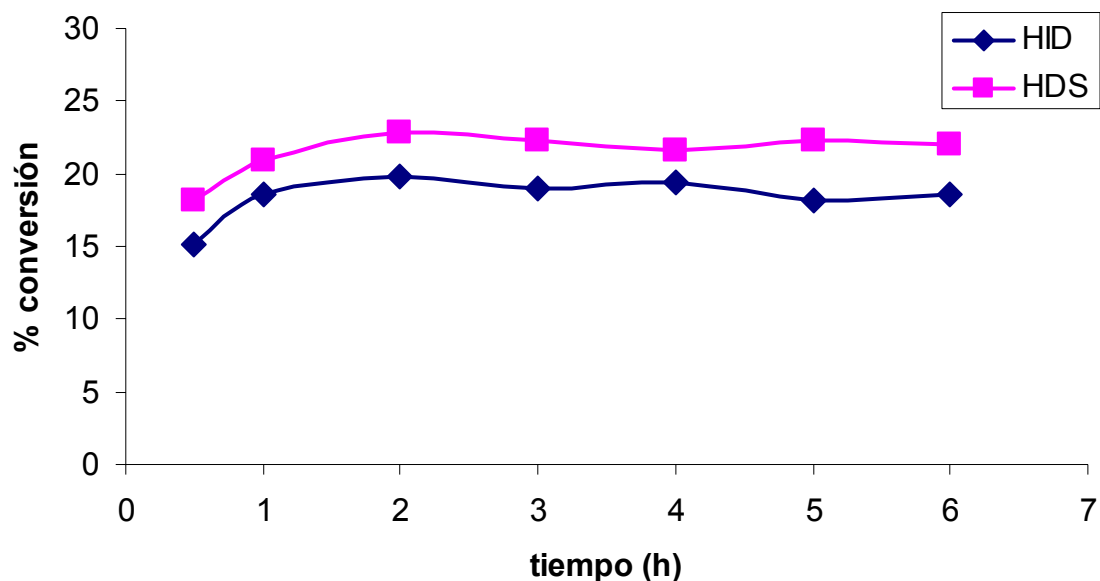
Figura 11. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(2)/Al₂O₃ activado con H₂S (Pd(1)Mo(2)H₂S).



En la Figura 12 se muestran las conversiones en HDS y HID en función del tiempo para el catalizador Pd(1)Mo(8) activado con H₂S. En esta Figura se puede ver que tanto la actividad hidrogenante como la hidrodesulfurizante presentan un

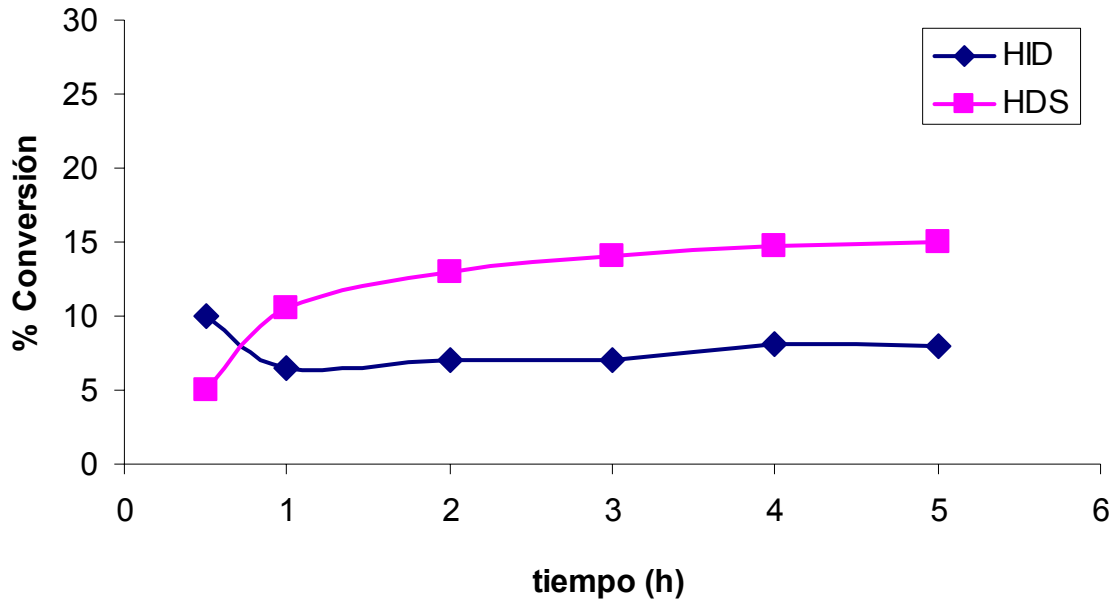
leve aumento en las primeras horas de reacción, alcanzando la estabilidad a partir de la segunda hora.

Figura 12. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(8)/Al₂O₃ activado con H₂S (Pd(1)Mo(8)H₂S).



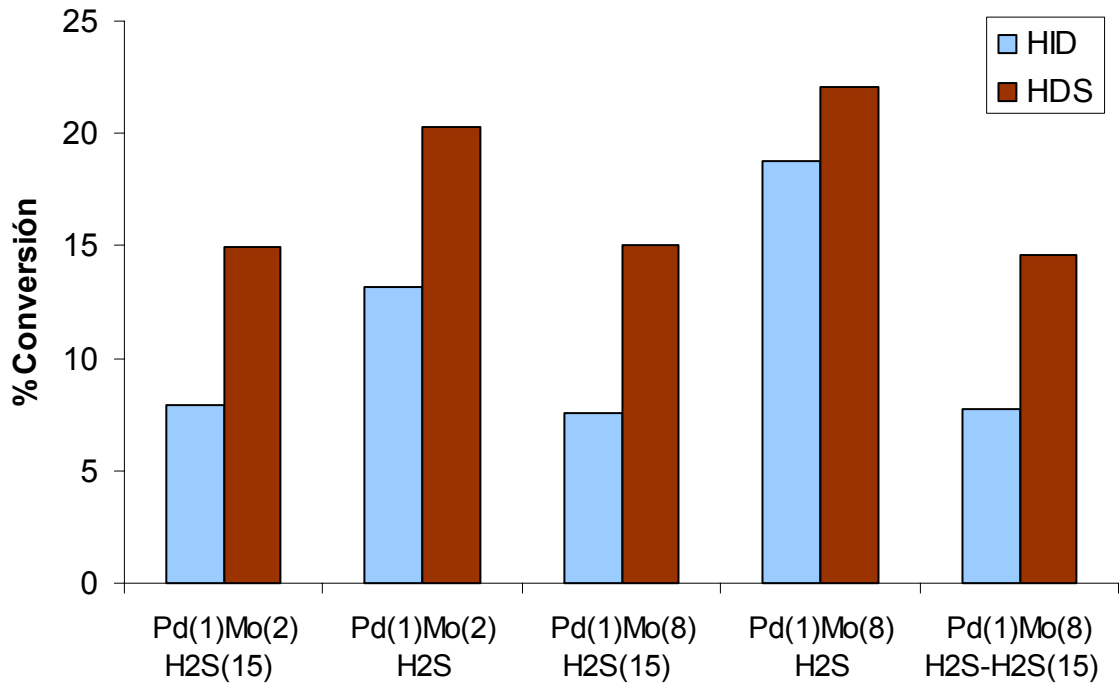
En la Figura 13, se presenta el comportamiento del catalizador Pd(1)Mo(8) sometido a dos activaciones consecutivas, primero con H₂S puro y luego con la mezcla estándar. Se observa el mismo comportamiento al presentado por el catalizador Pd(1)Mo(8) activado con la mezcla H₂S(15%)/H₂ (Figura 10), con la diferencia que las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(8)H₂S - H₂S(15) alcanzan el estado estacionario en un menor tiempo.

Figura 13. Actividad para las reacciones de HID y HDS del catalizador Pd(1)Mo(8) activado con H₂S seguido de la mezcla H₂S(15%)/H₂ (Pd(1)Mo(8)H₂S - H₂S(15)) .



En la Figura 14 se presenta la actividad en estado estacionario de catalizadores PdMo sometidos a diferentes condiciones de activación. Se observa que la mayor actividad tanto en HID como en HDS se presenta cuando los catalizadores son activados con H₂S. También se puede apreciar que cuando los catalizadores Pd(1)Mo(2) y Pd(1)Mo(8) son activados con la mezcla estándar, las conversiones para hidrogenación e hidrodesulfurización no difieren entre ellos, lo que no ocurre cuando estos catalizadores son activados con H₂S. En esta Figura también se observa que el catalizador sometido a dos activaciones consecutivas presenta conversiones en HID y HDS similares a las mostradas por el catalizador Pd(1)Mo(8)H₂S(15).

Figura 14. Actividad en estado estacionario de catalizadores bimetálicos PdMo bajo diferentes condiciones de activación.



En las Figuras 15 y 16 se presenta la actividad en estado estacionario para los catalizadores bimetálicos PdMo y monometálicos que los conforman, sometidos a diferentes condiciones de activación. En estas Figuras se aprecia que los catalizadores Pd(1)Mo(2) y Pd(1)Mo(8) activados con la mezcla estándar presentan conversión para HDS mayor a la calculada para el catalizador monometálico Pd(1) sometido a la misma condición de activación; resaltando que la conversión para éste último tiene implícito un error relacionado con el comportamiento lineal supuesto anteriormente.

Para los catalizador Pd(1)Mo(2) y Pd(1)Mo(8) activados con H₂S (Figuras 15 y 16) se aprecia que la conversión en HDS supera la suma de conversiones presentadas en forma individual por los catalizadores monometálicos que los conforman, es decir, existe sinergia en HDS para estos catalizadores bimetalicos, lo cual se aprecia en forma numérica en la Tabla 7.

Figura 15. Actividad del catalizador bimetalico Pd(1)Mo(2) y catalizadores monometálicos que lo conforman sometidos a diferentes condiciones de activación.

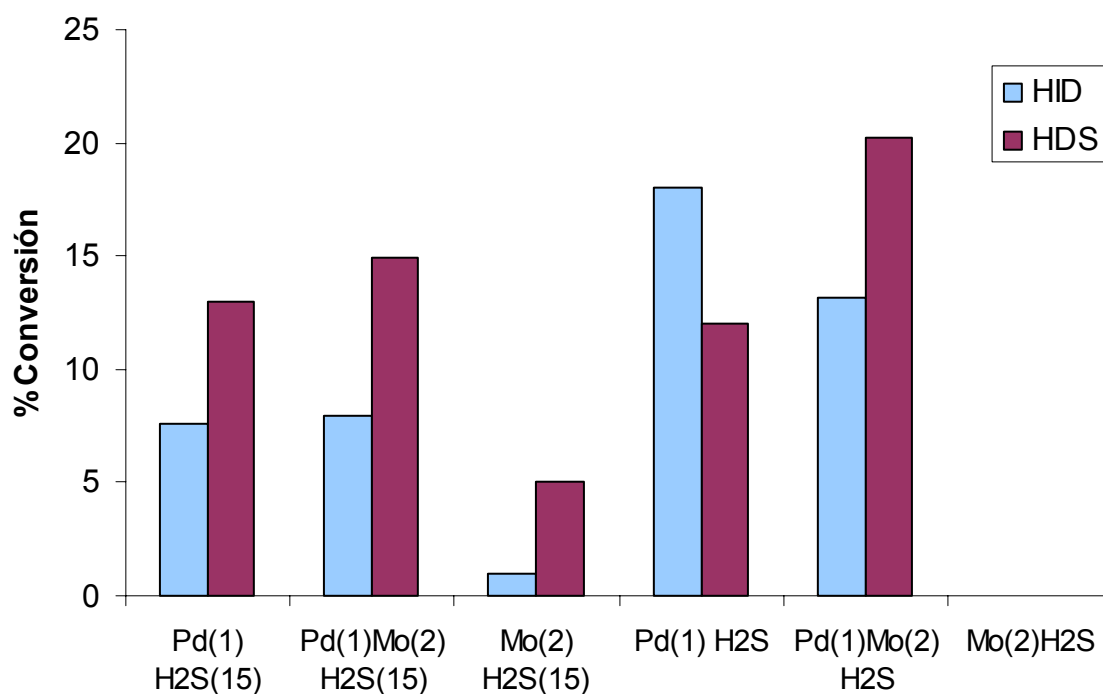
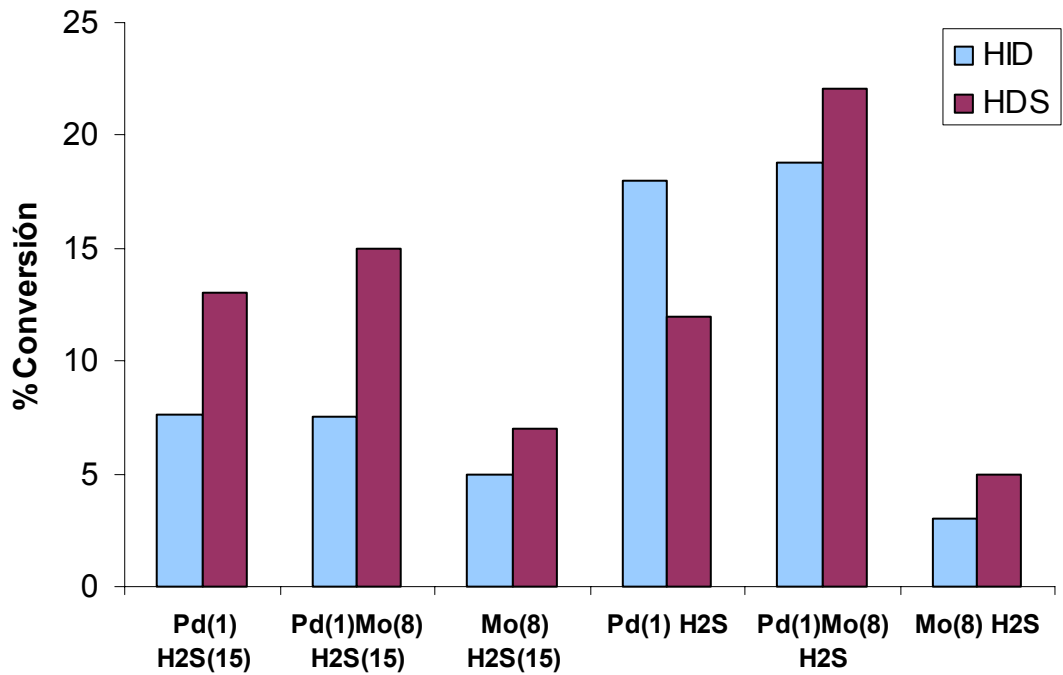


Figura 16. Actividad del catalizador bimetálico Pd(1)Mo(8) y catalizadores monometálicos que lo conforman sometidos a diferentes condiciones de activación.



En la Tabla 7 se presentan los resultados de actividad y selectividad a HDS en estado estacionario para los catalizadores monometálicos y bimetálicos e intensidad de sinergia para catalizadores bimetálicos.

Tabla 7. Comportamiento catalítico e intensidad de sinergia para catalizadores monometálicos y bimetálicos

Catalizador	%C _{HID}	%C _{HDS}	S _{HDS}	%I _{HID}	%I _{HDS}
Pd(1) H ₂ S(15)	8	13	1.6	-	-
Pd(1) H ₂ S	18	12	0.7	-	-
Mo(2) H ₂ S(15)	1	5	5	-	-
Mo(2) H ₂ S	-	-	-	-	-
Mo(8) H ₂ S(15)	5	7	1.4	-	-
Mo(8) H ₂ S	5	3	0.6	-	-
Pd(1)Mo(2) H ₂ S(15)	8	15	1.9	-	-
Pd(1)Mo(2) H ₂ S	13	20	1.5	-	69
Pd(1)Mo(8) H ₂ S(15)	8	15	1.9	-	-
Pd(1)Mo(8) H ₂ S	19	22	1.2	-	30
Pd(1)Mo(8) H ₂ S- H ₂ S(15)	8	15	1.9	-	-

Los resultados de actividad de los catalizadores de Mo(2) y M(8) activados con H₂S(15) y H₂S fueron tomados de la referencia [33]. El catalizador Mo(2) activado con H₂S no presenta actividad catalítica en HID y HDS.

Para catalizador Pd(1)Mo(8) H₂S-H₂S(15) no se calculó la intensidad de sinergia, puesto que no se contaba con la información de actividad para los catalizadores

monometálicos sometidos a este tipo de activación, pero ya se vió que tiene un comportamiento similar al de Pd(1)Mo(8) H₂S(15).

En la Tabla 7 se observa que todos los catalizadores bimetálicos son selectivos a la hidrodesulfurización, presentando mayor selectividad aquellos que fueron activados con la mezcla estándar (H₂S(15%)/H₂).

2.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En éste capítulo se analizó el efecto de la naturaleza de la mezcla activante sobre la actividad, selectividad y sinergia de catalizadores bimetálicos PdMo, para los cuales se varió el contenido de molibdeno, y con base en éste estudio es que se discutirán los resultados.

Para los catalizadores Pd(1)Mo(2) y Pd(1)Mo(8) activados con la mezcla estándar, Figuras 9 y 10, se observa que la actividad hidrogenante presenta una etapa de inestabilidad al inicio de la reacción, alcanzando una conversión menor en estado estable que la presentada inicialmente. Para la hidrodesulfurización también se presenta a comienzos de la reacción un periodo de inestabilidad, pero en este caso la conversión alcanzada en estado estacionario es mayor a la inicial. Este comportamiento está asociado con la relación H₂S/H₂ presente en la atmósfera de reacción, y puede explicarse por un posible intercambio entre los sitios de HID y HDS formados durante la activación [12], como ya se había

observado para el catalizador monometálico de paladio activado con la mezcla estándar $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$.

La estabilidad presentada en las reacciones de hidrogenación e hidrosulfurización por los catalizadores Pd(1)Mo(2) y Pd(1)Mo(8) activados con H_2S (Figuras 11y12), puede estar asociada a la generación de sulfuros estables durante la activación, los cuales requieren para su formación una atmósfera altamente sulfurante. Se puede pensar entonces, comparando este resultado con el anterior, que las fases sulfuradas que dan lugar a los sitios activos formadas por sulfuración, son diferentes a las obtenidas mediante un proceso de reducción-sulfuración para catalizadores PdMo.

En éste trabajo se pensó que era posible generar sitios activos por separado para cada metal presente en el catalizador bimetálico Pd(1)Mo(8) mediante dos activaciones consecutivas, utilizando las mezclas activantes que generaron los mejores resultados de actividad en los catalizadores monometálicos que lo conforman. Considerando que los sitios activos formados en la activación, a las condiciones más severas, se mantendrían cuando estas condiciones fueran mucho menores. Esta idea surgió de observar el comportamiento del catalizador de paladio monometálico activado con H_2S , en el cual las fases formadas durante la activación fueron estables en las condiciones de reacción, donde existía una menor concentración de H_2S . Los resultados obtenidos muestran que no fue posible generar los sitios esperados. El catalizador activado de esta manera

presentó el mismo comportamiento que el catalizador Pd(1)Mo(8) activado con H₂S(15%)/H₂. lo que da a entender que predomina el estado generado durante la segunda activación.

De las Figuras 14, 15 y 16 se aprecia que cuando los catalizadores PdMo son activados con la mezcla estándar (H₂S(15%)/H₂), la relación másica Pd/Mo, para bajos contenidos de molibdeno (2% - 8%), no influye en el comportamiento catalítico, ya que las conversiones alcanzadas para HID y HDS por estos dos catalizadores son muy similares, pero cuando estos catalizadores son activados con H₂S puro (Figuras 15 y 16), esta relación si es determinante en la actividad del catalizador, ya que al aumentar el contenido de molibdeno de 2 a 8% en el catalizador bimetalico tanto la actividad hidrogenante como la hidrodeshulfurizante aumentan.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 7, se observa que la selectividad a HDS disminuye cuando se aumenta el contenido de molibdeno, de 2% a 8%, en catalizadores bimetalicos PdMo activados con H₂S, lo que da a entender que el molibdeno está contribuyendo en la generación de más sitios activos para la hidrogenación durante la activación.

Es importante resaltar que cuando los catalizadores Pd(1)Mo(2) y Pd(1)Mo(8) son activado con H₂S se presenta el fenómeno de sinergia para la reacción de HDS, lo cual constituye el aspecto más importante en este tipo de catalizadores.

2.5 CONCLUSIONES

La mayor actividad en reacciones de hidrogenación e hidrosulfurización para catalizadores PdMo se presenta cuando éstos son activados en presencia de grandes cantidades de H₂S.

Para catalizadores bimetálicos PdMo la activación mediante sulfuración genera sitios catalíticos más estables que los formados en un proceso de reducción-sulfuración simultánea.

En procesos de activación consecutivos, las fases activas predominantes en el catalizador son las formadas durante la última activación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SATTERFIELD, Charles N., Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, Mc Graw Hill, New York, 1991. 375 p.
2. MA Xioliang, SAKANISKI, K., ISODA, T., Comparati6n of Sulfided CoMo/Al₂O₃ in Deep Hydrodesulfuration of Gas Oil Fractions, Symposium on Advances in Hydrotreating Catalysis, A.C.S., Washington D.C., 1994. 587 p.
3. VAN VEEN J. A. R., SIE S. T., Fuel Oil Processing Technology, Vol. 61, 1999. 1 p.
4. CHOI S. K., KIM L. K., Hydrodesulfurization over Hydrotreating Catalysts, Internatinal Chemical Engineering, Vol. 27, 1987. 340 p.
5. LE PAGE, J. F., COSYNS J., Applied Heterogeneous Catalysis (Ehtel B., Millar, ed.), Editions Technip, France, 1987. 379 p.
6. Mc COLLOCH, Ctalytic Hidrotreating in Petroleum Refining, Applied Industrial Catalysis (B. E. Leach, eds.), Vol 1, Acadenic, New York, 1983. 70 p.
7. GRANGE P. and VANHAEREN X., Hydrotreating Catalysts, and Old Story with new Challenges, Catal. Today, 36, 1997. 375 p.
8. ZDRAZIL M., Effect of the Reactions conditions: Transition metal and synergism on selectivity in hydrotreatment. Bull. Soc. Chim. Belg., 100, 1991. 189 p.
9. DOBROVOLSZKY M., MATUSEK K., PAAL Z., TETENYI., Conversion of thiophene on molybdena- alumina catalysts containing group 8-10 metals: Effect of H₂S Uptake. J. Chem. Soc. Faraday Trans, 89 (16), 1993. 3137 p.
10. GRIMBLOT J., Genesis, Architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts, Catal. Today, 41, 1998. 111 p.

11. CHICHARSON j., Principles of Catalysts Developmet (M. V. Twigg, M. S. Spencer, eds.), Plenum press, New York, 1989. 95 p.
12. DELMON B., Centros activos en catalizadores de hidrotratamiento, Actas XIV Simp. Iberoam. de Catal., Concepción-Chile, 1, 1994. I-1 p.
13. VRINAT M., and De MORGUES L., Etude Cinétique sous pression en présence de catalyseur Sulfurés CoMo/Al₂O₃ et Co/ Al₂O₃ hydrodesulfuration du dibenzothiophene, J. Chim. Phys., 79, 1982. 45 p.
14. LEDOUX M.J., MICHAUX O., AGOSTINNI G., PANISSOD P., CoMo Sulfide Catalysts studies by metal solid NMR. The question of the existence of the chemical synergy, J. Catal., 96,1985. 189 p.
15. DELVAUX G., GRANGE P., DELMON B., X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Unsupported Cobalt-Molybdenum Sulfide Catalysts, J. Catal., 56, 21, 1979. 99 p.
16. LUCK F., and VIEZ F., Preparación de de Hydrotreating Catalysts by kneading. Characterization of the oxidic phase by laser Raman, x-ray photoelectron and UV-visible spectroscopies, (Structure and Reactivity of Surfaces, Mortera C., Zechina A., and Costa G, 1989. 611 p.
17. LEDOUX M. J., AGOSTINI G., BENAZOUZ R., and MICHAUX O., NiMo/Al₂O₃ Catalysts. Ni and Mo concentrations effect. A Comparative study of Pyridine HDN and thiophene HDS reactions on reduced and sulfided catalysts, Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 8-9, 1984. 635 p.
18. SCOTT C., Catalizadores con base Ru para hidrotratamiento, Actas IV Simposio Colombiano de Catálisis, Bucaramanga, 1996. 35-37 p.
19. DELMON B., Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de Hidrotratamiento, XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, Vol. 1, 1992. 6 p.
20. ZDRAZIL M., Recent advances in Catalysis over Sulphides, Catal. Today, 3, 1988. 269 p.

21. DE LOS REYES J., VRINAT M., GEANTET C., BREYSSE M., and GRIMBLIT J., Supported Ternary Sulfided Phases: Characterization and Catalytic Properties of Alumina-Supported $Ni_xRi_{1-x}S_2$, *Journal Catal.*, 142, 1993, 455 p.
22. GEANTET C., DE LOS REYES J., VRINAT M., and BREYSSE M., *Journal Catal.*, 228, 1991, 238 p.
23. PECORARO T. and CHIANELLI R., Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides, *Journal Catal.*, 67, 1981, 430p.
24. CHIANELLI R., PECORARO T., HAIBERT T., PAN W., STIEFEL E., Transition Metal Sulfide Catalysis: Relation of the Synergic Systems to the Periodic Trends in Hydrodesulfurization, *Journal Catal.*, 86, 1984, 226 p.
25. DAVIS H., LIAW J., RAGE P., Second Row Transition Metal Sulfides for the Hydrotreatment of Coal-derived Naphtha. II Removal of Individual Sulphur Compounds, *Appl. Catal.*, A: 148, 1996, 23 p.
26. VASUDEVAN P., FIERRO J., A Review of deep Hydrodesulfurization catalysis, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 38, 2, 1996. 161-188 p.
27. YANG S., SATTERFIELD C., Simultaneous Hydrodenitrogenation and Hydrodeoxygenation of model Compounds in trickle bed Reactor, *J. Catal.*, 81, 1983. 168 p.
28. LACROIX M., MIRODATOS C., BREYSSE M., DECAMPS T., and YUAN S., Sites Characterization on Model Ruthenium Sulphide, in *new Frontiers in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1993. 597 p.
29. DELMON B., Advances in Hydropurification Catalysts and Catalysis, in *Catalysis in Petroleum Refining, 1989* (D. L. Trimm, et al., eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 53, Elsevier, Amsterdam, 1990. 283 p.
30. PRADA S., GRANGE P. and DELMON B., (D. L. Trimm, et al., eds.), *Catalysts in Petroleum Refining 1989*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 53, Elsevier, Amsterdam, 1989. 233p.

31. DE LOS REYES J., VRINAT M., GEANTET C. and BREYSSE M., Ruthenium Sulphide Catalysts soporte on Alumina, Catal. Today 10, 1991. 645 p.
32. SCOTT E., ROMERO T., LEPORE E., Interaction between Ruthenium and Molybdenum in Ru-Mo/Al₂O₃ Catalysts, Appl. Catal. 125, 1995. 71 p.
33. ESTUPIÑAN A., Influencia del Procedimiento de Activación en Catalizadores Monometálicos y Bimetálicos de Pt-Mo/ Al₂O₃ en Reacciones de Hidrotratamiento, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2002.
34. MERIÑO L., Estudio de la Activación de nuevos Catalizadores para Hidrodesulfurización e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 1999.
35. PINZON M., MERIÑO L., CENTENO A., GIRALDO S., Preformase of Noble metal-Mo/Al₂O₃ Catalysts effect of preparation parameters, en: DELMON B., FROMENT G., GRANGE P. (Eds.) Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 127, Elsevier, Amsterdam, 1999. 97 p.
36. VERGARA M., Influencia de la Relación Platino-Molibdeno en Catalizadores de Hidrotratamiento sobre su Comportamiento en Reacciones de Hidrodesulfurización e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2001.
37. GRIMALDOS M., Efecto de la presión parcial de H₂S sobre Catalizadores MN(pt, Ru,Pd)-Mo/Al₂O₃ en reacciones simultaneas de Hidrodesulfurización e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2002.
38. VALENZUELA C., Introducción a la Química Inorgánica, Mc Graw Hill, 1999. 357 – 452 p.
39. BRASTED R., Comprehensive Inorganic Chemistry, D Van Nostrand Company INC, vol. 8, 1961. 57 p.
40. ESPINOZA F., DE LOS REYES J., Estudio de los Catalizadores de Paladio, Tungsteno, Rutenio y Molibdeno en la Hidrogenación de Naftaleno, Actas XV Simp. Iberoa. De Catal., Vol 1, 1996. 447 p.

41. BARIN I., Thermochemical data of pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft, mbH, Weinheim, 1989.
42. KNACKE O., KUBASCHEWSKI O., and HESSELMANN K., Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, New York, 1991.
43. MANGNUS P., BOS A., MOULIJN J., J. Catal., 146, 1994. 437 p.
44. KABE T., QIAN W., HIRAI Y., LI L., and ISHIHARA A., Hydrodesulfurization and Hydrogenation Reactions on Noble Metal Catalysts part I, J. Catal., 190, 2000, 191-198 p.
45. HENSEN E., BRANS H., LARDINOIS G., BEER V., VAN VEEN J., VAN SANTEN R., J. Catal., 192, 2000. 98 p.
46. QIAN W., OTANI K., LI L., ISHIHARA A., and KABE T., Hydrodesulfurization and Hydrogenation Reactions on Noble Metal Catalysts part II, J. Catal., 21, 2004, 294-301 p.
47. Mc GARVEY G. and KASZTELAN S., An Investigation of Reduction behavior of $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and the subsequent detection of Hydrogen on the Surface, J. Catal., 148, 1994. 149 p.
48. MANGNUS P., RIEZEBOS A., LANGEBELD A., MOULIJN J., Temperature Programmed Reduction and HDS Activity of Sulfided Transition metal Catalysts: formation of Nonstoichiometric Sulfur, J. Catal., 151, 1995. 178 p.
49. PORTELA L., GRANGE P., DELMON B., XPS and NO adsorption studies on Alumina-Supported Co-Mo Catalysts sulfided by different procedures, J. Catal., 156, 1995. 243 p.
50. BREYSSE M., PORTEFAIX J., and VRINAT M., Support Effects on Hydrotreating Catalysts, Cat. Today, 10, 1991. 489 p.
51. DELMON B., en: J. Blanco Álvarez et al. (editores), Actas XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), Vol. 1, Madrid (España), 1992, 1-1 p.

BIBLIOGRAFÍA

BARIN I., Thermochemical data of pure Substances, VCH Vertags-gesellschaft, mbH, Weinheim, 1989.

BRASTED R., Comprehensive Inorganic Chemistry, D Van Nostrand Company INC, vol. 8, 1961. 57 p.

BREYSSE M., PORTEFAIX J., and VRINAT M., Support Effects on Hydrotreating Catalysts, *Cat. Today*, 10, 1991. 489 p.

CHIANELLI R., PECORARO T., HAIBERT T., PAN W., STIEFEL E., Transition Metal Sulfide Catalysis: Relation of the Synergic Systems to the Periodic Trends in Hydrodesulfurization, *Journal Catal.*, 86, 1984, 226 p.

CHICHARSON j., Principles of Catalysts Developmet (M. V. Twigg, M. S. Spencer, eds.), Plenum press, New York, 1989. 95 p.

CHOI S. K., KIM L. K., Hydrodesulfurization over Hydrotreating Catalysts, *Internatinal Chemical Engineering*, Vol. 27, 1987. 340 p.

DAVIS H., LIAW J., RAGE P., Second Row Transition Metal Sulfides for the Hydrotreatment of Coal-derived Naphtha. II Removal of Individual Sulphur Compounds, *Appl. Catal.*, A: 148, 1996, 23 p.

DE LOS REYES J., VRINAT M., GEANTET C. and BREYSSE M., Ruthenium Sulphede Catalysts suporte on Alumina, *Catal. Today* 10, 1991. 645 p.

DE LOS REYES J., VRINAT M., GEANTET C., BREYSSE M., and GRIMBLIT J., Supported Ternary Sulfided Phases: Characterization and Catalytic Properties of Alumina-Supported $Ni_xRi_{1-x}S_2$, *Journal Catal.*, 142, 1993, 455 p.

DELMON B., Advances in Hydropurification Catalysts and Catálisis, in *Catalysis in Petroleum Refining*, 1989 (D. L. Trimm, et al., eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 53, Elsevier, Amsterdam, 1990. 283 p.

DELMON B., Centros activos en catalizadores de hidrotratamiento, *Actas XIV Simp. Iberoam. de Catal.*, Concepción-Chile, 1, 1994. I-1 p.

DELMON B., en: J. Blanco Álvarez et al. (editores), *Actas XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), Vol. 1, Madrid (España), 1992, I-1 p.

DELMON B., Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de Hidrotratamiento, *XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Segovia, España, Vol. 1, 1992. 6 p.

DELVAUX G., GRANGE P., DELMON B., X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Unsupported Cobalt-Molybdenum Sulfide Catalysts, *J. Catal.*, 56, 21, 1979. 99 p.

DOBROVOLSZKY M., MATUSEK K., PAAL Z., TÉTÉNYI., Conversion of thiophene on molybdena- alumina catalysts containing group 8-10 metals: Effect of H_2S Uptake. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 89 (16), 1993. 3137 p.

ESPIÑOZA F., DE LOS REYES J., Estudio de los Catalizadores de Paladio, Tungsteno, Rutenio y Molibdeno en la Hidrogenación de Naftaleno, *Actas XV Simp. Iberoam. De Catal.*, Vol 1, 1996. 447 p.

ESTUPIÑAN A., Influencia del Procedimiento de Activación en Catalizadores Monometálicos y Bimetálicos de $Pt-Mo/Al_2O_3$ en Reacciones de Hidrotratamiento, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2002.

GEANTET C., DE LOS REYES J., VRINAT M., and BREYSSE M., *Journal Catal.*, 228, 1991, 238 p.

GRANGE P. and VANHAEREN X., *Hydrotreating Catalysts, and Old Story with new Challenges*, *Catal. Today*, 36, 1997. 375 p.

GRIMALDOS M., Efecto de la presión parcial de H₂S sobre Catalizadores MN(pt, Ru,Pd)-Mo/Al₂O₃ en reacciones simultaneas de Hidrodesulfurización e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2002.

GRIMBLOT J., Genesis, Architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts, *Catal. Today*, 41, 1998. 111 p.

HENSEN E., BRANS H., LARDINOIS G., BEER V., VAN VEEN J., VAN SANTEN R., *J. Catal.*, 192, 2000. 98 p.

KABE T., QIAN W., HIRAI Y., LI L., and ISHIHARA A., Hydrodesulfutization and Hydrogenation Reactions on Noble Metal Catalysts part I, *J. Catal.*, 190, 2000, 191-198 p.

KNACKE O., KUBASCHEWSKI O., and HESSELMANN K., *Thermochemical properties of inorganic substances*, Springer-Verlag, New York, 1991.

LACROIX M., MIRODATOS C., BREYSSE M., DECAMPS T., and YUAN S., Sites Characterization on Model Ruthenium Sulphide, in *new Frontiers in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1993. 597 p.

LE PAGE, J. F., COSYNS J., *Applied Heterogeneous Catalysis* (Ehtel B., Millar, ed.), Editions Technip, France, 1987. 379 p.

LEDOUX M. J., AGOSTINI G., BENAOUZ R., and MICHAUX O., NiMo/Al₂O₃ Catalysts. Ni and Mo concentrations effect. A Comparative study of Pyridine HDN and thiophene HDS reactions on reduced and sulfided catalysts, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93, 8-9, 1984. 635 p.

LEDOUX M.J., MICHAUX O., AGOSTINNI G., PANISSOD P., CoMo Sulfide Catalysts studies by metal solid NMR. The question of the existence of the chemical synergy, J. Catal., 96,1985. 189 p.

LUCK F., and VIEZ F., Preparation of de Hydrotreating Catalysts by kneading. Characterization of the oxidic phase by laser Raman, x-ray photoelectron and UV-visible spectroscopies, (Structure and Reactivity of Surfases, Mortera C., Zechina A., and Costa G, 1989. 611 p.

MA Xioliang, SAKANISKI, K., ISODA, T., Comparación of Sulfided CoMo/Al₂O₃ in Deep Hydrodesulfuration of Gas Oil Fractions, Symposium on Advances in Hydrotreating Catalysis, A.C.S., Washington D.C., 1994. 587 p.

MANGNUS P., BOS A., MOULIJN J., J. Catal., 146, 1994. 437 p.

MANGNUS P., RIEZEBOS A., LANGEBELD A., MOULIJN J., Temperature Programmed Reduction and HDS Activity of Sulfided Trancition metal Catalysts: formation of Nonstoshiometric Sulfur, J. Catal., 151, 1995. 178 p.

Mc COLLOCH, Ctalytic Hidrotreating in Petroleum Refining, Applied Industrial Catalysis (B. E. Leach, eds.), Vol 1, Acadenic, New York, 1983. 70 p.

Mc GARVEY G. and KASZTELAN S., An Investigation of Reduction behavior of MoS₂/Al₂O₃ and the subsequent detection of Hydrogen on the Surfase, J. Catal., 148,1994.149 p.

MERIÑO L., Estudio de la Activación de nuevos Catalizadores para Hidrodesulfurización e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 1999.

PECORARO T. and CHIANELLI R., Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides, Journal Catal., 67, 1981, 430p.

PINZON M., MERIÑO L., CENTENO A., GIRALDO S., Preformase of Noble metal-Mo/Al₂O₃ Catalysts effect of preparation parameters, en: DELMON B., FROMENT G., GRANGE P. (Eds.) Hydrotreatmen and Hydrocraking of Oil

Fractions, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 127, Elsevier, Amsterdam, 1999. 97 p.

PORTELA L., GRANGE P., DELMON B., XPS and NO adsorption studies on Alumina-Supported Co-Mo Catalysts sulfided by different procedures, J. Catal., 156, 1995. 243 p.

PRADA S., GRANGE P. and DELMON B., (D. L. Trimm, et al., eds.), Catalysts in Petroleum Refining 1989, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 53, Elsevier, Amsterdam, 1989. 233p.

QIAN W., OTANI K., LI L., ISHIHARA A., and KABE T., Hydrodesulfurization and Hydrogenation Reactions on Noble Metal Catalysts part II, J. Catal., 21, 2004, 294-301 p.

SATTERFIELD, Charles N., Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, Mc Graw Hill, New York, 1991. 375 p.

SCOTT C., Catalizadores con base Ru para hidrotratamiento, Actas IV Simposio Colombiano de Catálisis, Bucaramanga, 1996. 35-37 p.

SCOTT E., ROMERO T., LEPORE E., Interaction between Ruthenium and Molybdenum in Ru-Mo/Al₂O₃ Catalysts, Appl. Catal. 125, 1995. 71 p.

VALENZUELA C., Introducción a la Química Inorgánica, Mc Graw Hill, 1999. 357 – 452 p.

VAN VEEN J. A. R., SIE S. T., Fuel Oil Processing Technology, Vol. 61, 1999. 1 p.

VASUDEVAN P., FIERRO J., A Review of deep Hydrodesulfurization catalysis, Catal. Rev. Sci. Eng., Vol. 38, 2, 1996. 161-188 p.

VERGARA M., Influencia de la Relación Platino-Molibdeno en Catalizadores de Hidrotratamiento sobre su Comportamiento en Reacciones de

Hidrosulfurización e Hidrogenación, Tesis de Maestría en Ingeniería Química, U.I.S., Bucaramanga, Colombia, 2001.

VRINAT M., and De MORGUES L., Etude Cinétique sous pression en présence de catalyseur Sulfurés $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfuration du dibenzothiophène, J. Chim. Phys., 79, 1982. 45 p.

YANG S., SATTERFIELD C., Simultaneous Hydrodenitrogenation and Hydrodeoxygenation of model Compounds in trickle bed Reactor, J. Catal., 81, 1983. 168 p.

ZDRAZIL M., Effect of the Reaction conditions: Transition metal and synergism on selectivity in hydrotreatment. Bull. Soc. Chim. Belg., 100, 1991. 189 p.

ZDRAZIL M., Recent advances in Catalysis over Sulphides, Catal. Today, 3, 1988. 269 p.