

**EXPLORACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS CON
PALADIO EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN EN AMBIENTES DE
HIDRODESULFURACIÓN**

**CAROLINA MACÍAS MACÍAS
JAIRO ANDRÉS GONZÁLEZ BARAJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**EXPLORACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS CON
PALADIO EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN EN AMBIENTES DE
HIDRODESULFURACIÓN**

**CAROLINA MACÍAS MACÍAS
JAIRO ANDRÉS GONZÁLEZ BARAJAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Químico**

Director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

Co-director

Prof. SONIA A. GIRALDO DUARTE

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

*A mis padres, por su cercanía,
amor profundo y apoyo
incondicional*

Carolina

*Gracias señor mio y Dios mio,
por brindarme la oportunidad
de hacer realidad un sueño.*

*Una ilusión hecha vida,
la cual dedico a mi familia,
en especial a mi mami
y a Johannita.*

yiya

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos:

A nuestros directores Aristóbulo Centeno y Sonia Giraldo, por su apoyo y oportuna corrección.

A nuestros queridos compañeros del CICAT, Gilma Granados y Freddy Ávila, por su paciencia, compañerismo y colaboración incondicional.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis, por permitirnos desarrollar allí nuestro trabajo de grado.

Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente.

RESUMEN

TÍTULO: EXPLORACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS CON PALADIO EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN EN AMBIENTES DE HIDRODESULFURACIÓN *

AUTORES: GONZÁLEZ Jairo A., MACÍAS Carolina **

PALABRAS CLAVES: Hidrodesulfuración, Hidrogenación, Naftaleno, Catalizadores NiMoPd/ γ -Al₂O₃.

DESCRIPCIÓN:

Se estudió el efecto de la naturaleza de la sal precursora de paladio, el solvente, el pH de la solución de impregnación de la sal y la cantidad de paladio, sobre la actividad de catalizadores NiMoPd/ γ -Al₂O₃ en la hidrogenación (HID) del naftaleno en un ambiente típico de hidrodesulfuración (HDS). Se usaron como sales precursoras del paladio, el cloruro de paladio y el acetato de paladio y como solventes del acetato de paladio, etanol y acetona. También se prepararon catalizadores NiMo soportados en γ -Al₂O₃ tratada previamente a la impregnación de los metales con soluciones de diferente pH para observar el efecto de este tratamiento sobre el comportamiento catalítico. Además, se prepararon catalizadores monometálicos de paladio.

La evaluación catalítica se realizó en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo, a 563 K y 5 MPa. La composición de la carga fue: naftaleno, como molécula modelo; hexadecano, como estándar interno para el análisis de los productos por cromatografía de gases; dimetil-disulfuro, para producir H₂S en el ambiente de reacción y ciclohexano como solvente.

Los resultados de actividad catalítica indican que la sal precursora que permite un mejor desempeño de los catalizadores NiMoPd es el acetato de paladio, probablemente porque mejora la dispersión del paladio sobre la alúmina.

También se determinó que a bajas cantidades de Pd se consigue una alta conversión de naftaleno.

El tratamiento ácido de la alúmina modifica el comportamiento catalítico de los sistemas NiMo en la HID del naftaleno.

* Trabajo de grado

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

ABSTRACT

TITLE: EXPLORATION OF THE BEHAVIOR OF PALLADIUM CATALYTIC SYSTEMS IN HYDROGENATION REACTIONS UNDER HYDRODESULPHURIZATION ENVIRONMENTS *

AUTHORS: GONZÁLEZ, Jairo. A., MACÍAS, Carolina. **

KEYWORDS: Hydrodesulphurization, Hydrogenation, Naphthalene, NiMoPd/ γ -Al₂O₃ catalysts.

DESCRIPTION:

The effects of the nature of palladium precursor salt, the solvent, the pH of salt impregnation solution and the amount of palladium over the activity of NiMoPd/ γ -Al₂O₃ catalysts in naphthalene hydrogenation under a typical hydrodesulphurization environment were studied. As precursors, palladium acetate and palladium chloride salts were used, and ethanol and acetone were the solvents for palladium acetate solutions. Also NiMo catalysts supported on alumina treated with several solutions at different pH conditions (previous to metal impregnation) were prepared. Besides, palladium monometallic catalysts were prepared.

The catalytic performance evaluation was carried out in a fixed bed tubular reactor, at 563 K of temperature and 5 MPa of pressure under continuous flow conditions. The liquid charge consisted of: naphthalene; hexadecane, as internal standard for the chromatographic analysis; dimethyl-disulfide, to produce H₂S in the reaction environment and cyclohexane as solvent.

The results, in terms of catalytic activity, suggest that palladium acetate exhibit good performance as palladium precursor salt, better than palladium chloride does, probably because the former enhances the palladium dispersion over the alumina support.

It was also determined that when palladium charge is low, a high naphthalene conversion is achieved, apparently because palladium is more dispersed.

From this study it can be said that the acid pretreatment of alumina, with HCl solutions of different pH, modifies the catalytic behavior of NiMo systems in the naphthalene HID.

* Final studies work report.

** Physical-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School, Aristóbulo Centeno

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	8
1.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	8
1.1.1. Preparación de catalizadores monometálicos	9
1.1.2. Preparación de catalizadores trimetálicos	10
1.1.3. Preparación de catalizadores bimetálicos con tratamiento ácido	11
1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	12
1.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	13
1.3.1. Activación de los catalizadores	14
1.3.2. Ensayos Catalíticos	14
1.3.3. Análisis de los Productos de Reacción	15
1.3.4. Expresión de los Resultados	16
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	18
2.1.1. Absorción Atómica	18
2.1.2. Adsorción-desorción de nitrógeno	19
2.2. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO	21
2.2.1. Influencia de la sal precursora de Pd y del solvente en las soluciones de Pd(C₂H₃O₂)₂	23
2.2.1.1. Influencia de la sales precursoras de Pd y sus solventes de impregnación en catalizadores monometálicos de Pd(2)	23
2.2.1.2. Influencia de la sales precursoras de Pd y sus solventes de impregnación en catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)	24

2.2.2. Efecto de la Cantidad de Pd presente en los catalizadores Ni(4.5)Mo(9)Pd(X)	26
2.2.2.1. Efecto de la Cantidad de Pd presente en los catalizadores Ni(4.5)Mo(9)Pd(X) preparados a partir de PCl_2	26
2.2.2.2. Efecto de la Cantidad de Pd presente en los catalizadores Ni(4.5)Mo(9)Pd(X) preparados a partir de $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	27
2.2.3. Influencia del pH de impregnación de la sal de Pd	28
2.2.4. Influencia del tratamiento ácido de la alúmina con soluciones de diferente pH en los catalizadores bimetálicos Ni(4.5)Mo(9)pH(x)	30
CONCLUSIONES	33
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Hidrogenación del naftaleno	5
Figura 2. Comportamiento en HID de los catalizadores monometálicos de Pd(2), impregnados a partir de PdCl ₂ y Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ disuelto en etanol y acetona.	24
Figura 3. Comportamiento en HID de los catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(2), impregnados a partir de PdCl ₂ y Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ disuelto en etanol y acetona.	25
Figura 4. Actividad en HID de catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(X) en función del % de PdO, preparados a partir de PCl ₂ .	27
Figura 5. Actividad en HID de catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(X) en función del % de PdO, preparados a partir de Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .	28
Figura 6. Influencia del pH de impregnación de la sal de Pd en la actividad de los catalizadores trimetálicos con 0.5% de Pd.	29
Figura 7. Actividad de los catalizadores tratados con soluciones de pH ácidos	31

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Identificación de los catalizadores monometálicos de Pd(2) soportados en γ -Al ₂ O ₃ , indicando la sal precursora, solvente y pH de impregnación de la solución de Pd.	9
Tabla 2. Identificación de los catalizadores trimetálicos de Ni(4.5)Mo(9)Pd(x) soportados en γ -Al ₂ O ₃ , indicando la sal precursora, solvente y pH de impregnación de la solución de Pd.	10
Tabla 3. Identificación de los catalizadores bimetálicos con tratamiento ácido Ni(4.5)Mo(9)pH(x) soportados en γ -Al ₂ O ₃ , indicando la solución de tratamiento y su pH.	12
Tabla 4. Composición de la carga modelo.	13
Tabla 5. Condiciones de operación del CATATEST para un ensayo catalítico estándar.	15
Tabla 6. Composición real de los catalizadores.	19
Tabla 7. Características texturales de los catalizadores.	20
Tabla 8. Actividad catalítica e intensidad de sinergia de los catalizadores evaluados.	22

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ABSORCIÓN ATÓMICA	40
ANEXO B. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	43
ANEXO C. CALCULO DEL AMBIENTE DE HIDRODESULFURACIÓN	47
ANEXO D. ACTIVIDAD CATALÍTICA	48

INTRODUCCIÓN

Las legislaciones ambientales impuestas a la industria de los combustibles, cada vez más exigentes en cuanto a la disminución de heteroátomos (S, N, O, Ni, Va, etc.) y estructuras poliaromáticas, han provocado grandes cambios en la industria de la refinación. El Hidrotratamiento catalítico (HDT) es el procedimiento más utilizado para purificar y modificar fracciones provenientes de la destilación del petróleo, en cuanto a la eliminación de los heteroátomos presentes, mediante una corriente de H₂ gaseoso a condiciones especiales de temperatura y presión. En el HDT tienen lugar reacciones de hidrogenación (HID) de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos que se dan simultáneamente en presencia de un catalizador.

Un catalizador para HDT está compuesto por una fase activa conformada por sulfuros de uno o varios metales depositados en un soporte poroso de alta área superficial. La fase activa se forma al asociar un elemento del grupo VIII con un elemento del grupo VI de la tabla periódica. Los catalizadores usados tradicionalmente están constituidos por sulfuros metálicos de CoMo(W) y NiMo(W) soportados en γ -Al₂O₃. Estos catalizadores han demostrado no ser lo suficientemente activos y selectivos para cumplir con los requerimientos impuestos por las nuevas legislaciones ambientales. En cuanto al azufre, actualmente los niveles permitidos en la gasolina y el diesel han sido reducidos desde 300-500 ppm hasta menos de 30 ppm en Estados Unidos para este año y a 10 ppm para el 2009 [1]; y en Europa, a partir del 2008, a menos de 10ppm [2]. Las razones son, por un lado la disminución de los niveles de contaminantes permitidos por la mayoría de las nuevas legislaciones [3-5], y por otro, la baja calidad de los crudos que llegan ahora a las refinerías, los cuales son cada vez más pesados. Estas fracciones contienen compuestos de azufre que son altamente refractarios a la

hidrodesulfuración (HDS). Por lo tanto, la necesidad de desarrollar catalizadores más efectivos para la eliminación de este azufre, se constituye en un gran reto para los investigadores en el área de la refinación del petróleo.

El problema concreto del HDT en este momento es que se requieren sistemas catalíticos que conduzcan a una HDS más profunda, la cual permita la desulfurización de los compuestos más refractarios al HDT con los catalizadores actualmente empleados en la industria, como es el caso de los dibenzotiofenos disustituidos que están presentes en las cargas pesadas [6, 7]. Las características estéricas de esta clase de dibenzotiofenos, especialmente del 4,6-Dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), impiden una adsorción adecuada sobre los catalizadores convencionales y por lo tanto su reactividad es excesivamente baja [8-12].

Varias alternativas se han propuesto para mejorar el desempeño de los catalizadores. Se han estudiado catalizadores que promuevan la isomerización y/o el craqueo para permitir una mejor adsorción sobre el catalizador [13-16] y catalizadores que promuevan la ruta de la hidrogenación previa a la desulfurización [15-17]; esta ruta le confiere cierta flexibilidad a la molécula que le da la posibilidad de adsorberse por el azufre en el sitio activo del catalizador.

Estas estrategias se muestran prometedoras. Las dos primeras alternativas se podrían conseguir con la utilización de catalizadores bifuncionales que contengan además de la función de hidrogenólisis, una función ácida. La otra alternativa requiere de catalizadores de alta selectividad hacia la reacción de HID con relación a la de desulfurización. Esta última alternativa de promover la ruta hidrogenante ha sido ampliamente estudiada, y se han propuesto diversas estrategias usando metales nobles como el Pt o el Pd buscando sinergia entre estos metales y los metales usados convencionalmente (Ni, Co, Mo y W). Isoda *et al* [18], encontraron además, que al comparar los catalizadores convencionales,

CoMo y NiMo, en reacciones de HDS de cargas de fracciones pesadas y livianas, el catalizador NiMo posee una actividad significativamente mayor que la del CoMo para los dibenzotiofenos disustituídos, y el CoMo se comporta mejor en la HDS de los compuestos livianos. El catalizador NiMo promueve de una forma más efectiva la ruta hidrogenante para la HDS que el CoMo, como ya había sido reportado en anteriores estudios [19-21].

Por otra parte el uso de metales nobles como fases activas de catalizadores para HDT y como promotores de los catalizadores convencionales se hace cada vez más intenso. Xiao y colaboradores [22] encontraron, variando la cantidad de Ru (0.2 %, 0.5 % y 1.0 % en peso), que una carga de 0.5% del metal noble en catalizadores RuCoMo/ γ -Al₂O₃ mejoraba la actividad del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ en reacciones de HDS de tiofeno y HID de ciclohexeno. El Pd, Ru y Rh también han mejorado la actividad del catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ en reacciones de HDS del DBT y de HID del naftaleno [23]. Además, se ha observado que los catalizadores convencionales dopados con metales nobles como el Pd o el Pt son más selectivos hacia la HID que hacia la reacción de HDS, como lo confirman los análisis de selectividad HDS/HID de los pares de estructuras análogas bencenotiofeno y naftaleno-benzotiofeno realizados por Zdrasil [24].

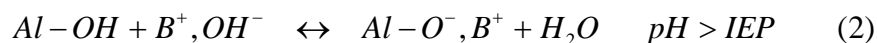
Especialmente, se ha encontrado que el Pd y el Pt muestran un gran poder hidrogenante como fases activas en catalizadores monometálicos o como catalizadores bimetálicos Pt-Pd [25, 26]. Ishihara *et al.* [27] también hacen referencia a la alta actividad del catalizador Pt-Pd o del Pd, en la HDS de 4-6-Dimetil Dibenzotiofeno (4-6DMDBT) y se la atribuyen a las excepcionales propiedades hidrogenantes de los catalizadores basados en Pd. El Pt a pesar de ser más hidrogenante que el Pd, presenta una desventaja respecto a este y es que posee una baja resistencia a los compuestos de azufre [28]. Qian *et al.* [26] explican este fenómeno considerando que el H₂S permite la migración del Pt, al depositarse en la superficie del catalizador y debilitar la interacción Pt-soporte,

generando un crecimiento del tamaño de las partículas de Pt lo cual disminuye su dispersión. Estos autores encontraron que al dopar el catalizador de Pt con Pd, la resistencia a los compuestos de azufre mejora notablemente y se consigue una actividad de HDS del DBT muy similar a la de catalizador CoMo y además una actividad en la HID del fenantreno mucho mejor que la del CoMo.

El paladio ya ha sido probado como promotor de catalizadores de Mo en reacciones de HDS e HID en diversas ocasiones con buenos resultados [29, 18]. El efecto de sinergia entre el Pd y el Mo en la HID del Naftaleno se muestra en un trabajo anterior efectuado en el CICAT [23]. Navarro *et al.* [30] también ponen en evidencia la sinergia que se presenta al agregar Pd al catalizador de Mo. Observan que la selectividad hacia la ruta hidrogenante en la HDS del DBT aumenta considerablemente respecto a la del catalizador de Mo.

Las investigaciones desarrolladas [30, 31] indican que existen ciertos problemas con el Pd que al parecer minimizan la actividad hidrogenante que este pueda tener. Entre ellos se encuentra el problema de la pobre dispersión que presenta la especie activa en el catalizador [30]. Se cree que una de las causas de este inconveniente tiene que ver con la naturaleza de la alúmina por ser un óxido mineral anfótero. La adsorción de iones metálicos sobre la superficie de la alúmina, esta fuertemente influenciada por el pH de la solución y por las características ácidas y básicas de su superficie, responsables del proceso de adsorción. Una característica de necesario conocimiento para la preparación de los catalizadores es el punto isoeléctrico (IEP) de la alúmina, ya que permite prever como será la adsorción de las especies como una función del pH de la solución de impregnación. Si el pH de la solución está por debajo del IEP de la alúmina (7-8) [32], esta se carga positivamente y potencialmente adsorbe aniones; por el contrario se carga negativamente cuando el pH es superior al IEP [33, 34] y adquiere mayor afinidad por las especies catiónicas (ecuaciones 1 y 2). De

acuerdo a esto, se utilizan sales precursoras y solventes que permitan una mejor adsorción de las especies activas.



Teniendo en cuenta la gran capacidad hidrogenante del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ y de los catalizadores de Pd, se propone en este trabajo estudiar la HID del naftaleno en ambiente de HDS buscando desarrollar catalizadores que promuevan la ruta hidrogenante en la desulfuración de moléculas recalcitrantes a la HDS como el 4-6 DMDBT presente en la fracciones pesadas de crudo. Se pretende el estudio de catalizadores trimetálicos de Pd, Ni y Mo soportados en alúmina, en busca de un doble efecto de sinergia en HID entre estos tres metales. Se usa la molécula de Naftaleno como modelo por sus características estéricas, dos anillos bencénicos, similares a las de los dibenzotiofenos que constituyen el problema actual del HDT. Las evaluaciones catalíticas se hicieron en atmósferas similares a las del HDT típico, agregando dimetildisulfuro (DMDS) a la carga modelo para producir H₂S, el cual está presente en el ambiente mismo de esta reacción.

La reacción de HID de naftaleno se muestra en la figura 1. Los productos de la reacción esperados son tetralina y cis-decalina, siendo la cis-decalina el más saturado de los productos.

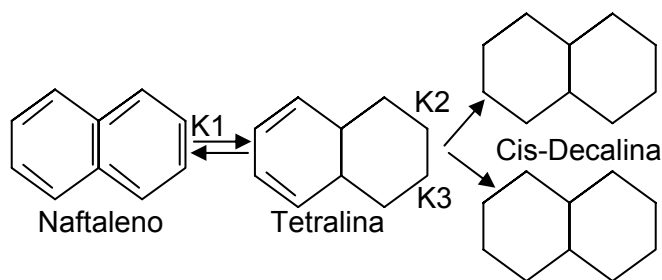


Figura 1. Hidrogenación del naftaleno.

Se propone preparar los catalizadores mediante la impregnación sucesiva de las sales precursoras de los metales en el siguiente orden: Pd, Mo y Ni, para los catalizadores trimetálicos; y para los bimetálicos: Mo y Ni. Se impregna inicialmente el Pd, sobre la alúmina directamente y por el método de impregnación húmeda, debido a ciertos antecedentes que indican que los mejores resultados, cuando se utilizan metales nobles en catalizadores trimetálicos para HDS e HID, se obtienen impregnando de esta forma el metal noble [35]. El Pd encuentra mayor disponibilidad de sitios de adsorción sobre la alúmina y su dispersión mejora [23]. Posteriormente se impregna la sal de Mo y se forma el MoO_3 al calcinar, en una proporción menor a la de la monocapa teórica para permitir la impregnación de los otros metales en los sitios de adsorción del soporte, y por último se agrega el Niquel, el metal promotor [34].

El catalizador escogido como referencia para nuestro trabajo es el Ni(4.5)Mo(9)/ γ - Al_2O_3 , catalizador que Amorocho y Ancizar [36], reportaron como el catalizador que presentaba la mayor actividad en la HDS del DBT y la HID del naftaleno de la serie de catalizadores NiMo que probaron.

Como una alternativa para solucionar el problema de la dispersión del Pd sobre la superficie del soporte se propone usar una sal precursora del Pd, acetato de paladio ($\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$), distinta de la usada convencionalmente, cloruro de paladio (PdCl_2) [23, 26, 37]. Se ha probado en investigaciones previas, la ventaja de usar esta sal como precursor del Pd para evitar el envenenamiento de los catalizadores por especies residuales Cl^- [38] y para aumentar el grado de dispersión del paladio en la superficie del soporte [37]. Además se prueba la influencia que puede tener sobre la actividad catalítica, el uso de dos solventes distintos: Etanol y Acetona, para el acetato de paladio.

Se propone estudiar la influencia que puede tener un tratamiento previo de la alúmina con agua acidulada con HCl de bajo pH, sobre la actividad de catalizadores Ni(4.5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃. Se busca diferenciar entre el mejoramiento de la actividad producido por la sinergia con el Pd en los catalizadores trimetálicos y el producido por la modificación de la superficie de la alúmina debido al bajo pH de impregnación de la sal de paladio.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la experimentación desarrollada para la preparación de los catalizadores monometálicos de Pd, bimetálicos NiMo con tratamiento ácido y trimetálicos NiMoPd, y la metodología para su caracterización por espectrometría de absorción atómica y adsorción-desorción de nitrógeno. Además se describe el procedimiento y las condiciones de las pruebas de evaluación catalítica de los catalizadores preparados y se muestra la forma de expresar los resultados.

1.1. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

En esta sección se describe la metodología aplicada en la preparación de los catalizadores monometálicos de Pd, trimetálicos NiMoPd y bimetálicos NiMo con tratamiento ácido, especificando las composiciones, sales y solventes respectivos de los metales impregnados en el soporte utilizado, orden y tipo de impregnación, además del pH de impregnación de la solución de Pd.

El soporte utilizado para la preparación de todos los catalizadores fue γ -Al₂O₃ procatalyse de área específica BET = 210 m²/g, volumen total de poro = 0.62 cm³/g y diámetro promedio de poro = 118 Å, previamente triturada, tamizada (diámetro de partícula: 0.3 ϕ < 0.6 mm) y calcinada a 500 °C durante 4 horas en un flujo de aire de 100mL/min.

1.1.1. Preparación de catalizadores monometálicos

Tres catalizadores monometálicos del 2% de paladio (% en peso) se prepararon a partir de dos sales precursoras diferentes: PdCl₂ (Aldrich) y Pd(C₂H₃O₂)₂ (Sigma), y tres solventes para su disolución, agua acidulada con HCl para el PdCl₂, y etanol absoluto y acetona para el Pd(C₂H₃O₂)₂, como se muestra en la tabla 1. Se utilizó el método de impregnación húmeda donde el volumen de solvente usado es seis veces el volumen total de poro de la alúmina.

Tabla 1. Identificación de los catalizadores monometálicos de Pd(2) soportados en γ -Al₂O₃, indicando la sal precursora, solvente y pH de impregnación de la solución de Pd.

Catalizador	Sal precursora	Solvente	pH de la solución de impregnación
Pd(2)	PdCl ₂	Agua acidulada con HCl	1.9
Pd(2)-eta	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Etanol absoluto	5.5
Pd ^a (2)-ace	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Acetona	4.8

Los números entre paréntesis indican el % en peso nominal del metal correspondiente.
-eta: indica que la solución de impregnación es Pd(C₂H₃O₂)₂ disuelto en etanol absoluto.
-ace: indica que la solución de impregnación es Pd(C₂H₃O₂)₂ disuelto en acetona.

Los catalizadores se prepararon disolviendo la cantidad de precursor de paladio que diera en el catalizador final una composición de 2% de Pd en el solvente correspondiente. Posteriormente esta solución se puso en contacto con la alúmina y el conjunto se evaporó al vacío en un rotoevaporador durante 30 minutos a 45°C y 60 rpm para eliminar el solvente. Por último cada catalizador se llevó a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta 120 °C y se secó a esta temperatura durante 12 h; seguidamente se elevó la temperatura a 8 °C/min hasta 500 °C y se calcinó durante 4 h para formar el PdO. En la Tabla 1. se presentan los catalizadores con su nomenclatura, la sal precursora, solvente y el pH de impregnación de la solución de Pd.

1.1.2. Preparación de catalizadores trimetálicos

Se prepararon seis catalizadores trimetálicos de níquel, molibdeno y paladio. Las sales precursoras del Mo y el Ni fueron: heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Carlo Erba) y nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Carlo Erba), respectivamente, mientras que las sales de Pd fueron PdCl₂ y Pd(C₂H₃O₂)₂. Los catalizadores de esta serie se prepararon por impregnación sucesiva de las sales precursoras de los metales. Las sales de paladio se impregnaron por el método de impregnación húmeda, mientras que las de Molibdeno y Níquel, por impregnación incipiente en la cual el volumen de solvente usado se agrega con un 20% de exceso del volumen total de poro del soporte. El soporte utilizado y su tratamiento fue el mismo que para los catalizadores monometálicos de Pd. Los metales se impregnaron en el siguiente orden: Pd, Mo y por último Ni, con una composición nominal del 4.5% de NiO, 9% de MoO₃, y con diferentes cantidades de PdO, ver Tabla 2.

Tabla 2. Identificación de los catalizadores trimetálicos de Ni(4.5)Mo(9)Pd(X)¹ soportados en γ -Al₂O₃, indicando la sal precursora, solvente y pH de impregnación de la solución de Pd.

Catalizador	Sal		pH de la solución de impregnación de Pd
	Precursora de Pd	Solvente	
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)	PdCl ₂	Agua acidulada	2.5
Ni(4.5)Mo(9)Pd(1)	PdCl ₂	Agua acidulada	2.4
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)	PdCl ₂	Agua acidulada	2.1
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)-ace	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Acetona	4.8
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-ace	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Acetona	4.9
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-eta	Pd(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	Etanol absoluto	5.4

¹ (X) indica la concentración de paladio en % en peso de los catalizadores.

El procedimiento empleado fue el siguiente: las sales de Pd se impregnaron de la misma manera que en los catalizadores monometálicos de Pd. Mientras que las de Mo y Ni se impregnaron disolviendo la sal en la cantidad de agua correspondiente. La solución del metal se agregó sobre la alúmina y el conjunto se secó en el horno a 70 °C durante 20 minutos. Por último cada catalizador, después de cada impregnación, se secó y calcinó de la misma forma que se hizo con los catalizadores monometálicos. En la tabla 2. se encuentran los catalizadores y su nomenclatura, la sal precursora, solvente y el pH de impregnación de la solución de Pd.

1.1.3. Preparación de catalizadores bimetálicos con tratamiento ácido

Se prepararon 5 catalizadores de molibdeno y níquel por impregnación incipiente sucesiva, de las sales de Mo y Ni, en este orden, usando las mismas sales precursoras de los catalizadores trimetálicos. El soporte de todos los catalizadores, excepto el del catalizador de referencia Ni(4.5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃, fue tratado previamente a la impregnación de la sal de Mo. El tratamiento consistió en someter a la alúmina a una modificación de la acidez de su superficie, al ponerla en contacto con una solución a un valor de pH determinado. Seguidamente el solvente se retiró mediante una evaporación al vacío en un rotoevaporador a 45 °C y 60 rpm y la alúmina resultante se secó y calcinó a las condiciones descritas para los catalizadores monometálicos. Los óxidos de Mo y Ni se prepararon sobre la alúmina tratada por impregnación incipiente, secado y calcinación como se describe en el ítem anterior. En la Tabla 3. se muestra la nomenclatura de los catalizadores, y el pH de la solución de tratamiento de la alúmina.

Tabla 3. Identificación de los catalizadores bimetálicos con tratamiento ácido Ni(4.5)Mo(9)pH(x)² soportados en γ -Al₂O₃, indicando la solución de tratamiento y su pH.

Catalizador	Solución de tratamiento ³	pH de la solución
Ni(4.5)Mo(9)	-	-
Ni(4.5)Mo(9)pH(0.95)	Agua acidulada con HCl	0.96
Ni(4.5)Mo(9)pH(1.5)	Agua acidulada con HCl	1.5
Ni(4.5)Mo(9)pH(4.5)	Agua acidulada con HCl	4.5
Ni(4.5)Mo(9)pH(7)	Agua	7.05

1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se utilizaron dos técnicas para caracterizar los catalizadores: espectroscopía de absorción atómica y adsorción-desorción de nitrógeno. La técnica de espectroscopía de absorción atómica se realizó con el fin de encontrar los contenidos reales de los metales presentes en los catalizadores preparados, en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380. En el anexo A se describe el protocolo que se siguió para desarrollar esta técnica.

Mediante la adsorción-desorción de Nitrógeno se determinaron las características texturales: área superficial específica (A_S) por el método BET [39], la distribución de poros, el volumen total (V_T) y el tamaño promedio de poro (D_P) por el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [39]. Las isothermas de adsorción-desorción a temperatura de nitrógeno líquido fueron obtenidas en el equipo NOVA 1200 (Quantachrome) usando nitrógeno gaseoso como adsorbato. Las muestras (entre

² (x) indica el valor de pH de la solución de tratamiento de la alúmina.

³ Cada solución de agua y HCl, preparada en la concentración adecuada para conseguir los valores de pH.

0.1–0.3 g), fueron desgasificadas por 12 horas a 100 °C bajo un vacío de 10^{-5} torr. Se analizaron muestras de alúmina calcinada y de los catalizadores preparados.

1.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de los catalizadores se estudió en reacciones de HID del Naftaleno (compuesto insaturado de tipo aromático), sometiendo a la carga modelo a reaccionar con H_2 , a determinadas condiciones de reacción en fase líquida. La carga modelo utilizada estaba compuesta por Naftaleno ($C_{10}H_{10}$ Laboratorios León), Hexadecano ($C_{16}H_{34}$ JTBaker 90-100%), Ciclohexano industrial y Dimetil-disulfuro (DMDS) (Merck >99%). El naftaleno es el compuesto que sufre la HID y sobre el cual se estudió el poder hidrogenante de los catalizadores; el Hexadecano se utilizó como estándar interno para el análisis cromatográfico de los reactivos y productos de reacción; el ciclohexano se usó como solvente de la carga; y el dimetil-disulfuro se usó para generar la atmósfera de HDS durante la reacción de HID, al descomponerse en H_2S y CH_4 instantáneamente a las condiciones de reacción. La composición de la carga modelo se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición de la carga modelo.

COMPUESTO	COMPOSICIÓN (% en peso)
Naftaleno	3
Hexadecano	2
Ciclohexano	94.69
Dimetil-disulfuro	0.31

El porcentaje de DMDS utilizado en la carga se calculó considerando cuál sería la cantidad del compuesto que al descomponerse debido a las condiciones de

reacción, produciría la cantidad de H₂S que resulta de una HDS del 60% de conversión del dibenzotiofeno (DBT) a las condiciones actuales de reacción. Esa cantidad de H₂S equivale a tener una concentración de 128 ppm de H₂S en el ambiente de reacción en fase gaseosa. Los cálculos se presentan en el anexo C.

1.3.1. Activación de los catalizadores

La activación de los catalizadores consiste en una sulfuración de los óxidos de los metales que se han obtenido previamente durante la calcinación. La sulfuración se llevó a cabo *in situ*, luego de someter al catalizador a un secado previo bajo un flujo de N₂ de 100mL/min a 120 °C y durante 1 hora. La sulfuración de los óxidos de los metales se llevó a cabo a 400 °C, durante 3 horas para garantizar la sulfuración completa y a un flujo de 100mL/min compuesto por H₂S(15%)/H₂.

1.3.2. Ensayos Catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en el CATATEST que se encuentra en el CICAT- UIS. El equipo ya ha sido descrito por Giraldo y Centeno [23]. Este sistema permite evaluar catalizadores para HDT en reacciones gas-líquido que se desarrollan a condiciones altas de temperatura y presión.

La reacción se desarrolló en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo. La cantidad de catalizador utilizado fue 0.5g disueltos a 2 cm³ con esferas de borosilicato (Aldrich, partículas de 1 mm de diámetro) lo cual constituía el lecho catalítico. A ambos lados del lecho se pusieron tapones de lana de vidrio (Corning de 8 micrones) y la parte restante del reactor se llenó con esferas de borosilicato. El lecho catalítico se ubicó en la zona isotérmica del hormo usado para calentar el reactor hasta las temperaturas de secado, activación y reacción.

Al concluir el secado y la activación se empezó a introducir la carga modelo al sistema. Y al comprobar el mojado del catalizador se reemplazó el flujo de activación por el flujo de H₂ y se comenzaron a adecuar las condiciones de temperatura y presión. Cuando el reactor llegó a las condiciones deseadas se inicio la reacción, la cual finalizó al alcanzar el estado estable.

Las condiciones de operación del equipo que garantizan que no existan limitaciones difusionales se establecieron en el trabajo de Giraldo y Centeno [23]. En la siguiente tabla se listan las condiciones de operación del equipo en reacción.

Tabla 5. Condiciones de operación del CATATEST para un ensayo catalítico estándar.

VARIABLE	VALOR
Temperatura	290 °C
Presión	5 MPa
Flujo de Líquido	30 mL/h
Flujo de H ₂	15 LN/h
H ₂ /Carga líquida (vol)	500
Cantidad de Catalizador	0.5 g
Tamaño de Partícula del catalizador	0.3 ϕ <math>< 0.6</math> mm
Longitud del Lecho Catalítico	2.8 cm
Volumen del Lecho Catalítico	2 mL

1.3.3. Análisis de los Productos de Reacción

Para comprobar el avance de la reacción se tomaron muestras líquidas de los productos de reacción cada hora. Estos se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector de ionización de llama (FID). La columna utilizada fue una HP5 (Crosslinked 5% PH ME Silicone) de dimensiones

de 30m x 0.32m x 0.25µm. Los gases usados fueron: Hidrógeno AP (99.995%), Aire sintético 4.7 y Helio grado analítico (99.999%) como gas de arrastre. La reacción finalizó cuando se alcanzó el estado estacionario. Los componentes de los reactivos y los productos fueron identificados empleando patrones.

1.3.4. Expresión de los Resultados

La actividad catalítica para la HID del Naftaleno se expresó como un porcentaje de conversión total ($\%C_{HID}$). Para los catalizadores trimetálicos la intensidad de sinergia ($\%I_{HID}$), se expresa como el exceso de la actividad catalítica hidrogenante con respecto a una conversión teórica (C_T), ecuación (3).

$$\% I_{HID} = \frac{C_{HID} - C_T}{C_T} * 100 \quad (3)$$

La conversión teórica es calculada como la suma aritmética de las contribuciones de las conversiones experimentales del catalizador monometálico de paladio (C_{Pd}) y el catalizador de referencia con Ni y Mo (C_{REF}), que tienen igual contenido de fase activa que en el catalizador trimetálico. Suponiendo que el grado de dispersión de los sulfuros de molibdeno, níquel y paladio sobre la alúmina, es el mismo cuando el metal se encuentra solo o en mezcla y que la reacción es de orden cero con respecto al naftaleno, se plantea la siguiente ecuación (4) para el cálculo de la C_T .

$$C_T = C_{REF} + C_{Pd} \quad (4)$$

Para los catalizadores bimetálicos con tratamiento ácido, se calcula la intensidad de sinergia (I) mediante la ecuación (5) como la diferencia, cuando sea positiva,

entre la conversión experimental de HID y una conversión teórica (C_t) por mol de Ni y por mol de Mo.

$$I = \frac{C_{HID} - C_t}{mol(Ni) * mol(Mo)} * 100 \quad (5)$$

La conversión teórica C_t se calcula como la suma aritmética de las conversiones experimentales de los catalizadores monometálicos de Ni (C_{Ni}) y Mo (C_{Mo}) en las proporciones del catalizador bimetálico. Teniendo en cuenta las mismas suposiciones que para los catalizadores trimetálicos, la C_T se expresa mediante la siguiente ecuación (6).

$$C_t = C_{Ni} + C_{Mo} \quad (6)$$

Para el análisis de los resultados y la comparación de los catalizadores bimetálicos con el catalizador de referencia se utilizó la intensidad de sinergia relativa (IR) que se expresa como, ecuación (7):

$$IR = \frac{I}{I_{REF}} \quad (7)$$

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la caracterización por absorción atómica y adsorción-desorción de nitrógeno y de la evaluación de los catalizadores. Se analizan las variables de las soluciones de impregnación de los metales, en especial del Pd, como el tipo y cantidad de sal precursora, solvente y pH de la solución, que son fundamentales por su incidencia en la capacidad de adsorción de la alúmina y en la formación del tipo de especies iónicas del metal en solución, características determinantes en la actividad e intensidad de sinergia mostrada por los catalizadores en la reacción de HID del naftaleno.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.1.1 Absorción Atómica

Mediante las pruebas de absorción atómica aplicadas a los catalizadores fue posible conocer el contenido real de cada metal en los catalizadores probados. En la Tabla 6. se consignan los resultados. Su análisis y entendimiento proporciona, junto con los datos de caracterización textural, argumentos para la explicación del grado de dispersión de los metales en los catalizadores.

Al comparar los porcentajes nominales con los reales, se observa el Pd en los catalizadores trimetálicos se encuentra en mas bajo contenido del esperado. Con respecto al Mo se observa el mismo comportamiento que presentó el Pd. El contenido real esta por debajo del nominal, probablemente debido a problemas de solubilidad presentados por la sal precursora del Mo: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Por último, el Ni mostró los porcentajes reales mas cercanos a los esperados.

Tabla 6. Composición real de los catalizadores.

Catalizador	Componentes (% peso)		
	NiO	MoO ₃	PdO
Catalizador de referencia			
Ni(4.5)Mo(9)	4.5	7,6	-
Catalizadores monometálicos			
Pd(2)	-	-	1.5
Pd(2)-eta	-	-	1.4
Pd(2)-ace	-	-	1.6
Catalizadores trimetálicos			
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)	4.4	8.1	0.4
Ni(4.5)Mo(9)Pd(1)	5.2	8.2	0.8
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)	4.5	7.7	1.2
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-eta	4.0	7.9	1.2
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-ace	4.2	7.8	1.6
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)-ace	4.3	8.2	0.4
Catalizadores con tratamiento ácido			
Ni(4.5)Mo(9)pH(0.95)	3.9	8.3	-
Ni(4.5)Mo(9)pH(1.5)	4.6	8.5	-
Ni(4.5)Mo(9)pH(4.5)	4.2	8.6	-
Ni(4.5)Mo(9)pH(7)	4.2	9.0	-

2.1.2 Adsorción-desorción de nitrógeno

La Tabla 7. resume las características texturales A_S , V_T y D_P de los catalizadores probados, en su estado oxidado, mientras en el anexo B. se muestran las gráficas

características de un reporte del área específica BET, de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y de la distribución de poros BJH.

Tabla 7. Características texturales de los catalizadores.

Catalizador	Á_S (m².g⁻¹)	V_T (cm³.g⁻¹)	D_P (Å)
Catalizador de referencia			
Ni(4.5)Mo(9)	171.954	0.468	108.944
Catalizadores monometálicos			
Pd(2)	182.397	0.536	117.560
Pd(2)-eta	198.601	0.574	115.534
Pd(2)-ace	202.167	0.593	117.25
Catalizadores trimetálicos			
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)	173.495	0.481	110.934
Ni(4.5)Mo(9)Pd(1)	158.812	0.450	113.322
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)	168.702	0.475	112.646
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-eta	178.665	0.491	109.912
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-ace	172.411	0.473	109.674
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)-ace	185.938	0.500	107.506
Catalizadores con tratamiento ácido			
Ni(4.5)Mo(9)pH(0.95)	191.227	0.510	106.578
Ni(4.5)Mo(9)pH(1.5)	165.578	0.469	113.224
Ni(4.5)Mo(9)pH(4.5)	182.775	0.509	111.352
Ni(4.5)Mo(9)pH(7)	194.753	0.512	105.154

Á_S: área específica BET. V_P: volumen total de poro. D_P: Diámetro promedio de poro

Al comparar las características de los catalizadores preparados con las de la alúmina utilizada, se observa la reducción del área específica y del diámetro

promedio de poro dependiendo del grado de dispersión de los metales impregnados, y la disminución del volumen total de poro en todos los catalizadores debido a la cantidad de los metales impregnados en la alúmina, como era de esperarse. Además se confirmó con las isothermas de adsorción-desorción y la distribución de poros BJH en todos los catalizadores, la presencia de mesoporos ($25 < D_p < 150 \text{ \AA}$) del tipo A, es decir, de forma cilíndrica abierta en ambos lados (clasificación de Boer).

El análisis de área de los catalizadores nos da una idea clara del efecto que tiene el pH de impregnación de paladio sobre el área específica de los catalizadores. Se observa que, tanto en los catalizadores monometálicos como en los trimetálicos, aquellos que fueron impregnados con PdCl_2 , soluciones de pH más bajo, poseen un área específica menor que aquellos que fueron impregnados con $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ a pesar de tener la misma composición de los tres metales. Esto indica un deterioro del soporte debido al pH de impregnación de la sal de Pd.

2.2 COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

En esta sección se muestra el análisis de los factores que afectaron el comportamiento de los catalizadores en reacción, comparando los resultados con los del catalizador de referencia $\text{Ni}(4.5)\text{Mo}(9)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La Tabla 8. resume el porcentaje de conversión y la intensidad de sinergia de los catalizadores evaluados en la HID del Naftaleno. Mientras en el anexo D, se presentan los resultados de actividad catalítica en función del tiempo para cada catalizador probado.

Tabla 8. Actividad catalítica e intensidad de sinergia de los catalizadores evaluados.

Catalizador	%C _{HID}	%I _{HID}	IR _{HID}
Catalizador de referencia			
Ni(4.5)Mo(9)	50	-	1.0
Catalizadores monometálicos			
Pd(2)	10	-	-
Pd(2)-eta	1	-	-
Pd(2)-ace	7.5	-	-
Catalizadores trimetálicos			
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)	75	50	-
Ni(4.5)Mo(9)Pd(1)	35	-	-
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)	40	-	-
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-eta	60	18	-
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-ace	62	8	-
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)-ace	55	10	-
Catalizadores con tratamiento ácido			
Ni(4.5)Mo(9)pH(0.95)	68	-	1.4
Ni(4.5)Mo(9)pH(1.5)	80	-	1.7
Ni(4.5)Mo(9)pH(4.5)	53	-	1.1
Ni(4.5)Mo(9)pH(7)	65	-	1.3

Teniendo en cuenta que a las condiciones de reacción, el Ni(4.5)/ γ -Al₂O₃ no presenta ningún efecto hidrogenante y el Mo(9)/ γ -Al₂O₃ muestra una conversión de apenas 4%, se puede apreciar un efecto de sinergia entre ellos al conformar el catalizador de referencia, Ni(4.5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃. Este mismo efecto es mayor cuando se trató la alúmina con soluciones ácidas antes de sus impregnaciones. También se aprecia una intensidad de sinergia %I_{HID} entre el catalizador de

referencia y el Pd para todos los catalizadores trimetálicos a excepción de los preparados a partir de PdCl₂ con carga de 1% y 2% de Pd, como se observa en la Tabla 8.

2.2.1 Influencia de la sal precursora de Pd y del solvente en las soluciones de Pd(C₂H₃O₂)₂

Se presentan los resultados de actividad catalítica para los catalizadores monometálicos Pd(2) y para los trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(x) preparados a partir de PdCl₂ en agua acidulada con ácido clorhídrico y Pd(C₂H₃O₂)₂ disuelto en dos solventes distintos, etanol y acetona.

2.2.1.1 Influencia de la sales precursoras de Pd y sus solventes de impregnación en catalizadores monometálicos de Pd(2)

En la figura 2 se muestran las actividades catalíticas de los catalizadores Pd(2), preparados de manera diferente. Se observa que, a pesar de poseer la misma cantidad de Pd, los catalizadores alcanzan diferentes actividades de HID, siendo remarcable el hecho de que al usar como precursor el acetato de paladio disuelto en etanol Pd(2), la actividad es casi nula considerando los errores de medición del equipo, mientras que la actividad del catalizador Pd(2) – ace, fue mejor solamente por el uso de la acetona como solvente.

La mayor actividad la muestra el catalizador Pd(2), lo cual indica que el cambio de sal precursora para los catalizadores monometálicos no mejoró la actividad en HID del catalizador de Pd. Es probable que se haya conseguido la mayor actividad con Pd(2), debido al bajo pH de impregnación de la solución de PdCl₂; como se discute posteriormente en el ítem 2.2.4.

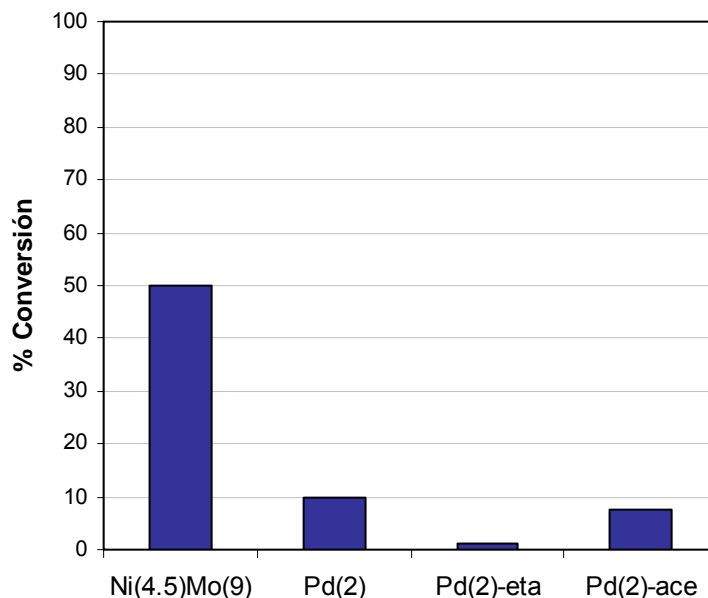


Figura 2. Comportamiento en HID de los catalizadores monometálicos de Pd(2), impregnados a partir de PdCl₂ y Pd(C₂H₃O₂)₂ disuelto en etanol y acetona.

2.2.1.2 Influencia de la sales precursoras de Pd y sus solventes de impregnación en catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)

La actividad de los catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(2) con diferentes condiciones de impregnación de la sal de Pd, se muestra en la figura 3.

Se observa que el cambio de solvente de impregnación del acetato de paladio no tiene ningún efecto significativo sobre la actividad de los catalizadores de la serie Ni(4.5)Mo(9)Pd(2). Además, del análisis por absorción atómica se conoce que el catalizador Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-ace, comparado con el Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-eta tiene un mayor contenido real del Pd.

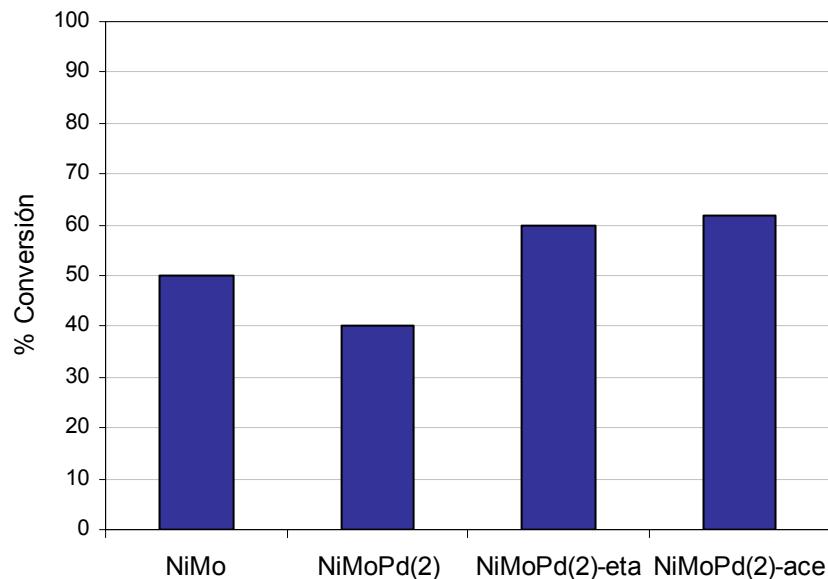


Figura 3. Comportamiento en HID de los catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(2), impregnados a partir de PdCl₂ y Pd(C₂H₃O₂)₂ disuelto en etanol y acetona.

Por otro lado el catalizador preparado a partir de PdCl₂, posee una actividad menor que la de los preparados a partir del Pd(C₂H₃O₂)₂. Una posible causa de este efecto es la contaminación del catalizador con especies residuales Cl⁻, lo cual según algunos autores afecta la actividad del catalizador [38]. Otra causa de este comportamiento puede ser el grado de dispersión que el óxido de Pd adquiere sobre la superficie de la alúmina que según el análisis de áreas es bajo comparado con los otros catalizadores de la serie. Estudios previos indican que el Pd impregnado a partir del acetato de paladio logra una mayor dispersión que el impregnado a partir del PdCl₂ [37], y esto puede resultar en una mejor actividad del catalizador.

2.2.2 Efecto de la Cantidad de Pd presente en los catalizadores Ni(4.5)Mo(9)Pd(X)

Los resultados que se presentan en las figuras 4 y 5 muestran la influencia de la cantidad de Pd presente en los catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(X), con respecto a la actividad catalítica de estos en la HID del naftaleno, en donde se muestran los resultados para cada sal precursora del Pd por separado.

2.2.2.1 Efecto de la Cantidad de Pd presente en los catalizadores Ni(4.5)Mo(9)Pd(X) preparados a partir de PdCl₂

En la figura 4 se muestra la actividad catalítica alcanzada en estado estable, por los catalizadores trimetálicos preparados a partir del PdCl₂ en la HID del naftaleno. Se observa que la actividad catalítica se encuentra especialmente favorecida por cantidades bajas de Pd, Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5); siendo éste el único catalizador de ésta serie que mejora la actividad del catalizador de referencia; tanto el catalizador Ni(4.5)Mo(9)Pd(1), como el Ni(4.5)Mo(9)Pd(2) la inhiben. De la caracterización por absorción atómica de estos últimos se aprecia que los contenidos reales de Pd se encuentran muy cercanos entre si. Esto explicaría la cercanía de sus actividades catalíticas. Con respecto a la baja conversión alcanzada se puede pensar en un posible deterioro de la alúmina, evidenciado en el bajo valor de sus áreas específicas comparadas con las del catalizador de referencia y el otro de la serie, lo cuál causaría una pobre dispersión del Pd en la superficie de la alúmina. Además debido a la mayor cantidad de sal precursora de paladio a impregnar en estos catalizadores, sus soluciones contenían una mayor acidez y presencia de iones Cl⁻; suponiendo que la hipótesis de que la presencia de las especies residuales Cl⁻ afectan fuertemente el desempeño hidrogenante del catalizador, la actividad se verá disminuida [38].

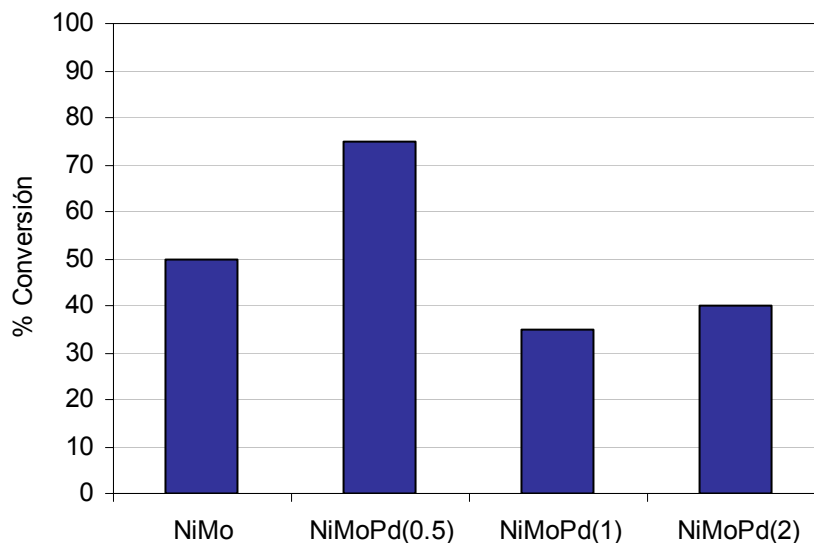


Figura 4. Actividad en HID de catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(X) en función del % de PdO, preparados a partir de PdCl₂.

2.2.2.2 Efecto de la Cantidad de Pd presente en los catalizadores Ni(4.5)Mo(9)Pd(X) preparados a partir de Pd(C₂H₃O₂)₂

En la figura 5 se presenta el comportamiento catalítico en estado estable de los catalizadores trimetálicos preparados a partir del acetato de paladio en la HID del naftaleno. Se observa que al disminuir el contenido real de paladio en esta serie de catalizadores la actividad disminuye medianamente, aún cuando el área superficial y el volumen total de poro de los catalizadores aumentan en este mismo sentido. Independientemente de estas consideraciones las conversiones de HID presentadas por estos catalizadores se encuentran por encima de la del catalizador de referencia, mostrando una intensidad de sinergia, %I_{HID}, entre el Ni(4.5)Mo(9) y el paladio, sin importar el solvente usado.

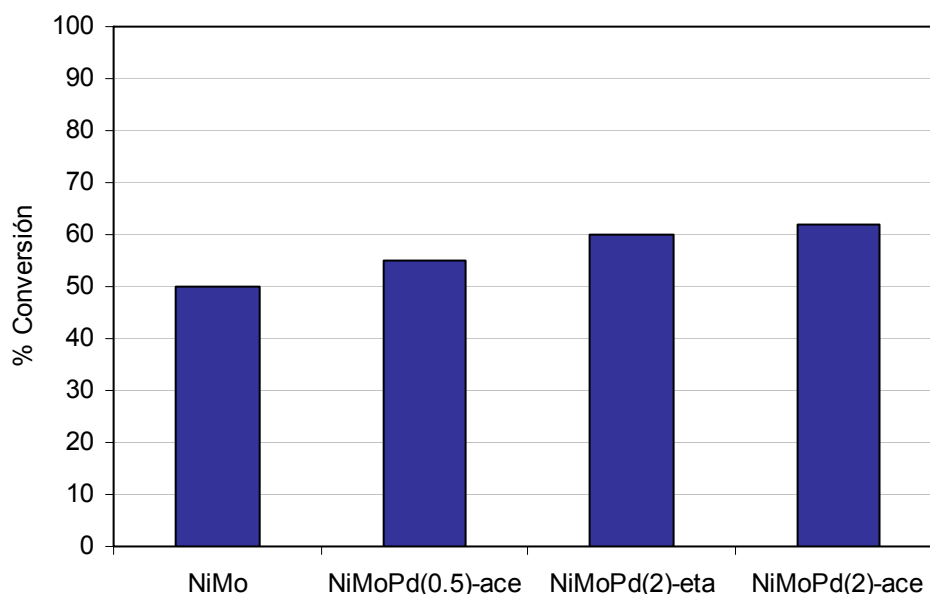


Figura 5. Actividad en HID de catalizadores trimetálicos Ni(4.5)Mo(9)Pd(x) en función del % de PdO, preparados a partir de Pd(C₂H₃O₂)₂

2.2.3 Influencia del pH de impregnación de la sal de Pd

El efecto que el pH de impregnación tiene sobre la actividad de los catalizadores se observa en las figuras 6. y 2. Se puede ver la importancia que en los catalizadores trimetálicos con 0.5% de Pd y en los monometálicos con 2% de Pd, adquiere el pH de impregnación de la sal de Pd. Los catalizadores que alcanzan la mayor conversión de naftaleno son precisamente aquellos que fueron impregnados con la solución de pH mas bajo: Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5) a un pH de 2.5 y Pd(2) a un pH de 1.9.

Una observación muy particular del comportamiento de estos catalizadores es que, contrario a lo observado en los catalizadores preparados a partir del PdCl₂, el catalizador de menor carga de Pd (0.5%) no mejora la actividad del catalizador de referencia significativamente. Al tener en cuenta que el contenido de Pd en los dos

catalizadores de 0.5%, son para todos los efectos iguales (absorción atómica, tabla 6), la idea referente al efecto del pH de impregnación adquiere importancia, puesto que en este caso, el pH de impregnación de la solución de acetato de Pd fue igual a 4.8, mientras que el del PdCl₂ fue 2.5. Mostrando que una modificación de la superficie de la alúmina producida por la concentración de iones H⁺ presentes en la solución de impregnación de la sal permite aumentar la proporción de sitios de acidez de Brønsted, los cuales mejoran la interacción Pd-soporte proporcionando una mejor dispersión al Pd [29].

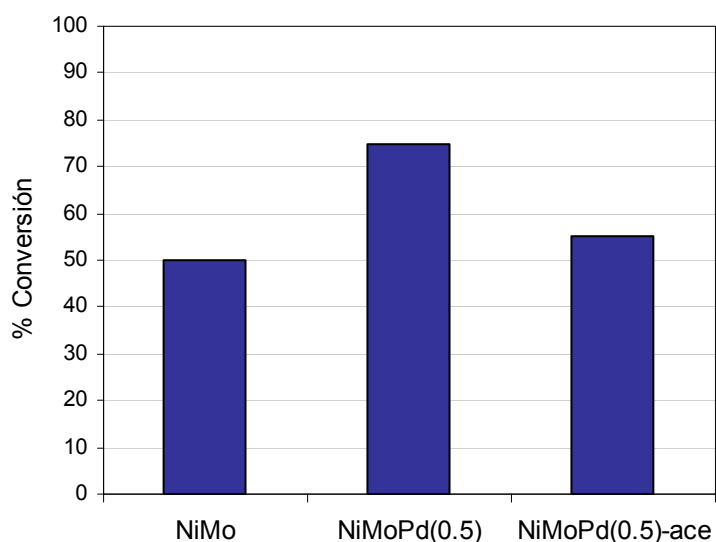


Figura 6. Influencia del pH de impregnación de la sal de Pd en la actividad de los catalizadores trimetálicos con 0.5% de Pd.

Es importante resaltar que los sitios ácidos de Brønsted promovidos en la superficie de los catalizadores por los pH bajos de las soluciones de impregnación, pueden mejorar la resistencia al envenenamiento por azufre en los catalizadores con metales nobles, especialmente el Pd y el Pt [26, 29, 40]. Esta situación evita la desactivación de los catalizadores y mejora su actividad hidrogenante considerablemente. Es posible que eso haya sucedido con los catalizadores de Pd

tratados en las condiciones más bajas de pH ya que estos se encontraban sometidos a una atmósfera de H₂S de 120 ppm de S al igual que el catalizador de referencia.

2.2.4 Influencia del tratamiento ácido de la alúmina con soluciones de diferente pH en los catalizadores bimetálicos Ni(4.5)Mo(9)pH(x)

A continuación se presentan los resultados de actividad de los catalizadores Ni(4.5)Mo(9)pH(x) a los cuales se les modificó, previamente a la primera impregnación, las características superficiales de la alúmina calcinada. La alúmina utilizada se sometió a cuatro soluciones de diferente pH y en la figura 7. se muestran los resultados de actividad catalítica en estado estable.

Se observa en la figura 7. que el catalizador Ni(4.5)Mo(9)pH(1.5) tratado con la solución de pH=1.5, proporcionó la mayor actividad de esta serie de catalizadores. Es probable que este efecto se deba a la alteración del equilibrio entre los sitios de acidez de Brønsted y de Lewis al someter a la alúmina a condiciones de alta concentración de H⁺, aumentando la proporción de los sitios de Brønsted, lo cual puede permitir una interacción Mo-soporte más fuerte e influir en la dispersión del metal sobre la superficie de la alúmina y por consiguiente en la actividad del catalizador [25]. Siguiendo este razonamiento se esperaría que el catalizador tratado con el pH mas bajo presentara una actividad catalítica todavía mayor debido a la proliferación de estos sitios más ácidos; pero se observa una disminución de actividad respecto al catalizador tratado con la solución de pH=1.5. Este efecto podría ser consecuencia del favorecimiento de un craqueo catalítico a causa de la baja acidez del soporte [25]. La única evidencia que podría soportar esta hipótesis es que al realizar los balances de masa de los análisis cromatográficos, se observa una disminución en el porcentaje de moles de tetralina con respecto a las moles convertidas de naftaleno, al comparar con los

otros 4 catalizadores, lo cual podría hacer pensar que otro u otros productos de la reacción fueron más favorecidos por este catalizador.

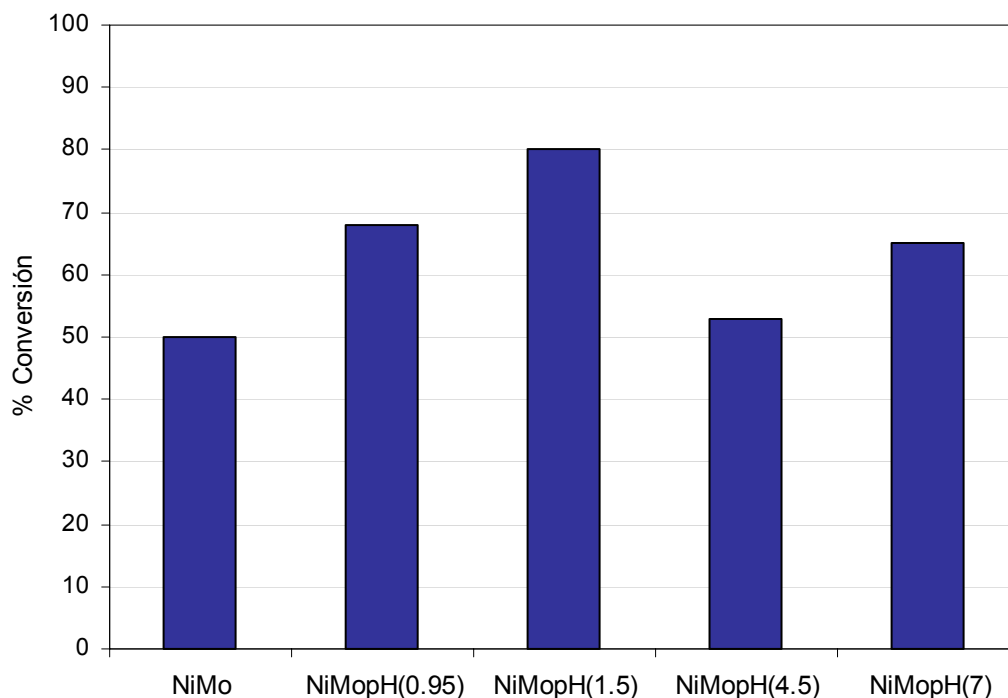
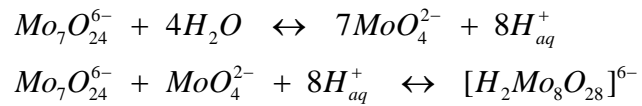


Figura 7. Actividad de los catalizadores tratados con soluciones de pH ácidos.

En el comportamiento de los otros dos catalizadores Ni(4.5)Mo(9)pH(4.5) y Ni(4.5)Mo(9)pH(7), aunque igualmente muestran una mayor actividad hidrogenante que la del catalizador de referencia, se observa un descenso en la actividad comparada con la del Ni(4.5)Mo(9)pH(1.5), sustentado en que en estos, el pH de pretratamiento se encuentra en un valor mas cercano al punto de carga cero (PZC) de la alúmina que está entre 7 y 8.

En las siguientes ecuaciones se muestra la forma en la que el heptamolibdato de amonio se disocia en solución:



Estas ecuaciones sugieren una idea respecto al mejoramiento de la actividad observado en todos los catalizadores tratados con soluciones ácidas. Se observa de las ecuaciones, que mientras mas ácida sea la superficie de la alúmina más fuerte será la interacción Mo-soporte, lo cual permite una buena dispersión de las especies activas de los metales que puede contribuir al mejoramiento de la actividad catalítica.

CONCLUSIONES

El acetato de paladio como sal precursora alternativa del paladio permite un mejor desempeño de los catalizadores trimetálicos en la hidrogenación del naftaleno.

Bajas cantidades de Pd conducen a catalizadores más activos en las reacciones de hidrogenación del naftaleno.

El tratamiento de la alúmina con soluciones de HCl de diferente pH, modifica el comportamiento catalítico de los sistemas NiMo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. European directive 98/70/CE, 1998.
2. U.S. Environmental Protection Agency (EPA)
<http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>
3. SHIN S., YANG H., SAKANISHI K., MOCHIDA I., GRUDOSKI D. A., SHINN J. H., Inhibition and deactivation in staged hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization of medium cycle oil over NiMoS/Al₂O₃ catalyst. Appl. Catal. A: General 2001; 205: 101p.
4. YOSHIMURA Y., YASUDA H., SATO T., KIJIMA N., KAMEOKA T. Sulfur-tolerant Pd-Pt/Yb-USY zeolite catalysts used to reformulate diesel oils. Appl. Catal. A: General 2001; 207: 303p,.
5. BIHAN L. L., YOSHIMURA, Y. Control of hydrodesulfurization and hydrodearomatization properties over bimetallic Pd-Pt catalysts supported on Yb-modified USY zeolita. Fuel 2002; 81: 491p.
6. SEGAWA K., TAKAHASHI K., SATOH S. Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil. Catal. Today 2000; 63: 123p.
7. SCHULZ H., BOHRINGER W., WALLER P., OUSMANOV F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics. Catal. Today 1999; 49. 87p.

8. LANDAU M. V. Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. Catal. Today 1997; 36. 393p.
9. HOUALLA M., NAG N. K., SAPRE A. V., BRODERICK B. H., GATES B. C. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalized by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃: The Reaction Network. AIChE J. 1978; 24: 1015p,.
10. MEILLE V., SCHULZ E., LEMAIRE M., VRINAT M. Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃. Catalyst: Kinetics and Mechanism. J. Catal. 1997 ; 170 : 29p.
11. KABE T., ISHIHARA, A., ZHANG Q. Deep Desulfurization of light oil. II: Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene, 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. Appl. Catal. A: General 1993; 97: L1p.
12. BATAILLE F., LEMBERTON J. L., MICHAUD P., PEROT G., VRINAT M., LEMAIRE M., SCHULZ E., BREYSSE M., KASZTELAN S. Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. En J. Catal. 2000 ; 191 (2): 409p.
13. JONGPATIWUT S., LI Z., RESASCO D. E., ALVAREZ W. E., SUGHRUE ED. L., DODWELL G. W. Competitive hydrogenation of poly-aromatic hydrocarbons on sulfur-resistant bimetallic Pt-Pd catalysts. Appl. Catal. A: General 2004; 262: 241p.
14. BINGHAM F.E., CHRISTENSEN P. Revamping of diesel hydrodesulfurization: options available and future research needs. Fuel Processing Technology 2004; 85: 1503p.

15. LANDAU M. V., BERGER D., HERSKOWITZ M. Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization. *J. Catal* 1996; 159: 236p.
16. MA X., SAKANISHI K., ISODA T., MOCHIDA I. Hydrodesulfurization reactivities of narrow-cut fractions in a gas oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995; 34: 748p.
17. BEJ S. K., MAITY S. K., TURAGA U. T. Search for an efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A review of recent studies. *Energy & Fuels* 2004; 18(5): 1227p.
18. ISODA T., NAGAO S., MA X., KORAI Y., MOCHIDA I. Catalytic activities of NiMo and CoMo/ γ -Al₂O₃ of variable Ni and Co contents for the Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene in the presence of Naphthalene. *Appl. Catal A* 1997; 150: 1p.
19. ISODA T., MA X., MOCHIDA I. Reactivity of Refractory Sulfur Compounds in Diesel Fuel. *J. Jpn. Petr. Inst.* 1994; 37: 368p.
20. SAKANISHI K., MA X., ISODA T., MOCHIDA I. Hydrodesulfurization reactivities of narrow-cut fractions in a gas oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995; 34: 748p.
21. BREMAUD M., VIVIER L., PEROT G., HARLE V., BOUCHY C. Hydrogenation of olefins over hydrotreating catalysts Promotion effect on the activity and in the involvement of H₂S in the reaction. *Applied Catalysis A: General* 2005; 289: 44-50p.
22. XIAO, F.; XIN, Q. y GUO X. Catalytic Activity of Ruthenium promoted Co-Mo/ γ -Al₂O₃ and infrared investigation of carbon monoxide and nitric oxide adsorption. *Appl. Catal* 1993; 95: 21p.

23. GIRALDO S., CENTENO A. Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotratamiento (HDT) de fracciones pesadas de Crudos Colombianos. Primera Etapa: Catalizadores para Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HID). Informe Final Proyecto Conciencias 1102-08-271-94. Bucaramanga: UIS. CICAT; 2001.
24. ZDRAZIL M. Recent Advances in Catalysis over Sulphides. *Catal. Today* 1998; 3: 269 p.
25. ALBERTAZZI S., FARAONE C., LENARDA M., STORARO L., TALON A., VACCARI A. Role of the Brønsted acid sites for Pd/Pt catalysts in the hydrotreating of LCO fractions. Trabajo de grado. Università di Bologna. Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali; 2001.
26. QIAN W., YODA Y., HIRAI Y., ISHIHARA A., KABE T. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and hydrogenation of phenanthrene on alumina-supported Pt and Pd catalysts. *Appl Catal A: General* 1999; 184: 81p.
27. ISHIHARA A., DUMEIGNIL F., LEE J., MITSUHASHI K., QIAN E. W., KABE T. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light gas oil using noble metal catalysts. *Appl Catal A: General* 2005; 289: 163p.
28. ROBINSON W., VAN VEEN J., DE BEER B., VAN SANTEN R. Development of deep hydrodesulfurization catalysts II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology* 1999; 61: 103p.
29. HUA L., XIA G., QUA L., LI C., XIN Q., LI D. Strong effect of transitional metals on the sulfur resistance of Pd/HY-Al₂O₃ catalysts for aromatic hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2001; 171: 169p.

30. NAVARRO R., PAWELEC B., FIERRO J.L.G., VASUDEVAN P.T. Dibenzothiophene hydrodesulfurization on silica-alumina-supported transition metal sulfide catalysts. *Appl Catal A: General* 1996; 148.
31. NAG N. A study on the dispersion and catalytic activity of gamma alumina-supported palladium catalysts. *Catal. Lett*, 1994; 24: 37-46p.
32. MACHUCA, F. Modelamiento Matemático para la impregnación húmeda de la adsorción de especies iónicas metálicas sobre soportes óxidos. Tesis doctoral. Bucaramanga: UIS. CICAT. 2002.
33. BRUNELLE J.P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Pure Appl. Chem.* 1978; 50: 1211p.
34. GRIMBLOT J.. Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni) \pm MoS₂ supported hydroprocessing catalysts. *Catal Today* 1998; 41: 111p.
35. VARGAS, J. Comportamiento de catalizadores trimetálicos MNC_oMo/ γ -Al₂O₃ (MN=Pt, Ru, Pd) en reacciones de Hidrotratamiento. Trabajos de Maestría. Bucaramanga: UIS. CICAT. 2000.
36. AMOROCHO, P. ANCIZAR, R. Determinación de la influencia de la relación másica de metales del sistema Níquel-Molibdeno sobre su comportamiento catalítico en hidrotratamiento. Trabajo de grado. Bucaramanga: UIS. CICAT. 2002.
37. MAHATA N., VISHWANATHAN V. Influence of Palladium Precursors on Structural Properties and Phenol Hydrogenation characteristics of Supported Palladium Catalysts. Catalysis & Physical Chemistry Division, Indian Institute of

Chemical Technology, Hyderabad 500 007, India. J. of Catal 2000; 196: 262–270p.

38. TONETTO G., DAMIANI D. Influence of the Preparation Method and Metal Precursor Compound on Alumina-Supported Pd Catalysts. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2, 2004.
39. PORTELA L., GRANGE P., DELMON B. XPS and NO adsorption studies on alumina-supported Co-Mo catalysts sulfided by different procedures, J. Catal. 1995; 156. 243 p.
40. SACHTLER W., STAKHEEV A. Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites, Catal. Today 1992; 12: 283p.

ANEXO A

ABSORCIÓN ATÓMICA

La técnica de Absorción Atómica se aplicó para determinar el contenido real de los metales en los catalizadores preparados. Se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380 ubicado en el laboratorio de Biohidrometalurgia UIS.

El procedimiento llevado a cabo para la preparación de las muestras fue el siguiente:

- Inicialmente se verificó el valor de concentración que permitía el equipo para cada metal a medir. Mo: 20 ppm; Ni: 1.5 ppm y Pd: 5 ppm.
- Se pesó cierta cantidad de catalizador que, de acuerdo con las cantidades nominales de los metales presentes en los catalizadores preparados, al aforar a 100 mL produjera una solución que se encontrara cerca del valor de medición del equipo.
- Cada muestra se digirió en 20 mL de agua regia (HCl:HNO₃, 3:1) con calentamiento suave, hasta la disolución total de la alúmina. Se agregó mas agua regia a los catalizadores que aún no estaban disueltos. La digestión concluyó cuando quedaban aproximadamente 5 mL de agua regia.
- Estas soluciones se aforaron a 100 mL con agua destilada.

Además se prepararon patrones de cada metal para la calibración del equipo a partir de patrones estándar proporcionados por el laboratorio de Biohidrometalurgia. A continuación se muestran las curvas de calibración (figuras 1, 2 y 3) y los valores de absorbancia para cada metal presente en los catalizadores (tabla 1).

- **Molibdeno**

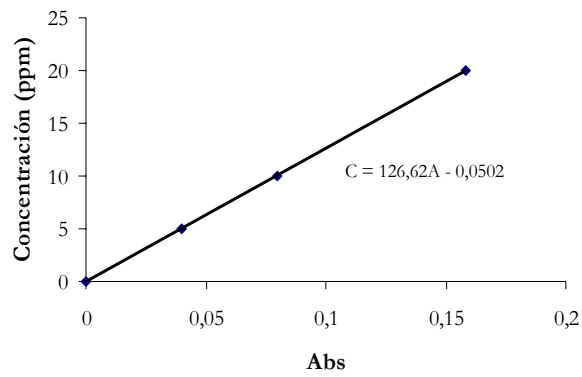


Figura 1. Curva de Calibración para el Mo

- **Níquel**

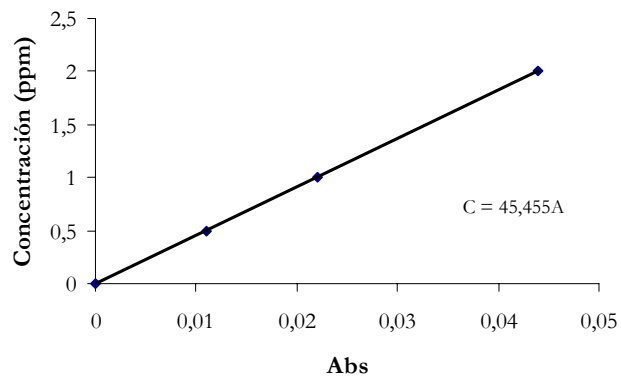


Figura 2. Curva de Calibración para el Ni

- **Paladio**

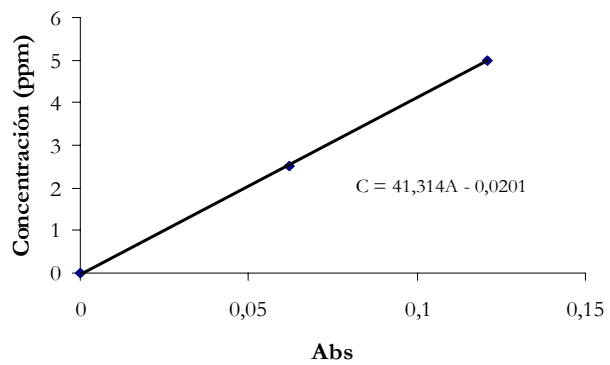


Figura 3. Curva de Calibración para el Pd

Tabla 1. Valores de Absorbancia para los catalizadores preparados.

Catalizador	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia
	Ni	Mo	Pd
Catalizador de referencia			
Ni(4.5)Mo(9)	0.035	0.134	-
Catalizadores monometálicos			
Pd(2)	-	-	0.098
Pd(2) – eta	-	-	0.089
Pd(2) – ace	-	-	0.082
Catalizadores trimetálicos			
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)	0.035	0.142	0.098
Ni(4.5)Mo(9)Pd(1)	0.041	0.144	0.094
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)	0.035	0.135	0.073
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-eta	0.031	0.138	0.070
Ni(4.5)Mo(9)Pd(2)-ace	0.033	0.137	0.069
Ni(4.5)Mo(9)Pd(0.5)-ace	0.036	0.145	0.018
Catalizadores con tratamiento ácido			
Ni(4.5)Mo(9)pH(0.95)	0.032	0.147	-
Ni(4.5)Mo(9)pH(1.5)	0.036	0.148	-
Ni(4.5)Mo(9)pH(4.5)	0.032	0.151	-
Ni(4.5)Mo(9)pH(7)	0.031	0.159	-

ANEXO B

CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

A continuación se muestran las gráficas características de un reporte del área específica BET por el método de multipuntos, de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y de la distribución de tamaño de poro por el metodo BJH, obtenidos en el equipo NOVA 1200 (Quantachrome) utilizando nitrógeno grado UAP (99,999 % de pureza AGA-FANO) como adsorbato. Las figuras 1, 2 y 3 son representativas de todos los catalizadores estudiados. Las que se reportan pertenecen al soporte gamma-alumina calcinda y tamizada, y a partir de las cuales se llegó a la caracterización reportada en los resultados.

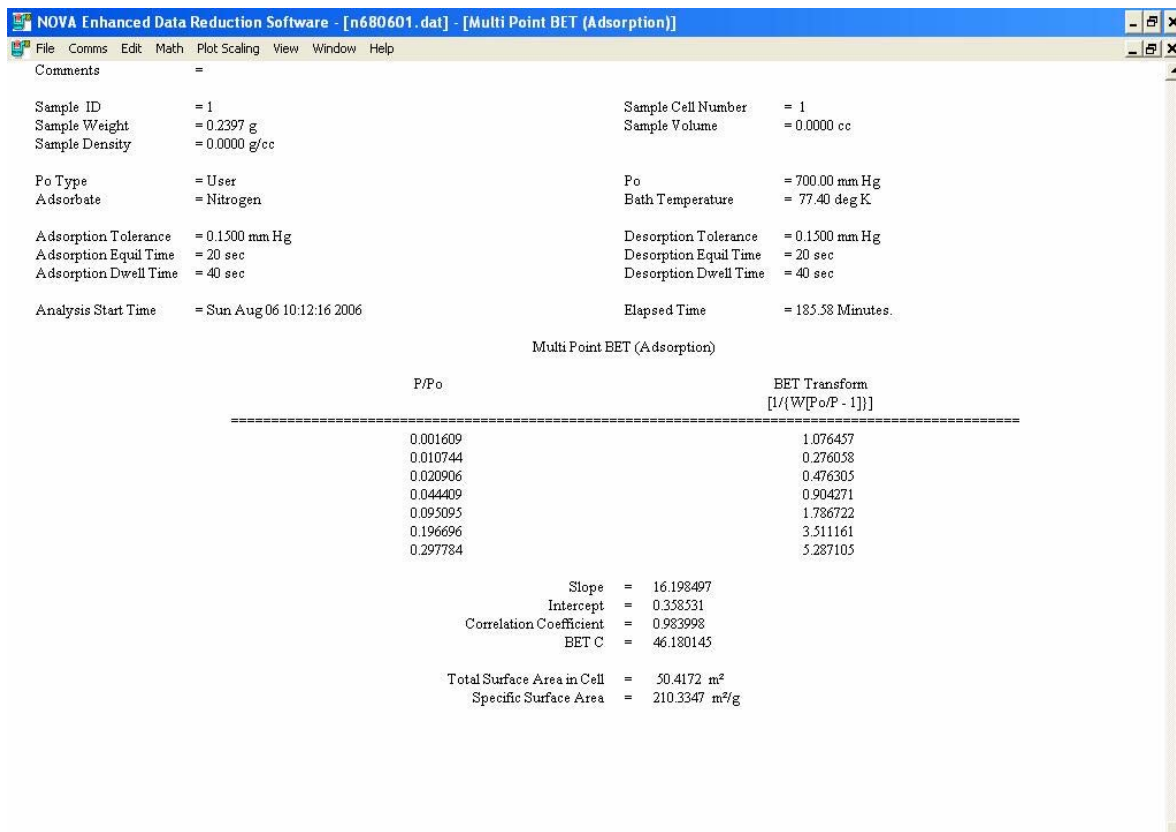


Figura 1. Parámetros de análisis, y reporte del área superficial específica BET del soporte gamma-alúmina

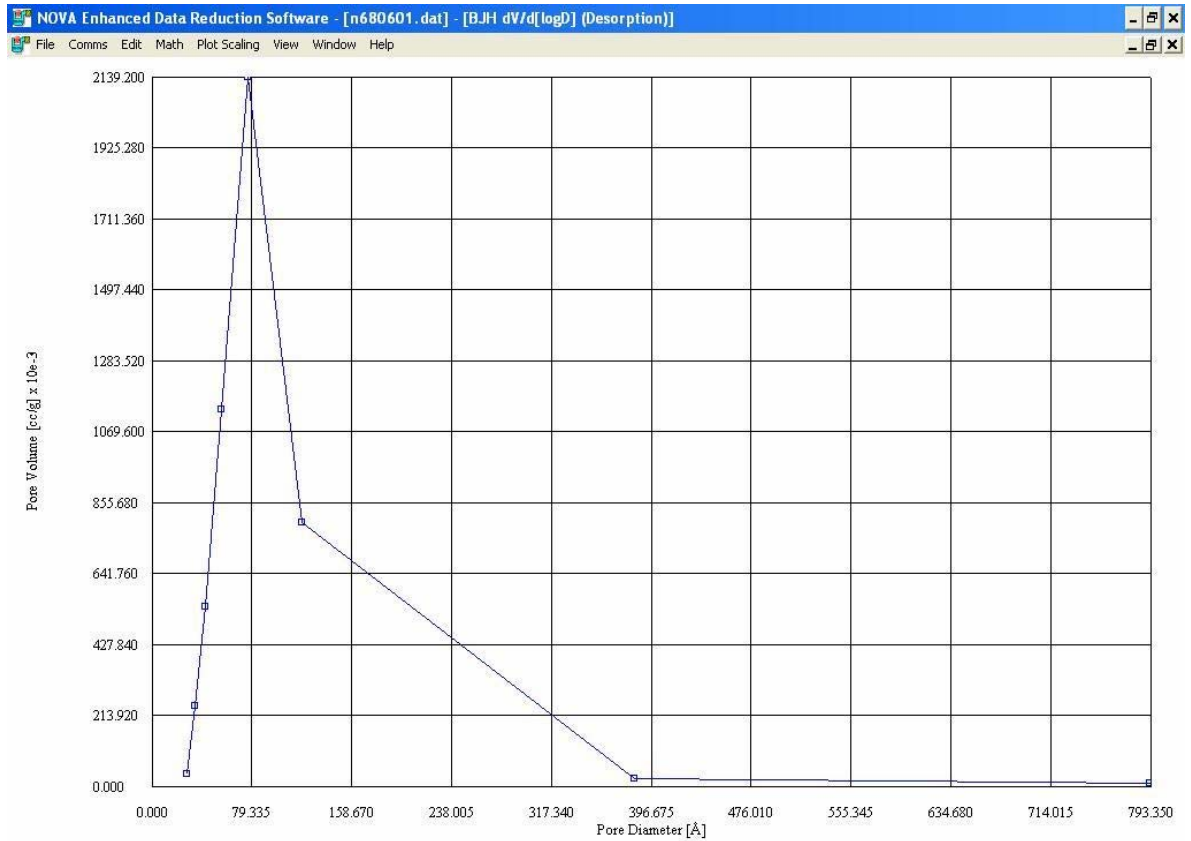


Figura 2. Distribución de tamaño de poro por el método BJH del soporte gamma-alúmina

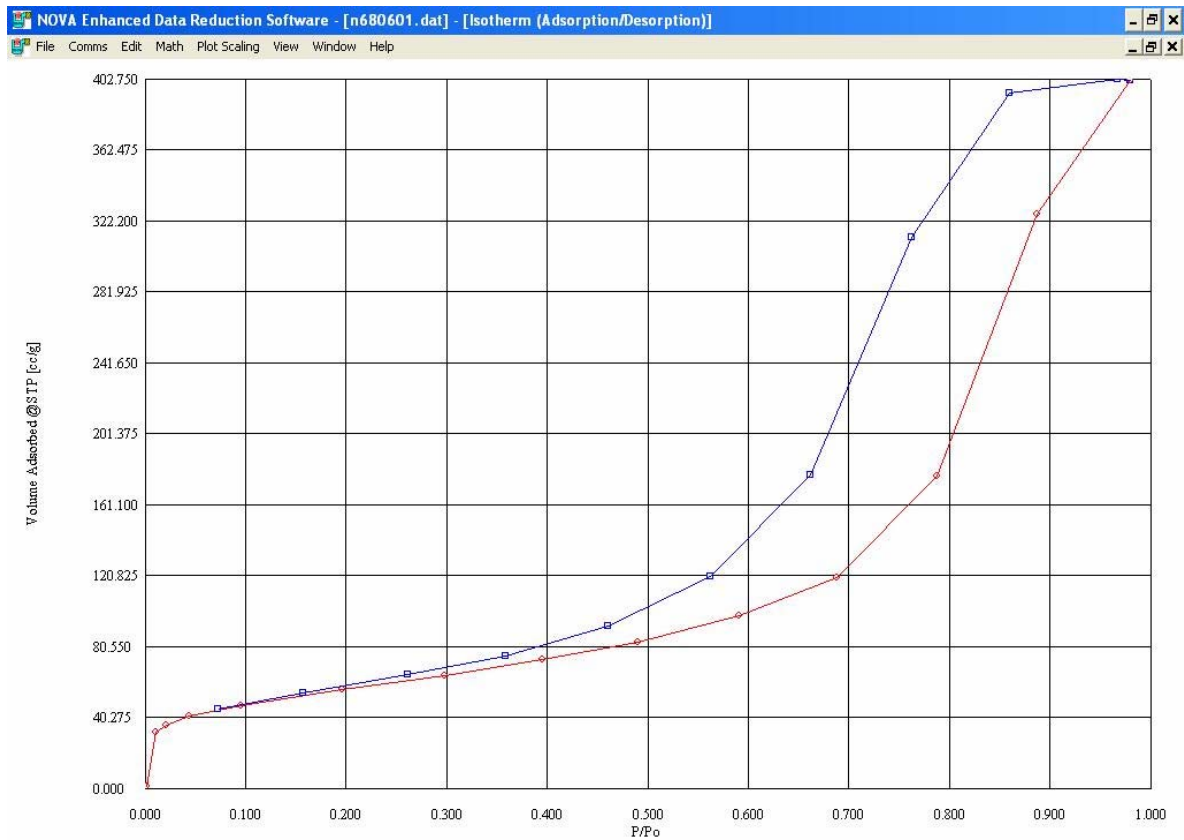


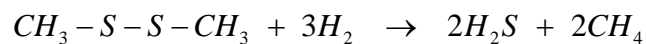
Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte gamma-alúmina

ANEXO C

CÁLCULO DEL AMBIENTE DE HIDRODESULFURACIÓN

Se presentan en este anexo los cálculos desarrollados para determinar la concentración en ppm de H₂S presente en el ambiente de la reacción de HID del naftaleno, proveniente de la descomposición del DMDS contenido en la carga.

La reacción de descomposición del DMDS es la siguiente:



Si por cada 100 g de carga que contengan 2 g de DBT se consigue una conversión del 60% en la reacción de HDS, se producen 0.221735 g de H₂S. Entonces, según la reacción de descomposición de DMDS, la cantidad a agregar en la carga es 0.3065 g de DMDS.

Teniendo en cuenta lo anterior y considerando que la densidad de la carga es 1.11 g/mL y su flujo es 30 mL/h, se tendrá un flujo de H₂S producido a partir del DMDS de 0.0739 g/h.

El flujo de H₂ utilizado es de 15LN/h, lo cual equivale a 0.6159 mol/h a condiciones normales. A las condiciones de presión (49.35 atm) y temperatura (563 K) de la reacción, este flujo molar corresponde a un flujo volumétrico de 0.576 L/h de H₂, si se considera al H₂ como gas ideal.

Entonces, se encuentran en el ambiente de reacción 0.12829g H₂S/L H₂, es decir:

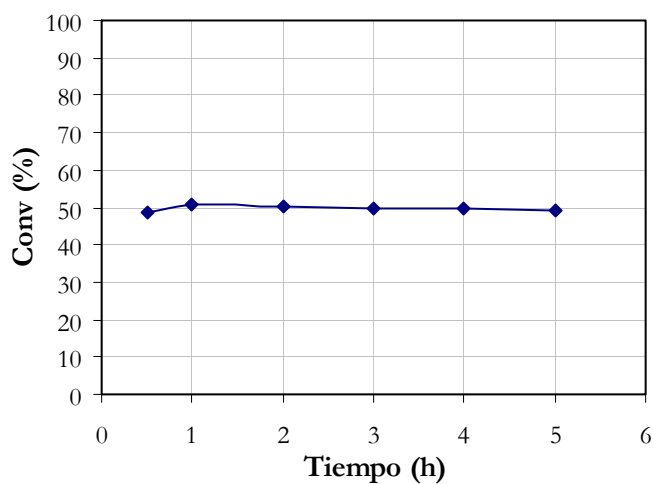
$$C_{ppm} = 128.3 \text{ mg } H_2S / L H_2 = 128 \text{ ppm de } H_2S$$

ANEXO D

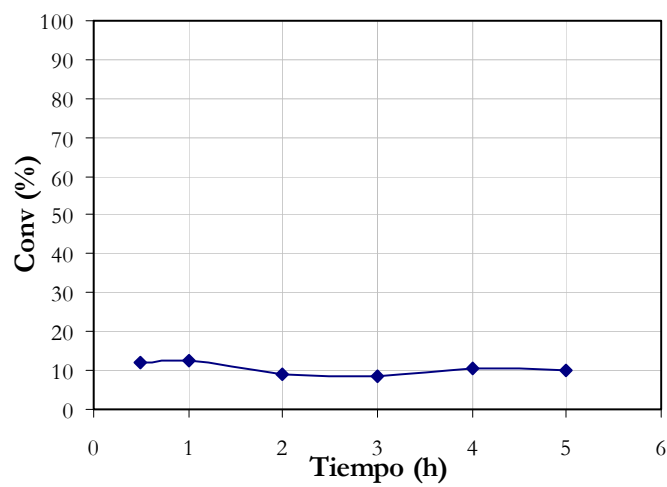
ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este anexo se presenta el comportamiento catalítico en la HID del Naftaleno de los catalizadores probados durante un tiempo de reacción de 5 horas.

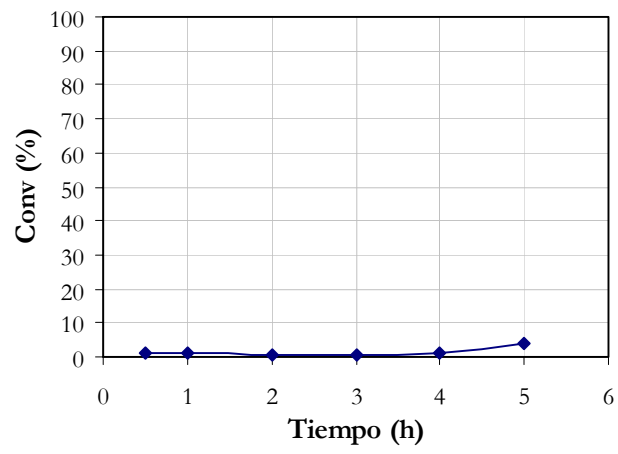
Catalizador de Referencia: Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃



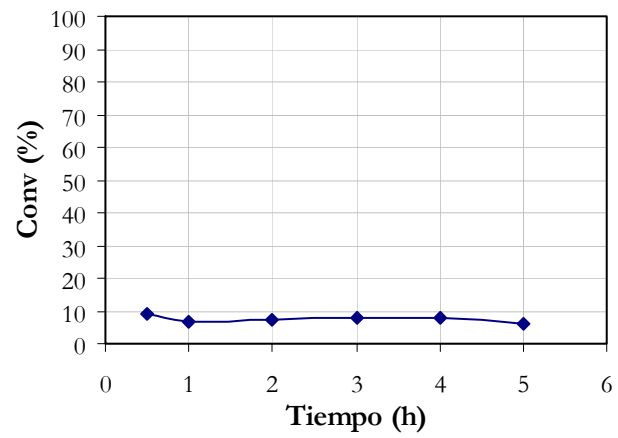
Pd(2)/ γ -Al₂O₃



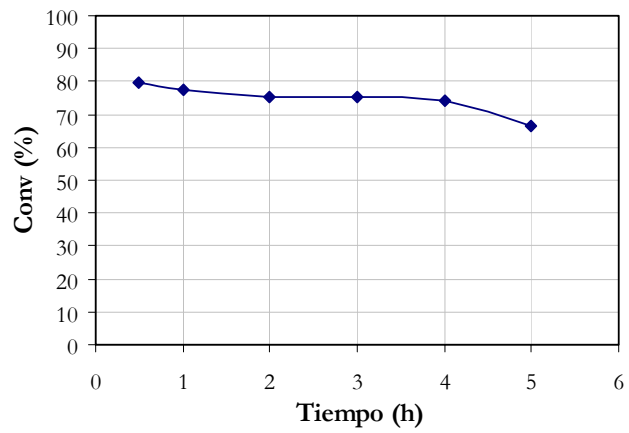
Pd(2)-eta/ γ -Al₂O₃



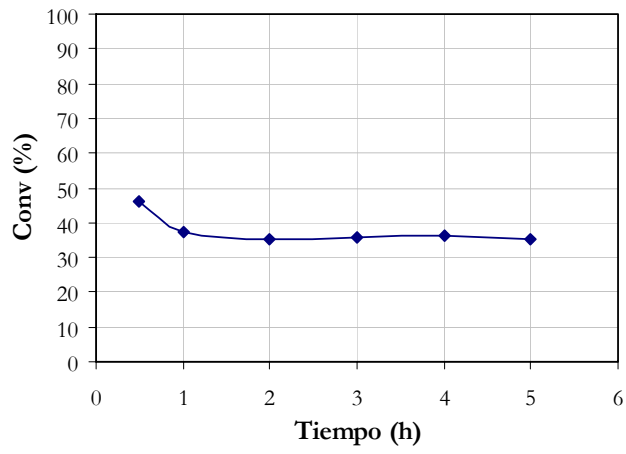
Pd(2)-ace/ γ -Al₂O₃



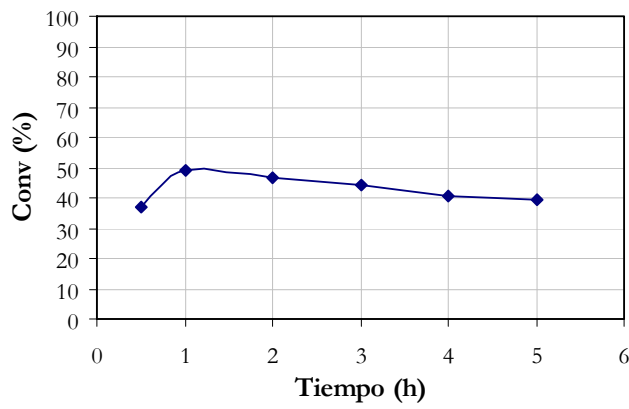
Ni(4,5)Mo(9)Pd(0.5)/ γ -Al₂O₃



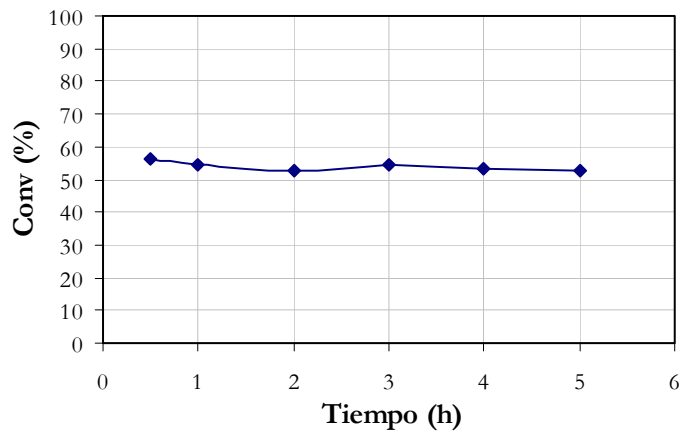
Ni(4,5)Mo(9)Pd(1)/ γ -Al₂O₃



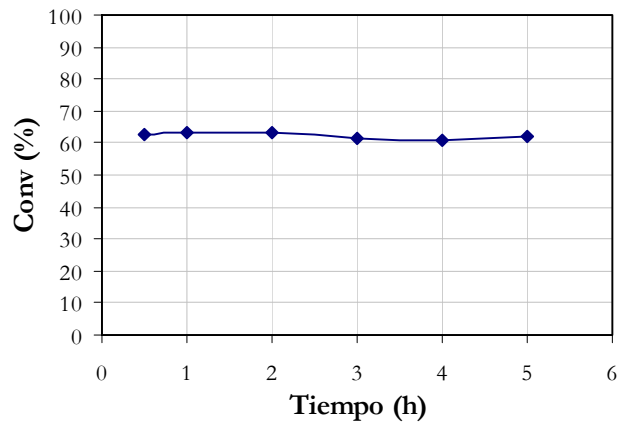
Ni(4,5)Mo(9)Pd(2)/ γ -Al₂O₃



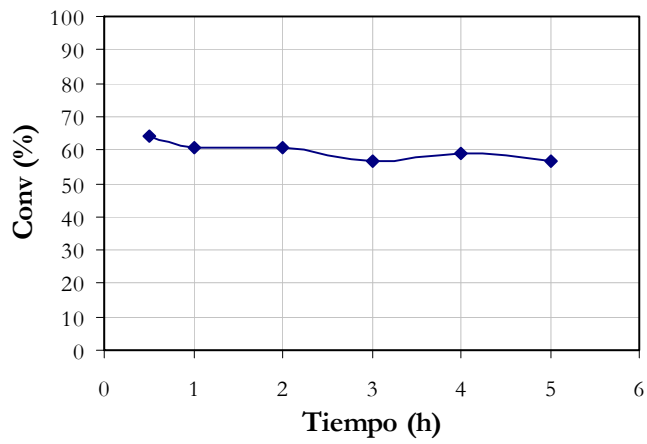
Ni(4,5)Mo(9)Pd(0,5)-ace/ γ -Al₂O₃



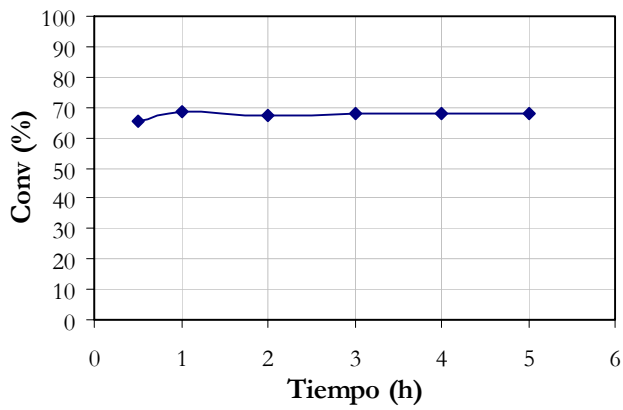
Ni(4,5)Mo(9)Pd(2)-ace/ γ -Al₂O₃



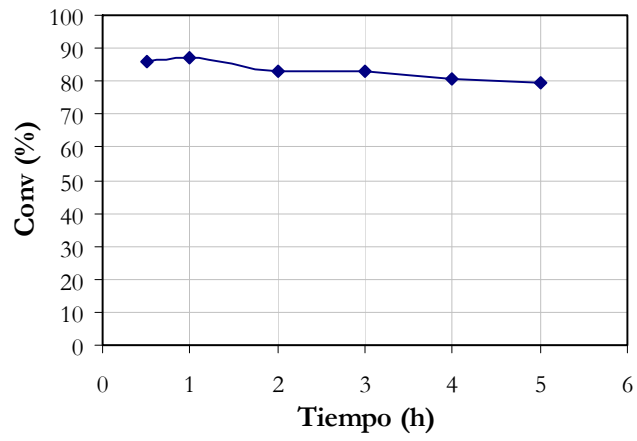
Ni(4,5)Mo(9)Pd(2)-eta/ γ -Al₂O₃



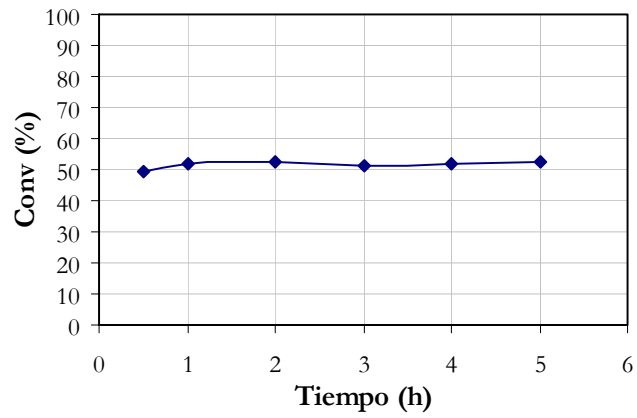
Ni(4,5)Mo(9)pH(0.95)/ γ -Al₂O₃



Ni(4,5)Mo(9)pH(1.5)/ γ -Al₂O₃



Ni(4,5)Mo(9)pH(4.5)/ γ -Al₂O₃



Ni(4,5)Mo(9)pH(7)/ γ -Al₂O₃

