

**INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE BORO AL CATALIZADOR
NiMo/ γ -Al₂O₃ SOBRE SU FUNCIÓN HIDROGENANTE EN REACCIONES DE
HDA y HDS**

**LYNA ESPERANZA GONZÁLEZ ARDILA
KATHERINE ROJAS RESTREPO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE BORO AL CATALIZADOR
NiMo/ γ -Al₂O₃ SOBRE SU FUNCIÓN HIDROGENANTE EN REACCIONES DE
HDA y HDS**

**LYNA ESPERANZA GONZÁLEZ ARDILA
KATHERINE ROJAS RESTREPO**

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

Directora

Prof. SONIA A. GIRALDO DUARTE

Co-director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESETIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

Agradezco a Dios por haberme guiado por este camino.

A la virgen de Guadalupe por darme la fortaleza para no desistir en los momentos difíciles.

A mis padres Esperanza y Ricardo por el apoyo y el ejemplo recibidos.

A mis hermanos Juan Pablo, Ricardo y Gerardo por la confianza puesta en mi.

A mi amado esposo Alex por su comprensión y esfuerzo diarios que hacen que este triunfo no sea solo mío sino de los dos.

A mis amigos Milena, Katherine, Angela y Carlos por su compañía y consejos que ayudaron a hacer ésta tarea aún mas agradable.

A la familia de mi esposo por su colaboración incondicional.

*A todos quienes contribuyeron para poder hoy dedicar este logro a mi amado hijo **Juan Manuel** y decirle que todo lo que se proponga en la vida lo puede lograr. Porque si se puede!!!*

Lyna Esperanza

Le dedico este triunfo a Dios, agradeciéndole por la vida, la fortaleza y las bendiciones recibidas.

En especial, a mi Mami y mi Papi, Yasmina y Alberto, por todo su amor, apoyo incondicional y confianza para llevar a cabo la culminación de esta meta.

A mis hermanos, Luis Alberto y Jessica, porque siempre han estado a mi lado ayudándome en todo.

A toda mi familia, en especial a la memoria de mi primo Jose Gregorio por creer en mí, siempre recordare su sonrisa y alegría de vivir.

A mis amigos, a todos y cada uno de ellos, por los consejos, apoyo, los buenos momentos, las traspasadas, el esfuerzo mutuo y la dicha de saber que todo nuestro trabajo se ve ahora recompensado.

A los profesores y compañeros de estudio, por sus enseñanzas.

Katherine

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen :

La ayuda financiera de COLCIENCIAS por hacer posible la realización de este trabajo, en el marco del proyecto 112-06-17636.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química por la formación integral recibida.

Al Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), por hacernos parte de tan prestigioso grupo de investigación. A sus miembros, entre ellos, profesores, doctorandos y compañeros por su generosa colaboración para la realización de este proyecto.

A nuestros directores, el Profesor Aristóbulo y la Profesora Sonia, por sus enseñanzas y la confianza depositada en nosotras.

A Víctor Gabriel Baldovino por sus importantes aportes y apoyo oportuno para el trabajo realizado.

A nuestros amigos, que nos brindaron su compañía y afecto en el transcurso de este caminar.

Y a todos los que de una u otra forma aportaron un granito de arena para la ejecución de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	4
1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....	5
1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	5
1.2.1 Adsorción-Desorción de Nitrógeno.....	6
1.2.2 Espectroscopia de Absorción Atómica.	6
1.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).	6
1.2.4 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃).	7
1.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	8
1.3.1 Procedimiento de Activación.	8
1.3.2 Evaluación Catalítica.	8
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	11
2.1 CARACTERIZACIÓN	11
2.1.1 Adsorción- Desorción de Nitrógeno.....	11
2.1.2 Espectroscopia Absorción Atómica.	12
2.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).	12
2.1.4 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃).	14
2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	16
2.2.1 HDA de Naftaleno.....	16
2.2.2 HDS de DBT.....	18
2.2.2.1 Efecto de la temperatura sobre la reacción de HDS de DBT.	20
2.2.3 Reacción simultánea de HDA de Naftaleno y HDS de Dibenzotiofeno. 22	
3. CONCLUSIONES.....	24
4. RECOMENDACIÓN	25
5. BIBLIOGRAFIA.....	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Esquema de reacción para la hidrodeshulfuración de moléculas tipo β -alquildibenzotiofeno.....	2
Figura 2.	Esquema general del procedimiento experimental.....	4
Figura 3.	Comparación de difractogramas de rayos X (A): catalizadores y (B): secuencia de impregnación del catalizador NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ (8). 13	13
Figura 4.	Acidez de los catalizadores NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (x) en función del contenido de B ₂ O ₃	14
Figura 5.	Termogramas de TPD-NH ₃ de catalizadores NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (x). 16	16
Figura 6.	Constante de velocidad específica (k), en estado estable, en HDA de naftaleno, versus contenido de B ₂ O ₃ en catalizadores NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (x). *	18
Figura 7.	Actividad y selectividad en la reacción de HDS de DBT sobre catalizadores NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (x) en función del contenido de B ₂ O ₃	19
Figura 8.	Actividad y selectividad en la reacción de HDS de DBT sobre el catalizador NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (6) en función de la temperatura.....	21
Figura 9.	Cálculo de la energía de activación para la HDS del DBT.	22
Figura 10.	Comparación de la actividad catalítica entre la reacción independientes y simultánea del catalizador NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (8). 23	23

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Condiciones de operación del difractómetro	7
Tabla 2.	Resumen de las condiciones de reacción.....	9
Tabla 3.	Propiedades texturales de los catalizadores.....	12

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A.	COMPORTAMIENTO CATALÍTICO	28
ANEXO B.	PUBLICACIÓN Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	¡Error!

Marcador no definido.

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE BORO AL CATALIZADOR NiMo/ γ -Al₂O₃ SOBRE SU FUNCIÓN HIDROGENANTE EN REACCIONES DE HDA y HDS.

AUTORES: GONZÁLEZ ARDILA Lina Esperanza, ROJAS RESTREPO Katherine **

PALABRAS CLAVES: NiMo, boro, hidrodesulfuración, hidrogenación, naftaleno, dibenzotiofeno, selectividad.

DESCRIPCIÓN:

Se estudió la influencia de la incorporación de boro a catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ en reacciones independientes de hidrogenación de naftaleno en ambiente de H₂S, y de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), y simultánea de HDA de naftaleno y HDS de DBT. El contenido de boro (como B₂O₃) se varió entre 0–8 %p.

Para la reacción de hidrogenación del aromático (HDA) se obtuvo un comportamiento tipo volcán para la actividad catalítica en función del contenido de boro, presentando un máximo de actividad en 3 %p de B₂O₃. En HDS, se observó que la incorporación de boro desfavorece la actividad del catalizador, efecto que se hace más notorio al aumentar el porcentaje de B₂O₃ adicionado. Por otra parte, un análisis de selectividad en la reacción de HDS permitió determinar que el incremento en la cantidad de boro incorporada favorece el desarrollo de la ruta de hidrogenación (HID) en la reacción de HDS de DBT, hecho asociado al similar aumento en la acidez del catalizador.

Las diferencias observadas entre los resultados en HDA y HDS permitieron establecer que existen diferencias significativas entre la capacidad de hidrogenación de compuestos aromáticos y el desarrollo de la ruta HID en la HDS de moléculas tipo DBT. Adicionalmente se planteó la existencia de dos tipos de sitios activos, uno donde ocurre la hidrogenación del aromático y otro en donde se lleva a cabo la hidrogenólisis del enlace C-S de la molécula Dibenzotiofeno.

Los catalizadores preparados se caracterizaron por las técnicas de Adsorción-desorción de Nitrógeno, Espectroscopia de absorción atómica, Difracción de rayos X (DRX) y Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH₃).

* Proyecto de grado.

** Facultad de Ing. Físico-Químicas. Escuela de Ing. Química. Directora: Sonia A. Giraldo. Codirector: Aristóbulo Centeno.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCES OF BORON INCORPORATION TO NiMo/ γ -Al₂O₃ CATALYSTS OVER ITS FUNCTION HIDROGENANTE ON HDA AND HDS REACTIONS*.

AUTHORS: GONZÁLEZ ARDILA Lina Esperanza, ROJAS RESTREPO Katherine**

KEYWORDS: NiMo, boria, hydrodesulphurization, hydrogenation, naphthalene, dibenzothiophene, selectivity.

DESCRIPTION:

The aim of this work was to establish the effect of the incorporation of boron in the hydrogenating function of sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ hydrotreating catalysts. Catalysts were prepared by sequential incipient wetness impregnation of boron, molybdenum and nickel, respectively. The boron content, as B₂O₃, was varied between 0–8 wt.%. The catalysts were tested in the hydrogenation of naphthalene (HDA), under an H₂S atmosphere hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene, and simultaneous HDA of naphthalene and HDS of dibenzothiophene, model reactions.

A volcano plot was obtained in the HDA reaction, for the catalytic activity as a function of the boron content, with a maximum around a boron content of 3 %wt. Conversely, a decrease in the HDS activity was observed for the boron modified catalysts. Nevertheless, an increase in the selectivity to the hydrogenation reaction pathway (HID) in the HDS reaction was observed; which is probably due to an increase in the catalysts total acidity.

These results put in evidence that, over sulfided NiMo catalysts, there are significant differences in the mechanisms involved in the HDA reactions and those involved in the development of the HID pathway of DBT-type molecules. Therefore, the existence of two types of catalytic active sites, over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts, was considered; one for HDA and another for the hydrogenolysis of the C-S bond of the DBT type molecules.

Catalysts were characterized by N₂ adsorption-desorption isotherms, atomic absorption spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and NH₃ temperature-programmed desorption (TPD) measurements.

* Final studies work report

** Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School.
Director: Sonia A. Giraldo. Codirector: Aristóbulo Centeno.

INTRODUCCIÓN

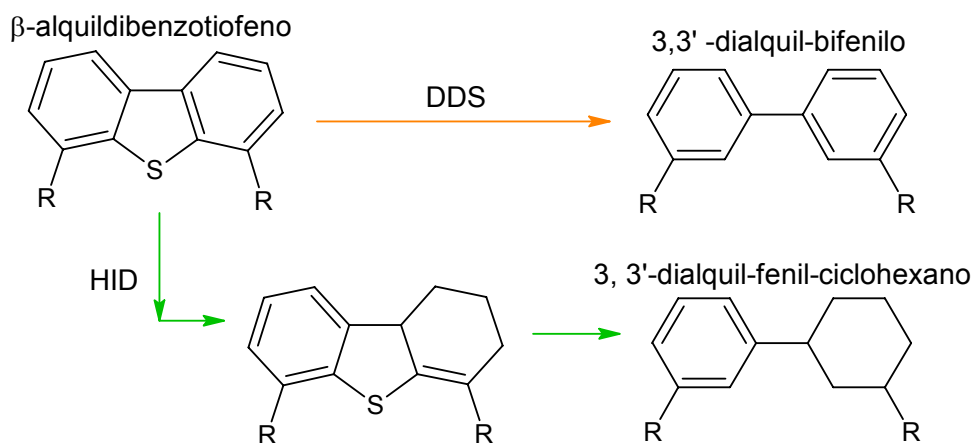
En la actualidad la industria de la refinación del petróleo está enfrentada a grandes retos que requieren una atención especial. Por un lado, el agotamiento de las reservas de petróleo ha conducido a cambios drásticos y continuos en la calidad de los crudos que llega a las refinerías, caracterizados por su gran contenido en moléculas pesadas recalcitrantes al hidrotreamiento (HDT), y por otro lado, las regulaciones ambientales relacionadas especialmente con el contenido de azufre y aromáticos son cada vez más severas. En el 2009 Estados Unidos impondrá una cantidad máxima de azufre de 10 ppm en la gasolina y el diesel [1], y en Europa, este límite se debe alcanzar a partir de enero del presente año [2]. Además, Colombia tiene el compromiso internacional de producir combustibles más limpios para el mercado, teniendo como objetivo la reducción en el contenido de azufre del diesel de 4500 a 500 ppm y en gasolinas de 1000 a 300 ppm a partir de julio de 2008 [3, 4].

Actualmente, el principal inconveniente para llevar a cabo el cumplimiento de estas normas, es el incremento en la cantidad de crudos pesados que se deben procesar [5]. Estos crudos contienen, como se dijo antes, una gran cantidad de compuestos azufrados que son refractarios a la hidrodeshulfuración (HDS) cuando se utilizan los catalizadores convencionales CoMo o NiMo/ γ -Al₂O₃ [6]. Dentro de los compuestos más refractarios se encuentra la familia de los dialquildibenzotiofenos, de los cuales el que presenta la más baja velocidad de reacción es aquel en el que las sustituciones se encuentran en las posiciones 4- y 6- (β -alquildibenzotiofenos), específicamente el 4,6 di-metildibenzotiofeno (4,6 DMDBT) [7]. Estos sustituyentes imponen ciertas restricciones estéricas que dificultan la remoción del átomo de azufre por hidrogenólisis directa del enlace C-S (ruta DDS) [7]. Varias formas de obviar este inconveniente se han propuesto,

dentro de las cuales se encuentran: la promoción de la ruta de hidrogenación (HID) que le confiere cierta flexibilidad a la molécula, permitiendo una posterior adsorción por el átomo de azufre; la isomerización [8] que conduce a cambios en las posiciones de los grupos metilo de las posiciones 4, 6 a las posiciones 3, 7 o 2 y 8, y la desalquilación de los radicales metilo, de la molécula. Estas últimas opciones se llevan a cabo en los sitios ácidos del catalizador, por lo tanto el desarrollo de la función ácida de catalizadores se hace importante.

En la Figura 1 se presenta un esquema para la reacción de HDS del 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT) citado en las referencias [8, 9], en donde se muestran las rutas de reacción y los productos finales de cada una de ellas.

Figura 1. Esquema de reacción para la hidrodesulfuración de moléculas tipo β -alquildibenzotiofeno.



Fuente: Breysse et al. [8]

Varios autores han encontrado que la ruta hidrogenante de la HDS se favorece con incrementos en la función ácida de catalizadores CoMo y NiMo soportados [8, 10, 11]. Una práctica usual para beneficiar esta función es la adición de boro al

soporte de estos catalizadores [8]. Entre los trabajos realizados con boro, se ha encontrado que la adición de boro a la alúmina, en catalizadores CoMo y NiMo/ γ -Al₂O₃, incrementa la acidez y mejora la actividad en HDS [10, 12, 13, 14]. Sin embargo, poca investigación se ha hecho sobre el efecto de la incorporación de boro en la función ácida de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ en reacciones de hidrogenación de aromáticos (HDA) y de HDS, para las cuales se reportan efectos contradictorios en la actividad y selectividad [10, 15].

Basados en estos hechos, se propone en el presente trabajo estudiar la influencia de la incorporación del boro sobre la función hidrogenación de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ mediante su ensayo en reacciones de hidrogenación de naftaleno (HDA) en ambiente de H₂S, y de HDS de dibenzotiofeno (DBT).

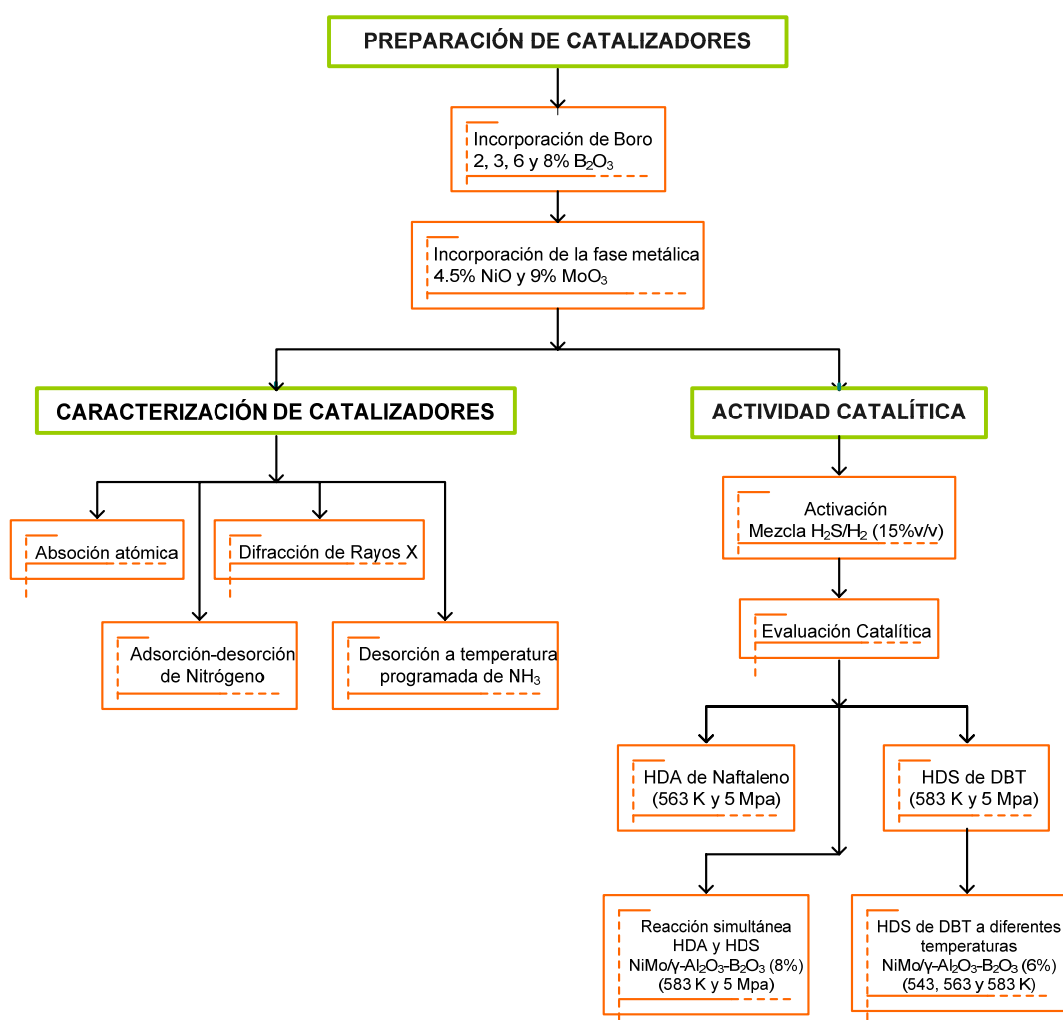
Se ha establecido que la reacción de hidrodesulfuración del DBT con catalizadores típicos de hidrotratamiento toma lugar por dos rutas paralelas: (i) desulfuración directa (DDS) la cual produce bifenilo (BF) y (ii) desulfuración después de hidrogenación (HID) que tiene como producto ciclohexilbenceno (CHB) [7, 16, 17]. Se escogió el DBT como molécula modelo para el estudio de la hidrodesulfuración profunda, ya que ésta posee una estructura similar a la de los alquildibenzotiofenos y que su HDS ocurre a través de las mismas rutas de reacción de los β -alquildibenzotiofenos [8, 18].

Las características texturales de los catalizadores preparados se determinaron por adsorción-desorción de nitrógeno, además éstos se caracterizaron por espectroscopia de absorción atómica, difracción de rayos X y desorción a temperatura programada de NH₃.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los pasos que se siguieron para la preparación, caracterización y evaluación de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ modificados con boro. El diagrama de bloques mostrado en la Figura 2, muestra las etapas seguidas en el desarrollo experimental.

Figura 2. Esquema general del procedimiento experimental



Fuente: Los Autores.

1.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ modificados con boro fueron preparados mediante el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva; donde el volumen del solvente usado es 1.2 veces el volumen total de poro del soporte. Se utilizó como soporte gamma alúmina *Procatalyse*, previamente triturada, tamizada y calcinada en flujo de aire de 100 mL/min (Área específica BET, $A_{\text{BET}} = 210 \text{ m}^2/\text{g}$; volumen total de poro, $V_P = 0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$; diámetro promedio de poro, $D_P = 118 \text{ \AA}$ y diámetro de partícula: $0.3 < \phi < 0.6 \text{ mm}$).

Inicialmente, se prepararon los soportes γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) ($x = 0, 2, 3, 6$ y 8 \%p.), mediante la impregnación de una solución acuosa amoniacal de ácido bórico H₃BO₃ (Merck, 99.8%) con un pH aproximadamente igual a 9.7 ± 0.2 . Posteriormente, se impregnaron en su respectivo orden, el molibdeno y el níquel, a partir de las sales de heptamolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O (Merck, 99%) y nitrato de níquel Ni(NO₃)₂*6H₂O (Aldrich, 99%) respectivamente; ajustando en cada caso la cantidad necesaria para obtener contenidos nominales de 4.5%p. de NiO y 9%p. de MoO₃, en los catalizadores. Después de cada etapa de impregnación los sólidos se dejaron en reposo durante 24 h, luego se secaron a 393 K por 12 h y se calcinaron a 773 K a una velocidad de calentamiento de 5 K/min por 4 h, en flujo de aire. Los catalizadores preparados se designaron con la nomenclatura NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x); donde x indica el porcentaje en peso (%p) de B₂O₃.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Una vez preparados los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x), se realizó su caracterización mediante cuatro técnicas: Adsorción–desorción de nitrógeno, absorción atómica, difracción de rayos X y desorción a temperatura programada de amoníaco.

1.2.1 Adsorción-Desorción de Nitrógeno.

El análisis textural del soporte y de los catalizadores preparados se realizó en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome) por adsorción-desorción de nitrógeno. Antes de ser introducidas al equipo, las muestras (entre 0,200 y 0,215 g) fueron previamente desgasificadas por 12 horas a 373 K, bajo un vacío de 10^{-5} torr. Con esta técnica se determinaron las propiedades texturales tales como: Área específica superficial por el método BET (A_{BET}) [19], volumen de poro (V_{P}) y diámetro promedio de poro (D_{P}) por el método Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [19].

1.2.2 Espectroscopia de Absorción Atómica.

Esta técnica fue utilizada para determinar el contenido real de molibdeno y níquel en cada uno de los catalizadores preparados. Las muestras fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer 2380 según el procedimiento descrito en el manual del laboratorio de Biohidrometalurgia UIS, [1].

1.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de Rayos-X es una técnica de caracterización cualitativa que permite la identificación de fases cristalinas mediante la comparación de los difractogramas con la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*^{*}. Por medio de ésta, se analizó el soporte, la secuencia de impregnación del catalizador con 8 %p. B_2O_3 y los catalizadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$. Este análisis se realizó en un difractómetro de polvo, marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1.

^{*} Base de datos utilizada por el Laboratorio de difracción de rayos X de la Universidad Industrial de Santander.

Tabla 1. Condiciones de operación del difractorómetro

Voltaje (kV)	Corriente (mA)	Rendijas			Muestreo (2-Theta)	Rango de Medición (2-Theta)	Radiación	Monocromador
		DS	RS (mm)	SS				
40	20	1.0°	0.3	1.0°	0.02°	2-70°	CuK α 1	Grafito

Fuente: Laboratorio de rayos X, UIS

1.2.4 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH₃).

La acidez total de los catalizadores activados se determinó mediante desorción a temperatura programada de NH₃ en un equipo Chembet 3000 (Quantachrome). Las muestras fueron pretratadas con flujo de N₂ a 373 K durante 15 minutos, luego se llevo a cabo la adsorción de NH₃ a la misma temperatura. Una vez terminada la adsorción se sometió nuevamente a flujo de N₂ por 15 minutos a 373 K y luego se procedió a evacuar el sistema con flujo de He, hasta estabilización del equipo durante 2 horas a 373 K. La desorción se efectuó en flujo de N₂ con una velocidad de calentamiento de 10 K/min, llevando la temperatura desde 273 a 773 K. El amoníaco desorbido se atrapó en una solución de ácido bórico del 0.4% y se tituló con una solución de ácido sulfúrico de 0.01 N para determinar la cantidad de NH₃ ($\mu\text{eqNH}_3/\text{g cat.}$). Esta medición es posible, ya que el amoníaco como una molécula básica, puede ser adsorbido dentro de los centros ácidos de la superficie del catalizador y luego desorbido para así brindar una información acerca de la acidez total del catalizador, pero sin distinguir entre los dos tipos de acidez presentes ni en su fuerza [10].

La acidez se calculó utilizando las siguientes ecuaciones:

$$N_{NH_3} = \frac{V_{H_2SO_4} * N_{H_2SO_4}}{V_{TPD}}$$

$$meq = \frac{N_{NH_3} * V_{Saturador}}{\text{Peso}_{-} \text{ catalizado } r}$$

$$\mu eq = meq * 1000$$

Donde, N_{NH_3} = Normalidad de amoníaco; $N_{H_2SO_4}$ = Normalidad de ácido sulfúrico; $V_{H_2SO_4}$ = Volumen de ácido sulfúrico; V_{TPD} = Volumen de ácido bórico y amoníaco; $V_{Saturador}$ = Volumen de ácido bórico.

1.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica se evaluó en un reactor tubular de lecho fijo y flujo continuo (CATATEST), que se encuentra en el laboratorio del Centro de Investigaciones en Catálisis de la UIS, CICAT-UIS, en la sede de Guatiguará, el cual trabaja a alta presión y alta temperatura. Los detalles de este equipo se encuentran reportados en trabajos anteriores de nuestro laboratorio [21].

1.3.1 Procedimiento de Activación.

Los catalizadores fueron activados in situ, antes de los ensayos catalíticos. Primero, se secaron bajo flujo de nitrógeno durante 1 h, a 393 K con una velocidad de calentamiento de 5 K/min, y luego se activaron con una mezcla H_2S/H_2 (15%v/v) por 4 h, a 673 K a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Una vez terminada la activación, se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura de reacción, manteniendo el catalizador bajo el flujo de mezcla de activación, el cual sólo se suspendió al momento de realizar la presurización del reactor con flujo de hidrogeno H_2 .

1.3.2 Evaluación Catalítica.

El comportamiento de los catalizadores fue evaluado en reacciones independientes de HDA de naftaleno en ambiente de H_2S , y HDS de DBT, y simultánea de HDA de naftaleno y HDS de DBT. El reactor tubular de acero contenía 0.5 g de catalizador disuelto en esferas de borosilicato para dar un volumen de lecho de 2 cm^3 . La composición de la carga modelo y las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 2, las cuales fueron establecidas en ensayos previos en los cuales se comprobó la ausencia de limitaciones difusionales. Para

asegurar que el catalizador en la reacción de HDA de naftaleno se mantuviera en estado sulfurado, se adicionó dimetildisulfuro (DMDS) a la carga modelo en una cantidad suficiente para simular la atmósfera de H₂S adecuada dentro del reactor.

Tabla 2. Resumen de las condiciones de reacción.

Reacción	Temperatura (K)	Presión (MPa)	Carga	
			% p	Comp.
HDA de naftaleno	563	5	3	Naftaleno
			2	Hexadecano ^a
			0.6	DMDS ^b
			94.4	Ciclohexano ^c
HDS de DBT	583	5	2	DBT
			2	Hexadecano ^a
			96	Ciclohexano ^c
HDA de naftaleno y HDS de DBT	583	5	3	Naftaleno
			2	DBT
			2	Hexadecano ^a
			93	Ciclohexano ^c

^a Estándar interno; ^b Generador del ambiente de HDS; ^c Solvente

*Flujo de alimento= 30 mL/h; **Relación H₂/carga líquida= 500LN/L

Fuente: Los Autores

Adicionalmente se evaluó el efecto de la temperatura sobre la reacción de HDS de DBT usando el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(6). Esta prueba consistió en variar la temperatura de 543 a 563 y luego a 583 K.

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases HP 6890 GC, equipado con un detector FID y una columna capilar de 100 m x 0.25 mm x 0.5 μ m, HP-1.

La actividad catalítica fue expresada como la constante de velocidad específica k (L/s*g) considerando el modelo de reactor integral [22], utilizando la expresión presentada por Vrinat et al. [23].

$$k = -\frac{F_o}{W * C_0} * \ln(1 - x)$$

Donde, F_0 corresponde al flujo molar de naftaleno o de DBT en mol/s, según la reacción; W es el peso del catalizador en gramos; C_0 es la concentración inicial del reactante y x la conversión de naftaleno o de DBT conforme corresponda.

Para la reacción de HDS de DBT, la selectividad hacia la ruta de hidrogenación se expresó como la relación k_{CHB}/k_{BF} ; donde k_{CHB} y k_{BF} se refieren a las constantes de velocidad específica de las especies ciclohexilbenceno y bifenilo respectivamente.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se da conocer los principales efectos de la incorporación de boro a catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃; ilustrando los resultados obtenidos y discutiéndolos a partir de la información establecida o encontrada en la literatura.

2.1 CARACTERIZACIÓN

2.1.1 Absorción- Desorción de Nitrógeno.

La Tabla 3 presenta los resultados del análisis textural de los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x). Se puede observar en esta tabla, que el incremento en la cantidad de boro causa una progresiva reducción en el área superficial BET (A_{BET}) de los catalizadores con respecto al soporte (γ -Al₂O₃ calcinada). Si la comparación se hace respecto al catalizador libre de boro, se observa que para valores hasta el 3 %p de B₂O₃ el área superficial aumenta y para porcentajes superiores a este el área disminuye. Sin embargo, la distribución de poros no es afectada de manera significativa, como lo evidencian los valores de volumen total de poro (V_P) y diámetro promedio de poro (D_P) reportados en dicha tabla.

Este comportamiento es consistente con otros trabajos, que reportan que a bajas concentraciones de boro, éste se encuentra bien disperso sobre la alúmina sin afectar significativamente sus propiedades texturales [14], y que a altos contenidos de boro, las partículas de B₂O₃ bloquean los microporos de la alúmina haciendo que el área superficial disminuya [24-25]. Las caracterizaciones realizadas a los catalizadores modificados con boro presentadas por Li et al. [15, 26], indican que para el soporte γ -Al₂O₃-B₂O₃ especies de boro pueden formar monocapas en la superficie de la γ -Al₂O₃ cuando el contenido de B₂O₃ es bajo, pero que a medida que aumenta su contenido las especies de boro pueden formar múltiples capas y

la interacción entre la γ -Al₂O₃ y los óxidos de molibdeno y níquel se hacen más débiles.

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores

CATALIZADORES	A _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃ Calcinada	210	5.6	0.59
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (0)	185	5.4	0.50
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (2)	205	5.0	0.51
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (3)	191	4.8	0.46
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (6)	166	5.2	0.43
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (8)	126	5.8	0.37

A_{BET}: área superficial BET; V_p: volumen total de poro; D_p: Diámetro promedio de poro.
Fuente: Los Autores

Este efecto sobre el área superficial también se atribuye a la formación de diferentes estructuras de óxido de boro sobre la alúmina, las cuales pueden llegar a polimerizarse sobre el soporte dependiendo de la cantidad de boro impregnado, tal como lo demostraron Flego et al. [27]. Es así, que dentro de los catalizadores preparados en el presente trabajo, aquellos con una mayor reducción en su área específica corresponden a porcentajes de boro mayores al 3 %p, poniéndose en evidencia la posible formación de las estructuras poliméricas de óxido de boro mencionadas.

2.1.2 Espectroscopia Absorción Atómica.

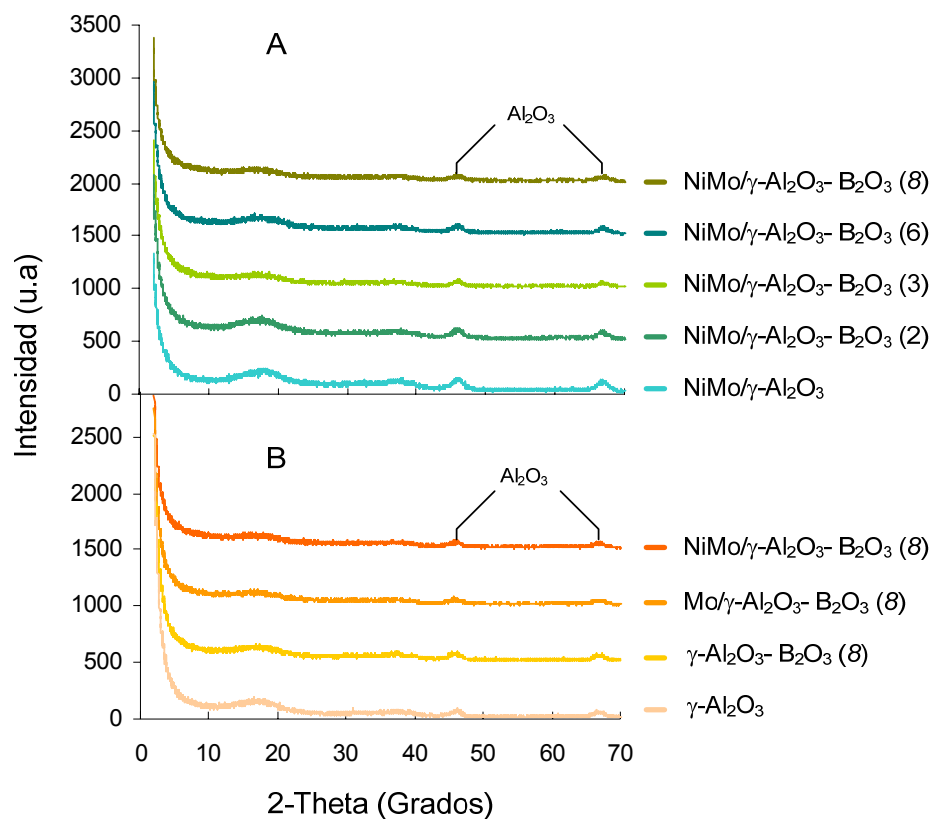
Mediante esta técnica fue posible comprobar que los contenidos reales de Mo y Ni en los catalizadores eran muy cercanos a los valores nominales, lo que indica una correcta aplicación del procedimiento de preparación empleado.

2.1.3 Difracción de Rayos X (DRX).

En la Figura 3 se ilustran los espectros de rayos X obtenidos de las muestras analizadas. En la parte A se muestra la superposición de los difractogramas de los

catalizadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$ ($x = 0, 2, 3, 6$ y 8%); donde se observa claramente los picos característicos de la alúmina. No se detectaron picos característicos de cristales de B_2O_3 ni tampoco de MoO_3 y NiO , lo cual indica que no hay aglomeración de fases Mo ó Ni , es decir que los metales están bien dispersos sobre el soporte, resultado que se encuentra en concordancia con lo obtenido por Ramírez et al [11]. Por el contrario Li et al [15, 26] observaron que para contenidos superiores al 3.5% B_2O_3 se detecta la formación de un pico, el cual es atribuido a la fase de MoO_3 .

Figura 3. Comparación de difractogramas de rayos X (A): catalizadores y (B): secuencia de impregnación del catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (8)



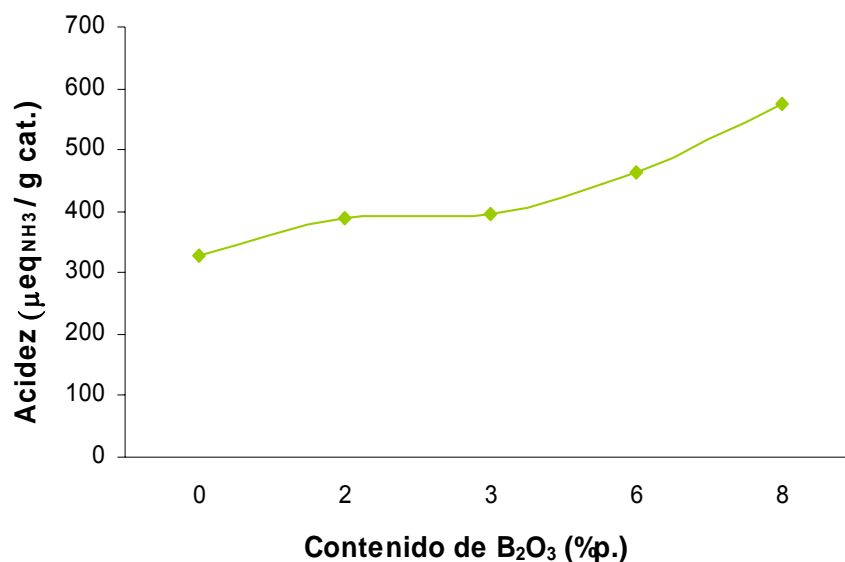
Fuente: Los Autores.

En la parte B, se aprecia los perfiles de difracción de los intermedios de impregnación para la preparación del catalizador de mayor contenido de $B_2O_3(8)$, que al igual que en el análisis anterior no se observan fases cristalinas de MoO_3 , NiO y B_2O_3 . Esta técnica no permitió obtener una información estructural relevante de los catalizadores, posiblemente por la naturaleza amorfa de la alúmina, la cual es una gran limitante y por esta razón no se descarta del todo la posible presencia de fases cristalinas distintas a la alúmina.

2.1.4 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH₃).

En la Figura 4 se muestra una gráfica de la acidez total del catalizador expresada como micro-equivalentes de amoníaco por unidad de masa de catalizador en función del contenido de B_2O_3 . En ella se observa que a medida que aumenta la cantidad de boro incorporada sobre el catalizador $NiMo/\gamma-Al_2O_3$, se incrementa considerablemente la acidez de este.

Figura 4. Acidez de los catalizadores $NiMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$ en función del contenido de B_2O_3 .



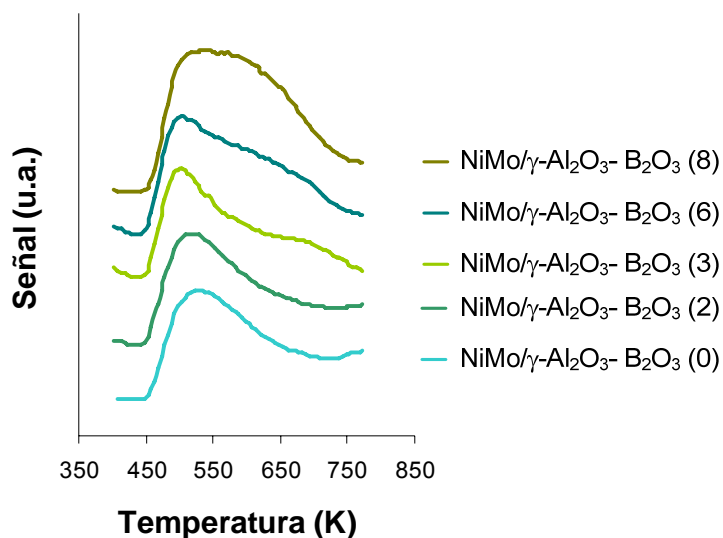
Fuente: Los Autores.

Estos resultados confirman el efecto reportado en la literatura en cuanto al aumento de la acidez con la incorporación de boro [10, 12, 15, 28], que indican que la cantidad y fuerza de los sitios ácidos de estos materiales, están relacionadas a la presencia y coordinación de iones boro (BO_4); los cuales aumentan con la cantidad de boro adicionada, logrando un incremento significativo en la acidez de los catalizadores.

Los resultados obtenidos del TPD- NH_3 muestran que el efecto del boro sobre la acidez de los catalizadores, depende necesariamente de la cantidad de boro incorporada, es decir, que para los catalizadores con $\% \text{B}_2\text{O}_3$ hasta un 3 %p. hay un incremento leve en la acidez, respecto al catalizador de referencia, y para valores mayores a éste porcentaje, se presenta un aumento significativo en la misma.

La Figura 5, muestra los resultados de TPD- NH_3 para los catalizadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3(x)$, como la señal del equipo (unidades arbitrarias) en función de la temperatura (K). En ella se observa claramente que el área bajo la curva de los termogramas aumenta a medida que se incrementa la cantidad incorporada de boro, lo cual indica que la modificación del catalizador NiMo con B_2O_3 incrementa considerablemente la densidad de los sitios ácidos, respecto al catalizador libre de boro. Este comportamiento se atribuye a que en la superficie de la alúmina boratada se forman grupos B-OH , que presentan mayor fuerza ácida que la de los grupos Al-OH que contiene la alúmina sin modificar [27].

Figura 5. Termogramas de TPD-NH₃ de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x).



Fuente: Los Autores.

2.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

A continuación se describen los resultados de los ensayos catalíticos realizados, expresándose la actividad como la constante de velocidad específica (k). En el **ANEXO A** se muestran los resultados del comportamiento catalítico de cada catalizador para cada reacción. En este caso, la actividad se presenta como el porcentaje de conversión total (%C_{Naf} y %C_{DBT}) en función del tiempo de reacción de los catalizadores.

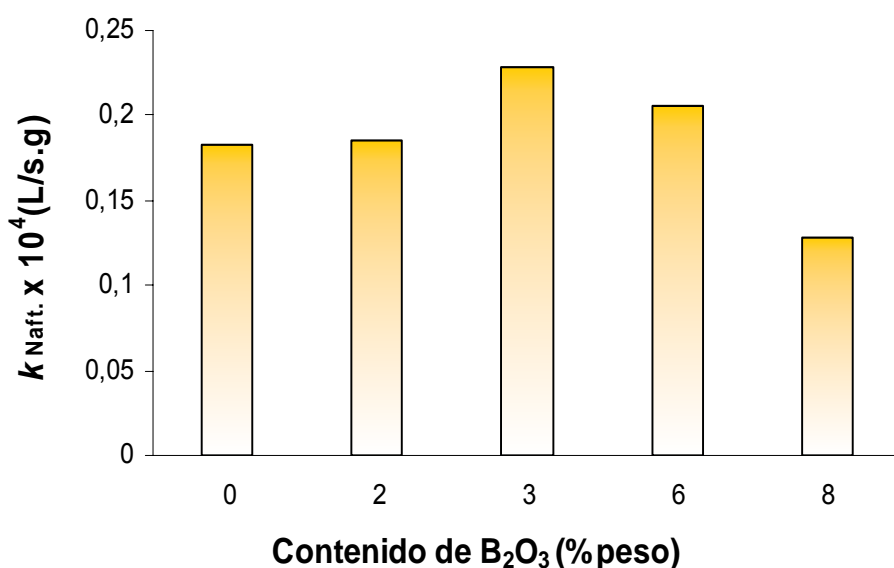
2.2.1 HDA de Naftaleno.

La Figura 6 presenta los valores en estado estable de la constante de velocidad específica (k) para los catalizadores preparados, en función del contenido de B₂O₃. Bajo las condiciones de reacción empleadas en este trabajo, el naftaleno se convirtió predominantemente a tetralina; solo una pequeña cantidad de decalina fue observada, lo cual está en concordancia con los resultados obtenidos por Isoda et al [29]. La actividad de los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) en la HDA

de naftaleno, incrementa con la adición de boro hasta un valor igual a 3 %p. de B_2O_3 y decrece con adiciones mayores. Solamente el catalizador cuyo contenido de B_2O_3 es del 8 %p. presenta una actividad inferior a aquella observada para el catalizador libre de boro. Estos resultados obtenidos revelan la existencia de una región máxima de actividad catalítica en función del contenido de boro, presentando un comportamiento tipo volcán. La misma tendencia fue observada por Li et al. [26], quienes evaluaron el efecto del contenido de B_2O_3 en catalizadores $NiMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3$ sobre su desempeño en la reacción de HDA de 1-metil-naftaleno. Estos autores reportan un comportamiento tipo volcán, con un máximo en actividad para un porcentaje molar de 1% de B_2O_3 y defienden sus resultados diciendo que para bajas concentraciones de boro se produce un aumento en la dispersión de los óxidos precursores NiO y MoO_3 , lo cual favorece la capacidad hidrogenante del catalizador, y que para contenidos mayores de B_2O_3 , decrece la interacción entre los óxidos precursores de Mo y Ni con el soporte $\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$, disminuyendo así, la capacidad hidrogenante del mismo. Sibeijn et al. [30] encontraron que la superficie de la γ -alúmina es completamente cubierta a altos contenidos de B_2O_3 (>5 %p.), sugiriendo que a valores por encima de éste se forman estructuras poliméricas, que pueden llegar a disminuir la actividad del catalizador debido al debilitamiento que sufre la interacción entre los óxidos precursores molibdeno y níquel con el soporte $\gamma-Al_2O_3-B_2O_3$ [10]. La conformación de tales polímeros se discutió en los resultados de las propiedades texturales, donde se sugirió la formación de éstos a contenidos mayores del 3 %p. de B_2O_3 , y así mismo se propone que estas estructuras poliméricas afectan la interacción entre el Mo y el soporte, haciendo que disminuya la actividad catalítica en la HDA de naftaleno. También Chen et al [13] mencionan que el boro en exceso, es decir después de saturada completamente la superficie de la alúmina, se puede estar depositado en los sitios activos de ésta, disminuyendo la actividad del catalizador.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se puede deducir que el comportamiento de la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación varía de acuerdo a la distribución de la estructura del boro sobre la alúmina.

Figura 6. Constante de velocidad específica (k), en estado estable, en HDA de naftaleno, versus contenido de B_2O_3 en catalizadores $NiMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$.*



*Condiciones de reacción: $T = 563$ K, $P = 5$ Mpa, flujo de alimento = 30 mL/h; relación H_2 /carga líquida = 500LN/L.
Fuente: Los Autores.

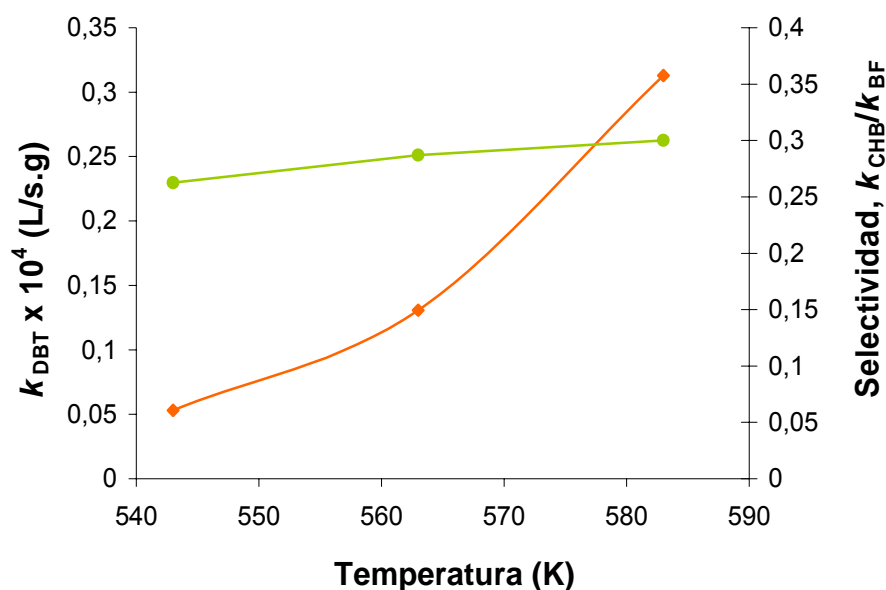
2.2.2 HDS de DBT.

La Figura 7 muestra el desempeño catalítico en la HDS de DBT de los catalizadores $NiMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$ en función del contenido de B_2O_3 . En general, la actividad en HDS de catalizadores $NiMo/\gamma-Al_2O_3-B_2O_3(x)$ disminuyó con el aumento en la cantidad de B_2O_3 introducida. Li et al [15], discutieron el efecto de la adición de boro a catalizadores NiMo sulfurados. En la HDS de DBT estos autores obtuvieron un comportamiento tipo volcán con un máximo de actividad para un contenido de B_2O_3 de 1% molar. Haciendo alusión solo a los porcentajes de B_2O_3 que se estudiaron en este trabajo, se encontró que en concordancia con ellos, el

comportamiento decreciente en la actividad es el mismo. Los reportes de la literatura mencionan que la incorporación de boro a la alúmina cambia la interacción entre los óxidos precursores de níquel y molibdeno y los grupos hidroxilo de la alúmina [10, 27], haciendo que la actividad total de HDS de DBT sobre catalizadores NiMo modificados con boro disminuya [15, 26, 31].

De la misma manera que en la HDA, se puede advertir que el área específica influye directamente en la actividad para esta reacción, ya que a medida que aumenta la cantidad de boro incorporada, respecto a la alúmina, disminuye el área superficial al igual que lo hace la actividad total del catalizador.

Figura 7. Actividad y selectividad en la reacción de HDS de DBT sobre catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) en función del contenido de B₂O₃. (▲ Actividad DBT, ■ Selectividad HID).*



*Condiciones de reacción: T = 583 K; p = 5Mpa;
 flujo de alimento = 30 mL/h; relación H₂/carga líquida = 500LN/L.
 Fuente: Los Autores.

Contrario a lo que sucede con la actividad, la selectividad hacia la ruta HID presentó un incremento con el aumento en la cantidad de boro; destacándose como el más selectivo el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(8). Este comportamiento

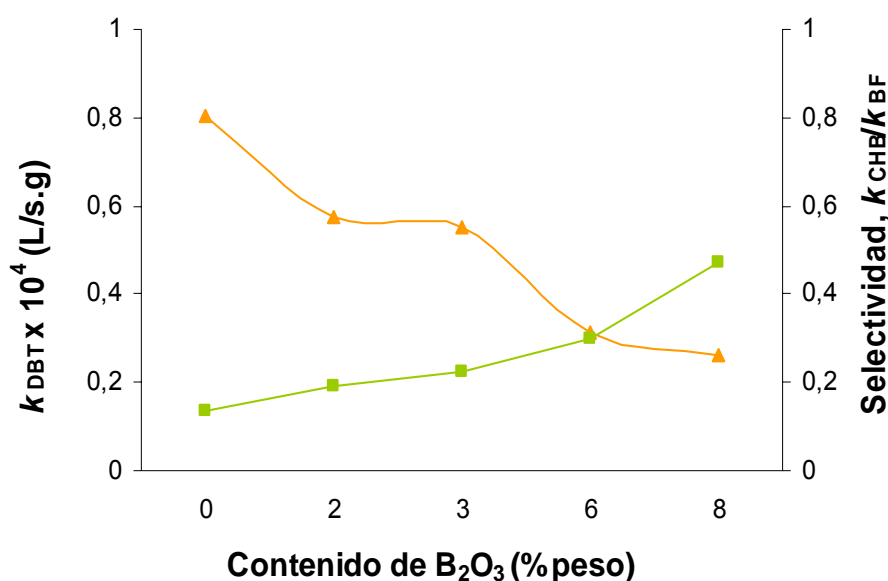
puede asociarse al aumento en la acidez del soporte modificado con boro, tal como lo han descrito antes varios autores [10, 12, 26, 27]. Y como se demuestra en los resultados obtenidos con TPD-NH₃ donde se ve claramente el aumento de la acidez con el contenido de boro (ver Figura 4), destacándose la similitud entre el perfil de la curva de acidez con la curva de selectividad hacia la ruta HID. Por tanto se puede argumentar, que un incremento en la fuerza de los centros ácidos, de los soportes de catalizadores para HDS, favorece la función hidrogenación de los mismos [8]. Torres-Mancera et al [11], evaluaron el efecto en la actividad de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(x) mediante reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y DBT, y determinaron que la adición de boro al catalizador favorece la selectividad hacia la ruta HID de la HDS de DBT. En concordancia con nuestro trabajo, estos autores concluyen que la inclusión de boro en el catalizador NiMo mejora la función de hidrogenación. Por otra parte, cabe mencionar que el comportamiento hacia la ruta HID (curva ascendente) de la HDS de DBT no es similar a la hidrogenación de un aromático (curva tipo volcán), ya que un aumento o disminución en la capacidad de hidrogenación de los sulfuros NiMo no implica el mismo desarrollo de la ruta HID, esto puede deberse a que la molécula DBT es más refractaria a la hidrogenación que la molécula de naftaleno.

2.2.2.1 Efecto de la temperatura sobre la reacción de HDS de DBT.

En la Figura 8, se muestra el comportamiento en la reacción de HDS de DBT del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(6) en función de la temperatura. Allí se observa, como era de esperarse, un aumento considerable en la actividad con el incremento en la temperatura, teniéndose que para T = 543 K la conversión de dibenzotiofeno es de 27 % y para T = 583 K la conversión es de 84 %. Por otra parte, la selectividad hacia la ruta de nuestro interés no se ve afectada significativamente con este cambio de temperatura, ya que como se observa en la gráfica la pendiente de la curva es casi nula. Este resultado permite confirmar que la ruta HID de la HDS de DBT no está sujeta a limitaciones cinéticas y por

consiguiente el cálculo de la selectividad solo se ve influenciado por el comportamiento de su fase activa.

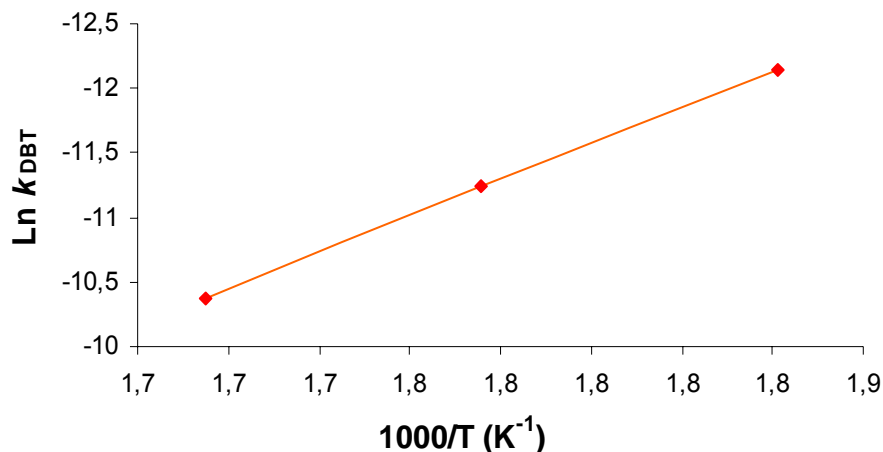
Figura 8. Actividad y selectividad en la reacción de HDS de DBT sobre el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(6) en función de la temperatura. (♦ Actividad DBT, ● Selectividad HID).*



Condiciones de reacción: T = 583 K; p = 5MPa;
 flujo de alimento = 30 mL/h; relación H₂/carga líquida = 500LN/L.
 Fuente: Los Autores.

La energía de activación se determinó experimentalmente efectuando la reacción de HDS de DBT sobre el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(6) a tres temperaturas (543, 563 y 583 K) como se muestra en la Figura 9, obteniéndose una energía de activación, E_a = 117 KJ/mol. Broderick y Gates [32] encontraron que en la reacción de HDS de DBT con catalizadores CoMo/Al₂O₃ (548-545 K, 3.4–16.2 MPa) la energía de activación es de 126 KJ/mol, observándose que aunque se trata de dos sistemas catalíticos diferentes, los valores son del mismo orden que el valor encontrado en este trabajo de grado.

Figura 9. Cálculo de la energía de activación para la HDS del DBT.



Fuente: Los Autores.

2.2.3 Reacción simultánea de HDA de Naftaleno y HDS de Dibenzotiofeno.

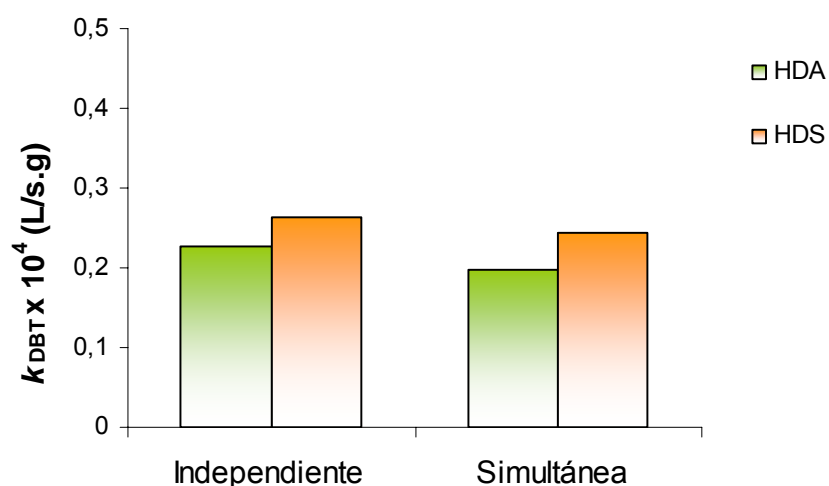
La Figura 10 presenta la comparación entre las reacciones de HDA de naftaleno y HDS de DBT cuando ocurren de forma independiente y simultánea a las mismas condiciones de presión y temperatura. Se presentan los resultados para el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(8), que fue el que presentó la más baja actividad en la HDA y HDS, pero la mejor selectividad hacia la ruta HID de la HDS y tiene la acidez total más alta. Como se observa en la Figura 10, la actividad catalítica de los ensayos independientes comparada con la actividad de la reacción en simultáneo no se afecta significativamente. Lo cual indica que no hay competencia entre estas dos reacciones y que se están llevando a cabo en dos tipos de sitios activos, uno donde ocurre la hidrogenación del aromático (HDA de naftaleno) y otro en donde sucede la hidrogenólisis del enlace C-S del dibenzotiofeno (HDS de DBT).

Varios estudios cinéticos con moléculas modelo han indicado la existencia de dos tipos de sitios catalíticos, [31-33]. Entre ellos Massot et al. [34] y Muralidhar et al. [31] sugieren que diversas funcionalidades catalíticas están asociadas a diferentes

sitios catalíticos, pues de otra manera las actividades mostrarían tendencias similares.

Con estos resultados también se puede apreciar que la selectividad hacia la ruta HID de la HDS de DBT no tuvo cambios significativos en su valor tanto para la reacción independiente como simultánea, dando a entender que ambas rutas de reacción toman lugar en el mismo sitio activo de HDS, siendo éste diferente al sitio activo de HDA. Con lo anterior, se puede concluir que la HDA del naftaleno presenta un comportamiento distinto a la ruta HID de la HDS de DBT debido a que ambos tipos de hidrogenación ocurren en sitios activos distintos.

Figura 10. Comparación de la actividad catalítica entre la reacción independientes y simultánea del catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(8).



Fuente: Los Autores.

3. CONCLUSIONES

El efecto de la adición de boro sobre catalizadores Ni(4.5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃ se puede resumir en los siguientes puntos:

1. La incorporación de boro al soporte de catalizadores Ni(4.5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃ condujo a cambios en su estructura y su función ácida, reportándose la disminución en el área superficial y el incremento en la acidez con el aumento en la cantidad de boro introducida.
2. La actividad en la HDA de naftaleno tuvo un comportamiento tipo volcán, con respecto al contenido de boro. La razón de este comportamiento se relaciona con la distribución de la estructura del boro sobre el soporte según el contenido de éste.
3. La presencia de boro ocasionó un efecto negativo en la actividad catalítica en la HDS de DBT, este desempeño se asocia directamente con la disminución en el área superficial. Por el contrario, la selectividad hacia la ruta HID de la HDS de DBT presentó un ligero aumento con la incorporación de boro, tendencia atribuida al incremento en la acidez del catalizador.
4. Los resultados de los ensayos independientes y simultáneo, de HDA y HDS, indican la existencia de dos sitios activos sobre la fase activa del catalizador; uno donde ocurre la hidrogenación del compuesto aromático y otro donde se lleva a cabo a hidrogenólisis del enlace C-S de moléculas tipo DBT.
5. El comportamiento en la HDA de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃, no está en correspondencia directa con la selectividad hacia la ruta HID de la HDS de DBT, ya que cada hidrogenación ocurre en un sitio activo distinto, presentándose así escenarios catalíticos diferentes.

4. RECOMENDACIÓN

Caracterizar de una manera más detallada la acidez de los catalizadores para determinar la cantidad de sitios ácidos y la naturaleza de estos.

5. BIBLIOGRAFIA

1. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) <http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>
2. European directive 98/70/CE, 1998.
3. <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=206&conID=37253>
4. http://www.ecopetrol.com.co/documentos/38342_Resolucion_1180_21-06-06.pdf
5. J.G. Speight, *The Chemistry and Techonlogy of Petroleum*, 3^{ra} Ed., Marcel Dekker, New York, 1999.
6. C. Marcilly, *J. Catal.*, 216 (2003) 47.
7. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.*, 191 (2000) 409.
8. M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire, *Catal. Today*, 84 (2003) 129.
9. S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1227.
10. M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Fuel* 79 (2000) 487.
11. P. Torres-Mancera, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas Castillo; *AMIDIQ*, vol 5, No. 3 (2006)219.
12. K. P. Peil, L. G. Galya, G. J. Marcelin, *J. Catal.*, 115 (1989) 441.
13. Y. W. Chen, M. C. Tsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 2040.
14. U. Usman, M. Takaki, T. Kubota, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A*, 286 (2005) 148.
15. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada and A. Nishijima, *J. Catal.*, 170 (1997) 357.
16. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.*, 225 (2004) 417.
17. J. Mijoin, G. Pérot, F. Bataille, J.L. Lemberon, M. Breysse, S. Kasztelan, *Catal. Letters*, 71 (2001) 3.
18. M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.*, 61 (1980) 523.
19. L. Portela, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.*, 156 (1995) 243.

20. Perkin-Elmer. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Norwak, Connecticut, U.S.A. 1976.
21. S. Giraldo, A. Centeno. Desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotreatmento (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.
22. M. Cattenot, C. Geantet, C. Glasson, M. Breysse, *Appl. Catal. A.*, 213 (2001) 217.
23. M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé, B. Jouguet, C. Leclercq, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 127 (1999) 153.
24. D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Appl. Catal. A*, 260 (2004) 137.
25. J.L. Dubois, S. Fujieda, *Catal. Today*, 29 (1996) 191.
26. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada and A. Nishijima, *Appl. Catal. B*, 16 (1998) 255.
27. C. Flego, W. O'Neil. Parker Jr., *Appl. Catal. A: Gen.*, 185 (1999) 137.
28. S. Sato, M. Kuroki, T. Sodesawa, F. Nozaki, G.E. Maciel, *J. Mol. Catal. A*, 104 (1995) 171.
29. T. Isoda, S. Nagao, X.L. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Energy Fuels* 10 (1996) 482.
30. M. Sibeijn, J.A.R. van Veen, A. Bliet, J.A. Moulijn, *J. Catal*, 145 (1994) 416.
31. G. Muralidhar, F. E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.*, 85 (1984) 44.
32. D.H. Broderick and B.C. Gates, *A.I.Ch.E.J.*, 27 (1981) 663.
33. M. Zdrzil, *Catal. Today*, 3 (1988) 269.
34. F. E. Massoth, G. Muralidhar, *Proceedings, Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum* (H. F. Barry and P. C. H. Mitchell, Eds.), Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Michigan, 1982 p. 343.

ANEXO A. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO

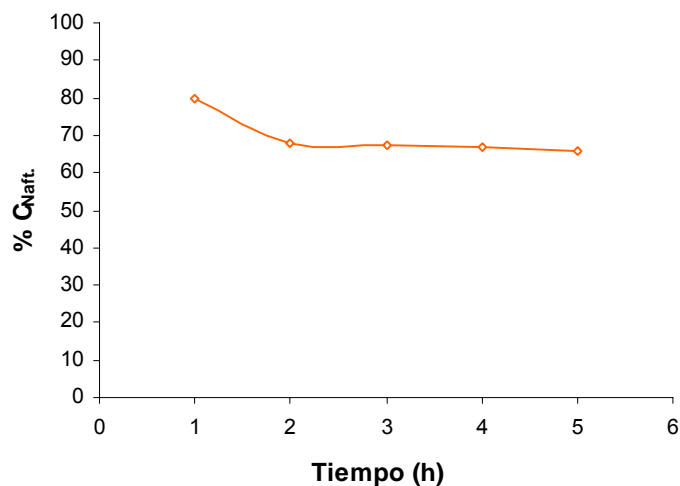
La actividad catalítica para HDA y HDS también se expresó como el porcentaje de conversión total (%C_{Naf} y %C_{DBT}), calculada como el cambio de la concentración del naftaleno y del dibenzotiofeno respectivamente entre la entrada (C₀) y salida del reactor (C_f) medidas en condiciones de estado estable, mediante la siguiente ecuación:

$$\%C = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100$$

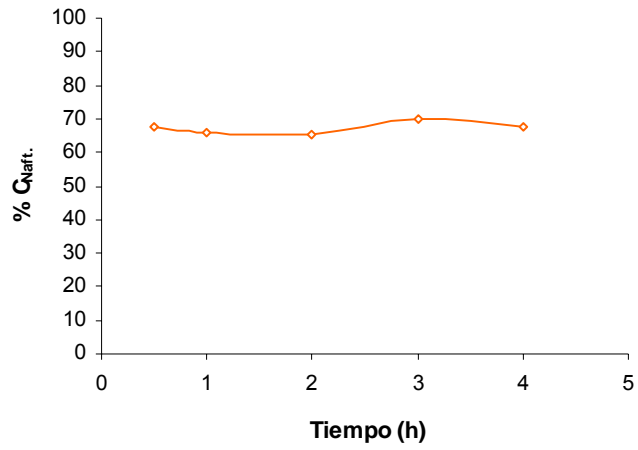
Los resultados del comportamiento catalítico de cada catalizador para cada reacción se muestran en las siguientes figuras como la conversión en función del tiempo de reacción:

Hidrogenación de Naftaleno

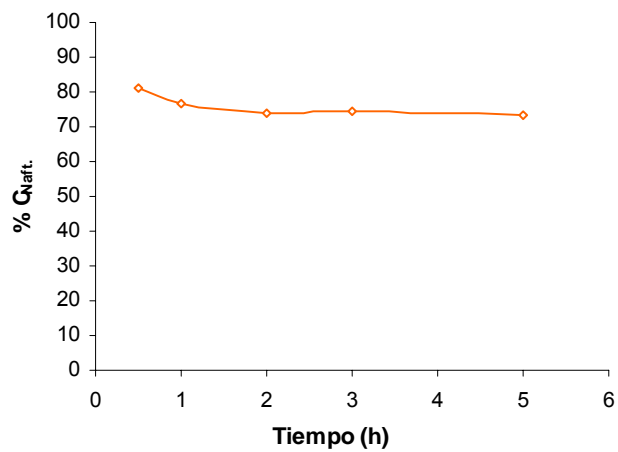
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(0), T = 290°C



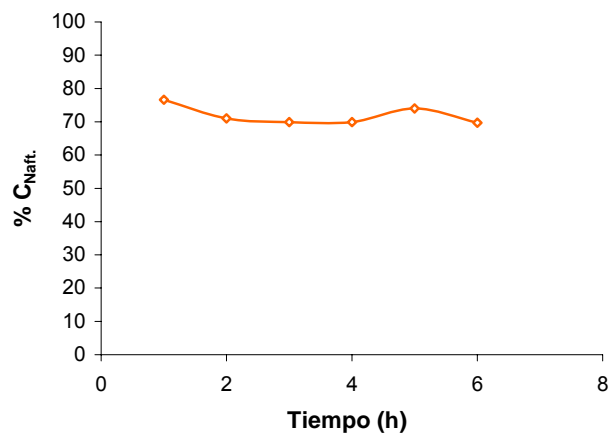
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(2), T = 290°C



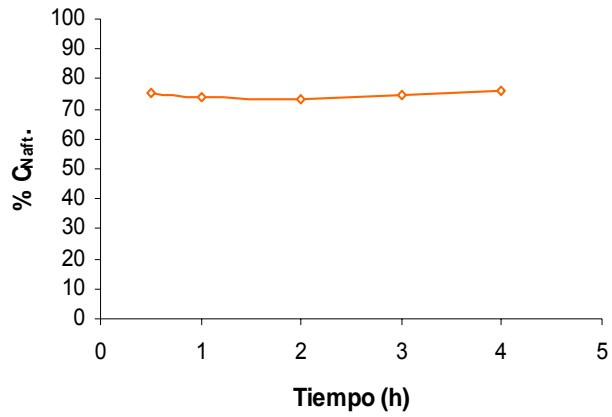
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ (3) , T = 290°C



Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(6), T = 290°C

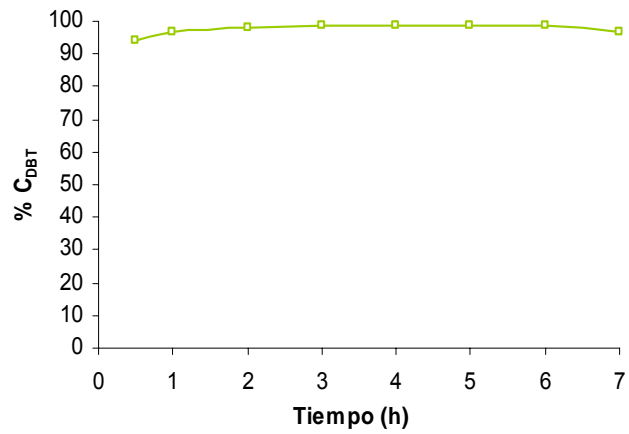


Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(8), T = 290°C

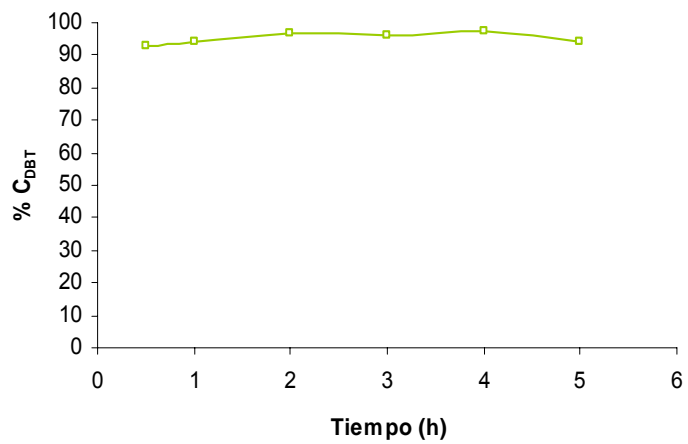


Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

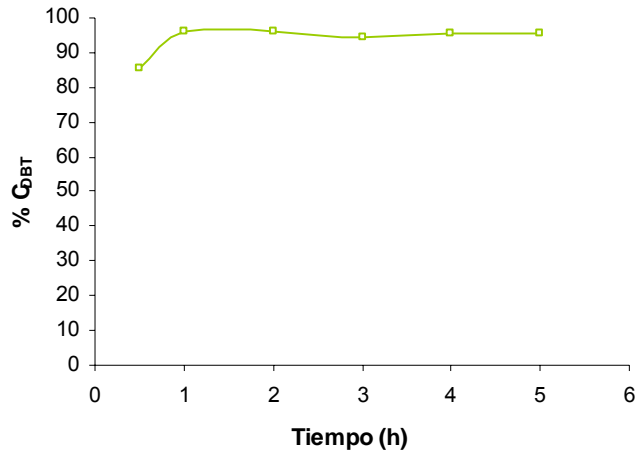
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(0), T = 310°C



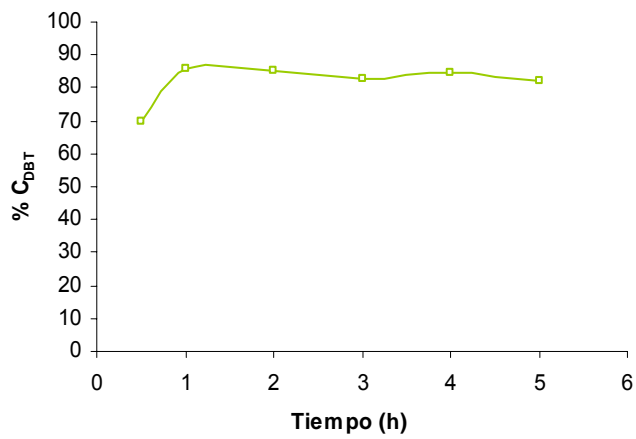
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(2), T = 310°C



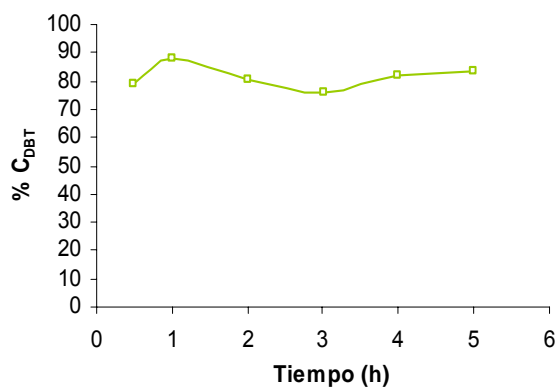
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ (3) , T = 310°C



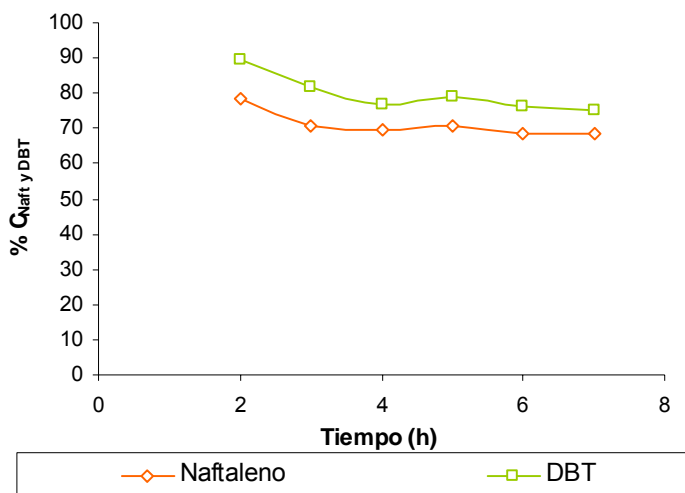
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(6), T = 310°C



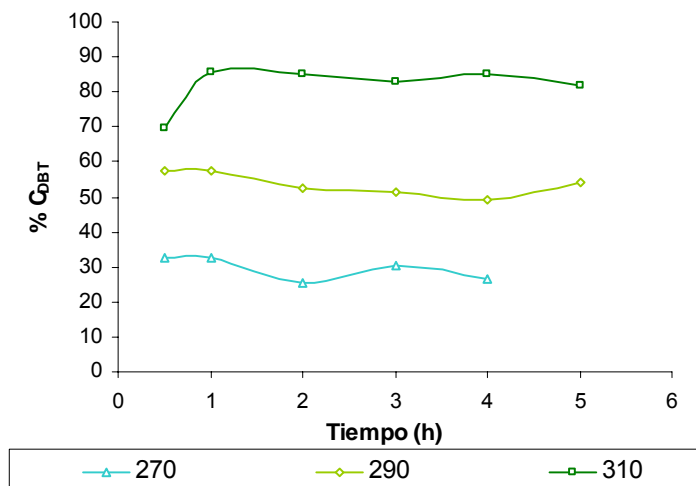
Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(8), T = 310°C



Reacción simultanea HDA de naftaleno y HDS de dibenzotiofeno para el catalizador Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(8)



HDS de DBT a diferentes temperaturas para el catalizador Ni(4,5)Mo(9)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(6)



ANEXO B. PUBLICACIÓN Y DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de este trabajo de grado han servido para hacer las siguientes publicaciones:

Katherine Rojas Restrepo, Lyna E. González Ardila, Victor G. Baldovino Medrano, Sonia A. Giraldo y Aristóbulo Centeno. *“Influencia de la incorporación de boro al catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ sobre su función hidrogenante en reacciones de HDT”*. Memorias del V Simposio Colombiano de Catálisis, Bucaramanga, Octubre de 2007.

Además, algunos de los resultados fueron incluidos en la ponencia *“Evaluación de las funcionalidades de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ en reacciones de HDA de naftaleno y HDS de dibenzotiofeno”* que fue sometida en el XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Málaga-Benalmádena-Costa. España, 2008.