

**ADRIAN BENITEZ PATRICIO**



\* 5 3 0 9 5 6 6 2 5 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES  
DE NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) Y SU ACTIVIDAD  
EN REACCIONES DE HIDRODESULFURACION,  
HIDRODESNTROGENACION E HIDROCRaqueo**

**MEMORIA**

para aspirar al grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

dirigida por

**Dr. D. Antonio López Agudo**

Investigador del

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, C. S. I. C.

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Departamento de Química Inorgánica**

**1992**

A mi familia,  
Especialmente al más  
pequeño, Juan Carlos.

*-En tu tierra- dijo el principito- los hombres cultivan cinco mil rosas en un mismo jardín.. Y no encuentran lo que buscan...*

*-No lo encuentran...- respondió.*

*-Y, sin embargo, lo que buscan podría encontrarse en una sola rosa o en un poco de agua...*

*-Seguramente- respondió.*

*Y el principito agregó:*

*-Pero los ojos están ciegos. Es necesario buscar con el corazón.*

(El Principito.- Antoine de Saint-Exupéry)

## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral ha sido realizada en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, bajo la dirección del Dr. Antonio López Agudo, a quien me complace expresar mi gratitud por su valiosa ayuda.

Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que trabajan en el ICP por su constante apoyo y por hacerme sentir como en casa. En especial a la Dra. Sagrario Mendioroz, Dr. José Luis G. Fierro y D. Manuel Toural por su participación en distintas etapas de este trabajo. A Dña. María del Mar López por su valioso trabajo en el mecanografiado de esta tesis.

Asimismo agradezco al Dr. Jorge Ramírez, Lic. Perla Castillo y Lic. Jesús Gracia, de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su colaboración en la realización de este trabajo.

Deseo agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (México) y al Instituto de Cooperación Iberoamericana (España) la ayuda económica recibida.

Que quede aquí mi agradecimiento y recuerdo a mis amigos del Instituto por todos los momentos felices: Luisa María, Rafa, Rosa, Miguel Angel, María Luisa, Kiko y Ana; "los de siempre", con los que he realizado "esos" viajes. A Mari Carmen, Verónica, Gloria, Cristinita, Marisa, Mariví, Miguel P., Elena, Pilar y Teresa. Con amor.

A María das Graças-Francisco-Manolo, amigos con los que compartí alegrías. Todo mi amor.

Con mucho cariño a Nati Vallejo, Isabel Botello, Lucía Bernardina R. y Carmen López.

A mis amigos Luis G., Gema, Juan O., Paul, Mari Carmen, Stephan, Alicia, Paco, Victoria, Brenda, François, Volker, Lázaro Lugo y Juan D. Los llevo en mi corazón.

A los amigos mexicanos con los que he compartido la experiencia de vivir fuera de nuestro país: Jesús A., Blanca E., María Angeles e Irma.

Me llevo el recuerdo de España, por lo que aquí he disfrutado.

A mis amigos de toda la vida. Dora, Mauro, Blanca Lilia, Toño, Barry, Omar, Willie, Manolo, Raquel, Glafira, Victor (Xalapa). Angelita, Toñita, Isauro, Daría, Celia, Luis Carlos, Mike, Jaime, Georgina y Yolanda (D.F.).

Por último, pero los primeros, a mis Padres Margarita y Alfonso que me han dado todo. A mis hermanos, que quiero mucho: Rosa, Ramón, Concepción, Esteban, Benito, Graciela, Olivia, Ramón Javier, Olga y Sergio. A mis sobrinos: Lucio, Eréndira, Luis, Elisabeth, Sofía, Alfonso, Lalo, Itzel Valeria, Nayeli y Claudia. A Paz y a todos los tios y Primos.

## INDICE

	<u>Págs.</u>
<b>I. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
I.1. Generalidades.....	2
I.2. Catalizadores de NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para hidrotratamiento.....	5
I.3. Fluor como aditivo de catalizadores de hidrodesulfuración.....	14
I.4. Objetivos.....	21
<b>II. TECNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>23</b>
II.1. Aparato para las medidas de actividad.....	24
II.1.1. Sistema de alimentación.....	24
II.1.2. Precalentador.....	26
II.1.3. Reactor.....	26
II.1.4. Separador de gases y líquidos.....	27
II.1.5. Sistemas de medida de la presión y de la temperatura.....	28
II.1.6. Medida del flujo de los gases de salida.....	28
II.1.7. Dispositivos de seguridad.....	28
II.2. Análisis del reactante y de los productos de reacción.....	28
II.2.1. Hidrodesulfuración de tiofeno.....	29
II.2.2. Hidrodesnitrogenación de piridina.....	30
II.2.3. Hidroconversión de n-heptano.....	30
II.3. Descripción de una medida de actividad y expresión de los resultados.....	33
II.4. Preparación de los catalizadores.....	39
II.4.1. Etapa de impregnación.....	40
II.4.2. Etapa de secado.....	41
II.4.3. Etapa de calcinación.....	42
II.4.4. Etapa de activación.....	42
II.5. Técnicas de caracterización.....	43
II.5.1. Difracción de rayos X.....	43
II.5.2. Superficie específica.....	44
II.5.3. Espectroscopía de reflectancia difusa.....	44
II.5.4. Medidas de acidez.....	44
II.5.5. Espectroscopía de infrarrojo de NO adsorbido.....	46
II.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	47
<b>III. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>49</b>
III.1. Preparación de los catalizadores.....	50
III.1.1. Estudio previo.....	50
III.1.1.1. Condiciones de impregnación.....	51

	<u>Págs.</u>
III.1.1.1.a. Método de impregnación.....	53
III.1.1.1.b. Sal de W para la impregnación.	54
III.1.1.1.c. Temperatura de impregnación...	54
III.1.1.1.d. Impregnación simultánea o sucesiva.....	55
III.1.1.1.e. Contenido de fase activa.....	55
III.1.1.2. Condiciones de sulfuración.....	56
III.1.2. Método seleccionado para la preparación de los catalizadores y composición final.....	59
III.1.3. Condiciones de sulfuración seleccionadas.....	61
III.2. Ensayos previos de actividad.....	61
III.2.1. Hidrodesulfuración de tiofeno.....	62
III.2.1.1. Influencia del peso de catalizador y de la temperatura de reacción.....	62
III.2.1.2. Influencia del flujo de alimentación de reactante.....	63
III.2.1.3. Condiciones de operación seleccionadas....	64
III.2.2. Hidrodesnitrogenación de piridina.....	64
III.2.2.1. Influencia del peso de catalizador y de la temperatura de reacción.....	64
III.2.2.2. Influencia del flujo de alimentación de reactante.....	65
III.2.2.3. Condiciones de operación seleccionadas....	66
III.2.3. Hidroconversión de n-heptano.....	67
III.2.3.1. Influencia del flujo de alimentación de reactante y de la temperatura.....	67
III.2.3.2. Hidro craqueo térmico.....	68
III.2.3.3. Condiciones de operación seleccionadas....	68
III.2.4. Ensayos de difusión.....	69
III.3. Actividad catalítica.....	70
III.3.1. Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.....	70
III.3.1.1. Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.....	70
III.3.1.2. Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante.....	77
III.3.2. Reacción de hidrodesnitrogenación de piridina.....	83
III.3.2.1. Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.....	83
III.3.2.2. Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante.....	91
III.3.3. Reacción de hidroconversión de n-heptano.....	103
III.3.3.1. Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante.....	103
III.3.3.1.a. Productos de reacción, actividad y selectividad.....	103

	<u>Págs.</u>
III.3.3.1.b. Distribución de los productos de isomerización.....	113
III.3.3.1.c. Distribución de los productos de hidrocraqueo.....	118
III.3.3.2. Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante.....	123
<b>IV. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES.....</b>	<b>146</b>
IV.1. Difracción de rayos X.....	147
IV.2. Superficie específica.....	148
IV.3. Espectroscopía de reflectancia difusa.....	151
IV.4. Medidas de acidez.....	157
IV.5. Espectroscopía IR de NO adsorbido.....	160
IV.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	165
<b>V. DISCUSION GENERAL.....</b>	<b>175</b>
V.1. Efecto del fluor sobre la estructura del catalizador NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	176
V.2. Efecto del fluor sobre la acidez superficial de los catalizadores...	180
V.3. Efecto del fluor sobre la HDS de tiofeno.....	183
V.4. Efecto del fluor sobre la HDN de piridina.....	186
V.5. Efecto del fluor sobre la hidroconversión de n-heptano.....	192
<b>VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....</b>	<b>195</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>201</b>

## **I. INTRODUCCION**

# I. INTRODUCCION

## I.1. GENERALIDADES

Es conocida la importancia de los procesos catalíticos en la industria del refino del petróleo, que tienen entre sus objetivos principales la obtención de gasolinas y combustibles de alto número de octano, así como la producción de materias primas para la industria petroquímica. Dentro de ellos destacan por su importancia y volumen los procesos de hidroprocesamiento, que son el sector de la industria del refino que ha crecido más rápidamente en los últimos años. Cambios en la calidad y disponibilidad de los crudos y en la estructura del mercado de combustibles, que tiende a desplazarse hacia gasolinas y destilados medios en detrimento del fuel residual, han impulsado fuertemente el crecimiento de los procesos catalíticos que realizan la transformación de las fracciones pesadas en ligeras y la eliminación de heteroátomos, que son los citados procesos de hidroprocesamiento. Estos engloban procesos de hidrocraqueo (HC), hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrometalización (HDM), hidrodeshidroxigenación (HDO) y ciertos procesos de hidroisomerización; en todos ellos, a excepción del último, siempre tienen lugar reacciones de hidrogenación y de ruptura de enlaces C-X.

El crecimiento de estos procesos, sobre todo los de hidrot ratamiento (HDS, HDN y HDM), es así mismo también impulsado por la creciente tendencia legislativa de muchos gobiernos a restringir los límites en contenidos de S y N en los combustibles, para reducir la contaminación ambiental. A este respecto, resaltamos que en los próximos años en algunos países industriales el contenido máximo en S de los gasóleos se pretende fijar en el 0.05 %. Un valor realmente muy bajo, que muy difícilmente se puede lograr con los actuales catalizadores comerciales de hidroprocesamiento.

Los catalizadores de hidroprocesamiento, que comenzaron a emplearse hace más de 60 años, están constituidos generalmente por sulfuros de los metales de transición (1). Antes de la segunda guerra mundial el interés de estos catalizadores se centraba en su actividad para la hidrogenación de licuados del carbón (en los que existían altos contenidos de compuestos de azufre) y en su alta estabilidad en estas condiciones. Basándose en esta habilidad para mantener alta actividad hidrogenante en presencia de compuestos de azufre se desarrolló su utilización en procesos de HDS. Así, pues, en este primer período se descubrió rápidamente que los sulfuros de Co, Ni, Mo y W y sus mezclas eran los más activos para HDS y los menos caros de los sulfuros de los metales de transición (2). Después de la segunda guerra mundial su mayor aplicación fue en procesos de hidrot ratamiento, principalmente para la eliminación de azufre (HDS) en derivados del petróleo y mejora (por hidrogenación) de la calidad de algunos de sus productos, y en menor proporción eliminación también de compuestos de nitrógeno (HDN). Los catalizadores más utilizados en la mayoría de las refinerías del mundo fueron inicialmente los de CoMo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, que presentaban una alta actividad para HDS y, en algunos casos, cuando se deseaba una actividad hidrogenante adicional, los de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con los cambios en la calidad de

los crudos, precio del petróleo y modificaciones en la demanda de los productos de refino, así como calidad de éstos (menores contenidos de compuestos de nitrógeno) se ha producido un desplazamiento hacia la utilización de catalizadores de NiMo modificados con aditivos (F, P) y últimamente de NiW, para tratar de reforzar por una parte la función hidrogenante y deshidrogenante y, por otra, la función ácida. El reforzamiento de ésta se debe a la necesidad anteriormente citada de hidroprocesar las fracciones pesadas para transformarlas en los derivados medios y ligeros que demanda el mercado actual y futuro. Como estas fracciones pesadas contienen mayores porcentajes de compuestos de S (hasta 5%), N (hasta 1%) y metales, se exige, pues, una nueva generación de catalizadores con mayor actividad para HDS, HDN y HC, mayor selectividad a los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento. La mayoría de los catalizadores comerciales en uso se optimizaron para procesos de HDS de fracciones ligeras y medias, no siendo, por tanto, los óptimos para las necesidades actuales y, sobre todo, del futuro, en donde se requiere un adecuado balance, dependiendo de la alimentación y producto deseado, entre las tres funciones que deben realizar: hidrogenólisis, hidrogenación e hidrocraqueo.

Para satisfacer las necesidades de la industria del refino y calidad de los productos petrolíferos mencionados, la catálisis ha de desarrollar nuevos catalizadores de hidroprocesamiento. Este objetivo se intenta actualmente a través de tres líneas de investigación: a) modificación de los catalizadores convencionales mediante la incorporación de aditivos adecuados, b) sustitución o modificación del soporte usual de alúmina por otros soportes, y c) búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad que los actuales de Mo y W.

Esta memoria se enmarca en la primera línea de investigación: la incorporación de un

aditivo, en concreto flúor, a catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una revisión del efecto de este aditivo se expone en el apartado I.3. Previamente se revisará el conocimiento actual sobre los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin aditivo.

## **I.2. CATALIZADORES DE NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA HIDROTRATAMIENTO**

En la última década ha crecido notablemente la utilización de los catalizadores de NiW en procesos de hidrotratamiento, especialmente cuando se desea hidrogenar profundamente los aromáticos. Este uso ha generado mayor interés científico sobre la estructura y propiedades superficiales de los catalizadores de W, de los cuales se tenía, hasta muy recientemente, un conocimiento esencialmente indirecto, que procedía mayoritariamente del logrado sobre los catalizadores homólogos de CoMo y NiMo, que se hacía extensible a los de NiW basándose en la similitud de la química de los compuestos de Mo y W.

El número de estudios reportados sobre los catalizadores de NiW, y particularmente relativos a caracterización, es relativamente muy pequeño comparado con la extensa bibliografía dedicada a los catalizadores de CoMo y NiMo, véase, por ejemplo, alguna revisión reciente sobre el tema (3-6). Sin embargo, hay que señalar que estos sistemas catalíticos son muy similares entre sí, es decir, tanto en CoMo y NiMo como en NiW aparece un efecto de sinergia y una relación óptima de promotor a Mo o W (7). La similitud y diferencias entre las diversas familias de catalizadores en cuanto a actividad catalítica fue mostrada muy claramente en el trabajo de Ahuja y col. (8), en el que se reportan los primeros datos de actividad de NiW y CoW. Después están los estudios realizados, exclusivamente

sobre catalizadores de NiW no soportados y soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, de Voorhoeve y col. (9, 10, 11). Estos autores estudiaron la cinética de hidrogenación de ciclohexeno y benceno en catalizadores soportados y no soportados de NiW (9), su caracterización por resonancia de spin electrónico (10) y, por último, el mecanismo de hidrogenación sobre los centros activos (11). Encontraron que las dos reacciones son de primer orden y tienen lugar en centros diferentes, que son centros deficientes en azufre. Se añadía, además, que estos centros activos son iones de wolframio localizados probablemente en los vértices y bordes de las placas de disulfuro de wolframio. Postularon que el níquel está colocado en la última capa de la estructura  $WS_2$ , entre capas de azufre adyacentes, y que el efecto promotor se debe a un incremento en la concentración electrónica de las láminas de  $WS_2$ , produciendo un aumento en el número de iones de wolframio activo en la superficie. Por último, también encontraron que la dispersión del catalizador sobre un soporte (alúmina) incrementa el número de centros activos, pero no cambia la actividad intrínseca de los centros para la hidrogenación de benceno y ciclohexeno.

A partir de estas fechas y hasta 1986 se publicaron pocos trabajos sobre este sistema catalítico. Un pequeño estudio comparativo de la actividad catalítica de los sistemas  $Mo/Al_2O_3$  y  $W/Al_2O_3$  promovidos por Co o Ni para HDS de tiofeno y dibenzotiofeno e hidrogenación de benceno fue realizado por De Beer y col. (12). Encontraron que el método de preparación y el promotor empleado son factores muy importantes a tomar en cuenta; que el efecto promotor del Co y del Ni es mayor en la HDS de dibenzotiofeno que en la HDS de tiofeno, y también alto en la hidrogenación de benceno, sobre todo con níquel. Por otra parte, Anabtawi y col. (13) encontraron que la HDN de piridina sobre los catalizadores de  $NiW/Al_2O_3$  se desarrolla a través de las siguientes reacciones: 1) saturación de los enlaces

dobles de la piridina para formar piperidina, 2) desproporción de la piperidina para formar  $\text{NH}_3$  y n-pentil piperidina y 3) formación de n-pentano a partir de n-pentil piperidina. También formularon que la adsorción de  $\text{H}_2$  es el paso controlante en la reacción.

En uno de los primeros estudios de caracterización de catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en 1976, Ng y Hercules (14) examinaron por espectroscopía fotoelectrónica (XPS) la estructura superficial de los citados catalizadores, tras su reducción y sulfuración en función del tiempo y temperatura de tratamiento. La caracterización de estos catalizadores se amplió posteriormente empleando espectroscopías láser Raman (LRS) y difracción de iones (ISS) (15). En el primer trabajo (14) concluyeron que no se forman especies  $\text{NiO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiWO}_4$  y  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  en la superficie de los catalizadores en el estado oxidado, que el níquel está presente en la superficie como  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , y que el W interacciona con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  formando una monocapa de interacción compleja, sobre la que se deposita el  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  de forma muy dispersa. También encontraron que las especies  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  se reducen completamente a metal, mientras las especies de W no son reducibles, y que la sulfuración es más rápida a altas temperaturas y también a altas concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$ . En el segundo trabajo (15) concluyeron que para contenidos de  $\text{WO}_3$  menores del 15% las especies de W superficiales tienen coordinación tetraédrica; que para contenidos entre el 15 y 24% se forma una especie polimérica de  $\text{WO}_3$  en coordinación octaédrica; y que por encima del 24% se forman cristalitos de  $\text{WO}_3$  másico sobre la monocapa de W. Observaron también que las especies de interacción de W no se reducen, mientras que el  $\text{WO}_3$  másico se reducía a W metálico. En un estudio posterior Nag y col. (16) sugirieron, basándose en datos de desorción y reducción a temperatura programada, la formación de vacantes aniónicas de azufre sobre la superficie de diferentes catalizadores de hidrotratamiento, entre ellos los de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estas vacantes

aniónicas son consideradas, por lo general, como los centros activos para la HDS y otras reacciones de hidrotratamiento. Más adelante, en 1986, Xi-yao y col. (17) estudian el efecto del método de preparación sobre la distribución y estado químico de los componentes activos en catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando XPS, espectroscopía Raman y microscopía electrónica analítica (EMPA); encontraron que tiempos de impregnación prolongados son adecuados para obtener una mejor distribución y que en la coimpregnación del Ni y W existe una adsorción competitiva entre ellos por los centros superficiales de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual reduce la velocidad de penetración de ambos. Observaron, además, que la actividad de estos catalizadores en la HDN de piridina era más alta si la distribución del W era homogénea, ya que se formaban más poliwolfratos y se disminuía la formación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A partir de 1987 se observa un crecimiento mayor en el número de publicaciones que tratan de los sistemas NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mayor aportación ha sido proporcionada por el grupo francés de hidrotratamiento (asociación de algunos laboratorios franceses creada para este fin) en la publicación monográfica de *Catalysis Today*, No. 4, de 1988. En este número monográfico se incluyen estudios sobre: 1) la optimización de la composición del catalizador de NiW para reacciones de hidrogenación de bifenil y piridina, HDN de piperidina, HDS de tiofeno y dibenzotiofeno (18); 2) la caracterización de estos catalizadores en la forma calcinada e hidratada por XPS, ISS, LRS y FTIR (19); 3) la influencia de las condiciones de sulfuración sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores (las mismas reacciones del trabajo 1), y su estructura superficial, utilizando para su caracterización XPS, microscopía electrónica y medidas de quimisorción de monóxido de carbono y oxígeno (20); 4) el efecto de la naturaleza de la mezcla de sulfuración, la temperatura y el tiempo de sulfuración sobre la formación de especies intermedias, y su caracterización por espectroscopía láser Raman

(21); 5) sobre la naturaleza y el número de sitios superficiales presentes en tales catalizadores determinados por quimisorción de CO y O<sub>2</sub> y FTIR (22); 6) un estudio de la acidez superficial de los catalizadores en el estado sulfurado mediante adsorción de diferentes bases, tales como amoníaco, piridina y piperidina (23); y 7) estudio en condiciones industriales del efecto de la aromaticidad del sistema y de la basicidad de los átomos de nitrógeno en la reactividad de HDN (24).

Del análisis global de todos los resultados obtenidos en los estudios del citado grupo concluyeron que los catalizadores no promovidos de WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen muy poca actividad catalítica para la hidrogenación de bifenil y HDS de tiofeno. Esta baja actividad catalítica la han atribuido al bajo grado de sulfuración de los catalizadores. Con respecto a los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, han encontrado que la actividad catalítica para HDN de piperidina, HDS de dibenzotiofeno, hidrogenación de bifenil y piridina aumentan con el incremento en el contenido de W, hasta valores de 29, 20, 20 y 29% de W, respectivamente; para contenidos mayores, la actividad de HDN de piperidina e hidrogenación de piridina permanece constante, mientras que para hidrogenación de bifenil y HDS de dibenzotiofeno disminuye. Con respecto al Ni, contenidos del 3-4% son adecuados para HDS de dibenzotiofeno e hidrogenación de bifenil; la HDN de piridina alcanza un máximo con el 3.5% de Ni y la actividad de hidrogenación de piridina aumenta con el contenido de Ni. Basándose en estos resultados de actividad han concluido que catalizadores con contenidos del 20.9% WO<sub>3</sub> y 3.17% NiO son los óptimos para reacciones de HDS; y catalizadores con contenidos del 36.3% WO<sub>3</sub> y 4.43% NiO son los óptimos para reacciones de HDN e hidrogenación (18). En relación a la estructura de los catalizadores, según los datos obtenidos por IR en la región de OH, han encontrado que estos grupos superficiales de la alúmina

intervienen en el depósito de las especies wolframato (19). Por LRS (19) han observado la presencia de tres especies diferentes (similares a las observadas en catalizadores basados en Mo): i) especies tetraédricas aisladas; ii) especies poliwolframato, hasta completar el recubrimiento de una monocapa; y iii) cristales de  $WO_3$  para contenidos altos de W. También por LRS han observado que la presencia de níquel favorece la formación de las especies poliwolframato en detrimento de las especies tetraédricas aisladas. Por XPS e ISS (19) han encontrado que las especies de wolframio depositadas sobre  $\gamma-Al_2O_3$  se dispersan muy bien hasta contenidos correspondientes a una relación  $nW/nAl \approx 15.10 \times 10^{-2}$ . El níquel se dispersa bien con contenidos de W menores del 40% (estructura tipo monocapa). Además, han propuesto que el níquel interacciona con las especies poliwolframato para formar una sal de isopoliwolframato de níquel, similar al propuesto para muestras de  $NiMo/Al_2O_3$  (25).

Por otra parte, en relación con la sulfuración, Breyse y col. (20), encontraron que la sulfuración total del W requiere temperaturas superiores a  $500^\circ C$ . Pero a temperaturas mayores de  $500^\circ C$  se induce un aumento lateral en el cristalito y en consecuencia una disminución en el número de posiciones en los bordes necesarias para la formación de la fase mixta "NiWS". También observaron que la actividad de hidrogenación de bifenil no variaba con la temperatura de sulfuración del mismo modo que para las reacciones de HDS y HDN. Esto apoya, pues, la conclusión mayoritariamente formulada de diferentes centros catalíticos para las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación: un tipo de centro favorecido a altas temperaturas de sulfuración, con una alta actividad intrínseca para HDS, y un segundo tipo de sitio formado a bajas temperaturas de sulfuración, con una alta actividad intrínseca para hidrogenación de bifenil. Candia y col. (26) habían llegado a la misma conclusión. La presencia de la fase "NiWS" ha sido demostrada por estudios de LRS de estos catalizadores

(21). En este estudio observaron la presencia de especies intermedias de oxisulfuros y  $WS_3$  antes de la sulfuración total, donde sólo existe  $WS_2$ . También encontraron que el  $NiS_2$  se forma a bajas temperaturas de sulfuración, y no observaron la presencia de este sulfuro en los catalizadores después de una sulfuración completa; concluyeron, pues, que este efecto es el resultado de la formación de la fase "NiWS", debido a la alta afinidad de la fase  $WS_2$  por el Ni. Los resultados de quimisorción de CO y  $O_2$  (22) también apoyan la existencia de esta fase "NiWS". De los mismos resultados dedujeron que para contenidos moderados de W (~ 21%  $WO_3$ ) existen dos tipos de centros de adsorción activos para HDS, similares a los propuestos por Candia y col. (26) para catalizadores de  $CoMo/Al_2O_3$ , después de una moderada sulfuración, y que la distribución de estos centros depende de la composición de los metales, pero que a contenidos mayores de W aparece un tercer tipo de centro. Han observado que estos centros son distintos a los existentes en los catalizadores de  $WO_3/Al_2O_3$  y que apuntan a un alto grado de reducción de los iones metálicos. Finalmente, del paralelismo observado entre HDS o HDN con la quimisorción de CO han sugerido, al igual que en el trabajo 3 (20), que ambas reacciones proceden a través de las mismas funcionalidades de los catalizadores sulfurados, mientras que la hidrogenación ocurre en centros diferentes.

De los estudios de acidez (23) mediante espectroscopía IR de adsorción de piridina dedujeron que las muestras calcinadas de  $NiW/Al_2O_3$  presentan centros ácidos Lewis y Brönsted y que los centros Brönsted no se detectan tras la sulfuración; resultados análogos con otras moléculas sonda ( $NH_3$  y piperidina), estudios gravimétricos de adsorción-desorción de  $NH_3$  y medidas de velocidad de deshidratación de ciclohexano y acoplamiento de ciclohexilamina confirmaron lo anterior. Mostraron, asimismo, que los centros ácidos no

juegan un papel importante en los catalizadores sulfurados, pero sí inducen una mayor actividad para isomerización y craqueo de 3-metilpentano bajo condiciones de hidrodesulfuración que los catalizadores de craqueo.

En esta misma serie de estudios del grupo científico francés de hidrotratamiento catalítico se examinan los factores de estructura molecular que afectan a la reactividad para HDN de diversos compuestos heterocíclicos de nitrógeno (24). Han encontrado que para reacciones de hidrogenación, la actividad catalítica depende más de la aromaticidad del sistema que de la basicidad del átomo de nitrógeno, y que la aromaticidad del sistema también influye en las reacciones que involucran tanto hidrogenación como hidrogenólisis de aniones  $Csp^2-X$  ( $X = NH_2, NHC_6H_5, OH, OC_6H_5, SH, SC_6H_5, F, Cl, Br$ ). Para reacciones que implican ruptura del enlace  $Csp^3-N$ , en ausencia de efectos estéricos, han encontrado que la desnitrogenación depende de la basicidad del átomo de nitrógeno: a mayor basicidad más rápida será la desnitrogenación.

Otros estudios recientes de caracterización, muy sistemáticos y completos, de estos sistemas catalíticos son los desarrollados por Scheffer y col., quienes utilizan la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (27) y reducción a temperatura programada (28) para obtener información de los efectos del contenido del metal y de la temperatura de calcinación sobre las especies formadas en los catalizadores de  $NiW/Al_2O_3$  en estado oxídico; y la técnica de sulfuración a temperatura programada para estudiar la sulfuración de estas especies (29). De los resultados de DRS y TPR concluyen que en catalizadores de  $NiW/Al_2O_3$  existe, en la forma oxidada, una fase superficial "NiWOAl" que se forma al incorporarse el Ni en el W superficial. A bajos contenidos de Ni y bajas temperaturas de calcinación la mayoría del níquel está bajo la forma de "NiWOAl". Postulan, asimismo, que en la fase

"NiWOAl" los iones  $\text{Ni}^{2+}$  reemplazan a algunos iones  $\text{Al}^{3+}$  alrededor del W y que el Ni probablemente permanezca allí durante la sulfuración, formando así la fase "NiWSAl" (29).

Como se ha podido ver a lo largo de este apartado, son relativamente muy pocos los estudios dedicados a examinar distintas funcionalidades catalíticas de estos sistemas basados en W. Muy recientemente Saiprasad y col. (30) han evaluado la actividad catalítica para la HDS de tiofeno e hidrogenación de ciclohexeno de una serie de catalizadores de W y NiW soportados sobre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con varias relaciones sílice/alúmina. Han encontrado que la hidrogenación disminuye linealmente con el contenido de sílice, mientras que la HDS disminuye notablemente a bajos contenidos de sílice y ligeramente a más altos contenidos de  $\text{SiO}_2$ ; lo que apoya la conclusión ya establecida por otros autores (20, 22, 31) que las dos reacciones suceden en centros diferentes. Sus datos de difracción de rayos X les indican que los componentes metálicos se encuentran bien dispersos sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sobre los soportes con muy bajos contenidos de  $\text{SiO}_2$ ; sobre soportes con alto contenido en  $\text{SiO}_2$  encontraron cristales de  $\text{WS}_2$ , que lo asocian a que el número de grupos OH disponibles disminuye con el % de  $\text{SiO}_2$ , provocando una aglomeración del  $\text{WS}_2$ .

Finalmente, otra publicación de interés sobre estos sistemas es un estudio cinético y de adsorción sobre la HDS de tiofeno con tres catalizadores comerciales de CoMo, NiMo y NiW soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (32). Las principales conclusiones de este estudio son: a) que el sistema NiW tiene una mayor capacidad de adsorción relativa de hidrógeno que los sistemas CoMo y NiMo, posiblemente debido a la débil adsorción relativa del tiofeno y  $\text{H}_2\text{S}$ ; b) los tres sistemas muestran el mismo tipo de ecuación de velocidad a presión atmosférica y para el intervalo 275-325°C, que corresponde al modelo de un sólo tipo de centro de adsorción, con adsorción de tiofeno por un punto solo; y c) el sistema NiW muestra una mayor actividad

hidrogenante y las constantes de adsorción de tiofeno, HDS y 1-buteno disminuyen en el orden  $\text{CoMo} > \text{NiMo} > \text{NiW}$ .

### **I.3. FLUOR COMO ADITIVO DE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION**

La adición de pequeñas cantidades de fluor (bajo la forma de  $\text{F}^-$ ) a la alúmina u otro soporte óxido para aumentar su acidez y, por tanto, su actividad para reacciones ácidas, es una práctica muy común en catálisis, que se viene utilizando desde hace muchos años en la preparación de catalizadores ácidos y bifuncionales basados en metales nobles, sobre todo para catalizadores de reformado. La bibliografía que trata sobre este tema es bastante extensa (véase, por ejemplo, 33 y 34).

Esta aplicación del fluor se ha extendido últimamente a los catalizadores de hidrotratamiento con objeto de incrementar su acidez (35-37), pues la nueva generación de catalizadores de hidrotratamiento requiere reforzar la función ácida de los mismos para favorecer las reacciones de HDN o de HC. Los estudios conocidos sobre este tema se refieren exclusivamente a catalizadores de Mo, promovido o no por Co o Ni, generalmente sobre alúmina y excepcionalmente sobre otros soportes. A continuación se reseña la bibliografía más relevante y el grado de conocimiento logrado sobre este tema.

En 1984 se publicó uno de los primeros trabajos importantes sobre este tema, por Boorman y col. (38), quienes reportaron resultados del efecto de añadir iones  $\text{F}^-$  o  $\text{Na}^+$  a catalizadores de  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre su actividad para el HC y la HDS de un betún de

Athabasca. Las mejoras observadas en los productos de HC con la incorporación de F las explicaron en términos de aumento de la acidez Brønsted superficial de los catalizadores y de aceptación de electrones de los iones  $F^-$ . Y el incremento en HDS como un beneficio indirecto que derivaba de la mayor accesibilidad, tras craqueo, de las moléculas con azufre a los centros activos de los sulfuros metálicos. Encontraron, además, que los resultados de actividad eran dependientes del método de preparación de los catalizadores, y particularmente de la secuencia y etapas seguidas en la incorporación del F, Co y Mo, que afectaba notablemente a la dispersión de la fase activa.

En trabajos posteriores, los mismos autores tratan de profundizar más sobre cómo el fluor influye sobre las diferentes reacciones que tienen lugar en el proceso de HC, y estudian separadamente algunas reacciones de compuestos modelos, tales como craqueo e HC de cumeno (37, 39), la isomerización de ciclohexeno e hidrogenólisis de tiofeno (40) sobre los mismos o similares catalizadores fluorados de  $CoMo/Al_2O_3$ , en estado oxidado, reducido y sulfurado. Los resultados de estos estudios mostraron, en general, que el F (contenidos del 2 y 4%) incrementaba la actividad para HC y, por el contrario, reducía la hidrogenólisis del tiofeno. Sin embargo, en esa misma época, Muralidhar y Massoth (41) reportaban que la actividad HDS de catalizadores de  $CoMo/Al_2O_3$  preparados en varias etapas aumentaba al incorporar 0.5% de F a la alúmina (antes de impregnarla con Mo y Co) y disminuía si el contenido era del 5% de F. También Jiratova y Kraus (42) encontraron que la adición de 3% de F a catalizadores de  $NiMo/Al_2O_3$  daba lugar a un aumento en la velocidad de reacción para la HDS de tiofeno e isomerización de ciclohexeno, así como una ligera inhibición sobre la hidrogenación de ciclohexeno. En estos trabajos generalmente no se realizó una caracterización de los catalizadores.

En trabajos posteriores, más sistemáticos, de catalizadores con rangos de contenido de F más amplios, que incluyen también resultados de caracterización, se pone de relieve que el efecto del fluor sobre la actividad catalítica es variado y complejo, que depende del tipo de reacción, de la temperatura de reacción, del contenido de F, orden de incorporación y también del promotor. Así, pues, en el sistema simple de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin promotores, Miciukiewicz y col. (43) estudiaron una serie de catalizadores de Mo (5.8%) sobre alúmina con distintos contenidos de fluor (0.5-15.7% HF) incorporado por adsorción; encontraron que la HDS de tiofeno iba disminuyendo al aumentar el contenido de F hasta un valor de ~ 2.7% de HF y luego se mantenía prácticamente constante. Esta variación la atribuían, basándose en resultados de adsorción de NO, al aumento en el tamaño de los cristales de MoS<sub>2</sub>, causado a su vez por una disminución en la interacción del soporte con el molibdato por la creciente ocupación de su superficie por F. En efecto, resultados de IR han demostrado que la previa interacción de los iones F<sup>-</sup> con los grupos OH de carácter básico de la alúmina impide que los iones molibdato, que también interaccionan preferentemente con los OH básicos, puedan anclarse en forma de monocapa sobre la superficie del soporte (44). En concordancia con ello, resultados de adsorción mostraron que la fluoración de la alúmina va disminuyendo su capacidad de adsorción de los aniones molibdato (45). Y resultados recientes (46) de XPS de catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x), antes y después de calcinación a 550°C, indicaron que la fluoración de la alúmina disminuyó la dispersión de los molibdatos y favoreció la formación de agregados de los mismos después de la impregnación; y que tras calcinación una parte de los molibdatos se redispersa y, probablemente, también se elimina en forma de especies volátiles de MoO<sub>2</sub> F por reacción con el F.

En lo referente a los sistemas catalíticos más complejos de Mo promovido, son varios

los grupos de investigación que se han ocupado del efecto del fluor. Los resultados obtenidos también son variados y, a veces, aparentemente contradictorios, como veremos a continuación. Corma y col. (47) estudiaron la actividad de catalizadores de NiMo soportados sobre alúmina modificada con varios contenidos de F (0-4%) para las siguientes reacciones: isomerización, hidrogenación y HDS de una mezcla ciclohexeno-ciclohexano y tiofeno; y, por otra parte, HDS y HDN simultánea de un gasoil de vacío. Obtuvieron, en general, un efecto negativo en la reacción de hidrogenación y positivo en las de HDS y HDN al aumentar el contenido de F, con la aparición de un máximo de actividad a distinto contenido de F para cada reacción; estas variaciones de la actividad no se correspondían con las de concentraciones superficial de especies sulfuradas de  $\text{Mo}^{4+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , ni de acidez superficial, medidas por espectroscopía IR de adsorción de NO y 2, 6 dimetil piridina, respectivamente, si bien esta última juega un papel importante en la actividad de los catalizadores estudiados.

Sobre el mismo tipo de catalizadores promovidos, pero con mayor énfasis en la caracterización, tenemos los trabajos del grupo de Lycourghiotis y col. (48, 49, 50), quienes estudiaron muy detalladamente el efecto del F (0-2%) en catalizadores de NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (48, 49) y CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (50) sobre su estructura y actividad para la HDS de tiofeno. Encontraron que la actividad específica (por  $\text{m}^2$ ) HDS de los catalizadores de NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentaba de forma lineal con el contenido de F para todo el intervalo en estudio (49), mientras que la de los catalizadores de CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentaba hasta valores de 0.8% F y después decrecía muy notablemente para el contenido de 2.0% F (50). La correlación de la actividad HDS con la cantidad de NO quimisorbido (método dinámico) sobre los catalizadores sulfurados fue lineal para todo el intervalo de F de la serie CoMo y sólo para una parte del mismo en la serie NiMo. Estos resultados de caracterización, junto a los de otras técnicas, principalmente XPS,

DRS y medidas texturales, les llevó a concluir que el origen de la modificación en actividad HDS reside principalmente en la modificación del recubrimiento superficial de la fase activa y, por tanto, en el número de centros activos; inducida por el F a través de cambios en la superficie específica y en la dispersión de los componentes activos.

En dos trabajos posteriores de otro grupo (51, 52) también se puso de manifiesto que el efecto del fluor era doble, alterando por una parte la textura del soporte o del catalizador previo si su incorporación es posterior, y de otra, la estructura superficial de la fase activa metálica. En el primero de ellos (51) se comparó la conducta de catalizadores de CoMo y NiMo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  ( $x = 0, 0.2$  y  $0.8\%$ ) en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, encontrándose que la actividad aumentaba, dependiendo del promotor y de la temperatura de reacción, con la fluoración de la alúmina; su correlación cuantitativa con parámetros estructurales sólo fue satisfactoria para la serie de Mo no promovido y la de CoMo, aunque separadamente para cada serie, y limitada a la relación Mo/Al de XPS y una relación análoga de promotor/Al. Se sugirió, pues, que el aumento en la actividad hidrogenante se debía predominantemente a la mejora en la dispersión de Mo y a la modificación en reducibilidad y sulfuración que ésta, a su vez, producía. En el trabajo posterior (52) se amplía y profundiza más sobre los cambios estructurales que causa el fluor; en este trabajo se compararon dos series de catalizadores de NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  que diferían en la secuencia de incorporación del F (antes y después de la impregnación del Mo + Ni) y cuyo rango de F (0-4%) fue más amplio. Se mostró claramente que el efecto del contenido de F sobre la actividad catalítica varía con la preparación de los catalizadores y la reacción. Así, pues, en HDS de gasoil se observó un mínimo (a  $\sim 0.5\%$  F) y un máximo (a  $\sim 2.5\%$  F) relativos con respecto al catalizador sin fluor, con intensidades generalmente crecientes con

la temperatura de reacción y para la serie de catalizadores en los que el F fue el primer componente incorporado; en HDN de piridina la tendencia fue aproximadamente la opuesta, pero con variaciones más atenuadas; sin embargo, en la hidroconversión de ciclohexeno la variación fue sólo monotónica, de crecimiento para la reacción de isomerización y de disminución para la de hidrogenación y deshidrogenación. Los resultados de caracterización (XPS, DRS y espectroscopía IR de adsorción de NO) de este último trabajo, al igual que los anteriores, revelaron que la solubilización parcial del soporte y de las fases de Ni y Mo soportadas, que causan las soluciones de  $\text{NH}_4\text{F}$ , y el posterior depósito de las mismas tras el secado y la calcinación, dan lugar a una distribución generalmente más homogénea del Mo y Ni sobre la superficie externa e interna de los poros del soporte. Se sugirió que estos cambios en la dispersión de las especies oxídicas de Mo y Ni, que alternan su reducibilidad y, en consecuencia, el grado de sulfuración de las mismas, traen probablemente un cambio también en el número de especies promovidas y no promovidas de  $\text{MoS}_2$ , las cuales presentan diferente actividad intrínseca para HDS y similar para hidrogenación (53). La variación compleja observada en la actividad para la HDN de piridina y, sobre todo, para la HDS de gasoil en función del contenido de F se asoció, en último término, a los citados cambios en la relación de  $\text{MoS}_2$  sin promover a  $\text{MoS}_2$  promovido, es decir, al número de centros activos y su actividad intrínseca, junto al hecho conocido que HDS y HDN requieren el concurso de centros activos diferentes (53, 43, 20). En el caso de la hidroconversión de ciclohexeno, como ésta es una reacción catalizada esencialmente por centros ácidos, el aumento en actividad observado en la referencia (52) en función del contenido de F se asoció al incremento paralelo en acidez que la incorporación del F generó.

En un trabajo también reciente del grupo de investigadores griego (54), en el que se

ha estudiado la hidroxigenación (HDO) de tetrahidrofurano y el HC de 2, 4, 4-trimetil 1-penteno sobre la misma serie de catalizadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) del trabajo previo (49), también concluyen que la influencia de la fluoración sobre la actividad catalítica, tanto para HDO como para HDS, tiene lugar por modificación en el número de centros activos y en la actividad de cada uno de ellos. Estos autores no encontraron, sin embargo, cambio apreciable en la citada reacción de HC al variar el contenido de F.

La importancia de la secuencia de incorporación del fluor o del método de preparación de este tipo de catalizadores fue apuntada en los primeros trabajos de Boorman y col. (38), aunque limitada únicamente a un sólo contenido de fluor. La influencia de este parámetro se ha puesto de manifiesto más claramente en el trabajo antes citado (52), en donde se comparan dos series de catalizadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(0-4 %) que difieren en la secuencia de incorporación del fluor. Los resultados de este estudio muestran que no se puede generalizar cuál de las dos secuencias conduce a catalizadores más activos, pues varía según el intervalo de contenidos de F considerado y, también, de la reacción estudiada. De aquí, pues, que los resultados recientes (55) del efecto de añadir F, por diversos procedimientos, a catalizadores de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre su actividad en la HDS de tiofeno a presión atmosférica tengan un valor limitado, probablemente al contenido de F estudiado, al igual que los primeros trabajos de Boorman y col. (38). Ello explica, en gran parte, las contradicciones encontradas al comparar resultados obtenidos por grupos distintos, cuyos métodos de preparación son también distintos.

Con respecto a catalizadores fluorados de hidrotratamiento no basados en alúmina, se conocen dos trabajos recientes (56, 57). En el primero se realiza un estudio comparativo de la actividad para craqueo e hidro craqueo de cumeno, así como HDS de tiofeno, sobre

catalizadores (en estado oxidado y/o sulfurado) de Mo-Ni-F (en este orden de incorporación) soportados sobre alúmina, carbón y alúmina recubierta parcialmente de carbón (56). Según los datos de este estudio, en cuanto actividad HDS los catalizadores fluorados soportados sobre carbón fueron menos activos que los análogos sobre alúmina. En el segundo trabajo (57) se estudia la estructura y actividad HDS de una serie de catalizadores de CoMo soportados sobre  $\text{TiO}_2$  fluorado con cantidades variables de 0 a 2% F; observaron un incremento en actividad HDS de tiofeno con la incorporación del F, con un máximo alrededor del 0.8% de F que podía deberse en parte al aumento observado por microscopía electrónica de alta resolución en la dispersión de la fase  $\text{MoS}_2$ .

Por último, un trabajo muy reciente (58) sobre modificación de la estructura de  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  con la incorporación de P y F y elementos alcalinos señala que la presencia del aditivo distorsiona la configuración y el grado de insaturación coordinativa (2,3 y 4 vacantes) de los átomos de Mo y especialmente de los constituidos por 3 vacantes. Encontraron que la actividad hidrogenante se correlaciona con los iones de Mo con 3 vacantes aniónicas y que esta actividad hidrogenante disminuía con la incorporación del fluor.

#### **I.4. OBJETIVOS**

Dado que las necesidades futuras en los procesos de hidrotratamiento se orientan hacia catalizadores con mayor multifuncionalidad, requiriéndose, entre otras, mayor actividad para desnitrogenación, craqueo e hidrogenación, y teniendo en cuenta los resultados logrados en los catalizadores de Mo, anteriormente expuestos, se consideró de gran interés científico el

iniciar un estudio sistemático de las propiedades del sistema NiW sobre alúmina fluorada. No se conocen referencias bibliográficas que traten sobre este sistema catalítico, sólo los estudios comentados sobre los sistemas similares de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x), algunos de ellos realizados por el grupo de investigación del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es examinar los efectos de la incorporación de fluor al sistema NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la estructura superficial del catalizador y sobre su funcionalidad catalítica para las reacciones de HDS, HDN e hidroconversión, que son las principales reacciones que tienen lugar en los procesos de hidrotratamiento, utilizando tiofeno, piridina y n-heptano como compuestos modelo para evaluar tales funcionalidades.

Esta tesis consta, además de esta introducción, de seis capítulos más. En el capítulo II se hace una descripción detallada del aparato construido para realizar las medidas de actividad catalítica y de los métodos de análisis cromatográficos utilizados, así como una descripción de la metodología general de preparación de los catalizadores y de las técnicas experimentales empleadas en esta investigación. En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos, subdividido en optimación del método de preparación de los catalizadores, optimación de las condiciones de sulfuración, ensayos previos de selección de las condiciones de trabajo para las medidas catalíticas, y resultados de actividad catalítica para las tres reacciones en estudio. En el capítulo IV se presentan los resultados de caracterización de los catalizadores mediante el uso de diversas técnicas: difracción de rayos X, superficie específica, DRS, medidas de acidez, IR y XPS. En el capítulo V se analizan y discuten los resultados de los capítulos III y IV; y en el capítulo VI se resume el trabajo y se enumeran las conclusiones más interesantes. Finalmente, en el capítulo VII se dan las referencias bibliográficas.

## **II. TECNICAS EXPERIMENTALES**

## **II. TECNICAS EXPERIMENTALES**

### **II.1. APARATO PARA LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD**

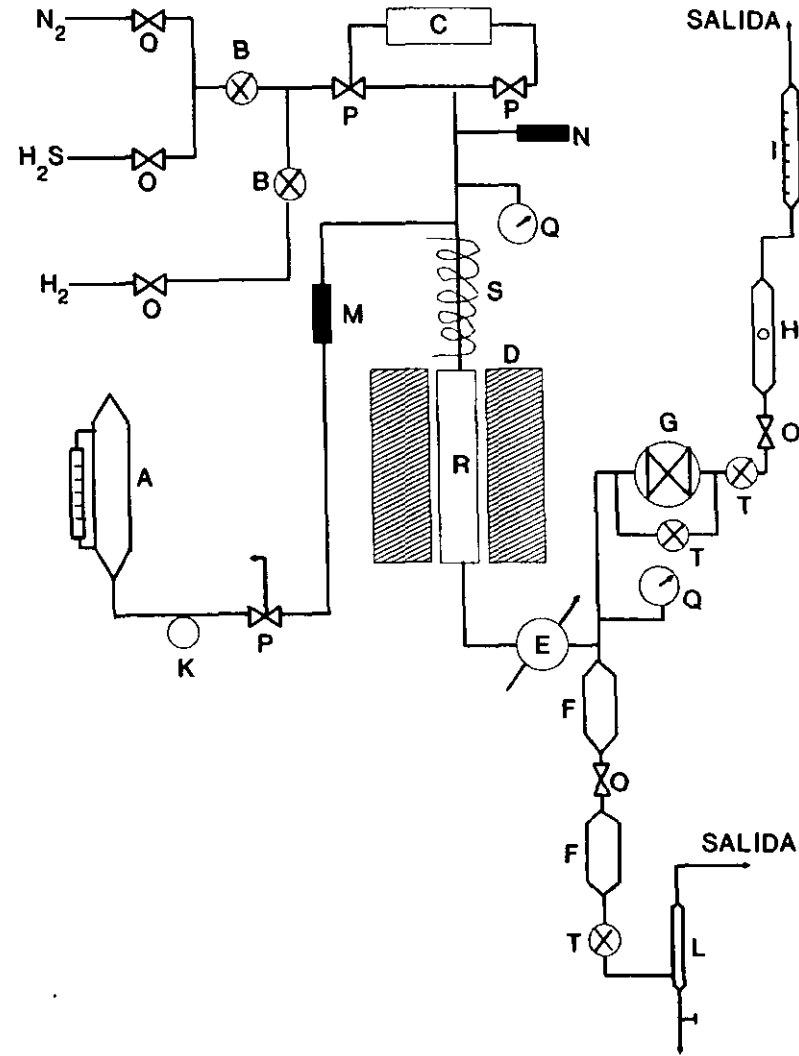
Las medidas de actividad catalítica para las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno, hidrodesnitrogenación de piridina e hidroconversión de n-heptano se han llevado a cabo en un reactor metálico a alta presión, de lecho fijo y flujo continuo, en régimen diferencial. El esquema general del mismo se presenta en la Figura 1. Consta de las siguientes partes: a) sistema de alimentación; b) precalentador; c) reactor; d) separador de gases y líquidos; e) sistema de medida de presión y temperatura; f) medida del flujo de los gases de salida; y g) dispositivo de seguridad.

A continuación se describen brevemente cada una de las partes.

#### **II.1.1. Sistema de alimentación**

La alimentación de los reactantes líquidos (tiofeno, piridina o n-heptano) y del diluyente (ciclohexano) se realiza mediante una bomba dosificadora, (R), Milton Roy, Instrument "Minipunt", tipo 2296-66. El caudal de entrada se mide con una bureta, (A),

- A) Bureta de alimentación de líquidos
- B) Microválvulas reguladoras de flujo
- C) Medidor de flujo másico
- D) Horno
- E) Intercambiador de calor
- F) Separadores de fase líquida
- G) Válvula reguladora de alta presión
- H) Tomamuestra de gases
- I) Medidor de gases de salida
- L) Tomamuestra de líquidos
- R) Reactor
- M) Válvula de retroceso
- N) Válvula de seguridad
- O) Válvulas de bola de 2 vías
- P) Válvulas de bola de 3 vías
- Q) Manómetros
- K) Bomba dosificadora
- S) Precalentador
- T) Válvulas de aguja



**Figura 1.** Diagrama de flujo del equipo de reacción

acoplada a la entrada de la bomba dosificadora. Los reactivos utilizados como reactantes fueron reactivos de alta pureza.

El hidrógeno procede de botellas suministradas por la Sociedad Española de Oxígeno, S.A., de pureza 99.9%. La regulación del flujo de entrada se hace mediante una válvula micrométrica de aguja, (B), situada antes del precalentador, midiéndose el caudal por medio de un medidor de flujo electrónico, (C),(SETARAM).

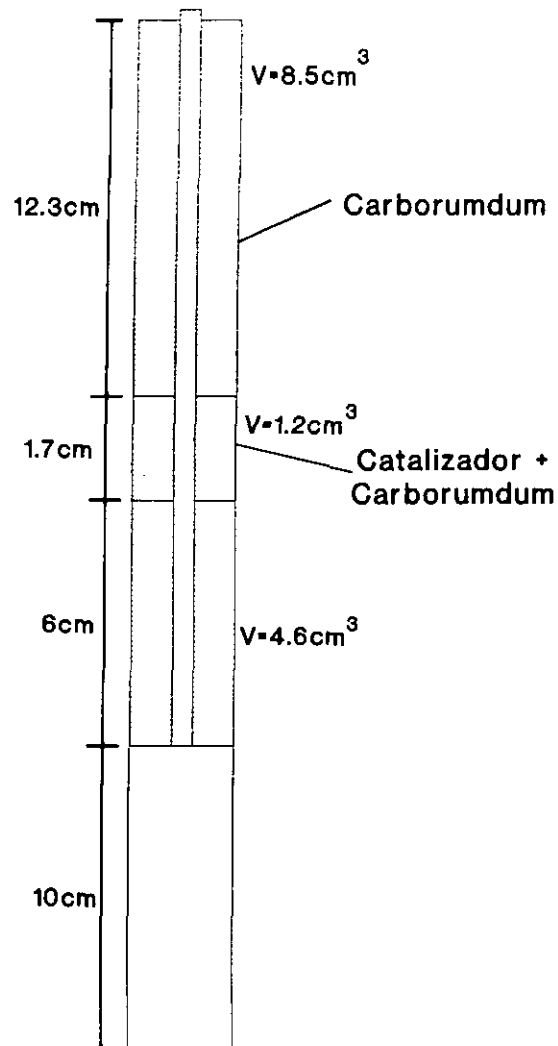
### **II.1.2. Precalentador**

El precalentador, (S), es un tubo de acero inoxidable de 25 cm de longitud, con un diámetro externo de 1/2 pulgada, con un termopozo axial de 1/8 de pulgada de diámetro exterior y relleno de anillos rasing; cubierto con una resistencia que mantiene la temperatura de los reactantes a 200°C antes de entrar al reactor.

### **II.1.3. Reactor**

Un esquema del reactor se muestra en la Figura 2. Está constituido por un tubo de acero inoxidable de 10 mm de diámetro interno, de 1.5 mm de espesor y 30 cm de longitud. Lleva acoplado en la parte superior un tubo (1/8 de pulgada de diámetro externo) de 20 cm de longitud dispuesto axialmente en el reactor, que se utiliza para alojar un termopar móvil. Una rejilla, igualmente de acero inoxidable, situada a 20 cm de la parte superior sirve de soporte del material de relleno.

El reactor va colocado en un horno de calefacción de paredes cerámicas, que se calienta eléctricamente y cuyo control de temperatura se realiza por medio de un termoregulador.



**Figura 2. Reactor**

#### II.1.4. Separador de gases y líquidos

Para separar en la corriente de salida del reactor la fase líquida de la gaseosa se dispone de dos separadores metálicos cilíndricos, (F) y (F), de 150 y 75  $\text{cm}^3$  de capacidad, conectados en serie y con una llave para su aislamiento. La ruptura de la alta presión se produce en el primer cilindro separador. El segundo se utiliza fundamentalmente para la purga o toma de las muestras líquidas.

### **II.1.5. Sistemas de medida de la presión y de la temperatura**

La medida de la presión del aparato se realiza mediante dos manómetros, (Q), colocados a la entrada y a la salida del reactor. La medida de la temperatura a lo largo del reactor se realiza mediante el termopar de chromel-alumel que va alojado en el tubo axial del reactor, conectado a un termoregulador. La temperatura del precalentador se mide mediante otro termopar de chromel-alumel conectado a un milivoltímetro digital analógico.

### **II.1.6. Medida del flujo de los gases de salida**

La medida del flujo de los gases de salida del aparato se lleva a cabo con un medidor de burbuja de jabón, (I).

### **II.1.7. Dispositivos de seguridad**

El aparato dispone de una válvula antiretroceso, (M), situada a la salida de la bomba dosificadora y de una válvula de seguridad, (N), regulada a una presión de desfogue de 35 atm, conectada a la entrada del reactor.

## **II.2. ANALISIS DEL REACTANTE Y DE LOS PRODUCTOS DE REACCION**

El análisis del reactante y de los productos de reacción se ha realizado por cromatografía de gases, empleando un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y de un detector de ionización de llama, así como de un integrador-programador Hewlett-Packard 5086.

Las condiciones y columnas empleadas para cada una de las reacciones se describen a continuación.

### II.2.1. Hidrodesulfuración de tiofeno

Se utilizó una columna de 2 m de longitud y 1/8" de diámetro externo, rellena de n-octano sobre Porasil C de 80-100 mallas, un flujo de hidrógeno de 20 ml/min y el programa de temperatura siguiente: 7 min isoterma a 40°C, seguido de una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 90°C y mantenimiento de esta temperatura durante 6 min. Se empleó un detector de conductividad térmica. En estas condiciones se consiguió la separación completa de los siguientes compuestos: H<sub>2</sub>S, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, n-butano, tiofeno y ciclohexano (alimentado como diluyente).

Para el análisis cuantitativo, se efectuaron calibrados empleando sustancias puras y mezclas de gases. De las relaciones entre número de cuentas y moles o gramos de las sustancias se obtuvieron los factores de respuesta que se dan en la Tabla I.

**Tabla I**  
Tiempos de retención y factores de respuesta del reactante y productos de la HDS de tiofeno

Compuesto	Tiempo de retención min	Factor de respuesta area/g x 10 <sup>10</sup>
H <sub>2</sub> S	1.06	4.8314
n-butano	1.70	4.1850
1-buteno	2.63	4.1850
trans-2-buteno	3.32	4.1850
cis-2-buteno	3.66	4.1850
ciclohexano	9.96	5.1990
tiofeno	14.93	4.9722

### II.2.2. Hidrodesnitrogenación de piridina

Se utilizó una columna capilar (HP-1) de metil silicona de 50 m de longitud y 0.31 mm de diámetro interno, y un flujo de hidrógeno de 1 ml/min, a una temperatura de 60°C durante 7 min. El detector empleado fue de ionización de llama.

En estas condiciones se consiguió la separación de los siguientes compuestos: n-pentano, pentil amina, piperidina, piridina y ciclohexano (utilizado como diluyente). Se consideró que el número de moles de NH<sub>3</sub> que se producen es igual al número de moles de n-pentano que se forman, debido a que el NH<sub>3</sub> no produce respuesta en el detector.

Para el análisis cuantitativo, se efectuaron calibrados empleando sustancias líquidas puras. De las relaciones entre número de cuentas y moles o gramos de las sustancias se obtuvieron los factores de respuesta que se dan en la Tabla II.

**Tabla II**

Tiempos de retención y factores de respuesta del reactante y productos de la HDN de piridina

Compuesto	Tiempo de retención min	Factor de respuesta g/area x 10 <sup>11</sup>
n-pentano	2.69	3.8787
ciclohexano	4.15	4.8691
piridina	5.16	4.2042
pentil amina	5.27	6.8068
piperidina	5.84	4.9574

### II.2.3. Hidroconversión de n-heptano

El hidrógeno y los hidrocarburos de menor peso molecular que el propano se analizaron en una columna de 3 m de longitud y 1/8" de diámetro exterior, rellena con

"Carbosieve S II", un flujo de helio de 1 ml/min y el siguiente programa de temperatura: 7 min isoterma a 35°C y después rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar 225°C, y mantenimiento de esta temperatura durante 14 min. El detector empleado fue de conductividad térmica. En estas condiciones se consiguió la separación completa de los siguientes compuestos: H<sub>2</sub>, metano y etano.

Para el análisis cuantitativo, se efectuaron calibrados empleando mezclas de H<sub>2</sub> y metano de concentraciones conocidas. De las relaciones entre número de cuentas y moles o gramos de los gases se obtuvieron los factores de respuesta que se dan en la Tabla III.

**Tabla III**

Tiempos de retención y factores de respuesta de los gases ligeros de la hidroconversión de n-heptano

Compuesto	Tiempo de retención min	Factor de respuesta mol/area x 10 <sup>-12</sup>
H <sub>2</sub>	1.17	12.261
metano	11.76	7.937
etano	22.26	10.407

Los hidrocarburos con tres o más átomos de carbono se analizaron en una columna capilar (HP-1) de metil silicona de 50 m de longitud y 0.31 mm de diámetro interno, un flujo de helio de 1 ml/min y el programa de temperatura siguiente: 12 min a 40°C, seguido de un calentamiento a 10°C/min hasta alcanzar 70°C y mantenimiento de esta temperatura durante 4 min. Se utilizó un detector de ionización de llama. En estas condiciones se consiguió la separación completa de los siguientes compuestos: propano, isobutano, 1-buteno, n-butano, trans-2- y cis-2- buteno, isopentano, n-pentano, 2,2-dimetil butano, 2,3-dimetil

butano, 2-metil pentano, 3-metil pentano, n-hexano, metil ciclopentano, ciclohexano, 2-metil hexano, 3-metil hexano, n-heptano, metil ciclohexano y tolueno.

Para el análisis cuantitativo de los productos, se consideró que el porcentaje en área era directamente proporcional al porcentaje en peso para todos los compuestos. Los tiempos de retención se dan en la Tabla IV.

**Tabla IV**

Tiempos de retención del reactante y de los productos de reacción de la hidroconversión de n-heptano

Compuesto	Tiempo de retención, min
propano	4.46
isobutano	4.66
1-buteno	4.78
n-butano	4.83
trans-cis-2-buteno	5.00
isopentano	5.41
n-pentano	5.75
2,2 DM butano	6.37
2,3 DM butano	7.05
2 M pentano	7.16
3 M pentano	7.57
n-hexano	8.14
M ciclopentano	9.10
ciclohexano	10.95
2 M hexano	11.50
3 M hexano	12.10
n-heptano	13.63
M ciclohexano	14.88
tolueno	16.88

### II.3. DESCRIPCION DE UNA MEDIDA DE ACTIVIDAD Y EXPRESION DE LOS RESULTADOS

La muestra del catalizador (en estado oxidado) a emplear se diluye con partículas de carborundum de  $\sim 1$  mm de tamaño en proporción 1:1 en volumen y se coloca en el centro del reactor entre dos zonas del mismo material de dilución (Fig. 2). El reactor se aloja dentro del horno, se conecta al resto del sistema y tras comprobarse la ausencia de fugas en las conexiones se hace pasar nitrógeno para purgar el sistema.

A continuación se procede a la sulfuración del catalizador. Este tratamiento se inicia haciendo pasar por el reactor un flujo de 60 ml/min de nitrógeno y elevando gradualmente la temperatura del horno hasta la temperatura de sulfuración, generalmente 400°C; se utiliza una velocidad de calentamiento tal, que la temperatura se alcance en  $\sim 2$  horas. Cuando se ha alcanzado la temperatura de sulfuración, se ajustan los flujos de hidrógeno y de H<sub>2</sub>S correspondientes, y se mantienen estas condiciones durante 4 horas. Pasado este tiempo, suficiente para la sulfuración del catalizador, éste se deja enfriar en corriente de hidrógeno y queda listo para el ensayo catalítico.

El ensayo se inicia ajustando primeramente las condiciones de presión y temperatura. El reactor se lleva gradualmente a la temperatura de reacción deseada en presencia de un flujo de hidrógeno de 60 ml/min y simultáneamente se ajusta la temperatura del precalentador. Cuando se ha alcanzado la temperatura de reacción, se ajusta el flujo de hidrógeno correspondiente al experimento y se comienza a pasar el reactante. En estas condiciones se dejan transcurrir aproximadamente 90 minutos antes de iniciar la toma de muestras para el análisis, ya que nuestra experiencia nos ha indicado que el catalizador y el sistema precisa

cierto período de tiempo para alcanzar un estado estacionario. El líquido recogido durante los primeros 90 minutos se deshecha.

A partir de este momento se mide el tiempo para la primera toma de muestra líquida. Dependiendo del caudal de alimentación líquida, la toma de muestra líquida se hace bien cada hora, para caudales de entrada bajos, o cada 2 horas, para caudales de entrada altos. Durante este período de tiempo (1 ó 2 horas) se toman muestras de los gases de salida para su análisis por cromatografía de gases, se mide el caudal de estos gases, se comprueba el caudal de entrada del reactante, se comprueba la presión total del sistema y se determina el perfil de temperatura del lecho catalítico. Pasado el tiempo de 1 ó 2 horas se recoge y pesa la primera muestra de líquido condensado y se analiza por cromatografía de gases. El procedimiento de toma de muestra anterior se continua durante unas horas más, manteniendo el sistema en las mismas condiciones.

Al finalizar la medida en las condiciones seleccionadas, se ajustan las nuevas condiciones de trabajo (temperatura o tiempo de contacto) y se prosigue de manera similar a la descrita en los párrafos anteriores.

Concluidas todas las medidas, se corta la alimentación líquida y se deja enfriar el catalizador en una corriente de hidrógeno de 60 ml/min. Después de cualquier interrupción de un experimento, para evitar la desactivación del catalizador, el sistema se mantiene con presión de hidrógeno.

Como en los ensayos preliminares no se observó desactivación apreciable del catalizador, todas las medidas a diferentes temperaturas de reacción y tiempos de contacto, se efectúan generalmente con la misma carga de catalizador, comprobándose periódicamente que el catalizador no se hubiera desactivado, mediante repetición del primer experimento con

la misma carga del catalizador. Esta repetición del primer experimento con cada catalizador se efectuó para las tres reacciones en estudio: HDS de tiofeno, HDN de piridina e hidroconversión de n-heptano. A cada experimento se le asigna un número (3<sup>a</sup> columna de las tablas de resultados), que corresponde al orden en que se efectuó. Ello nos permite, al representar los resultados, saber el número de experimentos o medidas que se llevaron a cabo con una misma carga de catalizador y cuándo se efectuó la repetición del experimento para comprobar si el catalizador estaba o no desactivado. Si el catalizador estaba desactivado, se continuaban los experimentos con nueva carga de catalizador; este hecho se señala en las tablas de resultados con un asterisco en la correspondiente columna.

Con los datos de las áreas que el cromatógrafo suministra se obtienen la composición en peso o moles de cada muestra líquida y de los gases de salida. A partir de estos datos, del peso de la muestra líquida y del flujo de los gases de salida medido se procede a calcular el número de moles de cada uno de los productos obtenidos y se establece el balance de materia del experimento. Balances de materia diferentes a un  $\pm 5\%$  fueron desechados.

Una vez conocido el número de moles de cada uno de los productos, se calculó la conversión y los rendimientos y selectividades a cada producto.

Los resultados de los experimentos se expresan de acuerdo a las siguientes definiciones:

**a) Para hidrodesulfuración de tiofeno y para hidrodesnitrogenación de piridina:**

**- Conversión total ( $X_T$ ), %:**

Número de moles de reactante transformados a productos por 100 moles de reactante alimentado.

$$X_T (\%) = \frac{\eta_{\text{react. alimentado}} - \eta_{\text{react. sin reaccionar}}}{\eta_{\text{react. alimentado}}} \times 100$$

- Rendimiento a producto ( $R_i$ ), %:

Número de moles del producto  $i$  formados por 100 moles de reactante alimentado.

$$R_i (\%) = \frac{\eta_i}{\eta_{\text{react. alimentado}}} \times 100$$

- Selectividad a producto ( $S_i$ ), %:

Número de moles del producto  $i$  formados por 100 moles de reactante transformados.

$$S_i (\%) = \frac{\eta_i}{\eta_{\text{react. trans.}}} \times 100 = \frac{R_i}{X_T} \times 100$$

- Tiempo de contacto (W/F):

Se define como la relación entre la masa del catalizador y el flujo molar del reactante, es decir:

$$W/F = \frac{\text{g de catalizador}}{\text{moles de react. alimentado} \cdot \text{hr}^{-1}} \left( \frac{\text{g} \cdot \text{hr}}{\text{mol}} \right)$$

- Conversión a hidrogenación ( $X_H$ ), %:

Número de moles de butano formado por mol de  $\Sigma$  de todos los  $C_4$  obtenidos.

$$X_H = \frac{\eta_{n-C_4}}{\sum C_4} \times 100$$

**- Constante de velocidad (k):**

Para una reacción de primer orden se calculó de la siguiente manera:

$$k = \frac{-\ln (1 - X_T)}{W/F}$$

$k_{HDS}$ : Para hidrodeshidrosulfuración de tiofeno

$k_{HDN}$ : Para hidrodeshidrogenación de piridina

**- Constante aparente de velocidad de hidrogenación ( $k_H$ ):**

Se calculó según la definición de Okamoto y col. (59):

$$k_H = \left( \frac{X_H}{1 - X_H} \right) \left( \frac{1 - X_T}{X_T} \right) K_{HDS}$$

**b) Para hidroconversión de n-heptano**

**- Conversión total ( $X_T$ ), %:**

Número de moles de n-heptano transformados a productos por 100 moles de n-heptano alimentados. El número de moles de n-heptano transformados se ha calculado a partir de la suma de átomos de carbono de los productos de reacción obtenidos, dividido por el número de átomos de carbono del n-heptano.

$$X_T (\%) = \frac{\sum \eta_i C_i}{7 \times \eta_{C_7 \text{ alim.}}} \times 100$$

**- Rendimiento a producto ( $R_i$ ), %:**

Número de moles del producto  $i$  formados por 100 moles de n-heptano alimentados.  
Expresado en tanto por ciento de átomos de carbono.

$$R_i (\%) = \frac{\eta_i \times C_i}{7 \times \eta_{C_7 \text{ alim.}}} \times 100$$

**- Conversión de isomerización ( $X_i$ ), %:**

Sumatoria de los rendimientos de los productos de isomerización.

$$X_i (\%) = \sum R_i \text{ (de Productos de Isomerización)}$$

**- Conversión de hidrocraqueo ( $X_{HC}$ ), %:**

Sumatoria de los rendimientos de los productos de hidrocraqueo.

$$X_{HC} (\%) = \sum R_i \text{ (de Productos de hidrocraqueo)}$$

**- Selectividad a producto ( $S_i$ ), %:**

Número de moles del producto  $i$  formados por 100 moles de n-heptano transformados.  
Expresado en tanto por ciento de átomos de carbono.

$$S_i (\%) = \frac{\eta_i \times C_i}{\sum (\eta_i \times C_i)} \times 100$$

**- Tiempo de contacto (W/F):**

Se define como la relación entre la masa del catalizador y el flujo molar del reactante.

$$W/F = \frac{\text{g de catalizador}}{\text{moles de react. alimentado. hr}^{-1}} \left( \frac{\text{g. hr}}{\text{mol}} \right)$$

**- Constante de velocidad (k):**

Para una reacción de primer orden se calculó de la siguiente manera.

$$k = \frac{-\ln (1 - X)}{W/F}$$

$k_I$  = Constante de velocidad de isomerización

$k_{HC}$  = Constante de velocidad de hidrocraqueo

#### II.4. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores multicomponentes soportados, tales como los de hidrotratamiento, constituye un conjunto de variadas operaciones unitarias enfocadas a generar la(s) fase(s) catalíticamente activa(s) muy dispersas sobre el soporte. El comportamiento del

catalizador depende, en general, de la secuencia de las etapas y de cómo se realicen esas operaciones.

En el caso específico de los catalizadores de hidrotratamiento, la secuencia general de las principales operaciones o etapas a seguir es la siguiente:

- a) Impregnación
- b) Secado
- c) Calcinación
- d) Activación

Cuando las sales de la solución de impregnación son poco solubles o la incorporación de las distintas fases se desea realizar separadamente, es frecuente que antes de la activación se repitan las etapas a), b) y c).

#### **II.4.1. Etapa de impregnación**

La impregnación tiene como objetivo adsorber o depositar el o los precursores sobre el soporte, condicionando, pues, que la distribución del precursor en el soporte, tanto en el interior de los poros como en la superficie externa de las partículas, pueda ser uniforme o heterogénea. La impregnación determina, en gran medida, el grado de dispersión de la fase activa. La impregnación también influye sobre el tipo de interacción entre el soporte y el precursor impregnado, ya que las propiedades superficiales del soporte, e incluso a veces su textura, puede ser alterada, como consecuencia del contacto con la solución de impregnación.

La técnica de impregnación utilizada para preparar los catalizadores finales de esta

memoria ha sido la denominada impregnación "seca", en donde el soporte se embebe en un volumen de solución de la sal precursora de la fase activa igual al volumen de sus poros. De esta forma, la sal precursora se dispersa homogéneamente en el interior de los granos. En la práctica este volumen de impregnación, aunque casi igual al volumen de los poros del soporte, lo determina la naturaleza de las sales disueltas en la solución de impregnación y de su viscosidad.

Este método de impregnación no permite introducir más componentes activos que aquellos que pueden ser disueltos en el volumen de impregnación. Si esto no sucede, se hace necesario una doble o triple impregnación. Sin embargo esta técnica conduce a una gran reproducibilidad y permite un ajuste exacto de las sales y de la relación componentes activos/soporte.

#### **II.4.2. Etapa de secado**

En ella tiene lugar la eliminación del disolvente, generalmente agua, llevándose a cabo a temperaturas entre 80 y 300°C. En el caso de una adsorción débil este paso puede afectar al resultado de la etapa de impregnación cambiando la distribución del metal obtenida. En el caso de una adsorción fuerte, es improbable que cambie la distribución del metal durante el secado; en este caso, la distribución viene determinada generalmente por el procedimiento de impregnación.

El procedimiento general seguido aquí para eliminar el disolvente que permanece en el material impregnado en la etapa anterior ha consistido en: dejar reposar las muestras impregnadas al aire libre durante 24 h y posteriormente secarlas en la estufa a 110°C durante 2 h.

### II.4.3. Etapa de calcinación

Esta etapa implica la descomposición de las sales precursoras (deshidratación y descomposición a óxidos) y la calcinación en sí. La interacción entre el óxido soportado y el soporte, aunque determinada por todas las etapas de la preparación, depende principalmente de los fenómenos que tienen lugar durante la calcinación. La calcinación del precursor depositado origina algunas transformaciones y reacciones de estado sólido, que pueden resumirse como sigue: a) descomposición del precursor secado; b) reacciones de estado sólido del óxido soportado (cambios cristalográficos) u óxidos (reacciones entre óxidos); c) transformaciones de estado sólido del soporte; d) reacciones entre óxidos depositados y el soporte; y f) sinterización de las distintas fases (fases soportadas y soporte).

En el presente estudio de la preparación de catalizadores, la calcinación la llevamos a cabo en dos pasos: 1) descomposición del precursor en una corriente de aire durante dos horas a 380°C; y 2) calcinación a 500°C durante un período de 4½ horas.

### II.4.4. Etapa de activación

La activación es, generalmente, el paso final de conversión del precursor del catalizador (en este caso óxidos depositados) a su forma activa de trabajo. Puede implicar diferentes transformaciones, dependiendo del caso, por ejemplo, deshidratación, descomposición, reducción o sulfuración (cualquiera de las dos o combinadas). En esta etapa se producen generalmente cambios químicos, como consecuencia de reacciones entre diferentes sólidos. En relación con la reducción, es necesario considerar que los diferentes pasos de este proceso (contacto del agente reductor con el sólido, adsorción, nucleación y reacción), se ven a su vez influidos por las variables de las condiciones de reducción. Las

principales son: 1) composición del gas reductor (naturaleza del agente reductor, impurezas, presencia de productos gaseosos de la reacción, etc.); 2) temperatura; y 3) variación gradual de algunas condiciones (variación progresiva de la composición y/o temperatura). Algunas de ellas se han considerado en el estudio preliminar correspondiente a la preparación de los catalizadores.

En los catalizadores del presente estudio, la activación es, en esencia, la reducción y sulfuración del óxido soportado por medio de una sulfuración con sulfuro de hidrógeno. Esta sulfuración se lleva a cabo en presencia de hidrógeno para evitar el depósito de azufre por descomposición del sulfuro de hidrógeno. La relación molar  $H_2/H_2S$  utilizada fue igual a 10. En apartados posteriores nos referiremos a la activación del catalizador con el término de sulfuración.

## II.5. TECNICAS DE CARACTERIZACION

Con objeto de obtener información sobre las especies que contienen los catalizadores, se llevó a cabo su caracterización con distintas técnicas, que brevemente se describen a continuación.

### II.5.1. Difracción de rayos X

El análisis por difracción de rayos X se ha realizado por el método de polvo en un difractómetro Philips PW 1716/30, utilizando la radiación  $K\alpha$  del Cu = 1.5418 Å, a 40 KV y 40 mA y un filtro de Ni.

Para la determinación de especies cristalinas presentes en los catalizadores se realizó un barrido a una velocidad de 2 grados por minuto, en el intervalo de  $2\theta$  comprendido entre 5 y 70 grados, siendo la velocidad del registro de  $1 \text{ cm min}^{-1}$ .

### **II.5.2. Superficie específica**

La determinación de la superficie específica de los catalizadores se realizó siguiendo el método de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) de adsorción de nitrógeno. Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritic 2100 D semiautomático, a la temperatura de  $77^\circ\text{K}$ . Las muestras fueron sometidas previamente a un tratamiento de desgasificación a  $140^\circ\text{C}$  y  $10^{-4}$  torr durante 18 horas.

### **II.5.3. Espectroscopía de reflectancia difusa**

Los catalizadores en estado oxídico se caracterizaron por espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible. Los espectros se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9. Como referencia se empleó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### **II.5.4. Medidas de acidez**

La acidez superficial de los catalizadores en estado oxídico y sulfurado se ha determinado por dos procedimientos diferentes: valoración potenciométrica con n-butyl amina y gravimetría de adsorción de piridina.

#### **Valoración potenciométrica con n-butyl amina**

Este método se usó para determinar el número total y la fuerza de los centros ácidos.

El método consiste en dispersar el sólido en un solvente no acuoso, y su titulación con una solución de una amina en el mismo solvente no acuoso. La variación del potencial del electrodo es una función del medio en el cual el electrodo está inmerso (60).

El procedimiento seguido ha sido el siguiente. Se añade una pequeña cantidad (0.05 ml) de una disolución de n-butil amina 0.1M en acetonitrilo a una masa conocida de catalizador (0.15 g) dispersado en 50 ml de acetonitrilo, agitándose suave y uniformemente durante 3 horas. Esta suspensión se valora con la misma base a razón de 0.05 ml/min hasta un valor constante del potencial del electrodo. La variación de potencial del electrodo se registra en un valorador automático ácido-base de la casa Radiometer-Copenhagen. El potencial inicial del electrodo indica la fuerza máxima de los centros ácidos del catalizador, y el volumen de base consumida hasta llegar a un potencial constante es el de valoración del número total de centros ácidos en el catalizador. A partir de este dato y conociendo el área específica de cada catalizador, se puede calcular su densidad de centros ácidos.

Con este método se analizaron los catalizadores tanto en estado oxídico como en estado sulfurado. La sulfuración de los catalizadores se llevó a cabo previamente en un reactor en las condiciones siguientes: corriente de  $H_2$  y  $H_2S$  con una relación molar de  $H_2/H_2S = 10$ , a  $400^\circ C$  durante 4 horas.

### **Adsorción de piridina**

La determinación de acidez de las muestras se basa en mediciones gravimétricas de adsorción de piridina. Los perfiles de adsorción-desorción de piridina se obtuvieron microgravimétricamente en una termobalanza TGS-2 de Perkin Elmer conectada a un sistema de datos. Previamente, las muestras ( $\sim 50$  mg) se sometieron a un tratamiento de

desgasificación, consistente en un calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $450^{\circ}\text{C}$  en una corriente de nitrógeno. Las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente también en corriente de nitrógeno. Alcanzada la estabilidad térmica, se introduce una corriente de nitrógeno saturada con piridina (la relación V/V viene dada por la tensión de vapor de la piridina a temperatura ambiente) y se deja en contacto con la muestra durante 2 horas. La cantidad de piridina adsorbida se mide una vez alcanzado el equilibrio. Se corta la entrada de piridina y se hace pasar una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente para eliminar la piridina fisisorbida. A continuación la piridina se desorbe por calentamiento gradual a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura final de  $450^{\circ}\text{C}$  en un flujo de nitrógeno. El número de centros ácidos, expresados como  $\mu\text{mol}$  de piridina por gramo, se obtiene de la cantidad de piridina adsorbida a temperatura ambiente.

#### **II.5.5. Espectroscopía de infrarrojo de NO adsorbido**

En los estudios realizados en la presente memoria se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, NICOLET modelo 5 ZDX, con un rango espectral de  $4800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $2\text{ y }4\text{ cm}^{-1}$ . El detector es tipo DTGS con una ventana de KBr y una velocidad del espejo móvil del interferómetro de  $0.32\text{ cm}/\text{seg}$ .

Se prepararon pastillas autoportadas de los catalizadores, realizando un secado previo en una estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 15 horas. Se tomaron unos 12 mg de muestra, que se repartieron uniformemente entre dos láminas de mica y se sometieron a una presión de  $5\text{ ton}/\text{cm}^2$  durante dos minutos. Para realizar los tratamientos de la pastilla en atmósfera controlada, se utilizó una célula óptica, que se conecta a un equipo de alto vacío. La célula óptica y el equipo de alto vacío fueron previamente descritos (61).

El catalizador en forma de delgada pastilla se coloca en la celda y se sulfura en una corriente de hidrógeno y  $H_2S$ , con una relación molar de  $H_2/H_2S = 10$ , a una  $T = 400^\circ C$  durante 4 horas. La celda se conecta al equipo de alto vacío y se pretrata a las condiciones de  $P = 10^{-6}$  torr y una  $T = 500^\circ C$  durante 1 hora. Después se baja la temperatura a temperatura ambiente y se introduce el NO para ser adsorbido, registrándose después el espectro de infrarrojo. Con este procedimiento se obtuvieron los espectros de infrarrojo de NO adsorbido sobre los catalizadores W-18, W-19, W-20, W-21 y W-22 en estado sulfurado.

#### II.5.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros fotoelectrónicos de emisión de los catalizadores en estado sulfurado se obtuvieron con un espectrómetro Leybold-Heraeus LHS-10 equipado con una fuente de rayos X, con ánodo de aluminio y de magnesio que opera a 12 KV y 10 mA. La presión residual en la cámara de análisis fue de  $1 \times 10^{-8}$  torr. Para obtener los espectros se seleccionó un intervalo de 60 a 900 eV de energía en el que se encuentran los picos de interés. Esta zona del espectro se barre un número de veces que varía entre 50 y 200, dependiendo de la intensidad del pico concreto, acumulándose los espectros sucesivos. Esto permite mejorar la relación señal ruido de esa zona del espectro. Los espectros acumulados siguen un tratamiento de datos hasta la obtención del espectro definitivo.

Las muestras previamente son sulfuradas en corriente de hidrógeno y  $H_2S$  con una relación molar de  $H_2/H_2S$  de 10, a una temperatura de  $400^\circ C$  durante 4 horas. Posteriormente, las muestras son transferidas al portamuestras del equipo, realizándose dicha operación bajo iso-octano para evitar la reoxidación de la superficie. En el portamuestras, la muestra se somete a una presión aproximada de  $0.5 \text{ ton/cm}^2$  mediante un pequeño disco de

teflón colocado sobre la muestra. Esta operación es muy importante en cuanto que produce una superficie bastante plana y homogénea de la muestra sólida, al mismo tiempo que evita el arrastre durante la etapa de desgasificación previa. La muestra resultante presenta una superficie de aproximadamente  $0.5 \text{ cm}^2$ .

### **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

## **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### **III.1. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES**

#### **III.1.1. Estudio previo**

Como ya se ha expuesto anteriormente (apartado II.4), las propiedades del catalizador vienen determinadas tanto por su composición como por la preparación. Por tanto, antes de preparar la serie final de catalizadores a estudiar en esta memoria, cuya variable principal de estudio es el contenido de flúor, conviene seleccionar o fijar las mejores condiciones de preparación.

Este estudio previo se ha realizado con catalizadores sin flúor, conteniendo como fases activas sólo Ni y W, con el fin de simplificar el sistema y reducir el número de variables a estudiar. Se ha prestado atención principalmente a los parámetros preparacionales siguientes: método de impregnación (volumen de disolución, secuencia y número de etapas, temperatura, etc.), sal precursora del W y condiciones de presulfuración. La variable composición (cantidad total de fase metálica y relación de Ni/W) sólo se ha estudiado de forma muy limitada.

### III.1.1.1. Condiciones de impregnación

La composición y condiciones de preparación de los catalizadores preparados con este objetivo se resumen en la Tabla V. Se utilizaron los siguientes materiales:

- $\gamma$ -alúmina Girdler T-126, tamaño de partícula 0.59-0.84 mm, área específica de 188 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.39 cm<sup>3</sup>/g
- nitrato de níquel (II) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Merck
- parawolframato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub> H<sub>2</sub>(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>·5H<sub>2</sub>O. Prolabo, S.A.
- metawolframato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Fluka

La evaluación de actividad de estos catalizadores se hizo para la reacción de HDS, generalmente de gasoil y en algún caso de tiofeno. Las condiciones de presulfuración de estos catalizadores y de medida de la actividad para la HDS de gasoil se eligieron a priori sobre la base de la experiencia previa del laboratorio en catalizadores similares de NiMo y de la bibliografía sobre el tema general. Las condiciones generales utilizadas, excepto en los casos que se especifiquen otras, fueron:

#### Condiciones de presulfuración

Alimentación para la sulfuración: mezcla gasoil + CS<sub>2</sub> (7%<sub>v</sub> de CS<sub>2</sub>)

LHSV: 2.2 vol/h/vol

Flujo de H<sub>2</sub>: 204 ml/min

Presión: 20 kg/cm<sup>2</sup>

Temperatura: 350°C

Tiempo: 4 horas

**Tabla V**

Composición, condiciones de preparación y resultados de actividad catalítica de los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin fluor

Catalizador	Composición			Preparación		Actividad, k <sub>HDS</sub> (h <sup>-1</sup> ) a varias temperaturas, °C		
	WO <sub>3</sub> , %	NiO, %	Ni/Ni+W átomos	Precursor <sup>a</sup> de W	Método de impregnación, secuencia <sup>b</sup> , etapas <sup>c</sup> y otras condiciones <sup>d</sup>	325	350	375
Impregnación con exceso de solución								
W-4	12	5	0.43	P	Simult., 1E, pH < 1, Temp. 60	1.07	2.35	4.16
Impregnación de volumen de poros								
W-2	12	5	0.43	P	Sucesiva, 1E, pH < 1, Temp. 20	7.67	8.73	11.60
W-3	12	5	0.43	P	Simult., 1E, pH < 1, Temp. 20	1.50	2.91	4.20
W-6	12	5	0.43	P	Sucesiva, 2E, pH < 1, Temp. 20	2.90	4.41	6.16
W-7	12	5	0.43	P	Simult., 2E, pH < 1, Temp. 20	1.41	2.62	4.33
W-11	18	7.5	0.43	P	Simult., 3E, pH < 1, Temp. 20	3.82	5.44	8.32
W-13	18	7.5	0.43	M	Simult., 1E, pH ~ 3-5, Temp. 20	8.39	11.42	16.14
						34.75*	70.60*	
W-14	18	7.5	0.43	M	Simult., 1E, pH ~ 3-5, Temp. 100	18.98	31.80	64.63
W-16	18	7.5	0.43	M	Sucesiva, 1E, pH ~ 3-5, Temp. 100	13.14	16.66	22.83
W-17	20.9	3.17	0.32	M	Simult., 1E, pH ~ 3-5, Temp. 100	6.60	8.59	12.54
						41.59*	80.61*	

<sup>a</sup> Sal de W: (P), Parawolframato; y (M), Metawolframato.

<sup>b</sup> Impregnación del W y Ni: (Simult.) simultánea de W y Ni; y (Sucesiva) doble impregnación, primero W y después Ni.

<sup>c</sup> N° de etapas para la impregnación del contenido total de W y/o del Ni: (1E) 1 etapa, (2E) 2 etapas, (3E) 3 etapas; por ejemplo: 2E en el W-6 significa que el 12% de WO<sub>3</sub> y 5% de NiO se impregnaron en 2 etapas, en cada una un 6% WO<sub>3</sub> y 2.5% NiO.

<sup>d</sup> Temperatura de impregnación (de la solución y de la alúmina).

\* Actividad para HDS de tiofeno. Se llevó a cabo en el equipo descrito en el apartado II.1. Las condiciones de operación son: 0.5 g, presión 200 atm, flujo H<sub>2</sub> = 90 ml/min, flujo de líq. = 12 ml/hr, alimentación tiofeno + CHa (15% tiof.).

**Condiciones para las medidas de actividad catalítica**

Temperatura: 325, 350 y 375 °C

Presión: 20 kg/cm<sup>2</sup>

Flujo de hidrógeno: 408 ml/min

Flujo de gasoil: 1 ml/min

Volumen de catalizador: 3.41 ml

Relación H<sub>2</sub> (NPT) a gasoil (liq): 408

Contenido de azufre del gasoil: 1.3 %<sub>p</sub>

El equipo en el que se efectuaron las medidas de actividad catalítica, el método de análisis de los productos de reacción y la forma de expresar la actividad y correspondientes cálculos se han descrito previamente (62).

Los resultados de actividad catalítica, expresados como constante aparente de velocidad de reacción de segundo orden, se dan en la Tabla V. Estos resultados nos permiten deducir algunas conclusiones sobre las variables siguientes.

**III.1.1.1.a. Método de impregnación.-** De los dos procedimientos de preparación ensayados, impregnación en rotavapor con exceso de disolución (catalizador W-4) e impregnación a humedad incipiente o con un volumen próximo al de los poros del soporte (catalizador W-3), los datos de actividad de la Tabla V indican que el segundo da resultados ligeramente mejores que el primero.

La incorporación del total de W y Ni en una sola etapa, tanto en la impregnación simultánea de ambos (catalizador W-3) como en la sucesiva, primero W y después Ni

(catalizador W-2), da mejores resultados que la incorporación fraccionaria del mismo en dos etapas (50% del total en cada etapa), catalizadores W-7 y W-6, respectivamente.

**III.1.1.1.b. Sal de W para la impregnación.-** La sal de W de la solución de impregnación es el parámetro de preparación, de los estudiados, que más afecta a la actividad del catalizador de acuerdo a los siguientes resultados. El catalizador W-11, preparado con parawolframato amónico, resultó aproximadamente la mitad de activo que el W-13, preparado con metawolframato amónico. Ello se debe a la diferencia tan grande de solubilidades entre las dos sales, dado que el parawolframato es poco soluble (90 ml H<sub>2</sub>O/g de sal a 20°C) mientras que el metawolframato es relativamente muy soluble (1 ml H<sub>2</sub>O/g de sal a 20°C). En consecuencia, la baja solubilidad del parawolframato prácticamente impide la preparación de las soluciones con la concentración requerida para obtener el % de WO<sub>3</sub> deseado en los catalizadores. Ello origina que, aunque se logre una solución con la concentración deseada, al evaporarse parte del agua de la solución impregnante, se produce una rápida cristalización y depósito heterogéneo de parawolframato sobre el soporte.

**III.1.1.1.c. Temperatura de la impregnación.-** La temperatura de la disolución de impregnación y del soporte influyen también, muy notablemente, en la actividad del catalizador. Este efecto se observa al comparar (Tabla V) los resultados del catalizador W-13 (disolución de impregnación y alúmina a temperatura ambiente) y el W-14 (disolución de impregnación a ~ 100°C y alúmina precalentada a 110°C); el segundo catalizador fue mucho más activo que el primero. Esto se debe también a diferencias de solubilidad, en este caso del metawolframato, a las dos temperaturas y a la adsorción de los iones wolframato sobre

el soporte, que es un proceso exotérmico. A baja temperatura se produce inicialmente una rápida adsorción de los iones wolframato y una rápida evaporación del disolvente, que impide posteriormente la difusión lenta de los iones wolframato hacia el interior de los poros, de modo que el efecto neto debe ser una mayor relación de wolframato depositado/wolframato adsorbido a baja que a alta temperatura.

**III.1.1.1.d. Impregnación simultánea o sucesiva.**- Se ha comparado la preparación de los catalizadores por impregnación simultánea de W y Ni con la sucesiva o de doble impregnación, primero W y después Ni, utilizando como sal precursora de W el metawolframato. Los resultados (Tabla V) nos indican que el catalizador W-14 (impregnación simultánea) es mucho más activo que el catalizador W-16 (impregnación sucesiva). Esta diferencia podría estar relacionada con diferencias en adsorción entre los iones de W y Ni. El porqué de esta diferencia no está claro, se precisaría un estudio más amplio de ambos procedimientos de preparación y, sobre todo, una detallada caracterización de las muestras en las distintas etapas de la preparación, que no es el objetivo fundamental de este estudio.

**III.1.1.1.e. Contenido de fase activa.**- Esta variable que, como se sabe por otros trabajos, afecta notablemente a la actividad del catalizador, se ha examinado de forma muy limitada en el presente estudio, por no ser éste el objetivo del mismo. No obstante, en la Tabla V se presentan algunos datos de catalizadores preparados con distintos contenidos de parawolframato que ponen de relieve la importancia de esta variable. Así, por ejemplo, compárese el catalizador W-11 (18%  $\text{WO}_3$ ) con el W-7 (12%  $\text{WO}_3$ ), aunque en el primero la impregnación se hizo en tres etapas y en el segundo en dos etapas. El de mayor contenido

de W, el W-11, resultó más activo.

En los preparados con metawolframato, se observa que el W-14 (18%  $\text{WO}_3$ ) es más activo que el W-17 (20.9%  $\text{WO}_3$ ) en la HDS de gasoil y, sin embargo, ocurre lo contrario al considerar la HDS de tiofeno. Pero ambos catalizadores no son estrictamente comparables, en cuanto a contenido de fase, pues la relación Ni/Ni+W también es diferente en los dos catalizadores. Por otra parte, como en un estudio previo sobre los efectos de la composición de catalizadores de NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontraron diferencias en el óptimo de la composición de los catalizadores, según se tratase de HDS de dibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo o de HDN de piridina (18), nuestra elección del contenido de fase activa se hizo considerando solamente los resultados para la HDS de tiofeno y que ésta sería la reacción a estudiar en la serie final de catalizadores de NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$ .

#### III.1.1.2. Condiciones de sulfuración

En el apartado II.4.4. se han expuesto, de forma general, los parámetros de la sulfuración que más influyen sobre la estructura final del catalizador y, por tanto, en la actividad catalítica. En este apartado se evalúa experimentalmente el efecto de algunas variables importantes de la sulfuración, tales como la mezcla de reducción-sulfuración, el pretratamiento previo y la temperatura, sobre la actividad de los catalizadores. A continuación se describen las variables y condiciones concretas examinadas y los resultados obtenidos.

En la Tabla VI se muestra la influencia de la mezcla de reducción-sulfuración ( $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ , ambas con 10% de  $\text{H}_2\text{S}$ ) sobre la actividad para la HDS de tiofeno, medida a presión atmosférica, de los catalizadores W-2 y W-13. Estas medidas se llevaron a cabo en un equipo operado a presión atmosférica, descrito en (63). En estos ensayos la sulfuración

se realizó a 500°C durante 5 horas.

**Tabla VI**  
Influencia de la mezcla de sulfuración sobre actividad HDS

Peso catalizador: 0.5g; alimentación: tiofeno + ciclohexano, 6 ml/hr  
W/F: 65 g mol<sup>-1</sup> tiof.h; relación molar H<sub>2</sub>/tiof., 30; presión: atmosférica

Catalizador	Mezcla de sulfuración	HDS tiofeno, X <sub>T</sub> (%)	
		350°C	375°C
W-2	H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	29.50	38.92
W-2	N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	11.51	11.68
W-13	H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	29.29	31.24
W-13	red.* con H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	21.53	30.13

\* Antes de introducir la mezcla de H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S se trató con H<sub>2</sub> a 500°C durante 4 horas

Los datos de la Tabla VI indican que el tratamiento simultáneo de reducción y sulfuración con la mezcla H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S promueve mayor actividad catalítica que sólo el de sulfuración con H<sub>2</sub>S. El pretratamiento previo con H<sub>2</sub>, antes de la sulfuración, disminuye ligeramente la actividad. Este efecto del pretratamiento se ve también en los resultados de HDS de gasoil (en reactor de alta presión) dados en la Tabla VII, sobre el catalizador W-13 sometido al mismo tratamiento de sulfuración descrito en el apartado III.1.1.1., pero en un caso el calentamiento previo a la introducción de la mezcla H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S para alcanzar la temperatura de sulfuración se hizo en presencia de H<sub>2</sub>, y en otro en corriente de N<sub>2</sub>. Se observa claramente que la reducción parcial previa de las especies W<sup>6+</sup>, que debe inducir el calentamiento en H<sub>2</sub>, conduce a una actividad menor que en presencia de N<sub>2</sub>.

**Tabla VII**  
Efecto del precalentamiento en la sulfuración del catalizador  
sobre la actividad HDS

Catalizador	Gas en la etapa de calentamiento previo a la sulf. con mezcla gasoil+CS <sub>2</sub>	Actividad para HDS* de gasoil, k <sub>HDS</sub> (h <sup>-1</sup> ), a		
		325°C	350°C	375°C
W-13	H <sub>2</sub>	8.39	11.42	16.14
W-13	N <sub>2</sub>	9.92	13.14	19.29

\* Las condiciones de operación fueron las dadas en el apartado III.1.1.1.

La influencia de la temperatura de sulfuración, otra de las variables importantes, se muestra en los resultados de HDS de gasoil a alta presión de la Tabla VIII. Las condiciones de sulfuración son las descritas en el apartado III.1.1.1.

**Tabla VIII**  
Efecto de la temperatura de sulfuración sobre la actividad HDS de gasoil  
mezcla de sulfuración: CS<sub>2</sub> + gasoil; P= 20 atm.

Catalizador	Temperatura de sulfuración, °C	Actividad HDS, k <sub>HDS</sub> (h <sup>-1</sup> )		
		325°C	350°C	375°C
W-2	350	7.67	8.73	11.60
W-2	450	7.18	9.31	12.35
W-11	350	3.82	5.44	8.32
W-11	500	3.74	5.05	8.19
W-13	350	7.67	11.07	15.39
W-13	500	9.02	14.00	18.67
W-14	350	18.98	31.80	64.63
W-14	500	18.99	30.58	54.64
W-16	350	13.14	16.66	22.85
W-16	500	12.55	16.40	24.50

De acuerdo con los resultados de la Tabla VIII, en el intervalo de temperaturas de sulfuración estudiado (350-500°C) el efecto de este parámetro sobre la actividad HDS no es muy notable, las diferencias son sólo ligeramente positivas o negativas, dependiendo del catalizador, al aumentar la temperatura de 350 a 450 ó 500°C.

### III.1.2. Método seleccionado para la preparación de los catalizadores y composición final

Del conjunto de resultados y conclusiones obtenidas en la sección III.1.1. se ha seleccionado el siguiente procedimiento general y condiciones para la preparación de los catalizadores. El método de impregnación seleccionado ha sido el de impregnación con volumen de disolución equivalente al volumen de poro de la alúmina, incorporando primeramente el flúor a la alúmina y tras calcinación, en una segunda etapa, se impregnan simultáneamente el W y el Ni.

A continuación se describe el procedimiento seguido.

- 1) Se prepara una disolución acuosa de  $\text{NH}_4\text{F}$  en un volumen de agua equivalente al de la alúmina a impregnar, con la concentración de flúor apropiada para el contenido del mismo en el catalizador. El pH de esta solución es  $\sim 4$ . Esta solución se calienta a  $\sim 100^\circ\text{C}$  y se agrega a la alúmina previamente calentada durante 2 horas en una estufa a  $110^\circ\text{C}$ . El material impregnado y húmedo se deja reposar durante 24 horas.

- 2) Se elimina el agua del material impregnado secándolo en una estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

- 3) Posteriormente el sólido se calienta a  $380^\circ\text{C}$  en una corriente de aire durante  $2\frac{1}{2}$  horas y a continuación se trata a  $550^\circ\text{C}$  en una mufla durante  $4\frac{1}{2}$  horas.

4) Después se prepara una disolución acuosa de las sales de W y Ni (con las cantidades requeridas para obtener contenidos de 20.9%  $\text{WO}_3$  y 3.17% NiO) en un volumen de agua igual al utilizado en la preparación de la disolución acuosa de flúor. El pH de esta solución se ajusta al valor de 3.5, con adiciones de  $\text{HNO}_3$ . Esta solución se calienta a  $\sim 100^\circ\text{C}$  y luego se agrega a la alúmina previamente calentada durante 2 horas en una estufa a  $110^\circ\text{C}$ . Se deja también reposar durante 24 horas.

5) Se descompone y calcina el sólido ya impregnado con las sales de W y Ni, repitiendo los pasos 2 y 3 como en la impregnación de flúor.

Siguiendo este procedimiento se prepararon cinco catalizadores con diferentes contenidos de flúor. Las características de estos cinco catalizadores se dan en la Tabla IX. La relación atómica  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{W})$  es la misma para todos los catalizadores e igual a 0.32.

**Tabla IX**  
Composición de los catalizadores  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$

Catalizador	Composición nominal, %			Átomos/ $\text{nm}^2$	
	F	$\text{WO}_3$	NiO	W	Ni
W-18	0	20.9	3.17	3.80	1.790
W-19	0.2	20.9	3.17	3.81	1.793
W-20	0.8	20.9	3.17	3.83	1.800
W-21	1.5	20.9	3.17	3.86	1.820
W-22	2.5	20.9	3.17	3.90	1.840

Los valores de las dos últimas columnas de la Tabla IX están calculados sobre la base

de que la cantidad real de alúmina utilizada disminuye con el aumento del contenido de flúor y tomando como área específica la del soporte, no la de los catalizadores.

Siguiendo el mismo procedimiento de preparación de los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se prepararon muestras adicionales de otros sistemas más simples, con un sólo componente, tales como Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) con contenidos de 3.17 % de NiO y 20.9 % de WO<sub>3</sub>, respectivamente, y contenidos de flúor de 0, 0.2, 0.8, 1.5 y 2.5 % F.

### III.1.3. Condiciones de sulfuración seleccionadas

Del conjunto de resultados y conclusiones obtenidas en el apartado III.1.1.2. se han elegido las siguientes condiciones para la sulfuración de los catalizadores en fase gas y a presión atmosférica.

El catalizador en forma oxídica se coloca en el reactor y se calienta gradual y lentamente (aproximadamente en 2 horas) hasta la temperatura de 400°C en una corriente de N<sub>2</sub> con un flujo de 60 ml/min. Alcanzada esta temperatura, se sustituye el N<sub>2</sub> por una mezcla de H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S (10% v de H<sub>2</sub>S) con un flujo de 100 ml/min. Estas condiciones se mantienen durante 4 horas. Pasado este tiempo, el sistema se purga con nitrógeno y se deja enfriar en este flujo. Después de este tratamiento, se comienza el experimento de la medida catalítica.

## III.2. ENSAYOS PREVIOS DE ACTIVIDAD

Antes de iniciar las medidas de actividad de los catalizadores preparados con flúor, se realizaron una serie de ensayos previos con el propósito de seleccionar las condiciones

óptimas de trabajo para cada una de las tres reacciones a estudiar, la HDS de tiofeno, la HDN de piridina y la hidroconversión de n-heptano, eligiendo condiciones en las que los valores de conversión sean inferiores al 15% y así aproximarnos al reactor en régimen diferencial.

Las medidas se han llevado a cabo en el aparato descrito en el apartado II.1. Las condiciones de sulfuración de los catalizadores han sido las descritas en el apartado III.1.3.

### **III.2.1. Hidrodesulfuración de tiofeno**

Las variables de operación a seleccionar para esta reacción son: el peso del catalizador, el flujo de reactante y el intervalo de temperaturas. Las demás variables de la reacción, la presión total, la relación molar  $H_2$ /tiofeno y la composición de la mezcla de alimentación (tiofeno + ciclohexano) se han mantenido generalmente constantes en todos los experimentos. Estas son las utilizadas anteriormente en el laboratorio con otros sistemas catalíticos similares: presión total de 20 kg/cm<sup>2</sup>, una relación molar  $H_2$ /tiofeno de 9 y una mezcla del 15% en volumen de tiofeno y 85% de ciclohexano.

#### **III.2.1.1. Influencia del peso del catalizador y de la temperatura de reacción**

Se ha medido la actividad catalítica de 0.5 y 0.1 g de los catalizadores W-17 y W-19, respectivamente, en el intervalo 275-375°C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla X.

**Tabla X**  
 Flujo de mezcla líquida: 12 ml/hr  
 Flujo de H<sub>2</sub>: 90 ml/min

Catalizador	Peso, g	Temperatura, °C	Conversión HDS, %
W-17	0.5	275	24.30
		325	83.12
		350	96.52
W-19	0.1	325	44.77
		350	69.38
		375	83.81

### III.2.1.2. Influencia del flujo de alimentación de reactante

Se ha medido la actividad catalítica de 0.1 g del catalizador W-19 con distintos flujos de reactante, manteniendo constante la relación molar H<sub>2</sub>/tiofeno = 9. Los resultados a dos temperaturas de reacción, 300 y 350°C, se presentan en la Tabla XI.

**Tabla XI**  
 Catalizador: W-19; peso: 0.1 g

Flujo de mezcla liq., ml/hr	Temperatura, °C	Conversión HDS, %
12	300	15.87
	350	69.38
24	300	11.40
	350	59.16
66.6	300	5.31
	350	23.50

### III.2.1.3. Condiciones de operación seleccionadas

De los resultados obtenidos en los dos apartados anteriores, se han elegido para la reacción de HDS de tiofeno las condiciones indicadas a continuación:

Peso de catalizador: 0.1 g

Composición de la mezcla de alimentación, % volumen:

15% de tiofeno

85% de ciclohexano

Relación molar  $H_2$ /tiofeno: 9

Flujo de la mezcla liq.: variable de 12 a 67 ml/hr

Flujo de  $H_2$ : variable de 90 a 500 ml/min

W/F: 0.75 - 4.5 g.hr.mol<sup>-1</sup>

Temp. de reacción: 300, 325 y 350°C

Presión total: 20 kg/cm<sup>2</sup>

### III.2.2. Hidrodesnitrogenación de piridina

Se han fijado de antemano, de acuerdo a otros estudios realizados en el laboratorio, las siguientes variables de reacción: presión de trabajo = 30 kg/cm<sup>2</sup>, relación molar  $H_2$ /piridina = 36 y composición de la mezcla líquida = 5% de piridina, 94.5% de ciclohexano y 0.5% de sulfuro de carbono, en peso. En esta reacción las variables estudiadas han sido: el peso del catalizador, el flujo de alimentación y la temperatura.

#### III.2.2.1. Influencia del peso del catalizador y de la temperatura de reacción

Se ha medido la actividad catalítica para 0.1 y 1 g del catalizador W-20, a 300, 325 y 350°C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XII. Con 0.1 g de muestra no

se apreció reacción y con 1 g se convirtió aproximadamente el 70% de la piridina a 350°C. La actividad de estos catalizadores para la reacción de HDN de piridina es, evidentemente, bastante menor que para la de HDS de tiofeno.

**Tabla XII**

Catalizador: W-20; Flujo mezcla liq.: 12 ml/hr; Flujo H<sub>2</sub>: 90 ml/min

Peso del catalizador	Conversión HDN, %		
	300°C	325°C	350°C
0.1	no detec.	no detec.	no detec.
1	23.13	51.35	71.0

### III.2.2.2. Influencia del flujo de alimentación de reactante

Se ha medido la actividad catalítica de 0.5 g del catalizador W-20 a distintos flujos de reactante, manteniendo constante la relación molar H<sub>2</sub>/piridina = 36, a la temperatura de 300°C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XIII.

**Tabla XIII**

Catalizador: W-20; Peso: 0.5 g; Temperatura: 300°C

Flujo de reactante ml/hr	Conversión HDN, %
12	9.94
24	5.71
33	4.63
50	2.28

### III.2.2.3. Condiciones de operación seleccionadas

De los resultados obtenidos en los dos apartados anteriores, se han elegido para la reacción de HDN de piridina las condiciones indicadas a continuación:

Peso del catalizador: 0.5 g

Composición de la mezcla de alimentación, % peso:

5% de piridina

94.5% de ciclohexano

0.5% de sulfuro de carbono

Relación molar H<sub>2</sub>/piridina: 36

Flujo de la mezcla liq.: variable de 12 a 50 ml/hr

Flujo de H<sub>2</sub>: variable de 90 a 375 ml/min

W/F: 21-89 g.hr.mol<sup>-1</sup>

Temp. reacción: 300, 325, 350°C

Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

En estos ensayos previos se observó que la cantidad de piridina desaparecida no correspondía a la recogida en forma de productos de reacción (pentano, pentilamina y piperidina). De aquí que se hicieran ensayos adicionales en los que los gases de reacción se analizaron en unas condiciones similares a las utilizadas en el análisis de los productos gaseosos de la reacción de hidroconversión de n-heptano. En tales condiciones se detectaron productos gaseosos de menor número de carbonos que el pentano. Estos se identificaron como metano, etano y propano, que procedían de la reacción secundaria del craqueo de pentano y/o pentilamina.

### III.2.3. Hidroconversión de n-heptano

Las variables de operación a seleccionar para esta reacción son: flujo de n-heptano e hidrógeno y temperatura, además de ensayos con y sin catalizador para evaluar la reacción exclusivamente térmica. Las otras variables, tales como peso de catalizador, presión total y relación molar  $H_2/n-C_7$ , se han elegido de acuerdo a los datos de la bibliografía y la experiencia previa en las reacciones de HDS y HDN con el mismo tipo de catalizador.

#### III.2.3.1. Influencia del flujo de alimentación de reactante y de la temperatura

Se ha medido la actividad catalítica de 0.5 g del catalizador W-20, sulfurado, para distintos flujos de n-C<sub>7</sub> e hidrógeno, en el intervalo 325-450°C. Con flujos de 12 ml/hr de n-C<sub>7</sub> y 14 ml/min de H<sub>2</sub> no se detectó actividad catalítica en el intervalo de temperaturas citadas. Los resultados obtenidos con otros flujos de reactante se presentan en la Tabla XIV.

**Tabla XIV**  
Hidroconversión de n-C<sub>7</sub>  
Catalizador y peso: W-20, 0.5 g

Flujo de la alimentación		W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Relación molar H <sub>2</sub> /n-C <sub>7</sub>	Temp. °C	Conversión, %		
n-C <sub>7</sub> , ml/hr	H <sub>2</sub> , ml/min				X <sub>T</sub>	X <sub>I</sub>	X <sub>HC</sub>
12	14	6.28	0.36	325	no detec.	no detec.	no detec.
12	14	6.28	0.36	350	no detec.	no detec.	no detec.
12	14	6.28	0.36	375	no detec.	no detec.	no detec.
12	14	6.28	0.36	400	no detec.	no detec.	no detec.
12	14	6.28	0.36	450	no detec.	no detec.	no detec.
15	225	5.00	5.00	400	1.07	0.87	0.20
15	225	5.00	5.00	425	4.60	3.67	0.93
15	225	5.00	5.00	450	12.99	10.15	2.84

### III.2.3.2. Hidrocraqueo térmico

Se ha examinado la posibilidad de que el n-C<sub>7</sub> se descomponga térmicamente en el intervalo de 400-450°C y con un flujo de 15 ml/hr de reactante. En la Tabla XV se presentan los resultados obtenidos. En tales condiciones la reacción de craqueo térmico de n-C<sub>7</sub> apenas tiene lugar, la conversión total fue inferior al 0.2%. Por tanto, esta insignificante contribución a la reacción catalizada no se tendrá en cuenta al evaluar la actividad de los catalizadores.

**Tabla XV**  
Hidrocraqueo térmico de n-C<sub>7</sub>  
flujo de n-C<sub>7</sub>: 15 ml/hr; flujo de H<sub>2</sub>: 225 ml/min

Temp. °C	Conversión, %		
	X <sub>T</sub>	X <sub>I</sub>	X <sub>HC</sub>
400	0.10	0.07	0.03
425	0.14	0.07	0.07
450	0.18	0.07	0.11

### III.2.3.3. Condiciones de operación seleccionadas

De los resultados obtenidos en los dos apartados anteriores, se han elegido para la reacción de hidroconversión de n-C<sub>7</sub> las condiciones indicadas a continuación:

Peso del catalizador: 0.5 g

Alimentación: n-heptano

Relación molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 5

Flujo de n-C<sub>7</sub>: variable de 12 a 30 ml/hr

Flujo de H<sub>2</sub>: variable de 180 a 450 ml/min

W/F: 2.50 - 6.28 g.hr.mol<sup>-1</sup>

Temp. reacción: 400, 425, 450°C

Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

#### III.2.4. Ensayos de difusión

Se trata de buscar las condiciones en que la difusión, tanto interparticular o externa como intraparticular, no tenga influencia significativa sobre la reacción. Para la elección del tamaño de partícula de los catalizadores se tuvieron en cuenta los resultados anteriores con catalizadores similares (62), que indicaron la ausencia de difusión intraparticular utilizando un tamaño de 0.59-0.84 mm. Este tamaño fue, por tanto, el elegido.

El estudio de la difusión externa se llevó a cabo sólo para la reacción de HDS. Los ensayos se efectuaron a la temperatura de 325°C, con los catalizadores W-18 y W-19. Así, pues, siguiendo el criterio de Corrigan, se midió la conversión total para distintos pesos de catalizador y flujos de alimentación, pero manteniendo constante el tiempo de contacto, W/F. Los resultados de la Tabla XVI muestran que con un flujo de mezcla líquida superior a 12 ml/hr no se aprecia influencia significativa de la difusión interparticular.

Se supuso que los ensayos anteriores de HDS de tiofeno eran también válidos para las otras reacciones, dado que el intervalo de flujos era similar y, por otra parte, la actividad de los catalizadores para HDN e hidroconversión de n-C<sub>7</sub> era relativamente menor o similar, respectivamente, que para HDS.

**Tabla XVI**  
 Ensayos de difusión externa  
 Temp.: 325°C; W/F: 4.40 g.hr.mol<sup>-1</sup>

Catalizador	Peso, g	Flujo de mezcla liq., ml/hr	Conversión HDS, %
W-18	0.1	12	48.24
	0.2	24	48.93
	0.3	36	49.67
W-19	0.1	12	44.77
	0.2	24	47.51

### III.3. ACTIVIDAD CATALITICA

#### III.3.1. Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

En las condiciones generales dadas en el apartado III.2.1.3 se ha medido la actividad de los catalizadores en la hidrodesulfuración de tiofeno a varias relaciones W/F (en el intervalo 0.78-3 g.hr/mol) y distintas temperaturas (300-350°C) de reacción. En estas condiciones los productos de reacción obtenidos fueron: 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno y n-butano. En ningún caso se detectó 1,3-butadieno, lo que confirma que la formación de este compuesto es una reacción intermedia y rápida.

##### III.3.1.1. Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante

Las medidas de actividad catalítica para esta reacción se han efectuado a varios tiempos de contacto, W/F (3, 2.4, 1.5, 1.3, 1 y 0.78 g.hr/mol) y a la temperatura de 300°C. Los resultados de conversión total de tiofeno y de selectividad a productos de hidrogenación,

a distintos tiempos de reacción, se presentan en la Tabla XVII.

En la Figura 3 se muestra la variación de la conversión total a 300°C en función del tiempo de contacto, y, en la Figura 4 se representa la selectividad a butano (actividad hidrogenante) a 300°C en función del tiempo de contacto. Cada uno de los puntos de las gráficas es el promedio de varias medidas a distintos tiempos de reacción, en estado estacionario, y/o repetición de experimentos. La Figura 3 muestra que la conversión total crece con el tiempo de contacto y que el catalizador sin flúor (W-18) parece ser el más activo, si bien las diferencias entre todos los catalizadores no son grandes. Análogamente, en la Figura 4 se observa que la hidrogenación a butano aumenta con el tiempo de contacto en todos los catalizadores y, por otra parte, que el nivel de esta variación disminuye a medida que aumenta el contenido de flúor.

De los datos de conversión total a distintos tiempos de contacto, se ha calculado la constante de la velocidad de reacción de HDS considerando que se ajustan a una ecuación cinética de primer orden. En la Figura 5 se representa esta constante de velocidad de reacción de HDS a 300°C en función del contenido de flúor. Se observa que a esta temperatura la actividad HDS prácticamente no varía al cambiar el contenido de flúor.

La constante de velocidad de la reacción de hidrogenación de los butenos a butano (actividad hidrogenante) también se ha calculado, como se ha indicado en el apartado II.3, y se ha representado en función del contenido de flúor en la Figura 6. A diferencia de la actividad HDS, se observa que la actividad hidrogenante disminuye claramente al aumentar el contenido de flúor.

Tabla XVII

Peso del catalizador: 0.1 g; Relación molar H<sub>2</sub>/tiof.: 9  
 Temp. de reacción: 300°C; Presión total: 20 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	X <sub>T</sub> %	Select. n-C <sub>4</sub> /Σ C <sub>4</sub>
W - 18	2.18	1	11.69	28.20
	2.16	2	11.87	27.81
	2.16	3	11.65	28.19
	1.48	5	10.34	25.72
	1.48	6	10.95	26.18
	1.25	7	10.00	25.57
	1.25	8	9.75	25.36
	1.27	9	9.52	25.38
	1.26	25	9.73	26.94
	1.26	26	9.92	25.58
	1.26	27	9.89	25.75
	1.02	10	8.07	24.52
	1.01	11	8.35	24.69
	1.01	29	8.23	24.60
	1.02	30	8.13	25.11
	0.77	14	8.38	25.09
0.77	15	8.11	24.56	
0.77	33	7.21	24.95	
W - 19	2.17	1	9.67	23.43
	2.17	2	9.69	23.74
	2.17	3	9.23	24.03
	2.19	28	9.53	24.49
	2.19	29	10.18	24.51
	2.19	30	9.73	24.73
	1.54	4	7.20	24.03
	1.55	5	7.62	23.39
	1.55	6	8.33	23.39
	1.27	7	8.07	24.13
	1.28	8	8.47	24.18
	1.28	9	6.39	23.38
	1.01	10	6.24	23.75
	1.02	11	6.84	21.86
	1.03	12	5.51	23.14
0.76	15	5.51	23.77	

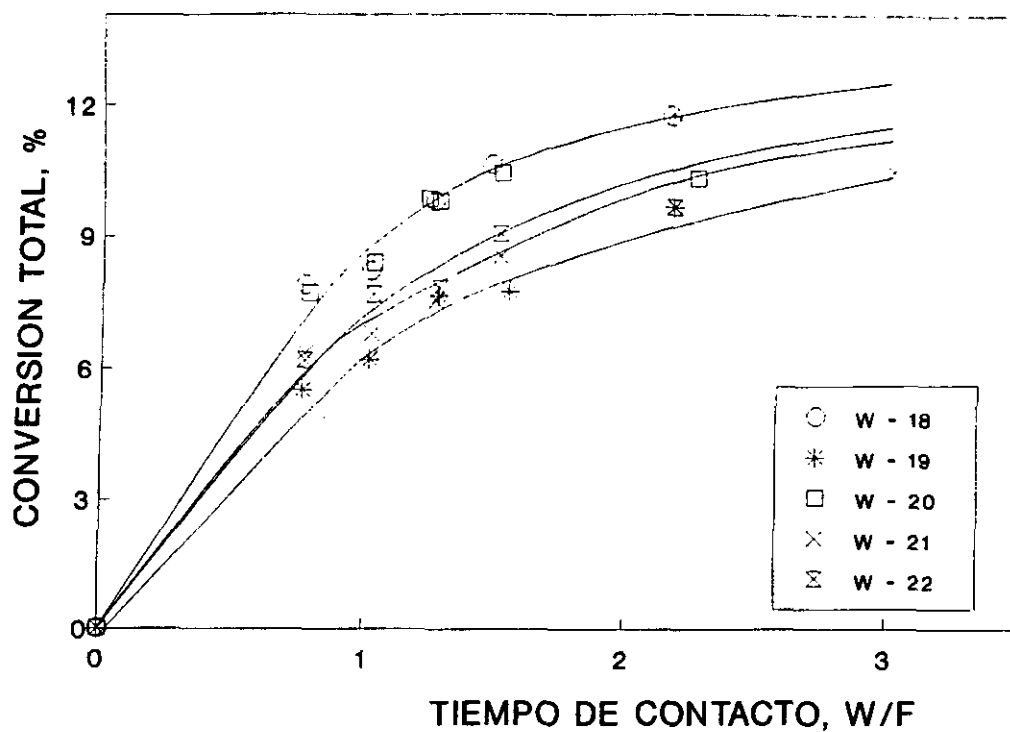
Tabla XVII (Continuación)

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	X <sub>T</sub> %	Select. n-C <sub>4</sub> /Σ C <sub>4</sub>
W - 20	2.27	21	10.31	25.27
	1.51	4	11.67	24.59
	1.53	5	9.68	24.24
	1.51	18	10.12	23.98
	1.51	19	9.91	24.00
	1.52	23	10.69	22.78
	1.28	6	10.19	22.96
	1.28	7	9.39	23.31
	1.24	5*	9.86	22.84
	1.03	11	8.35	22.25
	1.02	12	8.43	22.82
	1.03	13	8.36	22.41
	0.78	8	8.04	22.24
	0.78	9	7.45	23.30
	0.78	10	7.64	23.59
W - 21	3.01	16	11.28	23.12
	3.03	17	9.63	22.61
	2.19	1	11.89	19.95
	2.16	2	11.71	20.39
	1.52	4	8.28	18.11
	1.51	6	8.71	18.00
	1.26	7	8.00	19.01
	1.26	8	7.76	17.58
	1.28	9	6.93	18.54
	1.27	24	7.92	18.18
	1.27	25	6.93	19.20
	1.02	10	6.31	15.37
	1.02	12	7.23	15.03
	0.77	13	5.17	16.29
	0.77	14	7.28	15.85
0.77	15	6.59	21.13	

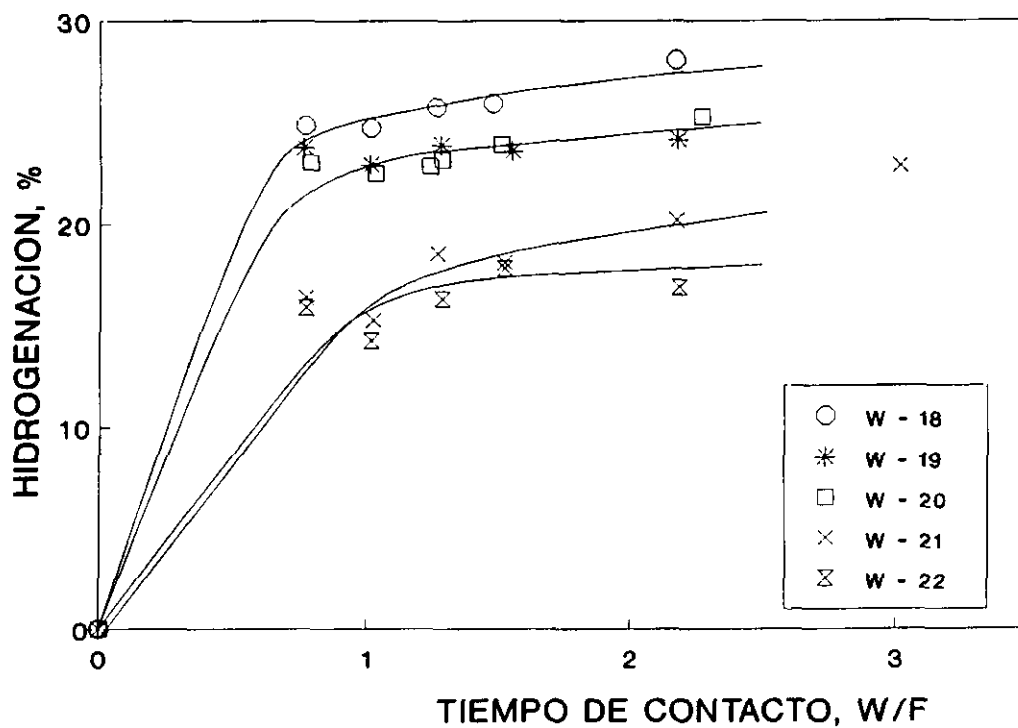
\* Carga nueva de catalizador

Tabla XVII (Continuación)

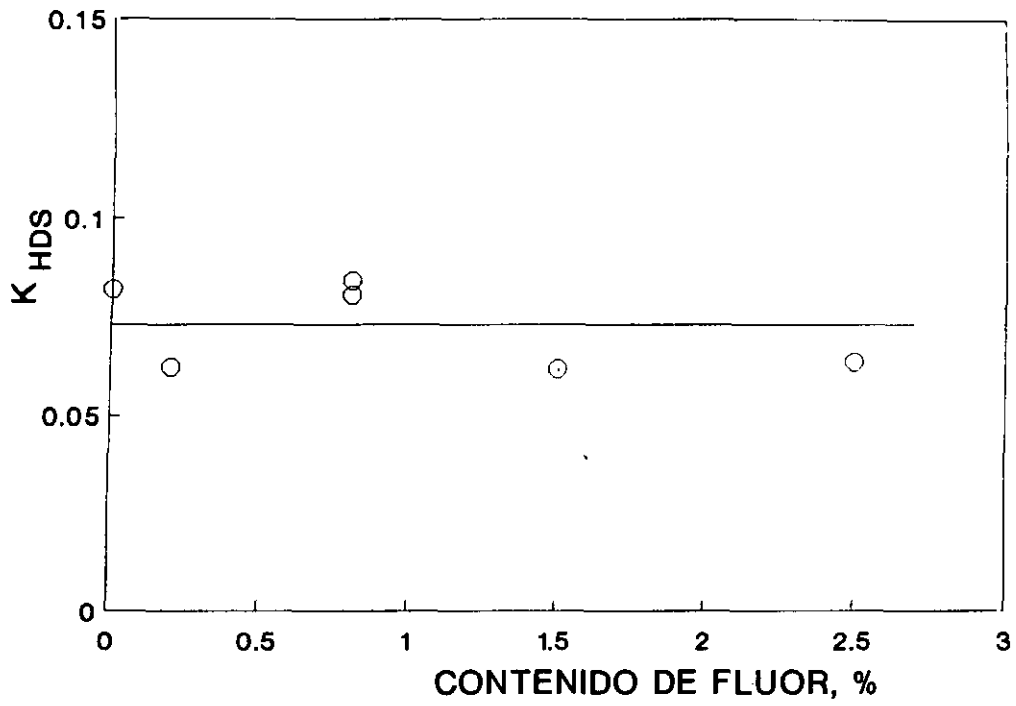
Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	X <sub>T</sub> %	Select. n-C <sub>4</sub> /Σ C <sub>4</sub>
W - 22	2.18	1	9.52	16.78
	2.18	3	9.78	16.98
	1.54	4	7.96	17.46
	1.53	6	8.92	17.43
	1.51	22	9.56	17.80
	1.51	23	9.69	18.50
	1.27	7	8.04	17.46
	1.27	8	7.92	13.59
	1.27	9	7.45	14.30
	1.28	24	7.81	17.90
	1.29	25	7.80	18.10
	1.03	10	7.44	14.11
	1.02	11	8.06	14.34
	1.02	12	7.52	14.12
	0.77	14	6.27	13.66
0.77	15	6.09	18.00	



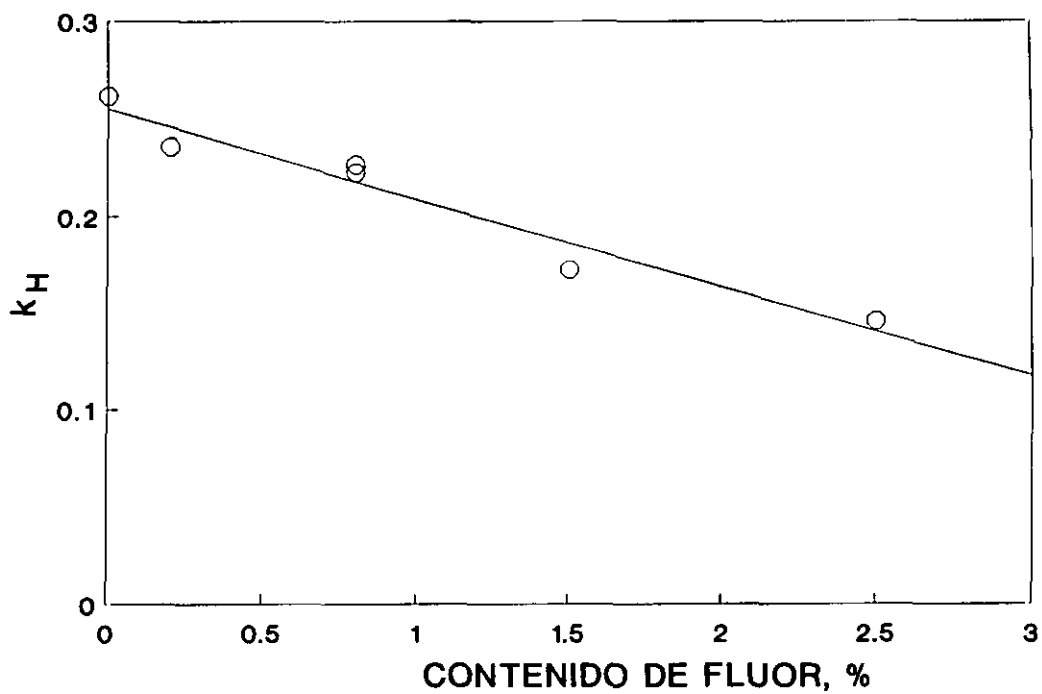
**Figura 3.** Variación de la conversión total de tiofeno con el tiempo de contacto para los cinco catalizadores a 300 °C.



**Figura 4.** Variación de la hidrogenación de butenos a butano con el tiempo de contacto para los cinco catalizadores a 300 °C.



**Figura 5.** Efecto del contenido de fluor sobre la constante de velocidad de reacción de HDS a 300 °C.



**Figura 6.** Efecto del contenido de fluor sobre la constante aparente de velocidad de hidrogenación a 300 °C.

### III.3.1.2. Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

Los ensayos se han efectuado a un tiempo de contacto  $W/F = 1.30 \text{ g.hr/mol}$  y varias temperaturas de reacción: 300, 325 y 350°C. Los resultados de conversión total de tiofeno y selectividad para hidrogenación, a las diferentes temperaturas de reacción y para todos los catalizadores, se presentan en la Tabla XVIII.

En la Figura 7 se ha representado la conversión total en función de la temperatura de reacción; y en la Figura 8 se ha representado la selectividad a butano en función de la temperatura de reacción. Se observa que tanto la conversión total como la hidrogenación a butano aumentan con la temperatura, para todos los catalizadores. Por otra parte, entre los catalizadores no se observan diferencias significativas en la conversión total, éstas son comparables al error de las medidas; pero sí en la hidrogenación a butano, que disminuye claramente con el contenido de flúor.

En la Figura 9 se ha representado el efecto del contenido de flúor sobre la constante de velocidad de reacción para HDS a 300, 325 y 350°C; y en la Figura 10 análoga representación de la constante de velocidad de hidrogenación a butano. Se observa que a 300 y 325°C (Fig. 9) no hay cambios apreciables en la actividad HDS a medida que aumenta el contenido de flúor; y a 350°C esta tiende a aumentar ligeramente con el contenido de flúor. La Figura 10 muestra, por el contrario, que a las tres temperaturas de reacción, la hidrogenación de butenos a butano disminuye linealmente a medida que aumenta el contenido de flúor.

La Figura 11 muestra la dependencia tipo Arrhenius de la constante de velocidad de reacción para HDS con la temperatura. Para todos los catalizadores se satisface esta ecuación. De la pendiente de las rectas se han calculado los valores de energía de activación aparente

Tabla XVIII

Peso del catalizador: 0.1 g; Relación molar H<sub>2</sub>/tiof.: 9  
 Tiempo de contacto: 1.30 g.hr.mol<sup>-1</sup>; Presión total: 20 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	T, °C	Nº Exp.	X <sub>T</sub> %	Select. n-C <sub>4</sub> /Σ C <sub>4</sub>
W - 18	300	7	10.00	25.57
	300	8	9.75	25.36
	300	9	9.52	25.38
	300	25	9.73	26.94
	300	26	9.92	25.58
	300	27	9.89	25.75
	325	16	19.89	34.87
	325	17	21.00	34.95
	325	18	20.41	34.71
	325	5*	21.00	**
	350	19	36.42	46.79
	350	20	35.65	46.77
	350	21	34.52	46.47
	350	22	36.12	47.18
	350	23	35.13	47.31
	350	24	36.30	47.78
	350	6*	34.00	**
350	7*	35.00	**	
W - 19	300	7	8.07	24.13
	300	8	8.47	24.18
	300	9	6.39	23.38
	325	23	16.52	30.82
	325	24	16.88	30.42
	325	5*	24.00	**
	350	16	32.73	42.07
	350	17	31.19	41.95
	350	18	32.78	42.01
	350	6*	35.50	**

\* Carga nueva de catalizador

\*\* Valor no determinado

Tabla XVIII (Continuación)

Cat.	T, °C	Nº Exp.	X <sub>T</sub> %	Select. n-C <sub>4</sub> /Σ C <sub>4</sub>
W - 20	300	6	10.19	22.96
	300	7	9.39	23.31
	300	5*	9.86	22.84
	325	6*	20.74	31.69
	325	7*	18.89	31.99
	325	8*	20.57	31.56
	350	9*	36.56	45.40
	350	10*	36.62	45.54
	350	11*	37.14	45.52
W - 21	300	7	8.00	19.01
	300	8	7.76	17.58
	300	9	6.93	18.54
	300	24	7.92	18.18
	300	25	6.93	19.20
	325	18	17.11	26.69
	325	19	17.02	26.54
	325	20	17.45	26.83
	350	21	36.37	39.26
	350	22	35.89	38.89
	350	23	35.48	38.70
W - 22	300	7	8.04	17.46
	300	8	7.92	13.59
	300	9	7.45	14.30
	300	24	7.81	17.90
	300	25	7.80	18.10
	325	16	18.22	23.81
	325	17	19.23	25.06
	325	18	18.48	23.92
	350	19	38.12	39.16
	350	20	37.93	38.62
	350	21	40.12	38.56

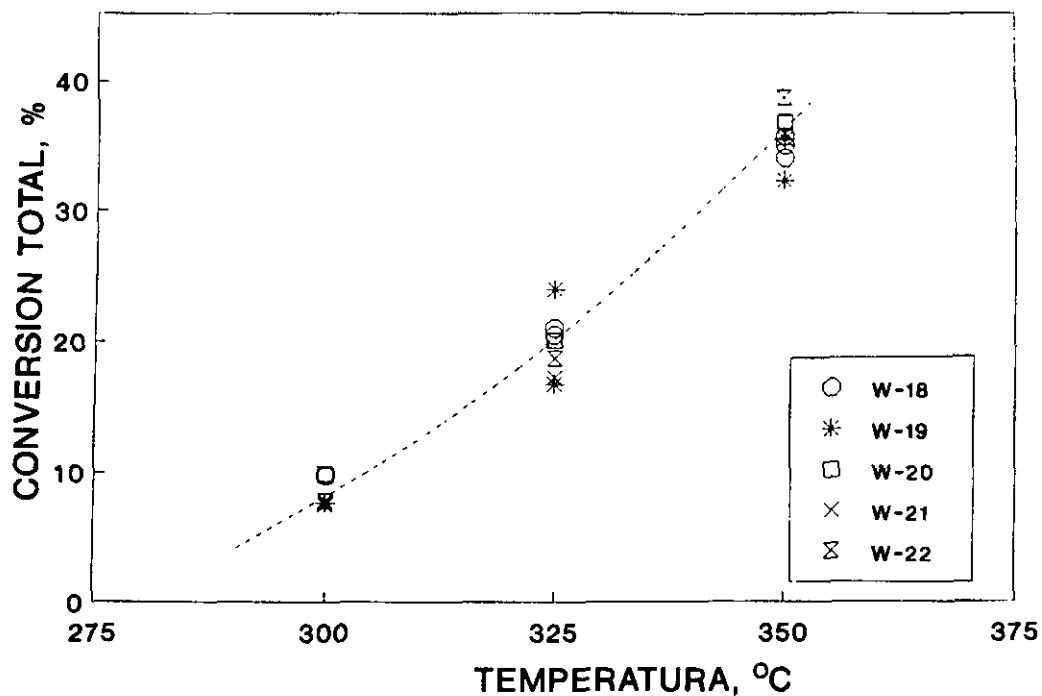


Figura 7. Variación de la conversión total de tiofeno con la temperatura a un W/F = 1.30 g.hr.mol<sup>-1</sup>, para los cinco catalizadores.

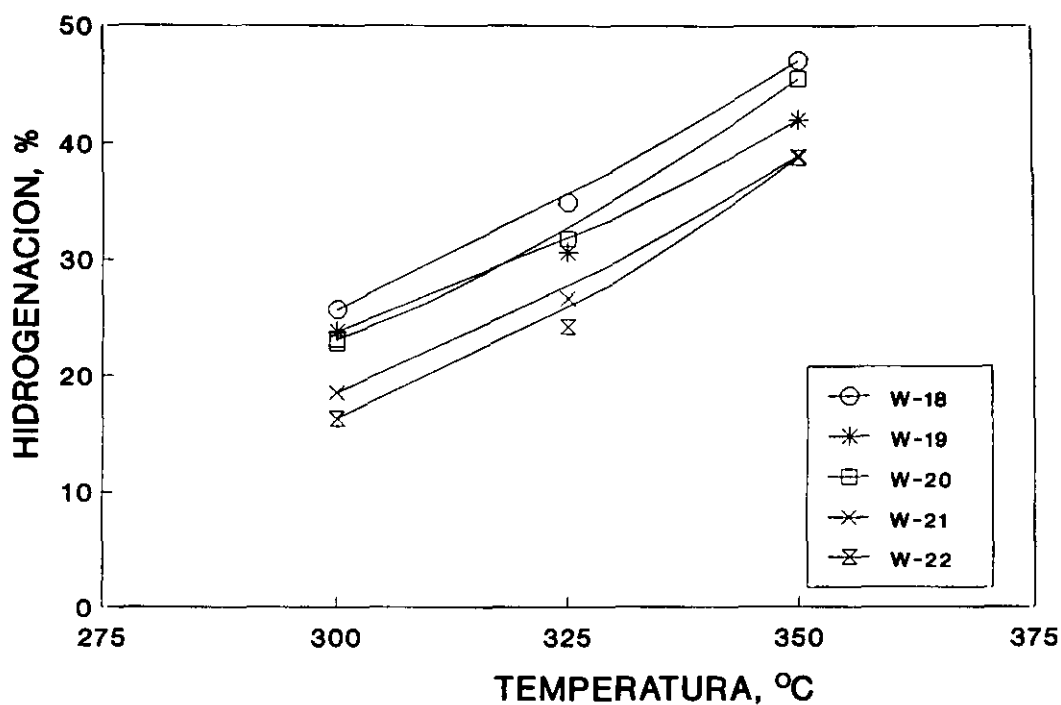


Figura 8. Variación de la hidrogenación de butenos a butano con la temperatura a un W/F = 1.30 g.hr.mol<sup>-1</sup>, para los cinco catalizadores.

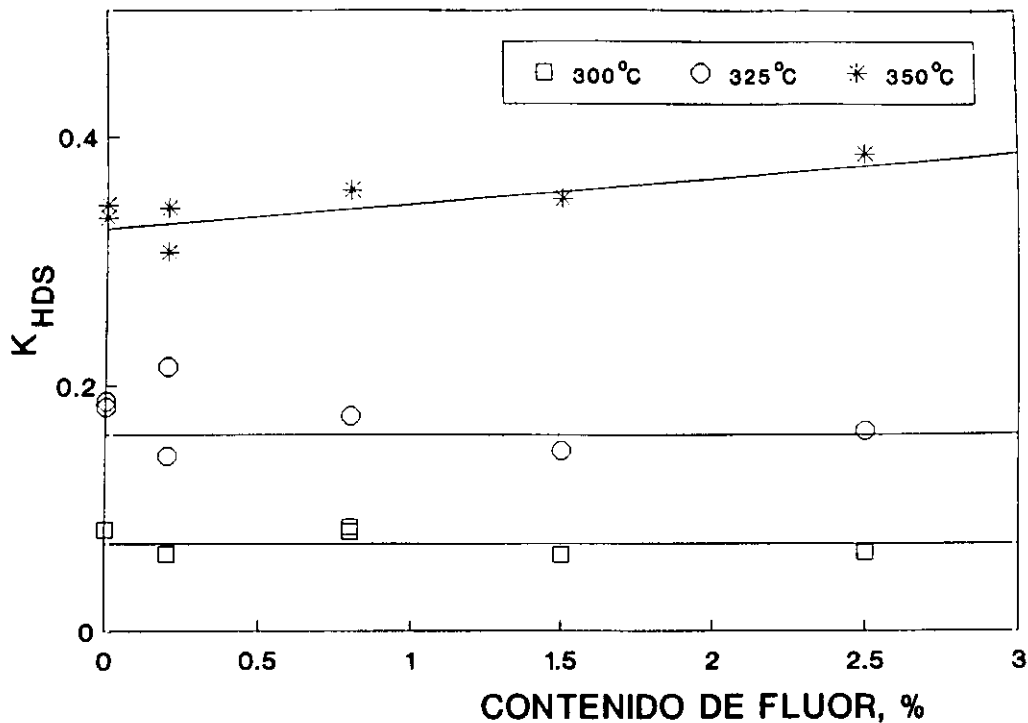


Figura 9. Efecto del contenido de fluor sobre la constante de velocidad de reacción de HDS a 300, 325 y 350 °C. Para un  $W/F = 1.30 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ .

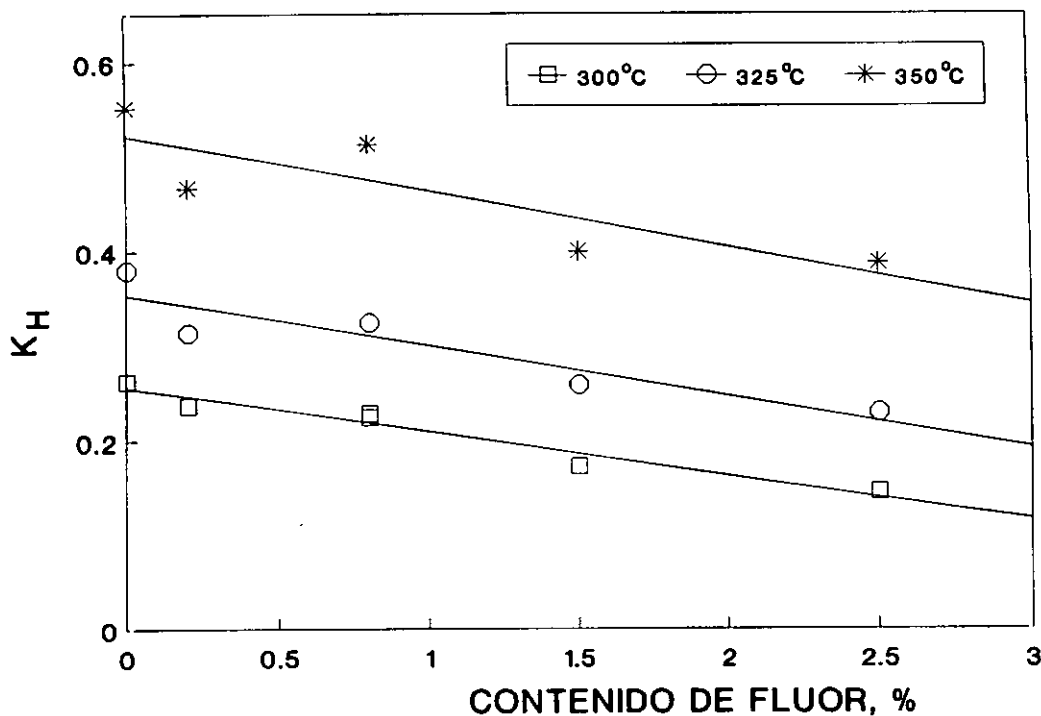


Figura 10. Efecto del contenido de fluor sobre la constante de hidrogenación de butenos a butano a 300, 325 y 350 °C. Para un  $W/F = 1.30 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ .

de los catalizadores, que se dan en la Tabla XIX. Aunque las diferencias son muy pequeñas, parece que la energía de activación aparente tiende a aumentar ligeramente con el contenido de fluor.

Tabla XIX

Catalizador	$E_a$ , Kcal/mol
W-18	20.42
W-19	22.63
W-20	21.16
W-21	24.67
W-22	25.60

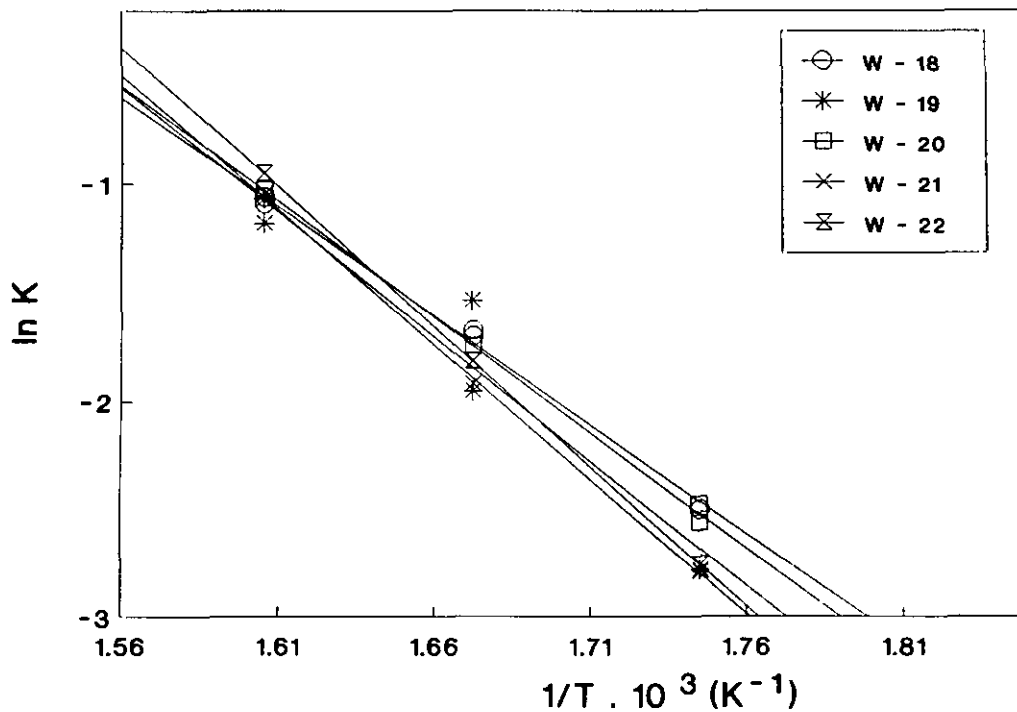


Figura 11. Dependencia de la constante de velocidad de reacción para HDS con la temperatura, para todos los catalizadores.  $W/F = 1.30 \text{ g.hr/mol}^{-1}$ .

### **III.3.2. Reacción de hidrogenación de piridina**

La actividad de los catalizadores en la hidrogenación de piridina se ha medido en las condiciones generales indicadas en el apartado III.2.2.3, a varias relaciones W/F (intervalo de 20-90 g.hr.mol<sup>-1</sup>) y a distintas temperaturas (300-325°C) de reacción. En estas condiciones de reacción los productos obtenidos, similares en todos los catalizadores, fueron: piperidina, pentilamina, amoníaco y n-pentano.

#### **III.3.2.1. Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante**

Se ha medido la actividad de los catalizadores a 300°C para tiempos de contacto, W/F, de 20, 25, 30, 44, 60 y 90 g.hr.mol<sup>-1</sup>, dependiendo del catalizador. Los resultados obtenidos de conversión total de piridina, rendimientos y selectividades a los distintos productos, en función del tiempo de reacción, se exponen en la Tabla XX.

Se puede observar que los valores de conversión total son generalmente mayores que la suma de los rendimientos de los productos de reacción líquidos (pentano, pentilamina y piperidina). Esta diferencia se debe a la presencia de algunos productos ligeros (metano, etano y propano) procedentes de la reacción secundaria del craqueo de pentano y/o de la pentilamina en la fracción gaseosa, que no han sido evaluados. Podemos señalar que esta diferencia es muy pequeña para el catalizador W-18 y que en general aumenta con la conversión total (de forma casi lineal) y el contenido de flúor. Estas diferencias apoyan la hipótesis de que estos compuestos son productos secundarios de craqueo de los primarios.

En la Figura 12 se presenta la variación de la conversión total de piridina con el tiempo de contacto. La conversión casi no varía al cambiar el tiempo de contacto para el catalizador sin flúor, W-18, mientras que para los demás catalizadores ésta crece casi

Tabla XX

Peso de catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/Piridina: 36  
Temp. de reacción: 300°C; Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	No. Exp.	X <sub>T</sub> %	Rendimiento, %			Selectividad, %		
				Pentano	Pentilamina	Piperidina	Pentano	Pentilamina	Piperidina
W - 18	58.33	1	2.95	0.79	-	2.21	26.78	-	74.91
	58.34	2	2.21	0.74	-	1.50	33.48	-	67.87
	44.21	4	1.95	0.19	-	1.65	9.74	-	84.61
	44.21	5	1.35	0.17	-	1.19	12.59	-	88.15
	30.16	16	2.03	0.09	-	1.95	4.43	-	96.06
	30.16	17	1.19	0.08	-	1.12	6.72	-	94.12
	30.16	18	1.76	0.09	-	1.69	5.11	-	96.02
	25.52	21	2.88	-	-	1.92	-	-	66.66
	20.20	22	2.18	-	-	1.27	-	-	58.26
	20.20	23	2.48	-	-	1.38	-	-	55.64
	20.20	24	2.52	-	-	1.62	-	-	64.28
W - 19	86.36	26	10.78	1.30	0.37	6.15	12.05	3.43	57.05
	86.36	27	8.93	1.25	0.50	6.16	14.00	5.60	68.98
	61.68	1	7.32	0.98	-	3.97	13.39	-	54.23
	57.65	24	7.99	0.42	-	4.11	5.25	-	51.44
	57.65	25	6.00	0.23	-	4.30	3.83	-	71.67
	44.25	2	6.46	0.21	-	2.14	3.25	-	33.13
	44.25	3	4.92	0.43	-	3.19	8.74	-	64.84
	44.25	4	5.25	0.43	-	4.09	8.19	-	77.90
	30.45	5	3.64	0.09	-	1.79	2.47	-	49.18
	30.72	18	4.85	0.11	-	2.04	2.27	-	42.02
	30.72	19	4.89	0.22	-	1.40	4.50	-	28.63

Tabla XX (Continuación)

Cat.	W/F g. hr. mol <sup>-1</sup>	No. Exp.	X <sub>T</sub> %	Rendimiento, %			Selectividad, %		
				Pentano	Pentilamina	Piperidina	Pentano	Pentilamina	Piperidina
W - 19	30.72	20	4.17	0.10	-	2.24	2.40	-	53.72
	25.59	9	3.68	-	-	2.84	-	-	77.17
	25.59	10	2.20	0.18	-	2.03	8.18	-	92.27
	25.59	11	1.75	0.17	-	1.60	9.71	-	91.43
	20.80	21	1.58	-	-	1.22	-	-	77.21
	20.80	22	3.62	-	-	1.47	-	-	40.61
	20.80	23	1.62	-	-	1.61	-	-	99.38
W - 20	64.19	2	10.45	0.55	-	4.68	5.26	-	44.78
	43.94	3	5.44	0.22	-	2.75	4.04	-	50.55
	43.94	4	5.67	0.43	-	3.55	7.58	-	62.61
	43.94	5	7.24	0.36	-	2.48	4.97	-	34.25
	31.75	6	8.01	0.23	-	2.29	2.87	-	28.59
	31.75	7	4.51	0.23	-	2.39	5.09	-	52.99
	25.66	8	2.59	-	-	2.29	-	-	88.42
	25.66	9	4.16	-	-	2.14	-	-	51.44
	21.28	12	2.45	-	-	1.77	-	-	72.24
	21.28	13	2.76	-	-	1.71	-	-	61.96
	21.28	14	2.05	-	-	1.67	-	-	81.46
W - 21	64.86	2	11.67	0.97	-	3.29	8.31	-	28.19
	43.71	4	9.99	0.57	-	3.34	5.71	-	33.43
	43.71	5	9.04	0.40	-	3.24	4.42	-	35.84
	43.60	24	5.44	0.15	-	3.47	2.76	-	63.78
	30.98	6	7.92	0.31	-	2.37	3.91	-	29.92
	30.98	7	4.11	0.31	-	2.00	7.54	-	48.66
	26.17	17	2.85	0.08	-	2.67	2.81	-	93.68
	20.83	18	2.17	0.15	-	1.51	6.91	-	69.59

Tabla XX (Continuación)

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	No. Exp.	X <sub>T</sub> %	Rendimiento, %			Selectividad, %		
				Pentano	Pentilamina	Piperidina	Pentano	Pentilamina	Piperidina
W - 22	90.61	1	13.44	1.83	0.19	4.30	13.62	1.41	31.99
	91.74	2	16.76	1.45	0.23	4.03	8.65	1.37	24.04
	65.65	16	9.32	0.76	-	1.49	8.15	-	15.99
	43.14	18	6.39	0.13	-	2.06	2.03	-	32.24
	43.14	19	6.41	0.14	-	2.94	2.18	-	45.87
	45.06	1*	6.43	0.69	-	3.03	10.73	-	47.12
	31.06	4	5.61	0.10	-	1.82	1.78	-	32.44
	26.39	13	3.86	0.10	-	1.98	2.59	-	51.29
	21.42	21	2.32	-	-	2.32	-	-	100

\* Carga nueva de catalizador

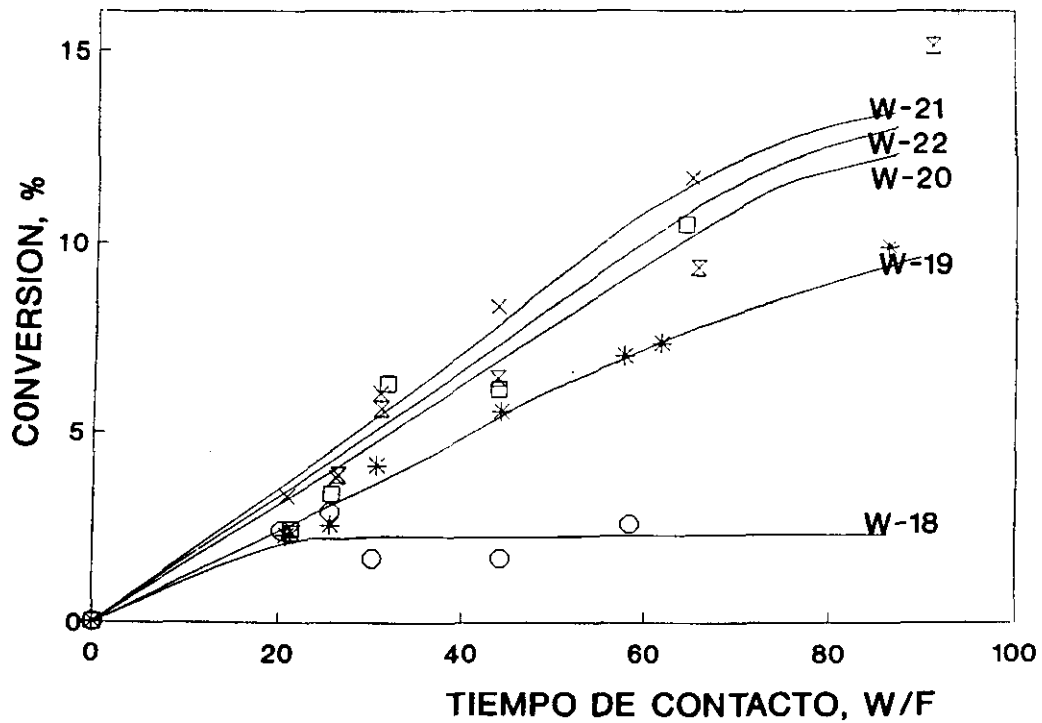


Figura 12. Variación de la conversión total de piridina con el tiempo de contacto a 300 °C para los catalizadores: (○) W-18; (\*) W-19; (□) W-20; (×); (Z) W-22.

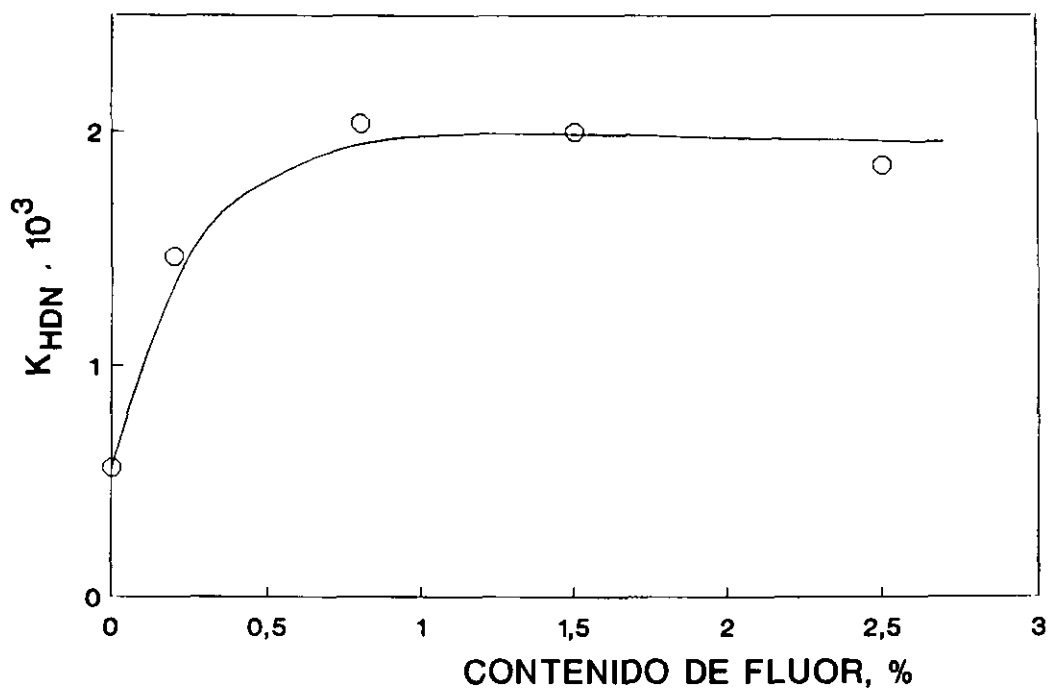


Figura 13. Efecto del contenido de fluor sobre la constante de velocidad  $k_{HDN}$  a 300 °C.

linealmente con el tiempo de contacto. Otra observación destacable es que las diferencias en conversión entre los catalizadores con contenido de flúor mayor al 0.8% son relativamente pequeñas, especialmente para bajos valores de W/F.

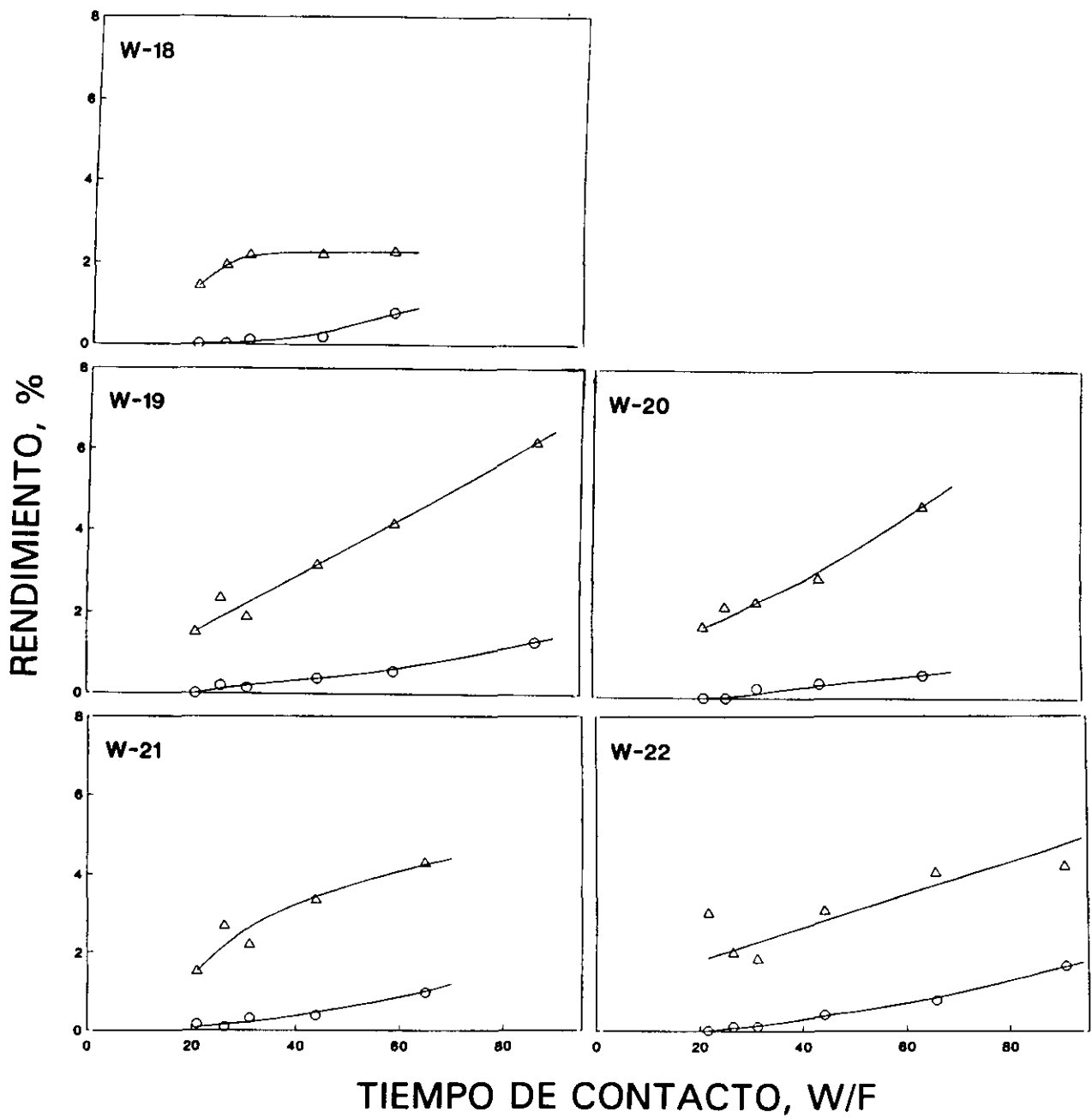
A partir de los datos de conversión total de piridina a 300°C y diferentes tiempos de contacto se ha calculado la constante de velocidad de reacción para una cinética de primer orden (13).

Al representar la constante de velocidad de reacción,  $k_{HDN}$ , en función del contenido de flúor (Fig. 13), se observa que la actividad catalítica inicialmente crece con el contenido de flúor y cuando éste llega a un valor próximo al 1% permanece casi constante.

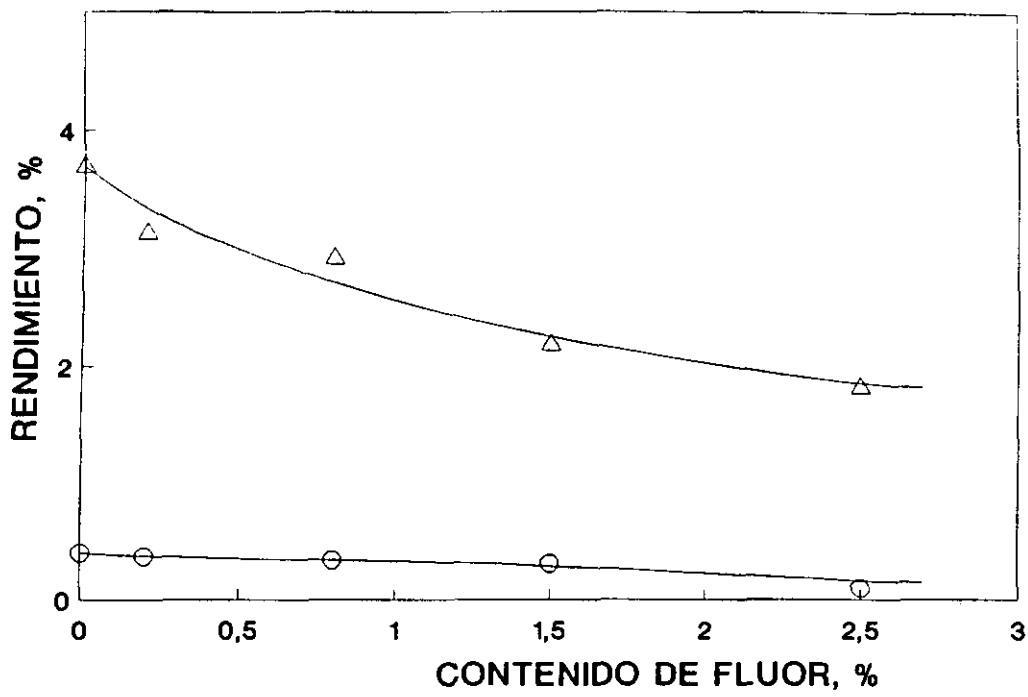
En la Figura 14 se muestra la variación de los rendimientos a piperidina y pentano con el tiempo de contacto a 300°C para cada uno de los catalizadores. En general, los rendimientos a estos productos aumentan con el tiempo de contacto, diferenciándose entre ellos sólo en el aumento relativo. Esta figura indica que la piperidina es un producto primario y el pentano secundario, lo que concuerda con el mecanismo generalmente propuesto para esta reacción (13):



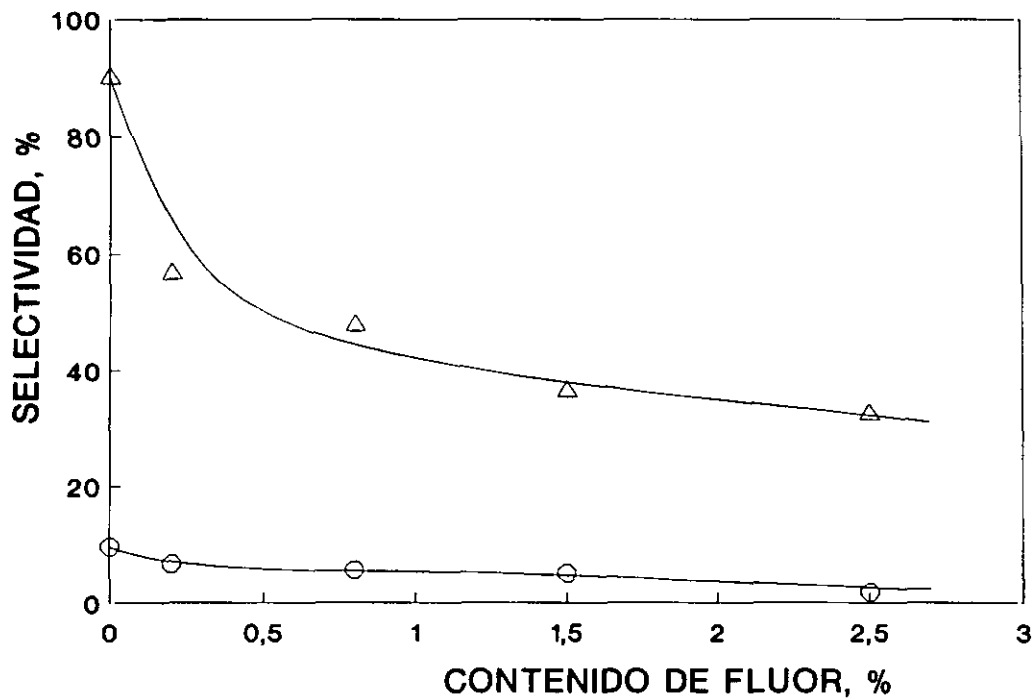
Con objeto de examinar el efecto del flúor sobre la formación de estos productos, en la Figura 15 se ha representado la variación de los rendimientos a piperidina y a pentano con el contenido de flúor, para valores de conversiones muy similares (~5%) para todos los catalizadores. Se observa una disminución en el rendimiento a piperidina con el contenido de flúor y casi invariable o ligera disminución en el rendimiento a pentano. La incorporación de flúor favorece, pues, la formación de productos ligeros de craqueo ( $< C_5$ ) en detrimento del pentano y, sobre todo, de la piperidina.



**Figura 14.** Variación de los rendimientos a piperidina y pentano con el tiempo de contacto a 300 °C. (Δ) piperidina; (○) pentano.



**Figura 15.** Efecto del contenido de fluor sobre los rendimientos a piperidina y pentano a 300 °C y para  $X_T \sim$ . ( $\Delta$ ) piperidina; ( $\circ$ ) pentano.



**Figura 16.** Efecto del contenido de fluor sobre la selectividad a: ( $\Delta$ ) piperidina y pentano ( $\circ$ ).  $X_T \sim 5\%$ . Temperatura de reacción 300 °C.

Al considerar los valores de selectividad a piperidina y pentano, y representarlos en función de la conversión total, las selectividades iniciales de piperidina y pentano (extrapolación a conversión cero) son evidentemente 100 y cero, respectivamente, para todos los catalizadores. Sin embargo la variación de las selectividades a ambos productos con el progreso de la reacción es diferente para cada catalizador. Este efecto del contenido de flúor se ilustra en la Figura 16, donde se comparan las selectividades de todos los catalizadores a conversiones similares,  $\sim 5\%$ . Se observa que las selectividades a piperidina y a pentano disminuyen al aumentar el contenido de flúor. Se confirma la observación del párrafo anterior que la incorporación flúor promueve relativamente más la reacción de ruptura del enlace C-N que la de hidrogenación del anillo de piridina. Si bien ambas decrecen, es porque el flúor favorece el craqueo secundario de estos productos.

#### **III.3.2.2. Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante**

Se ha medido el efecto de la temperatura de reacción a 300, 325 y 350°C sobre la actividad catalítica, a un tiempo de contacto  $W/F = 30 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ . Los resultados de conversión total, rendimientos a los distintos productos y las correspondientes selectividades, para todos los catalizadores, se dan en la Tabla XXI.

En el apartado III.2.2.1 se han expuesto las razones por las que el valor de  $X_T$  dado en la tabla es mayor que la suma de los rendimientos de los productos (debido al craqueo de n-pentano y/o pentilamina). Se observa que esto no ocurre con el catalizador W-18, y sí con los demás catalizadores, con tendencia creciente a aumentar con la temperatura.

La variación de la conversión total de piridina con la temperatura se presenta en la Figura 17. En todos los catalizadores se observa una tendencia análoga de aumento suave de

**Tabla XXI**

Peso de catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/Piridina:36  
 Tiempo de contacto: 32 g.hr.mol<sup>-1</sup>; Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	T °C	No. Exp.	X <sub>T</sub> %	Rendimiento, %			Selectividad, %		
				Pentano	Pentilamina	Piperidina	Pentano	Pentilamina	Piperidina
W - 18	300	16	2.03	0.09	-	1.95	4.43	-	96.06
	300	17	1.19	0.08	-	1.12	6.72	-	94.12
	300	18	1.76	0.09	-	1.69	5.11	-	96.02
	325	10	3.43	1.14	-	2.29	33.24	-	66.76
	325	11	3.28	1.03	-	2.27	31.40	-	69.21
	350	13	5.78	3.35	-	2.45	57.96	-	42.39
	350	14	6.95	3.46	-	2.86	49.79	-	41.15
	350	15	5.98	3.37	0.39	2.22	56.35	6.52	37.12
W - 19	300	5	3.64	0.09	-	1.79	2.47	-	49.17
	300	18	4.85	0.11	-	2.04	2.27	-	42.06
	300	19	4.89	0.22	-	1.40	4.50	-	28.63
	300	20	4.17	0.10	-	2.24	2.40	-	53.72
	325	12	6.71	1.13	-	3.01	16.84	-	44.86
	325	13	6.54	1.05	-	2.78	16.06	-	42.59
	350	15	8.39	3.28	0.44	3.71	39.09	5.24	44.22
	350	16	8.79	3.45	0.42	3.29	39.25	4.78	37.43
	350	17	9.93	3.37	0.49	3.44	33.94	4.93	34.64

Tabla XXI (Continuación)

Cat.	T °C	No. Exp.	X <sub>T</sub> %	Rendimiento, %			Selectividad, %		
				Pentano	Pentilamina	Piperidina	Pentano	Pentilamina	Piperidina
W - 20	300	6	8.01	0.23	-	2.29	2.87	-	28.59
	300	7	4.51	0.23	-	2.39	5.09	-	52.99
	325	22	6.40	0.82	-	2.84	12.81	-	44.38
	325	24	9.66	1.01	-	2.95	10.46	-	30.54
	350	25	11.83	3.45	0.64	3.05	29.17	5.40	25.78
	350	26	12.09	3.35	0.74	2.90	27.71	6.12	23.99
	350	27	9.42	3.49	0.66	2.77	37.04	7.01	29.40
W - 21	300	6	7.92	0.31	-	2.37	3.91	-	29.92
	300	7	4.11	0.31	-	2.00	7.54	-	48.66
	325	9	7.35	1.31	-	2.34	17.82	-	31.84
	325	10	8.08	1.24	-	2.40	15.35	-	29.70
	350	12	14.15	3.93	-	2.69	27.77	-	19.01
	350	13	11.18	4.03	0.43	2.82	36.05	3.84	25.22
W - 22	300	4	5.61	0.10	-	1.82	1.78	-	33.44
	325	9*	7.02	1.22	-	1.97	17.38	-	28.06
	350	12	12.26	4.31	0.47	3.17	35.15	3.83	25.85
	350	10*	12.23	4.14	0.45	3.10	33.85	3.68	25.35

\* Carga nueva de catalizador

la conversión con la temperatura, pero los niveles de conversión son diferentes para algunos de los catalizadores. Los valores de conversión crecen del W-18 al W-20 y son muy similares para los otros catalizadores con mayor contenido de flúor.

El efecto del contenido de flúor sobre la constante de la velocidad de reacción  $k_{HDN}$  a 300, 325 y 350°C se muestra en la Figura 18. Se observa un aumento notable de la actividad catalítica con el contenido de flúor, que crece relativamente al aumentar la temperatura. La máxima actividad se alcanza con un contenido de flúor de  $\sim 1\%$ , permaneciendo constante a valores más altos.

La dependencia tipo Arrhenius de la constante de velocidad de reacción con la temperatura se muestra en la Figura 19. Todos los catalizadores cumplen satisfactoriamente esta ecuación. A partir de las pendientes de las rectas de la Figura 19 se han calculado los valores de energía de activación aparente, que se dan en la Tabla XXII. Los valores correspondientes a los catalizadores que contienen flúor son muy similares y ligeramente inferiores al exento de flúor. Todos los valores obtenidos concuerdan satisfactoriamente con los dados en la bibliografía.

**Tabla XXII**

Catalizador	$E_a$ , Kcal/mol
W-18	19.19
W-19	11.48
W-20	13.00
W-21	12.21
W-22	11.49

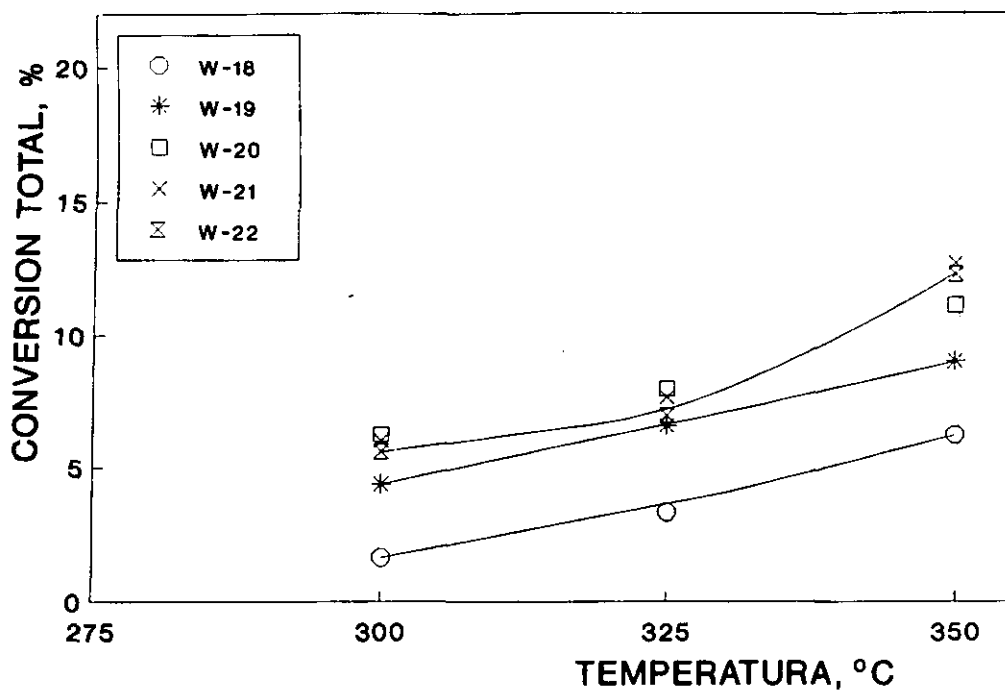


Figura 17. Variación de la conversión total de piridina con la temperatura a un  $W/F = 30 \text{ g.hr.mol}^{-1}$  para los cinco catalizadores.

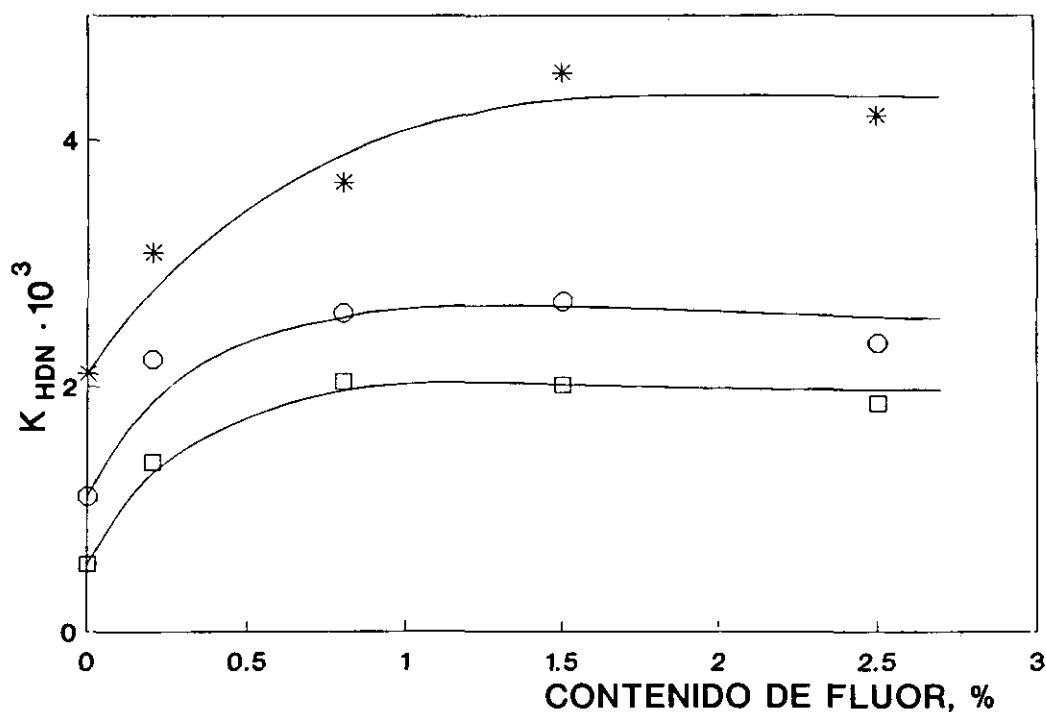
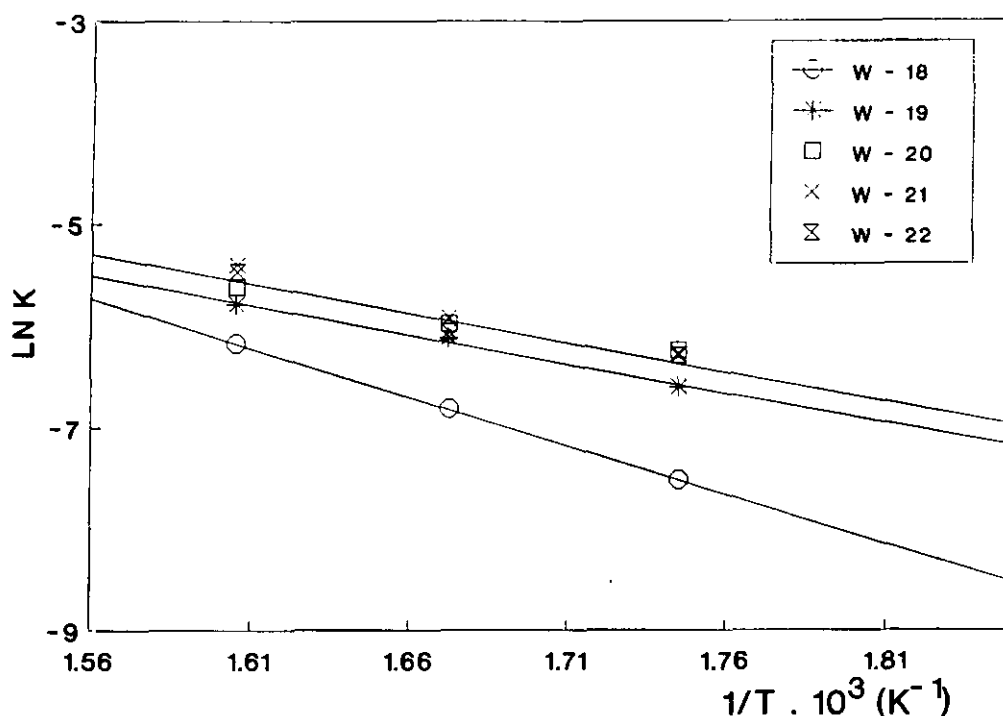
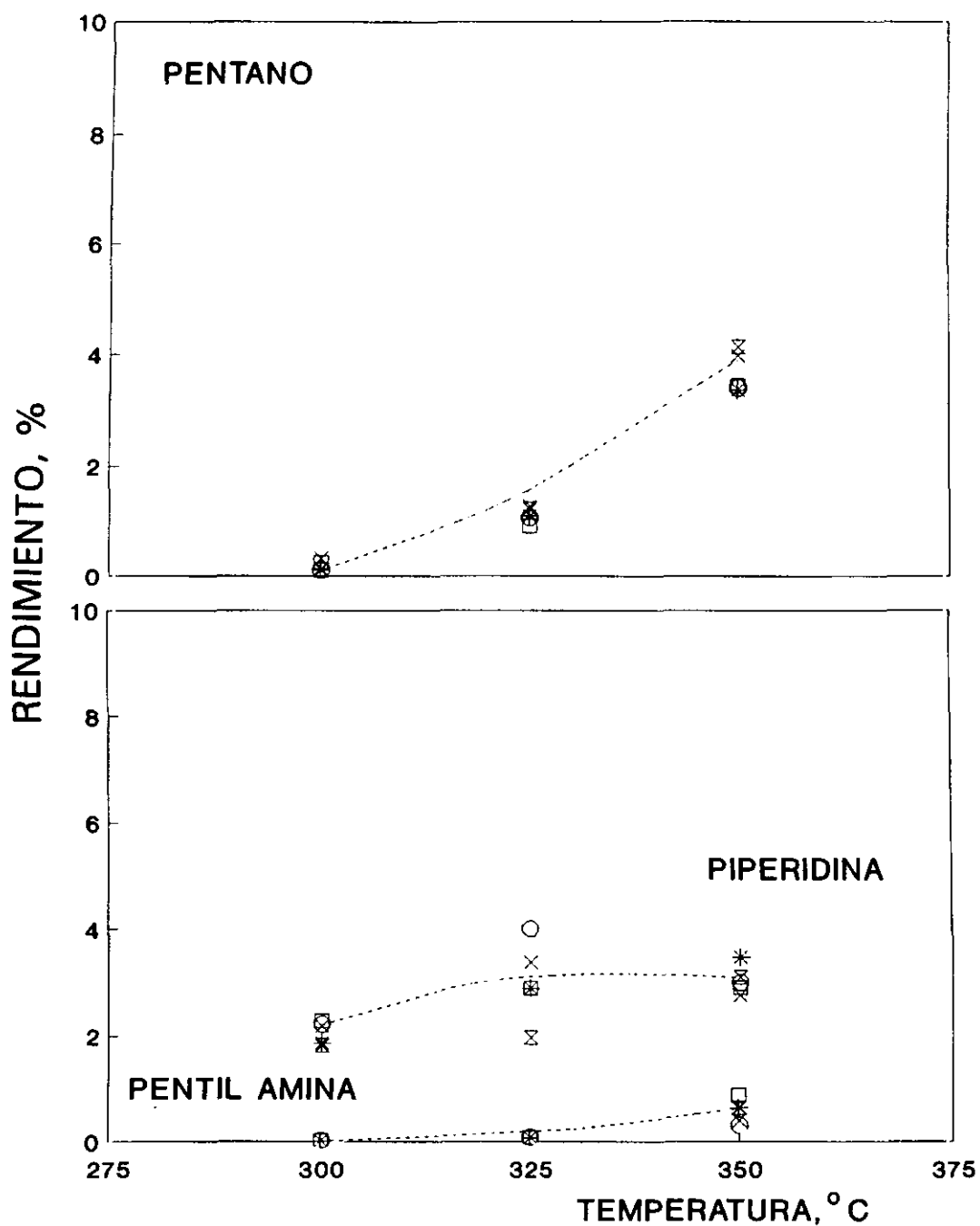


Figura 18. Efecto del contenido de fluor sobre la constante de velocidad a 300 (□), 325 (○) y 350 (\*) °C.  $W/F = 30 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ .

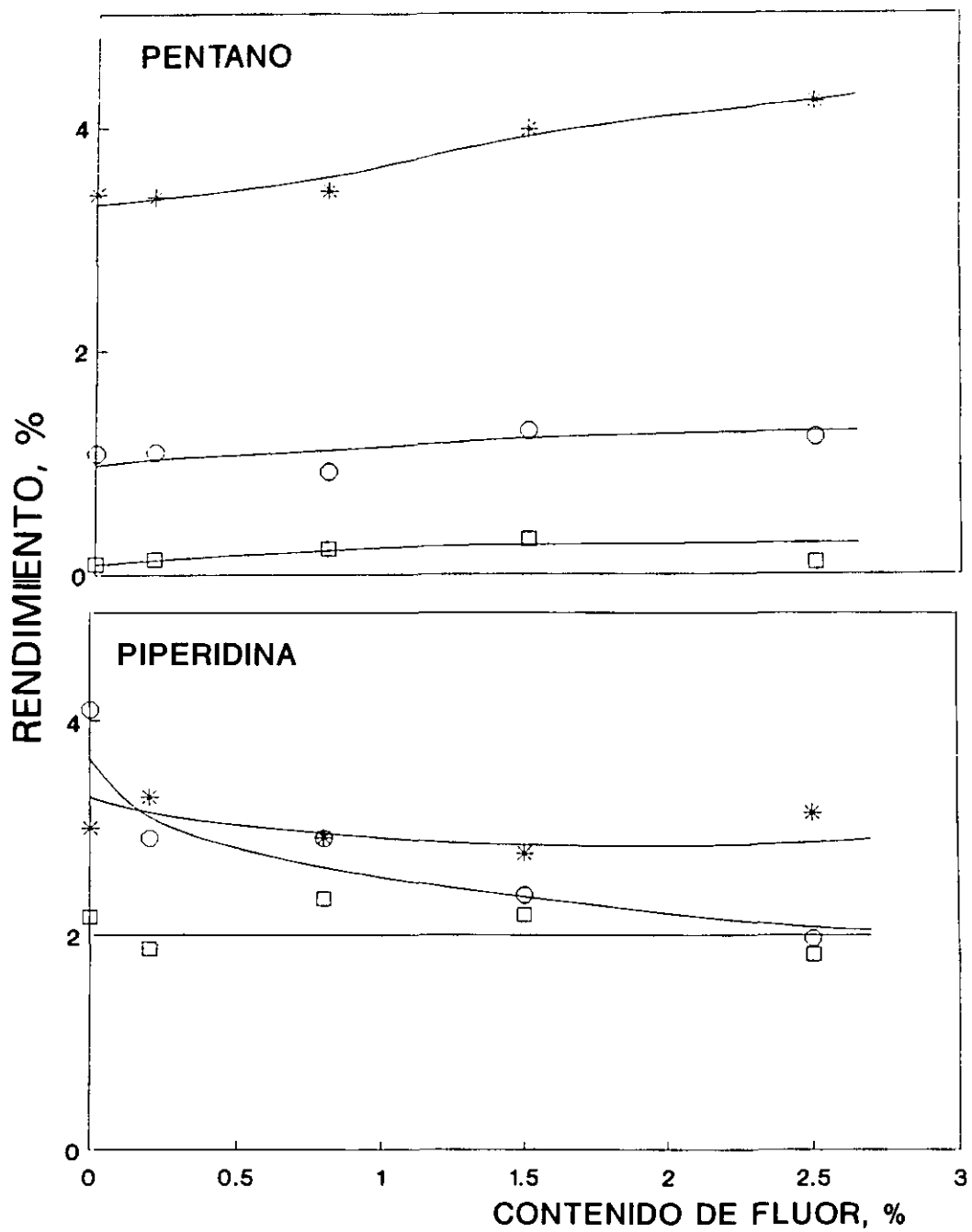


**Figura 19.** Dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura.

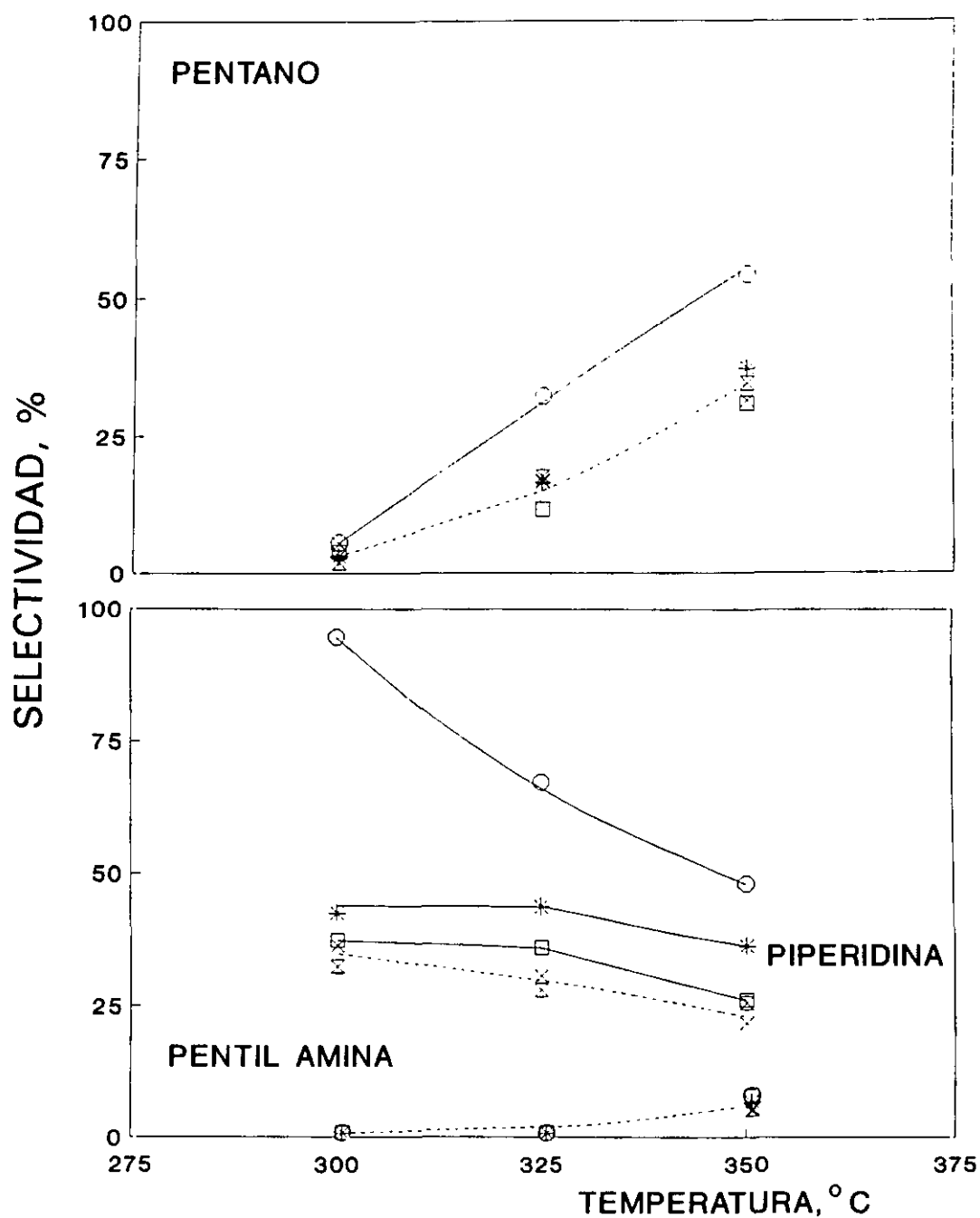
En la Figura 20 se ha representado la variación de los rendimientos a piperidina (valores medios de los dados en la tabla XXI para las mismas temperaturas), pentilamina y pentano con la temperatura, para todos los catalizadores. En general los rendimientos aumentan con la temperatura; los de piperidina y pentilamina sólo ligeramente y los de pentano notablemente. Esta tendencia general es la misma para todos los catalizadores. Estos sólo se diferencian cuantitativamente, aunque relativamente muy poco, pues la mayoría de las diferencias son comparables a los errores experimentales, excepto para los catalizadores W-21 y W-22, en los que los rendimientos a pentano aparecen ligeramente mayores a los otros. En la Figura 21 se representan los mismos valores de los rendimientos de pentano y piperidina en función del contenido de fluor, para las tres temperaturas, para tratar de ver el



**Figura 20.** Efecto de la temperatura sobre los rendimientos a los diferentes productos de reacción, para todos los catalizadores. W/F = 30 g.hr.mol<sup>-1</sup>. (○) W-18; (\*) W-19; (□) W-20; (×) W-21; (⊠) W-22.



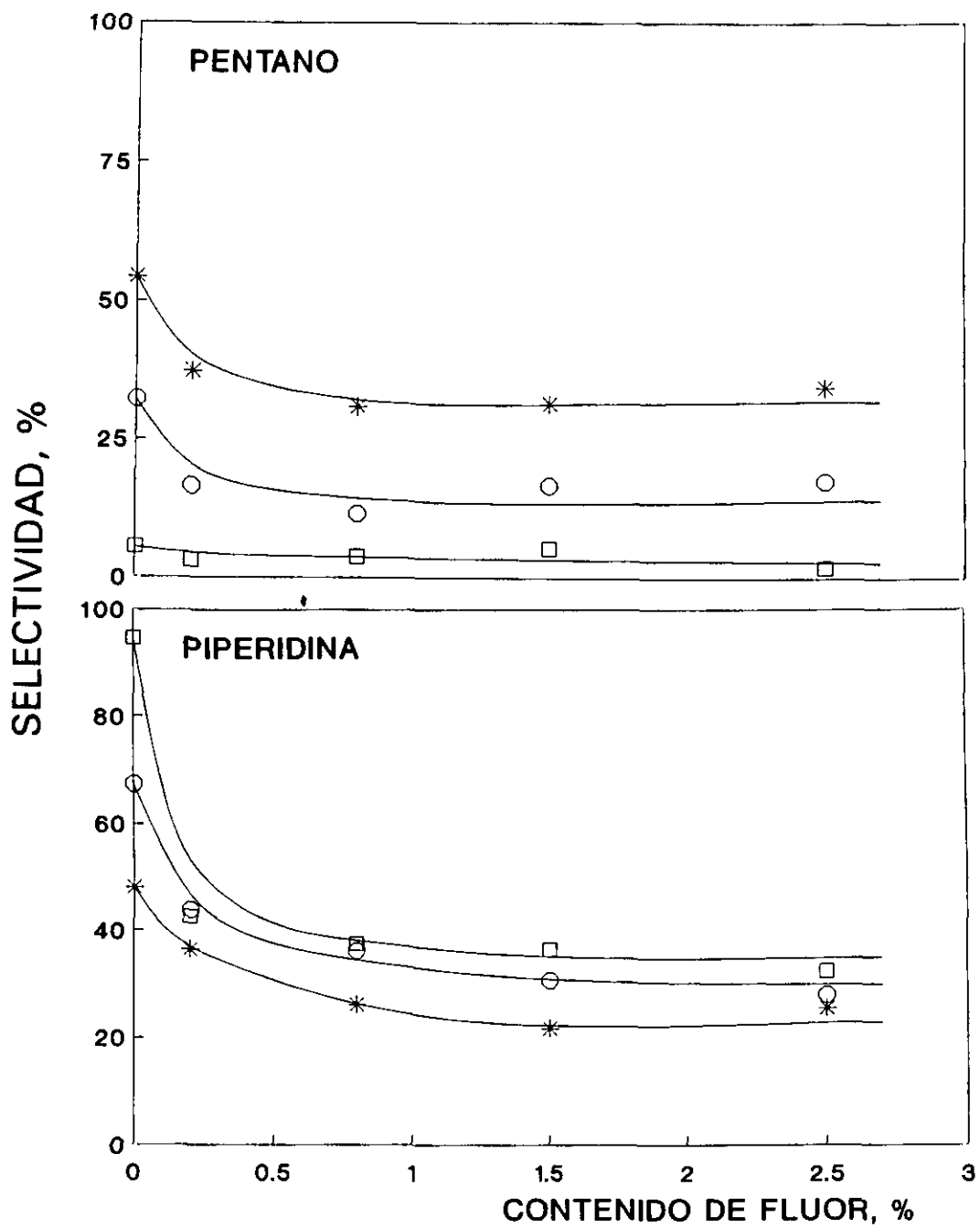
**Figura 21.** Efecto del contenido de fluor sobre los rendimientos a piperidina y pentano a diferentes temperaturas. (□) 300; (○) 325; (\*) 350 °C.



**Figura 22.** Efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad a pentano, piperidina y pentilamina para todos los catalizadores. W/F = 30 g.hr.mol<sup>-1</sup>. (○) W-18; (\*) W-19; (□) W-20; (×) W-21; (⌘) W-22.

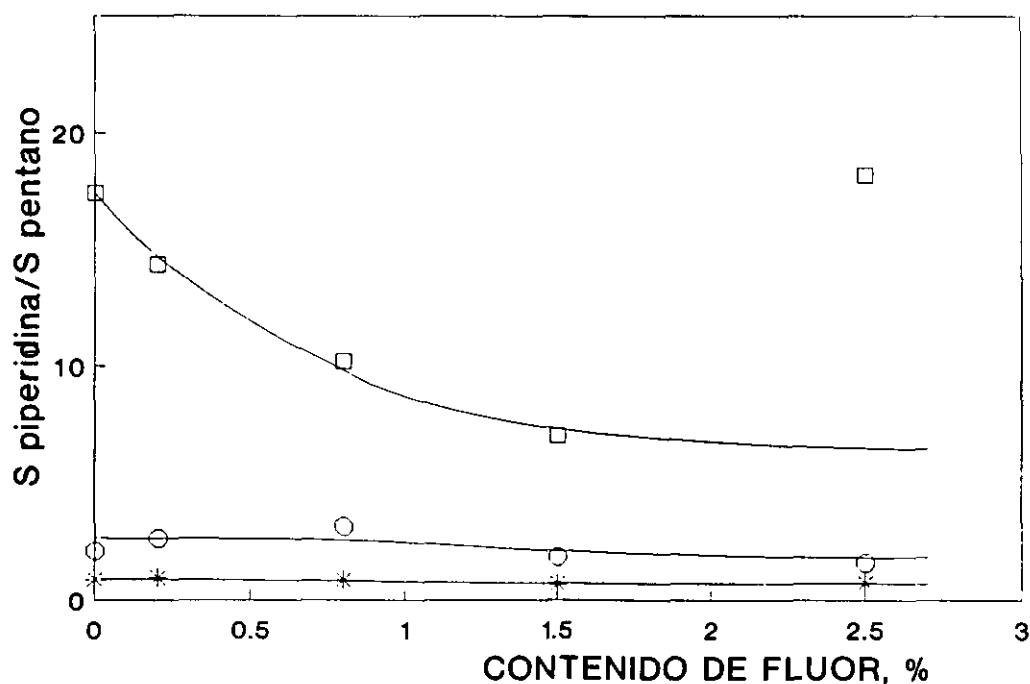
posible efecto del mismo sobre ambos productos. Se observa que para las tres temperaturas el rendimiento a pentano aumenta suavemente al variar el porcentaje de flúor, mientras que el rendimiento a piperidina se mantiene casi constante a 300 °C y disminuye a 325 y 350 °C. La tendencia de los rendimientos a pentano y, sobre todo a piperidina a 300 °C de esta figura no coincide con la mostrada en la Figura 15, pues, los datos de esta última corresponden al mismo grado de conversión, mientras que los de la Figura 21 son para distintas conversiones. También se observa que a 300 y 325 °C el rendimiento a pentano es menor que el rendimiento a piperidina en todos los catalizadores y que a 350 °C sucede lo contrario. Este comportamiento de los catalizadores con la temperatura de reacción está de acuerdo con la termodinámica de las dos reacciones que participan en la HDN de la piridina: hidrogenación (favorecida a baja temperatura) y craqueo (favorecida a alta temperatura). Este efecto puede verse también en la Figura 22, donde se ha representado la variación de la selectividad a cada producto con la temperatura para todos los catalizadores. Puede verse que la selectividad a piperidina disminuye cuando aumenta la temperatura, mientras que la selectividad a pentano aumenta. La selectividad a pentilamina también aumenta, pero muy ligeramente con la temperatura. Esta tendencia general es igual para todos los catalizadores.

La Figura 23 muestra el efecto del contenido de flúor sobre la selectividad a pentano y piperidina a 300, 325 y 350 °C a  $W/F = 30 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ . Se observa que para las tres temperaturas la selectividad a piperidina disminuye a medida que aumenta el % en F hasta un valor de  $\sim 1.5\%$ , permaneciendo después constante; y que la selectividad a pentano también disminuye hasta un contenido de flúor de  $\sim 1.5\%$ , permaneciendo después constante.



**Figura 23.** Efecto del fluor sobre la selectividad a pentano y piperidina a diferentes temperaturas. (□) 300; (○) 325; (\*) 350 °C.

De los valores de selectividad se ha calculado la relación  $S_{\text{piperidina}}/S_{\text{pentano}}$ , que se representa en función del contenido de flúor en la Figura 24. Puede observarse que a 300°C la relación disminuye claramente al aumentar el contenido de flúor y a 325 y 350 °C de forma menos acusada. Así, pues, el efecto del flúor señalado anteriormente sobre las dos reacciones queda aminorado al aumentar la temperatura debido a la influencia opuesta que ésta ejerce sobre las reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis, así como el incremento en la reacción secundaria de craqueo del pentano a productos más ligeros.



**Figura 24.** Efecto del contenido de flúor sobre la relación  $S_{\text{piperidina}}/S_{\text{pentano}}$  a distintas temperaturas. ( $\square$ ) 300; ( $\circ$ ) 325; ( $*$ ) 350°C.

### III.3.3. Reacción de hidroconversión de n-heptano

Como en las reacciones anteriores, la hidroconversión de n-heptano se ha estudiado a tiempo de contacto variable y temperatura constante, y viceversa.

#### III.3.3.1. Medidas a tiempo de contacto variable y temperatura constante

En las condiciones generales dadas en el apartado III.2.3.3 se ha llevado a cabo la reacción de hidroconversión de n-heptano a la temperatura de 425°C y las siguientes relaciones W/F: 6, 5, 4.10, 3.20 y 2.45 g.hr.mol<sup>-1</sup>. En estas condiciones experimentales el n-heptano sufre principalmente dos reacciones: isomerización (formación de i-C<sub>7</sub>) e hidrocraqueo (rotura a hidrocarburos < C<sub>7</sub>). En algunos casos también se han detectado pequeñas cantidades de productos de deshidrociclización (metilciclohexano y tolueno), pero que no superan valores del 0.01%.

**III.3.3.1.a) Productos de reacción, actividad y selectividad.** - Todos los catalizadores dieron los mismos productos mayoritarios de la reacción: 2- y 3-metilhexano (isomerización), propano, iso y normal butano, iso y normal pentano y n-hexano (hidrocraqueo). En menor proporción y ocasionalmente aparecieron: metano, etano, 1-buteno, 2- y 3-metil pentano y trans- y cis-2-buteno (también productos de hidrocraqueo). Estos productos, especialmente el C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>, se encontraron generalmente a conversiones y temperaturas altas. El C<sub>2</sub> sólo como trazas y el C<sub>1</sub> a valores < 0.15%.

Los resultados de conversión total de n-heptano (X<sub>T</sub>); conversión a productos de isomerización (X<sub>i</sub>) e hidrocraqueo (X<sub>HC</sub>), rendimientos a cada producto (R<sub>i</sub>) y las correspondientes selectividades (S<sub>i</sub>, S<sub>HC</sub> y S<sub>i</sub>) se dan en las Tablas XXIII y XXIV.

Tabla XXIII

Peso del catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 5  
Temp. de reacción: 425°C; Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	N° Exp.	Rendimiento a productos, %											X <sub>T</sub> %	X <sub>I</sub> %	X <sub>HC</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> *	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-18	6.44	7	0.02	t	0.09	-	-	0.15	-	0.11	0.07	0.27	0.42	1.12	0.69	0.44
	6.44	8	0.02	t	0.10	-	-	0.16	-	0.11	0.07	0.28	0.44	1.18	0.72	0.46
	5.07	3	t	t	0.42	0.01	-	0.40	-	0.19	0.08	0.27	0.40	1.77	0.67	1.10
	4.19	9	t	t	0.17	0.01	-	0.18	-	0.10	0.05	0.20	0.32	1.03	0.52	0.51
	4.19	10	t	t	0.19	0.01	-	0.20	-	0.09	0.05	0.19	0.29	1.02	0.48	0.54
	3.26	11	-	-	0.21	0.01	-	0.18	-	0.08	0.04	0.16	0.24	0.92	0.40	0.52
	3.26	12	-	-	0.20	0.01	-	0.18	-	0.08	0.04	0.16	0.24	0.91	0.40	0.51
	2.45	13	-	-	0.13	0.01	-	0.13	-	0.06	-	0.12	0.18	0.64	0.30	0.33
	2.45	14	-	-	0.13	0.01	-	0.12	-	0.06	-	0.12	0.18	0.62	0.30	0.32
W-19	6.21	10	t	t	0.16	0.01	-	0.20	-	0.12	0.07	0.47	0.78	1.81	1.25	0.56
	6.34	11	t	t	0.11	0.01	-	0.17	-	0.12	0.07	0.48	0.79	1.75	1.27	0.48
	5.06	6	t	t	0.26	0.01	-	0.24	-	0.12	0.06	0.41	0.68	1.78	1.09	0.69
	5.06	7	t	t	0.26	0.01	-	0.24	-	0.12	0.06	0.39	0.65	1.77	1.04	0.69
	4.10	8	t	t	0.24	0.01	-	0.22	-	0.10	0.05	0.36	0.57	1.55	0.93	0.62
	4.15	9	t	t	0.17	0.01	-	0.17	-	0.09	0.06	0.33	0.56	1.39	0.89	0.50
	3.23	12	-	-	0.15	0.01	-	0.14	-	0.08	0.04	0.28	0.44	1.14	0.72	0.42
	3.23	13	-	-	0.14	0.01	-	0.14	-	0.07	0.04	0.27	0.43	1.10	0.70	0.40
	2.46	14	-	-	0.12	0.01	-	0.12	-	0.06	-	0.20	0.32	0.83	0.52	0.31
	2.46	15	-	-	0.10	0.01	-	0.10	-	0.06	-	0.20	0.32	0.79	0.52	0.27

t = Trazas

Tabla XXIII (Continuación)

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	N° Exp.	Rendimiento a productos, %											X <sub>T</sub> %	X <sub>I</sub> %	X <sub>HC</sub> %	
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>				
W-20	6.12	7**	0.01	t	1.23	0.17	0.01	0.88	0.10	0.30	0.12	4.99	5.91	13.72	10.90	2.83	
	6.12	8**	0.02	t	0.65	0.10	-	0.56	0.07	0.24	0.12	5.03	6.00	12.78	11.03	1.77	
	5.05	15	-	-	0.44	0.13	0.01	0.32	0.18	0.12	0.21	5.11	5.72	12.33	10.83	1.41	
	5.05	16	-	-	0.44	0.13	0.01	0.32	0.26	0.12	0.21	5.11	5.72	12.31	10.83	1.49	
	4.95	14*	t	t	1.04	0.24	-	0.62	0.01	0.19	0.10	6.05	6.79	15.16	12.84	2.20	
	4.01	9**	t	t	0.71	0.07	0.01	0.52	0.06	0.19	0.08	3.29	4.01	8.93	7.30	1.64	
	4.01	10**	t	t	0.83	0.10	-	0.59	0.07	0.20	0.08	3.38	4.11	9.36	7.49	1.87	
	3.19	11**	-	-	0.52	0.05	-	0.40	0.04	0.15	0.07	2.96	3.58	7.77	6.54	1.23	
	3.19	12**	-	-	0.76	0.08	-	0.50	0.05	0.17	0.07	2.93	3.54	8.09	6.47	1.63	
	2.43	13**	-	-	0.56	0.06	-	0.38	0.02	0.12	0.05	2.24	2.73	6.16	4.97	1.19	
	2.43	14**	-	-	0.42	0.04	-	0.29	0.01	0.11	0.05	2.23	2.70	5.86	4.93	0.92	
	W-21	6.34	34	0.02	t	0.72	0.20	-	0.63	0.09	0.25	0.13	7.50	8.54	18.05	16.04	2.04
		4.80	22	-	-	0.31	0.18	-	0.47	0.11	0.27	0.13	6.19	7.23	14.88	13.42	1.47
4.82		23	-	-	0.49	0.25	-	0.53	0.11	0.25	0.12	6.89	7.90	16.55	14.79	1.75	
4.83		24	-	-	0.31	0.24	-	0.42	0.10	0.21	0.12	7.21	8.17	16.77	15.38	1.40	
4.80		29	t	t	1.54	0.75	-	0.71	0.11	0.17	0.10	8.80	8.90	21.08	17.70	3.38	
4.79		30	t	t	1.84	0.87	-	0.80	0.12	0.18	0.10	8.26	9.01	21.18	17.27	3.91	
4.15		35	-	-	0.70	0.17	-	0.55	0.08	0.21	0.10	5.60	6.10	13.51	11.70	1.81	
3.24		36	-	-	0.56	0.10	-	0.42	0.05	0.16	0.07	4.70	5.40	11.46	10.10	1.36	
2.45		37	-	-	0.40	0.08	-	0.32	0.04	0.12	0.05	3.95	4.35	9.30	8.30	1.01	
W-22	6.21	8	0.02	t	0.80	0.24	-	0.67	0.11	0.27	0.15	7.63	8.94	18.82	16.57	2.26	
	6.21	9	0.03	t	0.77	0.22	-	0.65	0.12	0.27	0.15	7.40	8.72	18.34	16.12	2.21	
	5.01	18	0.02	t	0.69	0.19	-	0.57	0.09	0.23	0.12	6.97	7.59	16.47	14.56	1.91	
	5.01	19	0.01	t	0.70	0.20	-	0.52	0.09	0.22	0.12	7.12	7.71	16.68	14.83	1.86	
	4.04	10	-	-	0.65	0.16	-	0.53	0.07	0.21	0.10	5.74	6.33	13.78	12.07	1.73	
	4.04	11	-	-	0.64	0.15	-	0.51	0.08	0.20	0.10	5.53	6.12	13.31	11.65	1.68	
	3.29	12	-	-	0.44	0.10	-	0.39	0.06	0.17	0.09	4.68	5.20	11.13	9.88	1.25	
	3.29	13	-	-	0.45	0.12	-	0.39	0.06	0.16	0.09	5.04	5.54	11.86	10.58	1.27	
	2.44	14	-	-	0.41	0.10	-	0.34	0.05	0.13	0.07	4.04	4.45	9.60	8.49	1.10	
	2.44	15	-	-	0.39	0.09	-	0.33	0.04	0.13	0.07	3.90	4.32	9.28	8.22	1.05	

\* \*\* Cargas nuevas de catalizador

Tabla XXIV

Peso del catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 5  
Temp. de reacción: 425°C; Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	Selectividad a productos, %											X <sub>T</sub> %	S <sub>1</sub> %	S <sub>HC</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-18	6.44	7	1.31	-	8.14	0.28	0.12	13.28	0.04	9.48	5.88	24.23	37.24	1.12	61.47	38.53
	6.44	8	1.25	-	8.42	0.26	0.11	13.90	0.03	9.55	5.72	23.88	36.88	1.18	60.76	39.24
	5.07	3	-	-	23.66	0.73	-	22.54	-	10.90	4.49	15.46	22.22	1.77	37.68	62.32
	4.19	9	-	-	17.94	0.89	-	17.95	-	9.73	4.56	18.93	30.00	1.03	48.93	51.07
	4.19	10	-	-	19.00	0.83	-	18.61	-	9.08	4.68	18.93	28.87	1.02	47.80	52.20
	3.26	11	-	-	22.64	0.96	-	19.78	-	8.94	4.34	17.32	26.02	0.92	43.34	56.66
	3.26	12	-	-	22.18	0.98	-	19.47	-	8.83	4.34	17.60	26.60	0.91	44.20	55.80
	2.45	13	-	-	21.74	0.85	-	19.71	-	10.08	0.34	19.09	28.19	0.64	47.28	52.72
	2.45	14	-	-	21.62	0.86	-	18.55	-	9.40	0.40	19.82	29.35	0.62	49.17	50.83
W-19	6.21	10	-	-	8.86	0.30	-	10.88	0.07	6.85	3.78	26.13	43.13	1.81	69.26	30.74
	6.34	11	-	-	6.55	0.20	-	9.70	0.04	6.78	4.10	27.37	45.26	1.75	72.63	27.37
	5.06	6	-	-	14.68	0.59	-	13.59	-	6.78	3.58	22.88	37.90	1.78	60.78	39.22
	5.06	7	-	-	14.70	0.60	-	13.64	-	6.58	3.49	23.12	37.87	1.77	60.99	39.01
	4.10	8	-	-	15.61	0.61	-	13.93	0.12	6.62	3.47	23.09	36.55	1.55	59.64	40.36
	4.15	9	-	-	12.11	0.45	-	12.40	0.10	6.78	3.80	24.38	39.98	1.39	64.36	35.64
	3.23	12	-	-	12.80	0.47	-	12.57	-	6.69	3.56	24.43	39.48	1.14	63.91	36.09
	3.23	13	-	-	12.91	0.47	-	12.63	-	6.55	3.54	24.62	39.28	1.10	63.90	36.10
	2.46	14	-	-	14.64	0.52	-	14.28	-	6.98	-	24.62	38.96	0.83	63.58	36.42
	2.46	15	-	-	12.68	0.55	-	13.29	-	6.94	-	25.84	40.70	0.79	66.54	33.46

Tabla XXIV (Continuación)

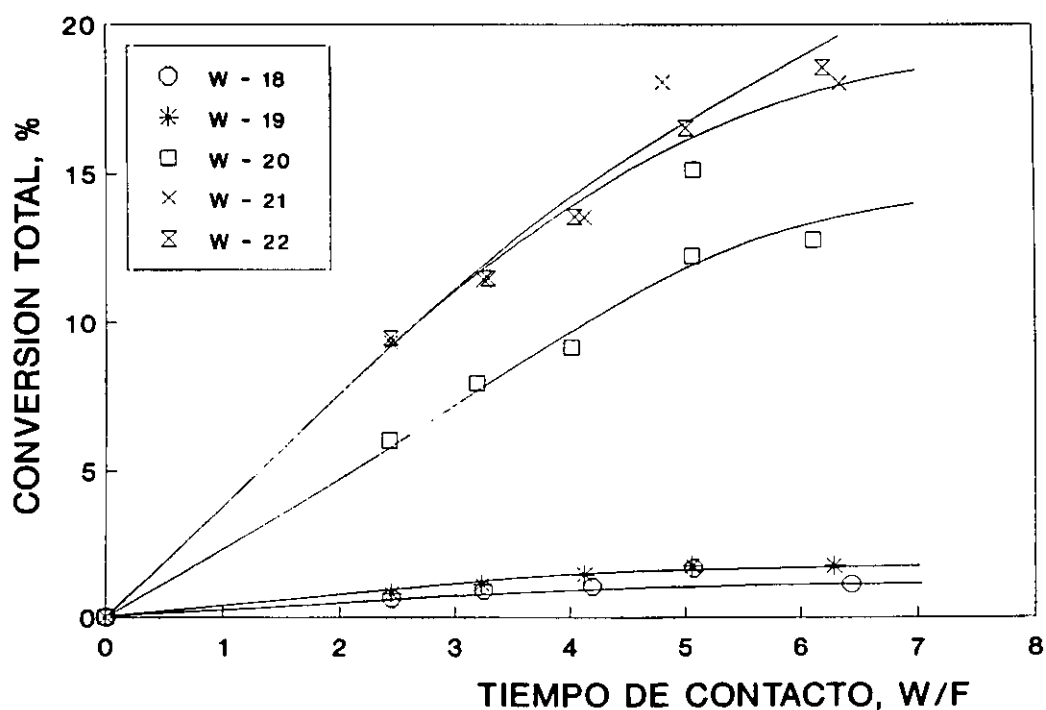
Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	Selectividad a productos, %											X <sub>T</sub> %	S <sub>1</sub> %	S <sub>HC</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> *	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-20	6.12	7**	0.05	-	8.98	1.27	0.07	6.42	0.73	2.18	0.89	36.34	43.07	13.72	79.41	20.59
	6.12	8**	0.13	-	5.05	0.77	-	4.38	0.58	1.89	0.92	39.34	46.94	12.78	86.28	13.72
	5.05	15	-	-	3.58	1.05	0.05	2.59	1.46	0.99	1.73	41.81	46.74	12.23	88.55	11.45
	5.05	16	-	-	3.54	1.02	0.05	2.57	2.15	0.99	1.72	41.50	46.46	12.31	87.96	12.04
	4.95	14*	-	-	6.85	1.61	0.05	4.08	0.59	1.28	0.78	39.92	44.84	15.16	84.76	15.24
	4.01	9**	-	-	8.00	0.77	0.07	5.79	0.64	2.09	0.90	36.85	44.89	8.93	81.74	18.26
	4.01	10**	-	-	8.85	1.09	-	6.34	0.70	2.15	0.89	36.11	43.87	9.36	79.98	20.02
	3.19	11**	-	-	6.68	0.66	0.07	5.00	0.56	1.93	0.85	38.13	46.12	7.77	84.25	15.75
	3.19	12**	-	-	9.35	0.98	0.09	6.22	0.60	2.07	0.84	36.16	43.69	8.09	79.85	20.15
	2.43	13**	-	-	9.07	0.92	-	6.13	0.28	2.02	0.84	36.45	44.29	6.16	80.74	19.26
2.43	14**	-	-	7.16	0.76	0.10	5.02	0.22	1.81	0.85	38.00	46.08	5.86	84.08	15.92	
W-21	6.34	34	0.11	-	3.99	1.11	-	3.49	0.50	1.39	0.72	41.38	47.31	18.05	88.69	11.31
	4.80	22	-	-	2.11	1.18	-	3.19	0.71	1.80	0.87	41.58	48.56	14.88	90.14	9.86
	4.82	23	-	-	2.97	1.51	-	3.18	0.68	1.52	0.75	41.65	47.74	16.55	89.39	10.61
	4.83	24	-	-	1.82	1.42	-	2.51	0.60	1.27	0.69	42.98	48.71	16.77	91.69	8.31
	4.80	29	-	-	7.31	3.58	-	3.35	0.54	0.81	0.45	41.73	42.23	21.08	83.96	16.04
	4.79	30	-	-	8.68	4.09	-	3.77	0.57	0.85	0.46	39.02	42.56	21.18	81.58	18.42
	4.15	35	-	-	5.18	1.26	-	4.07	0.59	1.55	0.74	41.45	45.16	13.51	86.61	13.39
	3.24	36	-	-	4.89	0.87	-	3.66	0.44	1.40	0.61	41.01	47.12	11.46	88.13	11.87
	2.45	37	-	-	4.30	0.86	-	3.44	0.43	1.29	0.54	42.37	46.77	9.30	89.14	10.86

\* \*\* Cargas nuevas de catalizador

Tabla XXIV (Continuación)

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	Selectividad a productos, %											X <sub>T</sub> %	S <sub>1</sub> %	S <sub>HC</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> <sup>*</sup>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-22	6.21	8	0.10	-	4.23	1.28	-	3.55	0.59	1.44	0.78	40.55	47.46	18.62	88.01	11.99
	6.21	9	0.14	-	4.21	1.21	-	3.57	0.63	1.48	0.81	40.36	47.57	18.34	87.93	12.07
	5.01	18	0.13	-	4.17	1.18	-	3.44	0.55	1.38	0.76	42.32	46.05	16.47	88.37	11.63
	5.01	19	0.08	-	4.17	1.21	-	3.09	0.51	1.31	0.73	42.67	46.21	16.68	88.88	11.12
	4.04	10	-	-	4.70	1.13	-	3.83	0.53	1.49	0.76	41.64	45.90	13.78	87.54	12.46
	4.04	11	-	-	4.77	1.11	-	3.80	0.57	1.48	0.76	41.52	45.97	13.31	87.49	12.51
	3.29	12	-	-	3.97	0.90	-	3.55	0.52	1.49	0.78	42.03	46.76	11.13	88.79	11.21
	3.29	13	-	-	3.81	1.01	-	3.30	0.49	1.36	0.73	42.56	46.74	11.86	89.30	10.70
	2.44	14	-	-	4.30	1.08	-	3.54	0.50	1.36	0.72	42.09	46.41	9.60	88.50	11.50
	2.44	15	-	-	4.24	1.02	-	3.53	0.48	1.39	0.73	42.06	46.55	9.28	88.61	11.39

En la Figura 25 se ha representado la variación de la conversión total en función del tiempo de contacto. Puede verse que la conversión total de n-heptano sobre los catalizadores W-18 y W-19 (0 y 0.2% F, respectivamente) aumenta relativamente muy poco al aumentar el tiempo de contacto, mientras que sobre los catalizadores con mayor contenido de flúor tiene lugar un aumento notable y casi lineal con W/F. Representaciones análogas de las conversiones a isomerización e hidrocrqueo en función de W/F se presentan en las Figuras 26 y 27, respectivamente. En general, la tendencia de las curvas de isomerización e hidrocrqueo, y la diferencia entre los catalizadores, es similar a las de la conversión total de la Figura 25. La relación isomerización/hidrocrqueo tiende a aumentar con el tiempo de contacto para todos los catalizadores.



**Figura 25.** Variación de la conversión total de n-heptano con el tiempo de contacto sobre catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x). Temperatura de reacción 425°C.

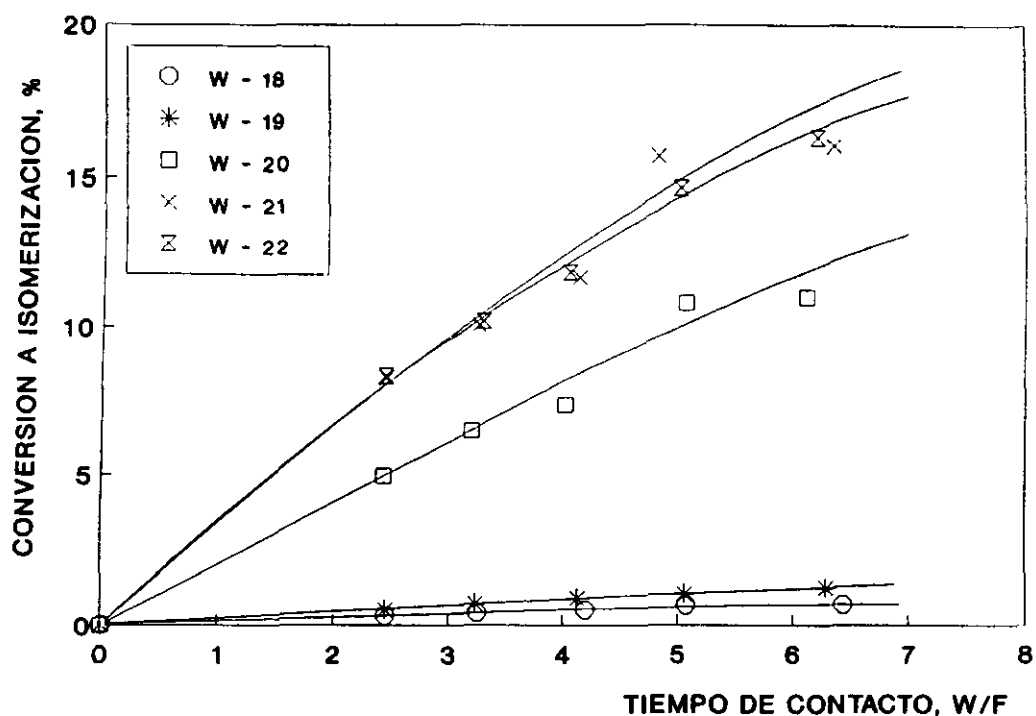


Figura 26. Formación de i-C<sub>7</sub> en la hidroconversión de n-heptano en función del tiempo de contacto sobre catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x). Temperatura de reacción 425 °C.

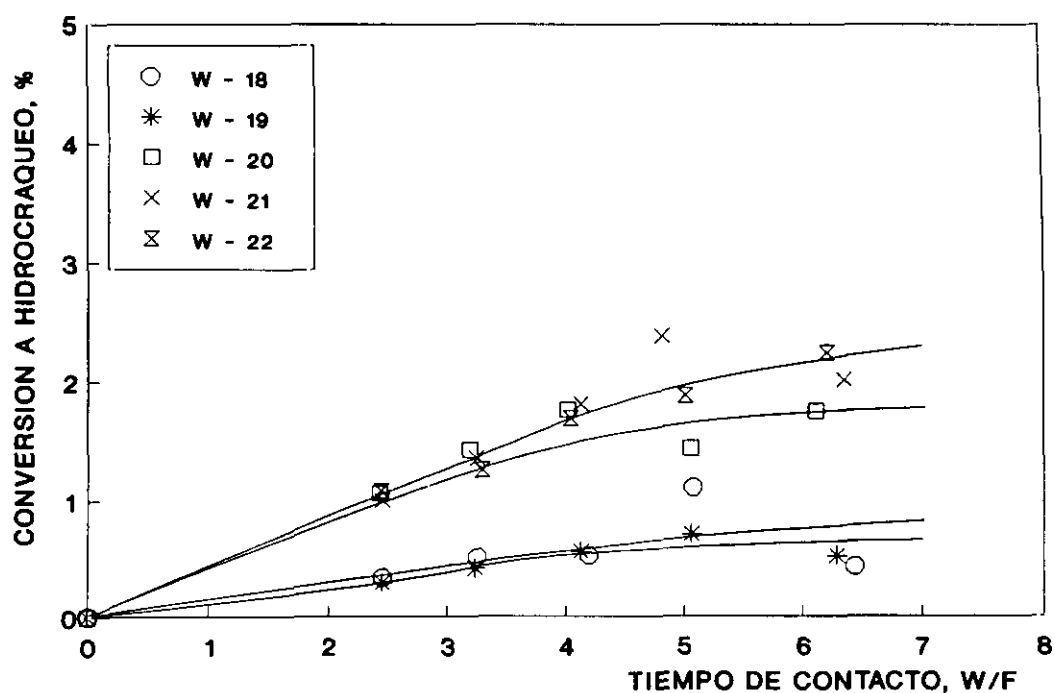
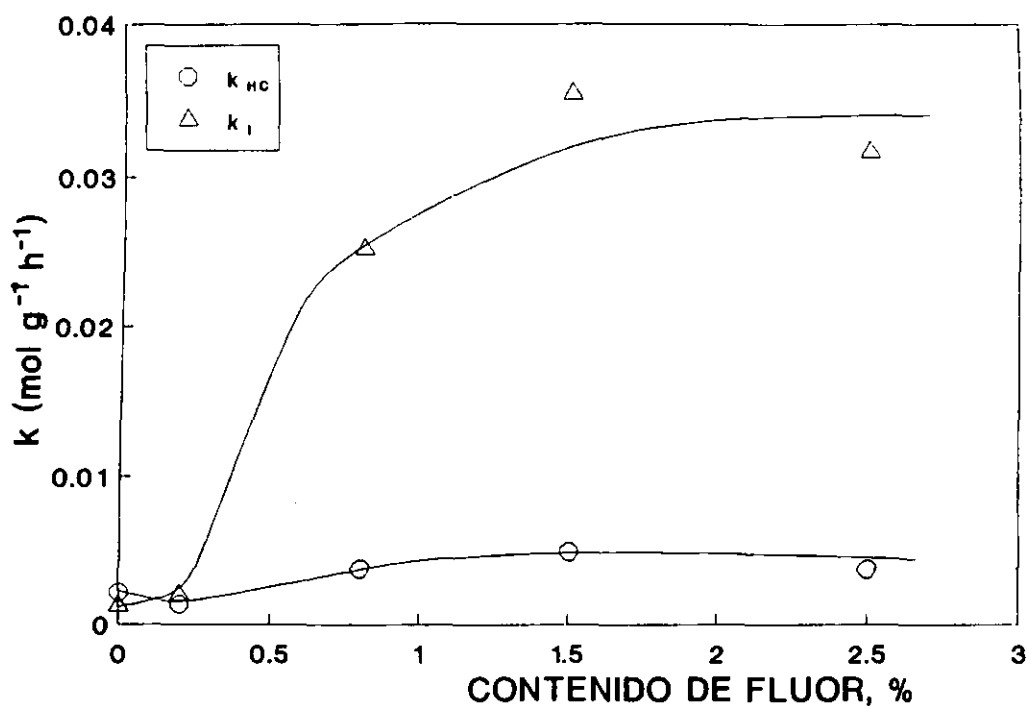


Figura 27. Variación de la conversión a productos de hidrocraqueo en la hidroconversión de n-heptano con el tiempo de contacto sobre catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x). Temperatura de reacción 425 °C.

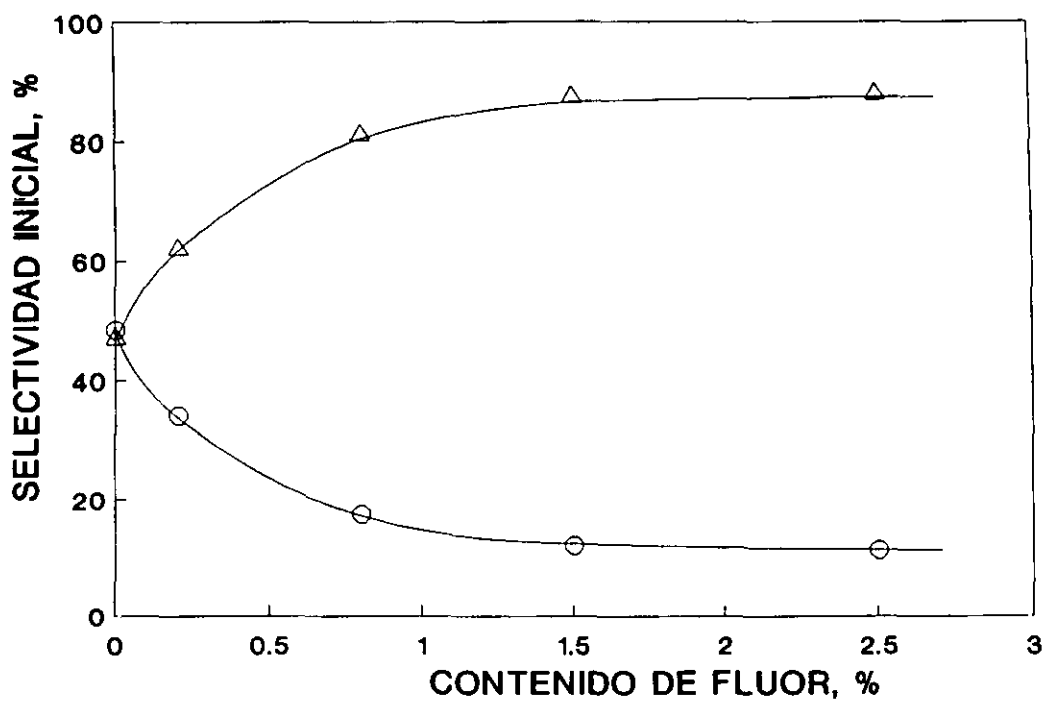
Para comparar la actividad de los catalizadores es más conveniente utilizar su constante de velocidad de reacción. De los datos de conversión total, de isomerización e hidrocrqueo de n-heptano a distintos tiempos de contacto, se han calculado las correspondientes constantes de velocidad de la reacción global y de isomerización e hidrocrqueo, considerando que se ajustan a una ecuación cinética de primer orden.

Los valores de  $k_t$  y  $k_{HC}$  en función del contenido de flúor se representan en la Figura 28. Se observa, como se refleja en los gráficos de conversión frente a W/F, que la incorporación de 0.2% F modifica cuantitativamente muy poco la actividad, tanto para la isomerización como para el hidrocrqueo, del catalizador sin fluor NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (W-18). Sin embargo, desde un punto de vista cualitativo, es destacable señalar que el catalizador sin flúor es ligeramente más activo para la reacción de hidrocrqueo que para la de isomerización, mientras que en el de 0.2% F ocurre lo contrario. La incorporación de mayores porcentajes de flúor, entre 0.2 y 1.5 %, incrementa ligeramente el hidrocrqueo y enormemente la isomerización; y por encima del 1.5% de flúor la actividad para ambas reacciones tiende a ser constante.

De los datos de selectividad global a productos de isomerización ( $S_I$ ) y de hidrocrqueo ( $S_{HC}$ ) se han obtenido, por extrapolación a conversión cero, los valores correspondientes de selectividad inicial, que se representan en función del % de flúor en la Figura 29. Esta figura ilustra claramente el efecto del flúor sobre la selectividad de la reacción, que favorece relativamente más la reacción de isomerización que la de hidrocrqueo. Según estos datos tanto la reacción de isomerización como la de hidrocrqueo aparecen como reacciones primarias.



**Figura 28.** Efecto del contenido de fluor sobre la constante de velocidad de isomerización e hidrocrqueo en la reacción de hidroconversión de n-heptano a 425 °C.



**Figura 29.** Efecto del contenido de fluor sobre la selectividad inicial a productos de isomerización ( $\Delta$ ) y productos de hidrocrqueo ( $\circ$ ), a 425 °C.

**III.3.3.1.b) Distribución de los productos de isomerización.**- En los productos de isomerización de  $C_7$ , como ya se ha mencionado, no se apreciaron isómeros multiramificados, sólo se detectaron el 2- y 3-metilhexano. La variación de los rendimientos a estos productos con el tiempo de contacto se presenta en la Figura 30. Se observa que los rendimientos a los dos isómeros aumentan notablemente al aumentar el tiempo de contacto y que en todos los catalizadores el isómero mayoritario es el 3-MC<sub>6</sub>.

Para examinar mejor el posible efecto del flúor sobre los dos i-C<sub>7</sub> en la Figura 31 se han representado los rendimientos de estos productos, a un  $W/F = 5$  en función del contenido de flúor. Puede verse que, tanto para el 2-MC<sub>6</sub> como para el 3-MC<sub>6</sub>, los rendimientos aumentan de forma significativa con el contenido de flúor, alcanzándose un máximo con el 1.5% de F, y después permanecen constantes.

De los datos de selectividad a 2-MC<sub>6</sub> y 3-MC<sub>6</sub> dados en la Tabla XXV, referidos sólo al heptano isomerizado, es decir, con respecto a la conversión  $X_1$ , se han obtenido por extrapolación a conversión cero los valores correspondientes de selectividad inicial, que se representan en función del % de flúor en la Figura 32. Se observa con el aumento en contenido de flúor una ligera tendencia a aumentar de la selectividad a 2-MC<sub>6</sub> y, por el contrario, una disminución en la selectividad a 3-MC<sub>6</sub>. Este efecto se aprecia mejor al representar la relación de los isómeros 3-MC<sub>6</sub>/2-MC<sub>6</sub> en función del % de F (Fig. 33). Esta relación se ha calculado a partir de los datos de selectividad dados en la Tabla XXV. La relación no cambia con la conversión, para cada catalizador, sin embargo disminuye ligeramente con pequeñas cantidades de flúor, como puede verse en la Fig. 33, pasando de una relación  $\sim 1.5$  del catalizador sin flúor a 1.1 para el catalizador con  $\sim 1.5\%$  F. Vemos, pues, que la relación 3-MC<sub>6</sub>/2-MC<sub>6</sub> (1.5) del catalizador sin flúor, que es ligeramente menor

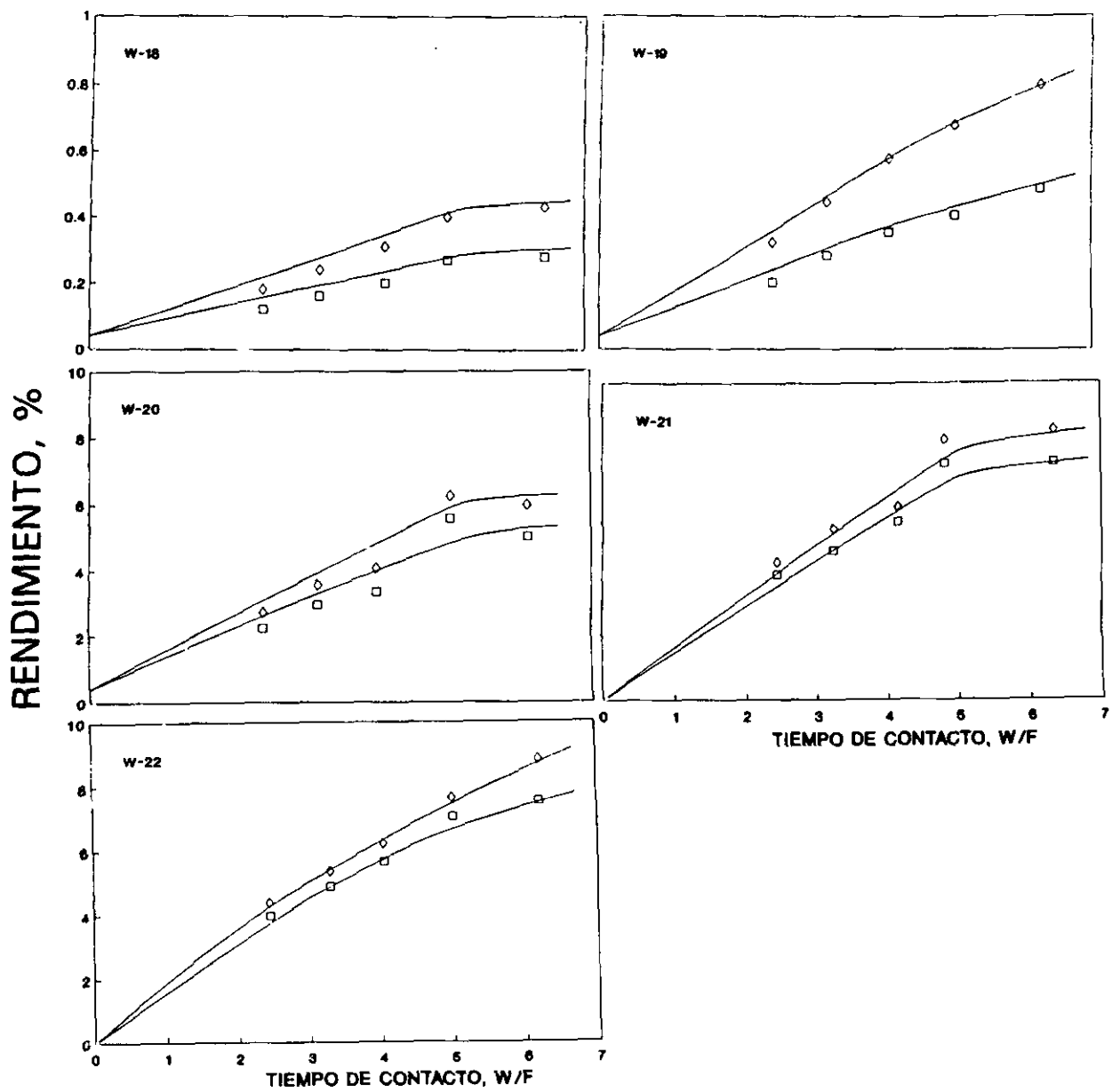
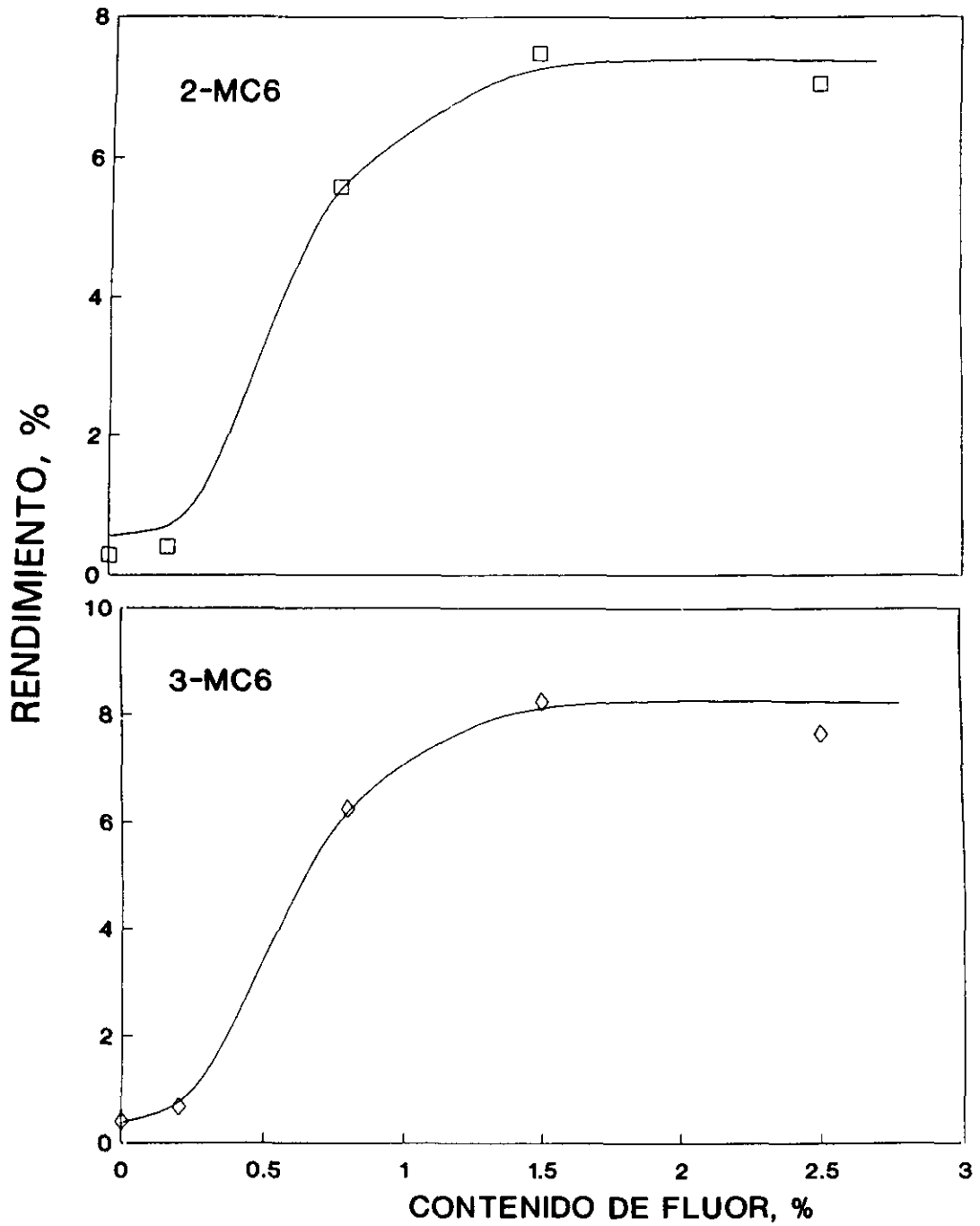


Figura 30. Variación de los rendimientos a 2-MC<sub>6</sub> (□) y 3-MC<sub>6</sub> (◇) con el tiempo de contacto a 425 °C.



**Figura 31.** Efecto del contenido de fluor sobre los rendimientos a 2-MC<sub>6</sub> y 3-MC<sub>6</sub> a 425 °C y W/F de 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>.

**Tabla XXV**  
 Peso del catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 5  
 Temperatura de reacción: 425°C; Presión total: 30 Kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	S <sub>1</sub> , %		X <sub>1</sub> %	S <sub>HC</sub> , %									X <sub>HC</sub> %
			2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	
W-18	6.44	7	39.13	60.87	0.69	4.55	-	20.45	-	-	34.09	-	25.00	15.91	0.44
	6.44	8	38.89	61.11	0.72	4.35	-	21.74	-	-	34.78	-	23.91	15.22	0.46
	5.07	3	40.30	59.70	0.67	-	-	38.18	0.91	-	36.36	-	17.27	7.27	1.10
	4.19	9	38.46	61.54	0.52	-	-	33.33	1.96	-	35.29	-	19.61	9.80	0.51
	4.19	10	39.58	60.42	0.48	-	-	35.19	1.85	-	37.04	-	16.67	9.26	0.54
	3.26	11	40.00	60.00	0.40	-	-	40.38	1.92	-	34.62	-	15.38	7.69	0.52
	3.26	12	40.00	60.00	0.40	-	-	39.22	1.96	-	35.29	-	15.69	7.84	0.51
	2.45	13	40.00	60.00	0.30	-	-	39.39	3.03	-	39.39	-	18.18	-	0.33
	2.45	14	40.00	60.00	0.30	-	-	40.63	3.13	-	37.50	-	18.75	-	0.32
W-19	6.21	10	37.60	62.40	1.25	-	-	28.57	1.79	-	35.71	-	21.43	12.50	0.56
	6.34	11	37.80	62.20	1.27	-	-	22.92	2.08	-	35.42	-	25.00	14.58	0.48
	5.06	6	37.61	62.39	1.09	-	-	37.68	1.45	-	34.78	-	17.39	8.70	0.69
	5.06	7	37.50	62.50	1.04	-	-	37.68	1.45	-	34.78	-	17.39	8.70	0.69
	4.10	8	38.71	61.29	0.93	-	-	38.71	1.61	-	35.48	-	16.13	8.06	0.62
	4.15	9	37.08	62.92	0.89	-	-	34.00	2.00	-	34.00	-	18.00	12.00	0.50
	3.23	12	38.89	61.11	0.72	-	-	35.71	2.38	-	33.33	-	19.05	9.52	0.42
	3.23	13	38.57	61.43	0.70	-	-	35.00	2.50	-	35.00	-	17.50	10.00	0.40
	2.46	14	38.46	61.54	0.52	-	-	38.71	3.23	-	38.71	-	19.35	-	0.31
2.46	15	38.46	61.54	0.52	-	-	37.04	3.70	-	37.04	-	22.22	-	0.27	
W-20	6.12	7**	45.78	54.22	10.90	0.35	-	43.46	6.01	0.35	31.10	3.53	10.60	4.24	2.83
	6.12	8**	45.60	54.40	11.03	1.13	-	36.72	5.65	-	31.64	3.95	13.56	6.78	1.77
	5.05	15	47.18	52.82	10.83	-	-	31.21	9.22	0.71	22.70	12.77	8.51	14.89	1.41
	5.05	16*	47.18	52.82	10.83	-	-	29.53	8.72	0.67	21.48	17.45	8.05	14.09	1.49
	4.95	14**	47.12	52.88	12.84	-	-	47.27	10.91	-	28.18	0.45	8.64	4.55	2.20
	4.01	9**	45.07	54.93	7.30	-	-	43.29	4.27	0.61	31.71	3.66	11.59	4.88	1.64
	4.01	10**	45.13	54.87	7.49	-	-	44.39	5.35	-	31.55	3.74	10.70	4.28	1.87
	3.19	11**	45.26	54.74	6.54	-	-	42.28	4.07	-	32.52	3.25	12.20	5.69	1.23
	3.19	12**	45.29	54.71	6.47	-	-	46.63	4.91	-	30.67	3.07	10.43	4.29	1.63
	2.43	13**	45.07	54.93	4.97	-	-	47.06	5.04	-	31.93	1.69	10.08	4.20	1.19
	2.43	14**	45.23	54.77	4.93	-	-	45.63	4.35	-	31.52	1.09	11.96	5.43	0.92

Tabla XXV (Continuación)

Cat.	W/F g.hr.mol <sup>-1</sup>	Nº Exp.	S <sub>I</sub> , %		X <sub>I</sub> %	S <sub>HC</sub> , %									X <sub>HC</sub> %
			2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> *	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	
W-21	6.34	34	46.76	53.24	16.04	0.98	-	35.29	9.80	-	30.88	4.41	12.25	6.37	2.04
	4.80	22	46.13	53.87	13.42	-	-	21.09	12.24	-	31.97	7.48	18.37	8.84	1.47
	4.82	23	46.59	53.41	14.79	-	-	28.00	14.29	-	30.29	6.29	14.29	6.86	1.75
	4.83	24	46.88	53.12	15.38	-	-	22.14	17.14	-	30.00	7.14	15.00	8.57	1.40
	4.80	29	49.72	50.28	17.70	-	-	45.56	22.19	-	21.01	3.25	5.03	2.96	3.38
	4.79	30	47.83	52.17	17.27	-	-	47.06	22.25	-	20.46	3.07	4.60	2.56	3.91
	4.15	35	47.86	52.14	11.70	-	-	38.67	9.39	-	30.39	4.42	11.60	5.52	1.81
	3.24	36	46.53	53.47	10.10	-	-	41.18	7.35	-	30.88	3.68	11.76	5.15	1.36
2.45	37	47.59	52.41	8.30	-	-	39.60	7.92	-	31.68	3.96	11.88	4.95	1.01	
W-22	6.21	8	46.05	53.95	16.57	0.88	-	35.40	10.62	-	29.65	4.87	11.95	6.64	2.26
	6.21	9	45.91	54.09	16.12	1.36	-	34.84	9.95	-	29.41	5.43	12.22	6.79	2.21
	5.01	18	47.87	52.13	14.56	1.05	-	36.13	9.95	-	29.64	4.71	12.04	6.28	1.91
	5.01	19	48.01	51.99	14.83	0.54	-	37.63	10.75	-	27.96	4.84	11.83	6.45	1.86
	4.04	10	47.56	52.44	12.07	-	-	37.57	9.25	-	30.64	4.05	12.14	5.78	1.73
	4.04	11	47.47	52.53	11.65	-	-	38.09	8.93	-	30.36	4.76	11.90	5.95	1.68
	3.29	12	47.37	52.63	9.88	-	-	35.20	8.00	-	31.20	4.80	13.60	7.20	1.25
	3.29	13	47.64	52.36	10.58	-	-	35.43	9.45	-	30.71	4.72	12.60	7.09	1.27
	2.44	14	47.59	52.41	8.49	-	-	37.27	9.09	-	30.91	4.55	11.82	6.36	1.10
	2.44	15	47.44	52.55	8.22	-	-	37.14	8.57	-	31.43	3.96	12.38	6.67	1.05

\* \*\* Cargas nuevas de catalizador

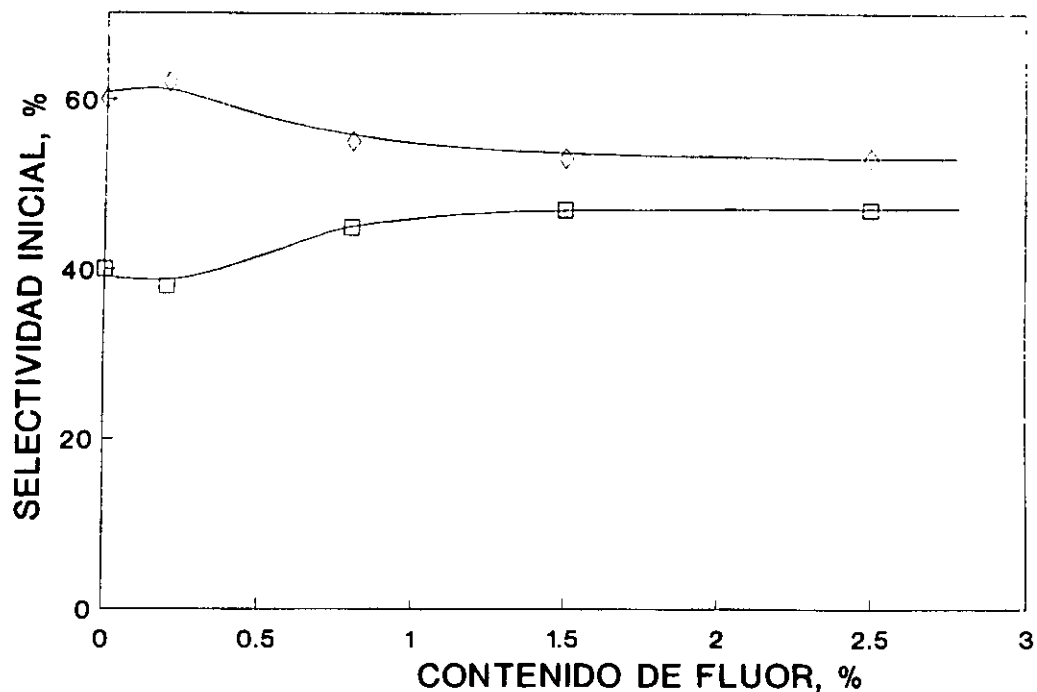
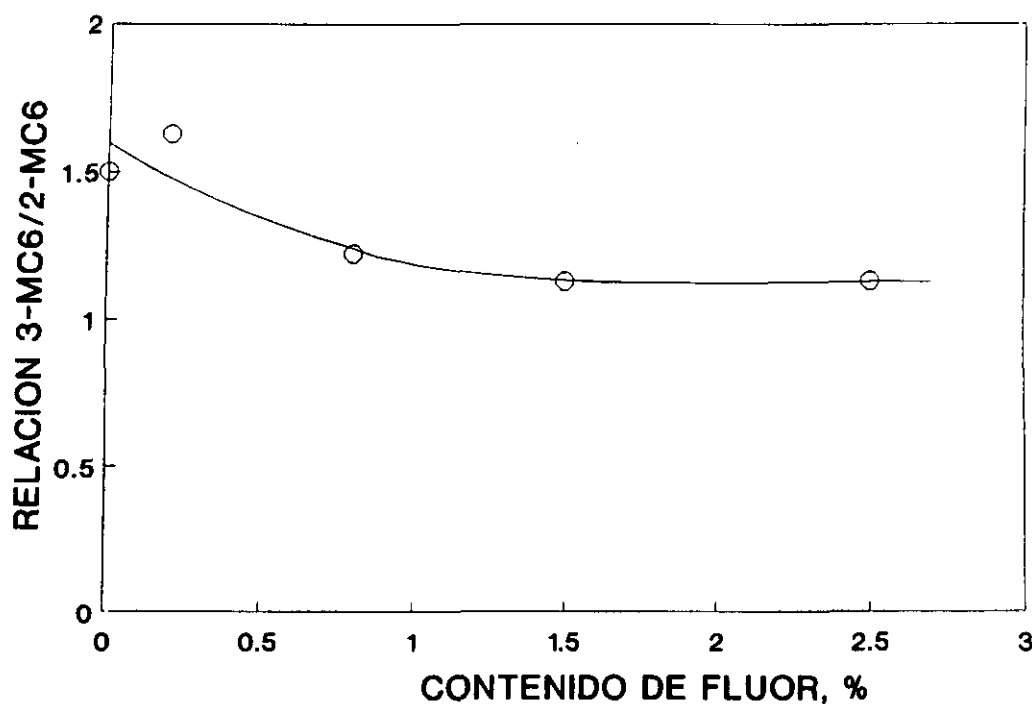


Figura 32. Efecto del contenido de flúor sobre la selectividad a 2-MC<sub>6</sub> (□) y 3-MC<sub>6</sub> (◇).

a la relación 2 esperada si el mecanismo de isomerización tiene lugar por intermedio de ciclopropano protonado (64-66), tiende a aproximarse al valor 1 del equilibrio (67), al incorporar el flúor. En consecuencia, el flúor acelera el equilibrio de la reacción de isomerización.

**III.3.3.1.c) Distribución de los productos de hidrocraqueo.-** En este apartado se examina la distribución de los productos de hidrocraqueo y su variación con el contenido de flúor. Los resultados de la Tabla XXIII muestran que la relación  $C_4 + C_5 + C_6 / C_3 + C_2 + C_1$  es ligeramente superior a 1 para todos los catalizadores, sugiriendo que una pequeña fracción de  $C_4$ ,  $C_5$  y  $C_6$  no procede del hidrocraqueo directo del  $C_7$  sino del secundario de productos previos de condensación o alquilación, como generalmente se observa en el craqueo de



**Figura 33.** Efecto del contenido de fluor sobre la relación de los isómeros 3-MC<sub>6</sub>/2-MC<sub>6</sub> a 425°C.

alcanos sobre zeolitas (68,69), y de hidrogenólisis sobre los centros metálicos del catalizador. La formación de C<sub>6</sub> y C<sub>5</sub>, así como de los correspondientes fragmentos C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> (este último sólo como trazas) es, sin embargo, muy pequeña. Los productos mayoritarios, para todos los catalizadores, son C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> (~ 80% del total de productos de hidrocraqueo) y en proporción casi equimolecular, indicando que la reacción de hidrocraqueo es mayoritariamente de ruptura central de la cadena C<sub>7</sub> por un mecanismo de ión carbonio sobre los centros ácidos.

En la Figura 34 se representan los rendimientos a los productos principales (C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>) y minoritarios (C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>) en función de W/F; en todos los catalizadores se observa que éstos aumentan ligeramente (C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>) o débilmente (C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>) con W/F. Para C<sub>1</sub>, otro de los productos minoritarios, se observa también un pequeño aumento con el W/F (Tabla XXIII).

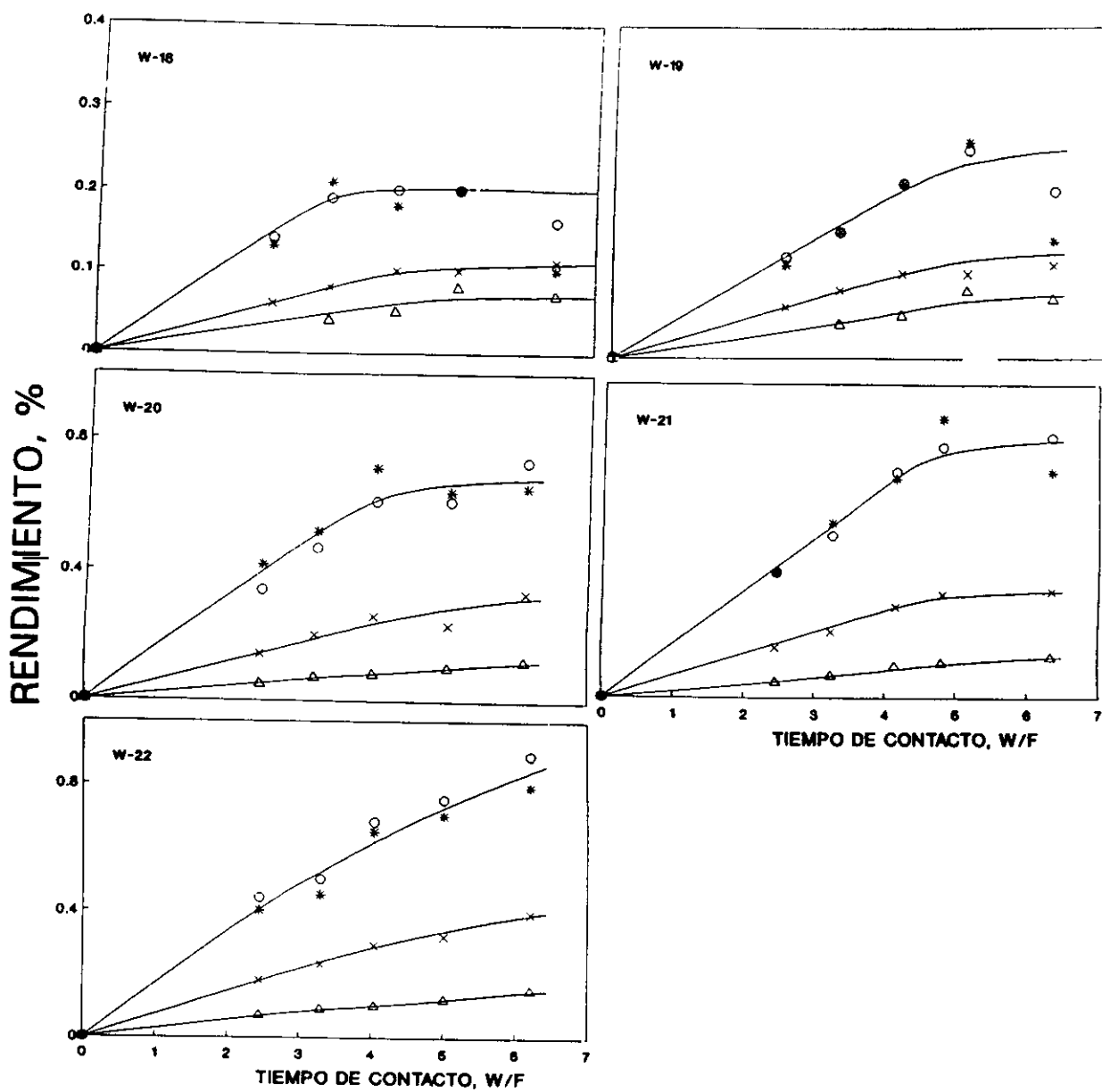


Figura 34. Variación de los rendimientos a productos de hidro craqueo con el tiempo de contacto a 425 °C. (\*) C<sub>3</sub>; (o) Σ C<sub>4</sub>; (x) Σ C<sub>5</sub>; (Δ) Σ C<sub>6</sub>.

Los datos de  $C_1$ , como son muy pequeños y están dentro del error experimental de las medidas, son algo inciertos y, por tanto, no se han representado.

El efecto del flúor sobre los rendimientos a cada uno de los productos de hidrocrqueo, a 425 °C y un W/F de 5, se ha representado en la Fig. 35. Los rendimientos a todos los productos aumentan ligeramente con el contenido de flúor hasta alcanzar un máximo a un valor de  $\sim 1.5\%$  F, permaneciendo después constante.

De los datos de selectividad a cada producto (referida a todo el  $C_7$  transformado) en función de la conversión total de n-heptano se han obtenido, por extrapolación a conversión cero, los valores correspondientes de selectividad inicial para cada catalizador. Estos valores, dados en la tabla XXVI, indican que todos los hidrocarburos  $C_3$ ,  $C_4$  y  $C_5$  son productos primarios. El  $C_6$  aparece como secundario en los catalizadores W-18 y W-19 y ligeramente como primario en los catalizadores W-20, W-21 y W-22.

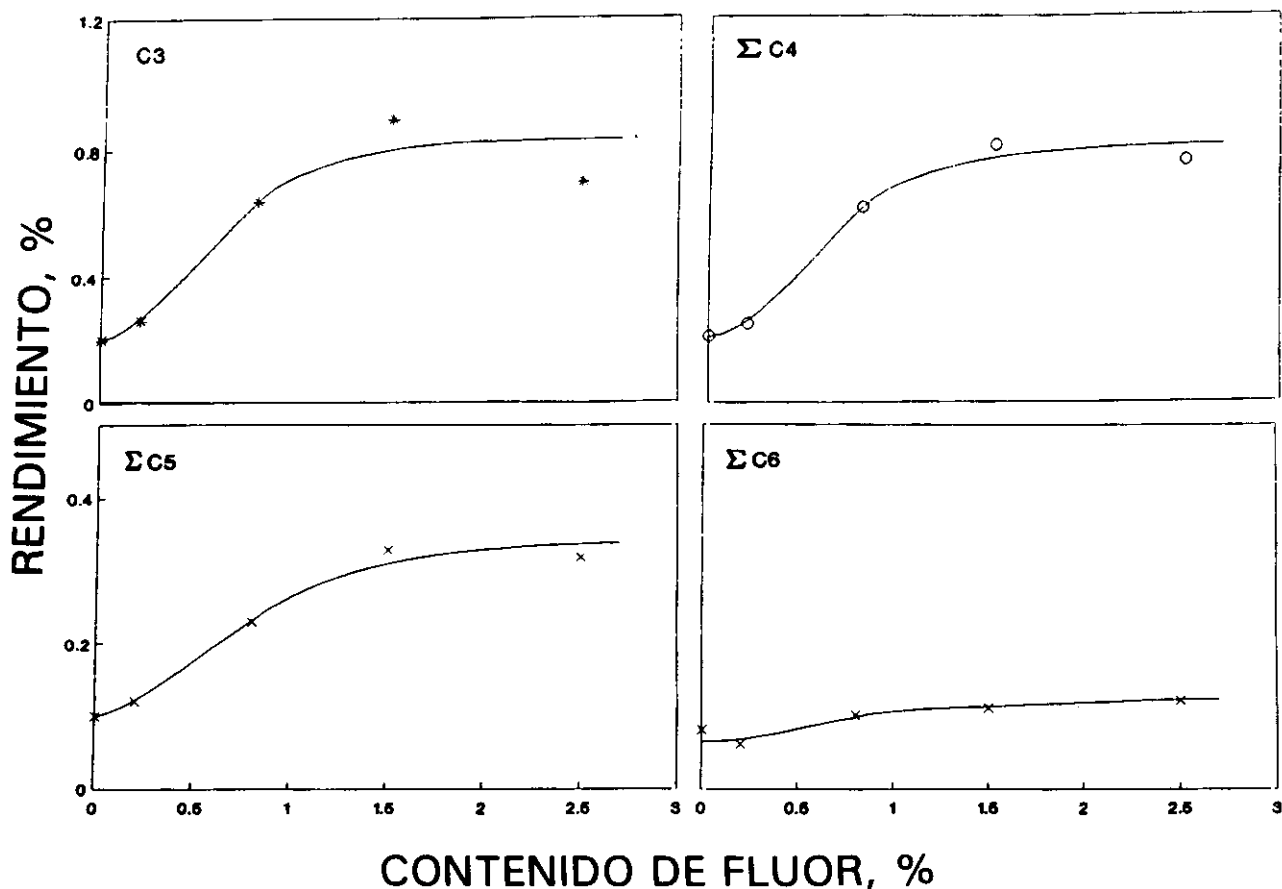
Puesto que la mayoría de los productos de hidrocrqueo son primarios, para tratar de ver si el flúor modifica o no la distribución de éstos, se ha considerado separadamente la reacción de hidrocrqueo y de nuevo calculado las selectividades a cada producto referidas sólo al heptano hidrocrqueado, es decir, con respecto a la conversión  $X_{HC}$ . Los valores así obtenidos se presentan en la Tabla XXV. Extrapolando estos datos a conversión cero se obtuvieron valores de selectividad inicial para cada producto; su representación en función del contenido de flúor (Fig. 36) muestra que el contenido de flúor no modifica sensiblemente las selectividades iniciales a  $C_3$ ,  $C_4$  y  $C_5$ , sólo la de  $C_6$  que aparece muy pequeña en los catalizadores con 0 y 0.2% F, y con tendencia a aumentar débilmente con mayores porcentajes de flúor. Esto, unido al hecho que el  $C_1$  aparece principalmente a conversiones altas y principalmente con el catalizador con mayor % F, parece indicar que la

**Tabla XXVI**  
Selectividad inicial de los productos de hidrocraqueo (referida a  $X_T$ )

Compuesto	W-18	W-19	W-20	W-21	W-22
$C_3$	19.40	13.63	8.06	5.03	4.01
i- $C_4$	0.88	0.52	0.82	0.87	1.06
n- $C_4$	18.52	13.05	5.61	3.60	3.45
$\Sigma C_4$	19.89	13.77	6.51	4.47	4.52
i- $C_5$	0.00	0.12	0.00	0.49	0.53
n- $C_5$	8.93	6.64	1.98	1.39	1.46
$\Sigma C_5$	8.93	6.76	1.98	1.88	1.99
n- $C_6$	0.00	0.00	0.84	0.63	0.75

reacción de hidrogenólisis aumenta ligeramente con el contenido de flúor. Por otra parte, el hecho que la selectividad a los productos mayoritarios del hidrocraqueo no cambie con el contenido de flúor indica que éste no varía sensiblemente la naturaleza de los centros activos para el hidrocraqueo.

Para las fracciones  $C_4$  y  $C_5$ , se ha calculado la relación de iso-parafina/n-parafina empleando los datos de selectividades iniciales. Los valores obtenidos se presentan gráficamente en la Fig. 37. Se observa que ambas relaciones, iso- $C_4$ /n- $C_4$  e iso- $C_5$ /n- $C_5$ , son relativamente bajas y que aumentan notablemente para contenidos de flúor superiores al  $\sim 1\%$ . Ello indica que la mayoría del hidrocraqueo proviene de la ruptura directa del  $C_7$  a través de iones carbonio secundario, especialmente en los catalizadores sin flúor y con  $0.2\%$  F, y que este mecanismo decrece en los catalizadores con alto % de flúor, en los que aumenta la fracción de hidrocraqueo a través de iones carbonio terciarios procedentes de la previa isomerización\* de los secundarios.



**Figura 35.** Efecto del fluor sobre los rendimientos a productos de hidrocrqueo. Temperatura de reacción de 425°C y W/F = 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>.

### III.3.2.2. Medidas a temperatura variable y tiempo de contacto constante

Se ha medido la actividad de los catalizadores en las condiciones generales dadas en el apartado III.2.3.3, a un W/F constante de 5 g.hr.mol<sup>-1</sup> y a varias temperaturas (400, 425 y 450°C). En estas condiciones, al igual que en el apartado III.3.2.1, sólo tienen lugar las reacciones de isomerización y de hidrocrqueo, obteniéndose los mismos productos de reacción.

Los resultados de conversión total de n-heptano ( $X_T$ ), conversión a productos de isomerización ( $X_I$ ) e hidrocrqueo ( $X_{HC}$ ), rendimientos a cada producto ( $R_i$ ) y las

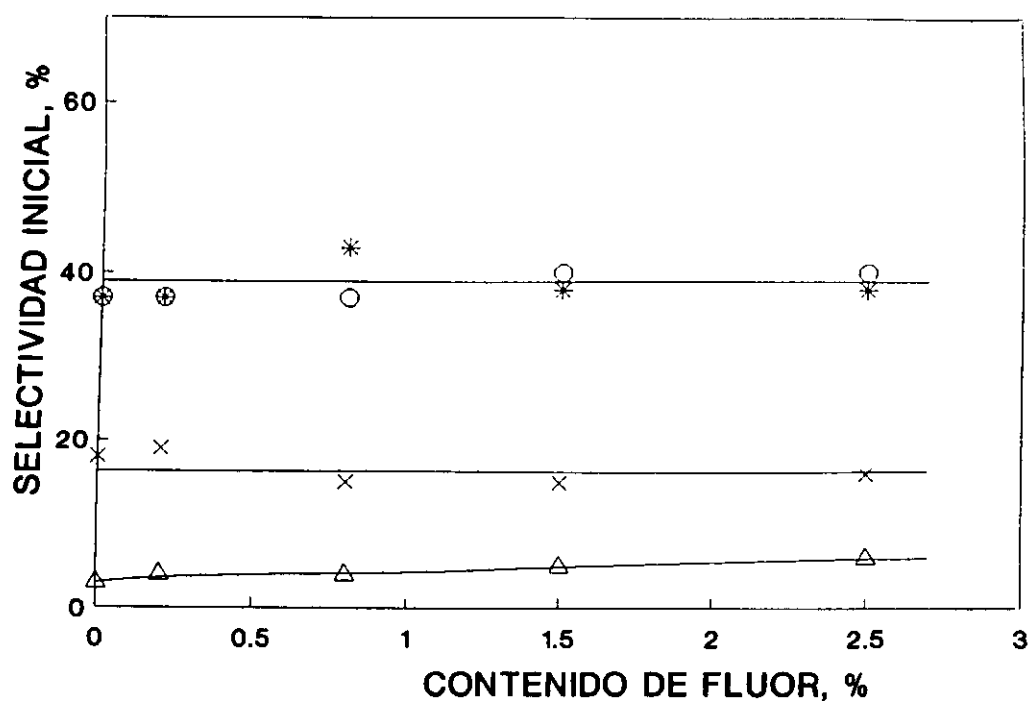


Figura 36. Efecto del fluor sobre la selectividad inicial de los productos de hidrocrqueo. Temperatura de reacción: 425 °C. (\*) C<sub>3</sub>; (○) Σ C<sub>4</sub>; (×) Σ C<sub>5</sub>; (Δ) Σ C<sub>6</sub>.

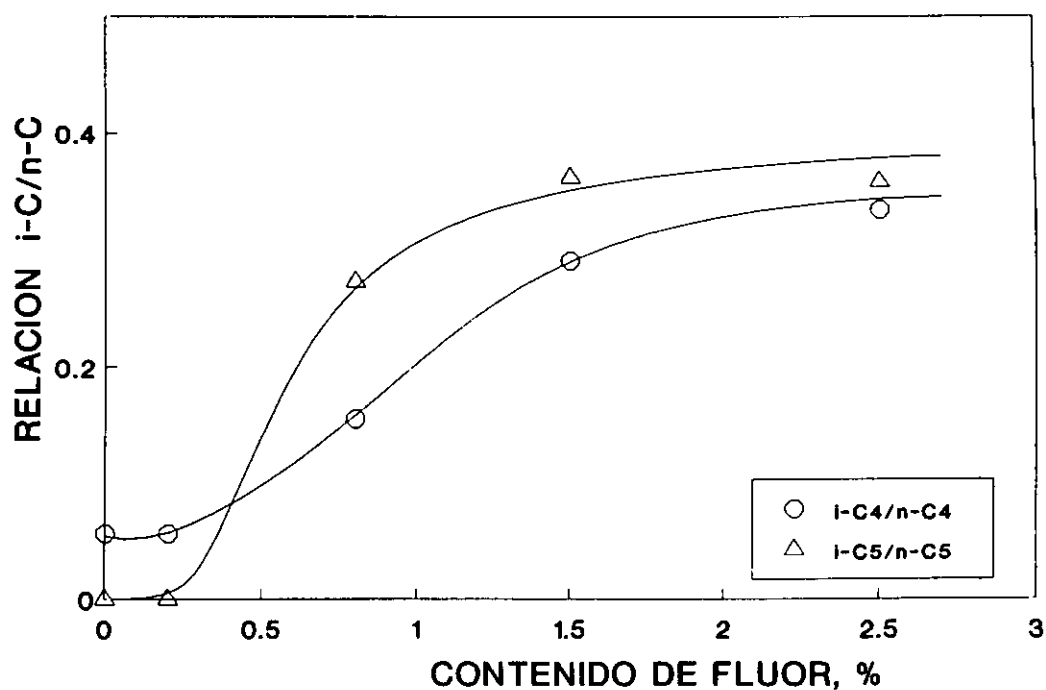


Figura 37. Variación de la relación de iso-parafina/n-parafina con el % de fluor. Temperatura de reacción: 425 °C.

correspondientes selectividades ( $S_I$ ,  $S_{HC}$ ,  $S_i$ ) se dan en las Tablas XXVII y XXVIII.

La variación de la conversión total, conversión a productos de isomerización y de hidrocrqueo con la temperatura, se presentan en la Figura 38 para cada uno de los catalizadores. Se observa, en general, para todos los catalizadores que la  $X_T$ ,  $X_I$  y  $X_{HC}$  aumentan con la temperatura. Con la excepción del W-18, en todos los catalizadores se observa que la  $X_I$  es mayor que la  $X_{HC}$ . En el catalizador W-18 a bajas temperaturas la  $X_{HC}$  es mayor que la  $X_I$ , y a altas tienden a igualarse.

La variación de la constante de velocidad de reacción de isomerización y de hidrocrqueo en función del contenido de flúor en los catalizadores se representa en la Figura 39. Se observa que a 400°C la actividad a hidrocrqueo cambia muy débilmente al aumentar el contenido de flúor, mientras que la actividad de isomerización aumenta significativamente hasta un contenido de flúor de  $\sim 1.5\%$ , permaneciendo después constante. A temperaturas de 425 y 450°C los cambios son más acentuados, incluso para hidrocrqueo, pero la tendencia es similar. La máxima actividad a estas temperaturas se alcanza para un contenido de flúor del 1.5%, permaneciendo después constante.

Al representar el  $\ln k_I$  y  $\ln k_{HC}$  para cada catalizador en función del inverso de la temperatura (Figs. 40 y 41, respectivamente), se observa que todos los valores se ajustan a una ecuación tipo Arrhenius. De la pendiente de estas rectas se han calculado las energías de activación aparente, que se dan en la Tabla XXIX. Todos los catalizadores tienen energías de activación aparente para la reacción de isomerización muy similares, mientras que para la reacción de hidrocrqueo se diferencian ligeramente; en este último caso, los valores de energía de activación aparente tienden a aumentar con el % de F, hasta un contenido del 1.5% F.

Tabla XXVII

Peso del catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 5  
 Tiempo de contacto: 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>; Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	T, °C	N° Exp.	Rendimiento a productos, %													X <sub>T</sub> %	X <sub>I</sub> %	X <sub>HC</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> <sup>*</sup>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	2-MC <sub>5</sub>	3-MC <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-18	400	2	-	-	0.21	0.01	-	0.18	-	0.07	-	-	0.03	0.12	0.17	0.79	0.29	0.50
	425	3	-	-	0.42	0.01	-	0.40	-	0.19	-	-	0.08	0.27	0.40	1.77	0.67	1.10
	450	5	0.02	t	0.58	0.02	0.01	0.63	0.01	0.39	-	-	0.18	0.73	1.12	3.75	1.85	1.84
	450	6	0.02	t	0.62	0.02	0.01	0.64	0.01	0.33	-	-	0.15	0.78	1.18	3.76	1.96	1.80
W-19	400	17	-	-	0.13	0.01	-	0.09	-	0.05	-	-	-	0.19	0.31	0.78	0.50	0.28
	425	6	-	-	0.26	0.01	-	0.24	-	0.12	-	-	0.06	0.41	0.68	1.78	1.09	0.69
	425	7	-	-	0.26	0.01	-	0.24	-	0.12	-	-	0.06	0.39	0.65	1.77	1.04	0.69
	450	1	0.02	t	0.98	0.05	0.01	0.94	0.08	0.45	-	-	0.20	1.50	2.10	6.34	3.60	2.73
	450	2	0.01	t	0.94	0.04	0.01	0.89	0.08	0.43	-	-	0.17	1.59	2.32	6.49	3.91	2.57
	450	3	0.02	t	0.88	0.04	0.01	0.81	0.06	0.38	-	-	0.16	1.67	2.44	6.47	4.11	2.36
	450	16	0.03	t	0.40	0.02	0.01	0.42	0.03	0.23	-	-	0.12	1.39	2.05	4.69	3.44	1.26
W-20	400	13	-	-	0.17	0.05	-	0.12	0.07	0.05	-	-	0.11	2.40	2.80	5.78	5.20	0.57
	400	14	-	-	0.14	0.03	-	0.12	-	0.05	-	-	0.06	2.06	2.47	4.92	4.53	0.40
	400	11*	-	-	0.21	0.02	-	0.16	-	0.07	-	-	0.04	1.66	2.22	4.38	3.88	0.50
	400	12*	-	-	0.21	0.02	-	0.16	-	0.06	-	-	0.01	1.74	2.30	4.49	4.04	0.46
	425	15	-	-	0.44	0.13	0.01	0.32	0.18	0.12	-	-	0.21	5.11	5.72	12.23	10.83	1.41
	425	16	-	-	0.44	0.13	0.01	0.32	0.26	0.12	-	-	0.21	5.11	5.72	12.31	10.83	1.49
	425	14*	t	t	1.04	0.24	-	0.62	0.01	0.19	-	-	0.10	6.05	6.79	15.16	12.84	2.20
	450	4	0.04	t	0.66	0.33	0.02	0.67	0.27	0.31	0.06	0.04	0.55	9.55	11.13	23.70	20.68	2.96
	450	5	0.05	t	0.66	0.37	0.01	0.64	0.24	0.28	0.07	0.04	0.59	10.08	11.65	24.71	21.73	2.93
	450	6	0.04	t	0.66	0.38	0.01	0.62	0.24	0.26	0.06	0.04	0.56	9.79	11.23	23.95	21.02	2.88
	450	7	0.05	t	0.68	0.41	0.01	0.62	0.21	0.26	0.07	0.04	0.59	10.12	11.60	24.72	21.72	2.94
	450	8	0.04	t	1.04	0.55	0.01	0.75	0.22	0.27	0.07	0.04	0.60	10.17	11.66	25.48	21.83	3.59
	450	9	0.05	t	1.01	0.53	0.01	0.72	0.23	0.26	0.06	0.04	0.58	10.08	11.52	25.16	21.60	3.50
	450	10	0.04	t	1.01	0.53	0.01	0.70	0.20	0.24	0.06	0.04	0.56	9.85	11.25	24.54	21.10	3.39
	450	11	0.03	t	1.07	0.58	0.01	0.73	0.22	0.25	0.06	0.04	0.61	10.01	11.43	25.07	21.44	3.61
	450	12	0.04	t	1.06	0.60	0.01	0.73	0.23	0.24	0.07	0.04	0.60	10.38	11.77	25.83	22.15	3.62
	450	17*	0.06	t	1.22	0.64	0.01	0.78	0.22	0.25	0.05	0.07	0.40	9.95	18.71	31.89	28.66	3.70

Tabla XXVII (Continuación)

Cat.	T, °C	N° Exp.	Rendimiento a productos, %													X <sub>T</sub> %	X <sub>i</sub> %	X <sub>Hc</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> <sup>a</sup>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	2-MC <sub>5</sub>	3-MC <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-21	400	20	-	-	0.06	-	-	0.12	-	0.09	-	-	-	1.13	1.50	2.91	2.63	0.27
	400	21	-	-	0.09	0.01	-	0.13	-	0.08	-	-	-	1.40	1.81	3.52	3.21	0.31
	425	22	-	-	0.31	0.18	-	0.47	0.11	0.27	-	-	0.13	6.19	7.23	14.88	13.42	1.47
	425	23	-	-	0.49	0.25	-	0.53	0.11	0.25	-	-	0.12	6.89	7.90	16.55	14.79	1.75
	425	24	-	-	0.31	0.24	-	0.42	0.10	0.21	-	-	0.12	7.21	8.17	16.77	15.38	1.40
	425	29	t	t	1.54	0.75	-	0.71	0.11	0.17	-	-	0.10	8.80	8.90	21.08	17.70	3.38
	425	30	t	t	1.84	0.87	-	0.80	0.12	0.18	-	-	0.10	8.26	9.01	21.18	17.27	3.91
	450	25	0.05	t	1.69	1.16	-	1.13	0.30	0.33	0.11	-	0.18	14.12	13.94	33.00	28.06	4.95
	450	26	0.10	t	3.63	2.16	-	1.75	0.35	0.34	0.10	-	0.17	13.57	13.28	35.45	26.85	8.59
	450	27	0.04	t	1.73	1.37	-	1.28	0.32	0.32	0.11	-	0.21	14.68	14.35	34.39	29.03	5.36
	450	31	0.10	t	3.40	2.12	-	1.72	0.34	0.33	-	-	0.18	13.06	13.80	35.05	26.86	8.19
	450	32	0.13	t	3.57	2.31	-	1.85	0.35	0.33	0.11	-	0.17	14.24	13.79	36.85	28.03	8.82
	450	33	0.15	t	3.84	2.47	-	1.90	0.35	0.32	0.11	-	0.17	14.19	13.70	37.20	27.89	9.32
W-22	400	2	-	-	0.20	0.01	-	0.26	-	0.14	-	-	0.08	2.05	2.54	5.30	4.59	0.70
	400	3	-	-	0.60	0.03	-	0.51	0.01	0.19	-	-	0.09	1.58	2.05	5.12	3.63	1.43
	400	16	-	-	0.26	0.02	-	0.22	0.01	0.09	-	-	0.05	2.15	2.62	5.42	4.77	0.65
	400	17	-	-	0.27	0.02	-	0.23	0.01	0.09	-	-	0.05	2.00	2.48	5.15	4.48	0.67
	425	18	0.02	t	0.69	0.19	-	0.57	0.09	0.23	-	-	0.12	6.97	7.59	16.47	14.56	1.91
	425	19	0.01	t	0.70	0.20	-	0.52	0.09	0.22	-	-	0.12	7.12	7.71	16.68	14.83	1.86
	450	6	0.08	0.31	1.57	0.62	-	1.48	0.37	0.61	0.09	0.06	0.27	11.70	13.42	31.35	25.12	5.46
	450	7	0.07	0.32	2.16	1.08	-	1.56	0.36	0.51	0.10	0.07	0.26	13.32	15.03	34.97	28.35	6.49

<sup>a</sup> Carga nueva de catalizador

t= Trazas

Tabla XXVIII

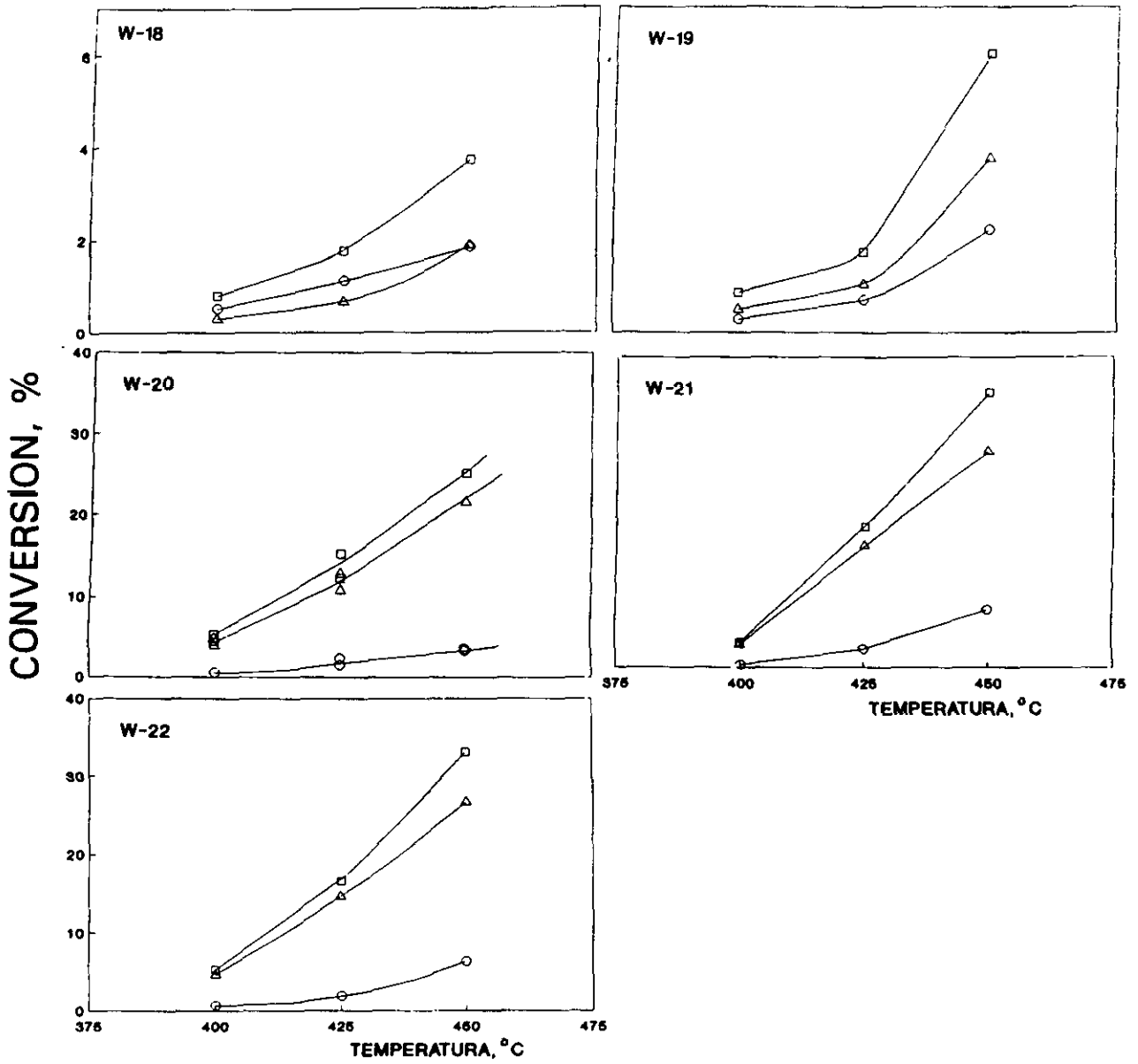
Peso del catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 5  
 Tiempo de contacto: 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>; Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	T, °C	N° Exp.	Selectividad a productos, %													X <sub>T</sub> %	S <sub>1</sub> %	S <sub>HIC</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> *	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	2-MC <sub>5</sub>	3-MC <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-18	400	2	-	-	26.03	1.00	-	23.26	-	9.11	-	-	4.45	15.26	20.89	0.79	36.16	63.85
	425	3	-	-	23.66	0.73	-	22.54	-	10.90	-	-	4.49	15.46	22.22	1.77	37.68	62.32
	450	5	0.49	-	14.80	0.49	0.18	17.40	0.12	9.34	-	-	3.90	21.38	31.90	3.75	53.28	46.72
	450	6	0.40	-	16.45	0.63	0.24	16.92	0.15	8.90	-	-	3.93	20.89	31.49	3.76	52.38	47.62
W-19	400	17	-	-	17.02	0.83	-	12.00	-	5.95	-	-	-	24.65	39.55	0.78	64.20	35.80
	425	6	-	-	14.68	0.59	-	13.59	-	6.78	-	-	3.58	22.88	37.90	1.78	60.78	39.22
	425	7	-	-	14.70	0.60	-	13.64	-	6.58	-	-	3.49	23.12	37.87	1.77	60.99	39.01
	450	1	0.32	-	15.83	0.84	-	15.10	1.34	7.13	-	-	2.61	23.71	33.12	6.34	56.83	43.17
	450	2	0.19	-	14.55	0.57	0.13	13.75	1.28	6.63	-	-	2.54	24.56	35.80	6.49	60.36	39.64
	450	3	0.34	-	13.60	0.61	-	12.68	1.00	5.85	-	-	2.44	25.80	37.68	6.47	63.48	36.52
	450	16	0.75	-	8.48	0.39	0.14	9.03	0.61	4.92	-	-	2.52	29.55	43.61	4.69	73.16	26.84
W-20	400	13	-	-	2.98	0.81	-	2.10	1.25	0.81	-	-	1.94	41.54	48.57	5.78	90.11	9.89
	400	14	-	-	2.91	0.54	-	2.44	-	1.01	-	-	1.17	41.77	50.16	4.92	91.93	8.07
	400	11*	-	-	4.77	0.35	-	3.58	-	1.59	-	-	0.98	37.94	50.79	4.38	88.73	11.27
	400	12*	-	-	4.63	0.40	-	3.45	-	1.53	-	-	0.09	38.70	51.20	4.49	89.90	10.10
	425	15	-	-	3.58	1.05	0.05	2.59	1.46	0.99	-	-	1.73	41.81	46.74	12.23	88.55	11.45
	425	16	-	-	3.54	1.02	0.05	2.57	2.15	0.99	-	-	1.72	41.50	46.46	12.31	87.96	12.04
	425	14*	-	-	6.85	1.61	0.05	4.08	0.59	1.28	-	-	0.78	39.92	44.84	15.16	84.76	15.24
	450	4	0.17	-	2.78	1.40	-	2.84	1.15	1.30	0.26	0.16	2.33	40.28	47.24	23.70	87.52	12.48
	450	5	0.19	-	2.66	1.50	0.02	2.58	0.95	1.15	0.27	0.16	2.35	40.77	47.39	24.71	88.16	11.84
	450	6	0.16	-	2.77	1.59	0.02	2.57	1.02	1.10	0.27	0.16	2.36	40.87	47.11	23.95	87.98	12.02
	450	7	0.20	-	2.77	1.67	0.02	2.52	0.84	1.05	0.27	0.16	2.37	40.93	47.19	24.72	88.12	11.88
	450	8	0.18	-	4.08	2.17	0.04	2.95	0.87	1.05	0.27	0.16	2.33	39.92	45.98	25.48	85.90	14.10
	450	9	0.19	-	4.02	2.12	0.04	2.85	0.92	1.02	0.26	0.16	2.31	40.07	46.03	25.16	86.10	13.90
	450	10	0.15	-	4.10	2.16	0.04	2.85	0.82	1.00	0.24	0.16	2.29	40.15	46.05	24.54	86.20	13.80
	450	11	0.12	-	4.26	2.32	0.04	2.93	0.88	0.98	0.25	0.16	2.31	39.95	45.80	25.07	85.75	14.25
	450	12	0.16	-	4.10	2.33	0.04	2.83	0.90	0.94	0.26	0.16	2.33	40.17	45.78	25.83	85.95	14.05
	450	17*	0.15	-	3.82	2.00	0.02	2.43	0.69	0.77	-	-	0.44	31.19	58.49	31.89	89.68	10.32

Tabla XXVIII (Continuación)

Cat.	T, °C	Nº Exp.	Selectividad a productos, %													X <sub>T</sub> %	S <sub>I</sub> %	S <sub>HC</sub> %
			C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> <sup>m</sup>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	2-MC <sub>5</sub>	3-MC <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>			
W-21	400	20	-	-	2.04	-	-	4.32	-	3.01	-	-	-	38.95	51.67	2.91	90.62	9.38
	400	21	-	-	2.66	0.24	-	3.59	-	2.35	-	-	-	39.81	51.35	3.52	91.16	8.84
	425	22	-	-	2.11	1.18	-	3.19	0.71	1.80	-	-	0.87	41.58	48.56	14.88	90.14	9.86
	425	23	-	-	2.97	1.51	-	3.18	0.68	1.52	-	-	0.75	41.65	47.74	16.55	89.39	10.61
	425	24	-	-	1.82	1.42	-	2.51	0.60	1.27	-	-	0.69	42.98	48.71	16.77	91.69	8.31
	425	29	-	-	7.31	3.58	-	3.35	0.54	0.81	-	-	0.45	41.73	42.23	21.08	83.96	16.04
	425	30	-	-	8.68	4.09	-	3.77	0.57	0.85	-	-	0.46	39.02	42.56	21.18	81.58	18.42
	450	25	0.15	-	5.12	3.51	-	3.42	0.92	1.00	0.32	-	0.56	42.77	42.23	33.00	85.00	15.00
	450	26	0.28	-	10.23	6.08	-	4.95	0.98	0.95	0.29	-	0.49	38.28	37.47	35.45	75.75	24.25
	450	27	0.12	-	5.03	3.98	-	3.72	0.93	0.95	0.39	-	0.62	42.68	41.58	34.39	84.26	15.74
	450	31	0.28	-	9.71	6.05	-	4.91	0.97	0.94	-	-	0.50	37.26	39.38	35.05	76.64	23.36
	450	32	0.35	-	9.66	6.27	-	5.02	0.96	0.90	0.30	-	0.47	38.63	37.44	36.85	76.07	23.93
	450	33	0.40	-	10.36	6.64	-	5.10	0.93	0.85	0.30	-	0.46	38.13	36.83	37.20	74.96	25.04
W-22	400	2	-	-	3.82	-	-	4.94	0.06	2.69	-	-	1.56	38.73	48.02	5.30	86.75	13.25
	400	3	-	-	12.36	0.51	-	10.58	0.19	3.68	-	-	1.72	30.84	40.12	5.12	70.96	29.04
	400	16	-	-	4.90	0.43	-	4.05	0.10	1.59	-	-	1.00	39.61	48.32	5.42	87.93	12.07
	400	17	-	-	5.34	0.47	-	4.38	0.17	1.70	-	-	0.99	38.85	48.10	5.15	86.95	13.05
	425	18	0.13	-	4.17	1.18	-	3.44	0.55	1.38	0.02	-	0.76	42.32	46.05	16.47	88.37	11.63
	425	19	0.08	-	4.17	1.21	-	3.09	0.51	1.31	0.02	-	0.73	42.67	46.21	16.68	88.88	11.12
	450	6	0.25	1.01	5.99	3.00	-	4.74	1.17	1.94	0.28	0.19	0.87	37.32	43.24	31.35	80.56	19.44
	450	7	0.19	0.90	6.19	3.09	-	4.45	1.03	1.47	0.28	0.19	0.73	38.29	43.19	34.97	81.48	18.52

\* Carga nueva de catalizador



**Figura 38.** Efecto de la temperatura en la conversión total ( $\square$ ), conversión de isomerización ( $\Delta$ ) y conversión de hidrocrqueo ( $\circ$ ).  $W/F = 5 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ .

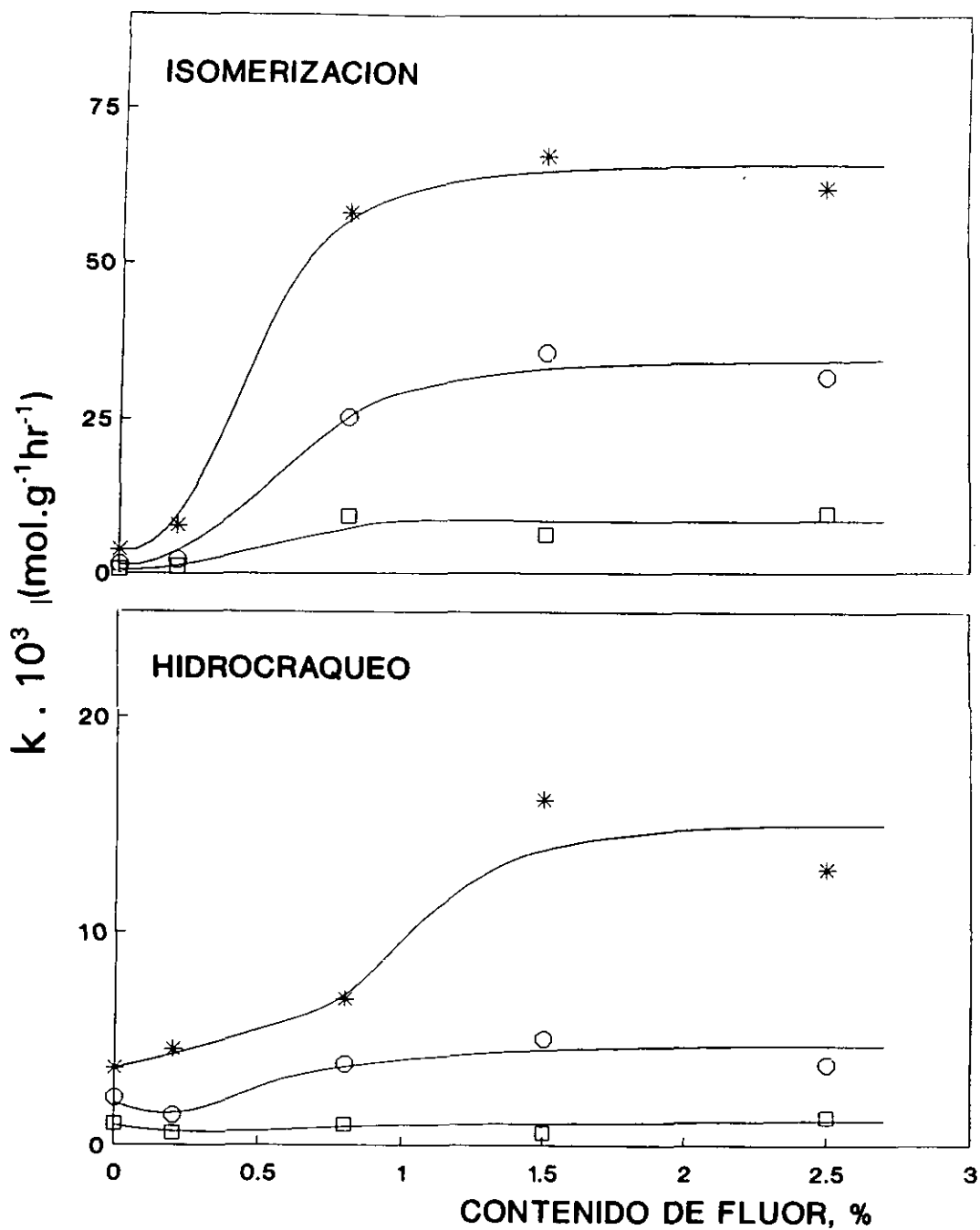


Figura 39. Variación de la constante de velocidad de reacción de isomerización y de hidrocraqueo con el contenido de fluor. W/F= 5. (□) 400; (○) 425; (\*) 450 °C.

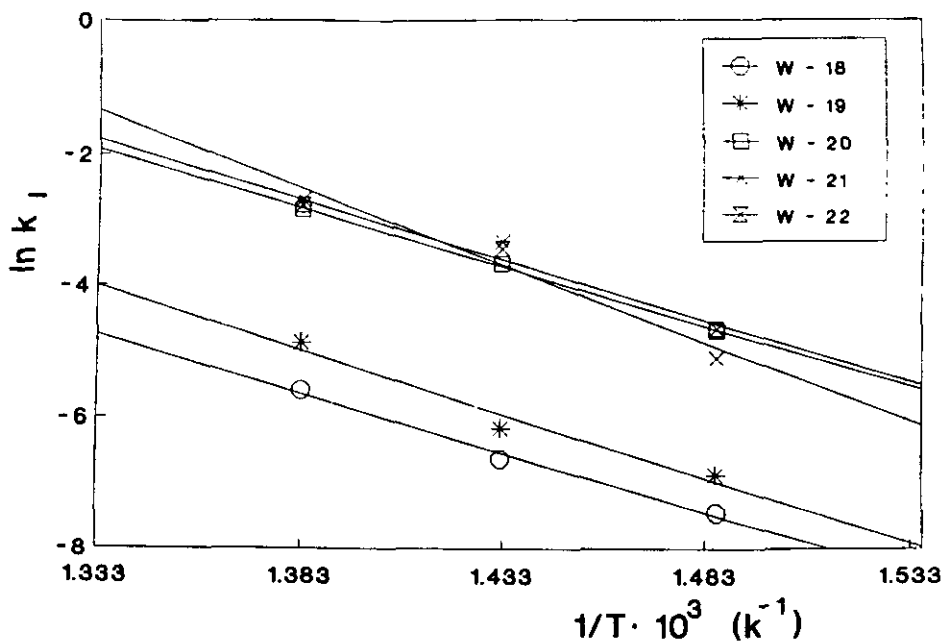


Figura 40. Dependencia de la constante de velocidad de isomerización con la temperatura.  $W/F = 5 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ .

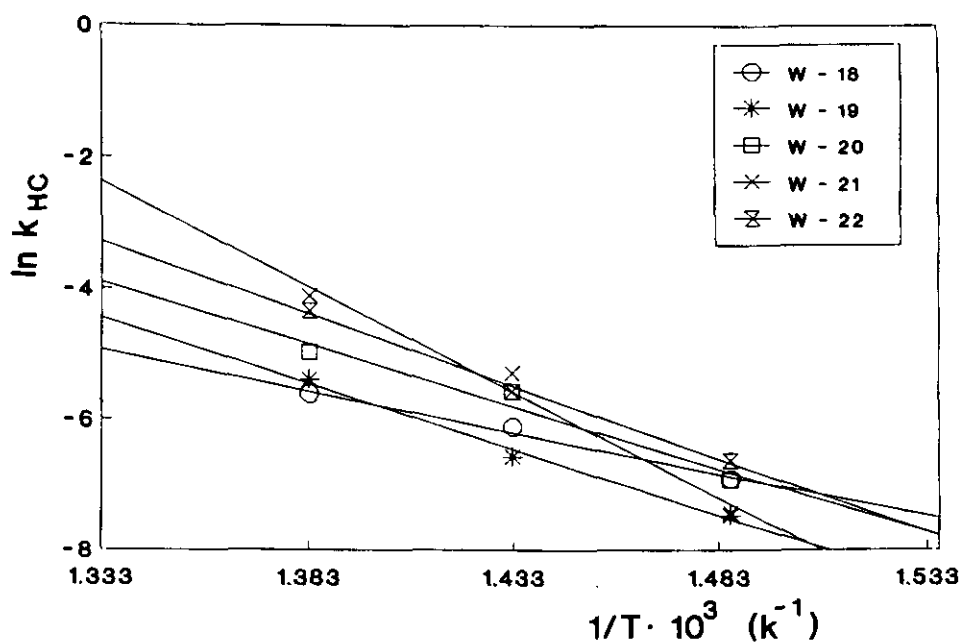


Figura 41. Dependencia de la constante de velocidad de hidrocraqueo con la temperatura.  $W/F = 5 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ .

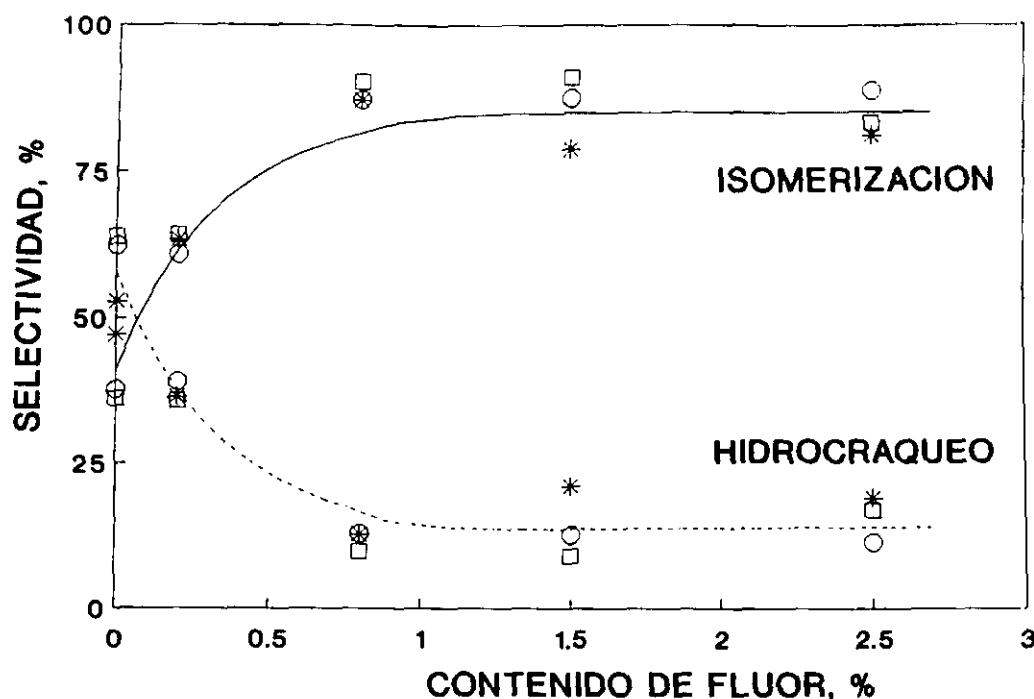
Tabla XXIX

Catalizador	E <sub>a</sub> , Kcal/mol	
	Isomerización	Hidrocraqueo
W-18	35.97	25.02
W-19	37.56	29.41
W-20	36.28	39.86
W-21	41.56	48.25
W-22	36.44	44.01

La selectividad global a productos de isomerización y de hidrocraqueo a 400, 425 y 450°C en función del contenido de flúor se representa en la Figura 42. A las tres temperaturas la selectividad a isomerización aumenta, mientras la selectividad a productos de hidrocraqueo disminuye, hasta un contenido de flúor de ~ 1%, permaneciendo después constante.

Los rendimientos a los productos de isomerización 2-MC<sub>6</sub> y 3-MC<sub>6</sub> (dados en la Tabla XXVII) aumentan, en general, con la temperatura para todos los catalizadores. Estos valores se han representado en función del contenido de flúor en la Figura 43, para las temperaturas de 400, 425 y 450°C. Se observa que a las tres temperaturas los rendimientos a los dos isómeros aumentan notablemente al variar el % de F, alcanzándose un plató con el contenido de flúor del 1.5%.

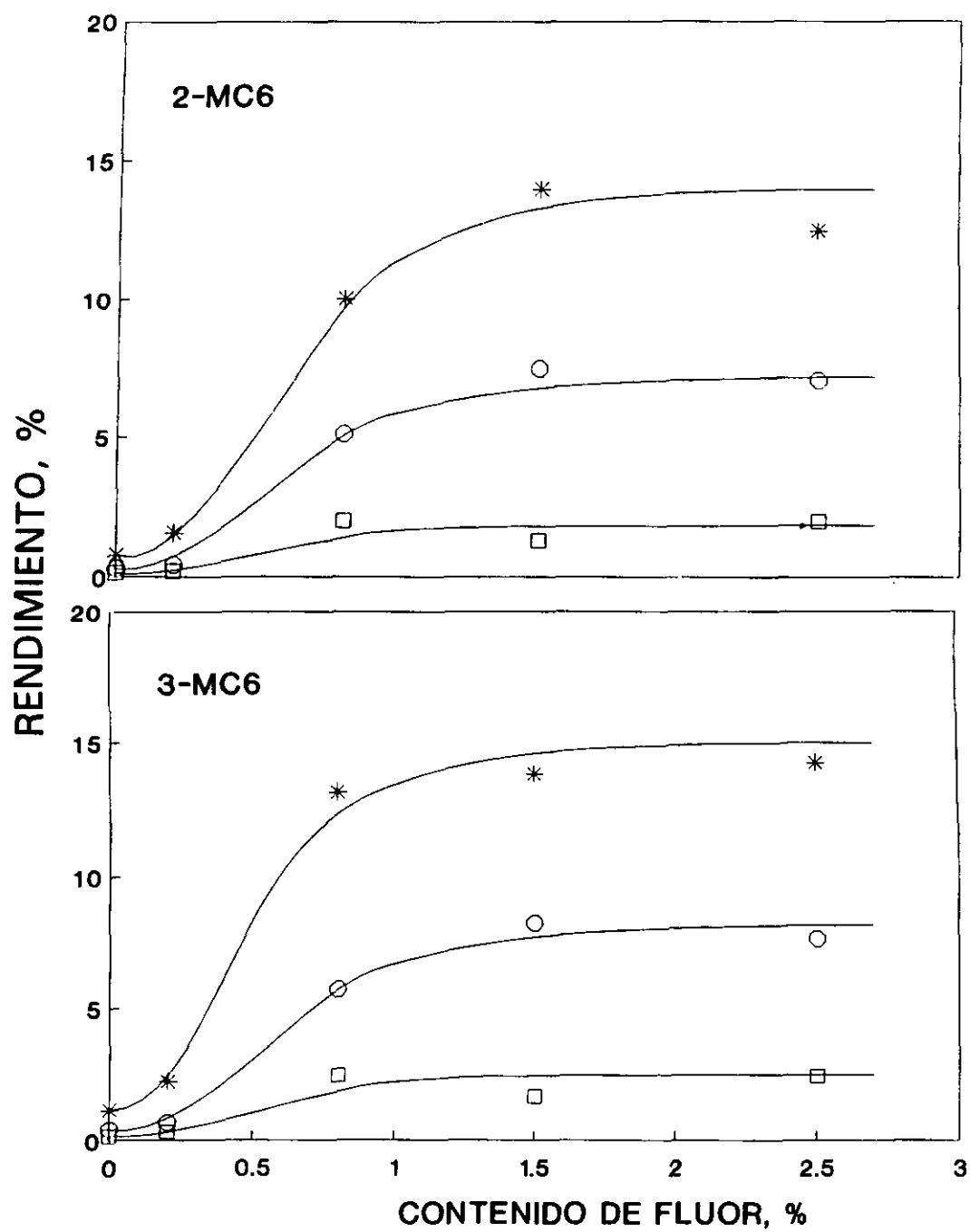
La selectividad a estos productos, referida a la conversión a isomerización (datos



**Figura 42.** Efecto del contenido de fluor sobre la selectividad global a productos de isomerización y de craqueo a: ( $\square$ ) 400; ( $\circ$ ) 425; ( $*$ ) 450°C.  $W/F = 5 \text{ g.hr.mol}^{-1}$ .

dados en la Tabla XXX), en función del contenido de fluor se representa en la Figura 44. Se observa que la temperatura de reacción prácticamente no afecta a la selectividad de estos productos. La selectividad a 2-MC<sub>6</sub> tiende a aumentar ligeramente a medida que aumenta el contenido de fluor hasta el valor de  $\sim 1\%$  de F y, por el contrario, la selectividad a 3-MC<sub>6</sub> tiende a disminuir; por encima de ese contenido de fluor ambas selectividades permanecen constantes.

También se ha calculado la relación de los isómeros 3-MC<sub>6</sub>/2-MC<sub>6</sub> para 400, 425 y 450°C a partir de los datos de selectividad dados en la Tabla XXX, y se ha representado en función del % F en la Figura 45. Esta relación no se ve afectada sensiblemente por la temperatura, pero disminuye al variar el % de F, hasta un contenido próximo al 1% F. Se



**Figura 43.** Efecto del contenido de fluor sobre los rendimientos a 2-MC<sub>6</sub> y 3-MC<sub>6</sub>. (□) 400; (○) 425; (\*) 450 °C. W/F = 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>.

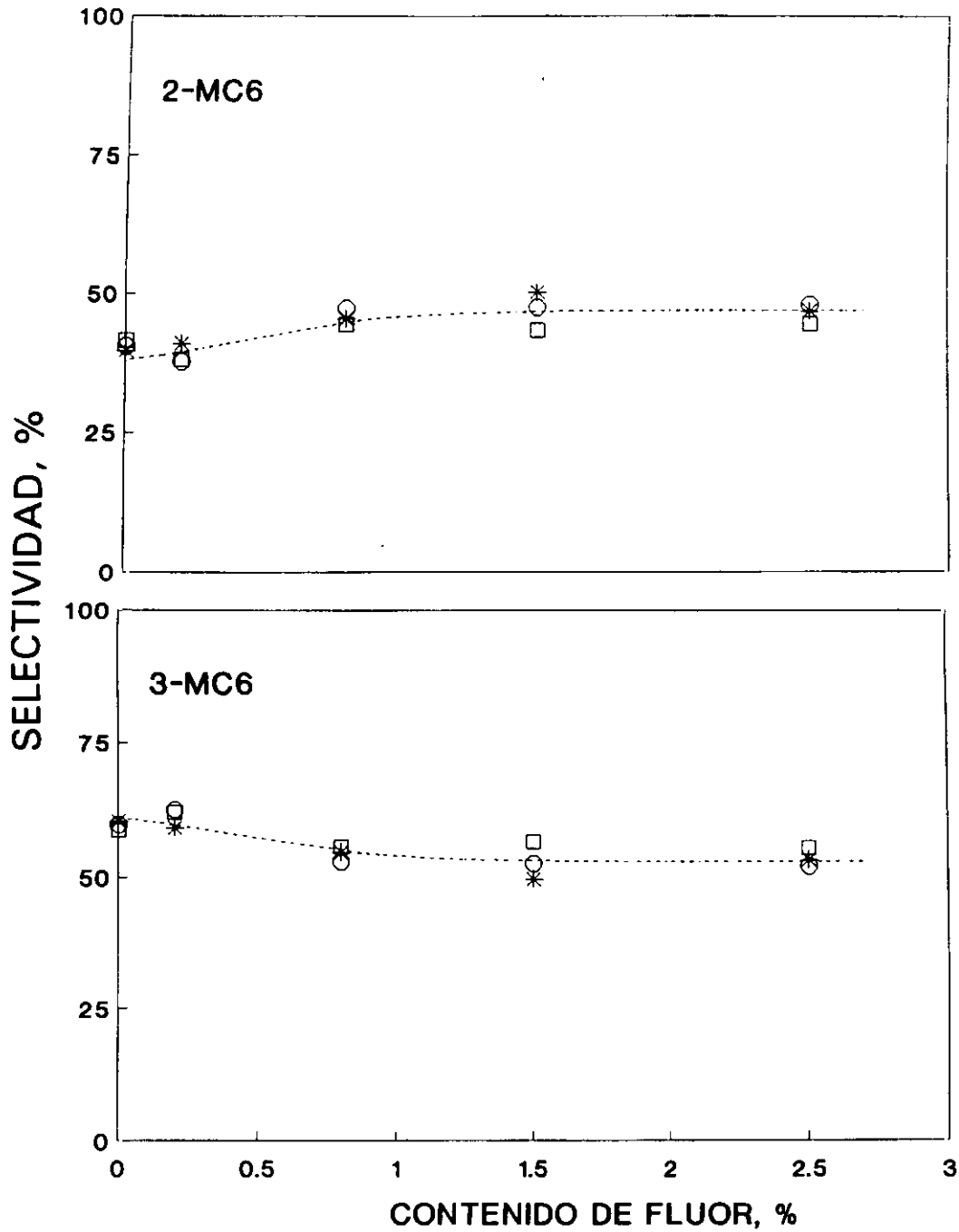
**Tabla XXX**  
 Peso del catalizador: 0.5 g; Relación molar H<sub>2</sub>/n-C<sub>7</sub>: 5  
 Tiempo de contacto: 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>; Presión total: 30 kg/cm<sup>2</sup>

Cat.	T, °C	N° Exp.	S <sub>i</sub> , %		X <sub>i</sub> %	S <sub>HC</sub> , %											X <sub>HC</sub> %
			2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> <sup>*</sup>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	2-MC <sub>5</sub>	3-MC <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	
W-18	400	2	41.38	58.62	0.29	-	-	42.00	2.00	-	36.00	-	14.00	-	-	6.00	0.50
	425	3	40.30	59.70	0.67	-	-	38.18	0.91	-	36.36	-	17.27	-	-	7.27	1.10
	450	5	39.46	60.54	1.85	1.08	-	31.52	1.09	0.54	34.24	0.54	21.20	-	-	9.78	1.84
	450	6	39.80	60.20	1.96	1.11	-	34.44	1.11	0.56	35.55	0.55	18.32	-	-	8.33	1.80
W-19	400	17	38.00	62.00	0.59	-	-	46.43	3.57	-	32.14	-	17.86	-	-	-	0.28
	425	6	37.61	62.39	1.09	-	-	37.68	1.45	-	34.78	-	17.39	-	-	8.70	0.69
	425	7	37.50	62.50	1.04	-	-	37.68	1.45	-	34.78	-	17.39	-	-	8.70	0.69
	450	1	41.67	58.33	3.60	0.73	-	35.90	1.83	0.37	34.43	2.93	16.48	-	-	7.33	2.73
	450	2	40.66	59.34	3.91	0.39	-	36.58	1.56	0.39	34.63	3.11	16.73	-	-	6.61	2.57
	450	3	40.63	59.37	4.11	0.85	-	37.29	1.69	0.42	34.32	2.54	16.10	-	-	6.78	2.36
	450	16	40.41	59.59	3.44	2.38	-	31.75	1.59	0.79	33.33	2.38	18.25	-	-	9.52	1.26
W-20	400	113	46.15	53.85	5.20	-	-	29.82	8.77	-	21.05	12.28	8.77	-	-	19.30	0.57
	400	14	45.47	54.53	4.53	-	-	35.00	7.50	-	30.00	-	12.50	-	-	15.00	0.40
	400	11*	42.78	57.22	3.88	-	-	42.00	4.00	-	32.00	-	14.00	-	-	8.00	0.50
	400	12*	43.07	56.93	4.04	-	-	45.65	4.35	-	34.78	-	13.04	-	-	2.17	0.46
	425	15	47.18	52.82	10.83	-	-	31.21	9.22	0.71	22.70	12.77	8.51	-	-	14.89	1.41
	425	16	47.18	52.82	10.83	-	-	29.43	3.72	0.67	21.48	17.45	8.05	-	-	14.09	1.49
	425	14*	47.12	52.88	12.84	-	-	47.27	10.91	-	28.18	0.45	8.64	-	-	4.55	2.20
	450	4	46.18	53.82	20.68	1.35	-	22.30	11.15	0.68	22.64	9.12	10.47	2.03	1.35	18.58	2.96
	450	5	46.39	53.61	21.73	1.71	-	22.52	12.63	0.34	21.84	8.19	9.56	2.39	1.36	20.14	2.93
	450	6	46.57	53.42	21.02	1.39	-	22.92	13.19	0.35	21.53	8.33	9.03	2.08	1.39	19.44	2.88
	450	7	46.59	53.41	21.72	1.70	-	23.13	13.95	0.34	21.09	7.14	8.84	2.38	1.36	20.07	2.94
	450	8	46.59	53.41	21.83	1.11	-	28.97	15.32	0.28	20.89	6.13	7.52	1.95	1.11	16.71	3.59
	450	9	46.67	53.33	21.60	1.43	-	28.86	15.14	0.29	20.57	6.57	7.43	1.71	1.14	16.57	3.50
	450	10	46.68	53.32	21.10	1.18	-	29.79	15.63	0.29	20.65	5.90	7.08	1.77	1.18	16.52	3.39
	450	11	46.69	53.31	21.44	0.83	-	29.64	16.07	0.28	20.22	6.09	6.93	1.66	1.11	16.89	3.61
	450	12	46.86	53.14	22.15	1.11	-	29.28	16.57	0.28	20.17	6.35	6.63	1.93	1.10	16.57	3.62
	450	17*	34.72	65.28	28.66	1.62	-	32.97	17.30	0.27	21.08	5.95	6.76	1.35	1.89	10.81	3.70

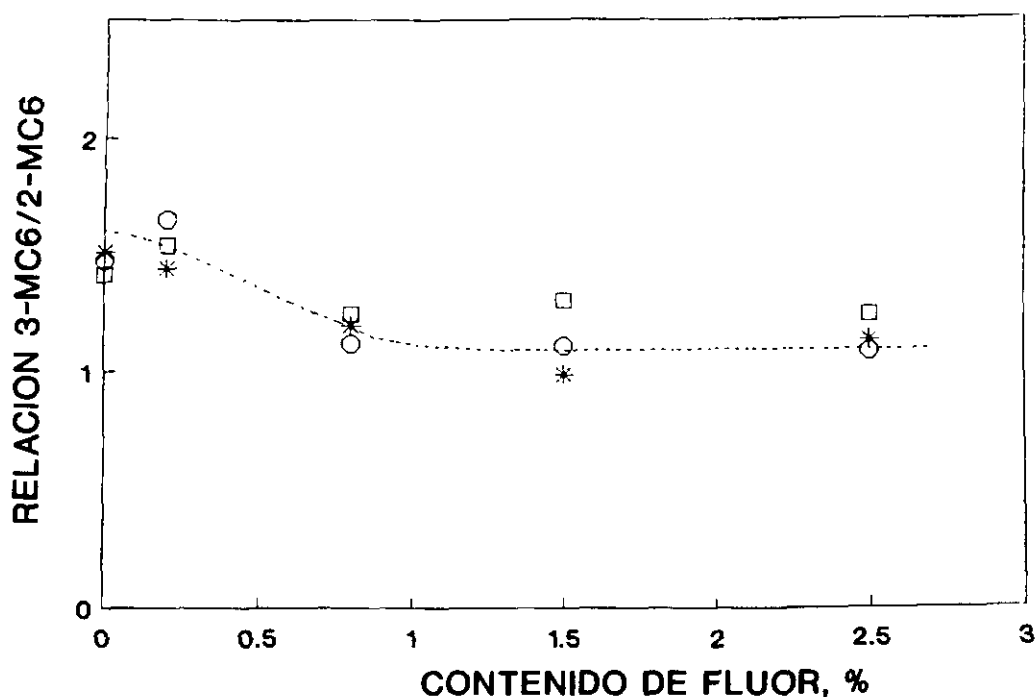
\* Carga nueva de catalizador

Tabla XXX (Continuación)

Cat.	T, °C	Nº Exp.	S <sub>i</sub> , %		X <sub>i</sub> %	S <sub>HC</sub> , %											X <sub>HC</sub> %
			2-MC <sub>6</sub>	3-MC <sub>6</sub>		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	i-C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>5</sub>	2-MC <sub>5</sub>	3-MC <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	
W-21	400	20	42.93	57.03	2.63	-	-	22.22	-	-	44.44	-	33.33	-	-	-	0.27
	400	21	43.61	56.39	3.21	-	-	29.03	3.23	-	41.94	-	25.81	-	-	-	0.31
	425	22	46.13	53.87	13.42	-	-	21.09	12.24	-	31.97	7.48	18.37	-	-	8.84	1.47
	425	23	46.59	53.41	14.79	-	-	28.00	14.29	-	30.29	6.29	14.29	-	-	6.86	1.75
	425	24	46.88	53.12	15.38	-	-	22.14	17.14	-	30.00	7.14	15.00	-	-	8.57	1.40
	425	29	49.72	50.28	17.70	-	-	45.56	22.19	-	21.00	3.25	5.03	-	-	2.96	3.38
	425	30	47.83	52.17	17.27	-	-	47.06	22.25	-	20.46	3.07	4.60	-	-	2.56	3.91
	450	25	50.32	49.68	28.06	1.01	-	34.14	23.43	-	22.83	6.06	6.67	-	-	2.22	4.95
	450	26	50.54	49.46	26.85	1.16	-	42.26	25.15	-	20.37	4.07	3.96	-	-	1.98	8.59
	450	27	50.57	49.43	29.03	0.75	-	32.28	25.56	-	23.88	5.97	5.97	-	-	3.92	5.36
	450	31	48.62	51.38	26.86	1.22	-	41.51	25.89	-	21.00	4.15	4.03	-	-	2.19	8.19
	450	32	50.80	49.20	28.03	1.47	-	40.48	26.19	-	20.98	3.97	3.74	1.24	-	1.93	8.82
	450	33	50.88	49.12	27.89	1.61	-	41.20	26.50	-	20.39	3.76	3.43	1.18	-	1.82	9.32
W-22	400	2	44.66	55.34	4.59	-	-	28.57	1.43	-	37.14	-	20.00	-	-	11.43	0.70
	400	3	43.53	56.47	3.63	-	-	41.96	2.10	-	35.63	0.70	13.29	-	-	6.29	1.43
	400	16	45.07	54.93	4.77	-	-	40.00	3.08	-	33.85	1.54	13.85	-	-	7.69	0.65
	400	17	44.64	55.36	4.48	-	-	40.30	2.99	-	34.33	1.49	13.43	-	-	7.46	0.67
	425	18	47.88	52.13	14.56	1.05	-	36.13	9.95	-	29.84	4.71	12.04	-	-	6.28	1.91
	425	19	48.01	51.99	14.83	0.54	-	37.63	10.75	-	27.96	4.84	11.83	-	-	6.45	1.86
	450	6	46.57	53.42	25.12	1.47	5.68	28.75	11.36	-	27.11	6.78	11.17	1.65	1.10	4.95	5.46
	450	7	46.98	53.02	28.35	1.08	4.93	33.28	16.64	-	24.04	5.55	7.86	1.54	1.08	4.01	6.49



**Figura 44.** Variación de la selectividad a productos de isomerización (referida a X<sub>1</sub>) con el contenido de fluor. (□) 400; (○) 425; (\*) 450 °C.



**Figura 45.** Efecto del contenido de fluor sobre la relación de los isómeros 3-MC<sub>6</sub>/2-MC<sub>6</sub> a: (□) 400; (○) 425; (\*) 450°C. W/F = 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>.

confirma a 400 y 450°C la misma tendencia que se ha visto a 425°C, empleando resultados para distintas conversiones.

Los rendimientos de cada uno de los productos de hidrocrqueo: C<sub>3</sub>, EC<sub>4</sub>, EC<sub>5</sub> y EC<sub>6</sub> (dados en la Tabla XXVII) en general aumentan con la temperatura en todos los catalizadores. La variación de estos valores a 400, 425 y 450°C con el % de F se muestra en la Figura 46. Las tendencias con el contenido de fluor son similares a las tres temperaturas; todos los productos alcanzan valores máximos con 1.5% de F, permaneciendo prácticamente constantes con un % de fluor mayor.

La selectividad a cada uno de los productos de hidrocrqueo, referida a la conversión de hidrocrqueo (Tabla XXX), en función de la temperatura y para cada catalizador, se

presenta en la Figura 47. Con la excepción del catalizador W-21, en todos ellos se observa la misma tendencia de: ligero decrecimiento de  $C_3$ , constancia de la fracción  $C_4$  y ligero aumento de las fracciones  $C_5$  y  $C_6$ . En el catalizador W-21 las selectividades de las cuatro fracciones son prácticamente constantes. Si se toman estos valores y se representan en función del % F a las tres temperaturas se obtienen las gráficas de la Figura 48, en las que se observa que para cada temperatura la selectividad de los productos de hidrocrqueo es independiente del contenido de flúor.

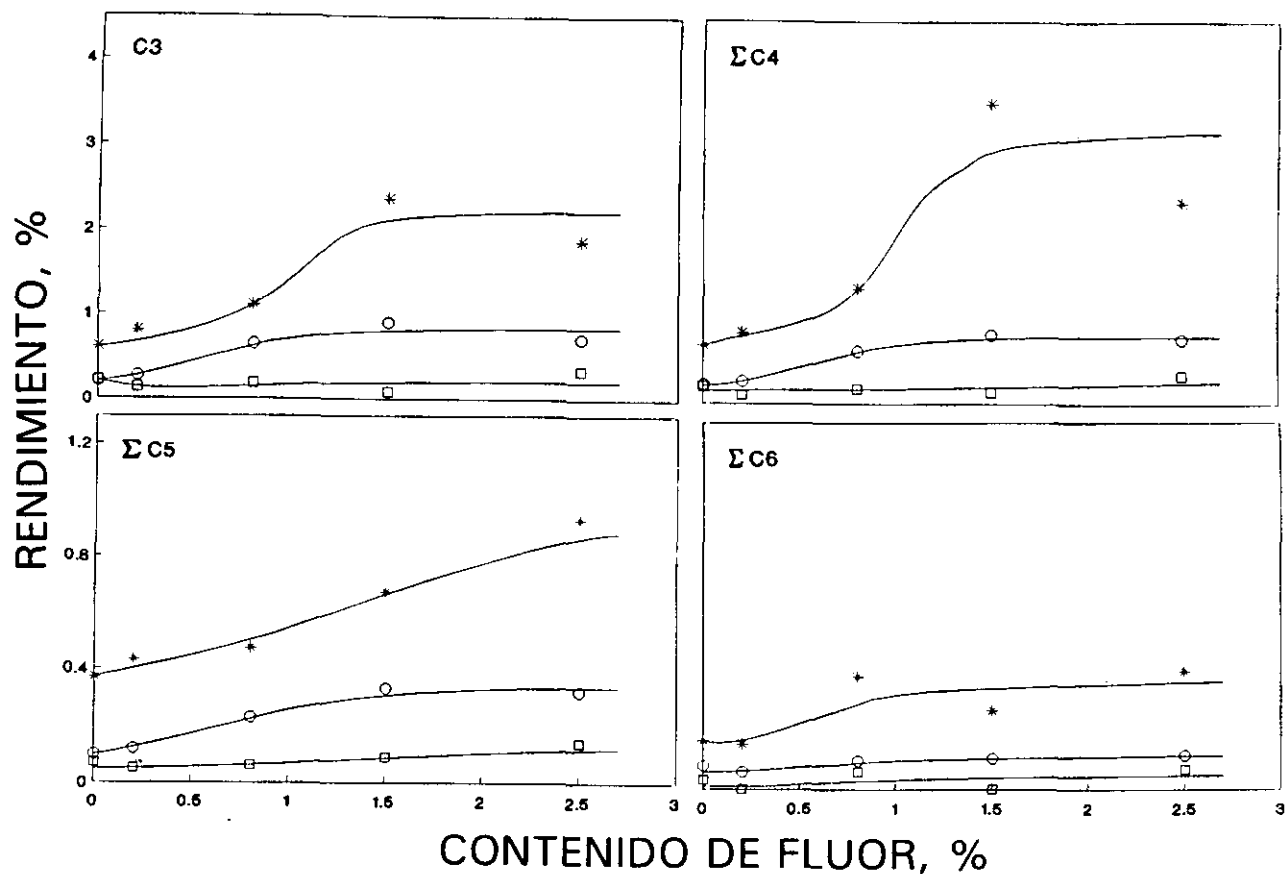


Figura 46. Efecto del contenido de flúor sobre los rendimientos a productos de hidrocrqueo. (□) 400; (○) 425; (\*) 450°C. W/F = 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>.

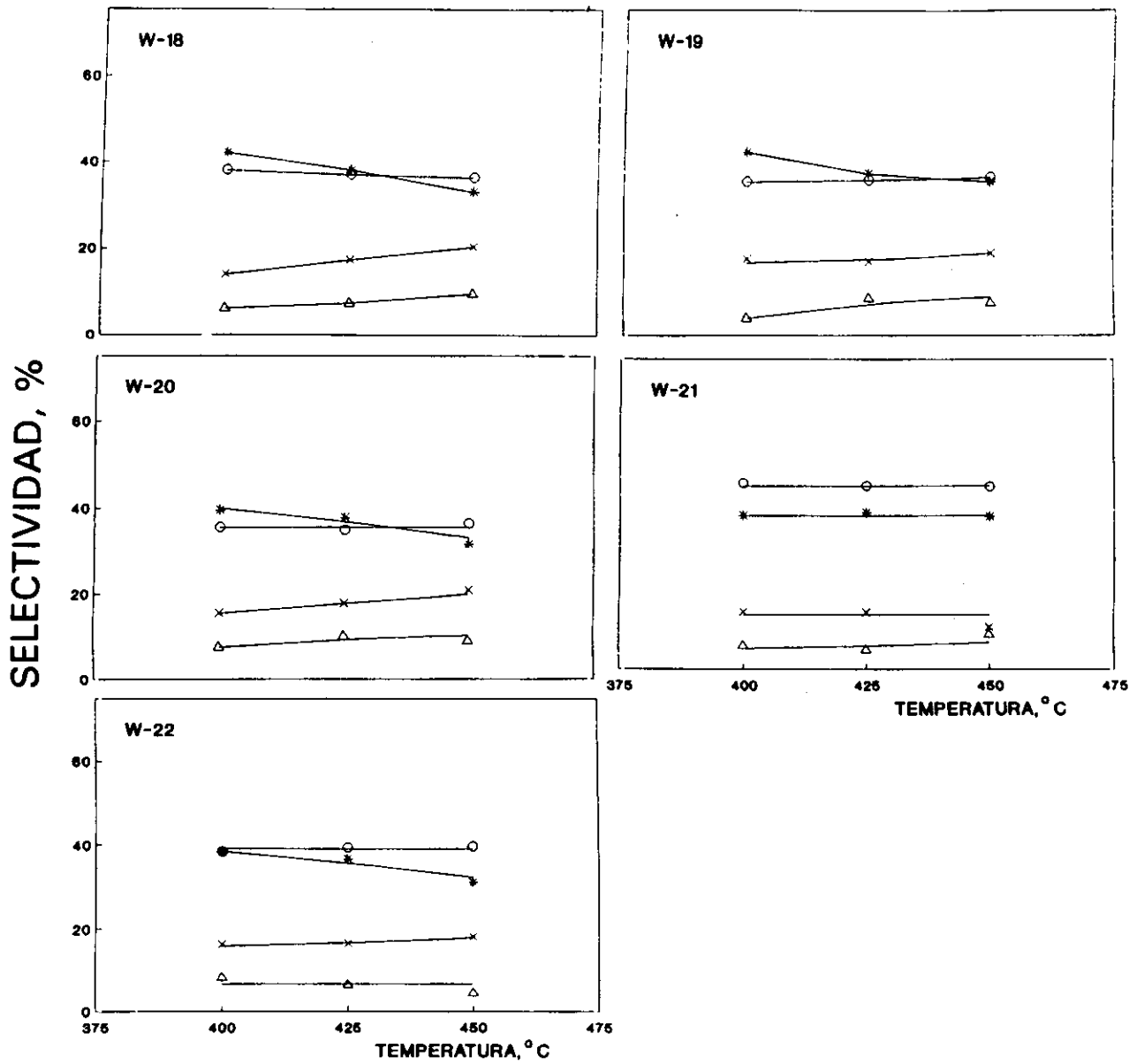


Figura 47. Variación de la selectividad a productos de hidrocrqueo (referida a  $X_{HC}$ ) con la temperatura. (\*) C<sub>3</sub>; (o) Σ C<sub>4</sub>; (x) Σ C<sub>5</sub>; (Δ) Σ C<sub>6</sub>. 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>

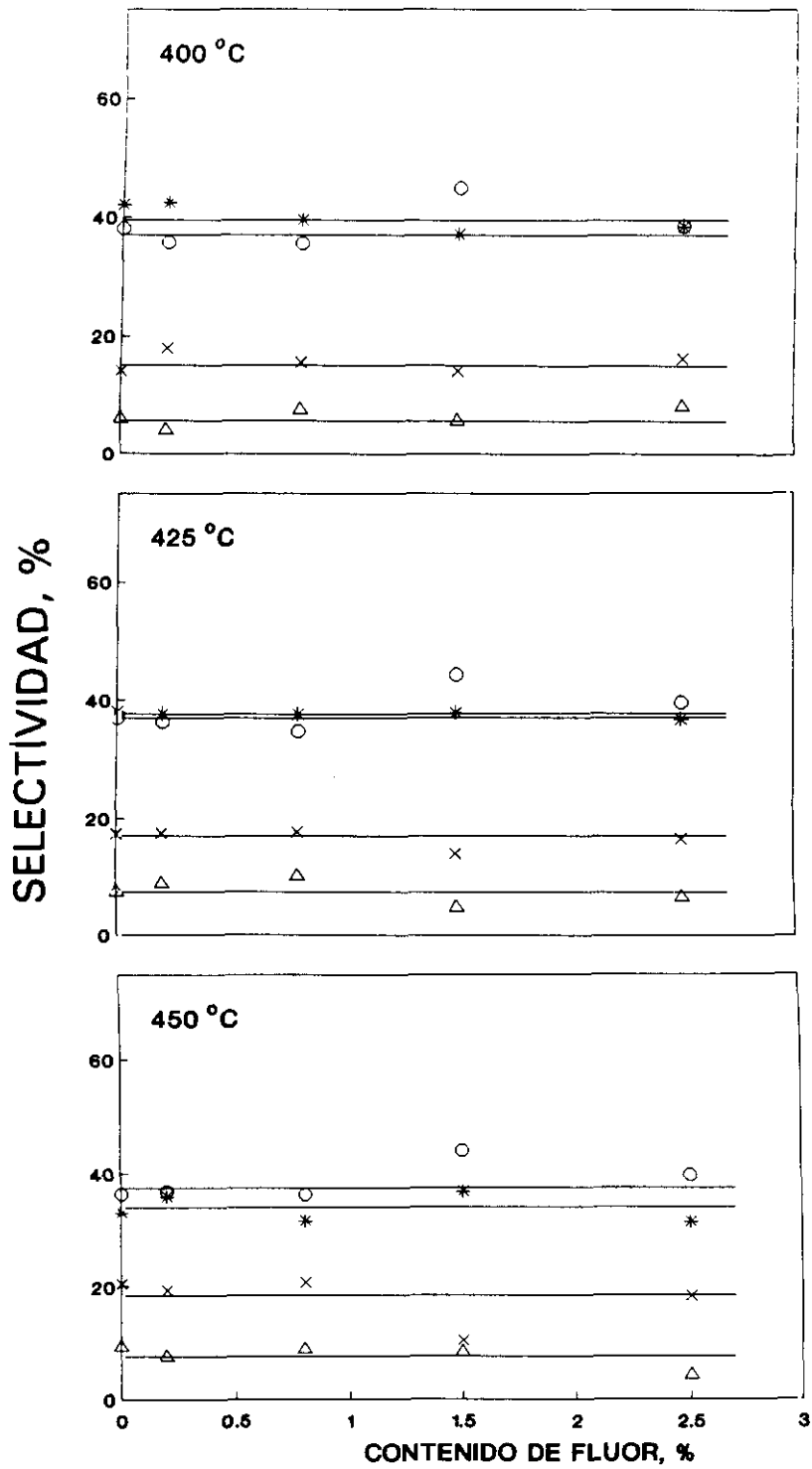
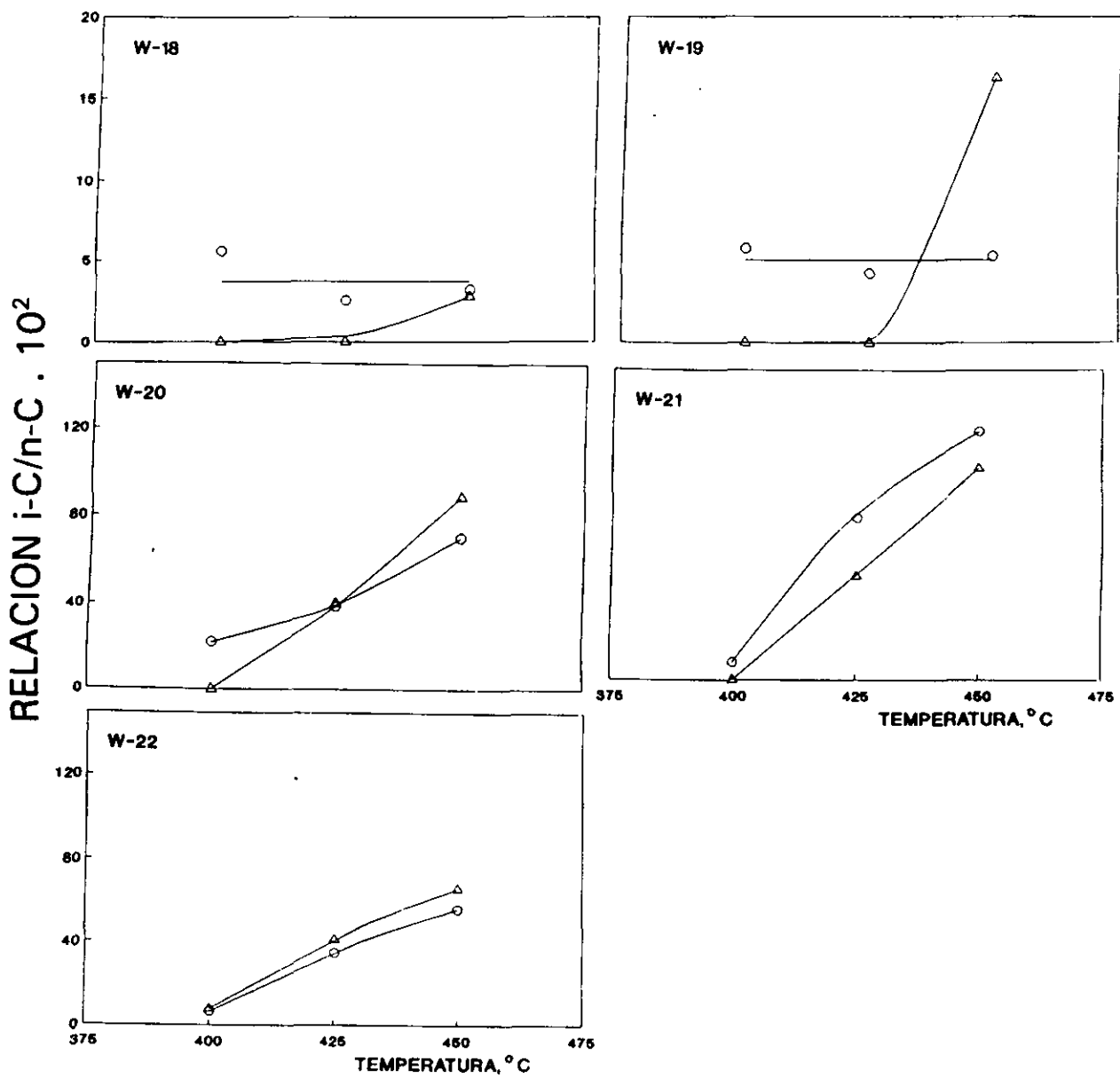


Figura 48. Efecto del fluor sobre la selectividad de los productos de hidrocraqueo. W/F = 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>. (\*) C<sub>3</sub>; (○) Σ C<sub>4</sub>; (×) Σ C<sub>5</sub>; (Δ) Σ C<sub>6</sub>.

En la Figura 49 se ha representado la variación de la relación iso-parafina/n-parafina de las fracciones  $C_4$  y  $C_5$  (valores calculados empleando los datos de selectividad dados en la Tabla XXX) en función de la temperatura para cada uno de los catalizadores. Se puede observar que para los catalizadores W-18 y W-19 la relación  $i-C_4/n-C_4$  no varía con la temperatura y la relación  $i-C_5/n-C_5$  tiende a aumentar. Para los demás catalizadores la relación  $i-C_4/n-C_4$ , así como la relación  $i-C_5/n-C_5$ , en general, aumentan con la temperatura. Estos mismos valores se han representado en función del contenido de flúor para 400, 425 y 450°C (Fig. 50), donde se puede observar que tanto la relación  $i-C_4/n-C_4$  como la relación  $i-C_5/n-C_5$  aumentan con el contenido de flúor hasta un 1.5%, para después caer bruscamente.



**Figura 49.** Variación de la relación iso-parafina/n-parafina con la temperatura. W/F = 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>. (○) i-C<sub>4</sub>/n-C<sub>4</sub>; (△) i-C<sub>5</sub>/n-C<sub>5</sub>.

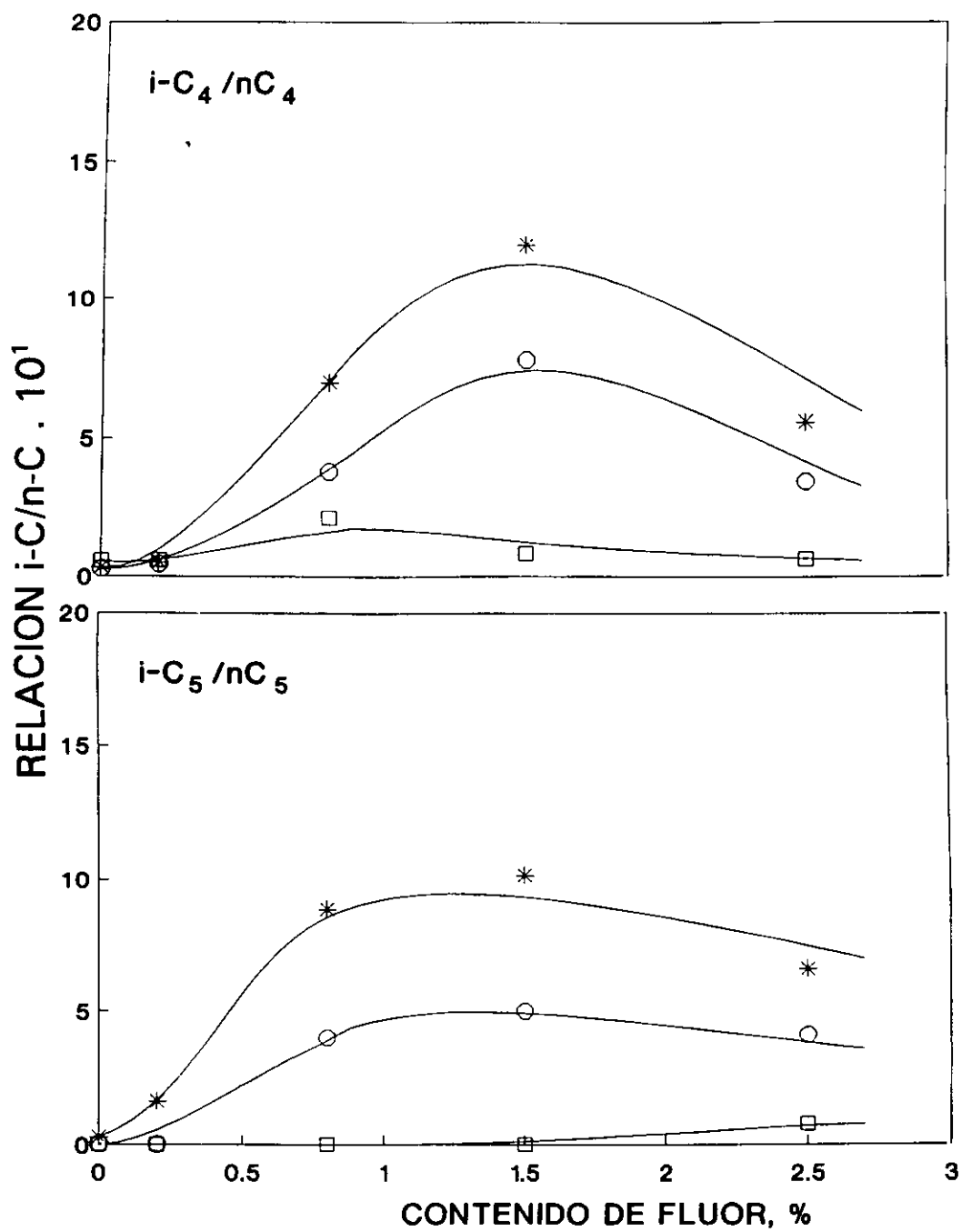


Figura 50. Efecto del fluor sobre la relación iso-parafina/n-parafina. (□) 400; (○) 425; (\*) 450 °C. W/F = 5 g.hr.mol<sup>-1</sup>.

## **IV. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES**

## **IV. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES**

En este capítulo se exponen los resultados de caracterización de los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x), en la forma oxidada y/o sulfurada, mediante diversas técnicas. Las técnicas utilizadas han sido: difracción de rayos X, superficie específica, espectroscopía de reflectancia difusa, medidas de acidez (valoración potenciométrica con n-butilamina y adsorción gravimétrica de piridina), espectroscopía de infrarrojo de adsorción de NO y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

### **IV.1. DIFRACCION DE RAYOS X**

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

Si se trata de óxidos y sulfuros soportados sobre alúmina, la técnica de difracción de rayos X está limitada a tamaños de partícula superiores a los 40 Å (70), pues con tamaños inferiores a ese valor no se aprecian líneas de difracción diferentes a las anchas bandas que da generalmente el soporte de alúmina. Esta técnica no detecta, pues, la presencia de una fase cristalina muy dispersa sobre la superficie del soporte. Además, si la fase es altamente desordenada (amorfa) las líneas aparecerán muy anchas y difícilmente podrán detectarse sobre alúmina.

A pesar de lo anteriormente expuesto, se consideró conveniente estudiar con esta técnica los catalizadores Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x) en su forma oxídica y sulfurada.

En la Figura 51 se muestra, como ejemplo, el difractograma de uno de los catalizadores en forma oxidada. En él no se observan bandas diferentes a las características de la alúmina. Los difractogramas de los otros catalizadores, tanto en forma oxídica como sulfurada, fueron muy similares al de la Figura 51. Este resultado, negativo desde el punto de vista de identificación de fases, como cabría esperar, es, sin embargo, una buena prueba del alto grado de dispersión que alcanzan el flúor y los óxidos metálicos depositados sobre alúmina utilizando el método de impregnación descrito en el apartado III.1.2.

## IV.2. SUPERFICIE ESPECIFICA

Las medidas del área superficial de los catalizadores se realizaron siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado II.5.2. En la Tabla XXXI se muestran los valores obtenidos. Se observa que el área específica disminuye ligeramente con el incremento en el contenido de flúor. Esto también se ha observado en catalizadores de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x) (71)

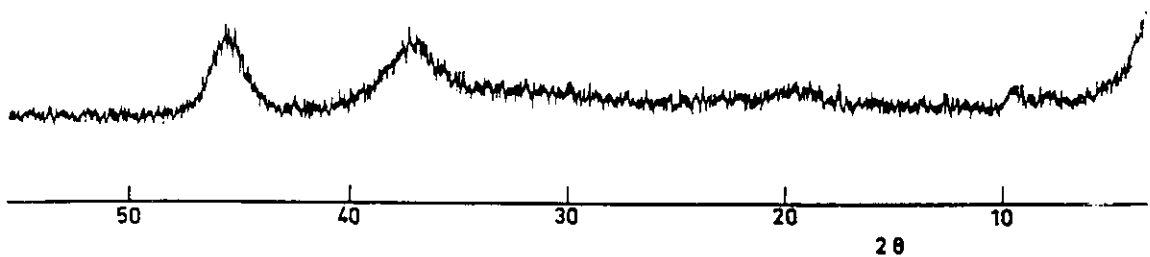


Figura 51.

y en catalizadores de Mo soportados en alúmina fluorada (49,51,52,72).

Al representar el área específica de los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x) y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) en función del contenido de flúor (Fig. 52) se observa que el % de F afecta de forma similar a ambas series, las pendientes son iguales. La única diferencia es que los catalizadores de Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x) tienen  $S_{\text{BET}}$  ligeramente menores (~ 6%) que los de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x). Esta diferencia prácticamente desaparece si se corrige el área y se refiere a gramos de soporte.

Con el fin de examinar más detalladamente el efecto del flúor sobre la textura de los catalizadores, se han determinado las isotermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores W-18 y W-19. De los datos obtenidos se observa que el volumen de poro total (0.298 cc/g para 0% F y 0.286 cc/g para 0.2% F), así como el diámetro promedio de poro

Tabla XXXI

Superficie específica de los catalizadores

% F	Area específica, m <sup>2</sup> /g	
	W/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F(x)	NiW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> F(x)
0	158	149
0.2	152	150
0.8	155	146
1.5	159	134
2.5	147	143

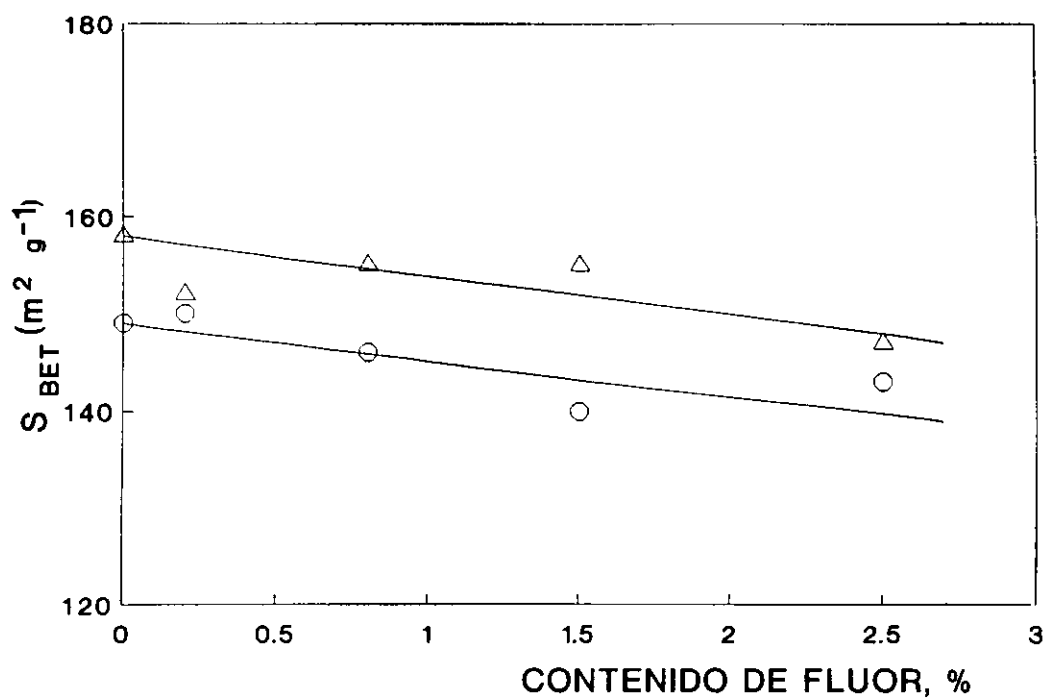


Figura 52. Variación del área específica con el % de F. (Δ) W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x); (○) NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x).

(80.26 Å para 0% F y 84.29 Å para 0.2% F) no cambian significativamente con la incorporación de pequeñas cantidades de flúor, mientras que el volumen del microporo disminuye ligeramente ( $1.58 \times 10^{-3}$  cc/g para 0% F y  $0.52 \times 10^{-3}$  cc/g para 0.2% F).

### IV.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Los espectros de reflectancia difusa aportan información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) y naturaleza de las especies oxídicas de W y Ni presentes en los catalizadores. Esta información se obtiene comparando los espectros (generalmente complejos) de los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x) con los de compuestos conocidos de sistemas más simples con un sólo componente, tales como Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x) y W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x). Por tanto, se presentan en primer lugar los espectros de las citadas series monometálicas y después los correspondientes a la serie NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> F(x).

#### **Serie Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x)**

En la Figura 53 se muestran los espectros de la serie Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) (x = 0, 0.2, 0.8, 1.5, 2.5 % F) en la región 350-850 nm. Todas las muestras dieron espectros cualitativamente iguales: con una ancha banda con máximo a ~ 415 nm, correspondiente a especies Ni[O] (27); un doblete con máximos a ~ 595 y ~ 630 nm, característico de especies Ni[T] (27); y un hombro a ~ 730, atribuido generalmente a especies NiO(27). No se observan diferencias significativas en la posición de las bandas y tampoco, aparentemente, en sus intensidades con el contenido de flúor. Se calculó la relación entre las funciones de remisión de Shcuster-Kubelka-Munk correspondientes a las bandas a 415 y 630 nm, que suele utilizarse

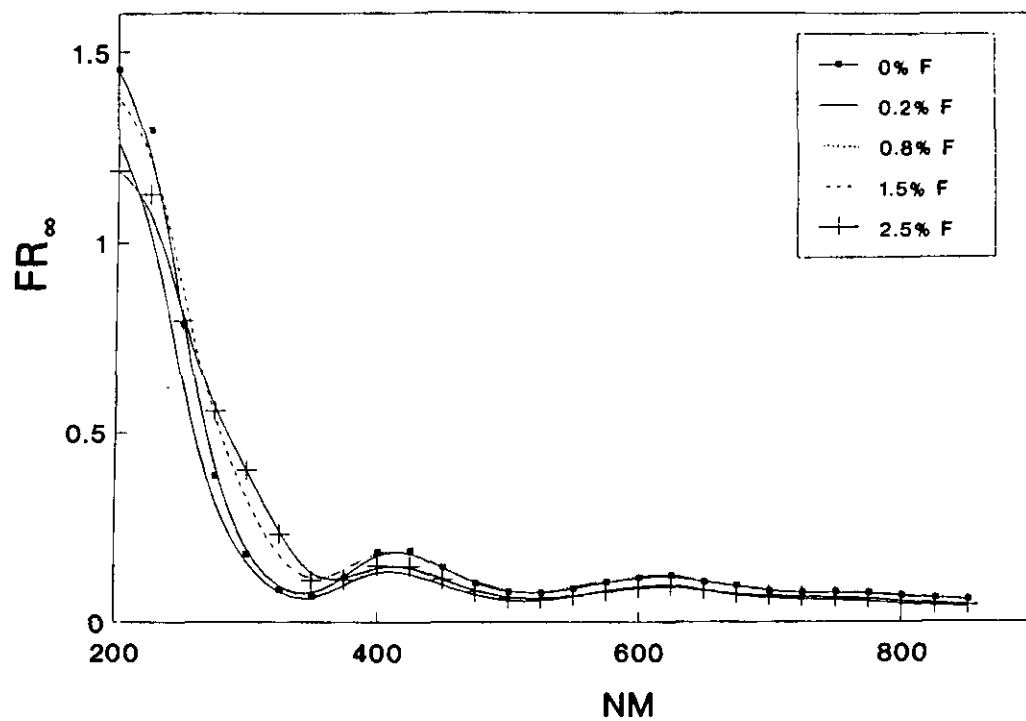


Figura 53. Espectros DRS de la serie Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x).

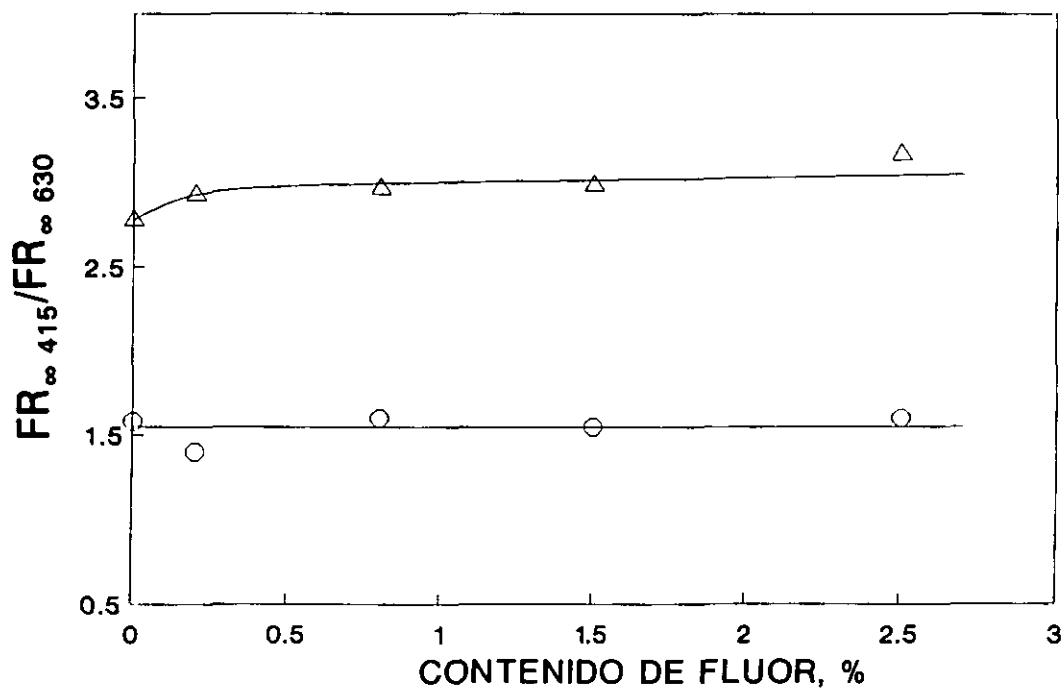


Figura 54. Variación de la relación  $FR_{\infty 415}/FR_{\infty 630}$  con el contenido de fluor. (○) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x); (Δ) NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x).

para estimar la relación de Ni[O]/Ni[T] (27,73-75). Esta relación, representada en la Figura 54, no cambia significativamente con el contenido de flúor; se mantiene alrededor de 1.6 en todos los catalizadores, excepto para el catalizador con 0.2 % F, que es de  $\sim 1.4$  y puede considerarse como una desviación normal de esta técnica.

#### **Serie W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x)**

Los espectros de esta serie (Fig. 55) presentan aparentemente una sola banda, muy ancha, con máximo a  $\sim 255$ -260 nm que corresponde a W<sup>6+</sup>[T] (27). Señalamos que el Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, en el que el W<sup>6+</sup> está en coordinación tetraédrica, presenta una banda a  $\sim 275$  nm, mientras que el metawolframato amónico, con W<sup>6+</sup> en coordinación octaédrica, exhibe bandas a  $\sim 255$  y 330-340 nm (27). La Figura 55 muestra que si bien la posición del máximo no cambia con el contenido de flúor, la intensidad y anchura de la banda (hacia la región de W[O]) aumenta ligeramente en algunos de los catalizadores con mayor contenido de flúor.

#### **Serie NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x)**

En la Figura 56 y Figura 57 se muestran los espectros de la serie NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) y en la Tabla XXXII se presenta un resumen de las bandas características más importantes. A continuación se describen las diferencias más significativas. En estos catalizadores se observan bandas en tres regiones diferentes del espectro. En la región 1, de 200-350 nm (Fig. 56), sólo se observa una única banda, ancha, a  $\sim 255$  nm, con iguales características a las exhibidas por las muestras W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x), que tiende a crecer ligeramente con pequeños contenidos de flúor y luego se mantiene casi constante. En la región 2 del espectro, de 350

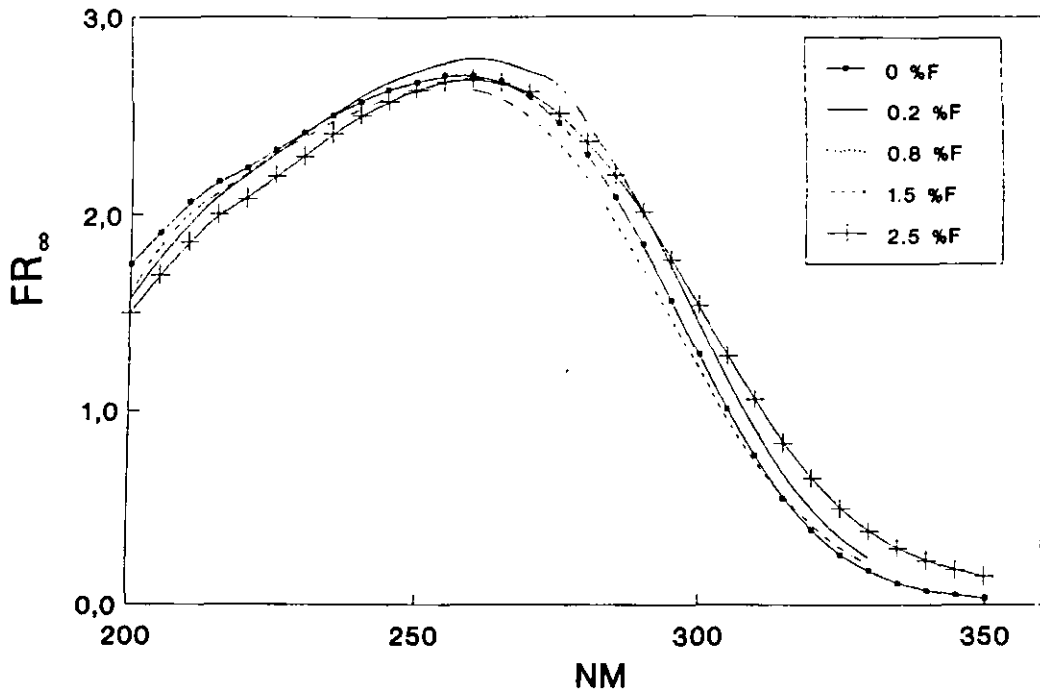


Figura 55. Espectros DRS de la serie  $W/Al_2O_3F(x)$ .

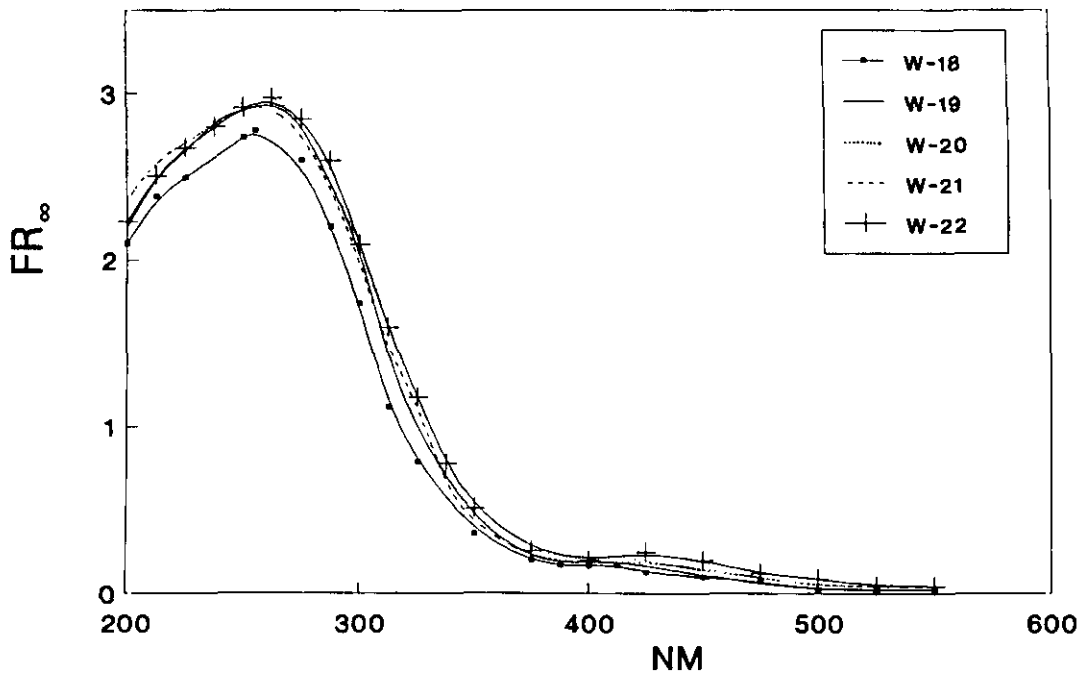


Figura 56. Espectros DRS de los catalizadores  $NiW/Al_2O_3F(x)$ . Regiones 1 y 2.

a 450 nm (Fig. 57), se observa una banda con máximo entre 400-425 nm, correspondiente a especies Ni[O]. Lo más destacable es que el máximo de esta banda se va desplazando gradualmente hacia mayores longitudes de onda (400, 400, 410, 415 y 425 nm, respectivamente) a medida que aumenta el contenido de flúor y, además, su intensidad de absorción ( $FR_{\infty}$ ) aumenta claramente con el % de F. En la región 3, entre 450 y 750 nm (Fig. 57), se observan varios máximos u hombros a  $\sim 595$ , 645, 668 correspondientes a especies Ni[T], y a 720 y 735  $\sim 740$  nm asociadas a especies también de Ni[O]. En general, no se aprecia una clara tendencia a cambiar su posición con el % de flúor, pero sí a ser más intensas en los catalizadores con flúor. La relación Ni[O]/Ni[T] aumenta a medida que aumenta el % de flúor (Fig. 54).

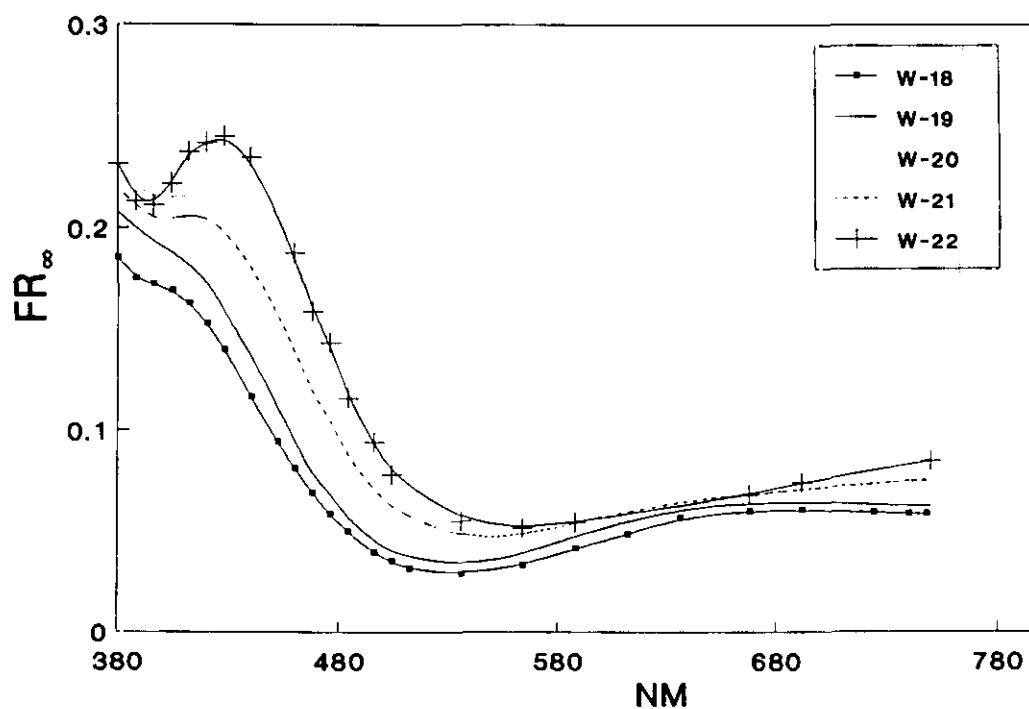


Figura 57. Espectros DRS de los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x). Región 2 y 3.

**Tabla XXXII**  
 Posiciones de máxima absorción (nm) en DRS  
 UV-visible de los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x)

% F	Región 1		Región 2		Región 3		$\frac{FR_{\infty Ni(O)}}{FR_{\infty Ni(T)}}$
	W[O]		Ni[O]		Ni[T]		
	$\lambda$ (nm)	I	$\lambda$ (nm)	I	$\lambda$ (nm)	I	
0	255	2.75	400	0.171	668	0.060	2.78
					688	0.061	
					700	0.061	
					716	0.060	
					736	0.059	
0.2	256	2.95	400	0.191	645	0.062	2.93
					655	0.063	
					685	0.065	
					695	0.065	
					720	0.064	
					740	0.063	
0.8	256	2.97	410	0.218	645	0.064	2.97
					655	0.065	
					700	0.073	
					720	0.074	
					740	0.075	
1.5	256	2.93	415	0.19	645	0.054	2.99
					650	0.054	
					700	0.063	
					735	0.064	
2.5	256	2.97	425	0.246	700	0.077	3.17

#### IV.4. MEDIDAS DE ACIDEZ

##### IV.4.1. Valoración potenciométrica con n-butilamina

Se ha determinado el número de centros ácidos totales y la fuerza ácida máxima de los mismos en los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) en estado oxídico y sulfurado, utilizando el método potenciométrico de titulación con n-butilamina descrito en el apartado II.5.4. Como referencia también se ha medido la acidez de la alúmina fluorada, serie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) y de muestras W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x), ambas series en estado oxídico.

Los resultados de acidez total, expresada como meq de n-butilamina por g de catalizador, se muestran en la Figura 58. Se observa que la acidez total de la alúmina aumenta a medida que aumenta el % F, mientras que la acidez total de los catalizadores de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) prácticamente no cambia al variar el % F, y la de los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x), tanto en su estado oxídico como sulfurado, sólo aumenta ligeramente con el contenido de flúor. También puede observarse que la acidez de la serie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) disminuyó notablemente al incorporar el W, siendo más acusada la disminución a altos contenidos de flúor. Esta disminución de acidez indica que el soporte ha interactuado con los aniones wolframato a través principalmente de los grupos hidroxilos ácidos que generó la fluoración previa del soporte. La incorporación simultánea de Ni y W da lugar a que la acidez disminuya un poco más. Tras sulfuración los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) recuperan ligeramente la acidez, con una ligera tendencia a aumentar con el contenido de flúor, pero sin llegar a alcanzar los valores de la alúmina fluorada. Este aumento en centros ácidos puede deberse a la creación de grupos -SH sobre la fase metálica o a un aumento de la superficie de alúmina sin cubrir causada por cambios en la dispersión de la fase metálica.

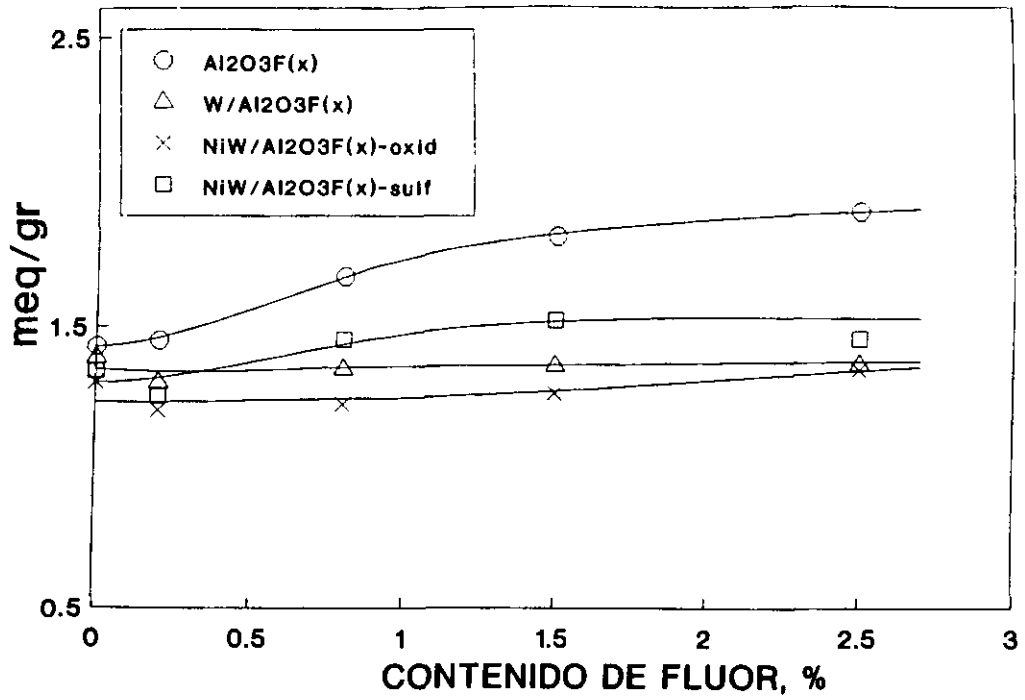


Figura 58. Variación de la acidez total con el % de fluor.

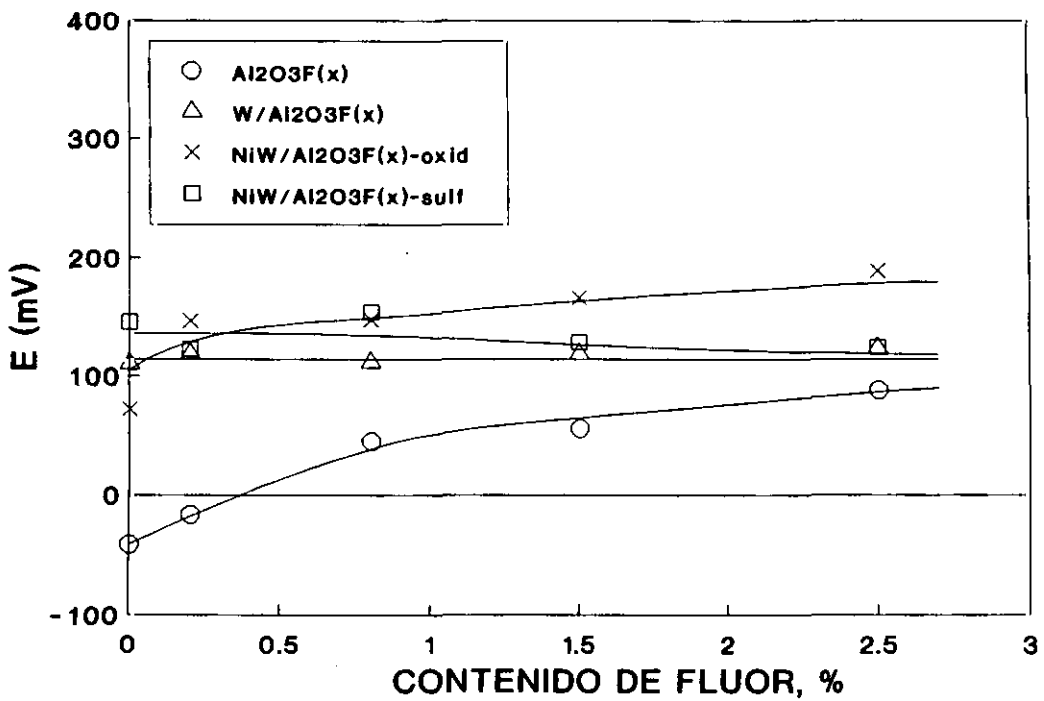


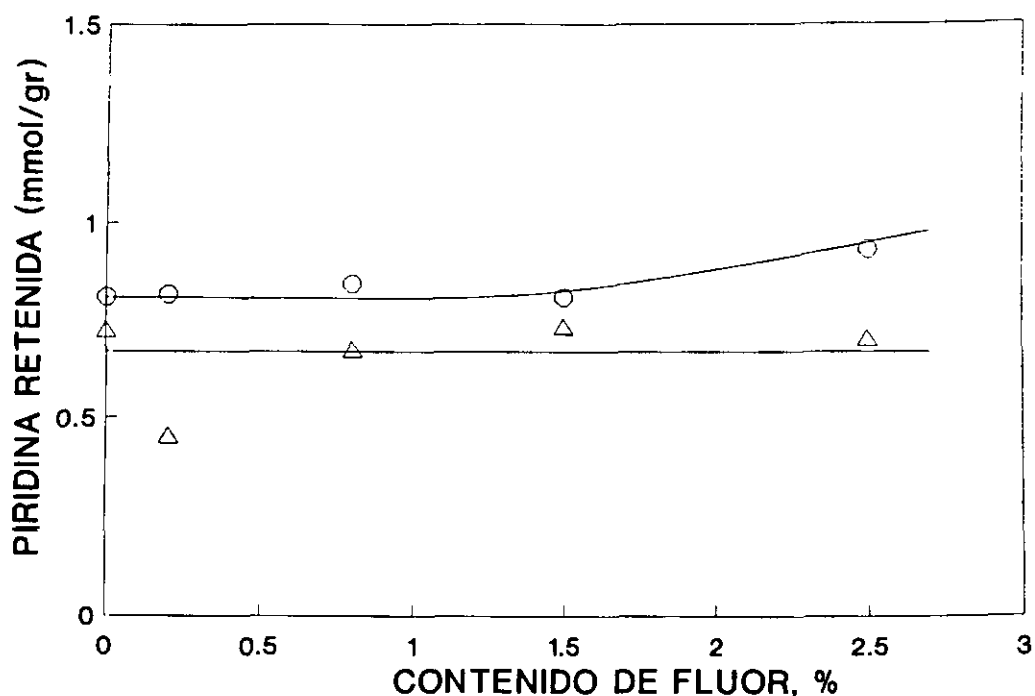
Figura 59. Variación del potencial inicial (fuerza ácida) con el contenido de fluor.

En la Figura 59 se representa el potencial inicial de la valoración, que refleja la fortaleza de los centros ácidos (60). Se observa que la fuerza ácida de la serie  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  aumenta al incrementar el % de F en la alúmina, mientras en los catalizadores de  $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  no cambia al variar el % de F. La fuerza ácida de los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  en estado oxidado muestra una ligera tendencia a aumentar con el contenido de flúor, mientras en el estado sulfurado muestra una ligera tendencia a disminuir al aumentar el % de F. En esta figura también puede observarse que la fuerza ácida aumenta a medida que se incorporan los metales a la alúmina, en el siguiente orden:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x) < \text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x) < \text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$ . Este orden es, además, independiente del % de F. Otra observación es que la sulfuración disminuye la fuerza ácida de los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  con contenidos de flúor mayores a  $\sim 1\%$ .

#### IV.4.2. Adsorción de piridina por gravimetría

También se ha determinado la acidez de los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  y de la serie  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$ , en estado oxidado, mediante adsorción de piridina, medida gravimétricamente como se ha descrito en el apartado II.5.4. Los resultados, expresados como cantidad de piridina retenida a  $50^\circ\text{C}$ , se muestran en la Figura 60.

Se observa que la acidez superficial del soporte permanece constante hasta un contenido de flúor de  $\sim 2\%$ , aumentando ligeramente por encima de este valor, mientras que en los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$ , salvo para el catalizador con  $0.2\%$  F, la acidez superficial no cambia sensiblemente al variar el % de F. En general, la tendencia es parecida a la obtenida con el método potenciométrico del apartado anterior, pero los valores absolutos (expresados como meq/gr), encontrados con este método son inferiores a los obtenidos por



**Figura 60.** Efecto del contenido de flúor sobre la acidez total. (○) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x); (Δ) NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x).

el método potenciométrico. También puede observarse, al igual que en el método potenciométrico, que la acidez superficial de la serie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) disminuye con la incorporación de los metales.

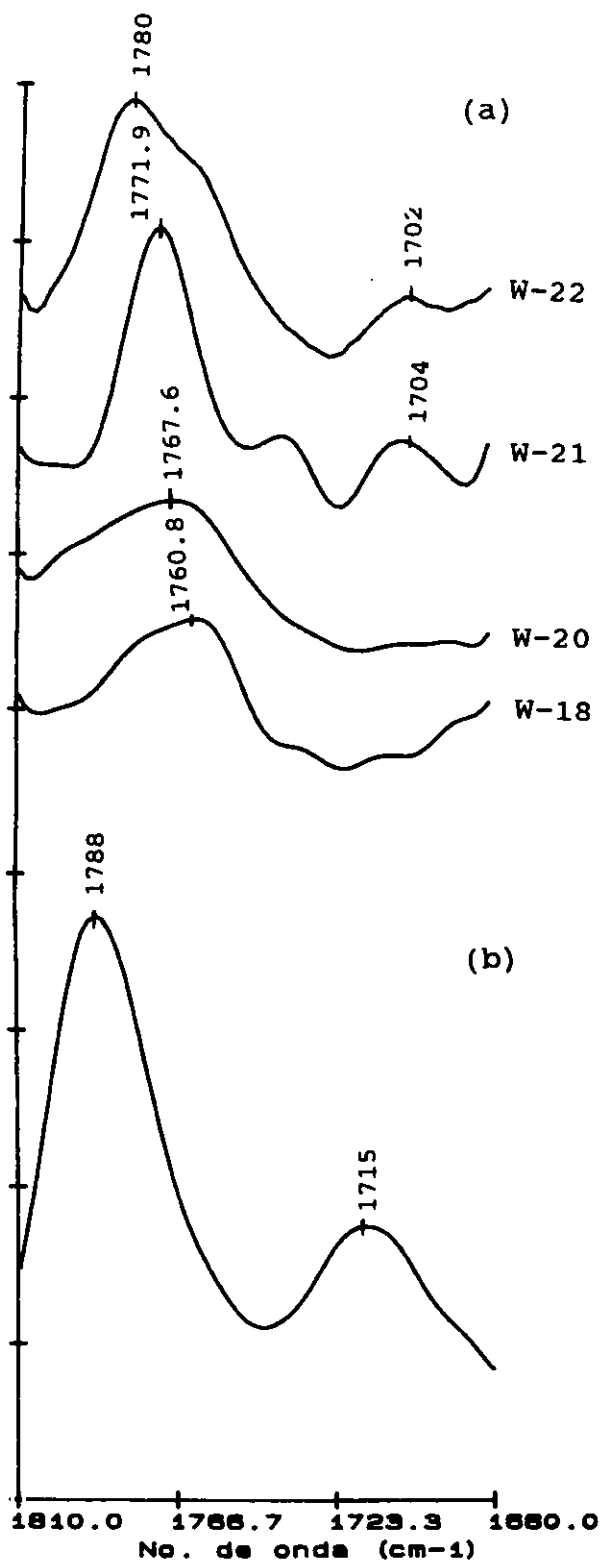
#### IV.5. ESPECTROSCOPIA IR DE NO ADSORBIDO

Se registraron los espectros IR de NO adsorbido sobre los catalizadores sulfurados de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x). En la región de vibraciones de tensión 2000-1600 cm<sup>-1</sup> se observaron bandas asociadas al NO. Todos los catalizadores presentan un espectro general con fuerte absorción en la zona 1900-1800 cm<sup>-1</sup> (dos componentes) y una absorción relativamente muy débil en la

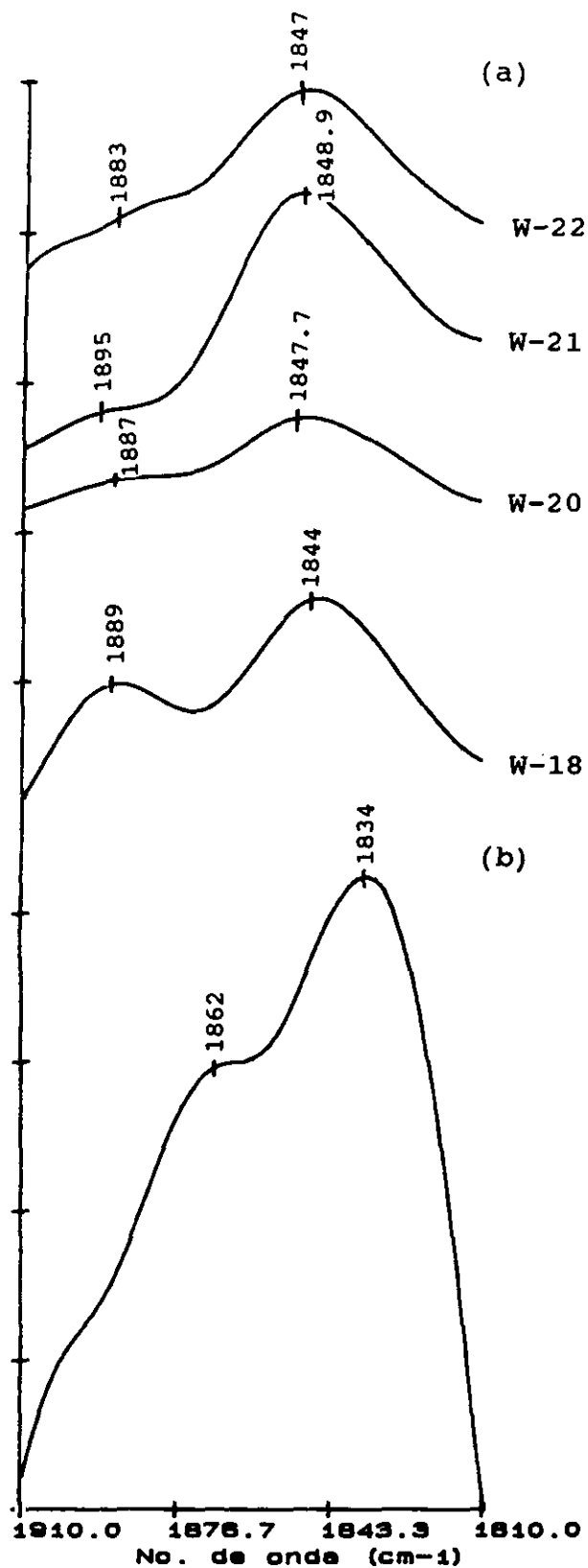
zona intermedia de 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden aproximadamente a las zonas donde aparecen las bandas asociadas a especies mononitrosilo y dinitrosilo adsorbidas sobre especies catiónicas de Ni y W, respectivamente. Las dos regiones las mostramos separadamente con el fin de ampliar la escala de la región de absorción débil y poder, así, discernir mejor sus características.

En la Figura 61(a) se muestra la zona del espectro 1810-1680  $\text{cm}^{-1}$  en el que aparece: una banda muy ancha (o dos casi solapadas), asimétrica, con el máximo entre 1761 y 1780  $\text{cm}^{-1}$ , que tiende aparentemente a desplazarse ligeramente hacia longitudes de onda mayores al aumentar el contenido de F en el catalizador; y una o dos bandas muy débiles, mejor definidas en los catalizadores con mayor contenido de F, con máximos cercanos a 1704  $\text{cm}^{-1}$ . Estas dos bandas a  $\sim 1760$ -1780 y  $\sim 1706$   $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse, en principio, al doblete de NO adsorbido sobre especies  $\text{W}^{4+}$  sulfuradas, que se observa bien definido en el espectro de la Figura 61(b) obtenido con una muestra sulfurada de  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(0.8)$ , si bien este último aparece desplazado  $\sim 10$   $\text{cm}^{-1}$  hacia longitudes de onda mayores. Este desplazamiento puede ser debido a distinto grado de sulfuración o de coordinación de las especies  $\text{W}^{4+}$ , como se vio en muestras reducidas de  $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (76), en las que se observó un desplazamiento hacia longitudes de onda menores y un cambio en la intensidad relativa de las bandas del doblete al aumentar la temperatura de reducción. El ensanchamiento y pequeños hombros que se aprecian en la banda a 1761-1780  $\text{cm}^{-1}$  de los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  (Fig. 61(a)) podría ser debido a heterogeneidad en la coordinación de las especies sulfuradas de  $\text{W}^{4+}$  o, también, causada por una interacción con las especies de Ni.

En la Figura 62(a) se presenta la zona 1900-1810  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros de NO sobre los catalizadores sulfurados de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$ . En esta zona los catalizadores muestran una



**Figura 61.** Espectros infrarrojo de adsorción de NO sobre muestras sulfuradas: (a) Catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) y (b) W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(0.8).



**Figura 62.** Espectros infrarrojo de adsorción de NO sobre muestras sulfuradas: (a) Catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) y (b) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(0.8).

banda principal con máximos alrededor de  $1847\text{ cm}^{-1}$ , y una segunda banda y hombro próximo a  $1887\text{ cm}^{-1}$ , que tiende a desaparecer al aumentar el contenido de F en los catalizadores. En el espectro de una muestra sulfurada de  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(0.8)$  (Fig. 62(b)) encontramos unas características similares a las de los espectros de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$ , con una banda ancha centrada a  $\sim 1834\text{ cm}^{-1}$ , típica de especies monoméricas de NO adsorbido sobre especies sulfuradas de  $\text{Ni}^{2+}$  sobre alúmina (77) y un hombro a  $\sim 1865\text{ cm}^{-1}$  muy próximo a la banda a  $1886\text{ cm}^{-1}$  característica de NO adsorbido sobre iones  $\text{Ni}^{2+}$  en un entorno oxídico (78), indicando que en las condiciones de sulfuración utilizadas una parte del níquel de la muestra  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(0.8)$  no se sulfuró. Lo mismo sucede en los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$ , de acuerdo al perfil de sus espectros: el níquel se encuentra mayoritariamente en forma de sulfuro de níquel y una pequeña parte de él permanece en forma oxidada.

En el catalizador sin flúor, parece, por la mejor definición de la segunda banda (a  $\sim 1889\text{ cm}^{-1}$ ), que la fracción de Ni sin sulfurar es mayor que en los catalizadores con flúor; pero entre estos últimos las diferencias que puedan existir no son evaluables dada la poca intensidad del hombro que exhiben sus espectros y, por otra parte, que los espesores de las pastillas utilizadas para los espectros no fueron idénticos. Lo mismo sucede en cuanto a la evaluación semicuantitativa de la fracción de W sulfurado a partir de la intensidad de sus bandas; pero el hecho que los catalizadores W-22 y W-21 presenten más claramente el primer pico ( $\sim 1704\text{ cm}^{-1}$ ) del doblete de  $\text{W}^{4+}$  y más intenso el segundo pico ( $\sim 1761\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ ), sugiere, no obstante, que la fracción sulfurable de W es ligeramente mayor en estos catalizadores.

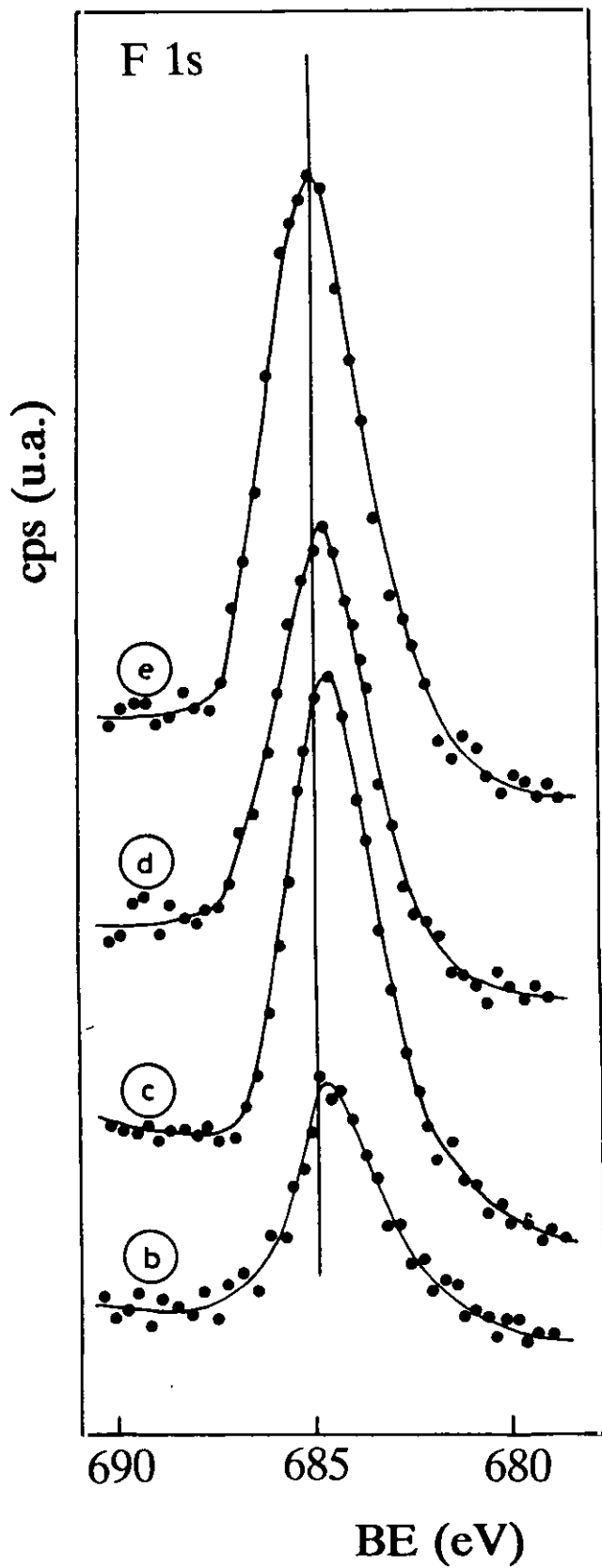
El desplazamiento de  $\sim 12\text{ cm}^{-1}$  hacia mayores longitudes de onda, que se observa

en las bandas de los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) al compararlas con las de la muestra NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(0.8), se debe, muy probablemente, a la interacción del Ni con las especies de W. Con catalizadores de NiMo y CoMo se observó un efecto similar de desplazamiento de la banda del Ni (77,78) y del Co (79).

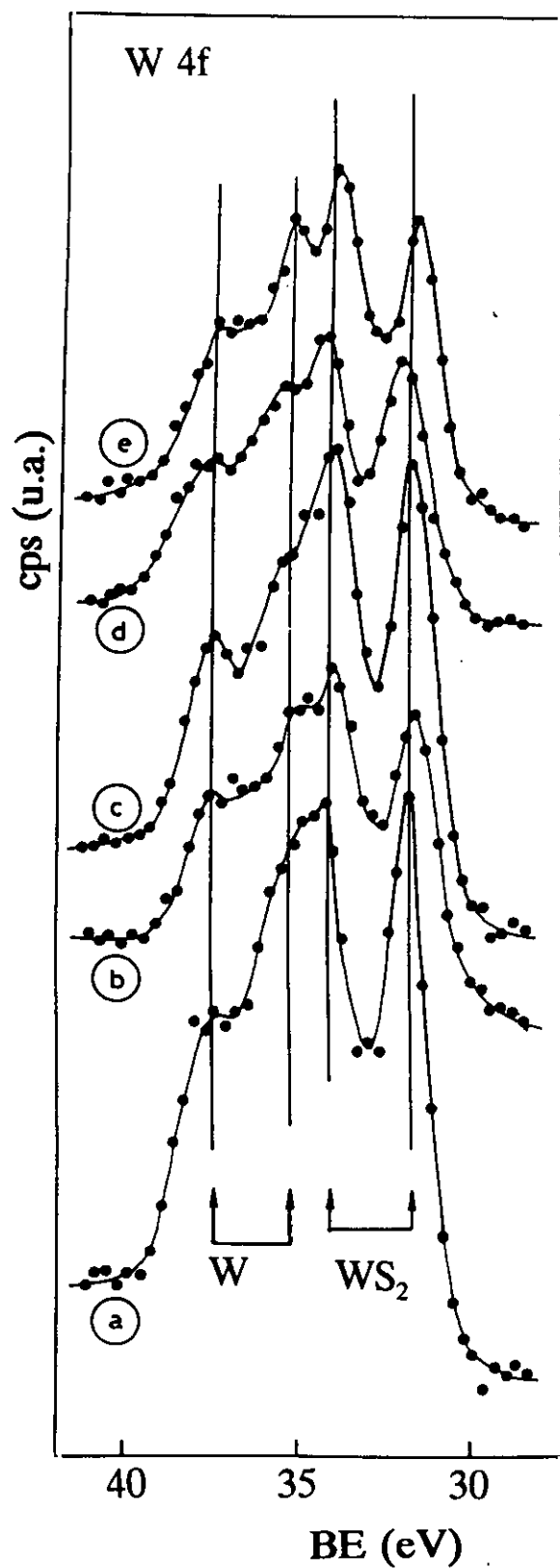
#### IV.6. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X

Se han estudiado por espectroscopía fotoelectrónica de emisión las especies superficiales que se forman al sulfurar los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x). Los espectros de los niveles F 1s, W 4f y Ni 2p<sub>3/2</sub> se presentan en las Figuras 63, 64 y 65, respectivamente, y las correspondientes energías de ligadura (BE) de los mismos y del nivel S 2p se recogen en la Tabla XXXIII. Como puede verse, las BE de los niveles S 2p y F 1s se mantienen prácticamente constantes en todos los catalizadores. El valor de la BE del nivel F 1s, muy cercano a 684.7 eV, es típico de especies F<sup>-</sup> superficiales sobre alúmina (44, 49, 51); estas especies no deben interaccionar con las especies de W y/o Ni dado que las BE se encuentran también muy próximas al valor reportado para muestras de alúmina fluorada con contenidos menores a 20 x 10<sup>13</sup> F por cm<sup>2</sup> (44). Los valores de la BE del nivel S 2p, próximos a 162.2 eV, indican que la especie de azufre formada es el ión S<sup>2-</sup>; además, la ausencia de otros picos en la región de BE más elevadas excluye la formación de especies oxidadas de azufre, esto es, no existió contaminación por aire a lo largo de las etapas de activación y transferencia al espectrómetro.

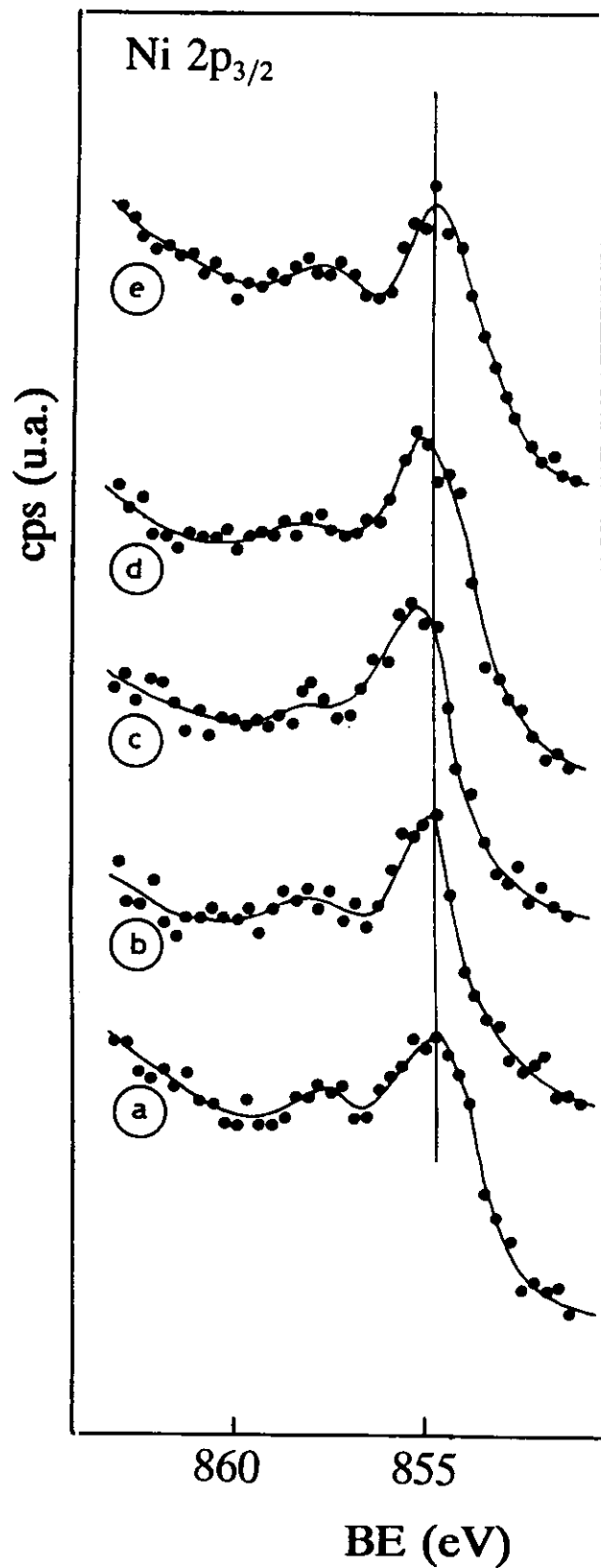
Los perfiles de las líneas Ni 2p<sub>3/2</sub> y W 4f son mucho más complejos que los del F 1s. Como puede verse (Fig. 65), el espectro del Ni 2p<sub>3/2</sub> presenta un pico relativamente intenso



**Figura 63.** Espectros fotoelectrónicos del nivel F 1s. (b) W-19; (c) W-20; (d) W-21; (e) W-22.



**Figura 64.** Espectros fotoelectrónicos del nivel W 4f. (a) W-18; (b) W-19; (c) W-20; (d) W-21; (e) W-22.



**Figura 65.** Espectros fotoelectrónicos del nivel Ni  $2p_{3/2}$ . (a) W-18; (b) W-19; (c) W-20; (d) W-21; (e) W-22.

a aproximadamente 854.7 eV y una segunda banda, del desdoblamiento multiplete, con máximo cerca de 857.6 eV; el primero es próximo a los valores de BE característica del nivel Ni  $2p_{3/2}$  de NiS ( $\sim 854.9$  eV) y de Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ( $\sim 854.1$  eV), y también muy cercano a la BE del pico más intenso de NiO ( $\sim 854.9$  eV), dados en la bibliografía (14, 20, 49); el segundo pico, menos intenso y más ancho, tiene una BE también muy próxima al valor de 856.8 eV del segundo pico del NiO (14, 20, 49). Se observa, además, que el pico más intenso del nivel Ni  $2p_{3/2}$  (Fig. 65) presenta un ensanchamiento hacia energías menores, donde se sitúan las especies sulfuradas de níquel y, por otra parte, en los espectros se aprecia una pequeña línea satélite situada a  $\sim 863$  eV (no incluida en la Fig. 65) que es característica de Ni<sup>2+</sup> en un entorno de iones óxido. Todas estas características indican que una parte del níquel incorporado al catalizador permanece no sulfurado, muy probablemente debido a que ese níquel está interaccionando con la superficie de la alúmina formando una especie de espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que se sulfura con dificultad.

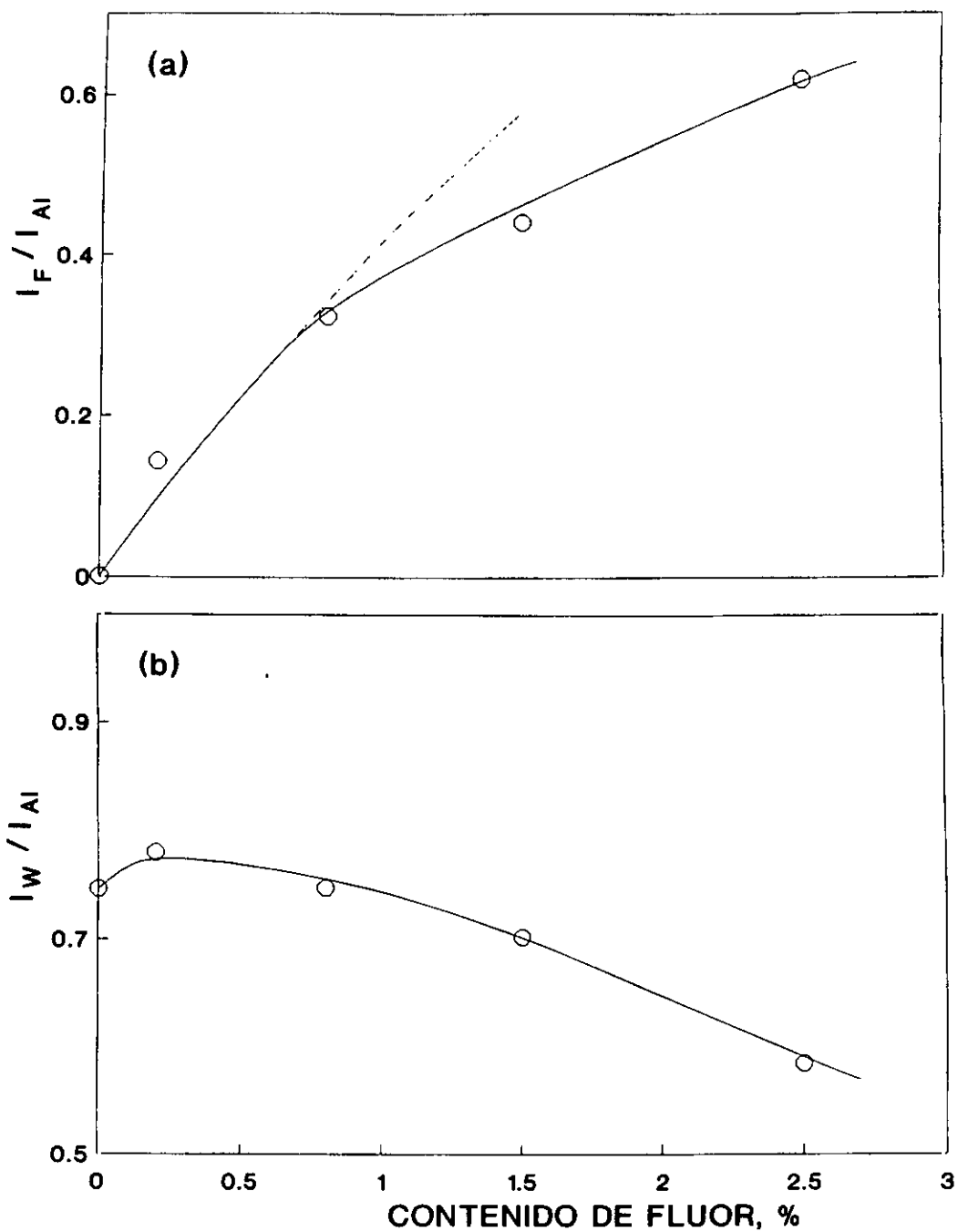
El perfil de la línea W 4f no es menos complicado que el del Ni 2p. Como se puede observar en la Figura 64, los espectros del nivel W 4f presentan cuatro picos, solapados parcialmente, que corresponden con dos parejas de dobletes. El primero de ellos, con BE cercanas a 31.7 y 34.2 eV, es típico de las especies WS<sub>2</sub>. El segundo doblete, situado a 35.5 y 37.5 eV y algo menos intenso que el primero, se debe a especies W<sup>6+</sup>, tipo WO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> o NiWO<sub>4</sub> (14, 20). La aparición de ambos dobletes no varió significativamente con el contenido de F. La proporción de los dos dobletes, que refleja el grado de sulfuración alcanzado por los catalizadores, prácticamente no varió con el contenido de F, como puede verse en la Tabla XXXIII donde se muestra la relación de áreas correspondientes a los picos ( $W^{4+}/W_{total}$ ) que varía entre 0.41 y 0.46; estos valores, no siguen una tendencia definida con

el contenido de F y su variación ( $\sim 7\%$ ) está dentro del error del cálculo.

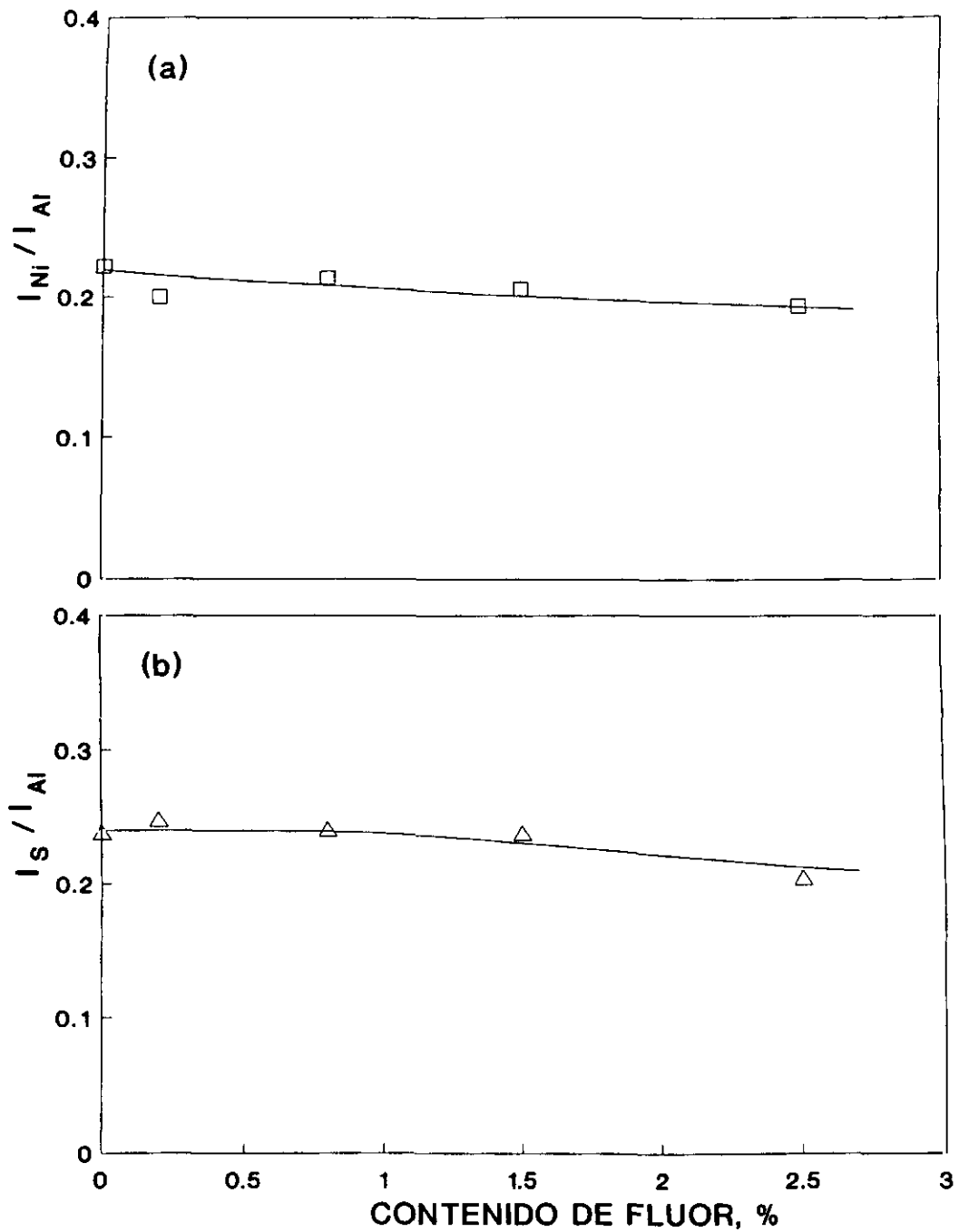
A partir de las intensidades integradas de los picos se han calculado las intensidades de F, W, S y Ni relativas a la del Al, que se muestran en la Tabla XXXIII. Puede verse en la Figura 66 (a) que la relación  $I_F/I_{Al}$  aumenta linealmente con el contenido de F hasta un valor próximo a 1% ( $17 \times 10^{13} \text{ F cm}^{-2}$ ) y después tiende a apartarse de la linealidad, indicando que por encima de ese valor de F su distribución superficial varía, apartándose de la dispersión en monocapa, en el supuesto que los catalizadores no hayan perdido flúor durante la calcinación. En un estudio previo de alúmina fluorada (44), la variación de la relación  $I_F/I_{Al}$  de intensidades XPS con el contenido de F fue similar a la de la Figura 66(a), desviándose también de la linealidad a un valor próximo a  $12 \times 10^{13} \text{ F cm}^{-2}$ .

La variación de la relación de intensidad  $I_W/I_{Al}$  con el contenido de F (Fig. 66 (b)) tiende a disminuir suavemente para contenidos de F superiores a 0.8%. Todos los valores de  $I_W/I_{Al}$  experimentales fueron, sin embargo, muy inferiores al valor teórico de 1.42 calculado para una dispersión en monocapa según el modelo de Kerkhoff y Moulijn (80). Estos datos indican, en principio, que la dispersión del W empeora con la incorporación previa de altos contenidos de F.

En contraste con lo anterior, las Figuras 67(a) y 67(b) muestran que las relaciones de intensidades del Ni y S se mantienen prácticamente constantes con el contenido de F, excepto para el valor más alto donde se observa una leve disminución. En consecuencia, el F afecta muy poco o casi nada a la dispersión del Ni, que al parecer es relativamente baja dado que los valores experimentales de  $I_{Ni}/I_{Al}$  de todos los catalizadores son bastante inferiores al valor teórico (0.45) de dispersión en monocapa calculado según el modelo de Kerkhoff y Moulijn (80).

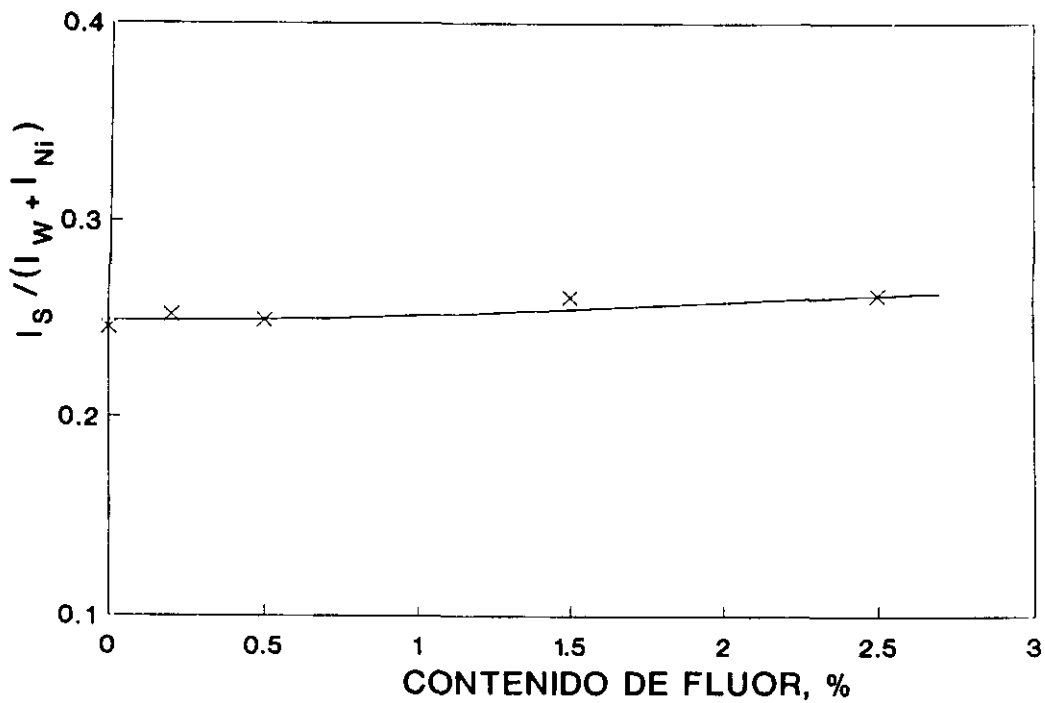


**Figura 66.** Variación de la relación de intensidades  $I_F/I_{Al}$  (a),  $I_W/I_{Al}$  (b) con el contenido de fluor.



**Figura 67.** Variación de la relación de intensidades  $I_{Ni}/I_{Al}$  (a),  $I_S/I_{Al}$  (b) con el contenido de fluor.

En cuanto a la relación de intensidades de  $I_S/(I_W+I_{Ni})$ , que refleja el grado de sulfuración global del catalizador, puede verse en la Figura 68 que ésta sólo aumenta y muy lentamente para contenidos superiores a 1.5% de F, que parece deberse fundamentalmente a la disminución de la dispersión del W.



**Figura 68.** Variación de la relación de intensidades  $I_S/(I_W+I_{Ni})$  con el contenido de flúor.

**Tabla XXXIII**  
Resultados de XPS de los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) en estado sulfurado

Catalizador	Energías de ligadura, BE, (eV) de los electrones de niveles internos					Relación de intensidades medias					Rel. <sup>a</sup> W <sup>4+</sup> /W <sub>to</sub>
	Al 2p	S 2p	F 1s	W 4f		Ni 2p <sub>3/2</sub>	I <sub>S</sub> /I <sub>Al</sub>	I <sub>F</sub> /I <sub>Al</sub>	I <sub>W</sub> /I <sub>Al</sub>	I <sub>Ni</sub> /I <sub>Al</sub>	
				W <sup>+6</sup>	W <sup>+4</sup>						
W-18	74.7	162.2		35.6 37.5	31.7 34.2	854.7	0.237		0.746	0.222	0.433
W-19	74.7	162.1	684.6	35.5 37.4	31.6 34.1	854.7	0.247	0.144	0.780	0.200	0.461
W-20	74.7	162.2	684.6	35.5 37.4	31.7 34.2	854.9	0.240	0.323	0.747	0.214	0.412
W-21	74.7	162.0	684.7	35.6 37.5	31.8 34.3	854.8	0.237	0.441	0.702	0.206	0.429
W-22	74.7	162.3	684.9	35.5 37.4	31.6 34.1	854.7	0.204	0.618	0.585	0.194	0.437

<sup>a</sup> Calculada a partir de la relación de intensidades de las bandas de W<sup>+4</sup> sulfurado y W<sup>+4</sup> + W<sup>+6</sup>

## **V. DISCUSION GENERAL**

## V. DISCUSION GENERAL

### V.1. EFECTO DEL FLUOR SOBRE LA ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De los resultados de DRX y de los valores de la BE del nivel F 1s (Tabla XXXIII) se descarta la formación de una fase AlF<sub>3</sub> en la serie de los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x), sugiriéndose que el fluor se encuentra muy disperso sobre la superficie de la alúmina. Además, el hecho que el valor de la BE del nivel F 1s sea constante para todos los catalizadores indica, asimismo, que el fluor no ha interactuado con el W y Ni. Por otra parte, los difractogramas de rayos X no revelan la presencia de fases cristalinas de NiO y/o WO<sub>3</sub> en los catalizadores en su estado oxídico, indicándonos que tanto el Ni como el W se encuentran relativamente dispersos sobre el soporte, o bajo la forma de fases amorfas y/o en cristalitos menores de 4 nm.

Información adicional del efecto del fluor sobre el tipo de coordinación y la naturaleza de las especies oxídicas de W y Ni presentes en los catalizadores nos la da la espectroscopía de reflectancia difusa. Las características de los espectros de reflectancia difusa de la serie NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) indicaron la presencia de especies W<sup>6+</sup> principalmente en coordinación

tetraédrica (especies  $\text{WO}_4^{2-}$ ), que por la incorporación del fluor tienden a agregarse y formar especies poliwolframato, en las que el  $\text{W}^{6+}$  se encuentra en coordinación octaédrica. Con respecto a las especies de níquel, los espectros de DRS indican la presencia de especies  $\text{Ni}^{2+}$  en coordinación tetraédrica (probablemente  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) y octaédrica ( $\text{NiO}$  y/o  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) (27). En la forma oxidada de los catalizadores la incorporación de pequeñas cantidades de fluor (hasta  $\sim 1\%$  de F) promueve, al parecer, la formación de especies en coordinación octaédrica.

En cuanto a la dispersión de la fase metálica, los resultados cuantitativos de XPS (Tabla XXXIII) de los catalizadores en estado sulfurado indican que la dispersión del W incrementa aparentemente con la incorporación de pequeñas cantidades de fluor (0,2%), pero a contenidos mayores la dispersión decrece ligeramente (Fig. 66b), debido probablemente a una agregación de las especies de W a estos contenidos de fluor, producida en parte por la disminución del área superficial, a causa de la acción corrosiva del fluor. Esta disminución en la dispersión del W, por agregación y formación de poliwolframatos, es congruente con los resultados de DRS. XPS nos revela también la existencia de especies de  $\text{W}^{6+}$  en estado oxidico después de la sulfuración (Fig. 64). Es decir, una parte del W no se sulfura, debido a la interacción fuerte de W con la alúmina, principalmente del W[T] (especies  $\text{WO}_4^{2-}$ ) (14, 16, 19). De acuerdo con los datos de la Tabla XXXIII sólo  $\sim 44\%$  del W total se sulfuró, para todos los catalizadores; no se observaron, pues, diferencias apreciables en el grado de sulfuración de las especies de W con el contenido de fluor. Sin embargo por IR de adsorción de NO sí se observaron algunas diferencias en el grado de sulfuración entre los catalizadores con bajo y alto contenido en F; los catalizadores con 1,5 y 2,5% de F presentan una intensidad mayor en los picos asignados al  $\text{W}^{4+}$  (Fig. 61), sugiriendo que la fracción sulfurable de W es ligeramente mayor para altos contenidos de fluor. Esta conclusión es, por

tanto, concordante con la anterior deducción, que la incorporación de fluor favorece la formación de especies poliwolframato y la aglomeración de especies de W en la superficie de la alúmina, las cuales son más fácilmente sulfurables. También por IR se ha observado que las bandas características de las especies  $W^{4+}$  en entorno sulfurado a  $\sim 1788\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$  en el catalizador  $WO_3/Al_2O_3$ , se desvían a  $\sim 1770\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1705\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente en los catalizadores  $NiW/Al_2O_3$  F(x), sugiriendo una interacción entre el W y el Ni.

En cuanto a la dispersión de las especies de níquel, los resultados de XPS (Tabla XXXIII) indican que ésta no se ve afectada por la presencia del fluor (Fig. 67a). También como en el caso del W, esta técnica nos muestra la presencia de especies oxídicas de Ni después de la sulfuración (Fig. 65). En este caso, dadas las características de esta zona del espectro y la baja intensidad de estas bandas, no se pudo evaluar si el fluor afecta el grado de sulfuración de las especies de Ni. En línea con lo anterior, la espectroscopía IR de adsorción de NO también aportó evidencia de la presencia de especies  $Ni^{2+}$  en entorno oxídico (Fig. 62a) después de la sulfuración, observándose también que la fracción de níquel sin sulfurar es menor en los catalizadores con fluor que en el catalizador sin fluor. Esto concuerda con la conclusión derivada de DRS, que el fluor promueve la formación de especies  $Ni[O]$ , las cuales son más fáciles de sulfurar. La fracción de níquel que queda sin sulfurar, es probablemente el níquel incorporado en la red de la alúmina en posiciones tetraédricas, formando la fase  $NiAl_2O_4$ . De manera similar que con las bandas de  $W^{4+}$ , el desplazamiento que sufren las bandas IR de  $\sim 1862$  y  $\sim 1834\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a las especies  $Ni^{2+}$  en entorno oxídico y sulfurado, respectivamente, en el catalizador  $Ni/Al_2O_3$ , a  $\sim 1890$  y  $\sim 1845\text{ cm}^{-1}$  en los catalizadores de  $NiW/Al_2O_3$  (Fig. 62), sugiere una interacción entre el W y el Ni.

Finalmente, la fracción del níquel que se sulfura fácilmente podría ser la constituida por especies NiO y/o Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14, 28). Al igual que con el W, parece ser que el fluor promueve la formación de las especies de Ni fáciles de sulfurar, tales como el NiO y/o Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una fase de interacción entre el W y el Ni. La naturaleza de esta fase de interacción entre el Ni y W no puede definirse de nuestros resultados. Sin embargo, otros autores han concluido de sus estudios de caracterización de catalizadores similares de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando LRS (21), quimisorción de CO y O<sub>2</sub> (22), DRS y TPR (26) y la técnica de sulfuración a temperatura programada (29), que esta fase de interacción es del tipo "NiWOAl" en los catalizadores en el estado oxídico y, además, ésta es la fase precursora de las especies activas "NiWS".

Se concluye, pues, que la incorporación de fluor produce alteraciones en la distribución superficial de las especies de W y Ni de los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favoreciendo la formación de especies poliwolframato y de especies de níquel en coordinación octaédrica (NiO y/o Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La formación de especies de W en coordinación tetraédrica y especies de níquel tales como, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, disminuye con la incorporación de altos contenidos de fluor. Todo lo anterior se refleja en una ligera mejora en la sulfuración de las especies de Ni y W al aumentar el contenido de fluor.

## V.2. EFECTO DEL FLUOR SOBRE LA ACIDEZ SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES

Los resultados de acidez total de  $\gamma$ -alúmina con diferentes contenidos de fluor (0-2,5 % F) de las Figuras 58 y 59 están de acuerdo con la conclusión establecida en la bibliografía (81,82), que la incorporación de iones  $F^-$  a las alúmina aumenta su acidez superficial. Es bien conocido que la sustitución de los grupos OH (principalmente básicos y neutros) de la alúmina por iones fluor aumenta la electronegatividad de su estructura, generando por efecto inductivo un aumento en la acidez de los grupos hidroxilos remanentes.

Es, asimismo, claro de las Figuras 58 y 59 que la incorporación posterior del W y Ni a la alúmina fluorada disminuye notablemente la densidad de los centros ácidos y anula prácticamente las diferencias con el contenido del fluor generadas con la fluoración del soporte; y que aumenta claramente la fuerza de los centros ácidos remanentes al aumentar el contenido de fluor. Encontramos, pues, un efecto opuesto al reportado para catalizadores de NiW soportados sobre alúmina no fluorada, en los que se observó un incremento en acidez Brønsted con la incorporación del W y Ni (23). En nuestro caso el soporte de referencia, la alúmina fluorada, posee evidentemente mucha mayor acidez que la alúmina sin fluor; así, pues, no sorprende que el efecto sea aparentemente contradictorio con el estudio previo (23). Esta disminución en el número de centros ácidos de los catalizadores de NiW/ $Al_2O_3$  F(x) en el estado oxidado, con respecto al soporte fluorado, indica que los aniones wolframato deben haber interaccionado, tras calcinación, con una parte de los grupos hidroxilos ácidos generados previamente con la fluoración de la alúmina; y más aún si consideramos la posibilidad de que algunos centros ácidos de los catalizadores de NiW/ $Al_2O_3$  F(x) puedan



del soporte al romperse, por sulfuración, los puentes de oxígeno entre el W y el Al, y generarse una sinterización de los microcristales de  $WS_2$  (23). En línea, pues, con esta última propuesta, la tendencia a aumentar la acidez con el contenido de fluor debe responder a la ligera disminución en la dispersión de W (resultados de XPS) que se observa al aumentar el contenido de fluor.

La otra característica importante que se observa en las muestras sulfuradas, al compararlas con los catalizadores en estado oxidado, es que la fuerza ácida no cambia significativamente hasta contenidos de fluor  $< 1\%$  y por encima de este valor se aprecia una disminución, lo contrario que se observa en los oxidados. Esta disminución la atribuimos, en principio, a la desaparición del efecto de deslocalización de carga que tenía lugar con los wolframatos unidos al soporte, es decir, al proceso inverso citado anteriormente. Este resultado también difiere del reportado por Duchet y col. (23) quienes observan ausencia de acidez Brønsted en los catalizadores sulfurados de  $NiW/Al_2O_3$  y regeneración de centros ácidos Lewis muy fuertes, pero, como ya hemos dicho, el soporte de estos catalizadores es alúmina no fluorada. No obstante, dado que nuestras medidas de acidez no permiten diferenciar, ni cuantificar diferentes tipos de centros ácidos, con objeto de profundizar más sobre los efectos del fluor en la acidez de estos catalizadores sería conveniente que se realizaran medidas adicionales con técnicas espectroscópicas y adsorción de bases.

Resumiendo, podemos decir: a) la acidez de alúmina fluorada decrece con la incorporación de Ni y W; b) el contenido de fluor en la serie  $NiW/Al_2O_3$  F(x) no afecta sensiblemente a la acidez total, que permanece casi constante, pero sí a su fuerza que tiende a crecer ligeramente; y c) la sulfuración de los catalizadores genera un pequeño aumento en acidez, creciente con el contenido de fluor, y un efecto contrario en la fuerza de los ácidos

presentes. De este último punto se podría derivar, basándonos en las variaciones relativas de aumento de número total de centros ácidos y disminución de su fuerza ácida, que contenidos crecientes de fluor favorecen la presencia de centros ácidos de fuerza ácida moderada y fuerte, en detrimento de la fracción de centros ácidos muy fuertes.

### V.3. EFECTO DEL FLUOR SOBRE LA HDS DE TIOFENO

Los resultados de las Figs. 5 y 9 nos muestran que la previa incorporación de fluor a los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no afectó significativamente a la hidrogenólisis de tiofeno a 300 y 325°C, y sí a 350°C, temperatura a la que la actividad HDS aumentó ligeramente para contenidos de fluor superiores al 1%. Este pequeño efecto positivo del fluor sobre la actividad HDS, apreciable a 350°C, parece estar en línea con los pequeños cambios estructurales que, de acuerdo a los resultados de caracterización, induce la incorporación del fluor en los citados catalizadores, que son esencialmente ligeros aumentos en la fracción de Ni en coordinación octaédrica y de poliwolfratos, y en la sulfuración global del catalizador. Es posible que a través de estos pequeños cambios en la dispersión de la fase activa y de su sulfuración el fluor modifique, también ligeramente, el número y/o la estructura de los átomos de W coordinativamente insaturados, los denominados CUS (75,85-88), que se crean en los bordes de los cristales del WS<sub>2</sub> (o MoS<sub>2</sub>) durante el proceso de sulfuración-reducción de los catalizadores. Es decir, que el fluor induzca cambios en el grado de insaturación o el número de vacantes de azufre que rodean a los átomos de W, considerados como los centros activos de estos catalizadores (79,85-88), y altere, pues, su actividad para las distintas reacciones, de acuerdo a la configuración de esos centros. Este

cambio en la naturaleza de los centros por el F se refleja en el cambio observado en la  $E_a$  de los catalizadores. Diferencias en el número de vacantes aniónicas y su localización en el cristal del  $WS_2$  (o  $MoS_2$ ) son los parámetros generalmente utilizados en la bibliografía para explicar los centros distintos requeridos para las reacciones de, por ejemplo, HDS, hidrogenación o HDN (89-96).

Otra posible explicación del efecto del fluor, que se propuso en el caso de catalizadores de  $NiMo/Al_2O_3$  (52), es que los citados cambios en la dispersión de las fases de W y Ni condujeran a un cambio en la relación de centros no promovidos de  $WS_2$  y de promovidos con Ni, es decir, que el fluor favoreciera la formación de la fase sulfurada "NiWS" (21,22,29), que posee una mayor actividad intrínseca para HDS que la fase  $WS_2$ . Ello también daría lugar a cambios en la  $E_a$ , pero debería reflejarse también en un aumento paralelo en la actividad hidrogenante, aunque relativamente pequeño dado que la actividad intrínseca para hidrogenación de los centros promovidos y no promovidos es solo ligeramente mayor para los primeros (53). Sin embargo, vemos en las Figs. 6 y 10 que la actividad hidrogenante claramente decrece con el contenido de fluor, siendo, además apreciado para todas las temperaturas de reacción estudiadas, lo que hace bastante improbable esta segunda explicación (de cambio en la relación de centros promovidos a no promovidos) sugerida sobre el efecto del fluor. Este efecto opuesto del fluor sobre las dos reacciones, HDS e hidrogenación, parece, pues, estar más relacionado con cambios en el número y estructura de los diferentes tipos de CUS, como consecuencia de los cambios texturales y estructurales (dispersión de las fases metálicas) que induce el fluor. En línea con todo esto, los últimos resultados presentados en el 10º Congreso Internacional de Catálisis sobre monocristales de  $MoS_2$  (97) confirman que su actividad catalítica para HDS e hidrogenación está asociada a

la existencia de dos tipos diferentes de centros, cuya concentración es directamente dependiente de la morfología de la partícula y está controlada por el apilamiento de las capas de  $\text{MoS}_2$ . Según estos resultados, la hidrogenación tiene lugar exclusivamente sobre centros "rim" (bordes de los planos basales del cristal) y la HDS sobre centros "rim" y "edges" (bordes de las capas intermedias del cristal). Otros resultados recientes de modificación de la estructura de  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  por la incorporación de P, F y elementos alcalinos (58) también señalan que la presencia del aditivo, que origina cambios en la selectividad de la reacción, distorsiona la configuración y grado de insaturación coordinativa (2, 3 y 4 vacantes) de los átomos de Mo, y especialmente de los constituidos por tres vacantes, obstruyendo la salida del azufre lábil durante la activación con hidrógeno; y muestran que la actividad hidrogenante, que se correlaciona con los iones de Mo con tres vacantes aniónicas, decrece con la incorporación de fluor.

El hecho que el efecto del fluor sobre la actividad HDS sólo se aprecie a la temperatura de reacción más alta,  $350^\circ\text{C}$ , podría estar relacionado con la menor adsorción del  $\text{SH}_2$  a esa temperatura (32) y el mecanismo de acción del fluor sobre algunos tipos de CUS, como sugieren en (97) y (58), que intervienen exclusivamente en la reacción de HDS, así como también con la sugerencia que la HDS requiere centros con alto grado de insaturación (98). La comprobación de estas propuestas, evidentemente tentativas, requiere pues, de medidas adicionales con muestras de catalizadores activados en condiciones tales que se altere la relación S/W y dé lugar a interconversión de los distintos CUS de W, algunas de las cuales ya se han iniciado.

#### V.4. EFECTO DEL FLUOR SOBRE LA HDN DE PIRIDINA

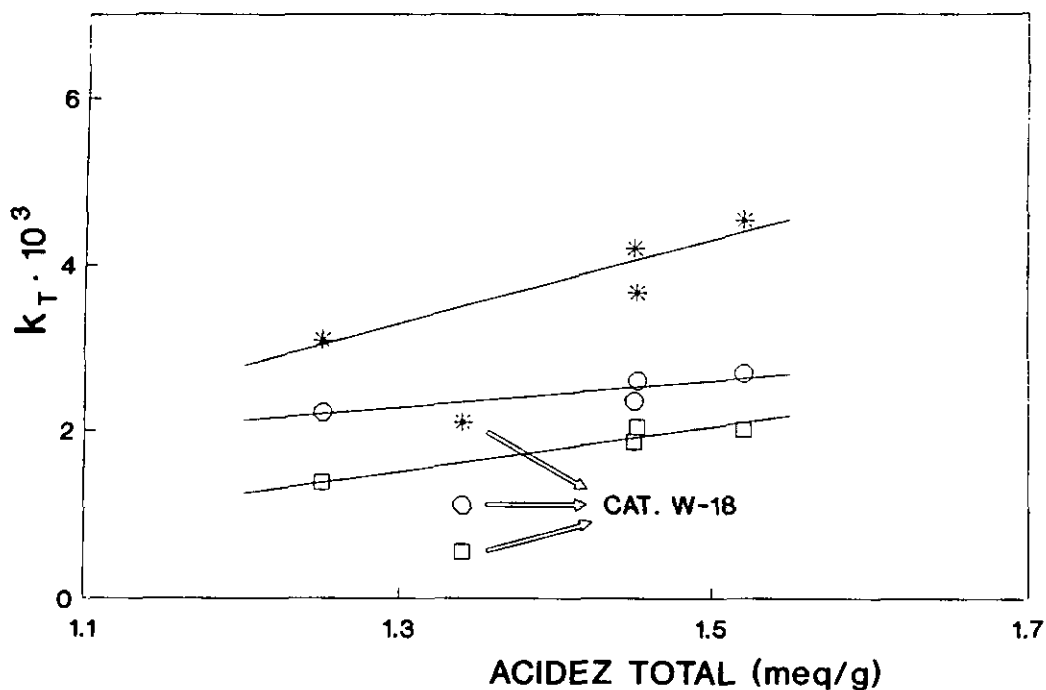
Los resultados de actividad catalítica muestran claramente un efecto en la reacción de HDN de piridina con la incorporación de fluor en los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 18). Esta mejora en actividad puede asociarse, de acuerdo al modelo catalítico de dos tipos de centros distintos (99-101), a un cambio en la naturaleza o en el número de los centros hidrogenantes (tipo I, vacantes de azufre y centros promovidos por Ni) y/o a un aumento en los centros ácidos Brønsted (tipo II, grupos ácidos del soporte y grupos -SH sobre vacantes aniónicas).

En cuanto a la primera posibilidad (centros tipo I), los resultados de caracterización de los catalizadores indican que la incorporación del fluor modifica relativamente poco la distribución de la fase activa metálica. Los pequeños cambios inducidos por el fluor son una ligera mayor agregación de los poliwolframatos y posiblemente un pequeño incremento en especies promovidas de NiW. La agregación de los wolframatos significa menor dispersión del W y, muy probablemente, menor número de vacantes aniónicas con grado de insaturación coordinativa (CUS) idóneo para actuar como centros hidrogenantes, mientras que la formación de especies promovidas NiW, por el contrario, debe incrementar la fracción de centros hidrogenantes. El balance de ambos cambios, no evaluable cuantitativamente con nuestros datos, puede ser positivo o negativo en cuanto a la creación de más centros del tipo I capaces de promover el primer paso de la reacción de HDN de piridina, su hidrogenación a piperidina. Dado que los citados cambios estructurales inducidos por el fluor son relativamente pequeños y pueden conducir a efectos opuestos, no cabe esperar que el cambio neto (positivo o negativo) en centros del tipo I sea muy significativo y pueda explicar el

observado incremento en actividad HDN. Es más, los cambios estructurales y de dispersión del W y Ni se aprecian principalmente en los catalizadores con alto contenido de fluor, y los de actividad son, por el contrario, relativamente más acentuados a bajas concentraciones de fluor. Parece, por tanto, poco probable que la mejora en actividad HDN se deba principalmente a mejoras (naturaleza y/o número) en los centros del tipo I, pues como veremos más adelante otros datos sugieren lo contrario, que la etapa de hidrogenación no está favorecida por la incorporación de fluor.

En relación con la segunda posibilidad de promoción de la reacción global de HDN a través de los centros tipo II, en la Figura 69, se ha representado la constante de velocidad para la reacción global de HDN ( $k_{HDN}$ ) a las tres temperaturas de reacción en función de la acidez total. Se observa una buena correlación lineal a las tres temperaturas para todos los catalizadores con fluor. El catalizador sin fluor cae claramente fuera de esa linealidad. Este comportamiento distinto del catalizador sin fluor respecto a los que contienen fluor puede deberse, por una parte, a características estructurales diferentes de las especies de W y Ni, no afectadas por el fluor, y, por otra parte, a diferencias en acidez, tales como número de centros ácidos, naturaleza y distribución de su fuerza ácida. Esta diferencia en la naturaleza de los centros activos lo sugieren los valores de energía de activación aparente (Tabla XXII); el catalizador sin fluor posee el valor más alto de  $E_a$ , mientras que los demás con fluor tienen valores más bajos y similares entre si.

En dos estudios previos (18, 23) de HDN de piridina con catalizadores de  $NiW/Al_2O_3$ , pero sin fluor, encontraron que el aumento en el contenido de W conducía a mayor actividad HDN (18) y también a mayor acidez (23) en los catalizadores no sulfurados, si bien no llegan a establecer una correlación directa entre actividad y acidez.



**Figura 69.** Actividad catalítica total vs acidez total. Catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x)-sulf. (□) 300; (○) 325; (\*) 350 °C.

De la correlación satisfactoria encontrada para los catalizadores con fluor, se deduce que el incremento en actividad HDN observado está asociado principalmente al aumento en acidez (Fig. 58) y sus características, que de acuerdo al mecanismo de la reacción actúa sobre el segundo paso de la misma, la ruptura del enlace C-N. Ello lo confirman la variación de la distribución de los productos principales de la reacción: la piperidina (producto de la primera etapa, hidrogenación) y el n-pentano (producto de la segunda etapa, hidrogenólisis). En la Figura 70 puede verse que hay una satisfactoria correlación entre los rendimientos a pentano y la acidez total y, por el contrario, no existe correlación alguna entre los valores del rendimiento a piperidina y la acidez total de los catalizadores en estado sulfurado. Es muy claro que el efecto del fluor sobre la actividad HDN procede esencialmente del aumento en

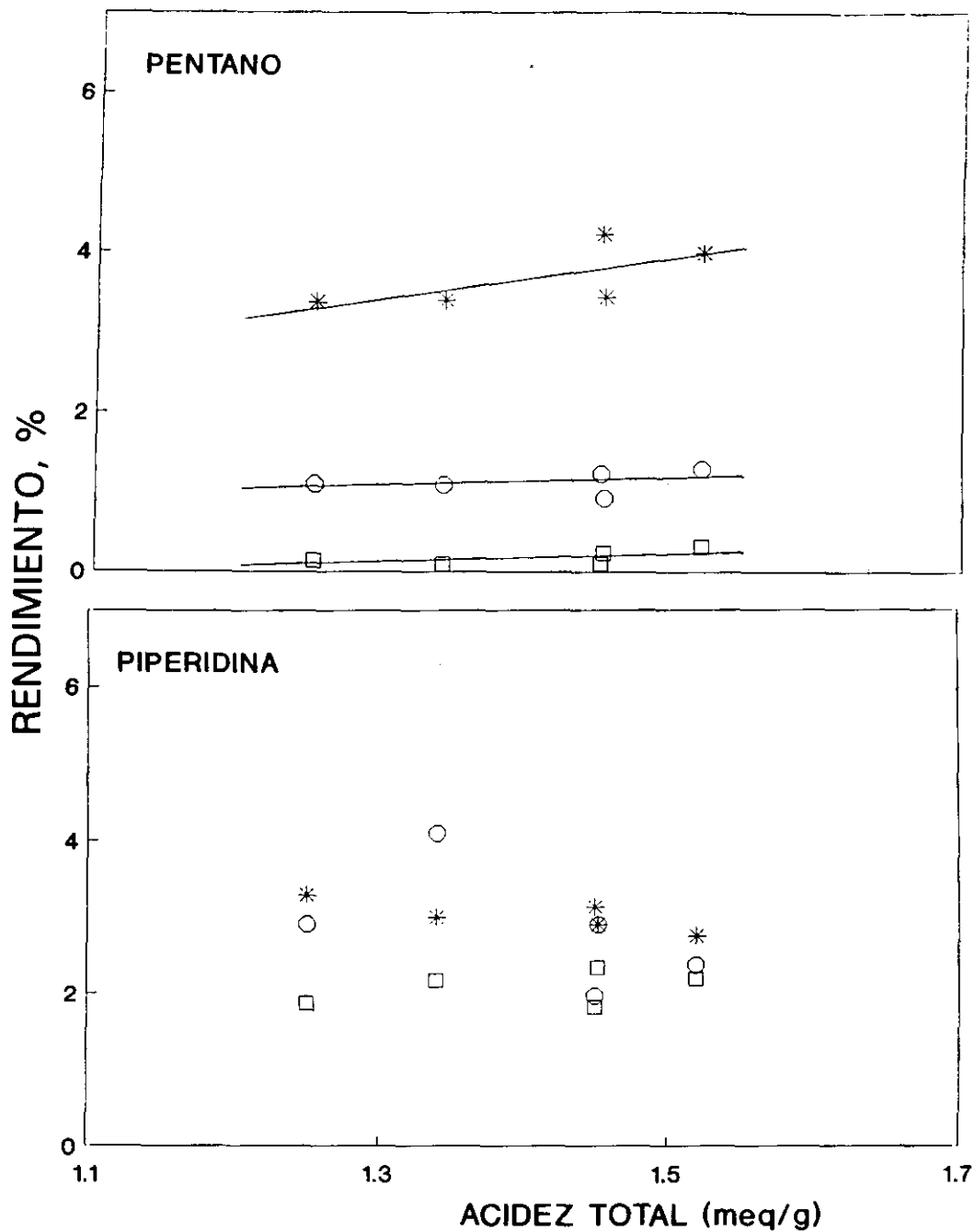
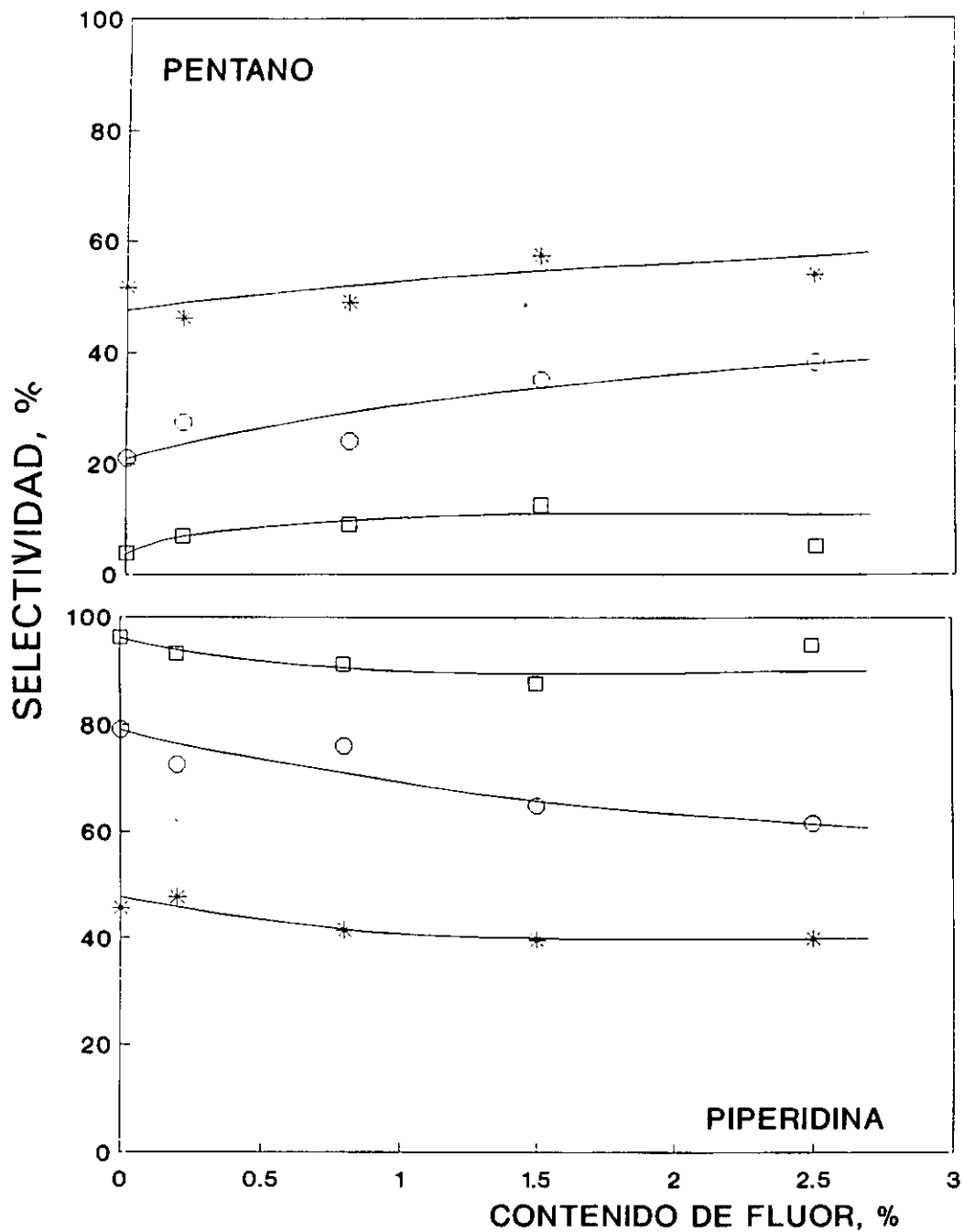


Figura 70. Rendimientos a pentano y piperidina vs acidez total. Catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x)-sulf. (□) 300; (○) 325; (\*) 350 °C.

acidez (centros tipo II), que favorece la reacción de ruptura del enlace C-N y, al parecer, no interviene en la reacción previa de hidrogenación del anillo de piridina. En consecuencia no se observa acumulación del producto intermedio piperidina. Ello se ve también al examinar la variación de la selectividad a piperidina y pentano con el contenido de fluor (Figs. 16 y 23), que decrece relativamente más para piperidina que para pentano, sobre todo a 300°C, porque a esa temperatura la reacción secundaria de craqueo del pentano no es muy notable. Este efecto se manifiesta más claramente al considerar la relación de selectividad a piperidina/selectividad a pentano en función del contenido de fluor, dado en la Figura 24, en la que este parámetro decrece más del 50% a 300°C y ~ 20-15% a 325°C y 350°C.

Resultados muy similares a estos también se obtienen si la reacción secundaria de craqueo del n-pentano no se considera, es decir, los rendimientos y selectividades a piperidina y pentano se calculan sobre la base de piridina transformada a estos compuestos y a n-pentil amina, y no considerando toda la piridina desaparecida como se ha hecho para calcular los datos presentados. Sin embargo, como puede verse en la Figura 71, en este caso la selectividad a pentano crece continuamente con el contenido de fluor, y más acentuadamente al aumentar la temperatura de reacción, como cabía esperar de una reacción de hidrogenólisis catalizada por centros ácidos. Y la selectividad a piperidina decrece, así mismo, continuamente con el incremento del contenido de fluor y más suavemente a alta temperatura. De lo que podría deducirse que el fluor también afecta, aunque negativamente, a la primera etapa de la reacción, la hidrogenación, a través de los cambios estructurales inducidos por el fluor sobre la fase activa metálica, señalados anteriormente. Este posible efecto negativo del fluor sobre la etapa de hidrogenación de la piridina concuerda, pues, con la disminución en la función hidrogenante (selectividad a n-butano) que se ha observado en la HDS de tiofeno por efecto



**Figura 71.** Efecto del fluor sobre la selectividad a pentano y piperidina a diferentes temperaturas. (□) 300; (○) 325; (\*) 350 °C.

del fluor en el apartado III.3.1.

En resumen, la incorporación del fluor a los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> incrementa notablemente la reacción de HDN de piridina, promoviendo fundamentalmente las reacciones de hidrogenólisis a través del aumento en centros ácidos que induce el fluor.

#### **V.5. EFECTO DEL FLUOR SOBRE LA HIDROCONVERSION DE n-HEPTANO**

Es evidente (Fig. 25) que el fluor incrementa la actividad de los catalizadores para la hidroconversión de n-heptano, afectando a las dos reacciones principales que tienen lugar en las condiciones ensayadas: isomerización e hidrocraqueo. Ambas reacciones aumentan con el contenido de fluor, pero mucho más la de isomerización que la de hidrocraqueo (Fig. 39). Ello da lugar a que la selectividad inicial a productos de isomerización aumente a medida que aumenta el porcentaje de fluor en los catalizadores, mientras que la selectividad inicial a productos de hidrocraqueo disminuye. Esta variación de la selectividad de la reacción concuerda, pues, con la conclusión anterior (apartado V.2) de que en los catalizadores del presente estudio el fluor promueve relativamente más la formación de centros ácidos "moderados y fuertes" que la de centros ácidos "muy fuertes" y, por otra parte, el hecho bien conocido de que las reacciones de isomerización requieren centros de menor fuerza ácida que las de craqueo (68,69,102,103). En línea con esto, los resultados de actividad catalítica para las reacciones de isomerización ( $k_I$ ) y de hidrocraqueo ( $k_{HC}$ ) no se correlacionan satisfactoriamente, de forma lineal, con el número total de centros ácidos; sobre todo los datos de hidrocraqueo a 400°C sobre el catalizador sin fluor, en el que la fracción de centros ácidos fuertes es relativamente mayor y posee, por tanto, una selectividad a hidrocraqueo muy

alta. Este cambio en la distribución relativa de fuerza de los centros ácidos parece afectar más a la reacción de hidrocrqueo que a la de isomerización, de acuerdo al cambio significativo que se observa en los valores de la energía de activación aparente de los catalizadores (Tabla XXIX), que crece casi al doble en hidrocrqueo para catalizadores con 1,5 y 2% de fluor y no varía significativamente en isomerización.

Con nuestros datos de acidez no cabe, pues, mayor aproximación en cuanto a su influencia sobre las dos reacciones principales de la hidroconversión de n-heptano; para intentarlo se requeriría determinar cuantitativamente la distribución de centros ácidos con distinta fuerza y , la naturaleza de los mismos utilizando un método adecuado, tal como espectroscopía de infrarrojo y adsorción de bases (piridina, piperidina o amoníaco).

La correlación entre la actividad global ( $k_T$ ) para la hidroconversión de n-heptano y el número total de centros ácidos fue, sin embargo, lineal, de forma aceptable a las tres temperaturas de reacción. Por otra parte, está claro que ninguno de los otros parámetros de la caracterización de los catalizadores, tales como la dispersión de la fase metálica o grado de sulfuración se correlacionan con la actividad para la hidroconversión de n-heptano. Se concluye, pues, que la hidroconversión de n-heptano no está asociada a los centros metálicos del catalizador, sino principalmente al aumento en el número de centros ácidos que genera el fluor sobre los catalizadores en el estado sulfurado.

El efecto del fluor se manifiesta también en algunos cambios significativos en la distribución interna de los productos de las dos reacciones, como se ha visto en los apartados III.3.3.1.b y III.3.3.1.c al analizarlas separadamente. En cuanto a la reacción de isomerización, lo destacable es que el aumento en actividad va acompañado de un cambio en la selectividad inicial de 3-MC<sub>6</sub>/2-MC<sub>6</sub> (Fig. 33) que disminuye de 1,5 a ~ 1,0 al aumentar

el contenido de fluor, acercando la reacción a la composición de equilibrio.

En cuanto a la reacción de hidrocraqueo, la primera observación de interés es que el fluor no altera significativamente las selectividades iniciales de los productos principales de la reacción (Fig. 36), que son el  $C_3$  y  $C_4$ . Estos productos se producen por ruptura central de la cadena  $C_7$ , mediante un mecanismo de ion carbonio, sobre centros ácidos muy fuertes. De los productos minoritarios de craqueo,  $C_5$ ,  $C_6$  y  $C_1$ , el único que parece cambiar su selectividad con el fluor es el  $C_6$ , que tiende a aumentar muy débilmente al aumentar el contenido de fluor, indicando pues que la reacción de hidrogenólisis (ruptura en el carbono terminal) se ve ligeramente favorecida por el fluor, bien por el cambio en la distribución de la fuerza de los centros ácidos o por una participación adicional de los centros metálicos que favorecen este tipo de ruptura.

El cambio más claro que introduce el fluor en la distribución de los productos de hidrocraqueo es el de las relaciones de iso a normal parafinas, que aumentan con el contenido de fluor, indicando un crecimiento relativo en los productos de hidrocraqueo de iones carbonio terciarios procedentes de la previa isomerización de los secundarios. Este cambio en selectividad concuerda, pues, con la citada mayor actividad para isomerización que produce el fluor.

## **VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES**

## VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El objetivo principal de esta tesis doctoral ha sido examinar los efectos que causa la incorporación de flúor al sistema catalítico de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre su estructura superficial y sobre su funcionalidad catalítica para las reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidroconversión.

Con este fin se ha realizado el diseño, construcción y puesta a punto de una instalación para medidas de actividad catalítica a alta presión. Posteriormente se llevó a cabo un estudio preliminar de preparación de los catalizadores de Ni y W sin flúor dirigido a la optimización de ésta. Los parámetros preparacionales estudiados fueron los siguientes: método de impregnación (volumen de disolución, secuencia y número de etapas, temperatura, etc.), sal precursora, condiciones de presulfuración y, de forma limitada, la composición (cantidad total de fase metálica y relación Ni/W). Las medidas de actividad catalítica de esta parte de la memoria se realizaron sólo para la reacción de HDS, generalmente de gasoil y en algún caso de tiofeno.

Se prepararon por impregnación una serie de catalizadores con diferentes contenidos fijos de WO<sub>3</sub> (20.9 %) y NiO (3.17 %) sobre alúmina fluorada con cantidades variables de flúor (0-2.5 % F) y se evaluó su actividad catalítica para las reacciones de HDS de tiofeno,

HDN de piridina e hidroconversión de n-heptano a varias temperaturas (entre 300 y 450 °C) y diferentes tiempos de contacto.

La serie anterior de catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) se caracterizó, en su forma oxidada y/o sulfurada, con diversas técnicas fisicoquímicas: difracción de rayos X, superficie específica, espectroscopías de reflectancia difusa, de infrarrojo de adsorción de NO y fotoelectrónica de rayos X, y medidas de acidez mediante valoración potenciométrica con n-butil amina y adsorción gravimétrica de piridina.

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

1.- La incorporación de flúor en los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> induce una mayor agregación de las especies monoméricas de W en coordinación tetraédrica (especies WO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) presentes en el estado calcinado, favoreciendo la formación de especies poliwolframato, en donde el W<sup>+6</sup> se encuentra en coordinación octaédrica. Esto ocasiona que la dispersión del W disminuya ligeramente a medida que aumenta el contenido de flúor. Con respecto a las especies de níquel, la incorporación de flúor promueve la formación de especies en coordinación octaédrica, en detrimento de las especies de níquel en coordinación tetraédrica.

2.- Los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) sulfurados muestran la presencia de especies de W<sup>+6</sup> y Ni<sup>+2</sup> en estado oxídico, debido a la fuerte interacción de estas especies con la alúmina, principalmente de las especies en coordinación tetraédrica. Sin embargo, se ha observado que el grado de sulfuración tanto de las especies de W como de las especies de

Ni es ligeramente mayor a altos contenidos de flúor, debido fundamentalmente al aumento de las especies en coordinación octaédrica, que son más fácil de sulfurar que las especies en coordinación tetraédrica.

3.- La densidad de los centros ácidos de la alúmina fluorada disminuye notablemente con la incorporación de W y Ni. Esto se debe a la interacción de los aniones wolframato, tras calcinación, con una parte de los grupos hidroxilos ácidos generados previamente con la fluoración de la alúmina. El alto contenido de W en los catalizadores hace que éste anule prácticamente el efecto del flúor, no observándose diferencias en la densidad de los centros ácidos con el contenido de flúor. Por otra parte, la fuerza de los centros ácidos remanentes (después de la incorporación de W y Ni) aumenta claramente al incrementar el contenido de flúor; esto se atribuye a los efectos de deslocalización de carga que inducen el flúor y el oxígeno terminal de los wolframatos.

4.- La sulfuración da lugar a un aumento en la acidez total de los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) (con respecto a la forma oxidada), la cual tiende a ser mayor al aumentar el % de F. Esto puede deberse a la creación de grupos SH sobre la fase metálica tras su reducción y/o a una regeneración de los centros ácidos del soporte al romperse, por sulfuración, los puentes de oxígeno entre el W y el Al. Un efecto contrario se observa con la fuerza de los centros ácidos, que disminuye a contenidos mayores al 1% F, debido, muy probablemente, a la desaparición del efecto de deslocalización de carga inducido por los wolframatos unidos al soporte.

5.- Las variaciones relativas de aumento del número total de centros ácidos y disminución de su fuerza ácida en los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) en el estado sulfurado sugieren que contenidos crecientes de flúor favorecen la presencia de centros ácidos de fuerza moderada y fuerte, en detrimento de la fracción de centros ácidos muy fuertes.

6.- La incorporación de flúor a los catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no afecta significativamente a la hidrogenólisis de tiofeno a 300 y 325 °C, y sí a 350 °C, que aumenta ligeramente cuando el contenido de flúor es superior al 1 %. Sin embargo la hidrogenación de butenos a butano, a las tres temperaturas de reacción, disminuye claramente al aumentar el contenido de flúor. Este efecto opuesto del flúor sobre las dos reacciones, HDS e hidrogenación, parece estar relacionado con cambios en el grado de insaturación o en el número de vacantes de azufre que rodean a los átomos de W, como consecuencia de los cambios texturales y estructurales que induce el flúor.

7.- La actividad catalítica para la HDN de piridina sobre la serie de catalizadores de NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F(x) aumenta hasta contenidos del 1% F, para las tres temperaturas de reacción estudiadas (300, 325 y 350 °C). Este incremento observado en la HDN de piridina está asociado principalmente al aumento en acidez de los catalizadores, al promoverse fundamentalmente la reacción de ruptura de la unión C-N. Por el contrario, la incorporación de flúor afecta negativamente a la etapa de hidrogenación a piperidina, debido probablemente a los cambios texturales y estructurales que induce el flúor sobre la fase activa metálica.

8.- La actividad catalítica para la hidroconversión de n-heptano sobre los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  también aumenta con la incorporación de flúor hasta contenidos del 1.5 %, para las tres temperaturas de reacción estudiadas, 400, 425 y 450 °C, y permanece constante a mayores contenidos de F. Este aumento en actividad global, que va acompañado de un aumento en la selectividad a productos de isomerización y una disminución a productos de craqueo, se debe principalmente al aumento en el número de centros ácidos que genera el flúor sobre los catalizadores en el estado sulfurado.

9.- Los cambios inducidos por el flúor en la distribución relativa de fuerza de los centros ácidos en los catalizadores parecen afectar más a la reacción de hidrocraqueo que a la de isomerización, de acuerdo al cambio relativo que se observa en los valores de energía de activación aparente de los catalizadores, que crece casi al doble en hidrocraqueo para los catalizadores con 1.5 y 2.5 % F, y no varían significativamente en isomerización.

10.- La conducta catalítica diferente de los catalizadores de  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}(x)$  para las tres reacciones estudiadas confirma que las reacciones de hidrogenólisis de tiofeno y piridina, así como las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo sobre centros activos distintos, cuyas concentraciones relativas se ven modificadas diferentemente por el contenido de flúor.

## **VII. BIBLIOGRAFIA**

## VII. BIBLIOGRAFIA

- [1] O. Weisser y S. Landa, **Sulfide Catalysts: Their Properties and Applications**, Pergamon, Oxford (1973).
- [2] E.E. Donati, **Adv. Catal.** **8** (1956) 39.
- [3] H. Topsøe y B.S. Clausen, **Catal. Rev.-Sci. Eng.** **26(3 & 4)**, (1984) 395.
- [4] R. Prins, V.H. De Beer, G. Somorjai, **Catal. Rev.-Sci. Eng.** **31 (1 & 2)** (1984) 1.
- [5] H. Topsøe, B.S. Clausen, N. Topsøe y P. Zeuthen, **Studies in Surface Science and Catalysis** **53** (1990) 77, **Catalysis in Petroleum Refining** 1989.
- [6] B. Delmon, **Studies in Surface Science and Catalysis**, **53** (1990) 77, **Catalysis in Petroleum Refining** 1989.
- [7] P. Grange, **Catal. Rev.-Sci. Eng.** **21** (1980) 135.
- [8] S.P. Ahuja, M.L. Derrien y J.F. Le Page, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.** **Vol. 9, No. 3** (1970) 272.
- [9] R.J.H. Voorhoeve y J.C.M. Stuiver, **Journal of Catalysis** **23** (1971) 228.
- [10] R.J.H. Voorhoeve, **Journal of Catalysis** **23** (1971) 236.
- [11] R.J.H. Voorhoeve y J.C.M. Stuiver, **Journal of Catalysis** **23** (1971) 243.

- [12] V.H.J. De Beer, J.G.J. Dahlmans y J.G.M. Smeets, **Journal of Catalysis** **42** (1976) 467.
- [13] J.A. Anabtawi, R.S. Mann y K.C. Khulbe, **Journal of Catalysis** **63** (1980) 456.
- [14] K.T. Ng y D.M. Hercules, **The Journal of Physical Chemistry Vol. 80**, No. 19 (1976) 2094.
- [15] L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown y D.M. Hercules, **The Journal of Physical Chemistry Vol. 85**, No. 24 (1981) 3700.
- [16] N.K. Nag, D. Fraenkel, J.A. Moulijn y B.C. Gates, **Journal of Catalysis** **66** (1980) 162.
- [17] L. Xi-yao, K. Xiao-hong, Y. Xian-chun, Li Hui, T. Min, S. Lian-xia, S. Ya-hua y X. Guo-quin, **Research Institute of Petroleum Processing**, Beijing (1986) 100.
- [18] C. Gachet, M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, M. Lacroix, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, J.C. Duchet, S. Housni, M. Lakhdar, M.J. Tilliette, J. Bachelier, D. Cornet, P. Engelhard, C. Gueguen y H. Toulhoat, **Catalysis Today** **4** (1988) 7.
- [19] D. Ouafi, F. Mauge, J.C. Lavalley, E. Payen, S. Kasztelan, M. Houari, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **Catalysis Today** **4** (1988) 23.
- [20] M.Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J.l. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan y J.P. Bonnelle, **Catalysis Today** **4** (1988) 39.

- [21] E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **Catalysis Today** **4** (1988) 57.
- [22] J.C. Duchet, J.C. Lavalley, S. Housni, D. Ouafi, J. Bachelier, M. Lakhdar, A. Mennour y D. Cornet, **Catalysis Today** **4** (1988) 71.
- [23] J.C. Duchet, J.C. Lavalley, D. Ouafi, J. Bachelier, D. Cornet, C. Aubert, C. Moreau, P. Geneste, M. Houari, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **Catalysis Today** **4** (1988) 97.
- [24] C. Moreau, C. Aubert, R. Durand, N. Zmimita y P. Geneste, **Catalysis Today** **4** (1988) 117.
- [25] S. Kasztelan, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **J. Chim. Phys.** **80** (1983) 493.  
S. Kasztelan, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **J. Phys. Chem.** **91** (1987) 1503.
- [26] R. Candia, O. Sørensen, J. Villadsen, N.Y. Tøpsoe, B.S. Clausen y H. Tøpsoe, **Bull. Soc. Chim. Belg.** **93** (1984) 763.
- [27] B. Scheffer, J.J. Heijeinga y J.A. Moulijn, **The Journal of Physical Chemistry**, Vol. **91**, No. **18** (1987) 4752.
- [28] B. Scheffer, P. Molhoek y A. Moulijn, **Applied Catalysis** **46** (1989) 11.
- [29] B. Scheffer, P.J. Mangnus y J.A. Moulijn, **Journal of Catalysis** **121** (1990) 18.
- [30] K. Saiprasad Rao y G. Murali Dhar, **Journal of Catalysis** **115** (1989) 277.
- [31] F.E. Massoth, G. Muralidhar y J. Shabtai, **Journal of Catalysis** **85** (1984) 53.
- [32] Son-Ki Ihm, Sang-Jin Moon y Hyung-Joon Choi, **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. **29**, No. **7** (1990) 1147.
- [33] V.R. Choudhurry, **Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.** **16** (1977) 12.

- [34] A.K. Ghosh y R.A. Kydd, **Catal. Rev. Sci.-Eng.** **27** (4) (1985) 539.
- [35] L.G. Tejuca, C.H. Rochester, A. López Agudo y J.L.G. Fierro, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, **19** (1983) 2543.
- [36] J.L.G. Fierro, A. López Agudo, L.G. Tejuca y C.H. Rochester, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I**, **81** (1985) 1203.
- [37] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak y A. Somogyvari, **J. Catal.** **96** (1985) 115.
- [38] P.M. Boorman, J.F. Krizz, J.R. Brown y M. Ternan, in **Proceeding 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catal.**, Verlag Chemie, Weinheim, Vol. II (1984) 281.
- [39] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak y A. Somogyvary, **J. Catal.** **100** (1986) 287.
- [40] P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak y A. Somogyvari, **J. Catal.** **106** (1987) 544.
- [41] C. Muralidhar, F.E. Massoth y J. Shabtai, **J. Catal.** **85** (1984) 44.
- [42] K. Jiratova y M. Kraus, **Appl. Catal.** **27** (1986) 21.
- [43] J. Miciukiewicz, Q. Qader y F.E. Massoth, **Appl. Catal.** **49** (1989) 247.
- [44] Y. Okamoto y T. Imanaka, **J. Phys. Chem.** **92** (1988) 7102.
- [45] F.M. Mulcahy, M. Houalla y D.M. Hercules, in **"Proceedings, 9<sup>th</sup> Intern. Congr. Catal.**, Calgary, 1988" (M. J. Phillips y M. Ternan, Eds.) Chem. Inst. of Canada, Ottawa (1988) 1968.
- [46] Y. Okamoto, A. Maezawa, M. Kitamura y I. Toshinobu, **Appl. Catal.** **55** (1989) 215.

- [47] A. Corma, J.L.G. Fierro, J. Frontela, F. Melo., A. Mifsud y E. Sanz. "**XI Simp. Iberoam. Cat. Guanajuato, México**". Catálogo IMP SIC/Junio 1988 México D.F. pag. 537.
- [48] Ch. Papadopoulou, Ch. Kordulis y A. Lycourghiotis, **React. Kinet. Catal. Letter 33** (1987) 259.
- [49] Ch. Papadopoulou, A. Lycourghiotis, P. Grange y B. Delmon, **Appl. Catal. 38** (1988) 255.
- [50] H.K. Matralis, A. Lycourghiotis, P. Grange y B. Delmon, **Appl. Catal. 38** (1988) 273.
- [51] J. Ramirez, R. Cuevas, A. López Agudo, S. Mendioroz y J.L.G. Fierro, **Appl. Catal. 57** (1990) 223.
- [52] J.L.G. Fierro, R. Cuevas, J. Ramirez y A. López Agudo, **Bull. Soc. Chim. Belg. 100** (1991) 945.
- [53] R. Candia, B.S. Clausen, J. Bartholdy, H. Topsøe, in "**Proceedings 8<sup>th</sup> Int. Congr. Catalysis**", Berlin, Vol. II, Verlag Chemie, Weinheim (1984) 375.
- [54] Ch. Kordulis, A. Gouromihou, A. Lycourghiotis, C.H. Papadopoulou y H.K. Matralis, **Appl. Catal. 67** (1990) 39.
- [55] Z. Sarbak y S.L.T. Anderson, **Appl. Catal. 69** (1991) 235.
- [56] P.M. Boorman, K. Chong, R.A. Kydd y J.M. Lewis, **J. Catal. 128** (1991) 537.
- [57] J. Ramirez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat y M. Breyse, **Appl. Catal. 71** (1991) 351.

- [58] O. Poulet, R. Hubaut, S. Kasztelan y J. Grimblot, **10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis**, 19-24 July (1992) Budapest, Hungary, Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences. Preprint and Abstract Book, P154.
- [59] Y. Okamoto, H. Tomioka, T. Imanaka y S. Teranishi, **Journal of Catalysis** **66** (1980) 93.
- [60] R. Cid y G. Pecchi, **Applied Catalysis** **14** (1985) 15.
- [61] M.A. Peña, **Tesis Doctoral**, Universidad Complutense (1990).
- [62] F.J. Gil Llambias, **Tesis Doctoral**, Universidad Complutense (1980).
- [63] J. Lázaro, **Tesis Doctoral**, en proceso de redacción.
- [64] F. Chevalier, M. Guisnet y R. Maurel, **Proc. 6<sup>th</sup> Inter. Congr. Catalysis**, G.C. Bond, P.B. Wells, F.C: Tompkins, Eds. Vol. 1 (1977) 478.
- [65] J. Weitkamp y P.A. Jacobs, **Prepr. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.** **26** (1981) 9.
- [66] J. Weitkamp, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, Vol. **21** No. **4** (1982) 550.
- [67] A.M. Quesada Pérez, **Tesis Doctoral**, Universite Pierre et Marie Curie, Paris, France (1989).
- [68] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, M. Steyns, G. Froment y J. Weitkamp, **Proc. Inter. Conf. Zeol.** **5<sup>th</sup>** (1980) 607.
- [69] A. Corma, J.B. Monton y A.V. Orchilles, **Applied Catalysis** **16** (1985) 59.
- [70] F.E. Massoth, **Adv. Catal.** **27** (1978) 265.
- [71] R. López Cordero, J. Ramirez, J.V. García, A. Benítez y A. López Agudo, **10<sup>th</sup> Intern. Congr. Catalysis**, 19-24 July (1992) Budapest, Hungary. Institute

- of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences. Preprint and Abstract Book, p. 288.
- [72] R. Thomas, F.P.M. Kerholf, J.A. Moulijn, J. Medema y V.H.J. De Beer, **J. Catal.** **61** (1980) 559.
- [73] G. Kortüm, **Reflexionsspektroskopie**; Springer: Berlin (1973).
- [74] F.S. Stone, **In Surface Properties and Catalysis by Non-Metals**; J.P. Bonnelle, B. Delmon, E. Derovane, Eds.; Reidel: Dordrecht (1983) 237.
- [75] W.N. Delgass, G.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford, **Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis**; Academic: New York (1979).
- [76] Y. Yan, Q. Xin, S. Jiang y X. Guo, **Journal of Catalysis** **131** (1991) 234.
- [77] A. López Agudo, F.J. Gil Llambías, J.M.D. Tascón y J.L.G. Fierro, **Bull. Soc. Chim. Belg.**, **Vol.93, No. 8-9** (1984) 719.
- [78] J. Laine, F. Severino, C.V. Cáceres, J.L.G. Fierro y A. López Agudo, **Journal of Catalysis** **103** (1987) 228.
- [79] H. Topsøe, R. Candia, N. Topsøe y B.S. Clausen, **Bull. Soc. Chim. Belg.** **Vol. 93, No. 8-9** (1984) 783.
- [80] F.P.J.M. Kerkhoff y J.A. Moulijn, **Phys. Chem.** **83** (1979) 1642.
- [81] J.B. Peri, **J. Phys. Chem.** **69** (1965) 211.
- [82] P.D. Scokart, S.A. Selim, J.P. Damon y P.G. Rouxhet, **J. Colloid Interface Chem.** **70** (1979) 209.
- [83] J. Bernholc, J.A. Horsley, L.L. Murrell, L.G. Sherman y S. Soled, **J. Phys. Chem.** **91** (1987) 1526.
- [84] R. Zhang, J. Jagiello, J.F. Hu, Z.-Q Huang, J.A. Schwarz y A. Datye,

- Applied Catalysis A: General** **84** (1992) 123.
- [85] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 93, No. 8-9** (1984) 807.
- [86] S. Kasztelan, L. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **Bull. Soc. Chim., Vol. 96, No. 11-12** (1987) 1003.
- [87] V. Stuchlý y L. Beránek, **Applied Catalysis** **35** (1987) 35.
- [88] B. Delmon y J.L. Dallons, **Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 97, No. 7** (1988) 473.
- [89] J.M.J.G. Lipsch y G.C.A. Schuit, **Journal of Catalysis** **15** (1969) 179.
- [90] S.J. Tauster, T.A. Pecoraro y R.R. Chianelli, **Journal of Catalysis** **63** (1980) 515.
- [91] J. Bachelier, J.C. Duchet y D. Cornet, **Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 90, No. 12** (1981) 1301.
- [92] F.E. Massoth y G. Muralidhar, **Proc. of "The Climax Fourth International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum"** (H.F. Barry and P.C.H. Mit Eds.) Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan (1982) 343.
- [93] N. Topsøe y H. Topsøe, **Journal of Catalysis** **84** (1983) 386.
- [94] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, **Applied Catalysis** **13** (1984) 127.
- [95] R. Burch y A. Collins, **Applied Catalysis** **17** (1985) 273.
- [96] H. Topsøe y B.S. Clausen, **Applied Catalysis** **25** (1986) 273.

- [97] M. Daage, R.R. Chianelli, A.F. Ruppert, **10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis**, 19-24 July (1992) Budapest, Hungary. Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences. Preprint and Abstract Book, O32.
- [98] L. Portela, P. Grange y B. Delmon, **Bull. Soc. Chim. Belg. Vol. 100, No. 11-12** (1991) 985.
- [99] G. Descat, J. Bachelier, J.C. Duchet y D. Cornet, **Actas del 9º Simposio Iberoamericano de Catálisis**, Lisboa, Portugal, Vol. II (1984) 1284.
- [100] M.J. Ledoux y B. Djellouli, **Applied Catalysis** **67** (1990) 81.
- [101] G. Perot, **Catalysis Today** **10** (1991) 447.
- [102] H. Pines, W.O. Haag, **J. Am. Chem. Soc.** **82** (1960) 2471.
- [103] G.W. Skeelf, W.H. Frank, G.D. Stucky y K.G. Dwyer, Eds., **Acs Symp. Ser., 218** (1983) 369.