



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

*Evaluación catalítica de sistemas Pd-Pt/Al₂O₃-TiO₂ en la
hidrodesulfuración de dibenzotiofeno,
4,6-dimetildibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo:
Efecto del soporte y de la relación Pd:Pt.*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. en C. Sara Núñez Correa

ASESOR: **Dr. José Antonio de los Reyes Heredia**

México, D.F. Marzo, 2010



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

*Evaluación catalítica de sistemas Pd-Pt/Al₂O₃-TiO₂ en la
hidrodesulfuración de dibenzotiofeno,
4,6-dimetildibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo:
Efecto del soporte y de la relación Pd:Pt.*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:
M. en C. Sara Núñez Correa

ASESOR: **Dr. José Antonio de los Reyes Heredia**

México, D.F. Marzo, 2010

RESUMEN

Dentro de las modificaciones de las propiedades del soporte tradicional de Al₂O₃ con la adición de otro óxido, se ha demostrado que la formulación de óxidos mixtos permite obtener materiales con diferencias apreciables en sus propiedades fisicoquímicas, reportando cambios de tipo estructural, textural y de evolución termoquímica, además de cambios en las propiedades ácido-base superficiales y en su capacidad de transferencia electrónica del soporte hacia la fase metálica soportada. En el proceso de hidrotratamiento (HDT) catalítico de fracciones del petróleo para producir diesel, la TiO₂ como soporte alternativo a la Al₂O₃, ha mostrado un mayor potencial en la actividad en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HID). Sin embargo, la titania presenta ciertas desventajas sobre la alúmina como son: menor área superficial; mayor costo por unidad de volumen; y menor resistencia mecánica. Por consiguiente, con el fin de combinar y aprovechar las propiedades de cada metal, un óxido mixto de Al₂O₃-TiO₂ con relación molar Al/Ti=2 (AT2) y los correspondientes óxidos simples de Al₂O₃ (A) y TiO₂ (Ti) fueron sintetizados usando el método sol-gel a baja temperatura (5°C). En la síntesis se tomaron las relaciones molares *iso*-propanol:H₂O:HNO₃:alcóxido=65:20:0.2:1, usando como precursores orgánicos el *tri*-sec-butoxido de aluminio e *iso*-propoxido de titania. Los materiales fueron secados a 120 °C (1 h) y calcinados a 500°C (2 h).

Adicionalmente, en el desarrollo de nuevos catalizadores para la segunda etapa en el proceso de HDT, los metales preciosos, principalmente Pd y Pt han presentado propiedades hidrodesulfurantes e hidrogenantes superiores a los sulfuros convencionales de Mo y W. Sin embargo, estos catalizadores tienen la desventaja de ser sensibles al azufre remanente en esta etapa. En este sentido se ha reportado que las propiedades catalíticas de los catalizadores monometálicos son modificadas por la adición de un segundo metal, promoviendo cambios en su actividad, selectividad y estabilidad catalítica, además de presentar mayor resistencia al envenenamiento. Así, los soportes sintetizados A y AT2 fueron impregnados por la técnica de llenado de poros con solución acuosa de H₂PtCl₆Pt·H₂O y/o Pd(NO₃)₂·H₂O para obtener catalizadores de Pt, Pd y Pd-Pt con carga nominal total del 1% en peso. Los catalizadores bimetálicos con relación molar Pd:Pt = 80-20, 50-50 y 20-80 fueron preparados por impregnación simultánea. Los catalizadores fueron secados a 120 °C (4 h) y calcinados a 400°C (4 h).

La caracterización de los materiales sintetizados se realizó por fisisorción de N₂, difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de IR acoplada a la desorción a temperatura programada de piridina (IR-Py), medida del potencial- ζ , microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM), quimisorción de CO y reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂).

La formulación del óxido mixto AT2 presentó diferencias apreciables en sus propiedades fisicoquímicas respecto a los óxidos simples de alúmina y titania, reportando cambios de tipo estructural, textural y de evolución termoquímica, además de cambios en las propiedades ácido-base superficiales y en su capacidad de transferencia electrónica del soporte hacia la fase metálica soportada. Así, dentro de los resultados de la caracterización de los soportes, se destaca un incremento en el área superficial en AT2 (460 m²/g) con respecto a la Al₂O₃ (370 m²/g) y un incremento del 20% en la cantidad de sitios ácidos (tipo Lewis) de mayor fuerza.

Por otro lado, un problema que se ha abordado en los procesos de HDT es la selección de catalizadores activos y selectivos para las diversas reacciones que ocurren en este proceso. En el caso específico de la HDS e HID, éstas son reacciones que pueden inhibirse mutuamente por las condiciones de operación a las que se desarrollan individualmente, principalmente por limitaciones termodinámicas. Adicionalmente, una de las dificultades para obtener una ultra profunda HDS es la difícil conversión de moléculas más refractarias de tipo alquil-dibenzotiofeno, las cuales son desulfuradas principalmente previa hidrogenación parcial del anillo aromático, por lo cual la capacidad hidrogenante del catalizador representa un factor importante en este proceso.

Para evaluar las propiedades hidrogenantes e hidrodeshulfurantes de los sistemas estudiados en este trabajo, los catalizadores previamente reducidos a 350 °C en flujo de H₂ fueron probados en la HID de bifenilo (BF) y en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DM-DBT). Las reacciones fueron realizadas en un reactor trifásico con 100 mL de dodecano como solvente a 300°C y 5.5 MPa. Adicionalmente, la pérdida de actividad por envenenamiento con azufre, fue evaluada, a las mismas condiciones de reacción, en la HID de BF en presencia de H₂S.

La actividad hidrogenante en la conversión de BF del catalizador con mayor concentración de Pd fue superior a la observada en el Pt tanto en el soporte A como en AT2, confirmando la capacidad hidrogenante de los sistemas con base en paladio. Por otro lado, aun cuando en

todos los catalizadores la presencia de azufre registró disminución en la constante de actividad catalítica, el efecto de la adición de titania en el óxido mixto y/o de la acidez del soporte, fue significativo al calcular un coeficiente de envenenamiento de 13 para el catalizador 8Pd2Pt/AT2 y de 167 para la misma composición soportada en alúmina. Resaltando el efecto del soporte en la tioreistencia de estos sistemas.

Los catalizadores bimetálicos Pd-Pt presentaron mayor conversión de los compuestos órgano azufrados, respecto a los sistemas monometálicos. La incorporación de TiO₂ en el soporte convencional de Al₂O₃ fue favorable en la actividad catalítica de los catalizadores de los metales nobles probados. En particular, el sistema con relación equimolar Pd-Pt soportado en el óxido mixto AT2 presentó la mayor actividad en la HDS del 4,6-DM-DBT por lo que se eligió éste catalizador para realizar pruebas en competencia de la HID de BF y HDS 4,6-DM-DBT.

Los resultados de HRTEM y TPR proporcionan evidencias sobre el efecto de la presencia de Ti en la superficie del catalizador, la cual modifica el comportamiento catalítico como resultado de cambios en las propiedades electrónicas de la fase activa (modificando la dispersión y la reducibilidad de la fase activa), lo cual podría sugerir que las distintas interacciones metal-metal, metal-soporte, intrínsecas e inducidas por la naturaleza y concentración de los metales, justifica la diferencia en actividad y selectividad.

Los resultados obtenidos confirman que los sistemas Pd-Pt/Al₂O₃-TiO₂ son potencialmente atractivos para ser utilizados en la segunda etapa del hidrotratamiento.

ÍNDICE		
I	INTRODUCCIÓN	1
II	HIDROTRATAMIENTO	4
	2.1 Generalidades	4
	2,1,1 Hidrotratamiento catalítico de diesel	4
	2,1,2 Hidrodesulfuración	5
	2,1,3 Hidrogenación de compuestos aromáticos	8
	2,1,4 HDS vs HID	10
	2.2 Antecedentes	12
	2,2,1 HDS de Dibenzotiofeno	12
	2,2,2 HDS del 4,6-Dimetil dibenzotiofeno	15
	2,2,3 HID de Bifenil	21
III	CATALIZADORES	22
	3.1 Fase Activa	24
	3.1.1 Generalidades	24
	3.1.2 Sistema Pd-Pt	27
	3.1.3 Sistema Pd-Pt en HDT	29
	3.2 Efecto del Soporte	31
	3.2.1 Proceso sol-gel	32
	3.2.2 Acidez	33
	3.2.3 Óxidos mixtos Al ₂ O ₃ -TiO ₂	36
	3.2.3.1 Alúmina	36
	3.2.3.2 Titania	38
	3.2.3.3 Al ₂ O ₃ -TiO ₂	39
	3.2.4 Sistemas Pd-Pt /Al ₂ O ₃ -TiO ₂ en HDT	43
	HIPOTESIS y OBJETIVOS	44

IV	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	45
4.1	Preparación de Materiales	45
4.1.1	Síntesis del soporte	45
4.1.2	Preparación de catalizadores	46
4.1.3	Nomenclatura	47
4.2	Evaluación catalítica	48
4.2.1	Activación de catalizador	48
4.2.2	Pruebas de reacción	48
4.2.3	Análisis de Productos de reacción	50
4.3	CARACTERIZACIÓN	51
4.3.1	Fisorción de N ₂	51
4.3.2	Análisis Térmico	51
4.3.3	Potencial- ζ	51
4.3.4	Espectroscopia de IR con ads-des de piridina	52
4.3.5	Reducción a temperatura programada	54
4.3.6	Quimisorción de CO	55
4.3.7	Microscopia electrónica de alta resolución	55
V	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
5.1	Caracterizaron soportes	56
5.2	Caracterizaron catalizadores	73
VI	ACTIVIDAD CATALÍTICA	83
6.1	HID de bifenilo	82
6.2	HDS de DBT	88
6.3	HDS del 4,6-DMDBT	91
6.4	HDS del 4,6-DMDBT vs. HID de Bifenilo	101
VII	DISCUSIÓN GENERAL	104
	CONCLUSIONES	113
	BIBLIOGRAFIA	115
	APÉNDICES	119
A	Diesel	120
B	Proceso Sol-Gel	125
C	Actividad catalítica	129
D	Ec. BET Y BJH	132
E	Coefficiente de extinción (IR-Py)	134
F	Propiedades cristalograficas de Pd y Pt	136
G	Dispersión y tamaño de partícula	138

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el cuidado del medio ambiente es uno de los temas de mayor consideración en el ámbito mundial. Las leyes ambientales relativas a las emisiones contaminantes provenientes de fuentes fijas y móviles son cada vez más estrictas. Siendo los combustibles los principales productos del procesamiento de petróleo; de éstos la demanda por el diesel va en continuo aumento. En consecuencia, la calidad de este combustible es primordial para su comercialización y uso, pues se plantea que contengan cantidades cada vez más bajas de contaminantes cumpliendo con estándares en cada país. Lo anterior debido a que cuando el combustible se quema se produce esencialmente calor, CO₂ y H₂O. Sin embargo también se producen determinadas cantidades de CO y óxidos de azufre y nitrógeno (SO_x y NO_x), principales responsables de la contaminación ambiental. Las cantidades producidas de estos últimos óxidos dependen de la cantidad de heteroátomos (S, N y O) contenidos en el combustible. Otros importantes compuestos que afectan la combustión y promueven la emisión de partículas contaminantes son los compuestos aromáticos, moléculas que contienen al menos un anillo de benceno en su estructura. El contenido de estos compuestos influye directamente en índice de cetano, medida clave en la calidad de diesel.

Actualmente en México el límite máximo permisible de contenido de azufre en el diesel es de 15 ppm y 30% en volumen de aromáticos (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). En este contexto se han propuesto diversas alternativas en los procesos para la disminución de emisiones contaminantes, entre las que se puede mencionar: *i*) el diseño de nuevos catalizadores más activos en los procesos de hidrotreatmento (HDT) y más resistentes al envenenamiento; *ii*) la modificación de las condiciones de operación de las refinerías; y *iii*) la alteración del esquema actual de proceso de HDT, entre otras [1-4].

En México, los procesos de HDT para el diesel, utilizan una sola unidad en donde ocurren principalmente reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación; en esta unidad se pueden combinar diferentes lechos catalíticos. Según varios autores [2-6] es difícil de conseguir que un catalizador sea capaz de lograr ambas reacciones a las mismas condiciones en un único reactor. Una opción, ya patentada propuesta por Haldor Topsøe [6], consiste en realizar el proceso en dos etapas y con un esquema a contra corriente. Los lechos catalíticos en este arreglo pueden constituirse de tal manera que su función sea específica en cada unidad, además de mantener parámetros de temperatura y presión que favorezcan cada reacción. Así, en la primera etapa se elimina la mayor parte de los compuestos azufrados empleando los catalizadores tradicionales $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, y en la segunda etapa se eliminan compuestos aromáticos en presencia de bajas concentraciones de azufre, con catalizadores de metales preciosos (principalmente $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$) o $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$.

En el desarrollo de nuevos catalizadores para la segunda etapa del HDT, los metales preciosos, principalmente Pd y Pt han presentado propiedades hidrodesulfurantes e hidrogenantes superiores a los catalizadores convencionales a base de sulfuros de Mo y W [8]. Sin embargo, estos catalizadores tienen la desventaja de ser sensibles al azufre remanente en esta etapa. En este sentido se ha reportado que las propiedades catalíticas de los catalizadores monometálicos se modifican por la adición de un segundo metal, promoviendo cambios en su actividad, selectividad y estabilidad catalítica, además de presentar mayor resistencia al envenenamiento [9-12]. Estos cambios están relacionados con las propiedades físicas y electrónicas de las partículas formadas dependiendo de las condiciones de síntesis, del soporte y sobre todo de la naturaleza de los metales involucrados.

Por otro lado, entre las modificaciones de las propiedades del soporte tradicional de Al_2O_3 se incluyen varias opciones como la adición de un segundo óxido. Se ha demostrado que la formulación de óxidos mixtos permite obtener materiales con diferencias apreciables en sus propiedades fisicoquímicas, reportando cambios de tipo estructural, textural y de evolución termoquímica, además de cambios en las propiedades ácido-base superficiales y en su capacidad de transferencia electrónica del soporte hacia la fase metálica soportada [13-16]. En el proceso de HDT el TiO_2 como soporte alternativo a la Al_2O_3 , ha mostrado un comportamiento excepcional y mayor potencial en la actividad de reacciones de HDS e HID [17-18]. Sin embargo, la titania presenta ciertas desventajas sobre la Al_2O_3 como son: menor área superficial; mayor costo por unidad de volumen; y menor resistencia mecánica. Por consiguiente, con el fin de combinar y aprovechar las propiedades de cada óxido, el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ha despertado gran interés para ser utilizado como soporte de catalizadores de HDT [19-23].

A pesar de existir gran número de estudios sobre el desarrollo de catalizadores para las diversas reacciones que ocurren en el proceso de HDT, aún existe controversia respecto a la génesis de propiedades catalíticas de sistemas como los que se basan en metales preciosos, siendo los principales tópicos de interés:

- i) Los tratamientos térmicos de preparación y activación del catalizador, los cuales están relacionados con las propiedades electrónicas resultantes en estos sistemas;
- ii) La formación de fases metálicas dependiendo de las concentraciones de los metales, así como la estabilidad y actividad catalítica de las mismas;
- iii) La influencia del tipo de soporte y sus propiedades fisicoquímicas del mismo; resaltando el papel de los soportes ácidos;
- iv) La resistencia al envenenamiento por compuestos azufrados.

En este contexto, la propuesta de este trabajo es caracterizar y evaluar la actividad y selectividad de catalizadores Pd-Pt soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-Dimetil dibenzotiofeno, así como en la hidrogenación de bifenil, con el fin de lograr un mayor conocimiento de los factores que determinan la capacidad hidrogenante e hidrodesulfurante de estos sistemas. Se espera obtener información que permita un mejor control de las propiedades catalíticas y con esto desarrollar materiales con características óptimas para el proceso de hidrotratamiento.

CAPÍTULO II

HIDROTRATAMIENTO

2.1 GENERALIDADES

2.1.1. Hidrotratamiento Catalítico

Entre los procesos involucrados en la refinación del petróleo, existe un grupo de reacciones clasificadas con el nombre de *Hidrotratamiento catalítico*. En estas transformaciones, las fracciones del petróleo reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Las condiciones de operación en los procesos de hidrotratamiento (HDT) son: presión (5 a 17 MPa), temperatura (~250 a 400 °C), el gasto másico y el tipo de catalizador, son función de los objetivos establecidos para la unidad de HDT. Las operaciones de HDT se pueden dividir a su vez en hidroconversión e hidropurificación [24]. En el primer caso se trata de reacciones que involucran un cambio profundo en la estructura de las moléculas del hidrocarburo para obtener combustibles más refinados con moléculas más pequeñas y relaciones H/C más elevadas. Para las operaciones del segundo grupo, solamente ocurren cambios menores en el esqueleto molecular, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de las cargas. En la hidropurificación pueden ocurrir simultáneamente diversas reacciones, que se nombran en función del elemento a eliminar:

- ◆ Hidrodesulfuración (HDS): eliminación de compuestos azufrados;
- ◆ Hidrodesaromatización (HDA): hidrogenación de compuestos aromáticos;
- ◆ Hidrodesnitrogenación (HDN): reducción de compuestos nitrogenados;
- ◆ Hidrodesmetalación (HDM): separación de metales (principalmente Ni y V);
- ◆ Hidrodesoxigenación (HDO): disminución de compuestos oxigenados;

La cantidad de heteroátomos presentes en las cargas de hidrotratamiento depende del origen del petróleo, como se describe en el Apéndice A (Hidrotratamiento).

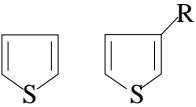
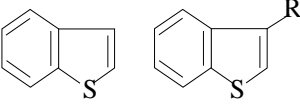
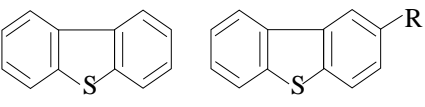
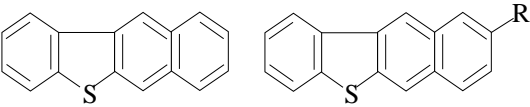
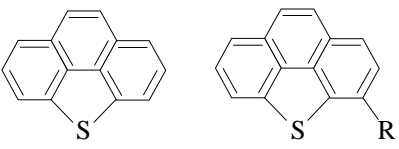
2.1.2 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es una de las aplicaciones más importantes del proceso de hidrotratamiento catalítico. La reacción deseada en la HDS es la hidrogenólisis del enlace C-S y su conversión a H₂S e hidrocarburos, de acuerdo a la siguiente reacción general:



Estas reacciones son irreversibles bajo condiciones industriales de reacción (temperaturas entre 340-425°C y 5-10 MPa de presión). Las constantes de equilibrio disminuyen al incrementarse la temperatura, confirmando la exotermicidad de la reacción. En compuestos azufrados aromáticos, la remoción de azufre ocurre con o sin la hidrogenación del anillo heterocíclico [24-25]. No obstante, algunos autores señalan que es indispensable que ocurra una hidrogenación previa a la ruptura del enlace S-C [26]. Por otro lado, la dificultad para obtener una HDS ultra-profunda en los procesos de HDT se debe a la baja reactividad de moléculas más refractarias de tipo alquil-dibenzotiofenicas. En la Tabla II.1 se presentan algunos de los compuestos azufrados presentes en el crudo en orden de reactividad decreciente en HDS [27].

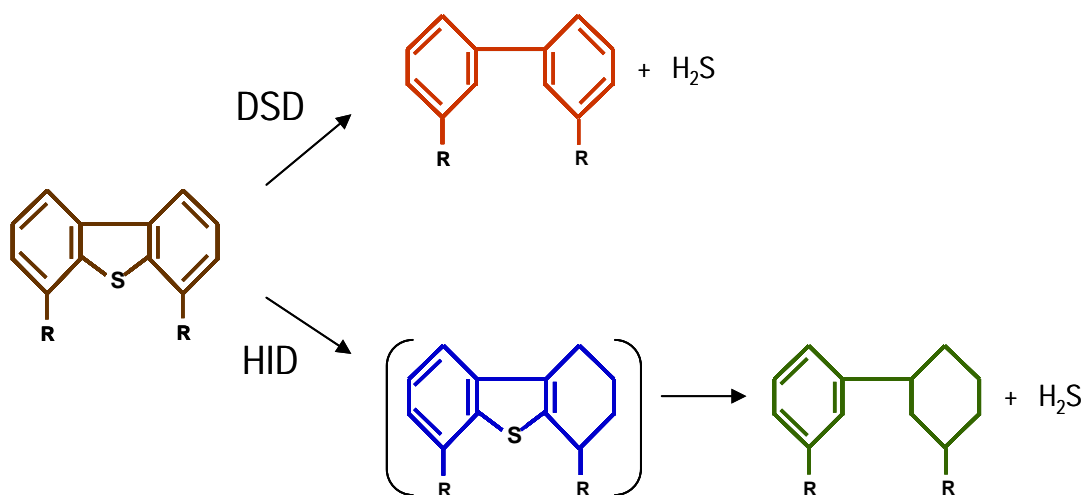
Tabla II.1. Compuestos azufrados contenidos en los petróleos crudos [27].

COMPUESTO	ESTRUCTURA
Tioles (mercaptanos) Disulfuros Sulfuros	RSH RSSR' RSR'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Dibenzotiofenos	
Benzo[naft]tiofenos	
Benzo[def]dibenzotiofenos	

↓
Reactividad

La reactividad de los compuestos organo-azufrados en el proceso de HDS depende de varios factores, siendo los efectos electrónicos y estéricos los más importantes. El compuesto primero debe ser adsorbido en la superficie del catalizador y esta etapa puede ser afectada por la fuerza del enlace formado en la adsorción y por competencia de otras especies (*i.e.* H_2S , hidrocarburos aromáticos y compuestos nitrogenados) que pueden enlazarse al mismo sitio activo. Diversos investigadores [24-28] reportan que el proceso de HDS exhibe cinéticas de tipo Langmuir-Hinshelwood, lo cual es consistente con el mecanismo competitivo de adsorción. En la adsorción del compuesto azufrado en la superficie del catalizador, la fuerza de enlace coordinado depende de un balance entre la capacidad de la molécula para donar electrones al sitio metálico, ya sea del azufre o del sistema π de la molécula, y de factores estéricos que limitan su interacción [29].

La descripción de la actividad catalítica y la selectividad en la HDS de compuestos tipo dibenzotiofeno, es normalmente referida a las vías de reacción presentadas de manera general en el Esquema 2.1. Esta red presenta dos vías paralelas de reacción: la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID) [26]. La DSD involucra la ruptura del enlace C-S conservando la aromaticidad de los anillos para producir compuestos tipo bifenil. Bajo condiciones de HDS (*i.e.* en presencia de compuestos organo-azufrados), los compuestos tipo bifenil no se hidrogenan fácilmente [30-31]. Por la ruta de HID, uno de los anillos aromáticos se hidrogena, conservando el heteroátomo, para producir intermediarios del tipo tetrahidrodibenzotiofeno y hexahidrodibenzotiofeno. Estos compuestos reaccionan vía ruptura del enlace C-S y una segunda hidrogenación puede ocurrir para producir compuestos tipo ciclohexilbenceno.



Esquema 2.1 Rutas de reacción generales en la HDS de compuestos tipo alquil-dibenzotiofeno. R = H, CH_3 u otro [26].

La dificultad para obtener una adecuada evaluación cinética en la HDS de los compuestos organo-azufrados radica, entre otras, en distinguir la relativa contribución de las diferentes vías en la formación de un producto. Esto se vuelve aún más complicado cuando se utilizan catalizadores ácidos, ya que previo a la hidrogenación o desulfuración, pueden ocurrir reacciones de isomerización o desalquilación. Por esta razón, se han generado distintas teorías respecto a los mecanismos de las reacciones mostradas en el Esquema 2.1, entre las que destacan los trabajos de Bataille y *col.* [26], Michaud y *col.* [30] y Prins y *col.* [32-33]. Es importante mencionar que las condiciones de reacción y tipo de catalizador usado son, entre otros, factores determinantes en el mecanismo de reacción, tema que será abordado en las siguientes secciones.

Resulta interesante que a pesar de que algunos compuestos organo-azufrados presentan un esquema de reacción similar, como es el caso del dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), bajo las mismas condiciones convencionales de HDS, la selectividad hacia productos de DSD e HID es muy diferente, encontrando que la vía de DSD contribuye el 80% de la actividad en el DBT, mientras que en el 4,6-DMDBT es tan sólo del 20% [30,34-35]. Lo anterior ha sido atribuido al tipo de adsorción de los reactantes en el catalizador, a efectos electrónicos y a efectos estéricos que intervienen en la reactividad de los reactantes. Sin embargo, las diferencias en reactividad de estos compuestos no han sido establecidas completamente. En este sentido, se han realizado diversos estudios comparativos de los mecanismos de reacción del 4,6-DMDBT y el DBT sobre catalizadores convencionales a base de sulfuros de CoMo y NiMo [24,27,29-31,34-39].

Kabe y *col.* [34] y Meiller y *col.* [35], mediante la determinación del calor de adsorción del DBT y del 4,6-DMDBT y por pruebas de HDS de reacciones en competencia con estos compuestos (en catalizador tipo CoMo/Al₂O₃), indican que las diferencias en reactividad no son debidas a diferencias en la constante del equilibrio de adsorción, ya que estos compuestos son adsorbidos de manera similar.

Por otro lado, Ma y *col.* [39] a partir de la velocidad de reacción observada en diferentes compuestos azufrados y cálculos teóricos de mecánica cuántica, determinaron que la densidad electrónica del átomo de azufre se incrementa con respecto al tamaño del compuesto, esto es: tiofeno < benzotiofenos < dibenzotiofeno < 4,6-dimetildibenzotiofeno. Concluyendo que si la densidad electrónica fuera solo el factor controlante, se podría esperar que el dibenzotiofeno fuera más reactivo que el tiofeno. Sin embargo, como se observa en la Tabla II.1 la reactividad de estos compuestos contradice esta hipótesis; por lo tanto, los impedimentos estéricos son más importantes que los factores electrónicos en estas moléculas.

2.1.3 Hidrogenación de aromáticos

En México las especificaciones ambientales relativas a la calidad de los combustibles, además de limitar el contenido de azufre (<15 ppm), también definen la concentración mínima de compuestos aromáticos (30% volumen), ya que el contenido de estos compuestos influye directamente en el índice de cetano, medida indicativa de la calidad de diesel. Además de afectar la combustión, el contenido de aromáticos en los combustibles repercute en la emisión de partículas y la formación de compuestos orgánicos volátiles, fuertes contaminantes del medio ambiente.

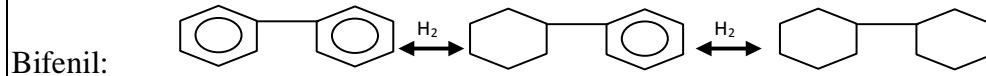
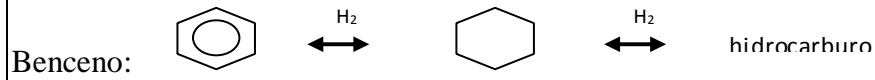
La hidrogenación de compuestos aromáticos es una reacción reversible con limitaciones termodinámicas a las condiciones de operación normalmente usadas en el HDT, obteniendo conversiones normalmente menores al 100%. Estas reacciones son exotérmicas y el grado de avance de reacción disminuye con el aumento de temperatura. En la práctica es necesario operar a altas presiones parciales de hidrógeno para lograr la hidrogenación de los hidrocarburos en un grado considerable [24, 28,40-42].

Los aromáticos son moléculas que contienen al menos un anillo de benceno, en cuya estructura existen seis electrones situados en orbitales π , lo cual se representa como una nube electrónica por encima y por debajo del plano de la molécula. Estos electrones, por efecto de la resonancia, están más deslocalizados que los electrones σ , por lo cual están más disponibles para sufrir el ataque de un reactivo que los necesite. Por todo ello, las reacciones típicas del anillo bencénico implican el actuar como una fuente de electrones, es decir, actúan como una base, y reaccionan con compuestos deficientes en electrones (reactivos electrofílicos o ácidos) [43].

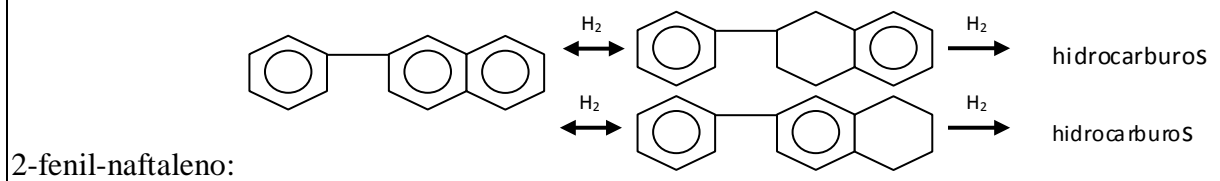
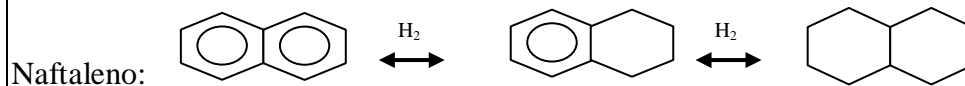
Se ha observado que después del HDT el contenido de monoaromáticos es superior al de di- y triaromáticos [24,40]. Esto puede deberse a que la hidrogenación del primer anillo es generalmente más sencilla que la del último, debido a que la energía de resonancia de este último anillo es mayor y por lo tanto es más estable. Algunas de estas reacciones se ejemplifican en la Tabla II.2. A las condiciones de operación empleadas en el HDT, los compuestos monoaromáticos presentan la hidrogenación completa sin formación de productos parcialmente hidrogenados. Cuando existen más grupos fenil la HID de los anillos es secuencial, observándose el mismo tipo de HID para el caso de los diaromáticos. Sin embargo, cuando se utilizan triaromáticos o más anillos intercalados, la reacción de hidrogenación satura uno o dos de los anillos para posteriormente proceder al rompimiento de la molécula, sin hidrogenar los últimos anillos de la molécula [40-41].

Tabla II.2. Reacciones de HID de los diferentes tipos de aromáticos [40].

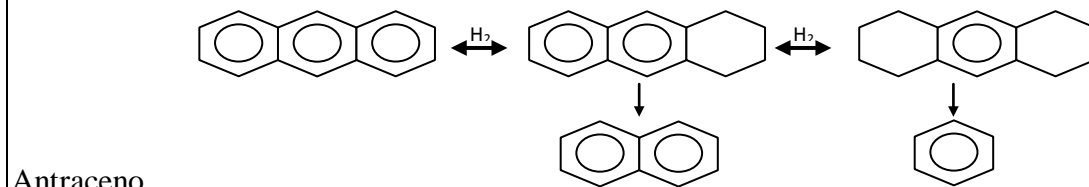
MONOAROMÁTICOS



DIAROMÁTICOS



TRIAROMÁTICOS



2.1.4 HDS vs HID

En los procesos de HDS en donde los niveles de azufre deben ser reducidos a menos de 50 ppm, dos clases importantes de inhibición son las provocadas por hidrocarburos aromáticos (presentes en la alimentación), y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) producido durante las reacciones de HDS [24,28-29,31]. Existen también diversos estudios en los que se resalta el caso contrario, la inhibición de las reacciones de HID de aromáticos por la presencia de compuestos azufrados [40-41,44].

En el caso específico de la HDS e HID, éstas son reacciones que pueden inhibirse mutuamente por las condiciones de operación a las que se desarrollan individualmente, principalmente por limitaciones termodinámicas [24,28,40]. Así, en el proceso de HDT bajo un esquema en dos etapas, la importancia de las condiciones de reacción diseñadas y las propiedades de la fase activa empleada en cada una, son cruciales para lograr una aceptable la disminución de azufre (< 15 ppm) y de compuestos aromáticos (10 % vol.), Figura 2.1.

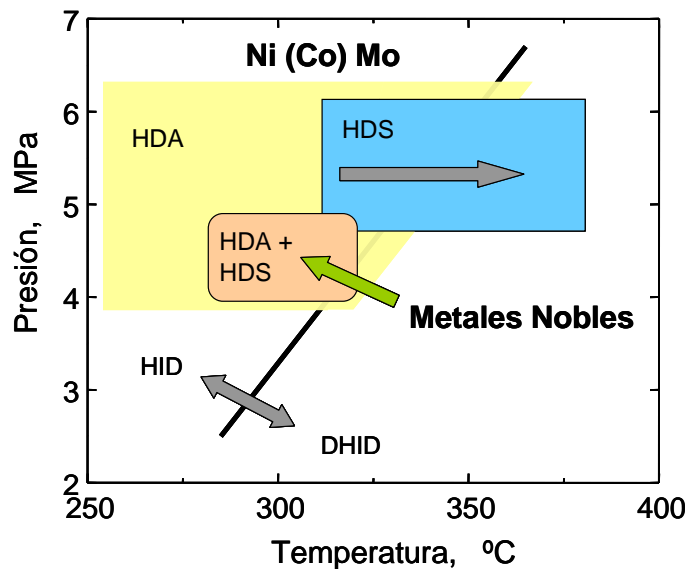


Figura 2.1 Limitaciones termodinámicas en reacciones de HDS y HID, tomado de la referencia [10].

La competencia por la adsorción en los sitios catalíticos entre los compuestos organo-azufrados y los hidrocarburos aromáticos, representa un factor importante en los procesos de HDT. Esta adsorción competitiva influye de forma negativa en la velocidad global de reacción. Por ejemplo, en el caso de la HDS de compuestos tipo alquil-dibenzotiofeno, estas son moléculas que se desulfuran principalmente previa hidrogenación parcial del anillo aromático [26], por lo cual la fuerte adsorción de los hidrocarburos aromáticos en los sitios catalíticos representa un potencial inhibidor en el proceso de HDS.

Por otra parte, la inhibición por H_2S es un fenómeno complejo, principalmente porque la presencia de S puede alterar la superficie del catalizador y provocar su desactivación debido al envenenamiento de la superficie con azufre. En los procesos de HDT, la hidrogenación se efectúa en presencia de H_2S , en concentraciones que varían dependiendo del esquema de procesamiento. En el proceso de una etapa, la concentración de azufrados es alta y se consideran valores del 1% en volumen de H_2S . Por otro lado, si se considera un proceso multi-etapas, la concentración de H_2S es del orden de algunas ppm debido a un proceso de separación previo a la entrada del reactor de hidrogenación [2,5,24,29].

Whitehurst y *col.* [29], asumiendo que existen dos tipos diferentes de sitios catalíticos (en catalizador tipo $CoMoS/Al_2O_3$), plantean que la inhibición por H_2S afecta tanto los sitios de hidrogenación, como los de desulfuración directa, pero con mayor efecto negativo en los sitios de desulfuración directa, en acuerdo con otras publicaciones [24-31].

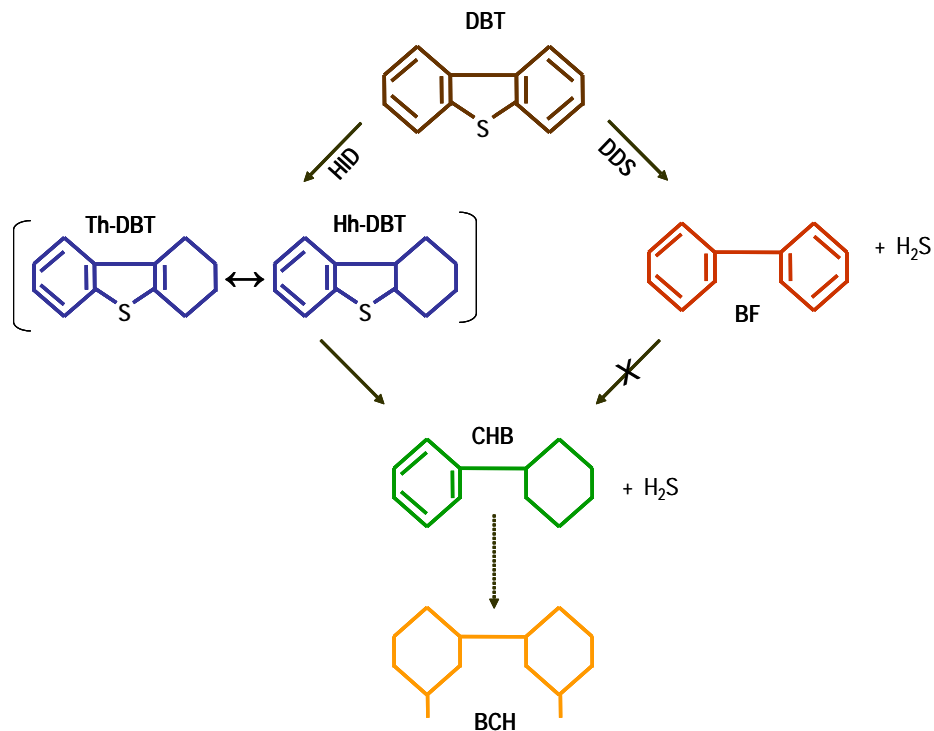
El grado de inhibición por H_2S es menor para compuestos tipo alquil sustituidos, pero la velocidad global de reacción de estos compuestos es tan baja que cualquier inhibición es un problema mayor cuando se intenta lograr la ultra profunda HDS.

2.2 ANTECEDENTES

Para lograr disminuir el contenido de azufre en el diesel de los niveles actuales (300-500 ppm) a próximos niveles permitidos (15-50 ppm), las moléculas que tienen que ser tratadas son principalmente dibenzotiofenos y moléculas más refractarias de tipo alquil-dibenzotiofenos. Entre los compuestos más utilizados como moléculas modelo en la investigación a nivel laboratorio se encuentran el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

2.2.1. Hidrodesulfuración del DBT

Houlla y *col.* [45] propusieron las rutas de reacción de la HDS de DBT sobre catalizadores CoMo/Al₂O₃ que se presenta en el Esquema 2.2 y es generalmente aceptada por la comunidad especializada desde 1980. Esta red presenta dos vías paralelas de reacción: la desulfuración directa (DSD) y la hidrogenación (HID). La DSD en este esquema involucra la ruptura del enlace C-S conservando la aromaticidad de los anillos y produciendo bifenil (BF), el cual posteriormente puede hidrogenarse. Por la vía de HID el heteroátomo se conserva pero uno de los anillos aromáticos se hidrogena para producir tetra-hidro-dibenzotiofeno (Th-DBT) y hexa-hidro-dibenzotiofeno (Hh-DBT).

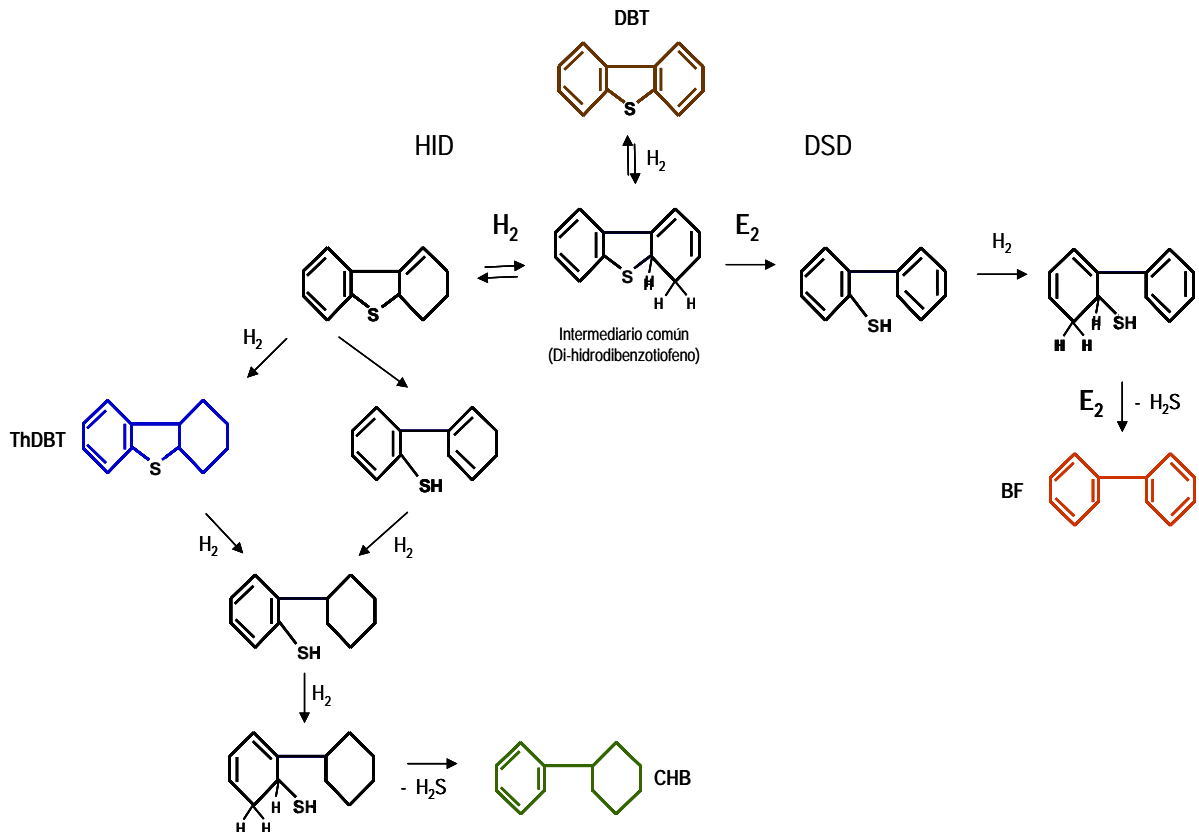


Esquema 2.2. Vías de reacción en la HDS del DBT propuesto por Houlla y *col.* [45].

Este par de compuestos reacciona vía ruptura del enlace C-S y una segunda hidrogenación para producir ciclohexilbenceno (CHB) que es el producto donde convergen las dos vías. La completa hidrogenación del CHB mediante una reacción lenta produce el biciclohexil (BCH).

Mediante el Esquema 2.2, la vía de DSD aporta un 80 % de la velocidad global de HDS; además mediante este mecanismo para la conversión del DBT, el consumo de hidrógeno es mínimo. Así como Houalla y *col.* [45], otros investigadores [2,5,37,44] reportan que las velocidades de hidrogenación del BF y CHB son menores en uno o dos órdenes de magnitud respecto a la DSD, coincidiendo en distinguir como producto principal al BF. Una observación importante en la que coinciden varios autores, es que la velocidad de HID del DBT depende fuertemente de la composición del catalizador. Houalla y *col.* [45] encontraron que la concentración de CHB sobre un catalizador de NiMo/Al₂O₃ era tres veces más alta que sobre un catalizador de CoMo/Al₂O₃.

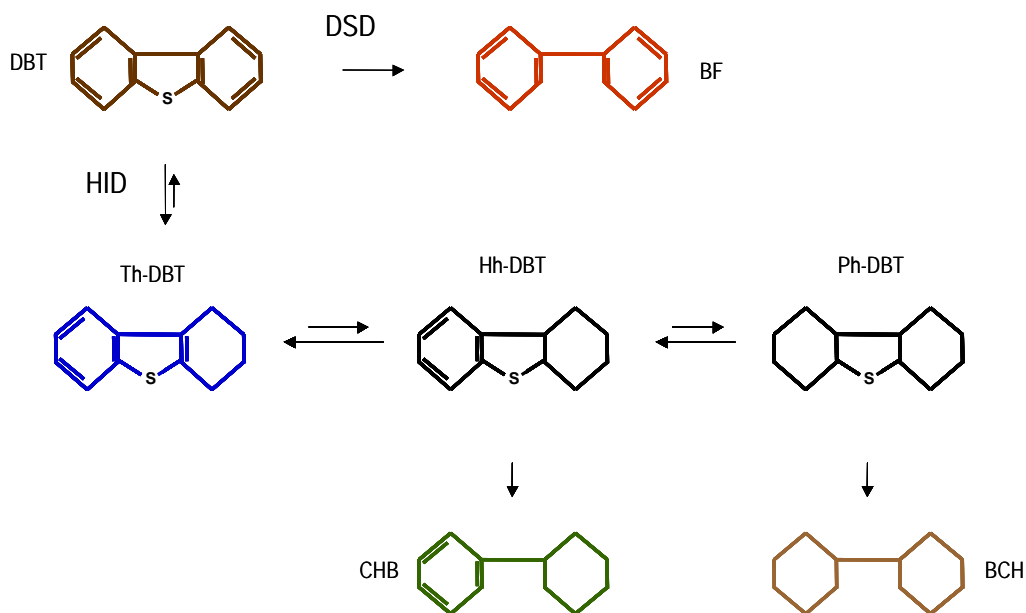
Una importante contribución en el mecanismo de HDS para el DBT, fue propuesta en el 2000 por Bataille y *col.* [26] utilizando catalizadores tipo Co(Ni)-Mo soportados en alúmina. Los autores proponen la formación de un intermediario común en las dos rutas de reacción, Esquema 2.3. Este intermediario resulta de la hidrogenación de uno de los dobles enlaces adyacentes al átomo de azufre para obtener un producto di-hidrogenado.



Esquema 2.3. Vías de reacción en la HDS del DBT propuesta por Bataille y *col.* [26].

A partir de este intermediario común (di-hidrodibenzotiofeno), la formación de bifenil por la vía de DSD se realiza mediante reacciones subsecuentes de hidrogenación (H_2), seguida de una reacción de eliminación (E_2). Bajo esta ruta de reacción, los autores reportan que no es factible la hidrogenación del bifenil producido. En la vía de HID, la hidrogenólisis se realiza después de varias etapas, iniciando con la hidrogenación completa de uno de los anillos. Sin embargo, la ruptura de uno de los enlaces C-S también puede ocurrir después de la hidrogenación parcial de uno de los anillos.

Por su parte, Egorova y Prins [32] junto con otros autores [9,46] cuestionan la propuesta de un intermediario común parcialmente hidrogenado en las dos vías de HDS del DBT, la cual se basa en la suposición de que los mecanismos E_2 son la principal etapa en la ruptura del enlace C-S. El Esquema 2.4 presenta las rutas de reacción propuestas por Egorova y Prins [32]. Los autores asumen que la hidrogenólisis es una alternativa al mecanismo E_2 cuando no existe un átomo β -H disponible. Ellos sugieren que la HDS del DBT ocurre por la hidrogenólisis de los dos enlaces C-S. Además sugieren que la estabilidad del intermediario propuesto por Bataille y col. [26], es extremadamente baja desde el punto de vista energético [5], al mismo tiempo se considera que la hidrogenación de dobles enlaces C-C con tres sustituyentes ($RXC=CHR'$) es más difícil que en el caso de dos sustituyentes ($RHC=CHR'$) [43]. Por lo anterior, Egorova y Prins asumen que las dos vías para las HDS no tiene un intermediario común y son determinadas por la conformación de la molécula del DBT adsorbida [32]. La DSD ocurre mediante la adsorción σ del DBT vía el átomo de azufre y la HID procede mediante la adsorción π del reactante vía el sistema aromático.

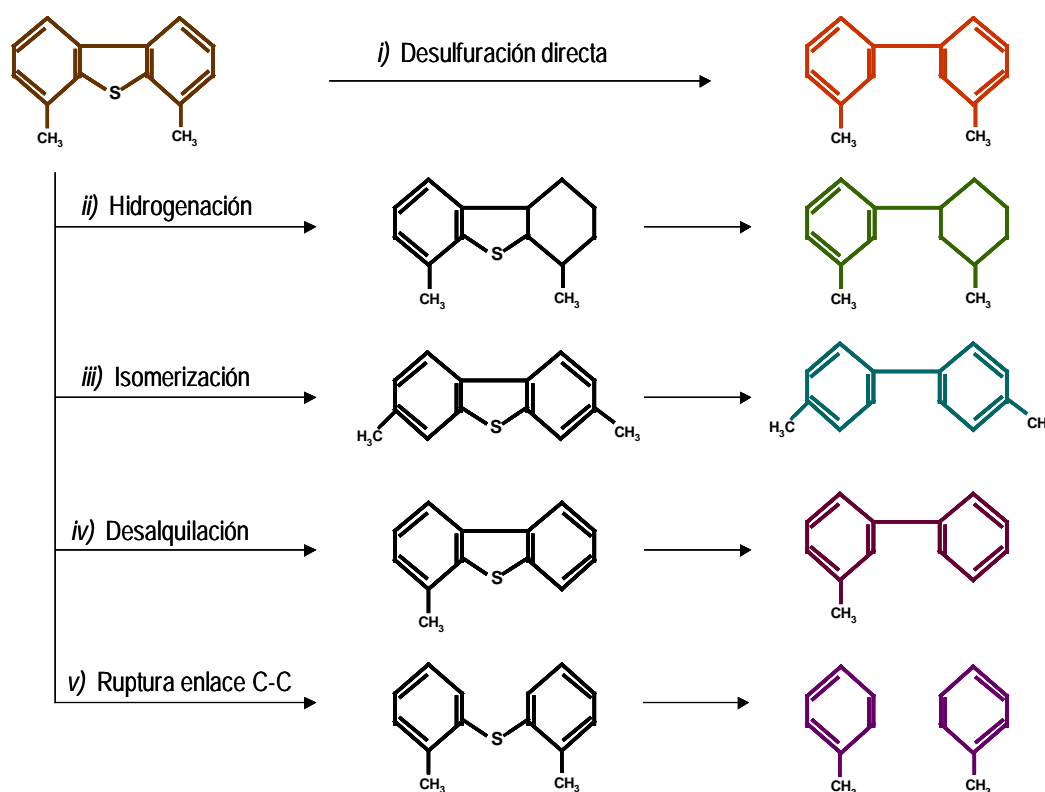


Esquema 2.4. Vías de reacción en la HDS del DBT propuesto por Egorova y Prins [32].

2.2.2. Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT

En las moléculas más refractarias contenidas en el diesel, la posición de los grupos alquil en los derivados de dibenzotiofenos juega un papel importante en la reactividad de estas moléculas. Para la serie de los dimetil sustituidos, la facilidad de desulfuración sobre un catalizador tipo CoMo/Al₂O₃ sigue el orden [45,47]: 2,8-DMDBT > 3,7-DMDBT > 4,6-DMDBT. En diversos trabajos a nivel laboratorio, la elección del 4,6-DMDBT como molécula modelo se basa en el hecho de que es la molécula más difícil de hidrodesulfurar. La baja reactividad de esta molécula puede atribuirse al problema estérico que ocurre entre los grupos metilo de la molécula de dibenzotiofeno y los sitios activos del catalizador.

El creciente interés en la exploración de nuevas alternativas catalíticas que faciliten la remoción eficiente de este tipo de compuestos azufrados, ha motivado al desarrollo de nuevas rutas para aumentar la reactividad del 4,6-DMDBT. En el Esquema 2.5 se presentan, de manera general, algunas de las rutas más importantes reportadas para la HDS del 4,6-DMDBT [3]. Con excepción de la desulfuración directa (i), todas las otras vías se centran en disminuir los impedimentos estéricos de los grupos alquil de la molécula de dibenzotiofeno.



Esquema 2.5. Posibles vías de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT [3].

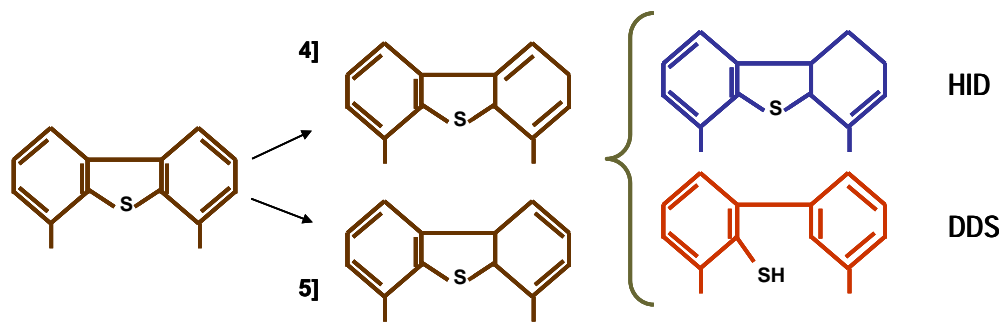
La ruta de hidrogenación (ii), ha recibido considerable atención por distintos grupos de investigadores [2,5,26,32-33,48-49]. Ma y col. [39,48], y Isoda y col. [49], mediante la teoría de orbitales moleculares y cálculos teóricos han publicado que los grupos metilos en compuestos tipo alquil-dibenzotiofenos se encuentran orientados en el mismo plano al anillo aromático. Así, en compuestos en los que el grupo metilo está próximo al átomo de azufre, estos afectan de manera importante la adsorción mediante el átomo de azufre en el sitio activo en la superficie del catalizador. Uno de los mecanismos alternos para la remoción de azufre involucra, la pre-hidrogenación de uno de los anillos aromáticos, reduciendo la restricción estérica por forzar al grupo metil a salir del plano del sistema tiofénico, incrementando la densidad electrónica del átomo de azufre, fortaleciendo así la coordinación de la molécula con el sitio catalítico.

Por la vía (iii), se pretende cambiar los grupos metilo de la posición 4,6 a 3,7 o 2,8 a través de una reacción de isomerización, generando una molécula más reactiva que puede reaccionar mediante una DSD. Esta reacción puede desarrollarse utilizando catalizadores bifuncionales [16,19,24,30]. La desventaja del esquema de reacción (iii) es la desactivación del catalizador que se puede originar por las reacciones de *hidrodesintegración* al utilizar catalizadores fuertemente ácidos (por ejemplo, NiMo soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ o Zeolitas) [16].

Las rutas menos exploradas para la HDS del 4,6-DMDBT son: el retiro completo de uno o ambos grupos metilo a través de una reacción de desalquilación (iv) [3] y la reacción (v) que implica la ruptura del enlace C-C de los anillos tiofénicos, con lo cual se facilitarían la eliminación directa del átomo de S produciendo dos moléculas de tolueno [3].

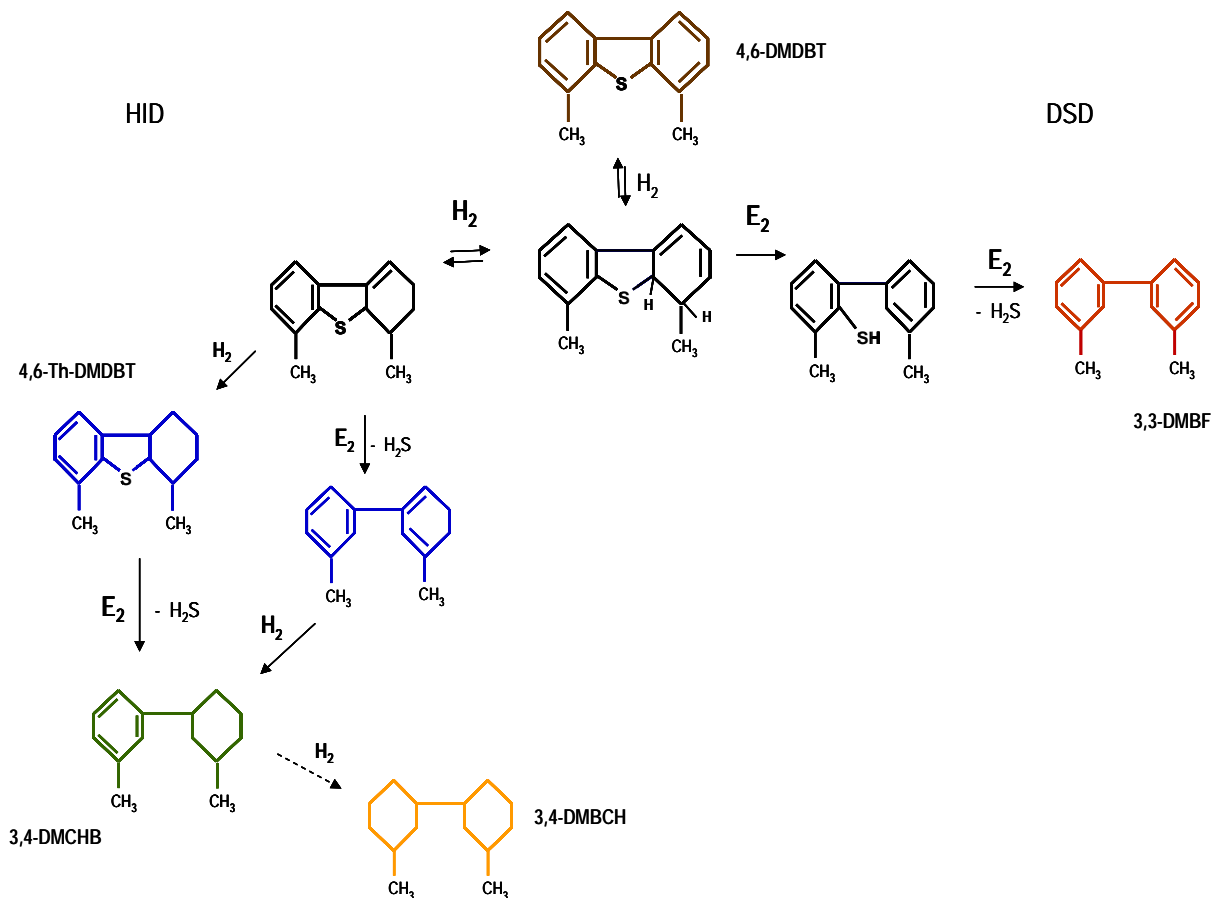
Para un mejor entendimiento de las vías de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT y considerando las vías (i) y (ii) del Esquema 2.5, Bataille y col. [26] proponen posibles mecanismos para la hidrogenación parcial de uno de los anillos aromáticos, dando lugar a 9 isómeros “dihidrointermediarios”. Lo anterior supone que el átomo de azufre, no está necesariamente interactuando con el centro catalítico debido a los impedimentos estéricos producidos por los grupos metilo. Sin embargo, después de la pre-hidrogenación la reactividad del 4,6-DMDBT se favorece al salir los grupos metilo del plano del átomo de azufre.

En el análisis de estabilidad de los posibles intermediarios, de manera general se concluye que en tres de estos isómeros, el doble enlace resultante de la hidrogenación parcial de uno de los anillos es no conjugado (además de que el anillo tiofénico no se preserva), consecuentemente estos compuestos serían menos estables. En los 6 restantes, dependiendo del isómero producido, la reacción se realiza por la vía de DSD o HID. En el Esquema 2.6 se presentan dos de estos intermediarios, los cuales por la posición del doble enlace, son los únicos en los que se considera posible realizar la hidrogenólisis del enlace C-S mediante el mecanismo de eliminación (E_2).



Esquema 2.6. Isómeros 4 y 5 en la HDS del 4,6 DMDBT propuestos por Bataille y *col.* [26].

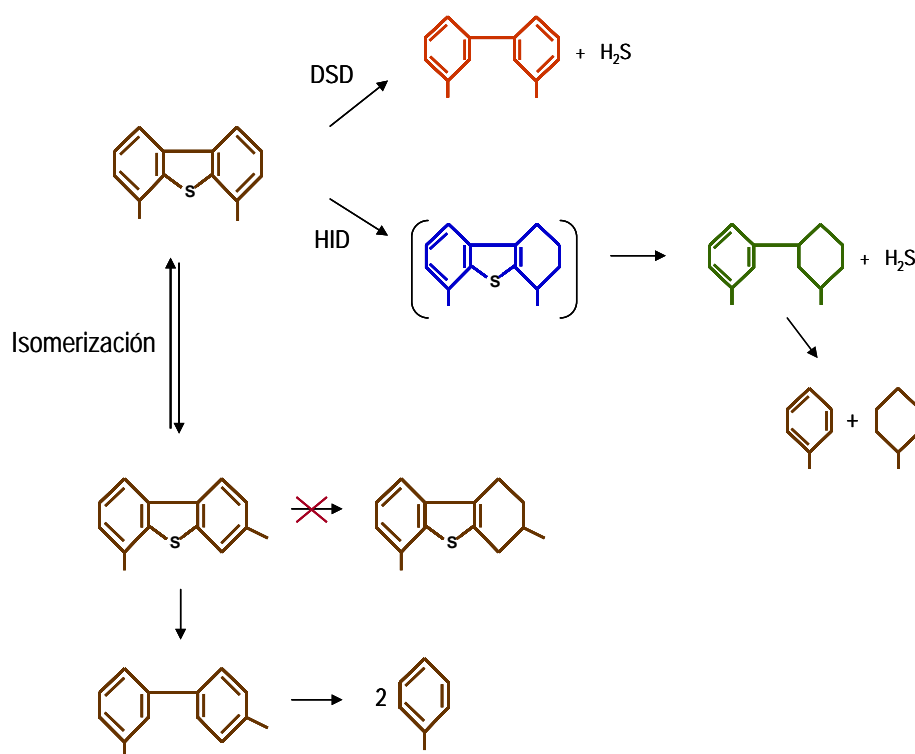
Así, por la ruta de extracción directa, la densidad electrónica del átomo de azufre es la responsable de la desulfuración, considerando que no existen limitaciones estéricas. Por la ruta de HID, la reactividad está relacionada con el orden del enlace entre la molécula y el catalizador. En el Esquema 2.7 se presentan las vías de reacción completas en la HDS del 4,6-DMDBT propuesto por Bataille y *col.* [26], similar al esquema presentado para la HDS del DBT.



Esquema 2.7. Vías de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT sobre NiMo/Al₂O₃ a 340 °C propuesto por Bataille y *col.* [26].

Como se mencionó anteriormente, otra vía importante de reacción para favorecer la conversión del 4,6-DMDBT es mediante la isomerización. Michaud y *col.* [30] presentaron uno de los trabajos más representativos en el estudio de esta ruta de reacción. Sus resultados muestran un incremento en la reactividad del 4,6-DMDBT usando catalizadores bifuncionales (sulfuro/ácidos) de NiMo soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zeolita Y}$. El uso de catalizadores ácidos combinados (*i.e.* mezcla de Al_2O_3 y zeolitas) se justifica al mejorar la estabilidad de esos catalizadores en relación a la desactivación que se presenta en los catalizadores soportados en sólidos ácidos puros, por la formación de productos de *hidrodesintegración*, los cuales son responsables de la deposición de carbón en la superficie del catalizador [51].

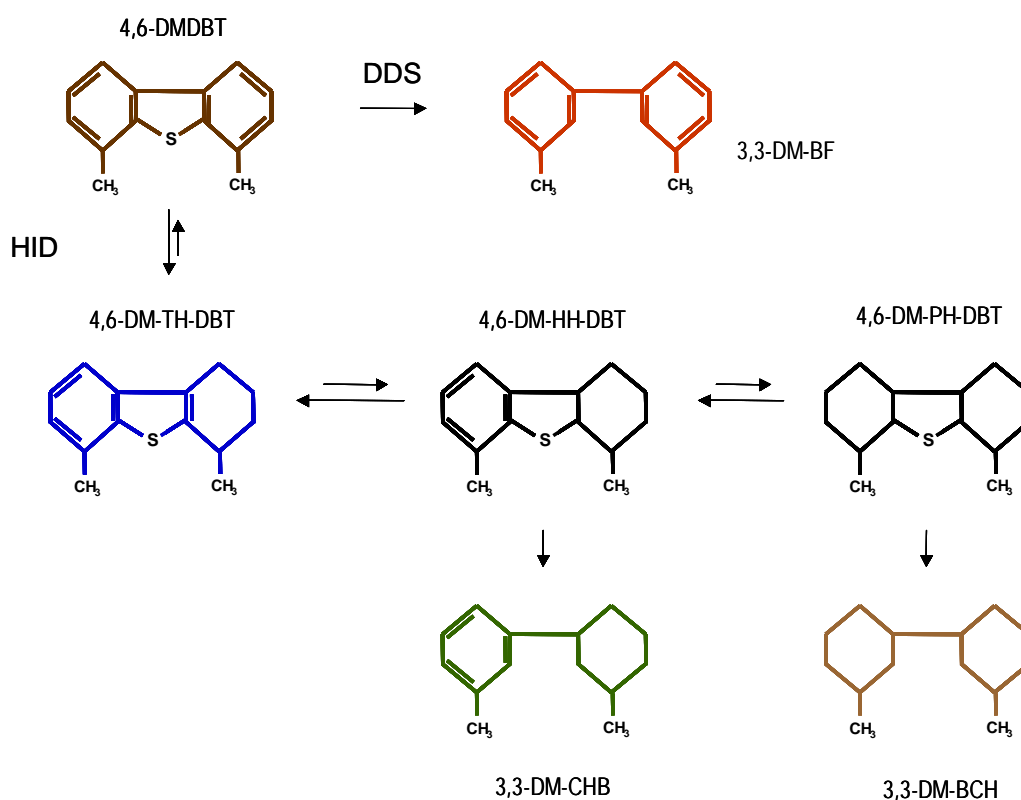
Así, la isomerización de 4,6-DMDBT a 3,6-DMDBT puede ocurrir mediante la ruta de reacción propuesta por Michaud y *col.* [30] que se presenta en el Esquema 2.8. Bajo este esquema no se observan productos intermedios (parcialmente hidrogenados) del 3,6-DMDBT, lo cual sugiere que la DSD del 3,6-DMDBT es mucho más rápida que la hidrogenación de este compuesto. En este y otros trabajos referentes a la isomerización [49,51] se reportó un 70% de selectividad a la formación del dimetil-bifenil a partir del 3,6-DMDBT, lo cual sugiere que su transformación en HDS es similar a la observada en DBT. Otro importante cambio en la distribución de productos observada bajo este esquema, son los productos de desintegración formados a partir de los compuestos desulfurados (principalmente tolueno).



Esquema 2.8. Vías de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT sobre NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zeolita Y}$ a 340 °C propuesto por Michaud *col.* [30].

Por otra parte, dentro del desarrollo de nuevos catalizadores para la segunda etapa del HDT, los metales preciosos tales como Pd, Pt, han presentado propiedades hidrodesulfurantes e hidrogenantes superiores a los sulfuros convencionales de Mo y W [8]. El tema de los metales nobles como fase activa para la HDS se aborda con más detalle en el Capítulo III. Siguiendo con las vías de reacción propuestas para la HDS del 4,6-DMDBT, el grupo de trabajo de Röthlisberger y Prins [33,52] proponen una red de reacción sobre un catalizador Pd/ γ -Al₂O₃ a 300°C y 5 MPa, Esquema 2.9.

En el caso de la HDS del 4,6-DMDBT, Röthlisberger y Prins [33] reportan como único producto de la ruta de DDS al 3,3-dimetilbifenil (3,3-DMBF), sin detectar su posterior hidrogenación bajo las condiciones experimentales empleadas. Por la vía de HID determinaron tres intermediarios parcialmente hidrogenados: 4,6-dimetil-tetrahydro-dibenzotiofeno (4,6-DM-Th-DBT), 4,6-dimetil-hexahidro-dibenzotiofeno (4,6-DM-Hh-DBT), y 4,6-dimetil-perhidro-dibenzotiofeno (4,6-DM-Ph-DBT). Las moléculas desulfuradas 3,3'-dimetil ciclohexiltolueno (3,3-DM-CHT) y 3,3'-dimetil biciclohexil (3,3-DM-BCH) son los productos principales de la ruta de HID. Bajo las condiciones de HDS empleadas la hidrogenación de 3,3-DM-CHT a 3,3-DM-BCH sería más difícil de realizarse, por lo cual no se consideró.



Esquema 2.9. Vías de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT sobre Pd/ γ -Al₂O₃ a 300 °C propuesto por Röthlisberger y Prins [33].

En los distintos trabajos del grupo de Prins y *col.* [32-33], emplean tanto catalizadores de metales nobles (Pt, Pd y Pd-Pt) como NiMo, CoMo y Mo, reportando los mismos esquemas de reacción para la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT, Esquema 2.4 y 2.9 respectivamente. Sin embargo, la selectividad reportada para cada tipo de catalizador presenta cambios importantes que serán discutidos a detalle en el Capítulo III. Cabe recordar que los autores asumen que las vías para la HDS de moléculas tipo alquil-dibenzotiofeno no tiene un intermediario común y son determinadas por la conformación de la molécula adsorbida [32]. Cristol y *col.* [53] mediante cálculos de densidad electrónica, energías de adsorción y geometría de moléculas tipo alquil-dibenzotiofeno desarrollan modelos con las configuraciones posibles en la adsorción de estas moléculas. La aromaticidad de la molécula, junto con impedimentos estéricos son determinantes en el modo de adsorción. La Figura 2.1 muestra la adsorción σ vía el átomo de azufre y la adsorción π del reactante vía el sistema aromático, en acuerdo con lo reportado por Egorova y Prins [32].

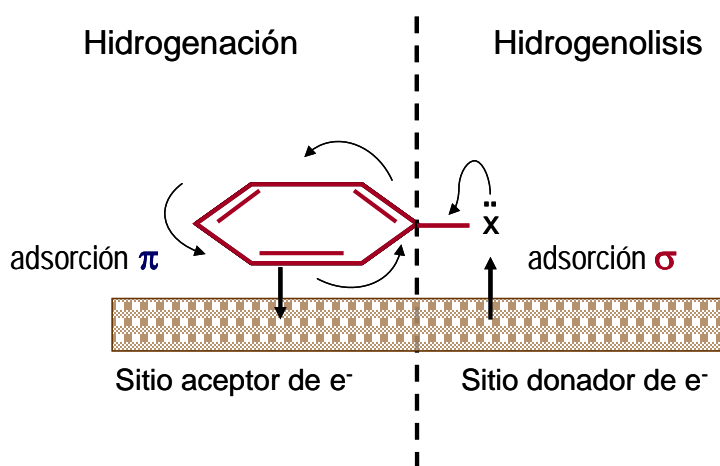


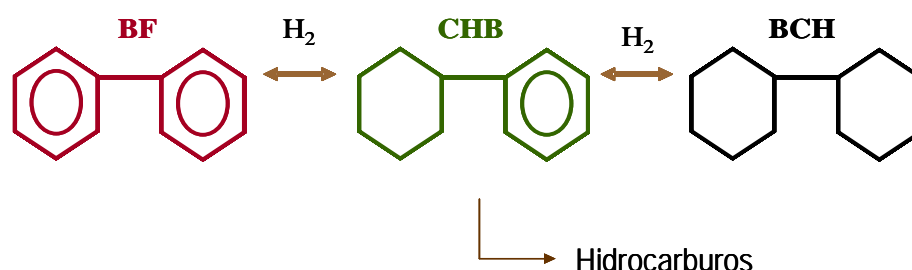
Figura 2.1. Adsorción σ vía el átomo de azufre y la adsorción π vía el sistema aromático. Cristol y *col.* [53]

A pesar de que existen diversos estudios referentes a los mecanismos que intervienen en las reacciones de HDS e HID de moléculas como el DBT y el 4, 6 DMDBT, aún no existe un consenso para establecer si las vías de DSD e HID ocurren en los mismos centros catalíticos y los factores que determinan las diferencias en reactividad y selectividad de estas moléculas. Estas interrogantes no son fáciles de responder, además no se podría plantear un mecanismo general, ya que como se reconoce, esto depende, entre otras cosas, de la naturaleza de la fase metálica, del soporte, del método de activación y de las condiciones de reacción en las que se opere. Los mecanismos de HDS presentados representan una guía para el análisis de la HDS del DBT y el 4, 6 DMDBT en los sistemas catalíticos desarrollados en este trabajo.

2.2.3. Hidrogenación de Bifenilo

El bifenilo (BF) es un compuesto aromático formado por la unión de dos anillos bencénicos y es un producto primario en la HDS del dibenzotiofeno. Por ello, la hidrogenación de BF es una reacción representativa de la saturación de poliaromáticos en el proceso de HDT.

En la transformación de bifenilo, la hidrogenación del primer anillo para formar ciclohexilbenceno (CHB) es una reacción reversible que se realiza con mucha mayor facilidad que la saturación del segundo anillo para obtener de biciclohexil (BCH), debido a que la energía de resonancia de este último anillo es mayor y por lo tanto es más estable. Sapre y Gates [54] reportan que bajo sus condiciones de reacción empleadas (325 °C, 75 atm y catalizadores sulfurados a tipo CoMo/Al₂O₃) la constante de velocidad para la primera reacción es de aproximadamente un orden de magnitud mayor que para la segunda (Esquema 2.10), lo cual se confirmó usando CHB como reactante. Productos parcialmente hidrogenados (*i.e.* ciclohexadieno o ciclohexeno) no se observaron en cantidades medibles.



Esquema 2.10. Vías de reacción en la HID del Bifenilo propuesto por Sapre y Gates [54].

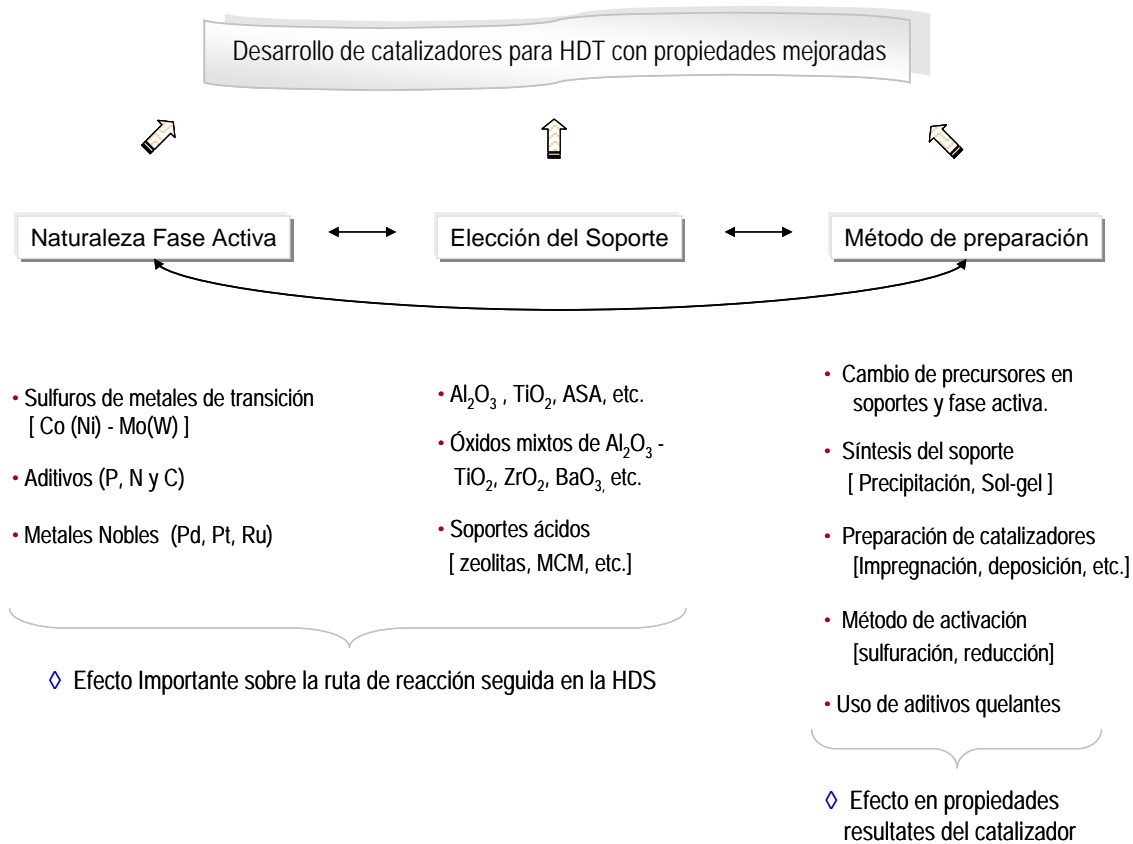
Los resultados de Sapre y Gates [44] muestran que a mayores temperaturas (≥ 370 °C), las reacciones de deshidrogenación son favorecidas. Así, siendo uno de los objetivos del HDT maximizar el rendimiento hacia productos hidrogenados, la temperatura de operación es de gran importancia en los parámetros termodinámicos y cinéticos de estos compuestos. En esta línea, Hopper y *col.* [42] han determinado que la reacción de rompimiento homolítico de enlaces C-C en presencia de hidrógeno comienza hacer observable aproximadamente a 450°C, llegando a tener una contribución importante por arriba de los 500 °C.

Así también, la identificación de productos secundarios (hidrocarburos) en el Esquema 2.10 ha sido observada por Michaud y *col.* [30] en presencia de componentes ácidos en el catalizador, favoreciendo la transformación del CHB a benceno y ciclohexano.

CAPÍTULO III

CATALIZADORES

En el desarrollo de nuevos y mejores catalizadores con propiedades potenciales para los procesos de hidrotratamiento, todas las etapas en la preparación, tales como la elección del precursor de la fase activa, selección del soporte, procedimiento de síntesis y el tratamiento de activación, deben ser tomadas en cuenta. En el Esquema 3.1 se presentan de manera general algunas de las principales líneas de investigación en el desarrollo de catalizadores para HDT.



Esquema 3.1. Principales líneas de investigación en el desarrollo de catalizadores para HDT.

A pesar del gran número de estudios sobre el desarrollo de nuevos catalizadores para la segunda etapa del HDT, aún existe controversia respecto a los factores que influyen en las propiedades catalíticas, siendo los principales tópicos en los que se ha puesto atención:

- i) La formación de fases activas dependiendo de las concentraciones de los metales, así como la estabilidad y actividad catalítica de las mismas;
- ii) Los tratamientos térmicos de preparación y activación del catalizador, los cuales están relacionados con las propiedades electrónicas resultantes en estos sistemas;
- iii) La influencia del tipo de soporte y las propiedades fisicoquímicas del mismo; resaltando el papel de los soportes ácidos;
- iv) La influencia de la fase activa y del soporte en la selectividad en reacciones de HDT;
- v) La resistencia al envenenamiento por compuestos azufrados; y
- vi) Fenómenos de inhibición por compuestos aromáticos y nitrogenados, principalmente.

Las propiedades requeridas en un catalizador para direccionar las reacciones de HDS de compuestos organo-azufrados a través de las distintas vías de reacción presentadas en el Esquema 2.5 del Capítulo II pueden ser agrupadas en dos clases:

- i) Capacidad hidrogenante del catalizador para lograr la saturación de uno de los anillos fenil y con esto aumentar la reactividad del compuesto facilitando así la eliminación del azufre; y
- ii) Propiedades ácidas cuando se desea promover reacciones de isomerización o desalquilación, que promuevan la formación de compuestos cuya HDS sea mas viable.

En este trabajo se pondrá principal atención en el primer tema, considerando el uso de metales nobles para la fase activa y en la síntesis de formulaciones mixtas de alúmina y titania para el soporte, intentando contribuir en la resolución de las problemáticas plantadas. Así, en las siguientes secciones se abordarán algunos aspectos relevantes del sistema catalítico Pd-Pt/Al₂O₃-TiO₂ para su consideración como catalizadores potenciales en la hidrodesulfuración de moléculas tipo alquil-dibenzotiofeno.

3.1. FASES ACTIVAS

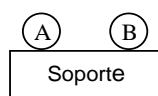
3.1.1 Generalidades

Los metales de transición son un conjunto de elementos situados en la parte central de la tabla periódica, en el bloque *d*, cuya principal característica es la inclusión en su configuración electrónica del orbital *d* parcialmente lleno de electrones. La IUPAC define un metal de transición como "un elemento cuyo átomo tiene una subcapa *d* incompleta o que puede dar lugar a cationes con una subcapa *d* incompleta" [55]. A diferencia de los metales de los grupos 1 y 2, los iones de los elementos de transición pueden tener múltiples estados de oxidación estables ya que pueden perder electrones *d* sin un gran sacrificio energético.

Los metales nobles, sub-grupo de los metales de transición, son poco susceptibles de corroerse y oxidarse, lo que les proporciona apariencia de inalterabilidad, razón por la cual se les denomina con el apelativo de nobles [56], lo que los convierte en metales muy interesantes para muchos fines tecnológicos o para joyería. Dentro de estos, el grupo del platino (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio) es ampliamente usado en el campo de la química por su actividad catalítica. Esto es porque son capaces de reaccionar bajo numerosos estados de oxidación y como consecuencia de ello formar nuevos compuestos promoviendo una ruta de reacción alternativa con una energía de activación más baja.

El estudio de catalizadores metálicos ha sido significativo y ha impactado en el desarrollo de la catálisis heterogénea. En estos sistemas las propiedades catalíticas de un sólido monometálico pueden ser modificadas por la adición de un segundo metal [3,5,9-11,57-58], promoviendo cambios en su actividad, selectividad y estabilidad catalítica. Estos cambios están relacionados con las propiedades fisicoquímicas que resultan en las partículas formadas dependiendo de las condiciones de síntesis [59], por ejemplo:

1.- Partículas compuestas por átomos del mismo metal.



2.- Partículas bimetalicas.



3.- Partículas heteroatómicas compuestas con los dos metales, con segregación de fases.



En el primer caso, los metales se comportan como partículas individuales, es decir, no forman partículas bimetalicas. El segundo y el tercer caso, se pueden presentar dependiendo de las interacciones entre los metales y de los tratamientos de calcinación y reducción, principalmente [60-61]. Así, el tipo de partícula formada depende fuertemente de parámetros de síntesis tales como temperatura, atmósfera (reductora, oxidante), soporte y sobre todo de la naturaleza de los metales involucrados. La definición y las propiedades de estas partículas son fundamentales para establecer su efecto potencial como catalizadores, existiendo diversos enfoques:

De manera clásica las partículas arriba mencionadas ha sido definidas por el término *aleación*: sistema que contiene dos o mas componentes metálicos, sin considerar su interacción o forma de mezclarse; las aleaciones pueden poseer una o más fases presentes al mismo tiempo en función de variables termodinámicas [61]. En 1985 J. H. Sinfelt [62] introduce el término de partículas "*bimetalicas*" en la definición de estos sistemas, término que ha sido usando indistintamente junto con el de aleación.

Cuando las partículas metálicas entran en contacto durante el proceso de síntesis, existen dos tipos de solución sólida que pueden tener lugar, dependiendo principalmente de la naturaleza de los metales involucrados y su miscibilidad [63]:

- Cuando un elemento *B* se disuelve en un metal *A* y *B* ocupa posiciones intersticiales en la red de *A* se tiene una solución sólida intersticial (*i.e.* el Acero = hierro + carbono);
- Cuando un metal *A* forma una aleación con *B* y éste ocupa posiciones que normalmente son ocupadas por *A*, una solución sólida substitucional o continúa se forma (*i.e.* el Ni-Cu).

El papel de la estructura cristalográfica y de los efectos electrónicos de las aleaciones en la actividad catalítica ha sido tema de gran interés desde hace varios años. La aceptación que han llegado a tener varias teorías, desaparece a medida que se van obteniendo nuevas evidencias experimentales.

En la década de los 50's D. A. Dowden [64] afirmaba que las moléculas son activadas al aceptar o liberar un electrón, y que el papel de un catalizador está en ayudar a esto mediando la transferencia de electrones, encontrando que la estructura electrónica óptima para esta transferencia de electrones la tienen los metales de transición. Lo anterior apoyado de la llamada *teoría de bandas* (TB).

Adicionalmente, considerando que la TB define a una aleación como "otro metal" en el cual los componentes no son distinguibles, algunos cambios en las propiedades catalíticas se explicaron consecuentemente, por cambios en la estructura electrónica de las aleaciones como un todo, no por cambios en los átomos de los componentes individuales de la aleación [59,64]. No obstante, el desarrollo de la química del estado sólido y química cuántica han limitado el "tiempo de vida"

de la teoría de Dowden, pero la importancia de su trabajo no, reconociendo a la fecha su clasificación de los catalizadores con base en su movilidad de electrones, como conductores, semiconductores y aislantes.

Así, la predicción de propiedades electrónicas “colectivas”, se cambió por la idea de que las propiedades de los átomos individuales se conservan en gran medida, dentro de una aleación. La actividad catalítica se relacionó entonces con las propiedades generales del enlace entre los átomos de cada metal [65-66]. Así, en la década de los 70’s dos efectos fueron propuestos por Sachtler [67] el efecto *ensamble* (geométricos) y el *efecto ligando*, reconociendo que en varios casos es difícil separar la contribución individual de estos dos efectos.

Con el paso del tiempo, han surgido muchas dudas sobre la teoría geométrica, las investigaciones de Boudart Y Beck debilitaron los conceptos de las consideraciones geométricas, acentuando la importancia de las propiedades electrónicas [60]. Adicionalmente, la introducción de los catalizadores *bifuncionales* metal-ácido fue un hecho que revolucionó los procesos de reformación de naftas en 1942 [55]. Otros grandes avances ocurrieron a finales de los años 60’s con la adición de Re como promotor del Pt. Estos eventos abrieron la era de los catalizadores bimetálicos. En las últimas décadas se presentaron muchos catalizadores bifuncionales como Pt-Sn, Pt-Ge y Pt-Ir y algunos de ellos se usan comercialmente [1].

Para el caso específico de los metales nobles, ha sido reconocido que la actividad y selectividad son independientes de la estructura del catalizador, tomando importancia sólo los átomos expuestos en la superficie del catalizador y sus propiedades electrónicas [65]. Sin embargo, es difícil mediante datos de caracterización, identificar de manera independiente el efecto electrónico de las partículas bimetálicas Pd-Pt, cuando otros factores como (i) la distancia interplanar entre átomos (específicamente planos cristalográficos expuestos); (ii) arreglo de las partículas bimetálicas formadas; (iii) relación molar entre los metales (considerando la actividad intrínseca de cada uno); (iv) dispersión metálica; y (v) acidez del soporte; han demostrado gran influencia en los sistemas metálicos.

En la siguiente sección se considerarán los anteriores factores para el caso específico del sistema Pd-Pt y su aplicación en HDT. El efecto del soporte se presentará en la Sección 3.2 de este Capítulo.

3.1.2. Sistema Pd-Pt

En una aleación, las partículas formadas definen muchas de las propiedades que tendrá el material. Por esta razón, es necesario conocer el diagrama de fases, el cual se puede referir como el “mapa” que describe las fases presentes en un material en función de variables termodinámicas (temperatura y concentración, principalmente). En la Figura 3.1 se presenta el diagrama de fases del sistema Pd-Pt, tomado de la referencia [67].

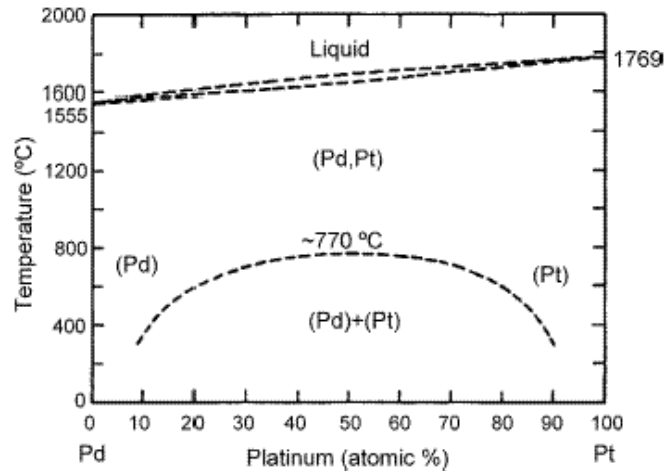


Figura 3.1. Diagrama de fases del sistema Pd-Pt [67].

La región en ~ 770 °C indica que el Pd y el Pt son completamente miscibles, indicando una solución sólida continua de (Pd,Pt). A temperaturas por abajo de ~ 770 °C, la solución sólida se separa en dos fases consistentes de Pd y Pt, las cuales a 600 °C son ricas en Pd cuando se tiene un máximo del 20% de Pt en relación atómica y ricas en Pt cuando se tiene 20% de Pd. En los puntos sobre la banda de miscibilidad, la composición de la fase varía con la temperatura y la relación atómica Pd/Pt. Una solución sólida homogénea de este sistema bimetalico puede esperarse sobre temperaturas convencionales de reducción [10].

En la región de completa miscibilidad de los átomos metálicos, existen ciertos requisitos para que la superficie muestre una solución sólida continua en todo el dominio de composiciones [63], requisitos que se cumplen en el sistema de Pd y Pt:

- i) Ambos metales deben tener la misma estructura. En estado puro el Pd y el Pt presentan la fase cristalina fcc (de la siglas en ingles face-centred cubic) con un parámetro de celda (a) con diferencia del 0.84 % ($a_{Pd} = 3.8901 \text{ \AA}$ y $a_{Pt} = 3.9231 \text{ \AA}$); y
- ii) Los radios atómicos deben ser similares ($\sim 15\%$). El radio atómico (r) del Pt es solo 0.04 Å mayor que el del Pd, de acuerdo con los datos reportados por [56] ($r_{Pd} = 1.79 \text{ \AA}$ y $r_{Pt} = 1.83 \text{ \AA}$).

En este sentido, Vázquez y *col.* [68] reportan que las ventajas de los sistemas bimetálicos Pd-Pt comparados con los respectivos catalizadores monometálicos son atribuidas a la formación de una aleación, más que a la dispersión del sistema. Dicha aleación ha sido caracterizada al estado soportado y en dispersión coloidal como “clusters”. La caracterización como clusters permitió eliminar la acción del soporte y estructuralmente se encontró que los clusters están formados por Pt recubierto por Pd. Al estado soportado se encontró que se forman aleaciones en todo el dominio de concentraciones Pt-Pd. Posteriormente, Vázquez y Pedraza [69] realizaron distintos ciclos de óxido-reducción a catalizadores Pd-Pt/SiO₂-Al₂O₃ y los caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Los autores concluyen que la formación de una aleación entre el Pd-Pt o la segregación de fases de estos metales en la superficie del soporte es función del pre-tratamiento y la temperatura del mismo. Se encontró que los cambios en el tamaño y estructura de las fases metálicas se modifican durante el tratamiento y no en la reacción. En los trabajos de Fujikawa y *col.* [70] se estudiaron sistemas Pd, Pt y Pd-Pt soportados en SiO₂-Al₂O₃ por EXAFS, confirmando que las partículas de metal catalíticamente activas en los catalizadores bimetálicos, se componen de Pd disperso en las partículas de Pt.

Pawelec y *col.* [11] caracterizaron catalizadores bimetálicos Pd-Pt (Pd/Pt=2.2) soportados en SiO₂-Al₂O₃ y β-zeolita por XPS y FT-IR con quimisorción de CO. Ellos excluyen la formación de una aleación y los efectos electrónicos debido al poco desplazamiento de la energía de enlace en el nivel de energía 3d_{5/2} característica del enlace CO-Pd. Un incremento en la actividad hidrogenante se relacionó con un efecto de sinergia entre los metales y la presencia de sitios ácidos que participan en un mecanismo spillover entre el metal y el hidrógeno. Resultados que están en acuerdo por lo reportado por Ito y *col.* [71], quienes trabajaron con el sistema Pd-Pt soportado en Al₂O₃ y TiO₂.

Por otro lado, Navarro y *col.* [72] caracterizando por TPR, XPS y FT-IR con quimisorción de CO, reportaron una fuerte interacción metal-metal en catalizadores Pd-Pt/SiO₂-Al₂O₃. Del análisis estructural del catalizador gastado, ellos señalaron que el carácter deficiente en electrones del Pt (asumiendo que cluster de Pt se encuentran en la superficie del Pd) fue responsable de la fuerte resistencia al azufre de estos sistemas. Por su parte, Guillen y *col.* [57] utilizando las mismas técnicas de caracterización más EXAFS en sistemas Pd-Pt/Al₂O₃ reportaron la presencia de partículas de Pd segregadas en la superficie del soporte. Durante la reacción de HID en presencia de S, observaron que el Pt y el S modifican las propiedades electrónicas del Pd lo cual genera partículas Pd-S cubriendo al Pt libre de azufre. Estos trabajos contradicen de manera importante los resultados de previos artículos [9-10], en donde se dice que la transferencia electrónica del Pt al Pd debilita el enlace Pd-S, incrementando así la tioreistencia.

En la determinación del tipo y estructura de las partículas formadas en los sistemas Pd-Pt, así como el efecto de la interacción metal-metal en la actividad y selectividad catalítica, existen diversos estudios teóricos y prácticos que van desde el campo de la física, la ciencia de materiales, la química del estado sólido y la catálisis. Todas estas disciplinas intentan describir y comprender los fenómenos involucrados en la creación de especies catalíticamente activas. Sin embargo, aún no existe un consenso general en los factores que gobiernen el tema de las fases activas, resaltando lo delicado que resulta la interpretación de los resultados experimentales y su justificación en el comportamiento catalítico de estos sistemas.

3.1.3. Sistemas Pd-Pt en HDT

Se han realizado diversos estudios empleando metales de transición y sus sulfuros en el proceso de HDT [3,5,9-11,72], estos reportaron que la actividad está relacionada con la posición del metal en la tabla periódica, sugiriendo principalmente un efecto de tipo electrónico. En general los metales preciosos del grupo del Pt, presentaron propiedades hidrodesulfurantes e hidrogenantes superiores a los sulfuros convencionales de Mo y W [72-73].

Sin embargo, como ya se introdujo antes, los catalizadores de metales nobles tienen la desventaja de ser sensibles al azufre remanente en la segunda etapa de los procesos de HDT. En este sentido se ha reportado que al utilizar catalizadores bimetálicos, estos presentan mayor actividad en comparación con los monometálicos, además de presentar mayor resistencia al envenenamiento por azufre. [9,57-58].

Yoshimura *y col.* [73] realizaron la HDS de moléculas tipo alquil-dibenzotiofeno sobre catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Ru, Rh) soportados en alúmina. Un incremento en la desulfuración de compuestos con impedimentos estéricos se explicó considerando las propiedades hidrogenantes de los catalizadores con Pd (incluso en sistemas Pd-Pt), que facilitan la pre-hidrogenación de estos compuestos promoviendo su posterior desulfuración.

Rousset *y col.* [77] realizaron reacciones de hidrogenación de tetralina en presencia de cantidades variables de azufre empleando catalizadores Pd, Pt y Pt-Pd soportados en γ -Al₂O₃. Los autores observaron que la velocidad de reacción en la HID decrece con el aumento de compuestos azufrados. Los autores sugieren que esta disminución se origina por la formación de especies Pt-S, la adsorción de H₂S en sitios activos o a la aglomeración de partículas de Pt; concluyendo que los átomos de Pt no afectan la actividad del Pd. Sin embargo, Yasuda *y col.* [74] en acuerdo con Lin *y col.* [76] encuentran que la adición de Pd en los catalizadores de Pt, inhibe la aglomeración de partículas de Pt y aumenta la tioreistencia de estos sistemas por interacciones electrónicas entre los dos metales.

Por otra parte, los resultados de Fujikawa y *col.* [70] en el estudio de la HID de compuestos aromáticos de aceites ligeros, demostraron que la actividad en catalizadores bimetálicos Pd-Pt/SiO₂-Al₂O₃ se incrementó significativamente respecto a los monometálicos; y contrario a lo reportado por otros autores, obtuvieron que ambos sistemas (monometálicos y bimetálicos) son igualmente afectados por la concentración de azufre en el alimentación.

Cooper y Donniss [40] realizaron un trabajo sobre hidrogenación de aromáticos, señalando que los detalles en la preparación de catalizadores bimetálicos Pd-Pt y la interacción entre metal-metal, junto con el tamaño de partícula tiene gran influencia en la actividad catalítica, así como en tioreistencia de estos catalizadores.

Otro aspecto importante en el estudio de la tioreistencia de los metales Pd y Pt, es el efecto del soporte. Diversos autores han reportado que la actividad en HDT y la tolerancia al azufre de estos sistemas podrían ser incrementadas al ser soportados en materiales ácidos como zeolitas [5,11,40,71-77] o SiO₂-Al₂O₃ [26,72], entre otros. Lo anterior está relacionado a las modificaciones de las propiedades electrónicas de los átomos del metal como resultado de las interacciones con los sitios ácidos del soporte (aceptor de electrones), y a interacciones bimetálicas. Ambos efectos conducen a la formación de sitios metálicos deficientes de electrones disminuyendo la fuerza de los enlaces S-metal [40].

Otra explicación del incremento en la actividad del Pd y Pt soportados en materiales ácidos podría ser la creación de una segunda vía de hidrogenación mediante un átomo de hidrógeno *spillover* (H_{so}) de la superficie metálica, para lo cual la molécula reactiva se adsorbe en el sitio ácido adyacente a la partícula metálica [78]. Así, a pesar de que las partículas metálicas sean envenenadas por azufre, aún pueden disociar la molécula de hidrógeno y la hidrogenación vía H_{so} puede ser posible [79-80], teniendo los sitios ácidos una contribución en la actividad de los catalizadores metálicos.

De los distintos estudios en catalizadores de Pd-Pt se destacan las siguientes conclusiones:

- En los sistemas Pd-Pt se inhibe la aglomeración de partículas de Pt y genera una tolerancia al S debido a interacciones electrónicas Pd:Pt que debilitan los enlaces S-metal;
- Son los efectos electrónicos y estructurales del soporte y la fase activa los responsables del comportamiento catalítico de estos sistemas, más que la dispersión de los metales;
- El método de preparación del catalizador determina el grado de las interacciones entre el Pd y el Pt, y consecuentemente el tamaño, la estructura y la composición de las partículas bimetálicas influye fuertemente en la actividad y la tolerancia al azufre;
- La acidez del soporte adiciona actividad a los catalizadores metálicos mediante la vía de hidrogenación por un átomo de hidrógeno *spillover* de la superficie metálica.

3.2 EFECTO DEL SOPORTE

Se ha reconocido que en los catalizadores soportados, el soporte puede no actuar solo como portador inerte sobre el cual se dispersa la fase activa o que incrementa la estabilidad térmica del catalizador, sino que además las propiedades electrónicas de la superficie, intrínsecas o inducidas por el método de preparación, determinan la extensión de las interacciones metal-soporte, las cuales están relacionadas con la actividad catalítica del catalizador. Por ello, se ha puesto gran atención al desarrollo de nuevos soportes que presenten propiedades fisicoquímicas superiores a los soportes tradicionales.

En la década pasada, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ había sido el soporte más utilizado en la mayoría de los catalizadores comerciales de HDT [81], y en diversas investigaciones, soportes alternos como SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se propusieron [5,40,71,73]. Posteriormente catalizadores soportados en óxidos como ZrO_2 [82] y TiO_2 [83-84] y algunos tipos de zeolitas [11,24,30,85-86] mostraron excelentes actividades en reacciones de HDT al nivel del laboratorio. Para tomar ventaja de las altas actividades intrínsecas de catalizadores soportados en los óxidos simples, la formulación de óxidos mixtos de tipo $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [82] y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [21,23,87-89] despertó gran interés en la última década. Actualmente, materiales mesoporosos del tipo MCM-41 [90] y SBA-15 [91] han recibido gran atención en el desarrollo de nuevos soportes para catalizadores de HDT.

Aunque la mayoría de los materiales mencionados anteriormente presentan propiedades interesantes como soporte de catalizadores de hidrotreatmento, los principales parámetros a controlar son las propiedades texturales como volumen de poro (V_p), distribución de tamaño de poro (DTP) y la acidez. Por ejemplo, se ha reportado [92] que debido al diámetro cinético de hetero-compuestos de S presentes típicamente en la alimentación de los procesos de HDT, se requiere de catalizadores con el máximo de la DTP en el intervalo de $5\text{nm} < \phi_p < 10\text{nm}$ ($\phi_p \equiv$ diámetro de poro). Por ello, deben investigarse diversas metodologías que permitan la preparación de materiales con óptimas propiedades texturales, características que harían posible la aplicación exitosa de estos materiales como soportes de catalizadores para la segunda etapa del HDT del diesel.

Se ha demostrado que la formulación de óxidos mixtos permite obtener materiales con mejores propiedades fisicoquímicas que los óxidos simples. Montoya [93], así como Escobar [95] estudiaron la síntesis de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por el método sol-gel, enfocando sus trabajos en la influencia de la variación de parámetros de síntesis tales como: relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxidos}/\text{catalizador}/\text{solvente}$, tiempo de añejamiento, temperatura de secado y calcinación, aditivos y relación molar Al/Ti, entre otras. En estos trabajos se ha propuesto que el proceso sol-gel ofrece un mejor control en los parámetros de síntesis, obteniéndose materiales más homogéneos, puros y con propiedades térmicas y texturales finales controladas.

3.2.1. Proceso Sol-gel

Existen diversos métodos para preparar óxidos simples y los respectivos óxidos mixtos, cada uno de ellos genera la formación de sólidos con diferentes propiedades. Dentro de estos métodos están la impregnación, precipitación y el proceso sol-gel, entre otros. Este último ofrece un mejor control en los parámetros de síntesis, obteniéndose materiales con altas áreas superficiales, con una distribución de poro y tamaños de partícula específicos y alta pureza, además se obtienen óxidos con alta estabilidad térmica y mejor interacción con los iones metálicos [93-94].

La química sol-gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica durante las cuales, una solución de precursores orgánicos se transforma progresivamente en una red tridimensional. El proceso sol-gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y calcinación [95]. Cada una de estas etapas involucra diversos factores físicos y químicos y juegan un papel importante en las propiedades finales del material. En el Apéndice B (Sol-Gel) se presenta una descripción más detallada de este tema. A continuación se describen de manera general las características del método.

La palabra *sol* define a una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Los coloides están constituidos por partículas sólidas con diámetros comprendidos entre 1 y 100 nm [97]. Un *gel* es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor a una micra. El método sol-gel consiste básicamente en dos etapas, involucrando dos reacciones químicas simultáneas [13,93-96]:

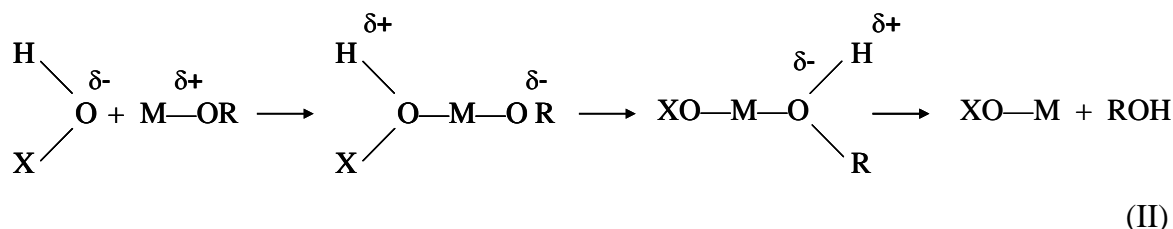
- *Hidrólisis* (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de una solución acosa con ácido o una base, obteniendo especies MOH sumamente reactivas; y
- *Condensación* (formación del gel) de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación. Seguida por el añejamiento y secado de los geles y finalmente su tratamiento térmico.

Para la hidrólisis de grupos alcóxido, el esquema general de la reacción puede ser representado de la siguiente manera:



donde M representa al átomo metálico y OR al radical alcóxido. Tan pronto como aparecen los grupos metal-hidroxilo se registra el inicio del proceso de policondensación, dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis, la policondensación puede efectuarse vía olación o vía oxolación.

Las dos reacciones pueden ser descritas mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica S_{N2} :



donde X: H (hidrólisis); M (condensación); L (complejación).

En la segunda etapa de la reacción se efectúa una adición nucleofílica de un grupo hidroxilo cargado negativamente ($\text{OH}^{\delta-}$) al átomo metálico cargado positivamente ($\text{M}^{\delta+}$). Se forma un estado de transición en el cual este último incrementa su coordinación. Posteriormente se registra una transferencia dentro del estado de transición de n protones hacia el grupo OR cargado negativamente. Finalmente el ligando alcóxido protonado (ROH, alcohol) se separa [98].

Es importante resaltar que estas reacciones y su relativa contribución van a afectar directamente la estructura, textura y morfología de los óxidos resultantes. Estas contribuciones se pueden optimizar mediante un control y ajuste de las condiciones experimentales las cuales han sido clasificadas como:

- *Internas*: Naturaleza del átomo metálico y de radicales alquil, y estructura molecular del precursor.
- *Externas*: Relación de hidrólisis ($\frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}}$), catalizador, dilución, tipo de solvente y temperatura.

Como se menciona en la sección anterior, estas variables de síntesis, así como el efecto de las relaciones molares (alcóxido/solvente/agua/ácido), fueron ampliamente estudiadas por Montoya [92] y Escobar [95]. En el Apéndice B son descritas algunas de sus características.

3.2.2. Acidez

Actualmente se conoce que muchos procesos catalíticos dependen de las propiedades ácido-básicas del catalizador, por ello la evaluación de acidez del soporte en catálisis heterogénea puede aportar resultados significativos que relacionan la naturaleza, cantidad y fuerza ácida con la actividad catalítica, tomando en cuenta que estas propiedades pueden cambiar en función de la composición del soporte.

La naturaleza del sitio ácido se clasifica en acidez tipo Lewis y tipo Brønsted, las cuales se definen como la capacidad de aceptar un par de electrones de la molécula adsorbida formando un enlace coordinado con la superficie del sólido; y como la capacidad de donar un protón de la superficie del sólido a una molécula adsorbida, respectivamente [99].

En la determinación de la fuerza de los sitios ácidos se considera que cuando una base es absorbida en sitios ácidos, la base absorbida en un sitio fuerte es más estable que la absorbida en uno débil, y es más difícil desorberla. Así, la proporción de la base desorbida a diferentes temperaturas puede ser una medida de la fuerza ácida.

Técnicas como termodesorción a temperatura programada de una molécula básica, acoplada con espectroscopia de infrarrojo, permiten distinguir la naturaleza y cuantificación de los sitios ácidos, lo cual permite determinar su papel en la actividad catalítica. Una de las moléculas más empleadas como molécula prueba es la piridina (C_5H_5N). Esta molécula, es una base fuerte constituida por 11 átomos, de manera que tiene 27 grados de libertad ($3 \cdot 11 - 6$) que corresponden a sus modos de vibración (ν). Todos estos modos de vibración, fuertemente acoplados, son sensibles a las fuerzas de interacción involucradas con el nitrógeno [100]. En este sentido, los modos ν_8 (deformación antisimétrica) y ν_{19} (estiramiento antisimétrico,) que involucran principalmente vibraciones en el plano del anillo de C_6 , ($\lambda = 1445 \text{ cm}^{-1}$), son los más usados en estudios de IR para evaluar la fuerza de los sitios ácidos de tipo Lewis.

En óxidos metálicos, la acidez se atribuye a grupos hidroxilo en la superficie o a un desbalance local de carga en la superficie. La localización de la deficiencia de electrones, resultado del desbalance de cargas positiva y negativa de los constituyentes del óxido, actúa como un sitio ácido de Lewis. Este desbalance de cargas se origina por imperfecciones de la estructura cristalográfica, las cuales pueden ser causadas por la incorporación de un ion metálico de diferente carga o vacantes de oxígeno. Cuando en la superficie existen grupos hidroxilo, estos pueden donar un protón, actuando como un ácido de Brønsted.

Respecto a la cantidad de sitios ácidos, en el caso de los óxidos mixtos Al_2O_3 - TiO_2 se ha reportado que su densidad es un poco menor en relación a la de los óxidos puros, sugiriendo que en los óxidos mixtos no se generan nuevos sitios ácidos [99]. Por su parte, Montoya [93] realizó la determinación de la cantidad y fuerza ácida adsorción-desorción de piridina en Al_2O_3 , TiO_2 y Al_2O_3 - TiO_2 con diferentes relaciones molares Al/Ti (2, 10 y 25), reportando que las bandas de IR observadas son características de las vibraciones de la piridina adsorbida sobre sitios ácidos tipo Lewis, tanto en los óxidos puros como en los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 . Concluyendo que ni la concentración, ni la forma en que se acomoda el Ti^{4+} en la microestructura de la alúmina modifica el tipo de sitios. En los óxidos mixtos, el autor reporta también un incremento en la fuerza ácida con respecto a la alúmina. Esto lo relaciona con la

posición intermedia de las bandas de vibración ν_{19} de IR-Py de los óxidos mixtos (1612 cm^{-1}), con respecto a la Al_2O_3 (1617 cm^{-1}) y la TiO_2 (1609 cm^{-1}), con lo cual sugiere que pequeñas fracciones de cationes de Ti^{4+} están ocupando sitios tetraédricos de la estructura de la alúmina, forzando así al titanio hacia esta coordinación, lo cual está en acuerdo con lo reportado por Nakabayashi [101]. Los resultados anteriores consideran que durante la síntesis de los óxidos mixtos, cationes de Ti^{4+} pueden acomodarse en sitios vacantes de la alúmina que se generan al deshidroxilarse sin modificar su número de coordinación de 6 y sin formar enlaces $-\text{Al}-\text{O}-\text{Ti}-$ que seguirían el modelo de la generación de acidez por diferencias en número de coordinación y estados de oxidación propuesto por Tanabe [100].

Por otra parte, se ha reportado que la acidez del soporte en catalizadores de HDT incrementa la actividad hidrogenante, e incrementa la resistencia al envenenamiento por compuestos azufrados [11,24,30]; además de favorecer la reacción de isomerización en compuestos como el 4,6-DMDBT, en donde los grupos metilo de la posición 4,6 cambia a 3,7 o 2,8 generando una molécula más reactiva que puede reaccionar mediante una DSD como fue presentado en la Sección 2.1.3 del Capítulo II de este trabajo [30]. Sin embargo, un importante inconveniente en el empleo de soportes ácidos es la desactivación que se presenta en los catalizadores, por la formación de productos de *hidrodesintegración*, los cuales son responsables de la deposición de coque en la superficie del catalizador [102].

Respecto al papel de la acidez en reacciones de hidrogenación sobre catalizadores metálicos, existe la teoría de la creación de una segunda vía de hidrogenación mediante un átomo de hidrógeno *spillover* (H_{so}) de la superficie metálica, para lo cual la molécula reactiva es adsorbida en el sitio ácido adyacente a la partícula metálica, contribuyendo así a la actividad y tiorresistencia de los catalizadores metálicos [78-80].

3.2.3. Óxido Mixto $Al_2O_3-TiO_2$

En el presente trabajo se propone la formulación de un óxido mixto $Al_2O_3-TiO_2$ como soporte de catalizadores para la segunda etapa del proceso de HDT del diesel. Lo anterior, con el fin de combinar y aprovechar las propiedades texturales, superficiales y electrónicas de ambos óxidos. Para centrar la importancia del sistema $Al_2O_3-TiO_2$ se revisarán algunos antecedentes relevantes de los óxidos puros.

3.2.3.1. Alúmina

La alúmina (Al_2O_3) representa uno de los materiales de soporte de mayor importancia comercial, existiendo gran número de estudios sobre las propiedades químicas, estructurales y superficiales de los *hidróxidos de aluminio* y de sus fases de transición, así como de los diversos métodos de su preparación [65,103-105].

La estructura y textura de los hidróxidos de aluminio, depende fuertemente del precursor de aluminio. Los hidróxidos de aluminio que pueden formarse, dependiendo de las condiciones del método de síntesis son: *a*) oxihidróxidos ($AlOOH$), los cuales pueden ser bohemita de diferente tamaño de cristal y α - $AlOOH$ diáspora; y los *b*) trihidróxidos ($Al(OH)_3$), que forman compuestos conocidos como bayerita (α - $Al(OH)_3$), gibsitita (γ - $Al(OH)_3$), y nordstrandita ($Al(OH)_3$). Generalmente los óxidos de aluminio son preparados por la descomposición térmica de éstos hidróxidos de aluminio [104].

La secuencia de transformaciones de fases de la alúmina es altamente dependiente de las condiciones a las que se efectúan los tratamientos. Es frecuente la obtención de mezclas de fases debido a que los precursores de transformación se rigen más por consideraciones cinéticas, que por termodinámicas. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama de las distintas que pueden seguirse al efectuarse la descomposición de hidróxidos de aluminio [105].

La deshidratación parcial de los trihidróxidos y oxihidróxidos de aluminio genera compuestos con una fórmula estequiométrica $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ donde $0 < x < 1$, los cuales generalmente presentan baja cristalinidad. Estos compuestos se utilizan ampliamente como soportes catalíticos, catalizadores y absorbentes. Existen seis formas principales de las alúminas designadas como: chi (χ), kappa (κ), eta (η), teta (θ), delta (δ) y gama (γ); y la falta de orden estructural. La naturaleza de la fase de transición depende del hidróxido de partida y las condiciones de calcinación. Las secuencias de estas transformaciones son presentadas en la Figura 3.2, conduciendo todas ellas a la formación de la fase termodinámicamente más estable alfa (α) o corindón [105].

Las fases de la alúmina de mayor interés en catálisis son la γ y η , las cuales se caracterizan por poseer área específica y estabilidad térmica altas. Ambas fases tienen una estructura espinela, siendo η la más distorsionada y ácida [65]. Estos óxidos desarrollan áreas específicas de alrededor de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en la fase η y $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en la fase γ . Por quimisorción de amoníaco se ha encontrado que la cantidad de sitios ácidos es semejante en ambas fases, en tanto que la fuerza es mayor en el caso de η - Al_2O_3 [105]. Ambas fases deben ser tratadas térmicamente (300 - 500°C) para ser activadas, considerando que la remoción de agua fisisorbida y de grupos hidroxilo superficiales, resulta esencial en la formación de sitios catalíticos [104]. Estos centros activos se situarían sobre iones coordinadamente insaturados (aniones oxígeno y cationes Al^{3+} con vacantes de oxígeno).

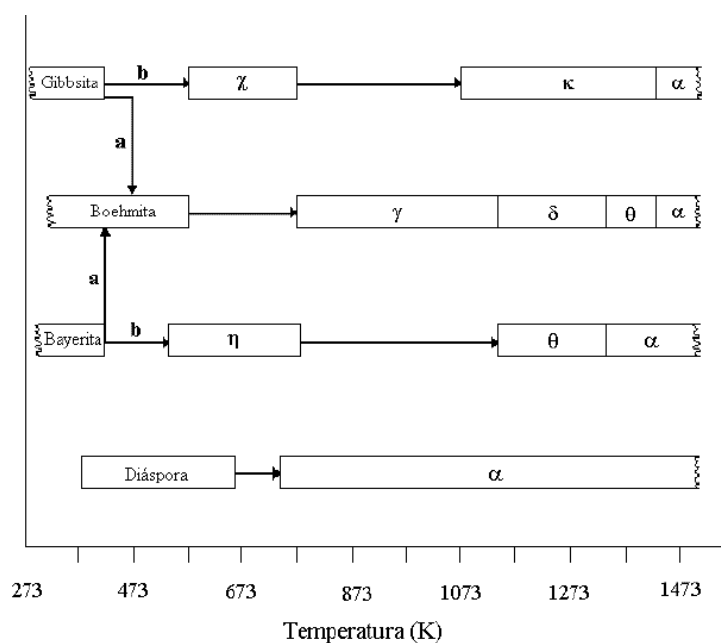


Figura 3.2. Secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio y su transformación de fases [105].

Dos evaluaciones de las propiedades fisicoquímicas de alúminas preparadas por precipitación y sol gel, son las publicadas por Montoya [93] y Escobar [95]. La técnica sol-gel seguida durante el desarrollo experimental de este trabajo, tomará como base los resultados de estos dos autores, detallando la metodología en la sección correspondiente.

Así, se han utilizado las formas η y γ - Al_2O_3 como soportes de metales nobles tales como Pt, Re, Pt-Sn en procesos de reformación, el Pt/ η - Al_2O_3 promovido con Cl⁻ en proceso de isomerización, y especialmente la γ - Al_2O_3 ha sido el soporte de todas las generaciones de catalizadores de óxidos metálicos, Mo(W), CoMo o NiMo en catalizadores de HDT. Además, la Al_2O_3 es activa por sí misma, por lo que es un catalizador efectivo en reacciones de isomerización, deshidratación y deshidrogenación [56].

3.2.3.2. Titania

En cuanto a la titania (TiO_2) además de su uso tradicional como pigmentos, abrasivos y en cerámicos [106], ha sido ampliamente estudiada en reacciones de descomposición fotocatalítica de corrientes de contaminantes tanto líquidas como gaseosas [106].

La titania existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita [103]. La anatasa y rutilo forman un arreglo cristalino tetragonal, mientras que la brookita forma un arreglo ortorrómbico. La unidad estructural para las tres fases es un octaedro de TiO_6 y la variedad de cada una de las estructuras cristalinas se debe en diferencias en el arreglo del octaedro. Los estados de oxidación del titanio (+3 y +4) hacen que la titania manifieste cambios significativos en su estructura al ser sometida a la reducción por H_2 , promoviendo la formación de fases cristalinas no estequiométricas [103].

Así, el óxido de titanio presenta propiedades superficiales relevantes, impartidas por los electrones d que posee como catión de transición Ti^{4+} , entre las que destacan su alta reducibilidad (formación de óxidos no estequiométricos) y su comportamiento semi-conductor tipo n . La reducibilidad ejerce un importante efecto sobre los fenómenos de una fuerte interacción metal-soporte (SMSI, de las siglas en inglés “strong metal-support interaction”), que se manifiesta cuando un metal del grupo VIII es soportado sobre titania [107]. Estudios por quimisorción de H_2 y CO han mostrado que tales sólidos cuando son reducidos a condiciones moderadas ($T_r=200$ °C) exhiben propiedades características de materiales con alta dispersión metálica. Sin embargo, al incrementar la temperatura de reducción (~ 500 °C) se registra un efecto de supresión prácticamente total en la adsorción de ambas especies, sin que exista una aglomeración metálica por sinterizado que justifique la magnitud de dicho fenómeno [105,108].

Así, existen dos posibles explicaciones para el fenómeno SMSI, la primera propuesta en 1978 por Tauster y *col.* [107] quienes mencionan la formación de enlaces entre los átomos de metales nobles y átomos o cationes de titanio, produciendo de esta manera la formación de compuestos intermetálicos. Por su parte, en 1986 Raupp y Dumesic [109] describen un efecto de encapsulamiento de las partículas metálicas por migración de especies móviles parcialmente reducidas del tipo TiO_x , donde $x < 2$. Este recubrimiento provoca que las partículas metálicas no estén accesibles a la adsorción de especies gaseosas. Hasta la fecha no existe un criterio unificado que concilie estas dos propuestas.

El uso del óxido de titania en reacciones del proceso de HDT ha dado resultados prometedores, a pesar de su baja área de la superficie y estabilidad térmica. Debido a estos problemas, se ha puesto un esfuerzo considerable en el incremento de estas propiedades, enfocándose en método de preparación y en la síntesis de óxidos binarios [21,83,87-89,93,109-111].

Con el empleo de catalizadores con las fases activas MoS_2 y NiMo soportados en titania, un incremento en la actividad en la HDS de moléculas refractarias tales como 4-MDBT y 4,6 DMDBT ha sido reportado [23,88-89], respecto a los tradicionales catalizadores soportados en alúmina. Lo anterior como efecto de un aumento importante en la ruta de pre-hidrogenación de la molécula sulfurada, previo a su desulfuración. Por otro lado, este efecto en actividad ha sido también relacionado a un incremento en la dispersión de a fase activa, aumento de acidez, reducibilidad y sulfuración mejorada, principalmente [83,88,111]. A pesar de que el TiO_2 como soporte alternativo a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ha mostrado un comportamiento excepcional, un mayor potencial en la actividad en las reacciones de HDT, aún presentan ciertas desventajas como son: menor área superficial; mayor costo por unidad de volumen; y menor resistencia mecánica.

3.2.3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Un óxido mixto puede existir dependiendo de la termodinámica del sistema que se trate, ya que para que un óxido mixto se forme es necesario que su energía libre sea menor que la de los óxidos puros independientes. Así, cuando un sistema no sea compatible y se traten de cristalizar materiales diferentes, es posible que cristalicen por separado, o que se distribuyan con poca uniformidad, con lo que no se obtendrá un óxido mixto homogéneo. También es posible que al aumentar la temperatura se separen las fases de los óxidos mixtos, debido a que la energía interna del cristal se incrementa demasiado y los átomos que generan la inestabilidad sean expulsados del cristal [93].

La incorporación de un catión M' para lograr la formación de enlaces $M\text{-O-}M'$ puede controlarse dependiendo del método y condiciones de síntesis [112]. Así, el método sol-gel ha permitido la síntesis de óxidos mixtos con alto grado de mezclado a nivel atómico de los cationes que lo componen, provocando efectos en las propiedades estructurales y superficiales conforme se modifica el grado de mezclado de los cationes. Sin embargo, cada sistema $M\text{-O-}M'$ responde a las propiedades estructurales a nivel atómico de cada catión, por lo que no siempre es posible garantizar el total mezclado de un catión en la red de un óxido, observándose la formación de regiones denominadas micro-dominios de un catión con su estructura característica; y dichos micro-dominios se dispersan en la red cristalina del óxido del otro catión, con lo que la formación de enlaces $M\text{-O-}M'$ es limitada. Así, el contenido de cada catión y el tratamiento térmico al que se somete el óxido mixto, son determinantes en la segregación de cada óxido.

En los sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, desde el punto de vista termodinámico, Al_2O_3 y TiO_2 reaccionan solamente a alta temperatura (por encima de $1350\text{ }^\circ\text{C}$) en una atmósfera oxidante y en una

concentración equimolar para formar la solución sólida $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, lo cual representa una reacción típica del estado sólido, donde dos fases se encuentran en contacto [113], separadas por una frontera, como se observa en la Figura 3.3 reportada por Goldberg [114].

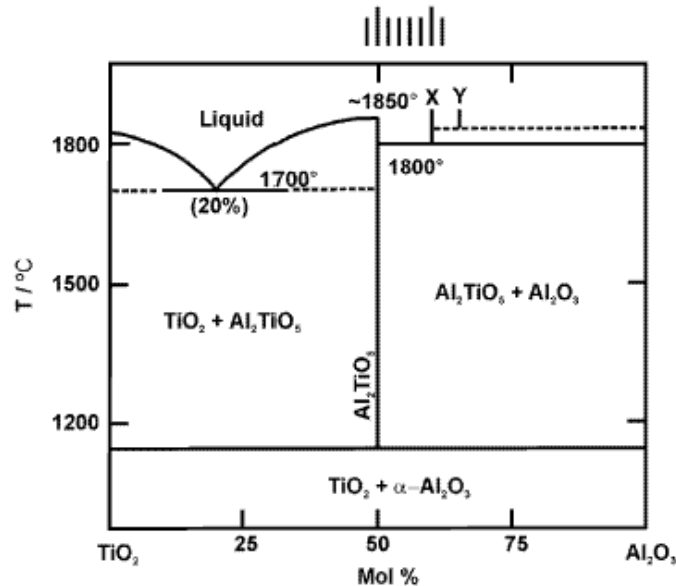


Figura 3.3. Diagrama de fases de la $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ [114].

Como se mencionó anteriormente, en la formación de una solución sólida, donde un material cristaliza en presencia de otro tipo de átomo (como puede ser el caso de la Al_2O_3 que cristaliza en presencia de átomos de Ti^{4+}), éstos serán completamente expulsados de la red cristalina, a una determinada temperatura, si ellos incrementan apreciablemente la energía interna del cristal [60,63]. En la situación intermedia, en donde los átomos externos se acomodan al azar dentro de la estructura cristalina, se forman las soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales. Cuando esto ocurre, el tamaño de celda unitaria cambia con la composición siguiendo la Ley de Vegard y depende del tamaño del catión incorporado [63]. En este sentido, se ha analizado el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ bajo los criterios teóricos de formación de soluciones sólidas, cuando la Al_2O_3 está en exceso, hasta la relación equimolar y en el intervalo de temperaturas donde el TiO_2 es soluble en la Al_2O_3 encontrando que la formación de una solución sólida entre estos óxidos está limitada. En la otra parte del sistema en donde el TiO_2 es el de mayor concentración, la Al_2O_3 es prácticamente insoluble en el TiO_2 , menos del 1%, por lo que a baja temperatura se segregan ambos óxidos y a partir de allí se comportan como óxidos simples [16,115].

Se ha encontrado que en el caso de la preparación de hidróxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, al tratarlos térmicamente existe un dominio de temperatura en el cual el TiO_2 es soluble en la Al_2O_3 . Esta solubilidad depende de la relación atómica $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ y del método de preparación.

Sin embargo, el Ti^{4+} se acomoda en la Al_2O_3 de tal forma que la energía interna se incrementa, y como consecuencia, a ciertas temperaturas se segregan la Al_2O_3 y el TiO_2 . La Figura 3.3 presenta de manera esquemática de las transformaciones del sistema Al_2O_3 - TiO_2 , propuesto por Montoya [93], desde los hidróxidos, hasta la cristalización de los óxidos puros.

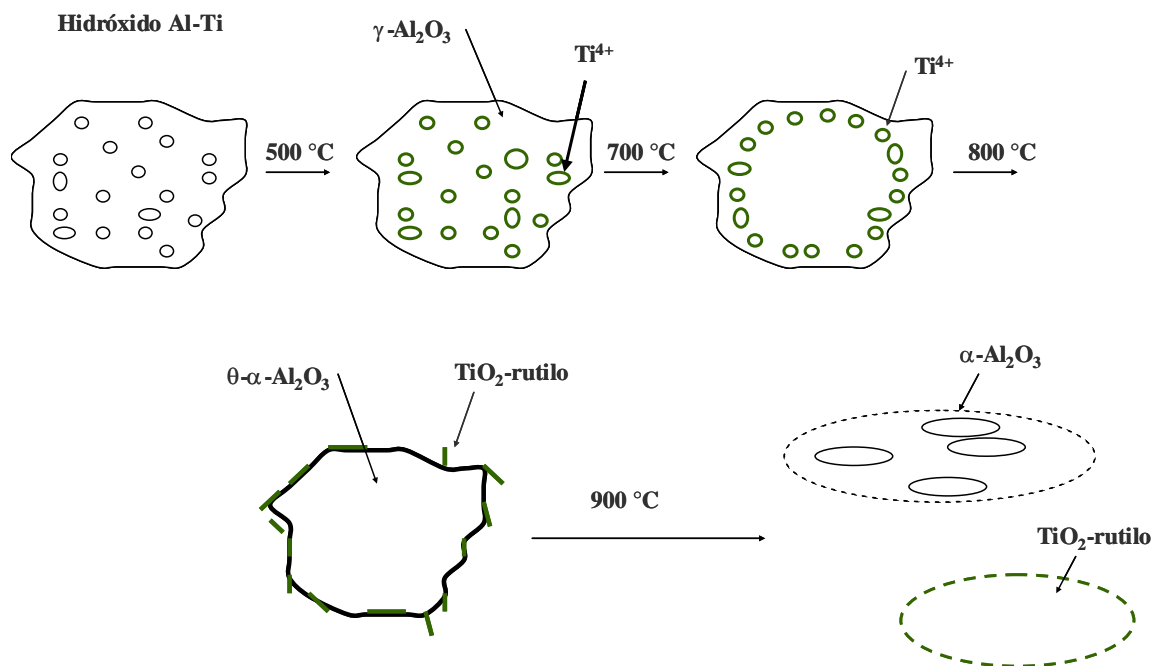


Figura 3.3. Diagrama de transformaciones del sistema Al_2O_3 - TiO_2 , desde los hidróxidos, óxidos de transición, hasta la cristalización de los óxidos puros [93].

La adición de Ti dentro de la matriz de Al_2O_3 para formular óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 genera un material con propiedades estructurales y superficiales modificadas en comparación a los óxidos de sus componentes puros. Así, en el uso de éstos sistemas como soportes de fases catalíticas se ha hecho un énfasis en el estudio de las interacciones metal-soporte, observando modificaciones en actividad y selectividad, según la naturaleza de la fase soportada y el tipo de reacción. Estos cambios pueden consistir en un efecto positivo (promotor de actividad y/o selectividad) o negativo (inhibidor), los cuales pueden acentuarse por efecto de las condiciones de pre-tratamiento (activación), principalmente asociado a la temperatura de calcinación y reducción.

Las propiedades electrónicas de los sistemas Al_2O_3 - TiO_2 son un tema importante en la caracterización de estos materiales, considerando que el balance de carga entre el metal y el soporte es sensible a las propiedades semiconductoras del TiO_2 [76]. En este sentido, de manera similar a los sistemas soportados en titania pura, los óxidos binarios de Al_2O_3 - TiO_2 han

mostrado que al soportar un metal noble (*ie*, Pt o Ir) se presenta el fenómeno SMSI, y la fuerza de este fenómeno se incrementa con el contenido del TiO_2 [106-107].

McVicker y Ziemak [87] estudiaron el efecto SMSI este efecto en catalizadores de Pt e Ir soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Después de ser reducidos a 500 °C, los catalizadores soportados en Al_2O_3 mostraron una alta relación hidrógeno/metal ($\text{H/M} = 1$ a 2.5) indicando una alta dispersión de la fase metálica. En contraste, los soportados en TiO_2 presentaron una relación $\text{H/M} < 0.04$, atribuyendo la baja reductividad al fenómeno SMSI y no a una mala dispersión del metal. En la reducción de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ la relación H/M presentó valores intermedios de los observados en los óxidos puros. Se encontró que el grado de reducción es función de la concentración del TiO_2 y de la naturaleza del metal. Además mediante DRX, TEM y quimisorción de H_2 , los autores determinaron que el fenómeno SMSI se favorece a altas temperaturas, así como al extender el tiempo de reducción. Por lo tanto concluyen que la generación de especies reducidas de metales del grupo VIII con el TiO_2 en la superficie de la Al_2O_3 es la responsable del efecto SMSI. Lo anterior en acuerdo con lo reportado por Coulier y *col.* [84] y Escobar y *col.* [96].

Por otra parte, se ha reconocido que por medio del control de diversos parámetros de síntesis, la vía sol-gel permite adecuar la textura y propiedades fisicoquímicas de sistemas mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ [93-94,116-118]. En función de la composición, los sistemas mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ exhiben notables mejoras en sus propiedades texturales respecto a los óxidos puros [23,112,116]. Este efecto es especialmente notable para formulaciones con composición cercanas a la equimolar.

3.2.4. Sistemas Pd-Pt/Al₂O₃-TiO₂ en HDT

Como antecedente relevante para este trabajo, Galindo y *col.* [21,119] investigaron el efecto de la fase activa y del soporte en reacciones en HDS de tiofeno y DBT empleando catalizadores de Pd, Pt, Pd-Pt (en composición 80-20 % molar) soportados en óxidos mixtos de Al₂O₃-TiO₂ (Al/Ti = 1, 2, 10, y los correspondientes óxidos puros). Los autores encontraron que los catalizadores soportados en óxidos mixtos fueron más activos que los soportados en los óxidos puros, además de observar un incremento en la actividad con el contenido de Ti, reportando mayor actividad hidrodesulfurante en el catalizador Pd-Pt/AT2 (relación molar Al/Ti=2) y mayor actividad hidrogenante en el catalizador monometálico Pd/AT2.

Otro resultado destacado de Galindo fue el efecto de sinergia observado, distinguiendo la mayor sinergia (53%) cuando el catalizador fue soportado en alúmina. Los catalizadores soportados en óxidos mixtos ricos en titania, AT1 y AT2, presentaron similar sinergia (17 %). En el caso del catalizador soportado sobre AT10 el efecto fue negativo y el catalizador soportado en TiO₂ presentó baja actividad catalítica, posiblemente por una posible fuerte interacción Pt-TiO₂. Estos resultados podrían indicar que las partículas bimetálicas formadas en cada soporte son diferentes. Sin embargo, no se presenta una tendencia clara en los resultados que pudieran indicar cual es la causa de la diferencia encontradas en la actividad de estos sistemas.

Otros autores [23,87-89,118] estudiaron la HDS de tiofeno y DBT variando la relación Al/Ti de soportes Al₂O₃-TiO₂ y en los correspondientes óxidos simples, observando mayor actividad hidrodesulfurante en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ con relación 1:1 en peso, reportando una actividad cinco veces mayor que el catalizador soportado en Al₂O₃ y dos veces mayor que en TiO₂. En algunos casos esto ha sido atribuido a efectos electrónicos de las fases activas, en otros al cambio de acidez del soporte o a la modificación en la dispersión de la fase activa.

La propuesta de este trabajo incluye el estudio de la modificación del soporte tradicional de Al₂O₃ con TiO₂ mediante la preparación de un óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ con una relación molar Al/Ti = 2. Esta relación fue elegida de los trabajos precedentes [93-96] en los cuales se han estudiado relaciones Al/Ti = 1, 2, 10 y 25, así como los respectivos óxidos simples. De estos estudios destaca que en la relación Al/Ti = 2 las propiedades texturales se mejoran y principalmente se observa un incremento en la actividad y selectividad en reacciones de HDS e HID. Por otro lado, en Núñez y *col.* [120] se reporta un importante incremento en la tioresistencia en los catalizadores Pd-Pt/AT2, respecto al soportado en los catalizadores soportados en alúmina y el la relación Al/Ti=25.

HIPÓTESIS

La introducción de titania en el soporte de Al_2O_3 en sistemas $\text{Pd-Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ puede llevar a la creación de sitios activos por las interacciones metal-metal y metal-soporte. Lo anterior lleva a que: *Dichos sitios modifican las propiedades catalíticas del catalizador, particularmente promoviendo cambios en selectividad y tioresistencia.*

OBJETIVOS

GENERALES

- ◆ Obtener catalizadores $\text{Pd-Pt/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ activos y selectivos en reacciones de HDT.
- ◆ Elucidar el efecto de las interacciones metal-metal y metal-soporte en la actividad y selectividad de reacciones de HDS e HID de los sistemas propuestos.

PARTICULARES

- ✓ Sintetizar de manera reproducible soportes de Al_2O_3 , TiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (relación molar $\text{Al/Ti} = 2$ y 25) mediante el método *sol-gel*.
- ✓ Evaluar la propiedades texturales, estructurales y de reducibilidad de los materiales preparados e interpretar el resultado en función del contenido de titania.
- ✓ Determinar el efecto de la introducción de Ti en los sistemas Pd-Pt/A relativo a las especies activas presentes en los sistemas.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE MATERIALES

4.1.1 Síntesis de soportes

Los materiales se sintetizaron mediante el método sol-gel a baja temperatura, descrita por Escobar y col. [13] y resumida en la Figura 4.1. La síntesis consiste en la obtención de precursores de óxidos mediante la hidrólisis de alcóxidos de aluminio y/o titanio. Estos son reactivos fácilmente hidrolizables, por lo que su manejo se realizó en atmósfera inerte (Ar) libre de humedad. En cuanto a los mecanismos de reacción involucrados en esta síntesis, se da una explicación más detallada en el Apéndice B (Método Sol-Gel), de acuerdo con la información publicada por Livage y Sánchez [118] y otros autores [13,112,121,122].

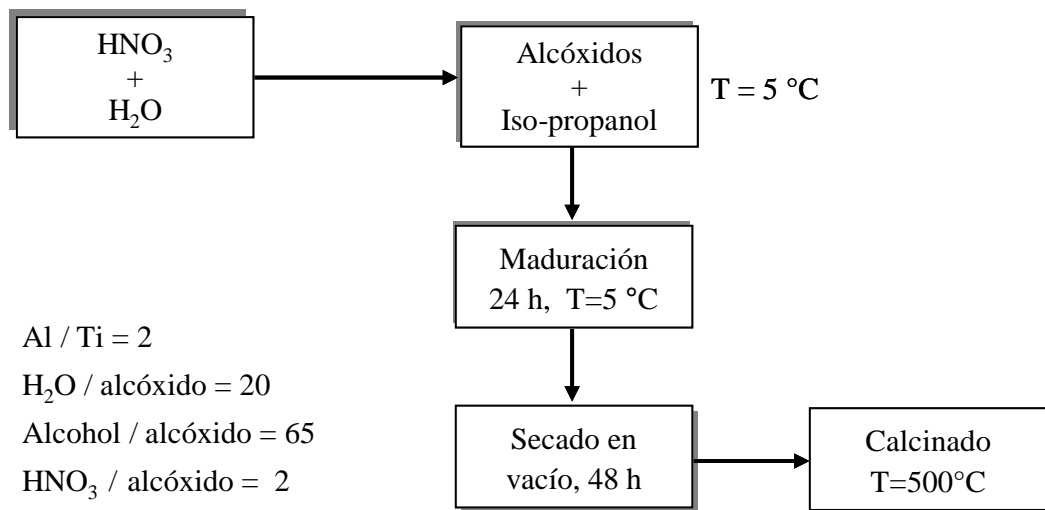


Figura 4.1. Diagrama de flujo para la preparación de soportes por la técnica sol-gel.

Se preparó un óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con relación molar $\text{Al/Ti}=2$ y los correspondientes óxido simples de alúmina y titania como referencia. La composiciones molar del óxido mixto se eligió considerando trabajos precedentes [13,21,94,120], considerando propiedades texturales y actividad catalítica en HDS de tiofeno.

Durante la adición gota a gota del HNO_3 /agua, la solución alcohol-alcóxido va tornándose en un SOL. Al terminar la adición del agente de hidrólisis se detuvo la agitación dando lugar a la formación de un GEL. Al terminar el tiempo de maduración el material se secó en una cámara de vacío. Finalmente, el precursor obtenido se calcinó siguiendo el programa de temperaturas ilustrado en la Figura 4.2 en atmosfera de aire estático.

◆ *Reactivos para soportes:*

Tetra-isopropóxido de titanio, 97.0% (precursor de TiO_2), Aldrich,

Tetra-butóxido de aluminio, 97%, (precursor de Al_2O_3), Aldrich

Iso-propanol, 99.8% (solvente), Baker

Ácido nítrico (HNO_3), 66.4% (catalizador de hidrólisis), Baker

Agua desionizada (agente de hidrólisis)

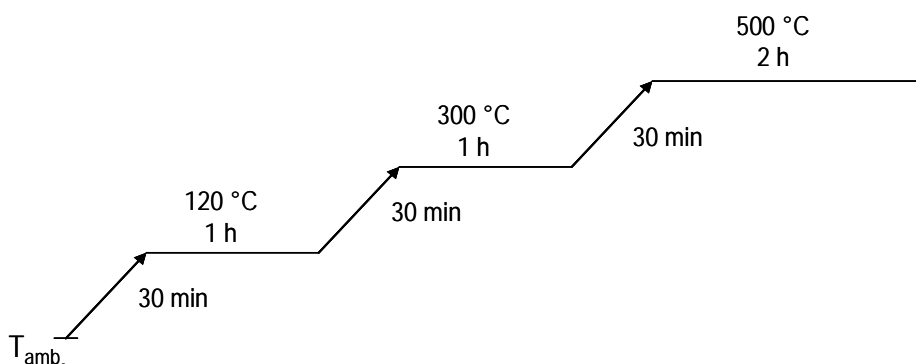


Figura 4. 2. Programa de temperaturas para la calcinación de los soportes.

4.1.2 Preparación de catalizadores

Se sintetizaron catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt con 1% en peso de carga metálica total por el método de impregnación incipiente de las sales precursoras de Pd y Pt en soluciones acuosas. Los catalizadores bimetálicos se prepararon con relación molar $\text{Pd-Pt} = 80\text{-}20$, $50\text{-}50$, y $20\text{-}80$, realizando la impregnación de manera simultánea. Después de impregnar, los catalizadores se dejaron reposar a temperatura ambiente por 24 horas y finalmente se calcinaron siguiendo la rampa de calentamiento de la Figura 4.3 en atmosfera de aire estático.

◆ *Reactivos para catalizadores*

Ácido hexacloroplatínico hidratado $[H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O]$, 99.9% Aldrich.

Nitrato de paladio dihidratado $[Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O]$, 99.9%, Aldrich.

Agua desionizada.

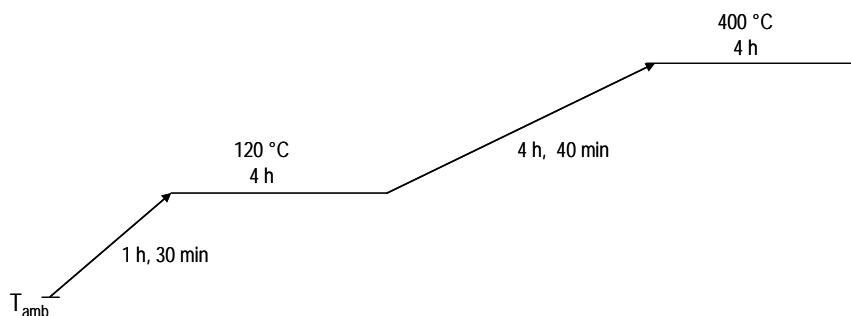


Figura 4. 3. Rampa de calcinación de catalizadores.

4.1.3 *Nomenclatura*

A continuación se presenta la nomenclatura empleada para la identificación de soportes y catalizadores en este trabajo.

Tabla IV.1. Nomenclatura de soportes

<i>Soporte</i>	<i>Porcentaje peso</i>	<i>Relación molar Al/Ti</i>	<i>Nomenclatura</i>
Alúmina	100 % Al_2O_3	-	A
Óxido mixto	96 % Al_2O_3 - 4 % TiO_2	25	AT25
Óxido mixto	56 % Al_2O_3 - 44 % TiO_2	2	AT2
Titania	100 % TiO_2	-	T

Tabla IV.2. Nomenclatura de catalizadores*

<i>Soporte</i>	<i>Porcentaje molar</i>				
	100 % Pd	80% Pd 20% Pt	50% Pd 50% Pt	20% Pd 80% Pt	100% Pt
A	Pd/A	8Pd2Pt/A	5Pd5Pt/A	2Pd8Pt/A	Pt/A
AT2	Pd/AT2	8Pd2Pt/AT2	5Pd5Pt/AT2	2Pd8Pt/AT2	Pt/AT2

* Todos los catalizadores contienen 1% en peso total de metal.

4.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA

4.2.1 Activación de catalizadores

Previo a la reacción, los catalizadores en estado óxido se redujeron *ex-situ* en un reactor de vidrio pyrex (Figura 4.4) con un flujo de 60 mL min^{-1} de H_2 y una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de temperatura ambiente hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura que se mantuvo constante durante 1 h. Al terminar el tratamiento, el catalizador permaneció en flujo de H_2 durante el enfriamiento a temperatura ambiente. Al final se utilizó nitrógeno para dejar al catalizador en esa atmósfera. Las condiciones de activación fueron tomadas del trabajo previo [159].

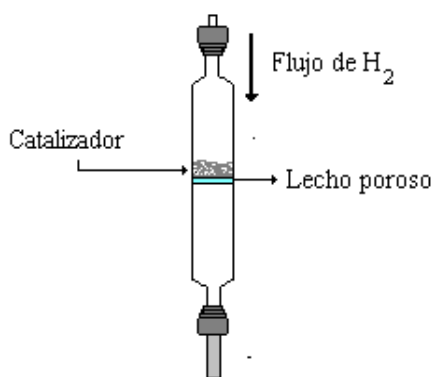


Figura 4. 4. Esquema del micro-reactor empleado para la reducción del catalizador.

4.2.2 Pruebas de Reacción

Las reacciones se realizaron en un reactor trifásico de suspensión (Parr 4842) de 450 mL de capacidad, Figura 4.5. El reactor cuenta con una línea de seguridad conectada al desfogue y de un horno con resistencia eléctrica; cuya temperatura se mide con un termopar tipo K colocado dentro del líquido. La temperatura es controlada de manera automática con un PID; la presión y la velocidad de agitación se controlan manualmente con ayuda de un manómetro y un tacómetro respectivamente.

Las condiciones de operación se eligieron de tal forma que garantizaran que la reacción sea controlada por el régimen cinético y no por fenómenos de transporte internos y/o externos [123-124]. Todas las pruebas se realizaron en las mismas condiciones de reacción, empleando 100 mL de dodecano como solvente, con excepción de las pruebas de HDS de DBT, las cuales se realizaron utilizando hexadecano.

◆ *Reactivos para pruebas catalíticas*

Hexadecano, 99%, Aldrich
 Dodecano, 99%, Aldrich
 Bifenil, 99%, Aldrich
 Bisulfuro de carbono, 99.9%, Aldrich
 Dibenzotiofeno, 98%, Aldrich
 4-6 Dimetil-dibenzotiofeno, 98%, Aldrich
 Hidrógeno (ultra alta pureza), Praxair.
 Nitrógeno, (grado 4.8), Praxair.
 Aire (extra seco), Praxair

◆ *Condiciones de reacción*

$M_{\text{catalizador}} \sim 0.2 \text{ g}$
 $M_{\text{reactivo}} \sim 0.2 \text{ g}$
 $T = 300 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
 $P_{\text{H}_2} = 800 \pm 5 \text{ psi}$
 Agitación = 1200 rpm
 Tiempo de reacción = 8 h
 Volumen de reacción = 100 mL
 Catalizador tamizado en 80 y 100 mallas

◆ *Reacciones y moléculas modelo:*

- i) HDS de DBT (equivalente a 520 ppm de S);
- ii) HDS de 4, 6, DMDBT (equivalente a 300 ppm de S);
- iii) HID de bifenil;
- iv) HID de bifenil en presencia de CS_2 (equivalente a 420 ppm de S);
- v) HDS de 4, 6, DMDBT vs HID de bifenil.

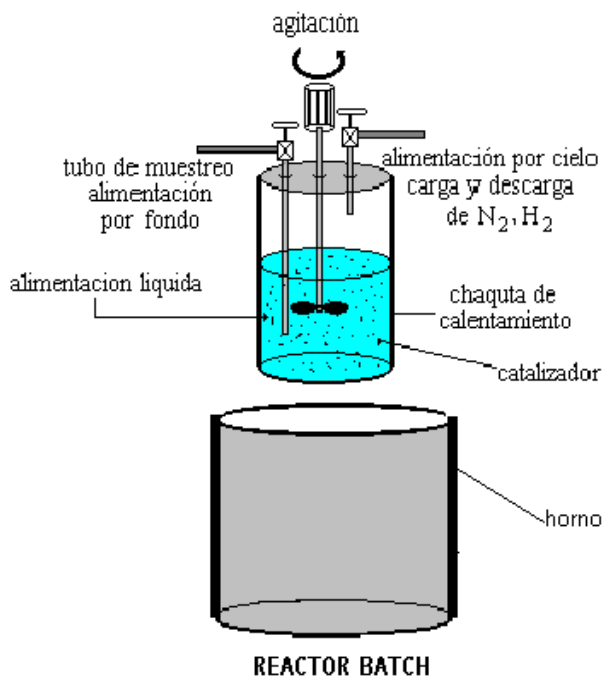


Figura 4. 5. Reactor trifásico de suspensión (Parr 4842).

A continuación se describe la metodología seguida al realizar las reacciones:

1. El reactor se cargó con el reactivo en solución con el solvente y el catalizador reducido;
2. Cerrado el reactor, se alimentó nitrógeno hasta elevar la presión a 300 psi (2 MPa) para probar posibles fugas en el sello del reactor y en la tubería;
3. Se inició la agitación y el calentamiento;
4. Al llegar a la temperatura de 300 °C se detuvo la agitación y se tomó la muestra cero;
5. Para comenzar la reacción, se desfogó N₂ a 150 psi (1 MPa), presión que debe ser superior a la presión de vapor del solvente (@ 300°C, 0.8 MPa para dodecano y 0.5 MPa para hexadecano);
6. Se cargo el reactor con 800 psi (5.5 MPa) de hidrógeno, y se reestableció la agitación;
7. Se tomaron muestras a: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 y 480 minutos.

4.2.3 Análisis de productos de reacción

El análisis cuantitativo de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer autosystem (XL, GC), equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Alltech Econo-cap EC-5 (5 % fenilmetilsilicón y 95 % metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25 mm x 0.25 mm. La rampa de calentamiento para la separación de productos de reacción es mostrada en la Figura 5.6. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron:

- Gas acarreador (nitrógeno) con flujo de 33.3 mL min⁻¹ y presión de 12.1 psi;
- Inyector a 290 °C;
- Detector de FID a 290 °C;
- Flama de hidrógeno (45.5 mL min⁻¹) y aire (475 mL min⁻¹).

La conversión y los rendimientos se obtuvieron cuantificando el área bajo la curva que identifica al reactivo y a cada producto registrado en los cromatogramas derivados en cada muestra (para 8 horas de reacción), ver Apéndice D. Mediante un espectrómetro de masas Agilent Technologies (6890N, GC-MS) se confirmó el análisis cualitativo de los productos de reacción donde no se contaba con patrones de cromatografía.

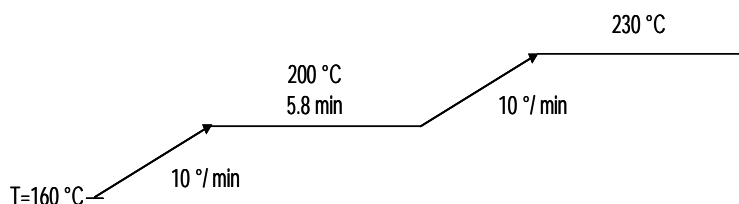


Figura 4. 6. Rampa calentamiento del cromatógrafo para la separación de productos de reacción.

4.3 CARACTERIZACIÓN

4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se realizó por fisisorción de N₂ (LINDE) a -196 °C, en un equipo AUTOSORB-1 (QUANTACHROME). Las muestras se desgasificaron previamente a 150 °C por 24 h. A partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se calculó el área específica mediante la ecuación del método de Branauer-Emmett-Teller (BET) [125] y el volumen de poro y distribución de tamaño de poros mediante la ecuación del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [126], Apéndice D (Ecuación BET y BJH).

4.3.2 Análisis Térmico

En la preparación de los soportes, la transformación por calcinación de los hidróxidos correspondientes para obtener los óxidos metálicos, se presentan diferentes etapas conforme se incrementa la temperatura. Estas etapas consisten en cambios fisicoquímicos específicos como: la evaporación de solventes y de agua libre, evaporación y combustión de materia orgánica y cambios estructurales [93]. Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se identifican estas etapas como cambios en el peso de las muestras. Estas transformaciones involucran además, cambios energéticos que son específicos de cada etapa fisicoquímica, los cuales se detectan por análisis térmico diferencial (DTA). Al mismo tiempo, con estos análisis es posible tener una idea de la estabilidad térmica de los materiales.

Los precursores de los soportes se caracterizaron por TGA y DTA para observar la evolución termoquímica de la calcinación. El estudio se realizó en un equipo Netzsch Thermische Analyse (STA 409 EP). Se operó bajo atmósfera estática de aire, en el intervalo de temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y aprox. 80 mg de muestra.

4.3.3 Potencial- ζ

El método de potencial- ζ se basa en que cuando un óxido es colocado en una disolución al mismo pH del punto iso-eléctrico (PIE), éste no causará cambios en el pH de la disolución. De esta manera puede asociarse el PIE o PCC (punto de carga cero) al pH neto superficial del óxido [127]. La medición del potencial- ζ de las soluciones coloidales en función del pH se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer 3000. Las soluciones coloidales se prepararon agregando 50 mg del óxido sintetizado (Al₂O₃, Al₂O₃-TiO₂, TiO₂) a 1 Lt de disolución acuosa de 0.01 M de KNO₃.

4.3.4 Espectroscopia de IR con adsorción de piridina

En la cualificación y cuantificación de acidez, la piridina es una molécula sonda favorable para estudiar separadamente la acidez Brönsted y Lewis de un sólido, ya que es una base fuerte y selectiva, que con óxidos ácidos forma especies coordinadas (PyL) en sitios Lewis y el ion piridinio (PyH⁺) en sitios protónicos, acidez tipo Brönsted. Ambas especies se pueden identificar claramente en el espectro de IR. Así, mediante un espectrómetro FT-IR Perkin Elmer (ONE Spectrometer) se realizó la cuantificación e identificación de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos en los soportes mediante la adsorción de piridina y su desorción a temperatura programada.

Previo al análisis, la muestra se trituró en un mortero de ágata, posteriormente se compactó en una pastilladora de 13 mm de diámetro, sin el uso de ningún aglutinante, aplicando una presión de 7500 Kg cm⁻². Se obtuvieron pastillas de superficie homogénea con un grosor adecuado que permitió la transmisión del haz de luz infrarroja.

La pastilla obtenida se pesó y montó en un porta-muestras de acero inoxidable, el cual se colocó en una celda de cuarzo sellada con ventanas de fluoruro de calcio (utilizando grasa de alto vacío, Dow Corning-high), Figura 4.7. Las pruebas se realizaron *in-situ*, conectando a la celda un termopar tipo K, un controlador de temperatura (Chromalox 2104), un sistema de calentamiento y un sistema de vacío (Alcatel ACT 200-ATH30), Figura 4.8. La celda se colocó dentro del compartimiento de muestras del espectrómetro de IR y se alineó de tal forma que el haz de luz infrarroja pasara por la muestra y la señal del interferograma en la pantalla se optimizara.

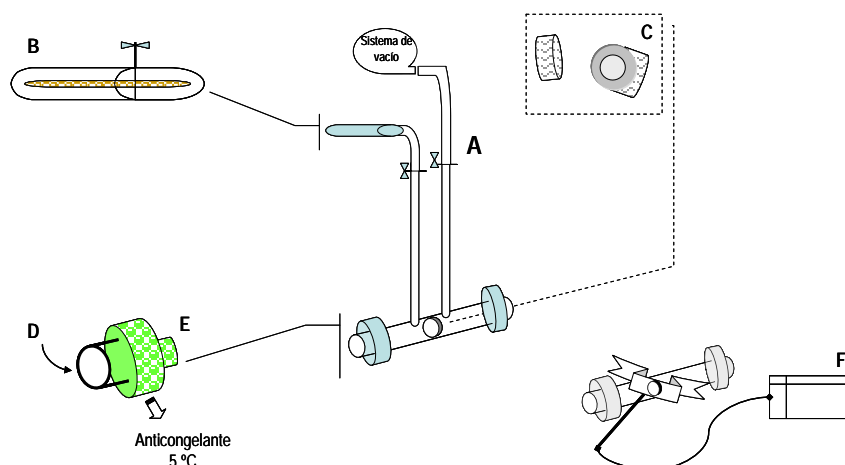


Figura 4.7. Celda porta muestra para estudio de espectrometría de IR con termo-desorción de piridina. **A:** celda de cuarzo; **B:** capilar con piridina; **C:** porta-muestras de acero inoxidable; **D:** ventanas de fluoruro de calcio; **E:** sistema de enfriamiento para ventanas; **F:** sistema de calentamiento (termopar tipo K y controlador de temperatura).

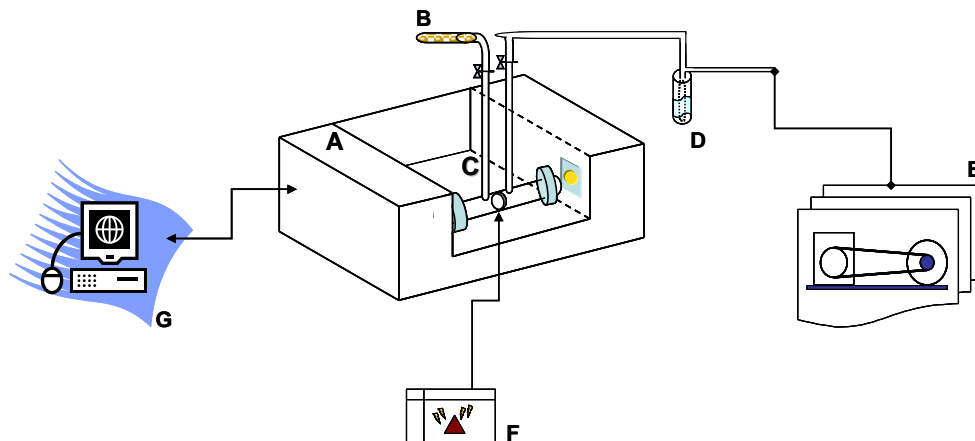


Figura 4.8. Sistema de adsorción-desorción de piridina. **A:** espectrómetro FT-IR; **B:** capilar de piridina; **C:** celda de cuarzo con muestra; **D:** trampa de nitrógeno líquido; **E:** sistema de vacío (bomba mecánica y turbo molecular); **F:** sistema de calentamiento; **G:** captura de datos (interferograma).

A continuación se enumeran de manera general los pasos seguidos durante el análisis de la adsorción-desorción de piridina:

1. Obtención de espectro @ T_{amb} para verificar alineación de la muestra con el espectrómetro de IR;
2. Desgasificación con vacío por 1 h (30 min. bomba mecánica y 30 bomba turbomolecular);
3. Desgasificación con temperatura @ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) con isoterma de 1 h;
4. Enfriamiento a temperatura ambiente;
5. Absorción de piridina por 15 min;
6. Purga de sistema por 10 min con vacío (bomba mecánica);
7. Obtención de espectro @ T_{amb} ;
8. Incremento de temperatura @ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$);
9. Purga de sistema por 10 min con vacío (bomba mecánica) @ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
10. Obtención de espectro @ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
11. Repetición de pasos 8 a 10 con temperaturas de 200, 300 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La cuantificación total de sitios ácidos (C_{py}) se estimó usando la Ec. 4.1 del método descrito por Emeis [128]:

$$\left[\frac{IA^{(B)}}{\varepsilon^{(B)}} \right] + \left[\frac{IA^{(L)}}{\varepsilon^{(L)}} \right] = \frac{C_{Py}}{\pi R^2} \quad \text{Ec. 4.1}$$

El factor de extinción (ε) se tomó de $\varepsilon^{(B)}=1.67\text{ cm}\cdot\text{mmol}^{-1}$ para sitios ácidos tipo Brönsted y $\varepsilon^{(L)}=2.22\text{ cm}\cdot\text{mmol}^{-1}$ para los tipo Lewis, ver Apéndice E (Coeficiente de extinción).

La C_{py} de los sitios tipo Brönsted y Lewis se determinó con las Ecs. 4.2 y 4.3 respectivamente.

$$C_{py}(B) = 1.88 \frac{IA^{(B)} R^2}{W} \quad \text{Ec. 4.2}$$

$$C_{py}(L) = 1.42 \frac{IA^{(L)} R^2}{W} \quad \text{Ec. 4.3}$$

En donde R es el radio de la pastilla y W su peso. De los espectros obtenidos a diferentes temperaturas, se tomaron las absorbancias integradas (IA) de las bandas a 1545 cm^{-1} (acidez Brönsted) y 1445 cm^{-1} (acidez Lewis).

4.3.5 Reducción a temperatura programada

Para obtener información relativa a las posibles especies formadas durante la activación de los catalizadores preparados, así como la temperatura en que ocurren estas reacciones, se realizaron pruebas de reducción a temperatura programada en un equipo ISRI (RIG-100) equipado con un detector de conductividad térmica. Las pruebas de reducción se realizaron con 50 mg de la muestra contenida en un reactor de cuarzo desde temperatura ambiente hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y un flujo de 60 mL min^{-1} de una mezcla 10% H_2/Ar (INFRA), Figura 4.9. Esta técnica permite además conocer el número de especies reducibles y su cantidad como función del consumo de hidrógeno durante la reacción.

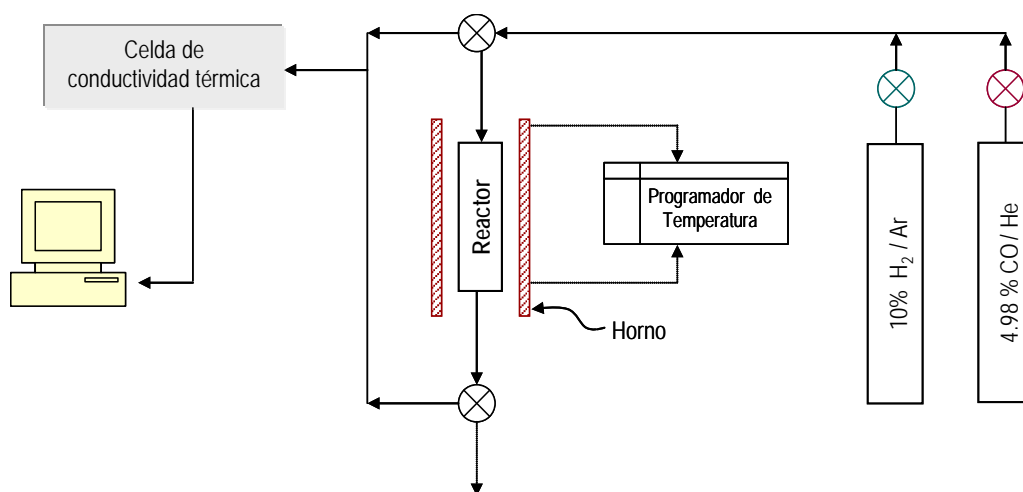


Figura 4.9. Sistema de termo reducción programada y quimisorción de CO.

4.3.6 Quimisorción de CO

La estimación del área metálica se realizó por quimisorción de CO (4.98% de CO balanceado en He, PRAXAIR) en un equipo ISRI (RIG-100). Las muestras se redujeron previamente *ex situ* a 350°C por 1 hr con un flujo de 60 mL de H₂ (PRAXAIR). La quimisorción se realizó a temperatura ambiente saturando la muestra con pulsos de 8 μmol de CO. La cantidad de CO adsorbido se registró mediante un detector de conductividad térmica. Para remover el CO adsorbido físicamente, la muestra se expuso a un flujo de He (100 mL min⁻¹) por 30 min a temperatura ambiente. Para estimar el CO adsorbido reversiblemente, la muestra se saturó nuevamente con pulsos de CO, Figura 4.9. La cantidad de CO adsorbido químicamente en la monocapa, se estimó restando en CO adsorbido reversiblemente (fisorbido) de la cantidad total retenida por la muestra. La dispersión se calculó asumiendo enlace lineal CO-Metal [129].

4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Imágenes digitales de los soportes y catalizadores se obtuvieron usando un microscopio electrónico de alta resolución (JEOL 2010) provisto de una pieza polar de ultra alta resolución ($\lambda=0.00251$ nm, resolución de 0.17 nm y coeficiente de aberración esférica, Cs = 0.5 mm), funcionando con un acelerador de voltaje de 200 kv. Previo al análisis los soportes se secaron a 120°C por 24 h y los catalizadores se redujeron *ex situ* a 350°C por 1 h con un flujo de 60 mL de H₂. Cada muestra se trituró en un mortero de ágata para posteriormente ser colocada en solución con isopropanol. Una gota de cada muestra se colocó en una porta-muestras con base de carbón.

De las micrografías de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en ingles, high-resolution transmission electron microscopy) y mediante el Software GATAN se estimó el tamaño de partícula promedio y se obtuvieron patrones de difracción. A partir de estos patrones se determinaron las distancias interplanares de las partículas observadas e identificaron las fases cristalinas presentes en el área de análisis de soportes y catalizadores, ver Apéndice F (Propiedades cristalográficas).

Para investigar la distribución de partículas en determinadas áreas, se efectuó un mapeo elemental usando la técnica de microscopía electrónica con filtrado de energía (EFTEM, de sus siglas en ingles energy-filtered TEM) utilizando el software GATAN image filter (GIF) acoplado en el mismo microscopio. En esta técnica, los electrones transmitidos al pasar por la muestra pierden energía lo que permite “filtrar”, es decir, seleccionar a través de un prisma magnético, la energía característica de los electrones de un elemento en particular [130-131]. En este trabajo, la distribución elemental se creó usando las energías de Ti (M35 ev) y Pt (N71 ev).

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. CARACTERIZACIÓN SOPORTES

A continuación se presentan resultados relativos a las propiedades estructurales, texturales y superficiales del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}=2$) y sus correspondientes óxidos simples de Al_2O_3 y TiO_2 . Tomando como referencia trabajos precedentes [13,93-95] relacionados con los factores que afectan las distintas etapas involucradas en la preparación de los óxidos Al_2O_3 , TiO_2 y sus óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por el método sol-gel, los materiales usados en este trabajo se sintetizaron tomando en cuenta parámetros definidos en estas.

5.1.1. Fisisorción de N_2

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 en los soportes (Al, AT2 y TiO_2) sintetizados por sol gel [13] y calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se presentan en la Figura 6.1. Por la forma de las isothermas en los tres soportes, éstas pueden ser consideradas del tipo IV en la clasificación de la IUPAC [133], característica de sólidos mesoporosos. Las 3 isothermas presentan un efecto de histéresis. En el soporte mixto y en la alúmina, la histéresis es del tipo A, representativa de sólidos con poros en forma de botella. En el caso de la TiO_2 la histéresis podría corresponder al tipo E, poros en forma de grieta [134]. La contribución de microporos en el volumen total de gas adsorbido en los tres materiales fue marginal.

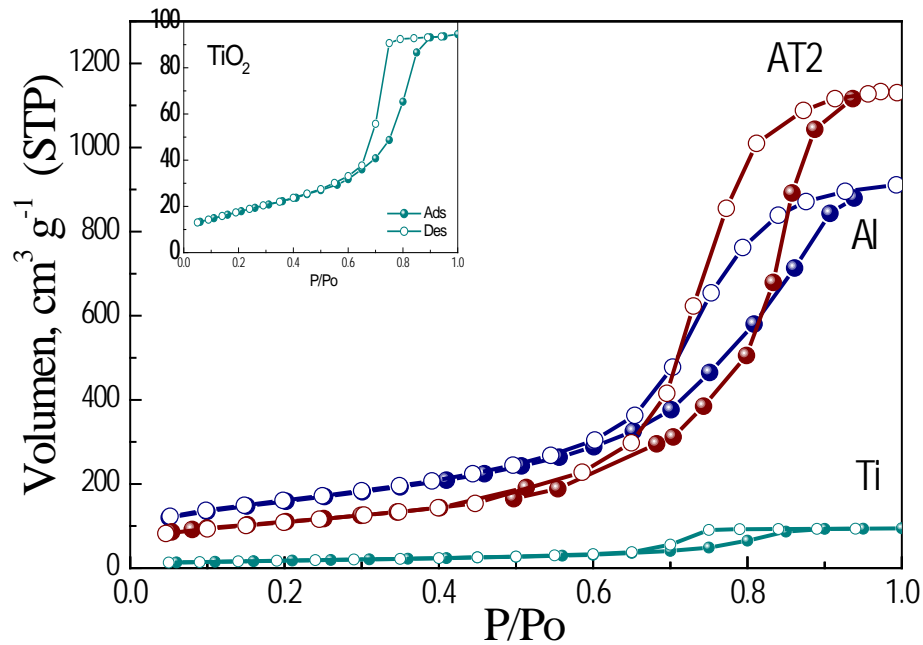


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C en los soportes: Al, AT2 y TiO₂.

De acuerdo con los resultados de la Tabla V.1, las propiedades texturales del óxido mixto AT2 difieren notablemente respecto a las de los óxidos simples Al y Ti. De acuerdo con un trabajo previo [120], el área específica de los óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ es función de la composición. Así, Montoya [92] sugiere que el incremento en el área superficial se debe a que la incorporación de TiO₂ en la matriz de la Al₂O₃, evita el crecimiento de grandes micelas y en su lugar se produce una textura compuesta de agregados reticulados desordenados, altamente porosos y estructuralmente microcristalinos. El área específica (A_e) del óxido mixto AT2 se incrementó 15 % respecto a la muestra Al y en un factor de 6.6 respecto a Ti, de conformidad con resultados previos [13,93].

Tabla V.1. Propiedades texturales de soportes sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 500°C.

Soporte	$A_e \pm 10\%$ (m ² g ⁻¹)	$V_p \pm 10\%$ (cm ³ g ⁻¹)	$\phi_p \pm 10\%$ (nm)
Al ₂ O ₃	374	0.71	7.8
AT2	431	0.91	8.5
TiO ₂	65	0.15	9.5

La correspondiente distribución de tamaño de poro (DTP) de cada uno de los soportes sintetizados, derivada del método BJH, fue calculada usando los datos de desorción de las isotermas de N_2 y son presentadas en la Figura 5.2. En el perfil de la DTP de la muestra Al puede observarse una amplia distribución del tamaño de poro (4-20 nm). En el caso de la DTP de la muestra Ti se observa un máximo en el intervalo de 8 nm. Así, podemos observar que los materiales de óxidos simples Al y Ti presentan cierta fracción de poros de mayor tamaño ($\phi_p > 10$ nm), característica no observada en la formulación mixta, Figura 5.2. En el caso de la muestra AT2, la DTP presenta un máximo bien definido en ~ 8.5 nm. Al parecer la adición de titanía (44% en peso) contribuye a un mejor control estructural, originando un óxido mixto con DTP homogéneo. Lo anterior ha sido reportado [134] usando CH_3COOH (como agente complejante) a diferencia del HNO_3 usado en este proyecto. Al parecer en las formulaciones mixtas se impide el crecimiento de grandes micelas, formándose cadenas cortas que resultan en partículas con una estrecha DTP; lo anterior en acuerdo con lo reportado por Montoya [93]. Por otro lado, la diferencia en el volumen de poro de las muestras Al y AT2 respecto a la de Ti es notable, como se aprecia en la Tabla V.1, teniendo como consecuencia áreas específicas contrastantes, características bien reconocidas en la literatura [58,83,135].

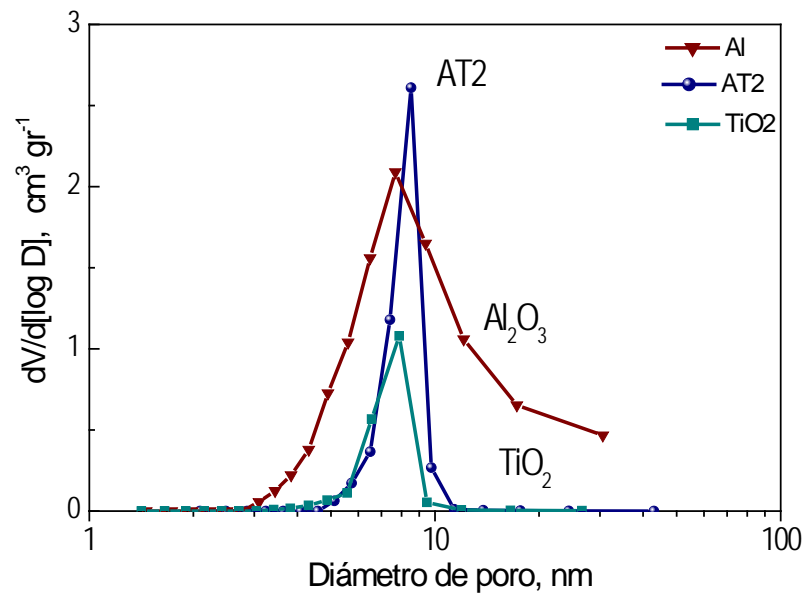


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro derivada del método BJH usando datos de desorción de las isotermas de N_2 en Al_2O_3 , AT2 y TiO_2 .

Así, el óxido mixto Al_2O_3 - TiO_2 (AT2) exhibe notables mejoras en sus propiedades texturales con relación a los correspondientes óxidos simples, parámetros que justifican su uso potencial como soportes de catalizadores para los procesos de HDT.

5.1.2. Análisis Térmico (AT)

Los análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) de los precursores de alúmina, titanía y el óxido mixto sintetizados son presentados en las Figuras 5.3 a 5.5. En los tres materiales, la principal pérdida de peso ocurre en la región entre 50 y 200°C, proceso asignado a la eliminación de agua y el alcohol residual fisisorbidos [137]. El anterior es un proceso endotérmico como se puede observar en las correspondientes curvas de DTA. En este procesos, la muestra A se registró la mayor pérdida de peso con un 25%, en la muestra de Ti correspondió al 20 % y 15 % para la muestra AT2. La oxidación de la materia orgánica residual en ~ 230°C es la segunda zona de pérdida de peso, proceso que no ocurren de la misma forma en las tres muestras, como puede observarse en el cambio de la pendiente curvas de TG. Este es un proceso exotérmico perfectamente definido en la muestra A y Ti. En contraste, esta señal en el DTA de los precursores del óxido mixto no se observó, probablemente porque la cantidad de remanentes orgánicos en estas muestras fue menor y su eliminación es favorecida por el proceso endotérmico *ca.* 100-200 °C, sobre el proceso de combustión *ca.* 230-300 °C. Además, en esta región en las muestras A y AT2 debe continuar un proceso de deshidroxilación estructural, el cual se relaciona en la muestra A con una señal endotérmica definida como una pequeña banda ancha con máximo en 250 °C. En el caso del precursor de AT2 este proceso solo es observado como un hombro en la curva de DTA en 230 °C. En los tres soportes, a partir ~ 550°C, la curva del TG permaneció prácticamente constante.

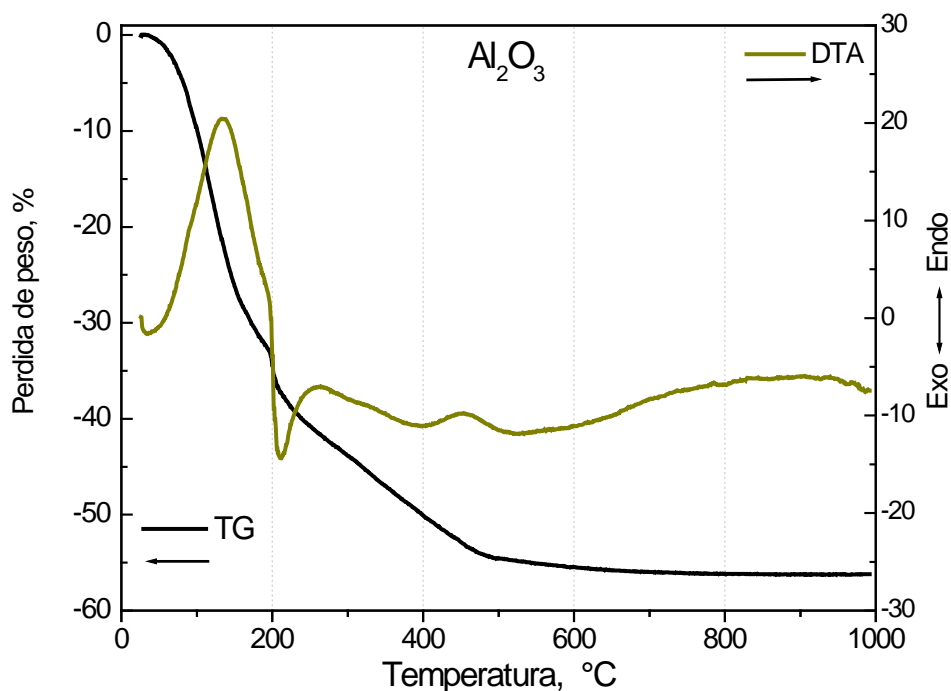


Figura 5.3. Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) del precursor de alúmina preparado por sol-gel.

Adicionalmente, en la curva de DTA del precursor de titania (Figura 5.4) se presenta una intensa y bien definida banda en 430°C que corresponde un proceso exotérmico atribuido a la energía liberada en la conformación cristalina de la fase anatasa [92,95]. Bajo las condiciones en las que se realizó el análisis térmico (10^o/min) en el precursor de titania, no se detectó ninguna exotermicidad relacionada con la transformación de anatasa-rutilo. Sin embargo, al realizar este análisis en una muestra previamente a calcinada a 500°C, se observa un ligero proceso exotérmico a 800°C, correspondiente a la completa transformación de anatasa a rutilo, lo cual será confirmado por los resultados de DRX.

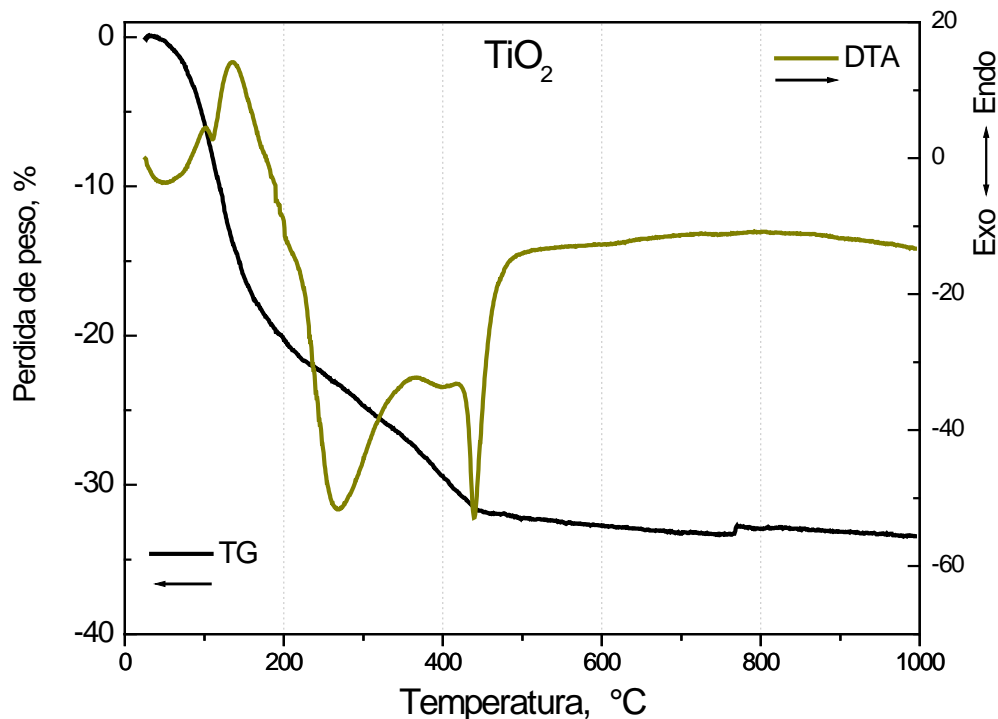


Figura 5.4. Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) del precursor titania preparado por sol-gel.

En el caso del precursor de AT2, el proceso asociado a la cristalización de anatasa no se registró en la curva del DTA. En este sentido Brugger y Mocellin [138] proponen que la ausencia de señales de cristalización de anatasa es indicativo de un alto grado de interacción entre los óxidos de aluminio y titanio. Lo anterior podría sugerir que antes de 500 °C el material permaneció amorfo como resultado de la interacción entre los dos óxidos constituyentes, resultado que está en acuerdo con el patrón de DRX de la Figura 5.4. Sin embargo, en pruebas de microscopía electrónica de alta resolución realizadas en la muestra AT2 calcinada a 500 °C, se observó un material microcristalino constituido por dominios de anatasa y γ -Al₂O₃. Resultados presentados posteriormente en la Sección 5.1.6.

Por otra parte, la curva de DTA de la muestra AT2 registran tres procesos exotérmicos a altas temperaturas (720, 750 y 920°C), los primeros dos correspondientes a la cristalización de rutilo (TiO_2) y el tercero a la cristalización de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [139]. A diferencia a lo reportado por Montoya [92] y Escobar [95], la transformación a rutilo en el precursor AT2 se observa a menor temperatura y en dos etapas. El primer pico a 720°C de la Figura 5.5 se atribuyó a la cristalización directa de TiO_2 amorfo en rutilo, sin pasar por anatasa, y el pico a 750°C podría corresponder a la transformación de cristales de anatasa a rutilo. Con lo anterior y considerando los resultados de Brugger y Mocellin, se sugiere que el TiO_2 contenido en la muestra AT2 se encuentra en distintos arreglos o sitios dentro de la matriz de la alúmina.

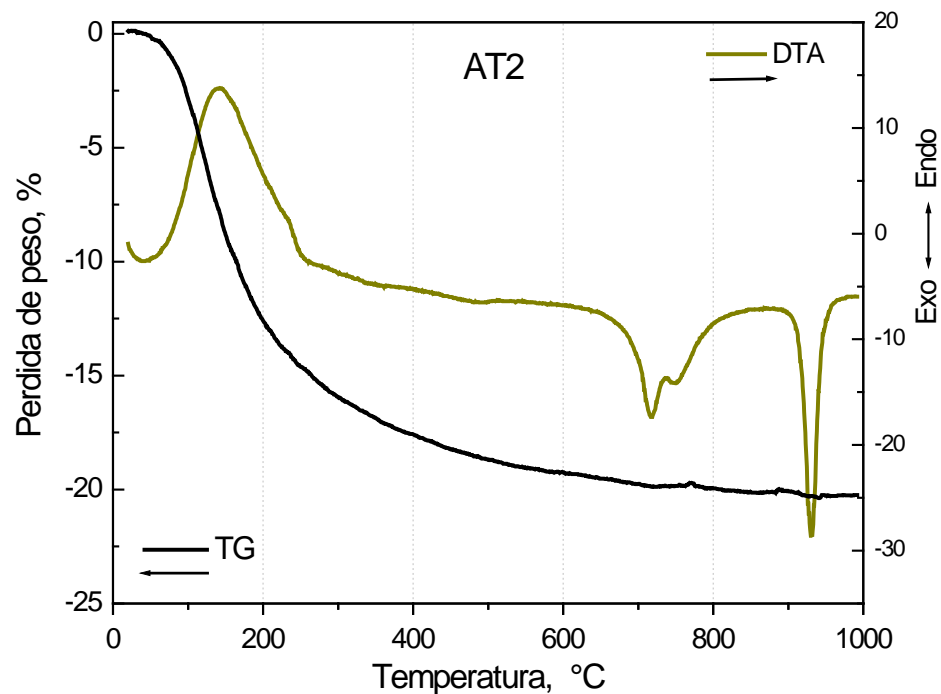


Figura 5.5. Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) del precursor del óxido mixto (AT2) preparado por sol-gel.

Del proceso exotérmico observado a 920°C, es importante resaltar la baja temperatura de cristalización de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Considerando la Figura 3.3 del Capítulo 3, en el que se presenta la secuencia de descomposición de hidróxidos de aluminio y su transformación de fases [140], la cristalización de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a bajas temperatura ocurre sólo si se parte de diáspora ($\alpha\text{-AlOOH}$) en donde la cristalización no está prohibida termodinámicamente. Esta transformación no se constató en la muestra A, sugiriendo que en el óxido mixto, la segregación de TiO_2 y su cristalización en rutilo, induce la cristalización de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a bajas temperatura. Montoya [92] publicó que las temperaturas de cristalización de rutilo (TiO_2) y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependían de la

concentración de Ti^{4+} . Lo anterior bajo la hipótesis de que la concentración de Ti^{4+} en la alúmina, incrementó el número de sitios cargados negativamente, lo cual acelera la difusión de cationes hacia sitios octaédricos, necesarios para la formación $\alpha-Al_2O_3$ [141].

Estas observaciones coinciden con Brugger [138] quien determinó mediante análisis térmico que la posición de los picos exotérmicos correspondientes a la cristalización de rutilo y $\alpha-Al_2O_3$ se desplazaba a menor temperatura al incrementar la cantidad de Ti en la muestra. La secuencia de cristalización de TiO_2 amorfa en anatasa y posteriormente en rutilo Brugger la observó impregnando TiO_2 en $\gamma-Al_2O_3$, encontrando que la temperatura de cristalización de la anatasa disminuyó a medida que incremento el contenido de TiO_2 , esto sugiere que la formación de anatasa es un indicativo de la poca interacción entre el Al_2O_3 y la TiO_2 .

5.1.3. Difracción de rayos X

En las Figuras 5.6 a 5.8 se presentan los difractogramas de rayos X (DRX) de los soportes A, AT2 y TiO_2 calcinados a 500, 700 y 900 °C. En el DRX de la muestra A calcinada a 500 °C no se registraron picos característicos de alguna fase de alúmina por lo que se puede sugerir que se encuentra en un estado microcristalino no detectable por esta técnica, Figura 5.6. A 700 °C se observa microcristalización incipiente de la fase $\gamma-Al_2O_3$, tomando como referencia los planos cristalinos (JCPDS 10-425) del International Centre for Diffraction Data (ICDD). Estos planos fueron más notorios en la muestra calcinada a 900 °C. Este comportamiento es similar al determinado por Montoya [92] y Escobar [95].

En la muestra Ti calcinada a 500 °C se identificó un material microcristalino de titania en fase anatasa, tomando como referencia los planos cristalinos (JCPDS-ICDD 21-1272), Figura 5.7. Después de tratar la muestra a 700 °C se distinguen dos fenómenos: un notable crecimiento de los cristales de anatasa y la transformación anatasa-rutilo, identificando los planos de la fase rutilo por los planos (JCPDS-ICDD 21-1276). A 900 °C la transformación a rutilo es completa.

En el soporte AT2 calcinado a 500 y 700 °C no se identificaron picos característicos de alguna fase de alúmina o titania, por lo que se puede sugerir que el soporte se encuentran en un estado microcristalino, Figura 5.8. Este resultado podría indicar, que no hay segregación de fases de algún óxido contenidos en el soporte, tomando como referencia los DRX de los óxidos puros de Al_2O_3 y TiO_2 calcinados a 500 y 700 °C (Figuras 5.6 y 5.7).

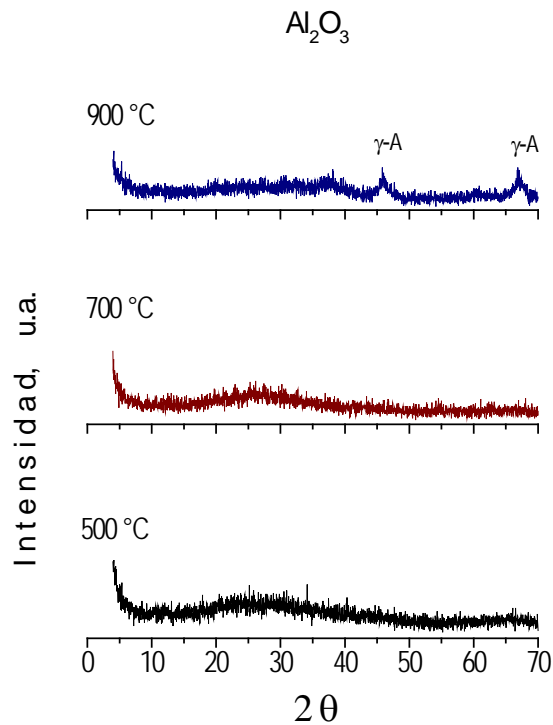


Figura 5.6. Difractogramas de rayos X de la muestra Al sintetizada por el método sol-gel y calcinada a 500, 700 y 900 °C. * Planos cristalinos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-ICDD 10-425).

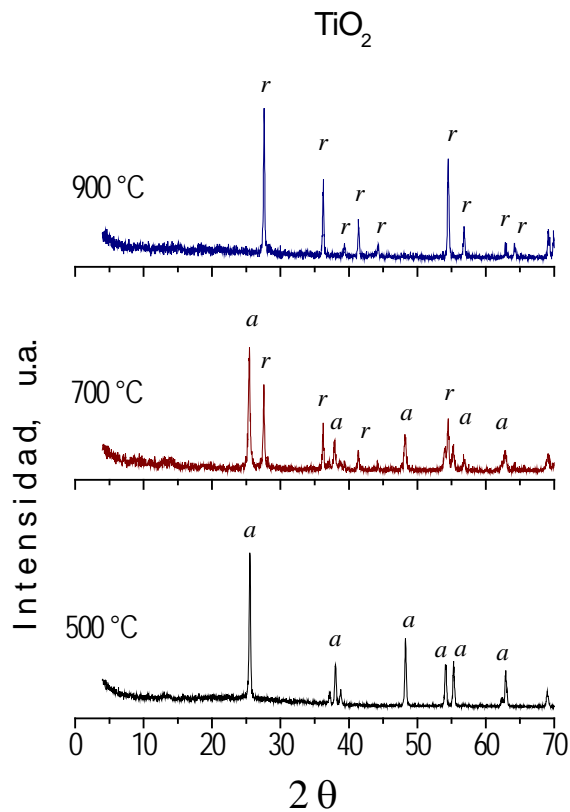


Figura 5.7. Difractogramas de rayos X de la muestra Ti sintetizada por el método sol-gel y calcinada a 500, 700 y 900 °C. * Planos cristalinos de la anatasa (JCPDS-ICDD 21-1272) y rutilo (JCPDS-ICDD 21-1276).

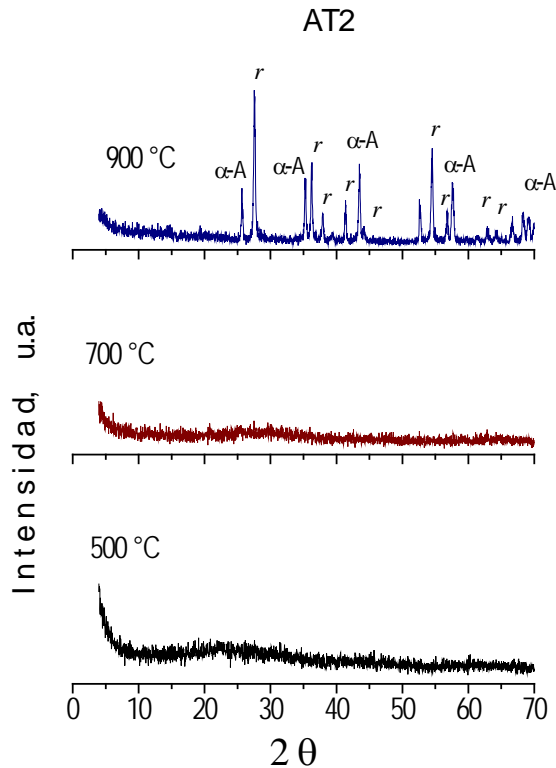


Figura 5.8. Difractogramas de rayos X de la muestra AT2 sintetizada por el método sol-gel y calcinada a 500, 700 y 900 °C. * Planos cristalinos de las fases corindón (JCPDS-ICDD 10-173) y rutilo (JCPDS-ICDD 21-1276).

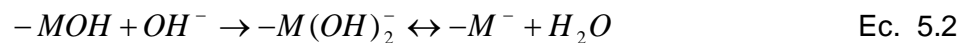
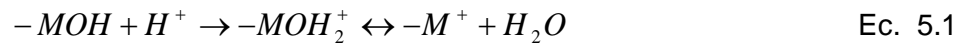
De acuerdo al modelo TI-ES propuesto por Montoya [92] (Figura 5.9), en el soporte AT2 calcinado a 500 °C, la TiO_2 estará altamente dispersa sobre microcristales de AlOOH interactuando químicamente e impidiendo que los cristales crezcan. Así, los cationes de Ti^{4+} podrían estar ocupando vacantes superficiales en los microcristales de AlOOH y posiblemente existan pequeños arreglos Ti-O-Ti con ordenamiento tipo anatasa. Después de tratar la muestra AT2 a 900 °C se determinó segregación de fases, registrándose la presencia de rutilo y la fase corindón de la alúmina (JCPDS-ICDD 10-173). Por esta técnica, no se detectó la presencia de anatasa en la muestra AT2 bajo ninguno de los tratamientos térmicos. La presencia de cationes de Ti en el óxido mixto tiene un efecto en la temperatura de cristalización para la formación de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que fue bastante menor que la comúnmente reportada (~ 1150 °C) [14]. Estas observaciones coinciden con Brugger [138] quien determinó mediante análisis térmico que la posición de los picos exotérmicos correspondientes a la cristalización de rutilo y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se desplazaba a menor temperatura al incrementar la cantidad de Ti en la muestra. La secuencia de cristalización de TiO_2 amorfa en anatasa y posteriormente en rutilo, Brugger la observó impregnado TiO_2 en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, observando que la temperatura de cristalización de la anatasa disminuyó a medida que incremento el contenido de TiO_2 . Esto sugiere que la formación de anatasa es un indicativo de la poca interacción entre el Al_2O_3 y la TiO_2 .

5.1.4. Potencial ζ

La interacción entre los precursores del catalizador y la superficie del soporte constituyen un importante factor en las propiedades finales del catalizador. Así, para entender estas interacciones, se requiere conocer la química de la superficie del soporte. La superficie de un óxido permite a la fase activa del precursor interactuar con diferentes sitios, por ejemplo, con los grupos hidroxil, sitios ácidos, básicos o neutros [143].

Por ende, cuando el pH de la solución es mayor que el punto de carga cero (PCC), la superficie del óxido se carga negativamente y podría ser impregnada con precursores catiónicos. Y cuando el pH es menor, que el PCC, la superficie se carga positivamente y se puede impregnar con un precursor aniónico.

La variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de los óxidos sintetizados (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y TiO_2) se muestra en la Figura 6.10. Las formas de las curvas se pueden explicar mediante las Ecuaciones 5.1 y 5.2, las cuales representan las reacciones entre el protón/hidróxido y la superficie del óxido [127].



Por la Ec. 5.1 se observa que si se aumenta la cantidad de protones, el pH disminuye y las cargas negativas superficiales se saturan hasta potenciales- ζ positivos. Por el contrario, si se aumenta la cantidad de hidróxidos y por ende el pH, las cargas positivas superficiales se saturan hasta pasar a potenciales negativos, Ec. 5.2.

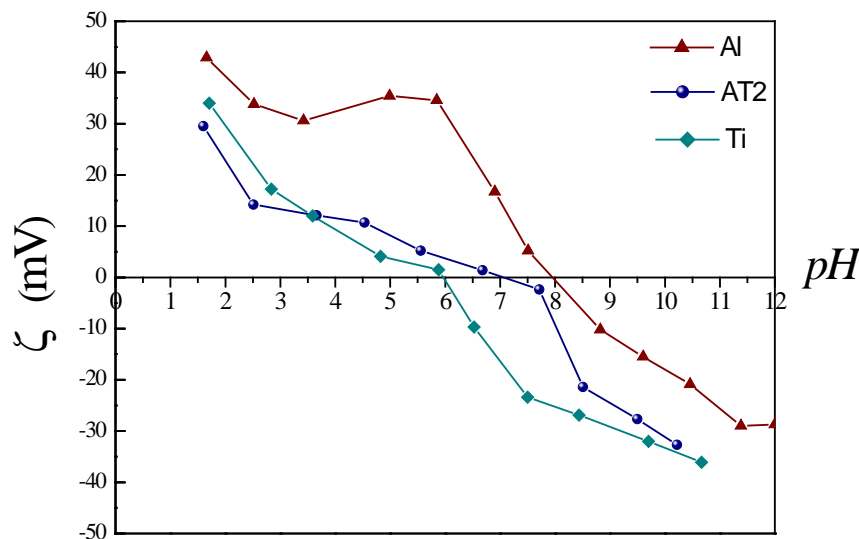


Figura 5.10 Variación del potencial- ζ de una solución coloidal (de Al, AT2 o Ti) en KNO_3 acuoso a 25 °C, como función del pH.

La muestra de TiO_2 y el óxido mixto AT2 muestran curvas de potencial- ζ similares, lo que indica que las cargas superficiales también son similares. La curva de la muestra de Al_2O_3 se desplaza a mayores valores (positivos) de ζ respecto a las muestras AT2 y Ti debido probablemente a una mayor cantidad de cargas positivas superficiales.

El método de potencial- ζ se basa en la suposición que cuando un óxido se coloca en una disolución al mismo pH del punto iso-eléctrico (PIE), este no cambiará el pH de la disolución. De esta manera puede asociarse el PIE o PCC (punto de carga cero) al pH neto superficial del óxido [127]. Las intersecciones de las curvas a $\zeta=0$ para las muestras A, AT2 y Ti presentan un pH alrededor de 6, 7 y 8 respectivamente. Los resultados anteriores son comparables con lo reportado por Lozano y col. [144] para soportes mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 sintetizados por sol-gel.

5.1.5. Espectroscopía de IR con adsorción-desorción de piridina (IR-Py)

Para la caracterización de la densidad, naturaleza y fuerza ácida, se tomaron espectros de infrarrojo (IR) de los soportes Al_2O_3 (A), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) y TiO_2 (Ti) con adsorción de piridina (Py) a temperatura ambiente. Posteriormente la Py se desorbió a 100, 200 y 300 °C. La Figura 5.11 muestra los espectros de IR en los soportes después de un tratamiento térmico.

La Py ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) es una base fuerte constituida por 11 átomos, de manera que tiene 27 grados de libertad ($3 \cdot 11 - 6$) que corresponden a sus los modos de vibración. Todos estos modos de vibración, fuertemente acoplados, son sensibles a las fuerzas de interacción involucradas con el átomo de nitrógeno. Los modos ν_8 (deformación antisimétrica) y ν_{19b} (estiramiento antisimétrico), involucran principalmente vibraciones en el plano del anillo de C_6 (1445 cm^{-1}), las cuales son las vibraciones más usadas en estudios de IR para evaluar la fuerza de los sitios ácidos de tipo Lewis. Después del tratamiento térmico, seguido de la eliminación con vacío de la Py remanente en el sistema, en la muestra A se localizaron cuatro bandas de vibración en 1617 , 1575 , 1487 , y 1445 cm^{-1} , todas asignados a Py adsorbida en sitios ácidos tipo Lewis (los cuales serán en adelante identificados como PyrL). La intensidad de la banda en $\approx 1450 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{19b}) proporciona información del número total de Py que permanece adsorbida después del tratamiento térmico y se ha relacionado con la acidez total tipo Lewis [161]. Las bandas entre $1617\text{-}1575 \text{ cm}^{-1}$ (ν_8) que aparecen en la muestra A como doblete (dos tipos de vibración) se han asignado a la presencia y cantidad de sitios fuertes de naturaleza Lewis [161-162]. Adicionalmente en 1595 cm^{-1} , se distingue una señal atribuida a enlaces de piridina ligada a grupos OH de la superficie de la alúmina [101,145-147].

En el caso de la muestra Ti, bajo la mismas condiciones de tratamiento, cuatro bandas de vibración se identificaron en 1605, 1575, 1492, y 1445 cm^{-1} , todas atribuidos a piridina adsorbida en sitios ácidos tipo Lewis [101] correspondientes a los modos de vibración ν_8 y ν_{19b} . La banda que se encuentra en $\approx 1605 \text{ cm}^{-1}$ (ν_8) es ha asignada a la presencia y cantidad de sitios fuertes de naturaleza Lewis.

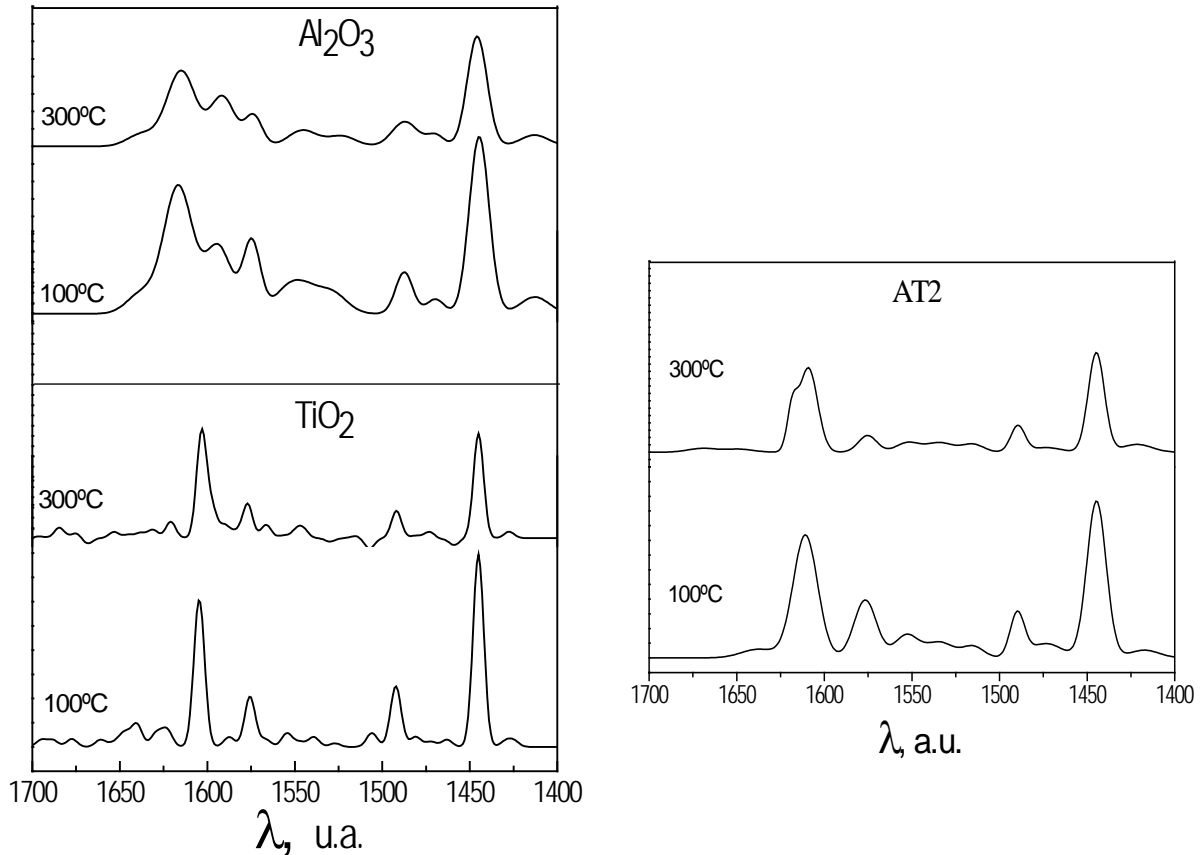


Figura 5.11. Espectros de FTIR en las muestras A, AT2 y Ti con adsorción de piridina después del tratamiento térmico a 100 y 300 °C.

En el caso de la muestra AT2, después del tratamiento a 100°C, se identificaron cuatro bandas de vibración en 1611, 1577, 1490, y 1445 cm^{-1} , asignadas a PyrL en el óxido mixto, Figura 5.11. Después del tratamiento a 300 °C, se distingue que la señal en 1611 cm^{-1} , registrada a 100 °C, es creada por la contribución de dos picos centrados en 1609 and 1617 cm^{-1} , asignados a Py adsorbida en sitios ácidos tipo Lewis en las muestras de TiO₂ y Al₂O₃, respectivamente.

Los resultados anteriores están en acuerdo con lo reportado por Nakabayashi [101], quien realizó estudios de acidez en materiales de composición similar, preparados por la hidrólisis de los alcóxidos de titanio y aluminio disueltos en alcohol iso-propílico.

La concentración de sitios ácidos PyL se estimó usando los valores de coeficiente de extinción previamente reportados por Emeis [128] y el área bajo la curva de la señal observada en 1445 cm^{-1} (ν_{19b}), el detalle de esta cuantificación se presenta en el Apéndice D.

La fuerza ácida puede ser relacionada con la temperatura máxima a la cual la Py es retenida en la superficie del material. Así, en la Tabla V.2 se presenta la cuantificación total de sitios ácidos expresada en mmol de piridina desorbida sobre gramo de soporte. Tomando en cuenta la cantidad de piridina retenida después del tratamiento térmico, la fuerza de los sitios se consideró como: débil ($T < 100\text{ °C}$), medio ($100\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$) y fuerte ($T > 300\text{ °C}$). Así, en el soporte de alúmina, después de tratar la muestra a 100 °C para la desorción de Py se presenta una disminución de aprox. el 70%, respecto a la Py adsorbida a temperatura ambiente. Después del mismo tratamiento en las muestras AT2 y Ti, la cantidad de Py desorbida es de 21 y 14%, respectivamente. Al incrementar la temperatura a 300 °C en la muestra A, se el 78% de Py, mientras que a esta temperatura en la muestra AT2 se desorbió el 55% y 54% en titania.

Tabla V.2. Concentración de sitios ácidos tipo Lewis (banda de adsorción a 1445 cm^{-1}) en los soportes A, AT2 y Ti.

Soporte	Fuerza ácida, mmol/gr soporte			
	Débil $T < 100\text{ °C}$	Mediana $100\text{ °C} < T < 200\text{ °C}$	Fuerte $T > 300\text{ °C}$	Total
A	0.111	0.103	0.059	0.273
AT2	0.075	0.122	0.160	0.357
Ti	0.056	0.164	0.189	0.409

Los resultados indican un incremento en la fuerza ácida con la incorporación de Ti en el óxido mixto. En este sentido, Ramírez y *col.* [148] usando óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizados por co-precipitación, sugieren que la química de la superficie de la titania es significativamente modificada por la mezcla con alúmina, incrementando la fuerza de los sitios ácidos tipo Lewis y debilitando la acidez tipo Brönsted de los grupos OH identificados en estos materiales. Nakabayashi [101] sugiere que los sitios ácidos en el óxido mixto son compuestos por los sitios ácidos tipo Lewis de los óxidos puros Al_2O_3 y TiO_2 , llegando a la conclusión de que los nuevos sitios ácidos en materiales como AT2 se generan por la formación de pequeños cristales de

TiO₂ en la matriz de Al₂O₃. Adicionalmente proponen que la fuerza ácida en sistemas con Ti, se incrementa al disminuir el tamaño de los cristales TiO₂ y es función de su dispersión en la Al₂O₃.

5.1.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los perfiles de TPR de los soportes sintetizados (A, AT2 y Ti) y calcinados a 500°C se presentan en la Figura 5.12. En la muestra A no se registró ninguna señal en el consumo de H₂. En la muestra Ti se presenta un consumo de H₂ a partir de los 500 °C con dos máximos en el termograma. De la literatura se sabe que en presencia de hidrógeno la TiO₂ se reduce parcialmente a TiO_{2-x} a temperaturas altas (~500°C) [106,149]. Así, el consumo de H₂ a 690 y 780°C en la muestra Ti es atribuido a los procesos de reducción de dos fases presentes de TiO₂, anatasa y rutilo, respectivamente.

En el perfil de reducción del óxido mixto (AT2), el consumo de H₂ inicia en 600 °C con dos máximos a las mismas temperaturas que en el caso de la TiO₂ pura. Se ha reportado [148] que la incorporación de alúmina en titanía aumenta la estabilidad térmica de la anatasa, efecto que se ve reflejado en el incremento de la temperatura de inicio de la reducción de estas especies.

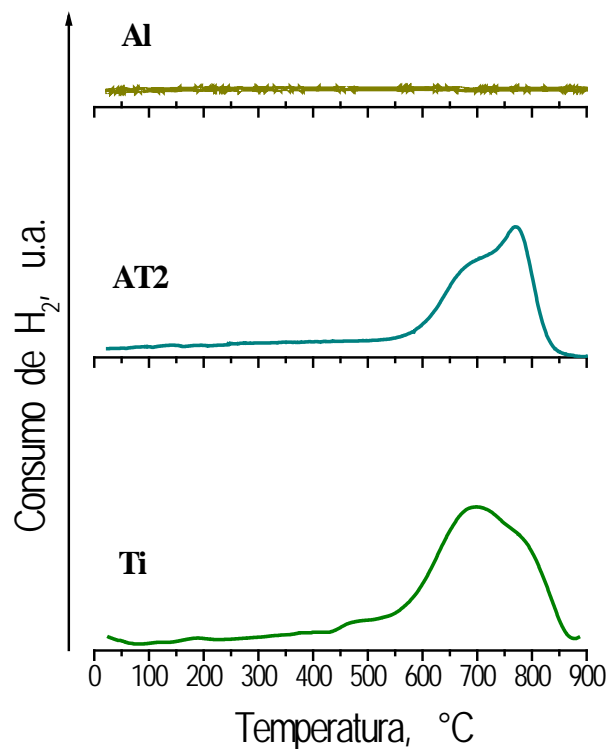


Figura 5.12 Perfiles de reducción a temperatura de las muestras A, AT2 y Ti. Termogramas obtenidos a 10 °/min con un flujo de la mezcla 10% H₂/Ar de 60 mL min⁻¹.

En previos trabajos [120] se reportó que el consumo y temperatura en la reducción de TiO₂ es función de la concentración de Ti en el óxido mixto. Siguiendo los razonamientos de Fogger y Anderson [150], a bajos contenidos de TiO₂ en el óxido mixto, el Ti se enlazaría a átomos de Al por “puentes de oxígeno” (enlaces Al-O-Ti), disminuyendo así la probabilidad de la formación de cationes Ti⁴⁺. En contraste, para los óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ con relación equimolar se registraría mayor proporción de enlaces Ti-O-Ti, lo que facilita la reducción de cationes Ti⁴⁺ a Ti³⁺. La formación de estos cationes podría favorecer la generación de un fuerte interacción metal-soporte (fenómeno SMSI) en catalizadores soportados en estos materiales.

5.1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las Figuras 5.13 y 5.14 muestran una micrografía de HRTEM de una zona representativa de los soportes A y AT2 calcinados a 500 °C. En la muestra A se confirma la microcristalinidad identificando partículas de γ -Al₂O₃ de tamaño en el intervalo de 3 a 5 nm, determinado por análisis estadístico limitando las partículas mediante el Software GATAN. La distancia interplanar en las partículas observadas en la muestra A fue obtenida mediante el patrón de difracción del área selecta y su correspondiente transformada de Fourier (GATAN). Los patrones de difracción fueron identificados como reflexiones de γ -alúmina (ICCD 10-04625, Apéndice F).

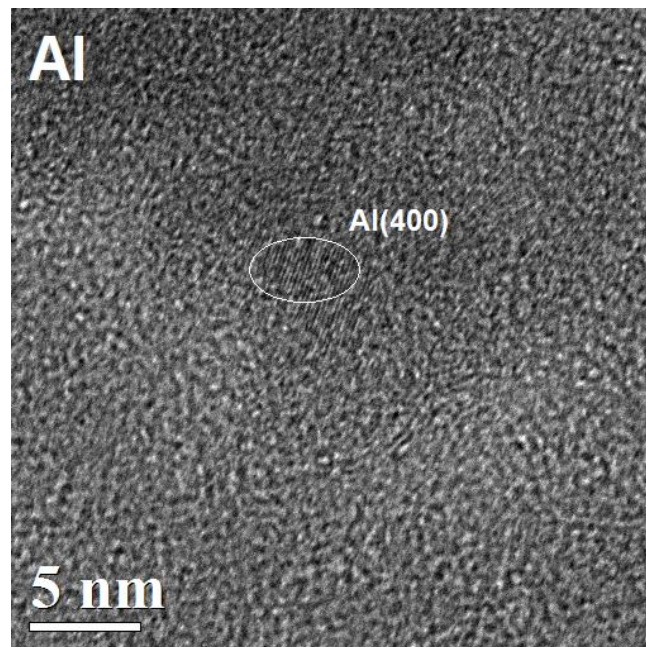


Figura 5.13. Micrografía de TEM de alta resolución en una muestra de Al_2O_3 preparada por sol-gel y calcinada a 500°C .

De la misma forma que en las micrografías de alúmina, mediante el patrón de difracción de áreas selectas, fue determinada la estructura microcristalina en la muestras AT2 identificando la coexistencia de nanocristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania (fase anatasa, ICDD 21-1276), con tamaños de 2 a 4 nm y de 6 a 8 nm, respectivamente. El tamaño de partícula promedio observando en los nanocristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la muestra AT2, presenta una disminución respecto al obtenido en la muestra A, lo cual sugiere que los cristales contenidos en materiales mixtos, inhiben su crecimiento. Barrera y *col.* [151] reportaron que la incorporación del segundo catión en formulaciones mixtas, logra la estabilización en la matriz de los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, retrasando el sinterizado respecto a los óxidos simples.

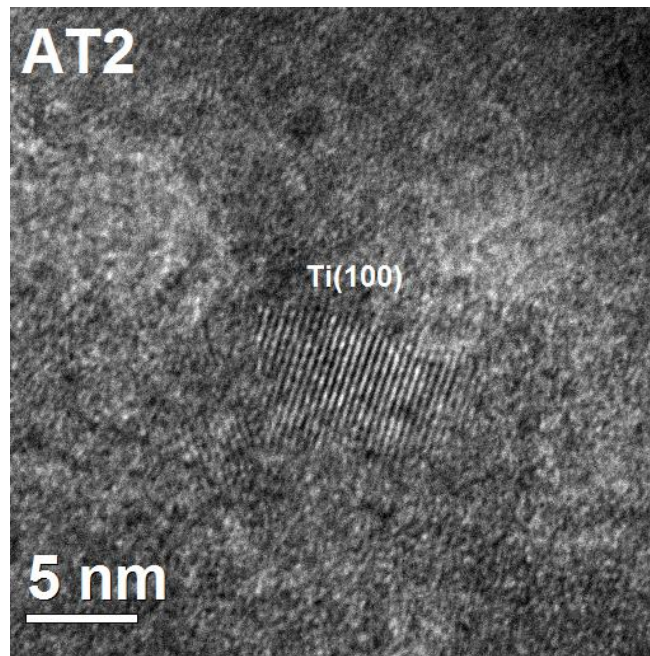


Figura 5.14. Micrografía de TEM de alta resolución en una muestra del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}=2$) preparado por sol-gel y calcinada a 500°C .

La técnica de filtrado de energía (EFTEM) acoplada en el microscopio electrónico de alta resolución es una herramienta efectiva que permite elucidar mediante la adquisición de una imagen, la distribución elemental del metal estudiado, en donde incluso en ocasiones, la TEM H-Res es limitada al obtener imágenes sólo de zonas determinadas. Así, la zona brillante de la Figura 5.15 corresponde a la distribución elemental de Ti, usando una energía de ionización Ti

M (35 eV), evidenciando que la titania es dispersada sobre la superficie del óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=2) preparado por sol-gel y calcinado a 500°C.

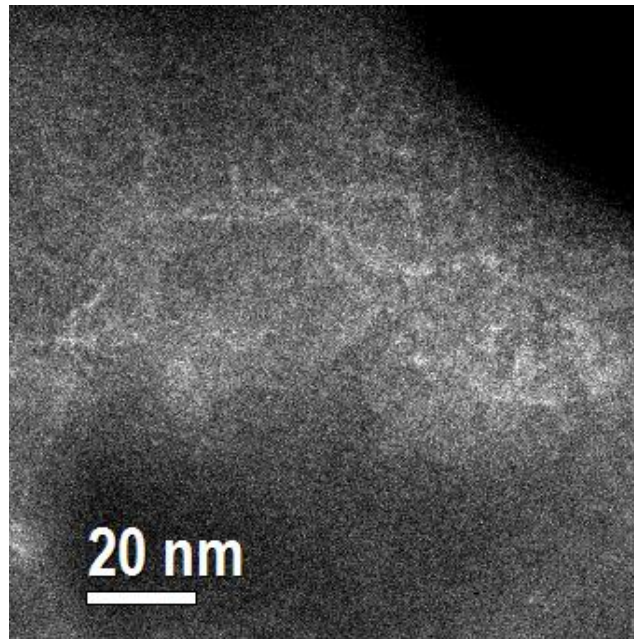


Figura 5.15. Imagen de filtrado de energía obtenida a partir de TEM determinada en una muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Al/Ti=2) preparado por sol-gel y calcinada a 500°C. Se uso Ti M (35eV) como energía de ionización.

5.2. CARACTERIZACIÓN CATALIZADORES

5.2.1. Quimisorción de CO

Por medio de isothermas de quimisorción obtenidas a partir del consumo de CO (Figura 16, ejemplo de pulsos de CO en el catalizador Pt/A) se evaluó la dispersión del metal depositado sobre los soportes A y AT2 en los catalizadores previamente reducidos a 350 °C. La dispersión fue calculada considerando una estequiometría CO:Metal=1 y descartando una posible quimisorción de CO en la titania parcialmente reducida, en acuerdo con De Resende y col. [129]. Estos autores realizaron pruebas de adsorción de CO en TiO₂ y Al₂O₃ modificada con TiO₂ (previamente tratados en flujo de H₂ a 300°C), y confirmaron la ausencia de quimisorción de CO en estos materiales.



Figura 5.16. Señal de quimisorción a partir del consumo de CO por pulsos en el catalizador Pt/A.

En la Tabla 5.4 se presentan los valores de dispersión de los sistemas monometálicos y bimetálicos Pd-Pt En los catalizadores soportados en alúmina, el sistema Pt/A presenta la mayor dispersión (62%) de esta serie. En los sistemas bimetálicos el incremento de la concentración de Pd tiene un efecto negativo en la dispersión, la cual disminuye en un factor de 2 en el sistema Pd/A, respecto al sistema de Pt. Contrariamente, en los catalizadores soportados en el óxido mixto AT2, el sistema monometálico de Pd exhibió mayor dispersión (superior en un factor de 1.7) respecto al sistema Pt/AT2 y presentando los sistemas bimetálicos un incremento con la concentración de Pd.

Tabla 5.4. Dispersión metálica de los catalizadores soportados en A y AT2, determinada por quimisorción de CO a temperatura ambiente. Catalizadores previamente reducidos a 350 °C en flujo de H₂.

Catalizador	Dispersión* (%)	
	A	AT2
Pt	62	30
2Pd8Pt	53	35
5Pd5Pt	38	49
8Pd2Pt	35	52
Pd	30	50

* : Asumiendo la relación CO:Metal=1

Comparando la dispersión metálica, los resultados sugieren que la titania promueve la dispersión del paladio en las formulaciones 5Pd5Pt/AT2, 8Pd2Pt/AT2 y Pd/AT2, exhibiendo un incremento del 28, 48, 66%, respectivamente, respecto a los sistemas soportados en alúmina.

En los sistemas con mayor concentración de platino y soportados en AT2 se presentó una significativa disminución en la dispersión del 55% en el catalizador monometálico Pt/AT2 y del 44% en el sistema 2Pd8Pt/AT2, respecto a los mismos catalizadores soportados en A. De los resultados de TPR presentados en la siguiente sección, se observa que es estos materiales una porción importante de TiO₂ se reduce a TiO_x, especies que fácilmente migran a la superficie metálica, provocando un fenómeno SMSI (de las siglas en inglés “strong metal-support interaction”), en estos sistemas [107,163-164].

Diferencias significativas en la dispersión de los catalizadores monometálicos soportados AT2 podrían estar justificadas por el tamaño de partícula observado por TEM (Pd>Pt, resultados presentados siguientes secciones), considerando además el fenómeno SMSI que es también observado en catalizadores con Pd [164-166]. Además, la interacción Pd-Pt también es un parámetro importante en las características electrónicas y en consecuencia, la reducibilidad de las especies formadas.

5.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Otro aspecto importante en la incorporación de Ti un óxido mixto con Al₂O₃, fueron las propiedades electrónicas resultantes en este sistema, propiedades que influyen favorablemente (*i.e* en la dispersión de las fases activas), pero que a su vez fueron un parámetro significativo a reconocer por la generación de un fuerte interacción metal-soporte (fenómeno SMSI), principalmente en los catalizadores de Pt, como será mencionado posteriormente.

El consumo de H_2 en los procesos de reducción en catalizadores monometálicos Pt y Pd se registra en los termogramas de las Figuras 5.16 y 5.17 respectivamente, obtenidos a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de la mezcla $10\% H_2/\text{Ar}$ de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Con esta técnica se obtuvo información acerca de la cinética de reducción de los óxidos metálicos, manifestándose con cambios en las temperaturas de reducción del metal en función de la composición de la fase activa y del soporte. Los resultados de TPR proporcionan evidencias sobre fenómenos electrónicos, que sugieren que las interacciones metal-metal, metal-soporte son distintas en cada catalizador.

En el termograma para el catalizador Pt/A de la Figura 5.16, un intenso consumo de H_2 se registra a $210\text{ }^\circ\text{C}$ atribuido a la reducción del platino [154]: $\text{PtO} + H_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + H_2O$. Después de este proceso no se notó más consumo de hidrógeno. Un cambio importante se distingue en el catalizador Pt/AT2, desplazando el pico de reducción a mayor temperatura ($240\text{ }^\circ\text{C}$) respecto a la muestra soportada en A, sugiriendo mayor interacción Pt-soporte.

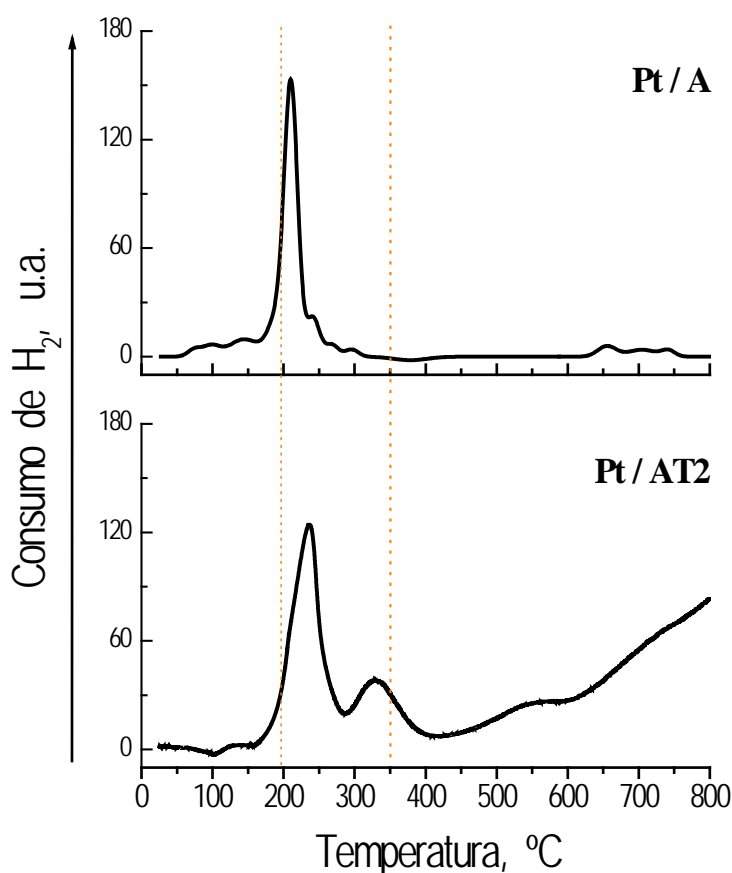
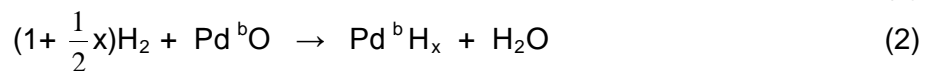


Figura 5.16 Perfiles de reducción a temperatura de los catalizadores de Pt soportados en A y AT2. Termogramas obtenidos a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de la mezcla $10\% H_2/\text{Ar}$ de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Adicionalmente, un importante consumo de H_2 se identificó a partir de $\sim 300^\circ C$, el cual podría ser atribuido a dos posibles mecanismos: *i*) la reducción de partículas metálicas con fuerte interacción con el soporte y por tanto más difíciles de reducir; y *ii*) un fenómeno spillover, en donde el H_2 quimisorbido en el metal, se disocia y migra al soporte; provocando la reducción a menores temperatura del titania ($TiO_2 + H_2 \rightarrow TiO_x + H_2O$). En el termograma de reducción del soporte AT2 (Figura 5.12), el consumo de H_2 atribuido a la reducción de Ti se registró a partir de $600^\circ C$, en el caso del catalizador Pt/AT2 este proceso inició a $450^\circ C$. Sugiriendo una fuerte interacción metal-soporte en éste catalizador.

En la Figura 5.17, los termogramas de reducción corresponden al Pd soportado en A y AT2, en donde se observan cambios significativos como efecto de la interacción metal-soporte. Tanto en el catalizador Pd/A como en Pd/AT2, el pico positivo en $\sim 50^\circ C$ se atribuye al consumo de hidrógeno siguiendo las reacciones (1) y (2); posteriormente el pico negativo $\sim 110^\circ C$ es asignado a la descomposición del hidruro de paladio, reacción (3):



donde los superíndices s=superficial, b=bulk, o de volumen [155].

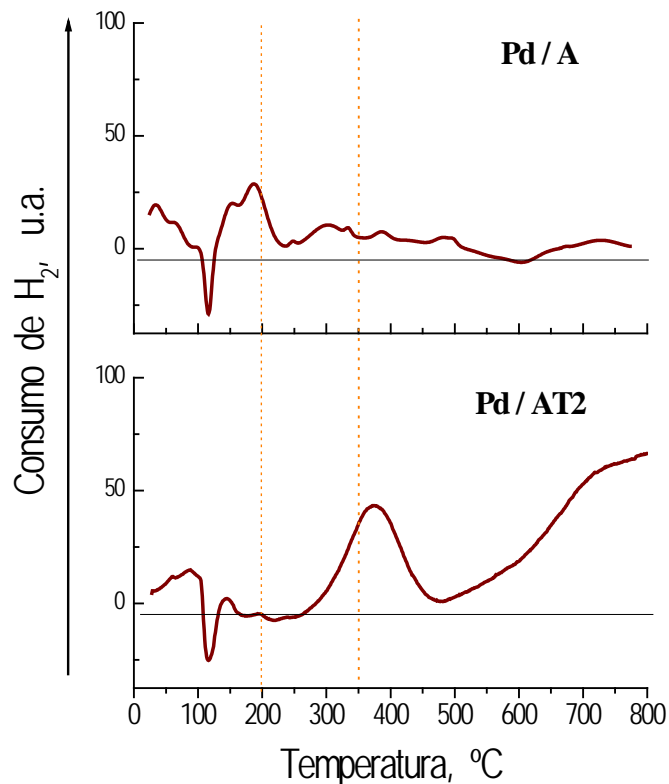


Figura 5.17 Perfiles de reducción a temperatura de los catalizadores de Pd soportados en A y AT2. Termogramas obtenidos a $10^\circ/min$ con un flujo de la mezcla 10% H_2/Ar de $60 mL \cdot min^{-1}$.

En el caso del catalizador Pd/AT2 un importante consumo de H₂ es registrado en 300 °C y de manera similar el catalizador Pt/AT2, la reducción de la TiO₂ se promueve a menor temperatura, ambos procesos consecuencia de una mayor interacción Pd-TiO_x.

Por otra parte, en los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos, fueron observadas diferencias significativas en las especies presentes en cada uno de los sistemas preparados, destacando el efecto de la interacción metal-soporte, refiriéndonos específicamente a la presencia de titania en el óxido mixto. Los perfiles de TPR de estos catalizadores bimetalicos son presentados en las Figuras 5.18 a 5.20 en función de la carga metálica de soportada en A y AT2.

En el caso del catalizador 2Pd8Pt los principales procesos de reducciones de cada uno de los metales ($\text{PtO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{PdO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{H}_2\text{O}$) se observan. Adicionalmente, un consumo de H₂ en ~ 200°C es notorio al ser soportado tanto en a como en AT2. Esta señal podría ser atribuida a la reacción de especies con mayor interacción metal-metal, considerando la posibilidad de la formación de aleación Pd-Pt. Es importante resaltar que en todas las composiciones Pd:Pt la reducción de la titania a especies TiO₂ se nota. Confirmando la importancia de la interacción metal soporte.

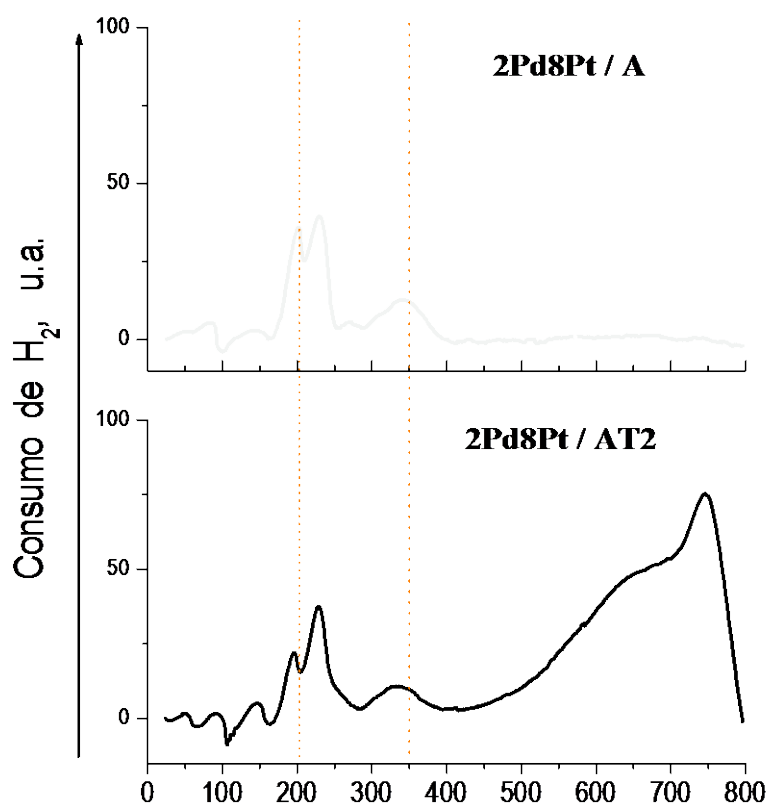


Figura 5.22 Perfiles de reducción a temperatura de los catalizadores de 2Pd8Pt soportados en A y AT2. Termogramas obtenidos a 10 °/min con un flujo de la mezcla 10% H₂/Ar de 60 mL min⁻¹.

En el catalizador 5Pt5Pt soportado en A, el consumo de H_2 atribuido a la reducción del Pt se desplaza a mayor temperatura ($280^\circ C$); contrariamente cuando esta composición se soporto en AT2, este proceso se registró en $180^\circ C$. En ambos casos un importante consumo de H_2 por la reducción de partículas metálicas con fuerte interacción con el soporte (en $\sim 350^\circ C$) y/o a un fenómeno spillover, es observado. Con lo anterior es importante destacar que el efecto del soporte es también trascendental en la interacción metal-metal y en consecuencia, en las propiedades catalíticas del sistema. Un aspecto importante en el sistema 5Pt5Pt/AT2 es la completa reducción de la TiO_2 , observando un consumo de H_2 a entre 500 y $800^\circ C$.

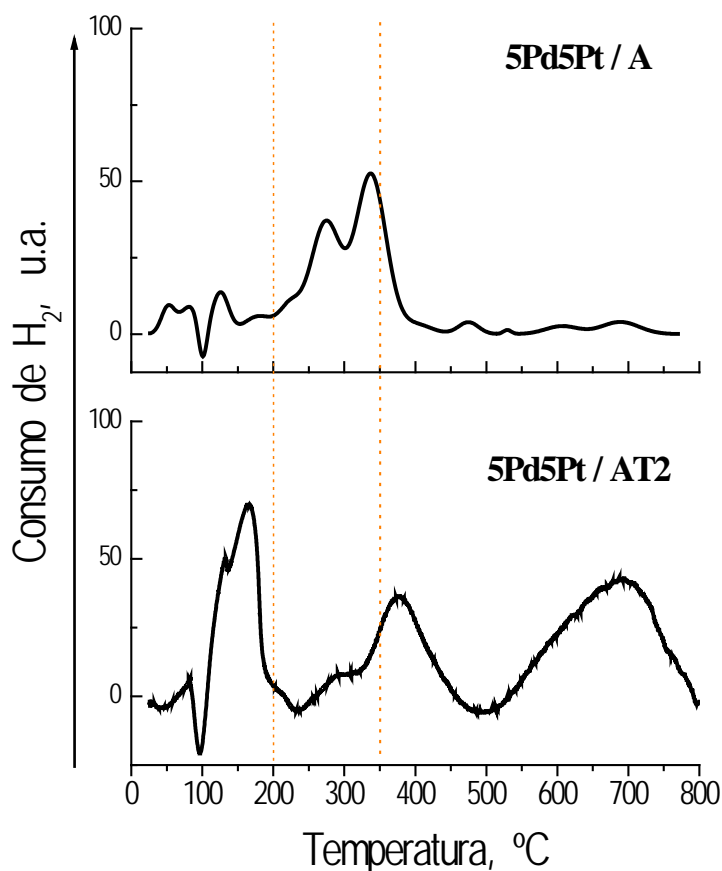


Figura 5.23 Perfiles de reducción a temperatura de los catalizadores de 5Pd5Pt soportados en A y AT2. Termogramas obtenidos a $10^\circ/min$ con un flujo de la mezcla $10\% H_2/Ar$ de $60 mL \cdot min^{-1}$.

Por otra parte, en sistemas 8Pd2Pt/A los perfiles registrados corresponden a la de reducción de los metales de forma individual, sugiriendo en este caso la segregación de fases. A partir de $300^\circ C$ no se registra ningún otro proceso de reducción. En el catalizador 8Pd2Pt/AT2, el consumo de H_2 más importante ocurre a partir de $200^\circ C$ con dos máximos en 280 y $340^\circ C$, ambos atribuidos a especies metálicas con mayor interacción con el soporte. En este sistema

es interesante resaltar que a diferencia de lo observado en los sistemas 2Pd8Pt/ y 5Pd5Pt/, la temperatura de reducción de la TiO_2 no se modifica de forma importante (respecto al soporte AT2). Lo anterior sugiere un mayor efecto en la reducibilidad de las especies presentes por la interacción metal-metal, que por las interacciones metal-soporte.

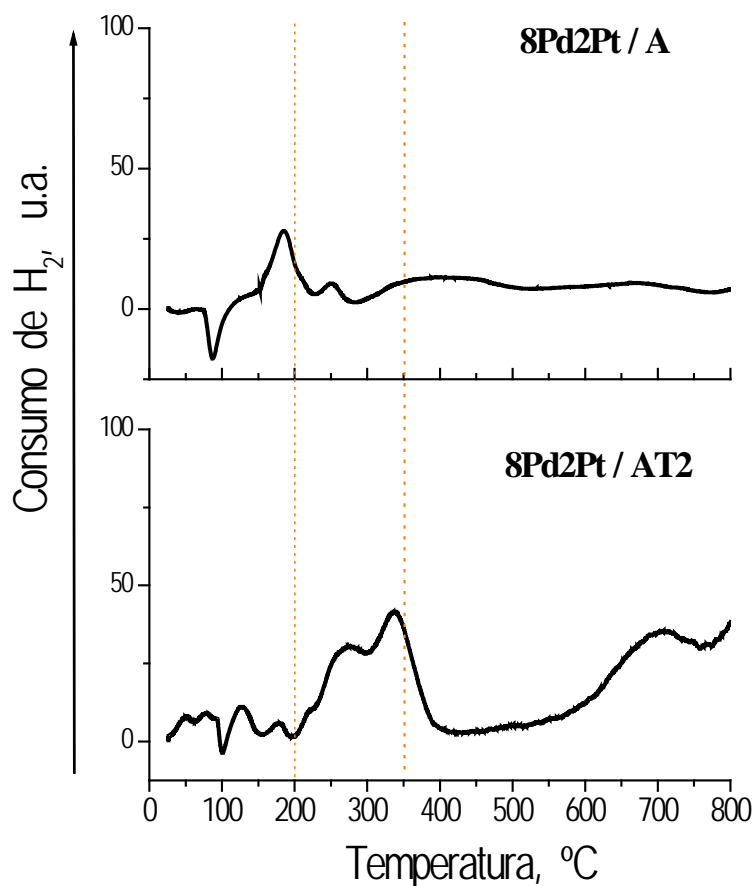


Figura 5.24 Perfiles de reducción a temperatura de los catalizadores de 8Pd2Pt soportados en A y AT2. Termogramas obtenidos a 10 °/min con un flujo de la mezcla 10% H₂/Ar de 60 mL min⁻¹.

5.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las Figuras 5.25-28 muestran micrografías de HRTEM de una zona representativa de los catalizadores 8Pd2Pt soportados en A y AT2 calcinados a 500 °C y reducidos a 350 °C.

La distancia interplanar en las partículas observadas en el catalizador 8Pd2Pt/A, Figura 8.25, se determinó mediante el patrón de difracción del área selecta y su correspondiente transformada de Fourier mediante el Software GATAN. Los datos cristalográficos correspondientes a los metales Pd (ICDD 46-1043) y Pt (ICDD 04-0802) son muy similares, haciendo extremadamente difícil distinguir entre uno u otro metal. Esta incertidumbre se origina por la pequeña diferencia

en la distancia interplanar ($\sim 1\%$) y considerando una magnitud del error experimental del ($\sim 4\%$). Tomando en cuenta lo anterior, se identificaron los planos (3 1 1), (2 2 2) y (4 0 0), siendo imposible distinguir inequívocamente si se trata de una fase de Pd o Pt. Por lo anterior, elucidar si entre el Pd y Pt se generó una aleación o si se encuentran en fases segregadas por esta técnica no fue factible.

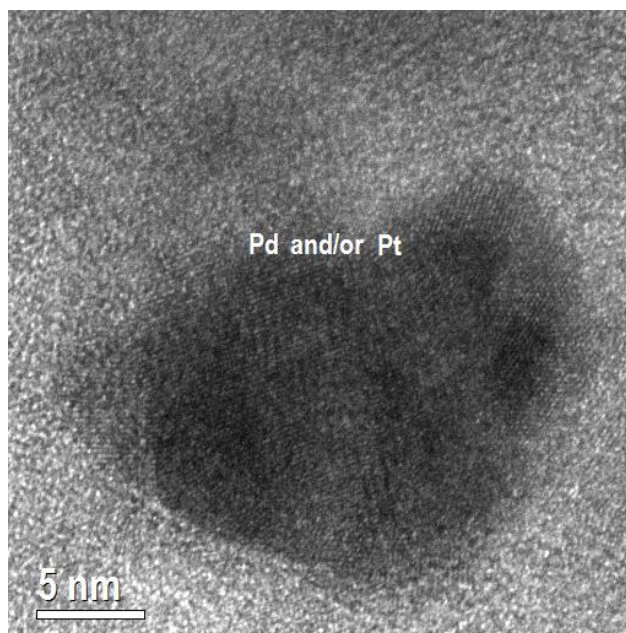


Figura 5.25. Hi-Res TEM del catalizador 8Pd2Pt/A calcinado a 500°C y reducidos a 350 °C en flujo de H₂.

En el caso de un catalizador Pd-Pt/zeolita Hansen y *col.* [156] sugieren a partir de resultados de EXAFS la coexistencia tanto de una especie aleada Pd-Pt como la segregación de fases. En el mismo sentido, Toshima y *col.* [157] observaron segregación del Pd en catalizadores en composición Pd/Pt similares a los probados en este trabajo.

A partir del tratamiento estadístico del tamaño de partícula calculado con varias imágenes de TEM en el catalizador 8Pd2Pt/A se determinó un tamaño promedio entre 4 y 6 nm. Adicionalmente se generaron imágenes por la técnica de filtrado de energía (E-FTEM) utilizando la energía del Pd N 46 (51 eV) para generar un “mapeo” y evidenciar la presencia y distribución del metal en la superficie del soporte (Figura 5.26). En la imagen de E-FTEM obtenida es clara la aglomeración de partículas metálicas, observando dominios con partículas de gran tamaño. Lo anterior en acuerdo con el termograma de TPR de esta muestra, en donde la segregación de fases puede distinguirse (Figura 5.24).

Una imagen de H-RTEM de catalizadores bimetalógicos 8Pd2Pt/AT2 es mostrada en la Figura 5.27. Nuevamente la identificación de las fases cristalinas fue incierta. En este sistema, se identifican nuevamente los planos (3 1 1), (2 2 2) y (4 0 0) correspondientes a las reflexiones de Pd y/o Pt. El tamaño de partícula metálica promedio en este catalizador fue mas pequeño (~3 nm) respecto al mismo catalizador soportado en alúmina.

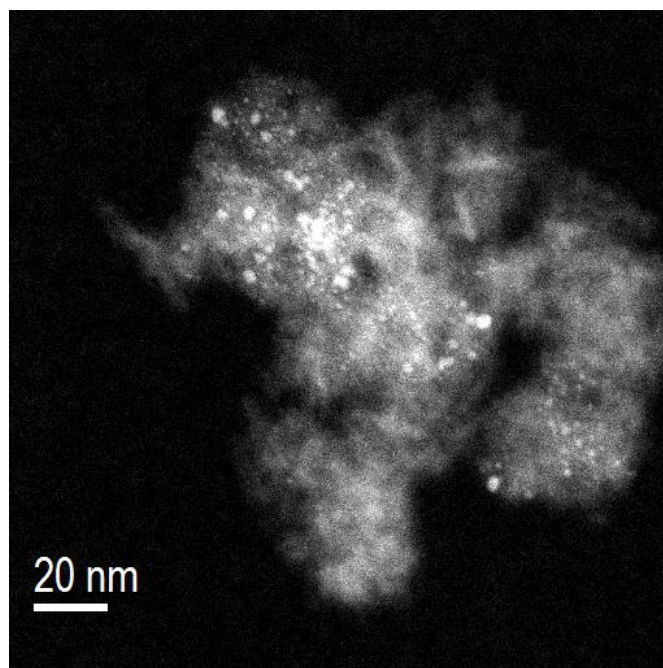


Figura 5.26. EFTEM del catalizador 8Pd2Pt/A calcinado a 500°C y reducidos a 350 °C en flujo de H₂.

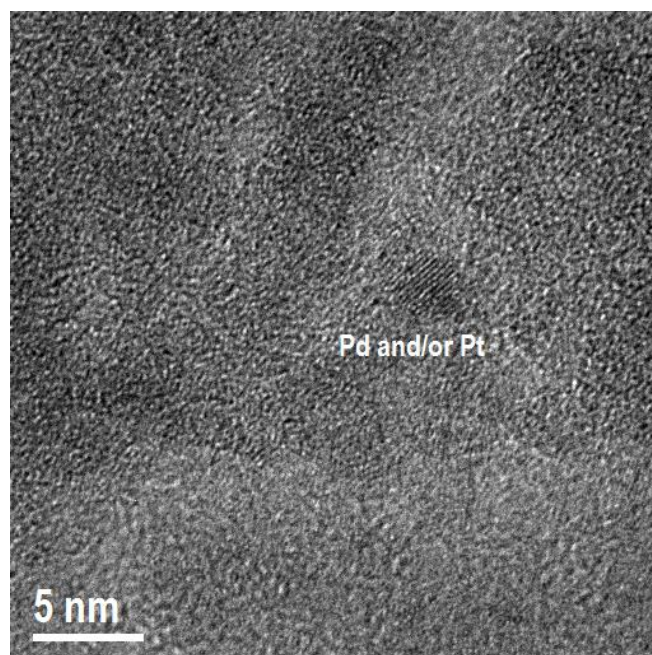


Figura 5.27. Hi-Res TEM del catalizador 8Pd2Pt/AT2 calcinado a 500°C y reducidos a 350 °C flujo de H₂.

Adicionalmente, en la Figura 5.28 se presenta una imagen de E-FTEM obtenida con la energía Pd N 46 (51 eV) sobre el catalizador 8Pd2Pt/AT2. En esta imagen las partículas observadas se encuentran bien dispersas en forma contrastante a la imagen del catalizador soportado en A. Reconociendo en el óxido mixto (Al/Ti=2) un mejor efecto en la dispersión y en consecuencia en el tamaño de partícula, lo cual repercutirá en las propiedades catalíticas de las fases depositadas.

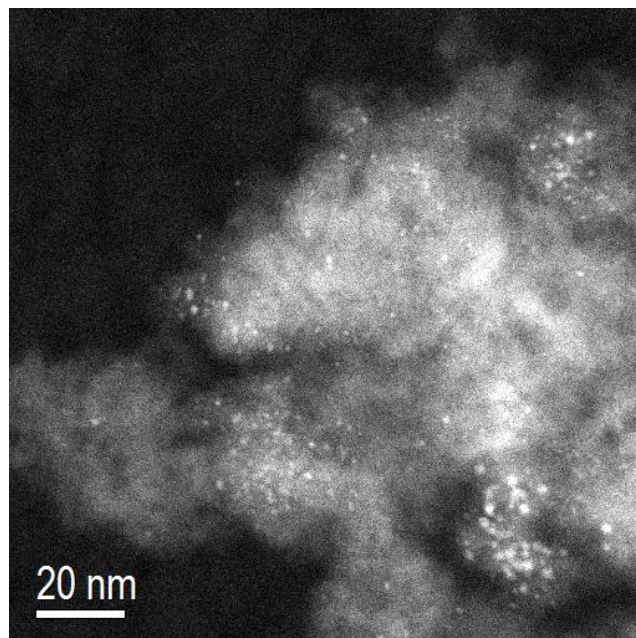


Figura 5.28. EFTEM del catalizador 8Pd2Pt/AT2 calcinado a 500°C y reducidos a 350 °C flujo de H₂.

CAPÍTULO VI

EVALUACIÓN CATALÍTICA

6.1. Hidrogenación de Bifenil

En el desarrollo de nuevos catalizadores de metales nobles, además de una mayor capacidad hidrogenante, en los procesos de HDT de compuestos órgano-azufrados más refractarios, la resistencia al envenenamiento por azufre es un tema de gran prioridad. En este sentido, se sabe que la tioreistencia puede ser alterada adicionando un *segundo metal o variando la acidez del soporte*. En ambos casos, generando sitios catalíticos deficientes en electrones y en consecuencia, debilitando enlaces entre el átomo de azufre (aceptor de electrones) y la partícula metálica (deficiente de electrones).

6.1.1. Actividad catalítica

La capacidad hidrogenante de los sistemas monometálicos Pd y Pt, así como los sistemas bimetalicos Pd-Pt (relación molar 80%Pd-20%Pt) soportados en A y AT2 se evaluó en la reacción de hidrogenación de bifenilo *con y sin* la presencia de H₂S (540 ppm como CS₂). El efecto de la concentración de titanía en el soporte se evaluó sumado a estas reacciones el sistema bimetalico soportado en AT25 (Al/Ti =25). Las reacciones se realizaron a 300 °C y el valor de la constante se determinó considerando una reacción de pseudo-primer orden. Los valores de k_T se presentan en la Tabla 6.1. De acuerdo a las vías de reacción en la HID del bifenilo propuesto por Sapre y Gates [54] (Esquema 2.10), la constante de velocidad de reacción

total se calculó como $k_T = k_1 + k_2$, donde: $BF \xrightarrow{k_1} CHB \xrightarrow{k_2} BCH$.

El efecto del H₂S se cuantificó definiendo un coeficiente simple de envenenamiento como:

$Coef_R = \frac{k_{BF}}{k_{BF+H_2S}}$, donde k_{BF} y k_{BF+H_2S} son las constantes de velocidad de la reacción de hidrogenación de bifenilo sin y con la presencia de azufre, respectivamente.

Tabla 6.1. Constantes de velocidad en la HID de bifenilo [$k \times 10^4$, m³/Kg de cat. s].

Catalizador	k_1	k_2	k_T	k_2 / k_1	k_T (BF+H ₂ S)	$Coef_R$
Pd/A	1.55	0.03	1.58	0.02	0.006	247
Pd/AT2	1.30	0.06	1.36	0.05	0.012	112
Pt/A	0.98	0.09	1.07	0.10	0.006	178
Pt/AT2	0.76	0.09	0.86	0.13	0.006	146
8Pd2Pt/A	6.74	3.33	10.1	0.5	0.06	166
8Pd2Pt/AT25	4.40	3.41	7.81	0.8	0.12	65
8Pd2Pt/AT2	2.07	3.28	5.35	1.6	0.39	14

En los sistemas monometálicos, la actividad hidrogenante del catalizador de Pd fue superior a la observada en el Pt, tanto en el soporte A como en AT2. En ambos metales, se distingue una disminución en la actividad en los catalizadores soportados en el óxido mixto, respecto a los soportados en alúmina, lo anterior posiblemente como consecuencia del efecto SMSI [71]. Sin embargo, pueden distinguirse dos importantes efectos en los catalizadores soportados en AT2: *i)* incremento de la relación k_2/k_1 ; y *ii)* mayor resistencia al azufre. Aun cuando en los cuatro catalizadores la presencia de azufre registró altos valores del $Coef_R$, al ser soportados en AT2, éste coeficiente disminuyó incluso en más del 50% en el catalizador de Pd y en 20% en el catalizador de Pt. Resaltando el efecto del soporte en la tioreistencia de estos sistemas.

Los catalizadores bimetálicos 8Pd2Pt presentaron actividades superiores a las mostradas por los sistemas monometálicos. La adición de TiO₂ en el óxido mixto disminuyó la actividad hidrogenante de estos sistemas en función de la concentración de Ti. Además, aun cuando se ha reportado [5,11,106] que la acidez del soporte podría incrementar capacidad hidrogenante de los catalizadores metálicos, este efecto no es observado. Retomando los resultados de acidez presentados en la Sección 5.1.5 del Capítulo V, en los soportes A, AT25 y AT2 solo existe acidez tipo Lewis y su cuantificación total sigue el orden: A<AT2<AT25. Así, la ausencia de acidez de naturaleza Brönsted podría ser uno de los factores por los que no se incremento

en la actividad hidrogenante en función de la cantidad de sitios ácidos, en acuerdo con lo publicado en la referencia [120].

Sin embargo, el efecto de la adición de titanía en el óxido mixto, fue muy significativo en las reacciones en presencia de H_2S , observando en el catalizador soportado en 8Pd2Pt/AT2 un $Coef_R = 13$. Incrementando además la velocidad de hidrogenación del segundo anillo (CHB a BCH) en un factor de 3, respecto al catalizador 8Pd2Pt/A.

En acuerdo con Guillen [57], no son las propiedades ácidas del catalizador las que favorecen la actividad en hidrogenante y su tioreistencia, es importante considerar las propiedades electrónicas del sistema en conjunto (adsorción del aromático y del H_2S , composición de la superficie y estructura, entre otras). Resaltando además un mejor desempeño catalítico y resistencia al envenenamiento en los catalizadores bimetálicos.

6.1.2 Rendimiento

Los rendimientos de los catalizadores evaluados en la conversión de bifenilo ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH), se presentan en las Figuras 6.1 a 6.4. En ningún caso se detectaron productos parcialmente hidrogenados (*i.e.* fenil-ciclohexadieno o fenil-ciclohexeno) en cantidades medibles. Conforme a las vías de reacción del Esquema 2.10, en el catalizador monometálico Pd/A se observa el CHB como producto principal durante las 8 horas de reacción (Figura 6.1). Así, al no observar productos parcialmente hidrogenados, es claro suponer que la hidrogenación del segundo anillo aromático del BF ocurre solo previa saturación del primer anillo. Lo anterior esta en acuerdo con los resultados de Girgis y Gates [158] quienes realizaron la reacción a $325^\circ C$ sobre catalizadores $CoMo/Al_2O_3$.

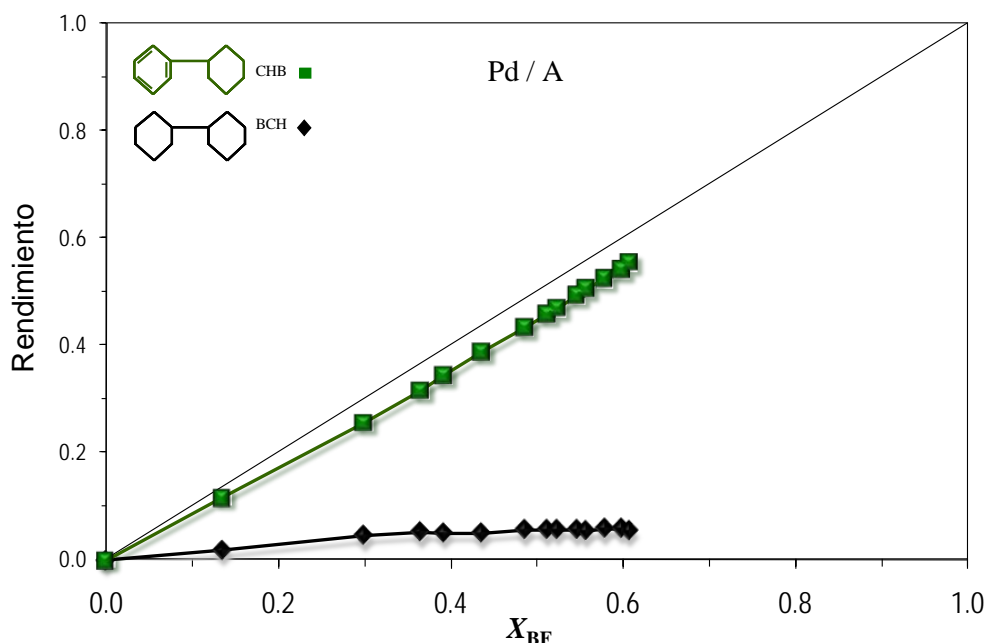


Figura 6.1. Rendimiento vs. conversión del catalizador Pd/A en la HID de Bifenilo a 300°C.

Aún cuando la actividad de los catalizadores monometálicos de Pd y Pt soportados en A y AT2 mostró cambios significativos, el rendimiento hacia CHB y BCH fue similar (gráficas no presentadas). Registrando solo diferencias en la conversión a partir de la cual es observado el BCH: 13% en Pd/A y 5%, 3% y 2% en Pd/AT2, Pt/A y Pt/AT2, respectivamente.

En los cuatro catalizadores monometálicos, la presencia de H_2S en la reacción de HID de bifenilo, inhibe la conversión hacia BCH, dando en todos los casos al CHB como producto principal durante el tiempo en el que fueron monitoreadas las reacciones (8 horas).

El rendimiento en la HID de bifenilo sobre el catalizador 8Pd2Pt/A presentó una conversión total hacia CHB, misma que refleja en incremento en la actividad reportada en la Tabla 6.1 respecto a los sistemas monometálicos. La conversión hacia BCH como producto principal se observó a partir del 85% de la conversión del BF.

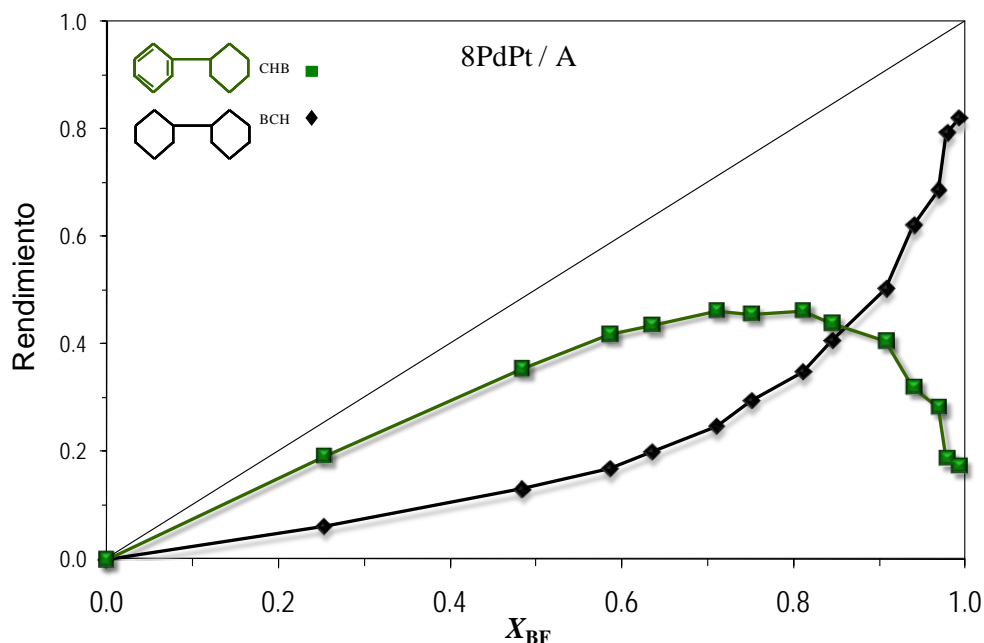


Figura 6.2. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/A en la HID de Bifenilo a 300°C.

La incorporación de TiO_2 en el óxido mixto con Al_2O_3 en relación molar $Al/Ti=25$ mostró un efecto significativo en el rendimiento hacia BCH. En la Figura 6.3 se pueden observar rendimientos similares para el CHB y el BCH, lo cual está representado con el valor de $k_2/k_1=0.8$. Lo anterior podría sugerir que la presencia de TiO_2 modifica las propiedades del sistema bimetalico como consecuencia de interacciones metal-soporte., Como podrá ser observado en este sistema y en el catalizador 8Pd2Pt/AT2 (Figura 6.4), la distancia entre los rendimientos a CHB y BCH es mas estrecha al incrementar la cantidad de TiO_2 en el soporte.

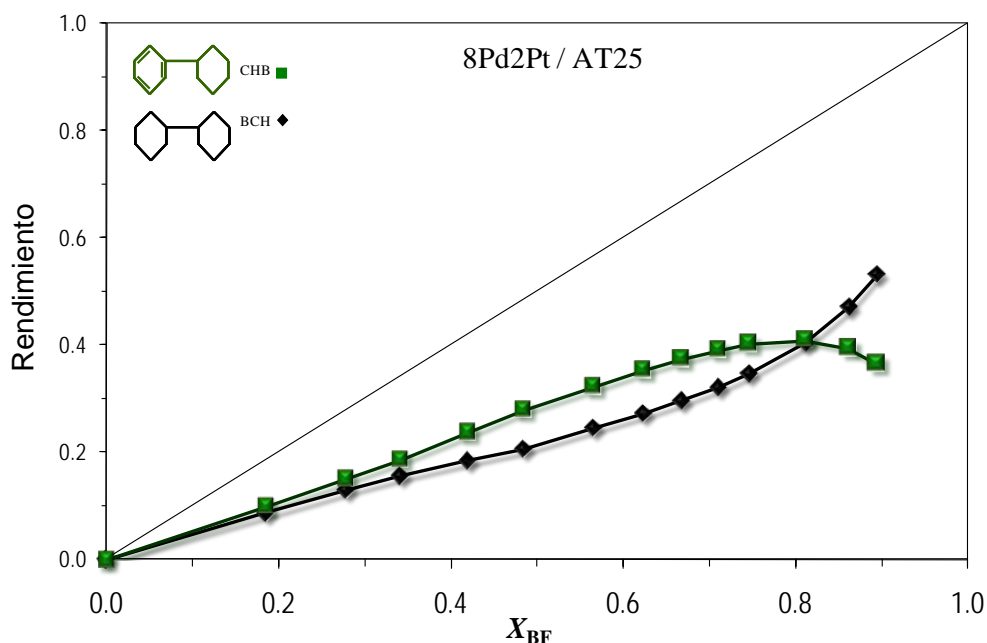


Figura 6.3. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/AT25 en la HID de Bifenilo a 300°C.

En el catalizador 8Pd2Pt/AT2 el BCH es observado como producto principal desde $X_{BF} = 0.50$. Un importante incremento en la hidrogenación del segundo anillo aromático del BF ($k_2/k_1 = 1.6$) es observado en este sistema. Lo anterior podría ser debido a la reducción parcial del TiO_2 a especies Ti^{+3} en la superficie del catalizador que podrían actuar como promotoras de las propiedades hidrogenantes de los estos sistemas.

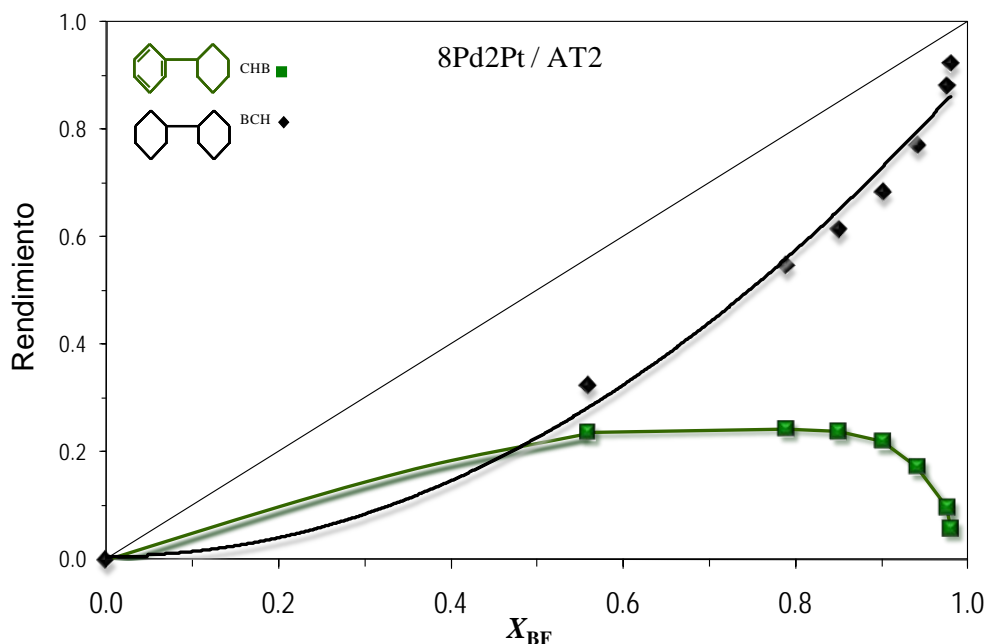


Figura 6.4. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/AT2 en la HID de Bifenilo a 300°C.

6.2. Hidrodesulfuración del DBT

6.2.1. Actividad catalítica

La capacidad hidrodesulfurante de los sistemas bimetálicos 8Pd2Pt soportados en A, AT2 y AT25 se evaluó en la reacción de HDS del dibenzotiofeno a 300 °C. Se consideraron sólo los sistemas bimetálicos por presentar mayor actividad hidrogenante y principalmente por la mayor resistencia al envenenamiento en la HID de bifenilo en presencia de H₂S. En la Tabla 6.2 se presentan los valores de las constantes de velocidad de reacción (k) calculadas considerando una reacción de pseudo-primer orden (Apéndice E).

La actividad en la HDS del DBT fue mayor en los catalizadores soportados en óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ respecto al de Al₂O₃. Aún cuando el incremento en la actividad no fue significativo, se distingue un efecto de la cantidad de TiO₂ al aumentar la actividad un 10% en el sistema 8Pd2Pt/AT25 y 25% en el 8Pd2Pt/AT2, con respecto al equivalente soportado en alúmina. Aún cuando la dispersión en esta serie de catalizadores se incrementa en el orden 8Pd2Pt/A < 8Pd2Pt/AT25 < 8Pd2Pt/AT2 (resultados presentados en el Capítulo V), el incremento en la actividad no podría sólo ser justificado por efectos de dispersión, como lo plantean algunos autores [14,88,129], dado el poco incremento en la actividad.

Tabla 6.2. Constantes de velocidad, k en la HDS de DBT. [$k \times 10^5$, m³/Kg de cat. s].

Catalizador	8Pd2Pt/A	8Pd2Pt/AT25	8Pd2Pt/AT2
k_{DBT}	1.24	1.35	1.56

Por otro lado, siguiendo las vías de reacción propuesto por Bataille y *col.* [26], una etapa importante en la hidrodesulfuración de la molécula de DBT, es la pre-hidrogenación de uno de sus los anillo aromáticos. Así una explicación del incremento en la actividad en catalizadores con TiO₂ en el soporte, podría ser dada en términos de un efecto de sinergia en la actividad del catalizador en la etapa de pre-hidrogenación, como lo reportan Ramírez y *col.* [148]. Sin embargo, este efecto no es significativo considerando que para el DBT la vía principal de HDS es la desulfuración directa [30,34-35]. Así después de la pre-hidrogenación las propiedades desulfurantes del sistema catalítico son las que contribuyen significativamente en la actividad total. Y como fue presentado en la sección anterior, la titania incrementa las propiedades hidrogenantes de los sistemas en función de su contenido en el soporte.

6.2.2 Selectividad

Siguiendo las vías de reacción en la HDS de DBT propuestas Bataille y *col.* [26] (sección 2.2.1 del Capítulo II), los resultados del rendimiento se presentan en las Figuras 6.5 a 6.7 como función de la conversión del DBT. Lo anterior considerando la conversión hacia bifenil (BF) como producto de la desulfuración directa (DSD), al tetrahidro-dibenzotiofeno (Th-DBT), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH) productos de la vía de hidrogenación. En ningún caso se identificaron cantidades medibles de hexahidro-dibenzotiofeno (Hh-DBT) como producto parcialmente hidrogenado.

Aun cuando las vías de propuestas Bataille y *col.* [26] se desarrollaron empleando catalizadores sulfurados Co(Ni)-Mo/A₂O₃ a 320°C, los rendimientos observados en nuestro sistemas están en acuerdo con el esquema mencionado. Cabe recordar que en este trabajo las reacciones se efectuaron a 300°C, favoreciendo la termodinámica de la vía de hidrogenación.

En los tres catalizadores probados 8Pd2Pt/A, 8Pd2Pt/AT25 y 8Pd2Pt/AT2, el producto principal fue el BF. Lo anterior en acuerdo con diversos reportes de la literatura [2,5,26,44,95], en donde se menciona que la vía de DSD aporta un 80 % de la velocidad global de HDS. Y confirmando en las figuras presentadas que bajo condiciones de HDS las velocidades de hidrogenación del BF y CHB son menores en uno o dos órdenes de magnitud respecto a la DDS, coincidiendo en distinguir como producto principal al BF.

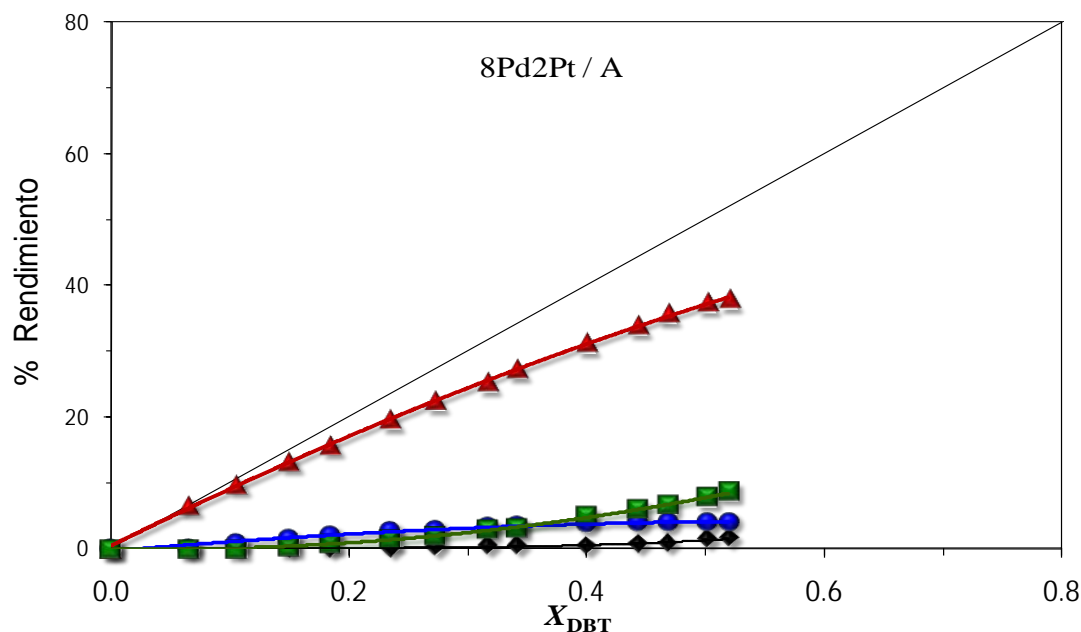


Figura 6.5. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/A en la HDS del DBT a 300°C.



En el caso del catalizador 8Pd2Pt/A, Figura 6.5, el rendimiento hacia THDBT permanece casi constante, lo que se refleja en la conversión a CHB. El rendimiento hacia BCH es marginal, lo que confirma la baja capacidad hidrogenante de este sistema bajo las condiciones de reacción empleadas. En contraste, en los sistemas soportados en los óxidos mixtos, la contribución hacia productos de HID registró un incremento en el rendimiento hacia CHB tanto en el soportado en AT25 (Figura 6.6), como en AT2 (Figura 6.7).

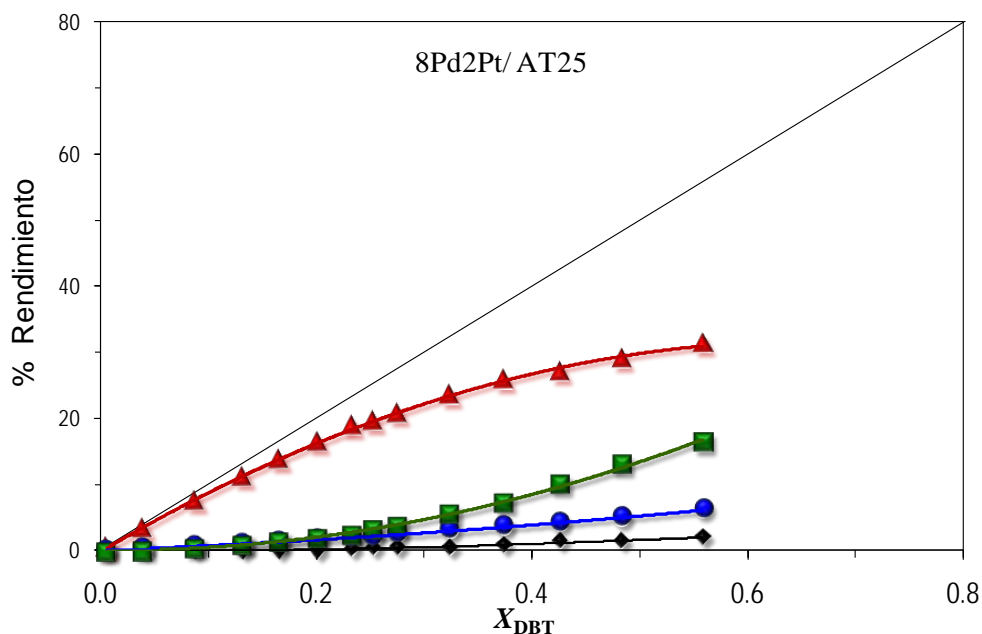


Figura 6.6. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/AT25 en la HDS del DBT a 300°C.



En los catalizadores bimetalicos soportados en los óxidos mixtos $Al_2O_3-TiO_2$ (AT2), la capacidad hidrogenante se incrementó favoreciendo la producción de CHB y su posterior hidrogenación hacia BCH.

Después de la evaluación catalítica en HID de bifenilo y HDS del DBT, los sistemas soportados en el óxido mixto AT2 fueron seleccionados para ser evaluado en la reacciones de HDS del 4,6-DMDBT, en donde las propiedades e hidrosulfurantes son indispensables para alcanzar conversiones significativas en la conversión de esta molécula modelo altamente refractaria.

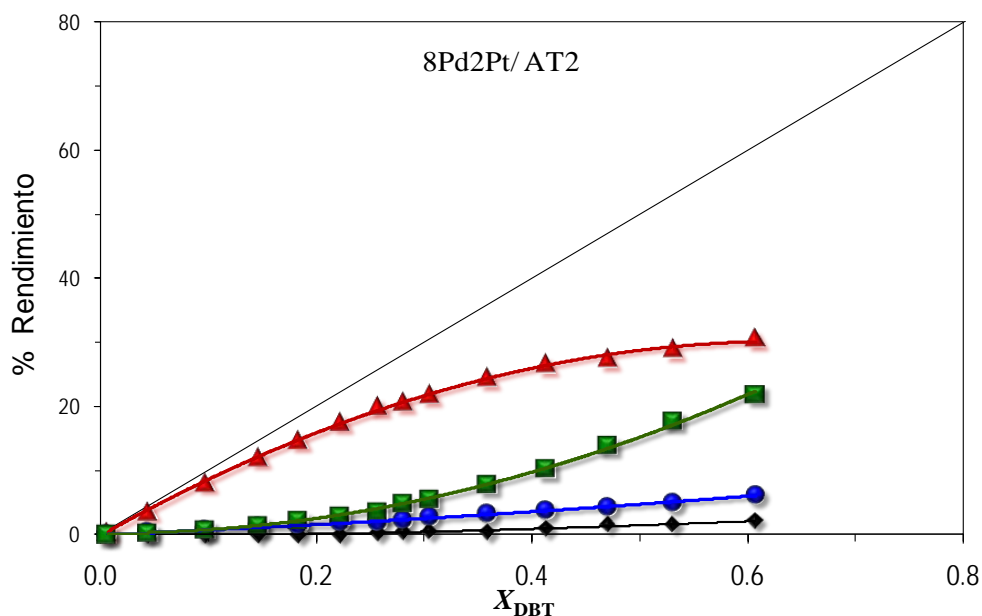


Figura 6.7. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/AT2 en la HDS del DBT a 300°C.



6.3. Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT

6.3.1. Actividad catalítica

La Tabla 6.3 presenta los valores de las constantes de velocidad de reacción (k) considerando una cinética de pseudo-primer orden (por gramo de catalizador) evaluada en la de HDS del 4, 6 DMDBT de los sistemas monometálicos Pd y Pt soportados en el óxido mixto AT2, así como en formulaciones bimetalicas en relación molar (Pd:Pt = 80-20, 50-50 y 20-80), comparando los resultados con los obtenidos en los sistemas soportados en Al_2O_3 .

En ambos soportes (A y AT2) los catalizadores monometálicos de Pt fueron más activos en comparación con los de Pd. En los sistemas de Pt no se observan cambios aparentes en la actividad como efecto del soporte, Sin embargo, la disminución del 7% en la actividad del catalizador Pt/AT2 podría ser consecuencia de una mayor interacción metal-soporte, efecto bien reconocido en la literatura [87, 107-108]. Contrariamente, en el catalizador Pd/AT2 la actividad se incrementa 70%, respecto al catalizador Pd/A, resaltando la capacidad hidrogenante de este sistema, característica fundamental en la HDS del 4, 6 DMDBT.

Tabla 6.3. Constantes de velocidad, k en la HDS de 4,6-DMDBT [$k \times 10^{-6}$, m³/Kg de cat. s].

<i>Metal</i>	Pt	2Pd8Pt	5Pd5Pt	8Pd2Pt	Pd
<i>Soporte</i>					
A	4.21	7.91	5.29	4.62	1.97
AT2	3.90	5.54	15.21	8.16	3.34

Los catalizadores bimetálicos presentaron actividades superiores a las mostradas por los sistemas monometálicos, observando sinergia en todos los sistemas. En los catalizadores soportando en Al₂O₃ se observa un incremento en la actividad en función de la cantidad de Pt en el sistema bimetálico. Para la serie de catalizadores soportados en AT2, se observan diferencias significativas en la actividad en función de la relación Pd:Pt.

Así, el efecto de la relación Pd:Pt en la sinergia observada en la actividad de cada sistema bimetálico se evaluó tomando la contribución de la actividad de los sistemas monometálicos considerando la fracción de cada metal en el contenido metálico total. Por ejemplo, para el catalizador 2Pd8Pt/A calculamos $k_{sg} = (k_{Pd} \times 0.2) + (k_{Pt} \times 0.8)$. Así, consideramos que el valor de k_{sg} representaría el valor de la constante de actividad tomando en cuenta la contribución de cada metal. El incremento en el valor de k observado experimentalmente (Tabla 6.3) respecto al valor calculado de k_{sg} es considerado el factor de sinergia entre los metales. En la Figura 6.8 se presenta un gráfico comparativo de estos valores como efecto de la composición metálica y del soporte. Aun cuando se observa un efecto favorable en la actividad en función del incremento del contenido de Pt en los catalizadores soportados en alúmina, los efectos de sinergia en los sistemas 5Pd5Pt y 8Pd2Pt soportados en AT2 fueron más significativos, presentando valores, presentando mayores factores hasta en un orden de magnitud, respecto para la misma composición metálica soportados en alúmina.

En el caso de los catalizadores Pt/AT2 y 2Pd8Pt/AT2 se observa una disminución de k respecto a los mismos sistemas soportado en A. Esto podría estar justificado, por una reconocida fuerte interacción entre el Pt titania, como lo reportan McVicker y Ziemiak [87]. Considerando además que en estos catalizadores la pérdida del área metálica expuesta en estos sistemas disminuyó considerablemente (Ver Tabla 5.4) por posibles partículas TiO_x (moieties) recubriendo los sitios metálicos.

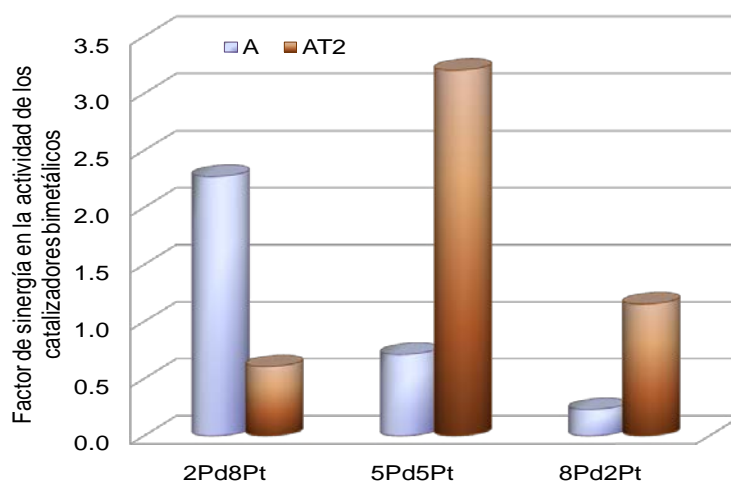


Figura 6.8 Factor de sinergia en la actividad como efecto de la composición metálica y del soporte.

Contrariamente, en los catalizadores de Pd, la incorporación de TiO_2 en el soporte fue favorable al presentar un aumento del 70 % en el valor de k . Barrera y col. [161] en un estudio del efecto de la adición de TiO_2 sobre la dispersión del $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, determinan por quimisorción de H_2 , que en los sólidos de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se obtiene una mayor dispersión y menor tamaño de partícula, en relación a los soportados en Al_2O_3 . Lo anterior podría justificar el aumento en el valor de k encontrado en los catalizadores de Pd de este trabajo.

Así, en los sistemas bimetalicos 5Pd5Pt la incorporación de Ti en el óxido mixto aunado al efecto de sinergia en la composición molar Pd:Pt (50-50), tiene un resultado favorable en la HDS de 4,6-DMDBT, bajo las condiciones de reacción empleadas.

6.2.2 Selectividad

Siguiendo las vías de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT propuestas Röthlisberger y Prins [33] y presentada en la sección 2.2.2 del Capítulo II de este trabajo, los resultados del rendimiento son presentados en las Figuras 6.9 a 6.18 como función de la conversión del 4,6-DMDBT. Cave recordar que el esquema de reacción mencionado fue desarrollado sobre un catalizador $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y evaluado a reacción $300\text{ }^\circ\text{C}$. Siguiendo este esquema, el único producto de la ruta de DSD es el 3,3-dimetilbifenil (3,3-DMBF), sin detectar su posterior hidrogenación bajo las condiciones experimentales empleadas. Por la vía de HID se determinaron tres intermediarios parcialmente hidrogenados: 4,6-dimetil-tetrahidrodibenzotiofeno (4,6-DM-Th-DBT), 4,6-dimetil-hexahidro-dibenzotiofeno (4,6-DM-Hh-DBT), y 4,6-dimetil-perhidro-dibenzotiofeno (4,6-DM-Ph-DBT). El 3-metil ciclohexiltolueno (3-MCHT) y 3,3'-

dimetil biciclohexil (3,3-DM-BCH) son los productos principales de la ruta de HID. A diferencia del esquema propuesto por Röthlisberger y Prins [52], en este trabajo y bajo las condiciones de HDS empleadas, la hidrogenación de 3-MCHT a 3,3-DM-BCH sí fue considerada.

En general, tanto en los catalizadores soportados en A como en AT2, los rendimientos en la HDS del 4,6-DMDBT muestran que la vía de HID se ve favorecida. Sin embargo, se presentan diferencias en la selectividad en función de la relación Pd/Pt y del soporte.

Es importante señalar que en ninguna de las reacciones se observaron productos de craqueo. Considerando que ha sido propuesto que estos productos son obtenidos cuando se utilizan soportes con acidez elevada [33], se puede suponer que la acidez en los dos soportes probados en este trabajo, no es la suficiente para propiciar estas reacciones.

Los rendimientos en los catalizadores monometálicos soportados en alúmina presentan marcada diferencia en la selectividad hacia productos de HID y de DDS, como ya ha sido mencionado anteriormente. Observando que en el catalizador Pd/A (Figura 6.11) solo se obtienen productos de HID y en el Pt/A (Figura 6.9), además de los productos e HID (3,4-Th-DMDBT y 3-MCHT) se observa cierto rendimiento a 3,3-DMBF, producto de DDS. En este catalizador es importante destacar la que aún cuando su actividad fue menor que la de los sistemas bimetálicos, el poder hidrogenante de este catalizador es importante. Observando en la Figura 6.8 la hidrogenación del anillo aromático del 3, 4-DMCHB, que da como producto el 3, 3-DMBCH, lo cual es bien sabido, resulta una reacción muy lenta y rara vez observada.

En el caso de los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina, las composiciones Pd-Pt 20-80 y 50-50 (Figura 6.13 y 6.15) presentan selectividades similares que el catalizador Pt/A observando como producto principal el 3-MCHT, y cierta producción del 3, 3-DM-BF. De mayor trascendencia es el rendimiento observado en los catalizadores soportados en el óxido mixto AT2, en donde además de tener un efecto la composición metálica, al desarrollar selectividades muy distintas en cada una de las formulaciones, el incremento en la conversión a 3,3 DMBF es considerable, respecto a los sistemas soportados en alúmina.

Lo anterior, es relevante en el sentido por ser la ruta de DSD, normalmente, es menos favorecida en la transformación de moléculas con impedimento estérico, como ha sido ampliamente reportado [2,5,26,28,37,44-45,158]. El efecto del soporte y de las propiedades intrínsecas de los metales Pd y Pt es muy notorio en la selectividad hacia 3, 3 DM-BF de los sistemas 2Pd8Pt/A y 8Pd2Pt/AT2, en el donde el rendimiento a este producto fue significativo. Aún, cuando la ruta de HID sigue siendo la principal el tratamiento de moléculas mas refractarias, en donde es primordial vencer el impedimento estérico, la importancia en el incremento en la transformación por la vía de DSD es notable si consideramos además que las reacciones fueron realizadas a 300°C, en donde son termodinámicamente más favorecida las reacciones de HID.

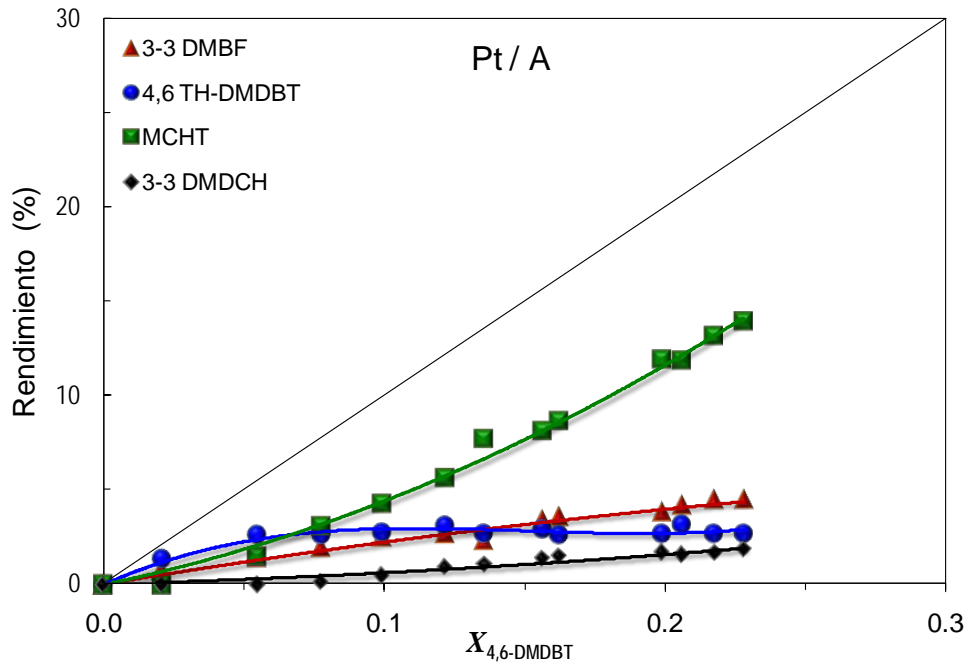


Figura 6.9. Rendimiento vs. conversión en el catalizador Pt/A en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

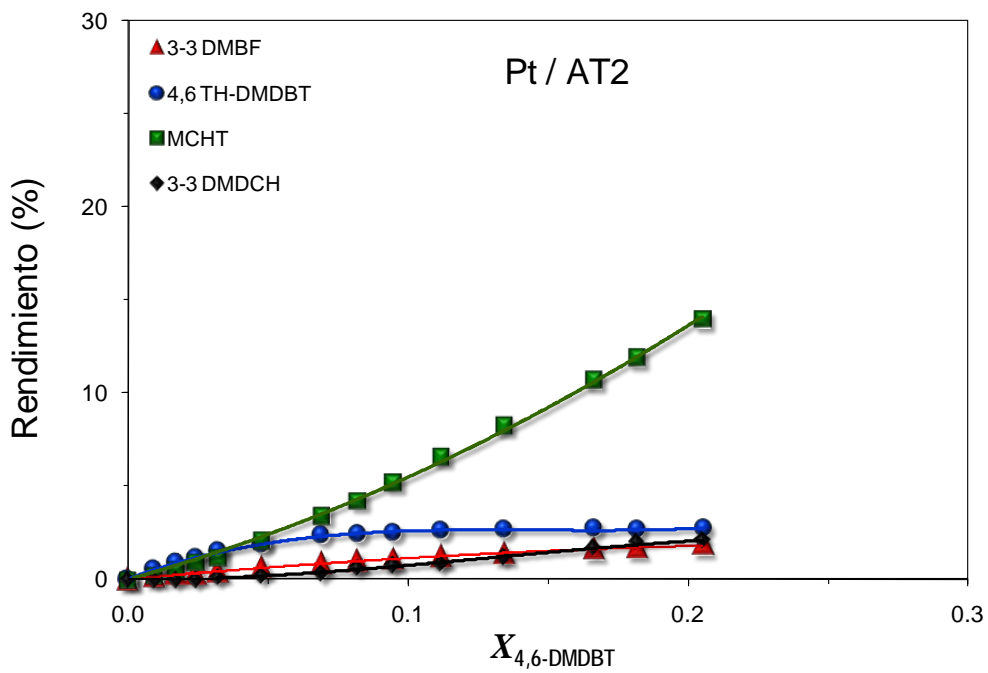


Figura 6.10. Rendimiento vs. conversión en el catalizador Pt/AT2 en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

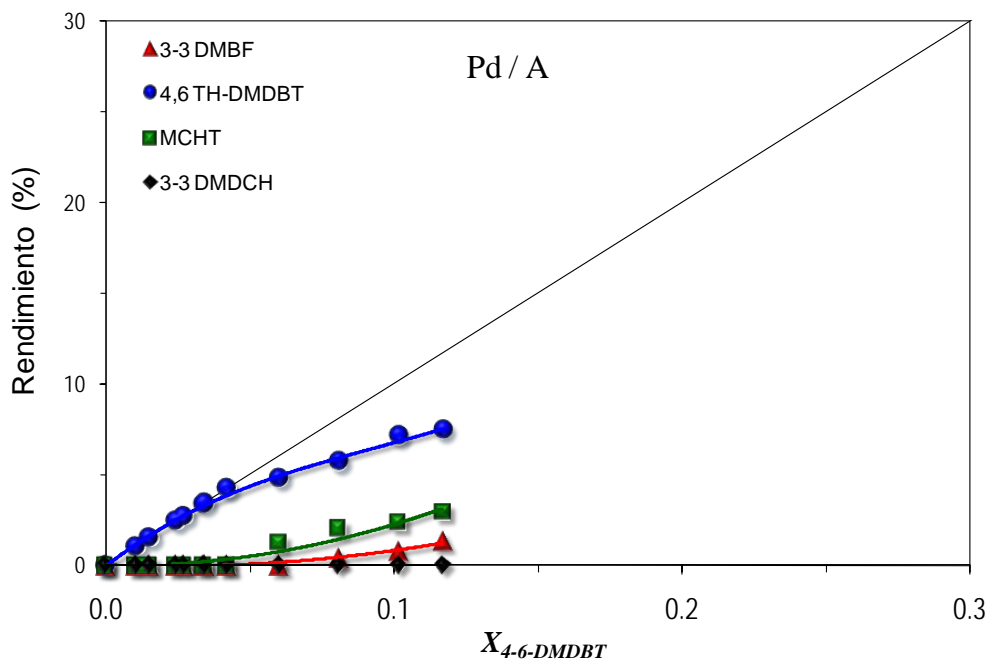


Figura 6.11. Rendimiento vs. conversión en el catalizador Pd/A en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

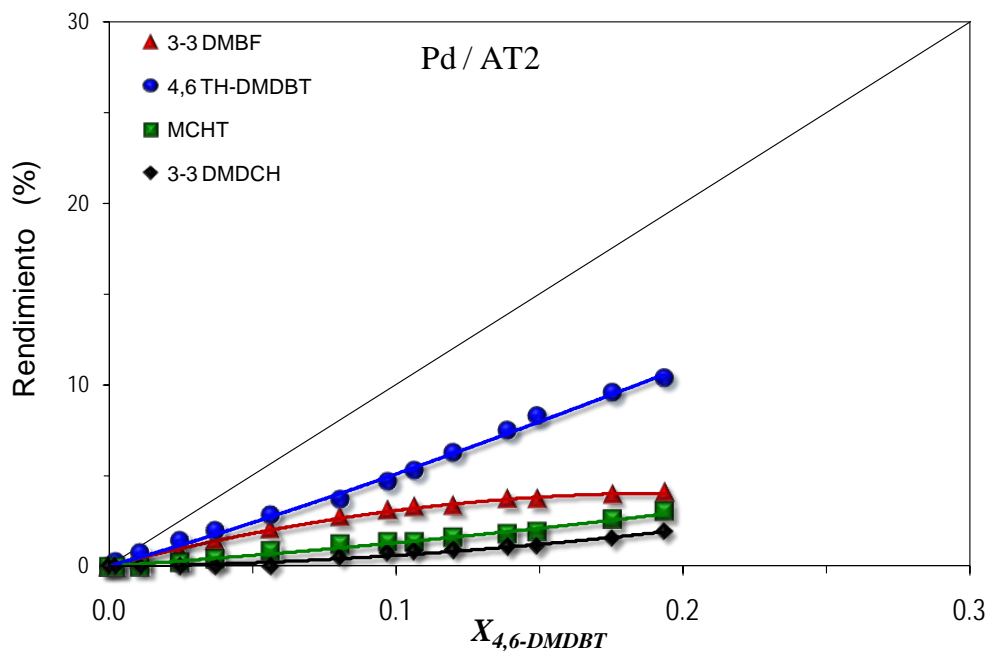


Figura 6.12. Rendimiento vs. conversión en el catalizador Pd/AT2 en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

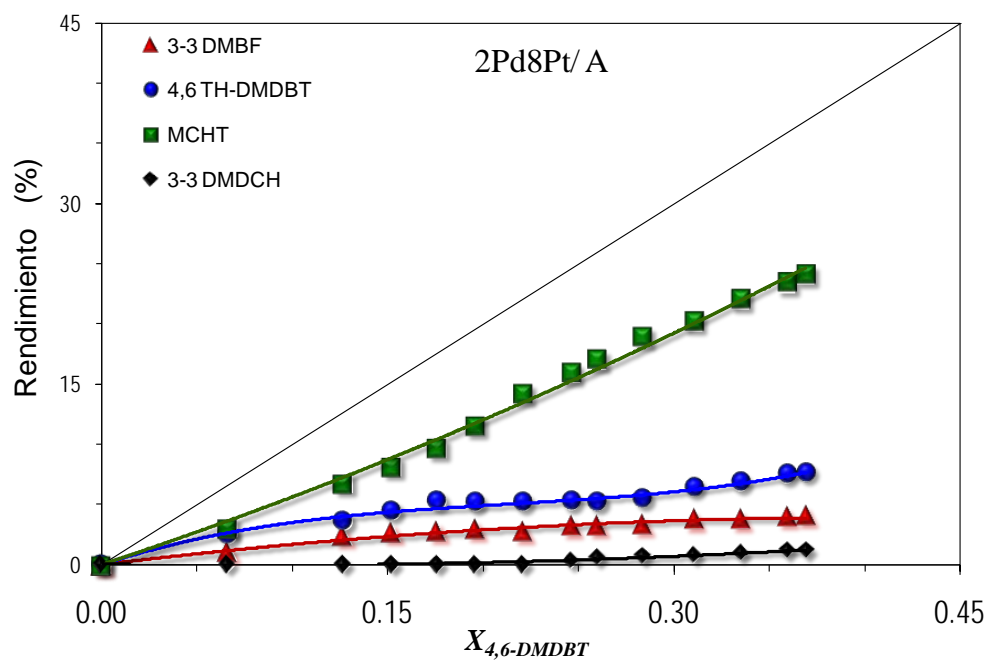


Figura 6.13. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 2Pd8Pt/A en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

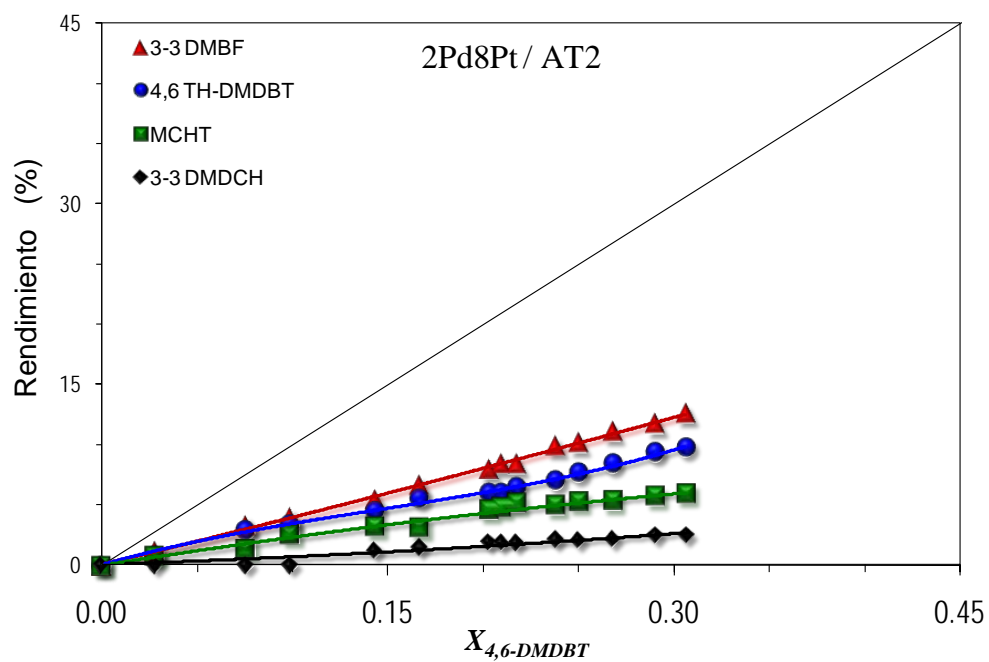


Figura 6.14. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 2Pd8Pt/AT2 en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

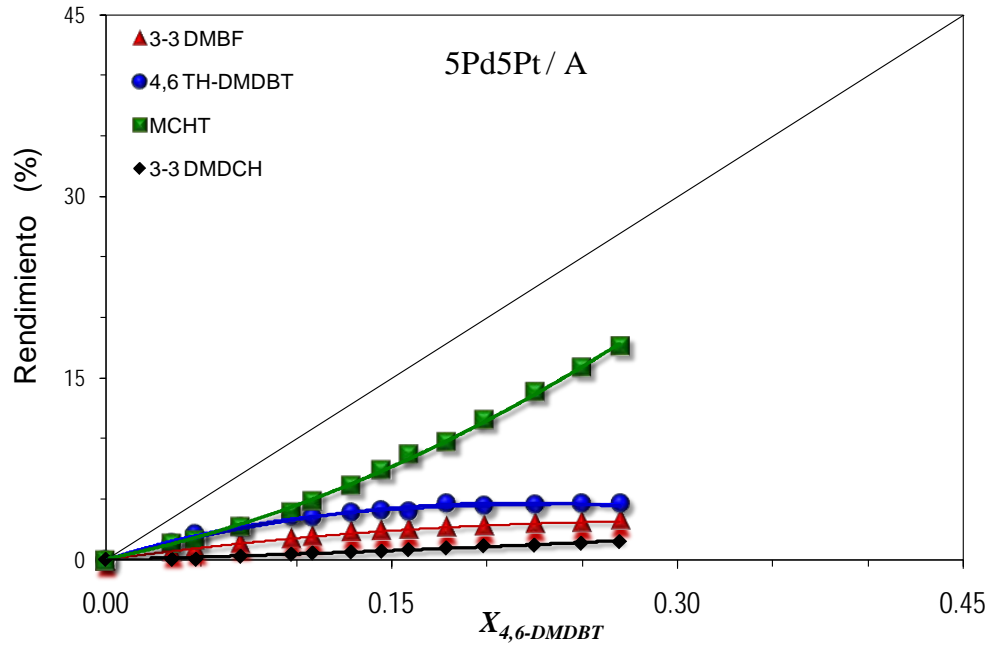


Figura 6.15. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 5Pd5Pt/AT2 en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

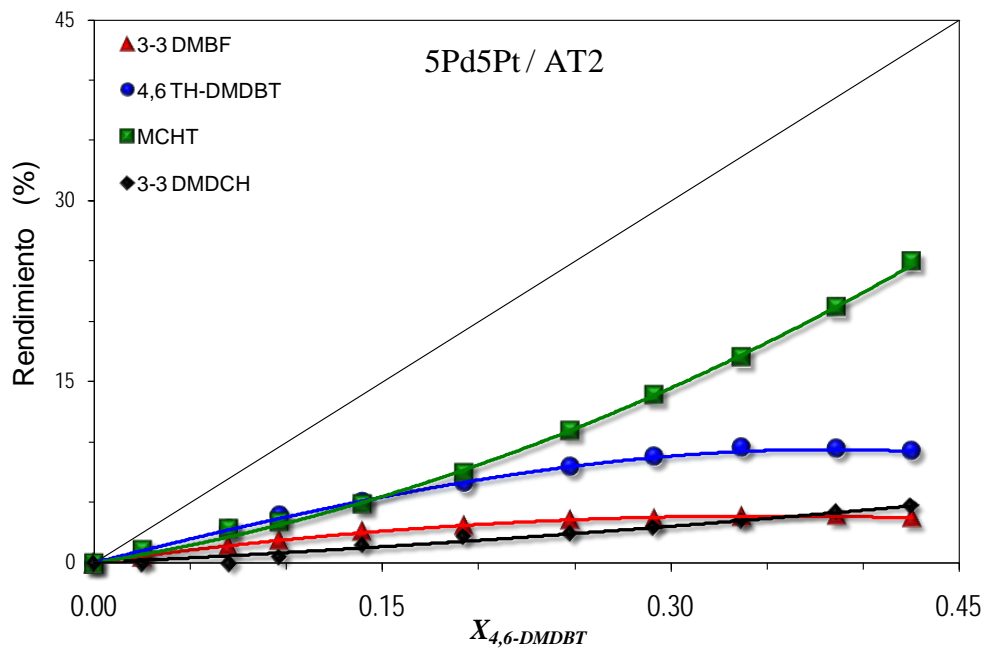


Figura 6.16. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 5Pd5Pt/AT2 en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

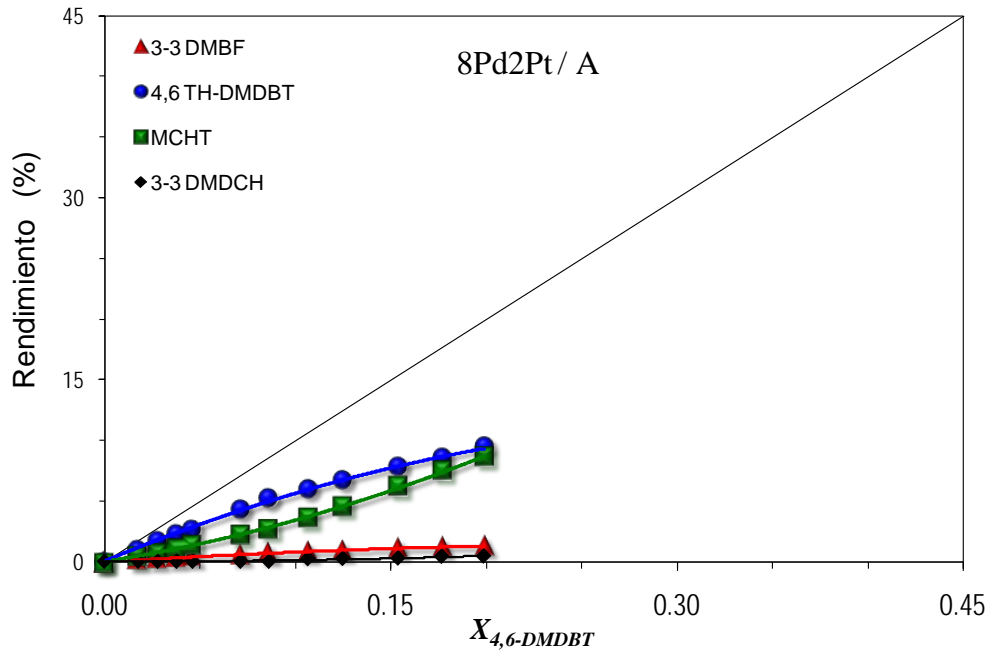


Figura 6.17. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/A en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

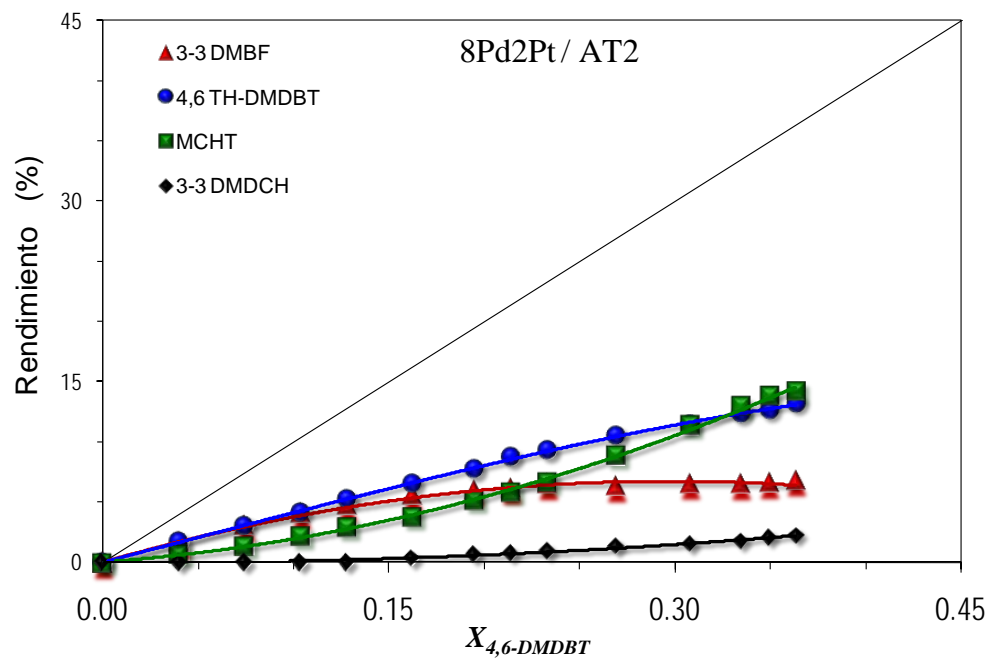


Figura 6.18. Rendimiento vs. conversión en el catalizador 8Pd2Pt/AT2 en la HDS del 4,6-DMDBT a 300°C.

En la Figura 6.19 es presentada la reacción de los productos 3,3'-DM-BCH/M-CHT, considerada como un parámetro de la capacidad hidrogenante en la conversión del 4,6-DM-DBT por la ruta de hidrogenación logrando la saturación completa de los anillos aromáticos. Del Esquema 2.9 presentado en el Capítulo 2, se observa que es necesario se favorezca la producción del 4,6-dimetil perhidro-dibenzotiofeno (4,6-DM-PH-DBT) para poder realizar la sulfuración de esta molécula para su conversión a 3,3'-DM-BCH. Sin embargo, vale la pena mencionar que la hidrogenación de M-CHT a 3,3'-DM-BCH no puede ser excluida, sobre todo en la presencia de catalizadores sumamente hidrogenantes [52].

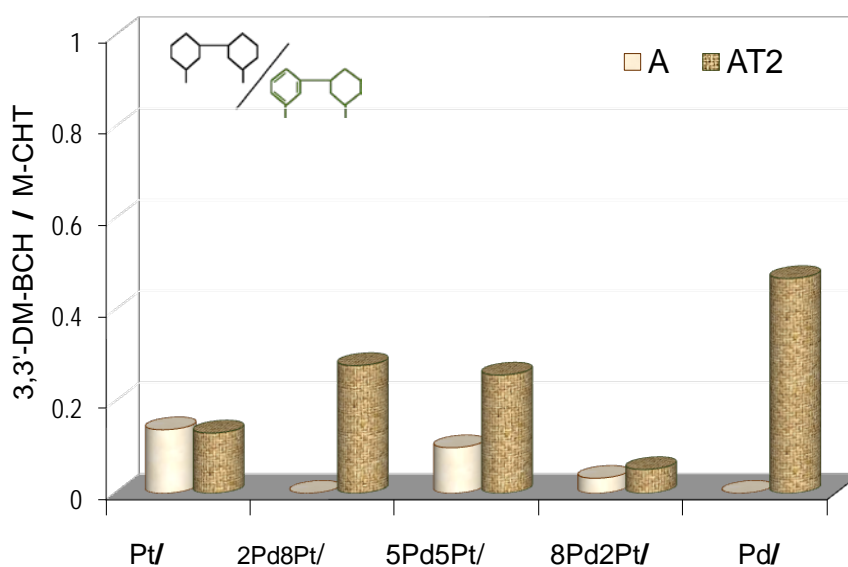


Figura 6.19. Relación 3,3'-DM-BCH/M-CHB (a ~10% conversión) en la 4,6-DM-DBT HDS.

Aunque en todos los casos la desulfuración del intermediario parcialmente hidrogenado (a M-CHT) fue favorecida ($3,3'$ -DM-BCH/M-CHT ratio < 1), el catalizador Pt/A mostró una considerable selectividad en la conversión hacia $3,3'$ -DM-BCH. Observando además que en los sistemas soportados en el óxido mixto, la capacidad de hidrogenación del Pd fue incrementada, Figura 6.8. Así, la capacidad de la completa hidrogenación de los compuestos diaromáticos y órgano azufrados es mejorada al preparar catalizadores 8Pd2Pt soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. (AT=2). Este comportamiento probablemente podría implicar la adsorción de los reactivos en dominios ricos en Pd, permitiendo a los átomos de Pt un mejor desempeño catalítico en las reacciones de HDS y HID, cuya actividad es bien reconocidas como una propiedad intrínseca de estos metales.

6.4. Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en competencia con HID de bifenilo

6.4.1. Actividad catalítica

Después de la evaluación catalítica en la HDS del 4,6-DMDBT, fue observada mayor actividad en el catalizador 5Pd5Pt/AT2, por lo que se eligió para ser evaluado en una reacción en competencia de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT (500 ppm de S) con la hidrogenación de bifenilo, bajo las mismas condiciones de reacción empleadas en las reacciones individuales (300°C y 5.5MPa). La reacción será comparada con la evaluación en el catalizador 5Pd5Pt/A. En la Tabla 6.4 se presenta la constante de actividad (k_{inh}) de la reacción de HID versus HDS. El efecto de competencia entre HID e HDS se cuantificó considerando las constantes de velocidad de las reacciones individuales de HID (k_{HID}) e HDS (k_{HDS}) y se definieron los coeficientes de inhibición como: $Coef_{inh}^{HID} = \frac{k_{HID}}{k_{inh}}$; y $Coef_{inh}^{HDS} = \frac{k_{HDS}}{k_{inh}}$. Para fines comparativos, en la misma tabla se presentan los valores de las constantes de velocidad en la HID en presencia de H₂S (k_{env}) y su respectivo $Coef_{env} = \frac{k_{BF}}{k_{BF+H_2S}}$.

Tabla 6.4. Constantes de velocidad, $k \times 10^{-6}$ [m³/Kg cat. s] de HID en competencia con HDS.

HID Bifenilo	k_{HID}	k_{inh} , HID+HDS	$Coef_{inh}^{HID}$	k_{env} , HID +H ₂ S	$Coef_{env}$
5Pd5Pt /A	30.4	0.41	74.1	0.32	106
5Pd5Pt /AT2	23.1	1.33	17.4	1.41	16
HDS 4, 6 DMDBT	k_{HDS}	k_{inh} , HID+HDS	$Coef_{inh}^{HDS}$		
5Pd5Pt /A	5.29	2.73	2		
5Pd5Pt /AT2	15.21	10.4	1.4		

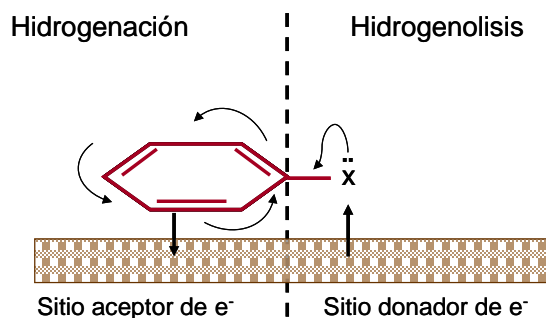
Una drástica caída, hasta en dos órdenes de magnitud, es observada en la actividad de ambos catalizadores para la HID de BF en presencia de 4,6-DMDBT, valores equivalentes a los determinados en presencia de H₂S. Se destaca también una importante disminución en el $Coef_{inh}^{HID}$ en el catalizador soportado en el óxido mixto AT2, respecto al soportado en alúmina.

La disminución en las constantes de actividad en la HDS del 4,6-DMDBT en competencia con la HID de BF fue menos significativa, permaneciendo en el mismo orden de magnitud, respecto a

la actividad reportada en la reacción individual de HDS. Así, en las reacciones de HDS del 4,6-DMDBT el efecto de inhibición por aromáticos fue mínimo, determinando un $Coef_{inh}$ de 2 para el catalizador soportado en A y de 1.4 para el soportado en AT2.

Por otra parte, la conversión del CHB hacia BCH no fue observada en las reacciones de HID en presencia del 4,6-DMDBT, teniendo el mismo rendimiento al evaluar la HID en presencia de H_2S , reconociendo que después de la HDS del compuesto azufrado, el H_2S la producción durante la reacción tiene el mismo efecto negativo en la superficie del catalizador. En este sentido, se ha reportado que en las reacciones de HID en presencia de compuestos azufrados, la actividad del catalizador es función de varios efectos conjugados, como son: la diferencias del calor de adsorción de aromáticos y de compuestos azufrados, de las propiedades de la fase metálica (composición, estructura, propiedades electrónicas) y del soporte, entre otras [57].

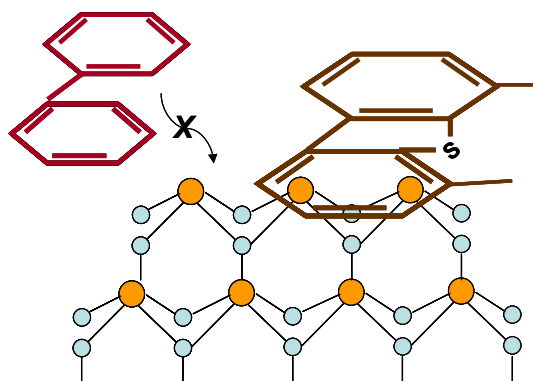
Copper y Donniss [40] realizaron reacciones de HID, HDS, HDN y HDO en competencia para explicar el efecto de inhibición entre ellas y muestran que las reacciones de HID son principalmente afectadas por las propiedades de aromaticidad de las moléculas. En contraste, en las reacciones de hidrogenólisis la inhibición depende de la naturaleza del heteroátomo (S, N o O). Proponen la existencia de dos diferentes mecanismos de adsorción. Esquema I: la hidrogenación mediante adsorción horizontal- π ; y la hidrogenólisis mediante adsorción vertical del heteroátomo.



Esquema I. Mecanismo dual en la hidrogenación e hidrogenólisis. Copper y Donniss [40].

Empleando este modelo de adsorción en las moléculas probadas en este proyecto, se presentará el Esquema II. Cabe mencionar que en este modelo no se consideran específicamente las propiedades electrónicas de los metales ni su interacción con el soporte. Considerando que en las reacciones de HID vs. HDS la actividad está relacionada a la competencia por los sitios activos, los efectos estéricos podrían jugar un papel determinante en la disminución de la actividad.

Así, a pesar de que la adsorción de las moléculas de 4, 6 DMDBT estuviera favorecida, los impedimentos estéricos ocasionados por los grupos metilos adyacentes al átomo de azufre, limitan la hidrogenólisis del enlace C-S. Sin embargo, una aparente contradicción al Esquema I fue propuesto por Topsøn y *col.* [24] quienes proponen que los sitios de HID, HDS, HDN y HDO son los mismos. Ellos proponen un modelo cinético en el cual los reactantes, los intermediarios y los productos compiten por los mismos sitios.



Esquema II. Competencia en la adsorción del bifenilo y del 4, 6 DMDBT en la superficie del catalizador.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades hidrogenante e hidrosulfurantes de los sistemas Pd, Pt y Pd-Pt (relación molar Pd:Pt=20-80, 50-50 y 80-20) soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (relación molar Al/Ti= 2).

Los soportes fueron preparados por un método sol-gel. La inclusión de Ti en la formulación mixta con Al_2O_3 obtuvo efectos significativos en la textura respecto a las características de los óxidos simples. El área específica en el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT2) se incrementó 15% respecto al óxido de Al_2O_3 , y se observó una homogénea distribución de tamaño de poro. Las características texturales de los materiales obtenidos fueron comparables con trabajos precedentes.

De la evaluación de los catalizadores en la HID de bifenilo se destaca un incremento en un orden de magnitud en la constante de velocidad de los sistemas bimetálicos Pd-Pt (80-20), respecto a los sistemas monometálicos. En presencia de azufre, adicionado al sistema de reacción como CS_2 , la actividad se reduce drásticamente en todos los sistemas, no obstante, la concentración de titania en el soporte tiene un efecto favorable. En el sistema con mayor contenido de titania (8Pd2Pt/AT2), la constante de velocidad disminuye sólo 28% en presencia de S, mientras que en el sistema soportado en alúmina esta disminución corresponde al 94%.

El rendimiento de los sistemas monometálicos Pd y Pt, el producto principal fue el CHB. Sin embargo, aún cuando el rendimiento hacia BCH no fue significativo en estos sistemas, la constante de velocidad para la hidrogenación del segundo anillo presentó diferencias importantes como efecto de la naturaleza del metal soportado y del contenido de titania. Tomando en cuenta la relación k_1/k_2 , que corresponde a la transformación de BF a CHB (k_1), respecto a la conversión de CHB a BCH (k_2), en el sistema de Pd/AT2 se observó la mayor capacidad hidrogenante.

En los catalizadores bimetálicos Pd-Pt (80-20), el contenido de titania en el soporte incrementa el rendimiento hacia BCH, obteniendo una relación $k_1/k_2 = 1.5, 1.3$ y 0.8 para los sistemas soportados en A, AT25, AT2, respectivamente. Siendo los catalizadores bimetálicos Pd-Pt más activos en la HID de bifenilo y con mayor tioreistencia respecto a los sistemas monometálicos, las propiedades hidrosulfurantes de los catalizadores 8Pd2Pt/A, 8Pd2Pt/AT25 y 8Pd2Pt/AT2 fueron evaluadas en la HDS de DBT, observando un incremento en la actividad del 10% en el sistema 8Pd2Pt/AT25 y 25% en el 8Pd2Pt/AT2, respecto al equivalente soportado en alúmina.

En los tres catalizadores probados el producto principal fue el bifenilo. Bajo las condiciones de reacción empleadas. La capacidad hidrogenante del catalizador 8Pd2Pt/AT2 fue incrementada, favoreciendo la producción de CHB y su posterior hidrogenación hacia BCH.

Después de la evaluación catalítica en HID de bifenilo y HDS del DBT, los sistemas soportados en el óxido mixto AT2 fueron seleccionados para ser evaluado en la reacciones de HDS del 4,6-DMDBT, en donde las propiedades hidrogenantes son indispensables para alcanzar conversiones significativas en la conversión de esta molécula refractaria. En esta evaluación catalítica, se realizaron pruebas en sistemas monometálicos Pd y Pt, así como en formulaciones bimetalicas en relación molar (Pd:Pt = 80-20, 50-50 y 20-80). Comparando los resultados con los obtenidos en el soporte de Al_2O_3 .

Al comparar la serie de catalizadores soportados en AT2, fueron observadas diferencias significativas en el valor de k , apuntando hacia un efecto diferente del soporte en cada metal debido a las propiedades intrínsecas de estos, es decir las propiedades principalmente hidrogenantes del Pd e hidrodesulfurantes del Pt.

En los catalizadores Pt/AT2 y 2Pd8Pt/AT2 se observa una disminución de k respecto a los mismos sistemas soportado en A, esto podría estar justificado, por una reconocida fuerte interacción entre el Pt titania. Sin embargo, aún cuando estos sistemas podrían tener un estado SMSI, la su actividad fue importante, respecto a los monometálicos de Pd.

La interacción metal-metal y el efecto de sinergia presentado en los catalizadores soportados en AT2 es más importante que el observado en sistemas soportados en alúmina. Lo anterior confirmado por TPR en donde se podría sugerir mayor segregación de fases en los sistemas soportados en alúmina. Mientras que en los sistemas con titania, el desplazamiento de las temperaturas de reducción del Pd y Pt sugieren mayor interacción metal-metal y metal-soporte. La diferencia en la estructura y propiedad electrónicas de las partículas soportadas en A y AT2, como efecto de la carga metálica son significativas en su actividad catalítica.

Respecto al rendimiento de los sistemas probados, es importante mencionar que aún cuando la ruta de DSD, normalmente, es la menos favorecida en la transformación de moléculas con impedimento estérico, el efecto del soporte y de las propiedades intrínsecas de los metales Pd y Pt es muy notorio en la selectividad hacia 3, 3 DM-BF de los sistemas 2Pd8Pt/A y 8Pd2Pt/AT2, en el donde el rendimiento a este producto fue significativo. Aún, cuando la ruta de HID sigue siendo la principal el tratamiento de moléculas más refractarias, en donde es primordial vencer el impedimento estérico, la importancia en el incremento en la transformación por la vía de DSD es notable si consideramos además que las reacciones fueron realizadas a 300°C , en donde son termodinámicamente más favorecidas las reacciones de HID.

Los resultados obtenidos confirman que los sistemas Pd-Pt/ Al_2O_3 - TiO_2 son potencialmente atractivos para ser utilizados en la segunda etapa del hidrotratamiento catalítico.

CAPÍTULO VII

DISCUSIÓN GENERAL

Síntesis de soportes preparados vía sol-gel

Se sintetizaron óxidos de aluminio (A), titanio (Ti) y alúmina-titania (AT2 y AT25) con relación molar Al/Ti=2 y 25, correspondiente al 44% y 4% en peso de TiO₂, respectivamente. Las características texturales de los materiales obtenidos fueron comparables con trabajos precedentes.

Los óxidos simples de Al₂O₃ y TiO₂ calcinados a 500°C presentaron áreas específicas de 375 y 60 m²·gr⁻¹, respectivamente. La inclusión de Ti en la formulación mixta con Al₂O₃, presenta efectos significativos en la textura respecto a las características de los óxidos simples, desarrollando la muestra AT2 una área específica de 431 m²·gr⁻¹.

Las diferencias estructurales de los óxidos sintetizados se manifiesta por los análisis térmicos realizados en los respectivos precursores. En el precursor de alúmina, el mecanismo de deshidratación y conformación estructural es el correspondiente a la especie boehmita, con un importante proceso endotérmico en ~230°C. En el caso del precursor de titania, se observan dos procesos exotérmicos relevantes, la oxidación de la materia orgánica residual en ~ 240°C y la cristalización de anatasa a ~ 400°C. A partir de 500 °C en los precursores de los óxidos simples no se observan cambios estructurales en los registros del análisis térmico.

En el caso del precursor de AT2, la curva del DTA no registra de forma clara los procesos asociados a la deshidroxilación de AlOOH ni la cristalización de anatasa, lo cual sugiere un alto grado de interacción entre los óxidos de aluminio y titanio. Sin embargo, en su termograma se registran tres procesos exotérmicos a altas temperaturas (720, 750 y 920°C), los primeros dos correspondientes a la cristalización de rutilo (TiO₂) y el tercero a la cristalización de α-Al₂O₃. Lo anterior propone que la segregación de TiO₂ y su cristalización en rutilo, induce la cristalización de α-Al₂O₃ a bajas temperatura. Estos resultados sugieren que el Ti contenido en la muestra AT2 se encuentra en distintos arreglos o sitios dentro de la matriz de la alúmina.

Los resultados del análisis térmico fueron confirmados por difracción de rayos X de las muestras A, AT2 y Ti calcinadas a 500, 700 y 900 °C de los precursores de A, AT2 y Ti. Por el alcance de esta técnica, los difractogramas de las muestras A y AT2 calcinadas a 500°C presentan un estado microcristalino o amorfo. En el caso de la TiO_2 calcinado a 500°C por DRX se observa un material cristalino, perfectamente estructurado en fase anatasa.

Por microscopia de alta resolución se confirma la microcristalinidad de la muestras A calcinada a 500°C identificando partículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de tamaño en el intervalo de 3 a 5 nm. En el caso de la muestras AT2 se observó la coexistencia de nanocristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania (fase anatasa) con tamaños de 2 a 4 nm y de 6 a 8 nm, respectivamente. Adicionalmente, por Hi-Res TEM y mediante la técnica de filtrado de energía se observó la homogénea presencia de Ti en la superficie del óxido mixto.

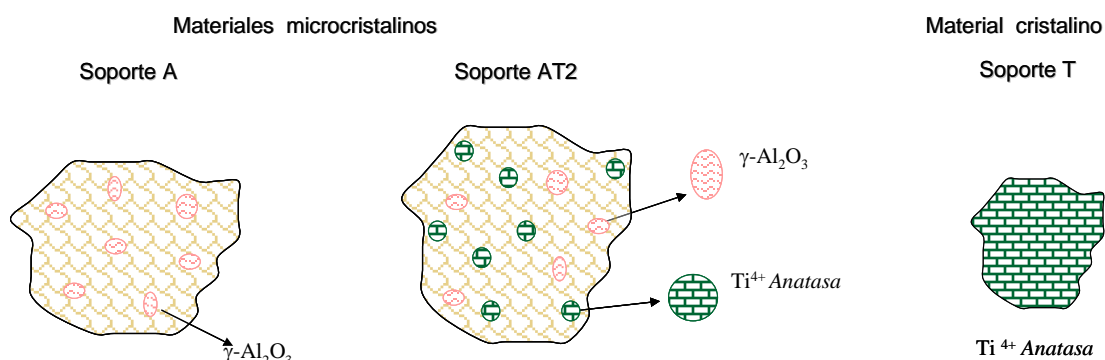
Otro aspecto importante en la incorporación de Ti en el óxido mixto con Al_2O_3 , fueron las propiedades electrónicas resultantes en este sistema, propiedades que influyen favorablemente (*i.e* en la dispersión de las fases activas), pero que a su vez fueron un parámetro significativo a reconocer por la generación de un fuerte interacción metal-soporte (estado SMSI), principalmente en los catalizadores de Pt, como será mencionado posteriormente. Siguiendo los razonamientos de Fogger y Anderson mencionados en capítulo de resultados, a bajos contenidos de TiO_2 en el óxido mixto, el Ti se enlazaría a átomos de Al por “puentes de oxígeno” (enlaces Al-O-Ti), disminuyendo así la probabilidad de la formación de cationes Ti^+ . En contraste, para los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con relación cercana a la equimolar, se registraría mayor proporción de enlaces Ti-O-Ti, lo que facilita la reducción de cationes de Ti^{4+} a Ti^{3+} , favoreciendo la formación del fenómeno SMSI. En el perfil de reducción de la TiO_2 , este proceso es registrado a partir de 480 °C por el consumo de H_2 , el cual sigue de dos máximos en el termograma (a 700 y 800 °C), sugiriendo la reducción las dos fases de TiO_2 presentes, anatasa y rutilo, respectivamente.

En el perfil de reducción del óxido mixto (AT2), el consumo de H_2 inicia a 600 °C con dos máximos a las mismas temperaturas que en el caso de la TiO_2 pura. Resaltando la estabilidad de los cationes de Ti^{3+} en la matriz del óxido mixto, reflejada en el incremento de la temperatura de reducción de estas especies y por tanto, evitando la movilidad de especies TiO_x (moieties) a la superficie de la soporte. Sin embargo, la naturaleza y composición de partículas metálicas en la superficie del óxido mixto, afectó la reducibilidad de estas especies, como será comentado posteriormente.

Mediante la desorción a temperatura programada de piridina, se determinó la naturaleza, fuerza y cantidad de sitios ácidos de los soportes A, AT2 y Ti. Los tres materiales presentan exclusivamente acidez tipo Lewis y su cuantificación sigue el orden: $\text{Ti} > \text{AT2} > \text{A}$.

Las muestras A presentan principalmente acidez débil y de mediana fuerza, mientras que en AT2 y Ti la contribución de fuertes sitios ácidos (referidos a sitios capaces de retener piridina después de la desorción a 300°C) fue más importante (~45% de los sitios totales). Por la posición en las bandas de IR, se podía considerar que la acidez en el óxido mixto es la contribución de los sitios ácidos tipo Lewis de los correspondientes óxidos puros de Al_2O_3 y TiO_2 . Sugiriendo además que la presencia de nanocristales de TiO_2 en la superficie de Al_2O_3 (observados por Hi-Res TEM) incrementa la fuerza de los sitios ácidos en AT2, respecto a la alúmina pura.

De los resultados anteriores se destaca la reproducibilidad y control de las propiedades texturales y estructurales en la síntesis vía sol-gel de los óxidos de Al_2O_3 , TiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, obteniendo materiales con características potencialmente interesantes para su aplicación como soportes de catalizadores para HDT.



Esquema I. Representación de los soportes A, AT2 y Ti sintetizados por sol-gel y calcinados a 500 °C.

Catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt

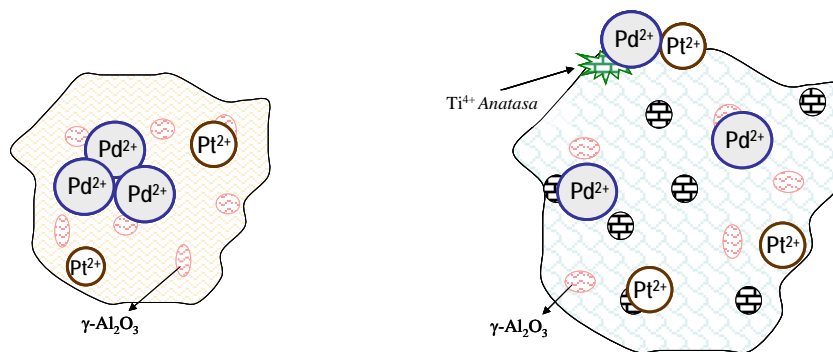
En el estudio de las propiedades de los sistemas catalíticos propuestos, la caracterización de las fases activas, resultantes de las interacciones metal-metal y metal-soporte, representó un factor importante para su aplicación en reacciones de HDT.

En los catalizadores soportados en alúmina, las interacciones metal-metal y metal-soporte no modifican de forma significativa los perfiles de reducción de cada uno de los metales. En el caso de los catalizadores bimetálicos, esto podría sugerir segregación de fases. Como resultado de la poca interacción metal-metal, el tamaño de partícula de esta serie de catalizadores fue mayor, respecto a los soportados en el óxido mixto. Lo anterior fue respaldado por microscopía electrónica de alta resolución, observando mayor aglomeración de partículas en los

catalizadores soportados en A, principalmente en los catalizadores con mayor cantidad de paladio.

Por medio de las isothermas de quimisorción de CO y bajo condiciones de impregnación semejantes (1% en peso de metal) en cada catalizador se determinó una dispersión del 62% en el catalizador Pt/A y del 30% en el catalizador Pd/A. Adicionalmente, los resultados de quimisorción de CO en esta serie de catalizadores, reflejan una disminución en la dispersión del metal depositado al incrementar la cantidad de Pd.

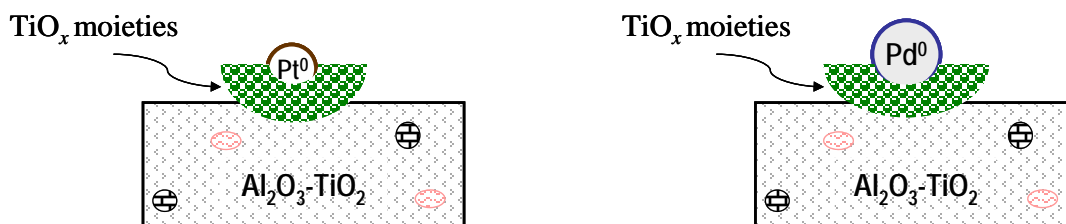
Por otra parte, a partir de los perfiles de reducción del metal depositado en el óxido mixto (AT2), fueron observadas diferencias significativas en las especies presentes en cada uno de los sistemas preparados, destacando el efecto de la interacción metal-soporte, refiriéndonos específicamente a la presencia de titanía en el óxido mixto. Inicialmente, se resalta el desplazamiento de los principales procesos de reducciones a mayores temperaturas en cada uno de los metales ($\text{PtO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pt}^0 + \text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{PdO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}^0 + \text{H}_2\text{O}$). Adicionalmente, un importante consumo de H_2 es registrado a partir de $\sim 300^\circ\text{C}$ en esta serie de catalizadores, la cual puede ser atribuida a dos posibles mecanismos: *i*) la reducción de partículas metálicas con mayor interacción con el soporte y por tanto más difíciles de reducir; y *ii*) un fenómeno spillover, en donde el H_2 quimisorbido en el metal, se disocia y migra al soporte; provocando la reducción a menores temperatura del titania ($\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiO}_x + \text{H}_2\text{O}$).



Esquema II. Representación de la interacción metal-soportes en catalizadores calcinados a 400°C .

El primer mecanismo es confirmado por los resultados de Hi-ResTEM, en donde se observaron menores tamaños de partícula en los catalizadores soportados en AT2, respecto a los soportados en A, principalmente en el catalizador de Pt. Adicionalmente, con excepción de las formulaciones ricas en Pt se observa un incremento en la dispersión (determinada por quimisorción de CO). En el catalizador monometálico de Pt y en el bimetálico 2Pd8Pt una fuerte interacción metal-soporte podría ser responsable de la disminución (50 y 30%, respectivamente) de la capacidad de quimisorción de CO en estos sistemas. Fortaleciendo así la hipótesis de que

a menor tamaño de partícula, mayor interacción con el soporte y por tanto partículas más susceptibles al recubrimiento por TiO_x .



Esquema III. Representación de la interacción metal-soportes en catalizadores reducidos en flujo de H_2 a 350°C .

Por otro lado, la hipótesis del fenómeno spillover en estos catalizadores es factible debido a que la alta concentración de titania (44 % en peso) en óxido mixto y su interacción con el metal depositado, facilitan la reducción a menores temperaturas de cationes Ti^{4+} a Ti^{3+} (observadas en los perfiles de TPR). De entre los factores que contribuyeron en la velocidad y extensión del fenómeno spillover podemos mencionar: 1) la naturaleza y composición de la fase metálica; 2) su dispersión; y 3) las condiciones de reducción (principalmente temperatura).

Es importante resaltar que estas dos propiedades (tamaño de partícula y efecto spillover) repercuten de manera considerable en la cantidad de átomos expuestos y con ello en el desempeño catalítico de estos sistemas debido al probable estado SMSI de estos catalizadores. Al mismo tiempo, a pesar de ser los átomos de Pt los principales promotores del estado SMSI, existen trabajos en la literatura en donde se reporta el mismo efecto en catalizadores de paladio. Sin embargo, de las caracterizaciones de los sistemas soportados en AT2, se concluye que el Pd contribuyó de manera favorable en la dispersión de la fase metálica. Lo anterior podría ser explicado por efecto de interacciones metal-metal, así como las interacciones Pd- TiO_x .

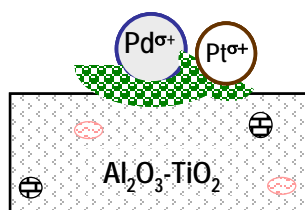
Acercas de la interacción Pd- TiO_x , uno de los trabajos precedentes a este estudio (De los Reyes, *XVII International Materials Research Congress 2008*), presenta una importante conclusión respecto a la “preferencia” de las partículas de Pd a depositarse sobre Ti. Lo anterior determinado por XPS en catalizadores similares a los preparados en este trabajo. Tomado este resultado y nuestras caracterizaciones, podríamos sugerir que en los sistemas bimetalicos Pd-Pt/AT2, el paladio al estar depositado sobre algunos de los cationes de Ti^+ presentes en la superficie del óxido mixto, podría evitar que partículas de Pt de menor tamaño, sean recubiertas por especies TiO_x . e incrementando así la dispersión de la fase metálica en estos sistemas.

Respecto a las interacciones metal-metal generadas en los catalizadores soportados en AT2, estas podrían generar cambios significativos en la fase metálica como resultado de las propiedades intrínsecas de los metales, la naturaleza de las sales precursoras y del método de

de preparación. Sin embargo, la determinación de una posible aleación Pd:Pt o el encubrimiento de las partículas de Pt por Pd, como ha sido reportado por otros autores, no resulta sencillo en el caso específico de estos sistemas, debido principalmente a la similitud de sus propiedades cristalográficas. Haciendo referencia a los resultados de Hi-Res TEM, los patrones de difracción en las partículas observadas podrían corresponder tanto a índices de Miller que identifican al Pt, como a los del Pd, tomando en cuenta una diferencia del 2% entre estos valores. No obstante, estas mismas propiedades cristalográficas, así como otros datos repostados en la literatura, permiten determinar que termodinámicamente sí es posible la formación de una aleación en todo el rango de composiciones Pd:Pt.

De lo anterior, y con base en los perfiles de reducción se podría sugerir que además de partículas individuales de Pd y Pt, en los catalizadores bimetalicos coexisten especies conformadas de partículas bimetalicas Pd:Pt. Las propiedades (electrónicas, estructurales, catalíticas, etc.) de las especies formadas van a depender de la composición de cada uno de los metales en el catalizador. En este sentido, los perfiles de TPR de los catalizadores bimetalicos registraron, además de los procesos de reducción del Pd y Pt, un consumo de H₂ en temperaturas intermedias a las correspondientes reducciones de los metales individuales. Por mencionar un ejemplo, en el caso específico del catalizador 2Pd8t/AT2, la reducción de la especie bimetalica, podría ser atribuida al consumo de H₂ a 180°C, seguido de la reducción de partículas individuales de Pt a 230°C.

Por otro lado, si consideramos un esquema en donde sugerimos que el Pd es depositado *preferentemente* sobre Ti, la generación de partículas bimetalicas podría tener un efecto importante en las características resultantes de estos sistemas, en donde la génesis del comportamiento catalítico será determinada por las propiedades intrínsecas de cada uno de los metales (Pd, Pt y Ti). Resaltando dos de los principales factores que rigen el comportamiento de estos catalizadores: 1) la reducibilidad de las fases oxidadas de Pd y Pt; y 2) la aparición de estado SMSI.



Esquema IV. Representación de las interacciones metal-metal y metal-soportes en catalizadores soportados en AT2 y reducidos en flujo de H₂ a 350°C.

Actividad catalítica

HIDROGENACIÓN DE BIFENIL

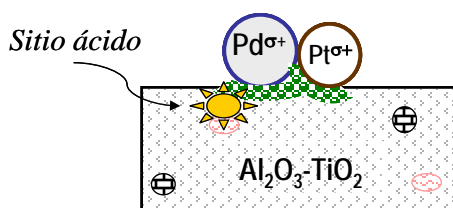
En el desarrollo de nuevos catalizadores de metales nobles, además de una mayor capacidad hidrogenante, en los procesos de HDT de compuestos órgano-azufrados más refractarios, la resistencia al envenenamiento por azufre es un tema de gran prioridad. En este sentido, se sabe que la tioresistencia puede ser alterada adicionando un segundo metal o variando la acidez del soporte. En ambos casos, generando sitios catalíticos deficiente en electrones y en consecuencia debilitando en enlace entre el átomo de azufre (aceptor de electrones) y la partícula metálica (deficiente de electrones).

En este sentido, la capacidad hidrogenante de los sistemas monometálicos Pd, Pt, así como la de sistemas bimetálicos Pd-Pt (Pd/Pt=4) soportados en A, AT2 y AT25 fue evaluada en la reacción de hidrogenación de bifenilo *con* y *sin* la presencia de azufre (540 ppm como CS₂) con el fin de elucidar el efecto del soporte (acidez) y del las interacciones Pd:Pt.

La actividad hidrogenante en sistemas monometálicos Pd fue superior a la observada en el Pt tanto en el soporte A como en AT2. Sin embargo, aun cuando en los cuatro catalizadores la presencia de azufre registró altos coeficientes de envenenamiento, al ser soportados en AT2, este coeficiente disminuyó incluso en más del 50% en el catalizador de Pd y en en 20% en el catalizador de Pt. Resaltando el efecto del soporte en la tioresistencia de estos sistemas.

Los catalizadores bimetálicos Pd/Pt=4 presentaron actividades superiores a la desarrollada en los sistemas monometálicos. La adición de TiO₂ en el óxido mixto con alúmina disminuyó la actividad hidrogenante de estos sistemas en función de la concentración de Ti. Considerando que en los soportes A, AT25 y AT2 solo existe acidez tipo Lewis y su cuantificación total sigue el orden: A<AT2<AT25. La ausencia de acidez de naturaleza Brönsted podría ser uno de los factores por los que no se incremento en la actividad hidrogenante en función de la cantidad de sitios ácidos. Sin embargo, el efecto de la adición de titania en el óxido mixto y/o de la acidez del soporte, fue muy significativo en las reacciones en presencia de H₂S, observando que en el catalizador soportado en AT2 un $Coef_R = 13$.

Concluyendo que no son suficientes las propiedades ácidas del catalizador para incrementar su actividad en HID ni su tioresistencia, es importante entonces considerar las propiedades electrónicas del sistema en conjunto (Esquema V). Resaltando además un mejor desempeño catalítico y resistencia al envenenamiento en los catalizadores bimetálicos.



Esquema V. Representación de la interacción de la fase activa con los sitios ácidos del soporte.

HIDRODESULFRACIÓN DE DBT

La capacidad hidrodesulfurante de los sistemas bimetálicos Pd-Pt (Pd/Pt=4) soportados en A, AT2 y AT25 fue evaluada la reacción de HDS del dibenzotiofeno a 300 °C. Se consideraron solo los sistemas bimetálicos por presentar mayor actividad hidrogenante y principalmente por la mayor resistencia al envenenamiento.

Aun cuando el incremento en la activada no fue significativo, es distinguible un efecto de la cantidad de TiO_2 al aumentar la actividad un 10% en el sistema 8Pd2Pt/AT25 y 25% en el 8Pd2Pt/AT2, respecto a los sistemas soportados en alúmina.

En los sistemas bimetálicos soportados en los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, la capacidad hidrogenante fue incrementada, favoreciendo la producción de CHB y su posterior hidrogenación hacia BCH. Por lo anterior el sistema 8Pd2Pt/AT2 fue seleccionado para ser evaluado en la reacciones de HDS del 4,6-DMDBT, en donde las propiedades e hidrogenantes e hidrodesulfurantes son indispensables para alcanzar conversiones significativas en la conversión de esta molécula modelo altamente refractaria.

HIDRODESULFRACIÓN DEL 4,6-DM-DBT

Después de evaluar las propiedades hidrogenantes de los sistemas Pd-Pt sobre alúmina y el óxido mixto AT2, las propiedades catalíticas de estos sistemas presentaron actividades y selectividades muy interesantes en la transformación del 4,6-DM-DBT. Los catalizadores monometálicos de Pt fueron más activos en comparación con los de Pd.

Al comparar toda la serie de catalizadores soportados en AT2, fueron observadas diferencias significativas en el valor de k , apuntando hacia un efecto diferente del soporte en cada metal debido a las propiedades intrínsecas de estos, presentando cambios significativos en las constantes de velocidad de los catalizadores soportados en A con respecto a los soportados AT2 para la misma composición metálica. Efecto también significativo en los catalizadores monometálicos. En los catalizadores Pt/AT2 y 2Pd8Pt/AT2 se observa una disminución de k respecto a los mismos sistemas soportado en A.

Esto podría estar justificado, por una reconocida fuerte interacción entre el Pt titania. Sin embargo, aún cuando estos sistemas podrían tener un estado SMSI, la su actividad fue importante, respecto a los monometálicos de Pd. Reconociendo además que de manera general en los sistemas bimetálicos mostraron un efecto de sinergia importante debido a sus propiedades individuales de cada metal, reconociendo que el Pd beneficia las reacciones de hidrogenación y el Pt las de hidrogenólisis.

Respecto al rendimiento de los sistemas probados, es importante mencionar que aún cuando la ruta de DSD, normalmente, es la menos favorecida en la transformación de moléculas con impedimento estérico, el efecto del soporte y de las propiedades intrínsecas de los metales Pd y Pt es muy notorio en la selectividad hacia 3, 3 DM-BF de los sistemas 2Pd8Pt/A y 8Pd2Pt/AT2, en el donde el rendimiento a este producto fue significativo. Aún, cuando la ruta de HID sigue siendo la principal el tratamiento de moléculas más refractarias, en donde es primordial vencer el impedimento estérico, la importancia en el incremento en la transformación por la vía de DSD es notable si consideramos además que las reacciones fueron realizadas a 300°C, en donde son termodinámicamente mas favorecida las reacciones de HID.

REFERENCIAS

1. E. Furimsky. *Applied Catalysis A: General* **171** (1998) 177-206.
2. C. Song, X. Ma. *Applied Catalysis B: Environmental* **41** (2003) 207-238.
3. S. K. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga. *Energy & Fuels* **18** (2004) 1227-2237.
4. I. V. Babich, J. A. Moulijn. *Fuel* **82** (2003), 607-631.
5. H.R. Reinhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, S.T. Sie. J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn. *Fuel Processing Technology* **61** (1999), 133-147.
6. DOE-EIA Report, Energy Information Administration (EIA), Office of Integrated Analysis and Forecasting. U.S. Department of Energy; Washington, DC 20588, 2001, 13-22.
7. P. Sogaard-Andersen, B.H. Cooper, P.N. Hannerup. National Petroleum Refiners Association. Annual Meeting (1992), Paper AM-92-50.
8. T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli. *Journal of Catalysis* **67** (1981), 430-445.
9. T. Kabe, W. Quian, Y. Hirai, L. Li, A. Ishihara. *Journal of Catalysis* **190** (2000), 191-198.
10. Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka. *Applied Catalysis A: General* **322** (2007), 152-171.
11. B. Pawelec, R. Mariscal, R. M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas y L. G. Fierro. *Applied Catalysis A: General* **225** (2002), 223-237.
12. Siriporn Jongpatiwut, Zhongrui. Li, D. E. Resasco, Watler E. Alvarez, Ed L. Sughrue, Glenn W. Dodwell. *Applied Catalysis A: General* **262** (2004) 241-253.
13. J. Escobar, J.A. De los Reyes, T. Viveros. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **39** (2000), 666-672.
14. G. Murali Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity. *Catalysis Today* **86** (2003), 45-60.
15. C.E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breysse, F. Maugé, M. Vrinat. *Journal of Catalysis* **220** (2003), 433-441.
16. M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat. *Catalysis Today* **86** (2003), 5-16.
17. L. Coulier, J.A.R. van Veen and J.W. Niemantsverdriet. *Catalysts Letter* **79** (2002), 149-155.
18. D. Wang, W. Qian, A. Ishihara and T. Kabe. *Applied Catalysis A: General* **224** (2002), 191-199.
19. E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, Isau Mochida y T. Suzuka. *Applied Catalysis B: Environmental* **18** (1998), 325-330.
20. E.Y. Kaneko, S.H. Pulcinelli, V. Teixeira da Silva, C.V. Santilli. *Applied Catalysis A: General* **235** (2002), 71-78.
21. I.R. Galindo, J. A. De los Reyes. *Fuel Processing Technology* **88** (2007), 859-863.
22. J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre. *Journal of Catalysis* **170** (1997), 108-122.
23. C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa. *Catalysis Today* **39** (1997), 21-32.
24. H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin, 1996.
25. R. Shafia, G. J. Hutchingsb. *Journal of Catalysis* **59** (2000), 423-442.
26. F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breys y S. Kasztelan. *Journal of Catalysis* **191**, (2000), 409-422.
27. N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates. *Journal of Catalysis* **57** (1979), 509-512
28. M. J. Girgis, B. C. Gates. *Industrial Engineering Chemical Research* **30** (1991), 2021-2058.
29. D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. *Advances in Catalysis* **42** (1998), 345-369.
30. P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Perot. *Applied Catalysis A: General* **169** (1998), 343-353.
31. N. Nagai, T. Sato, A. Aiba. *Journal of Catalysis* **97** (1986), 52-58.
32. M. Egorova, R. Prins. *Journal of Catalysis* **225** (2004), 417-427.
33. A. Röthlisberger, R. Prins. *Journal of Catalysis* **235** (2005) 229-240
34. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang. *Applied Catalysis A: General* **97** (1993), L1-L9.
35. V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. *Journal of Catalysis* **170** (1997), 29-36.
36. H. Farag, I. Mochida y K. Sakanishi. *Applied of Catalysis A: General* **194-195** (2000), 147-157.
37. V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. *Applied of Catalysis A: General* **131** (1995), 143-157.

38. V. Vanrysselberghe, G.F. Froment. *Industrial Engineering Chemical Research* **35** (1996), 3311-3318.
39. X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida. *Energy Fuels* **9** (1995) 33-37.
40. B.H. Cooper, B.B.L. Donnis. *Applied of Catalysis A: General* **137** (1996), 203-223.
41. A. Stanislaus, B.H. Copper. *Catal. Rew.-Sci. Eng.* **36**, (1994), 75-123.
42. R.J. Hopper, H.A.J. Battaerd, D.G. Evans. *Fuel* **58** (1979) 132-138.
43. Stanley H. Pine. *Organic Chemistry*. 5ª Edición. McGraw-HILL 1987.
44. A.V. Sapre, B.C. Gates. *Industrial Engineering Process Desing and Development* **21** (1982). 86-94.
45. M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J.D. Beer. *Journal of Catalysis* **61** (1980), 523-527.
46. M. Zdrzil. *Catalysis Today* **3** (1988), 269-365.
47. D. R Kilanowski, H. Teeuwen, B. C. Gates, V. H. J. D Beer, G. C. A Schuit, H Kwart. *Journal of Catalysis* **55** (1978), 129-137.
48. X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida. *Industrial Engineering Chemical Research* **34** (1995), 748-754.
49. T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida. *Energy and Fuels* **10** (1996), 1078-1082.
50. M.V. Landau, D. Berger, D. Herskowitz. *Journal of Catalysis* **159** (1996), 236-245.
51. W.J.J. Welters, V.H.J. de Beer, R.A. Van Santen. *Applied of Catalysis A: General* **119** (1994), 253-269.
52. A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins. *Journal of Catalysis* **242** (2006), 207-216.
53. S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clemendot. *Journal of Catalysis* **224** (2004), 138-147.
54. A.V. Sapre, B.C. Gates. *Industrial Engineering Process Desing and Development* **20** (1981) 68-73.
55. <http://www.iupac.org/goldbook/T06456.pdf>.
56. Chang, Raymond. *Química*. McGraw-Hill Interamericana, 6a edición en español, México (1999).
57. E. Guillon, J. Lynch, D. Uzio, B. Didillon, *Catalysis Today* **65**, (2001), 201-208.
58. J. T. Miller, D. C. Koningsberger. *J. of Catalysis*, **162** (1996). 202-219.
59. V. Ponec. *Applied Catalysis A: General* **222** (2001), 31-45.
60. A. Zecua Fernández. "Caracterización de la estructura y selectividad de catalizadores bimetálicos Pt-Ir soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 utilizando la reacción de hidrogenólisis de n-hexano". Tesis Doctoral UNAM, México (2000).
61. A.E. Cordero-Barboa, E. Sterling-Black, A. Gómez-Cortés, A. Vázquez-Zavala. *Applied Surface Science* **220** (2003). 169-174.
62. J.H. Sinfelt. *Bimetallic Catalysts*, Wiley, NewYork, 1985.
63. A.J. Dekker. *Solid State Physics* Capítulo 4 London: MacMillan, 1964
64. D. A. Dowden. *Journal of the Chemical Society* (1950), 242-250.
65. Ch. N. Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. McGraw-Hill, Inc. Capítulo 6
66. T.B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagram*, 2nd ed., ASM International, 1992.
67. W.M.H. Sachtler. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **14** (1976), 193-210.
68. A. Vazquez, F. Pedraza y S. Fuentes. *Actas Simposium Iberoamericano de Catálisis*. (1990).
69. A. Vazquez y F. Pedraza. *Applied Surface Science*. **99** (1996), 213-220.
70. T. Fujikawa, K. Tsuji, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei y K. Usui. *Catalysis Letters* **63** (1999), 27-33.
71. K. Ito, K. Sato, T. Tomino, M. Miyake, M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyakam, H. Miura. *Journal of the Japan Petroleum Institute* **45** (2003), 315-321.
72. R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. Fierro. *Journal of Catalysis* **189** (2000), 184-194.
73. Y. Yoshimura, H. Yasuda, T. Sato, N. Kijima y T. Kameoka. *Applied of Catalysis A: General* **207** (2001), 303-307.
74. H. Yasuda, Y. Yoshimura. *Catalysis Letters* **46** (1997), 43-50.
75. A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins. *Catalysis Today* **123** (2007), 198-207.

-
76. T. B. Lin, C. A. Jan, J. R. Chang. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34** (1995), 4284-4289.
 77. J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez y M. Pellarin. *Journal of Catalysis* **202**, (2001), 163-168.
 78. S.D. Lin, M.A. Vannice. *Journal of Catalysis* **143** (1993), 539-553
 79. L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher. *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), 11644-11649.
 80. L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher. *Journal of Catalysis* **203** (2001), 60-69
 81. A. Ishihara, F. Dumeignil, L. Lee, K. Mitsuhashi, E.W. Qian, T. Kabe. *Applied of Catalysis A: General* **289** (2005), 163-173.
 82. J.G. Weissman, E.I. Ko, S. Kaytal. *Applied of Catalysis A: General* **94** (1993), 45-59.
 83. J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix. *Applied of Catalysis A: General* **52** (1989), 211-224.
 84. L. Coulier, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdret. *Catalysis Letters* **79** (2002), 149-155.
 85. T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida. *Energy and Fuels* **10** (1996), 1078-1082.
 86. P.T. Vasudevan and Fierro. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **38** (1996), 161-188.
 87. G.B. McVicker y J. Ziemak. *Journal of Catalysis*. **95** (1985), 473-481.
 88. J. Ramírez, L. Ruiz, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse. *Applied of Catalysis A: General* **93** (1993), 163-180.
 89. S.K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, M.E. Llanos. *Applied of Catalysis A: General* **244** (2003), 141-153.
 90. A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen A. Ishihara, W. Qian. *Journal of Catalysis*. **199** (2001), 19-29.
 91. H. Guo, Y. Sun, R. Prins. *Catalysis Today* **130** (2008) 249-253.
 92. J. A. Montoya, "Propiedades estructurales, texturales y ácido-Base de óxidos metálicos mixtos de $Al_2O_3-TiO_2$ ", Tesis Doctoral. UAM-Iztapalapa, México (1996).
 93. J. A. Montoya, P. del Ángel y T. Viveros. *Journal of the Materials Chemistry*. **11**, (2002), 944-950.
 94. J. A. Montoya, T. Viveros, J. M. Dominguez, L. A. Canales, I. Schifter. *Catalysis Letters* **15** (1992), 207-217
 95. J. Escobar, "Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas hidrogenantes de sistemas a base de Ni soportado en $Al_2O_3-TiO_2$ sol-gel" Tesis Doctoral. UAM-Iztapalapa, México (2001).
 96. J. Escobar, J.A. de los Reyes y T. Viveros. *Applied of Catalysis A: General* **253** (2003), 151-163.
 97. J.T. Davis y E.K. Rideal. *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York (1963).
 98. C.J. Brinker. *Non-Cryst. Solid* **100** (1988), 31-37.
 99. T. Klimova, J. Ramírez R. Cuevas, H. Gonzáles. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Netherlands **130**, (2000), 2801-2805.
 100. K. Tanabe *New solid acids and bases*. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier **51** (1989).
 101. H. Nakabayashi. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **65** (1992), 914-920.
 102. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti. *Applied of Catalysis B: Environmental* **18** (1998), 1-36.
 103. C. Morterra, G. Magnacca. *Catalysis Today* **27** (1996), 497-532.
 104. H. Knözinger, P. Ratnasam. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **17** (1987), 31-70.
 105. Y. Huang, A. White, A. Walpole, D.L. Trimm. *Applied of Catalysis A: General* **56** (1989), 177-186.
 106. M.A. Vannice, C. Sudakhar. *Journal of Physical Chemistry* **88** (1984), 2429-2432.
 107. S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten. *Journal of the American Chemical Society* **100** (1978), 170-175.
 108. W.J.J. Welters, V.H.J. de Beer, R.A. Van Santen. *Applied of Catalysis A: General* **119** (1994), 253-269.
 109. G.B. Raupp. J.A. Dumesic. *Journal of Catalysis* **97** (1986), 85-99.
 110. S. Matsuda, A. Kato. *Applied of Catalysis A: General* **8** (1983), 149-165.
 111. A. Zecchina D. Scarno, S. Bordita, G. Spoto, C, Lamberti. *Advance in Catalysis* **46** (2001), 265-397.
 112. D. A. Ward, E. I. Ko. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34** (1995), 421-433.
-

-
113. K. Foger, Dispersed Metal Catalysts. Capítulo 4, *Catalysis, Science and Technology* **6** (1984), 228-305.
 114. D. Duayne Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. *Advance in Catalysis* **42** (1998), 345-271.
 115. W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E.L. Sham, P. Grange, B. Delmon. *Applied of Catalysis A: General* **63** (1990), 305-317.
 116. W.D. Kingery. *Introduction to ceramics*. J. Wiley (1976).
 117. O. Yamaguchi, Y. Mukaida. *Journal of the American Chemical Society* **72** (1989), 330-333.
 118. J. Livage, C. Sanchez. *Journal of Non-Crystalline Solid* **145** (1992), 11-19.
 119. I.R. Galindo, J.A. de los Reyes, T. Viveros, J.A. Montoya, Proceeding, 12th International Congress on Catálisis, A. Corma, F.V. Melo, S. Mendioroz y J.L.G. Fierro (Eds.), Granada, España. (2000).
 120. IS. Núñez, A. Montesinos-Castellanos, T.A. Zepeda, J.A. De los Reyes. *Materials Research Innovations* **12**, (2008), 55-59.
 121. O. Rodríguez, F. González, P. Bosch, M. Portilla, T. Viveros. *Catalysis Today* **14** (1992), 243-525.
 122. H. Nakabayashi, K. Tokuhira. *Bulletin of the Kochi National College of Technology*. No. 33 (1990).
 123. G. Laredo, A. Montesinos, J. A. De los Reyes. *Applied of Catalysis A: General* **265** (2004), 171-183.
 124. L. Alvarado Perea. "Efecto del disolvente y las condiciones de reacción en la hidrodeshulfación de 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre NiMo/Al₂O₃" Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa 2006.
 125. S. Brunauer, P. H. Emmett, T. Teller. *Journal American Chemistry Society* **60** (1938), 309-119.
 126. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *Journal American Chemistry Society* **73** (1951), 373-380.
 127. R. J. Hunter (1981), "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and applications" Editores R. H. Ottewill, R. L. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press, London.
 128. C. A. Emeis, *Journal of Catalysts* **141** (1993), 347-354.
 129. N. S. De Resende, J. G. Eon, M. Schmal. *Journal of Catalysts* **183** (1999), 6-13.
 130. S. V. Madge, D. T. L. Alexander, A. L. Greer. *Journal of Non-Crystalline Solid* **317** (2003), 23-29.
 131. S. Utsunomiya, R. C. Ewing. *Environmental Science and Technology* **37** (2003), 786-791.
 132. J. T. Miller, E. I. Ko. *Catalysis Today* **35** (1997), 269-292.
 133. IUPAC Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure and Applied Chemistry* **57** (1985), 603.
 134. J. Livage. *Materials Science Forum* **43** (1994), 152-153.
 135. A. Vragas, J. A. Montoya, C. Maldonado, I. Hernández-Pérez, D. R. Acosta, J. Morales. *Microporous and Mesoporous Materials* **74** (2004), 1-10.
 136. G. Leofanti; M. Padovan; G. Tozzola; B. Venturelli. *Catalysis Today* **41** (1998), 207-219.
 137. V. M. Thermanam, K. V. Hari, G. W. Krishna, D. D. Alathoor. *Journal of American Ceramic Society* **74** (1991), 1807-1810.
 138. P.A. Brugger, A. Mocellin. *Journal of Materials Science* **21** (1986), 4431-4435.
 139. J. A. Montoya, T. Viveros, D. Chadwich, J.M. Domínguez, J. Navarrete, I. Schifter. *Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994), 431-438.
 140. Y. Huang, A. White, A. Walpole, D.L. Trimm. *Applied of Catalysis A: General* **56** (1989), 177-186.
 141. K. Wefers, Ch. Misira. Alcoa Technical Paper No. 19 (1987).
 142. H. Knözinger, P. Ratnasam. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **17** (1987), 31-70.
 143. A. G. Parks. *Chemical Reviews* **65** (1965) 177-198.
 144. G. Lozano Hernández, E.M. Lozada Ascencio, A. Guevara Lara. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, **5** (2006) 311-320.
 145. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, K.J. Tanabe. *Journal of Catalysts* **61** (1981), 434-444.
 146. S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier. *Applied of Catalysis A: General* **174** (1998), 137-146.
 147. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catalysis Today* **41** (1998), 207-219.
 148. J. Ramirez, L. Cedeño, A. Gutierrez-Alejandre. *Catalysis Today* **98** (2004) 10-30.
 149. B.C. Lippens, J.J. Streggerad. *Physical and Chemical Aspects of Adsorbent and Catalysts*. B.G. Linsen (Ed). Academic Press, New York (1970).
 150. K. Foger, Dispersed Metal Catalysts. Capítulo 4, *Catalysis. Science and Technology* **6** (1984), 228-305.
-

-
151. M. Barrera, M. Viniestra, J. Escobar, M. Vrinat, J.A. De Los Reyes, F. Murrieta, J. García. *Catalysis Today* **98** (2004), 131-139.
 152. M.L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, J.J. Fripiat, A. Rodríguez-Hernández, R. García de León, J. Navarrete-Bolaños, A. Tobón-Cervantes, X. Bokhimi. *Catalysis Today* **107-108** (2005), 874-878.
 153. S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura. *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005), 2897-2906.
 154. N. Solange de Resende, J. G. Eon y M. Schmal. *Journal of Catalysts* **183** (1999), 6-3.
 155. Chen-bin wang, Hung-Kuan Lin, Chi Man Ho. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **180** (2002) 285-291.
 156. P.L. Hansen, A.M. Molenbroek, A.V. Ruban, J. Phys. Chem. B **101** (1997) 1861-1868.
 157. N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi, K. Asakura. *Journal of Physics and Chemistry* **95** (1991), 7448-7453.
 158. M. J. Girgis, B. C. Gates. *Industrial Engineering Chemical Research* **0** (1991), 2021-2058.
 159. I.R. Galindo. Tesis de Maestría en Ingeniería Química "Caracterización y evaluación cinética en HDS de tiofeno de sistemas de Pd/ Al₂O₃-TiO₂". UAM-I. (1999).
 160. J. Rynkowski, D. Rajski, I. Szyszka, J.R. Grzechowiak. *Catalysis Today* **90** (2004), 159-166.
 161. P. Berteau, Marie-Ange Kellens, B. Delmon. *Faraday Transactions* **87** (1991), 1425-1431.
 162. S.A.B. Mohammed, I.V. Ivanov, J.C. Lavalley. *Applied of Catalysis A: General* **94** (1993), 71-83.
163. O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold. *Physical Review Letters* **84** (2000), 3646-3649.
 164. S. J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley. *Science* **211** (1981), 1121-1125.
 165. W.-J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta. *Applied of Catalysis A: General* **213** (2001), 225-232.
 166. S. Bernal, J.J. Calvino, M.A. Cauqi, J.M. Gatica, C. Larese, J.A. Pérez, J.M. Pintado. *Catalysis Today* **90** (2004), 159-166.

Apéndice A

DIESEL

En una refinería, el petróleo se convierte a una variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. El primer proceso al que se somete el petróleo en la refinería, es la destilación para separarlo en diferentes fracciones. La sección de destilación es la unidad más flexible en la refinería (Figura A1), ya que las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar un amplio intervalo de alimentaciones, desde crudos ligeros hasta pesados.

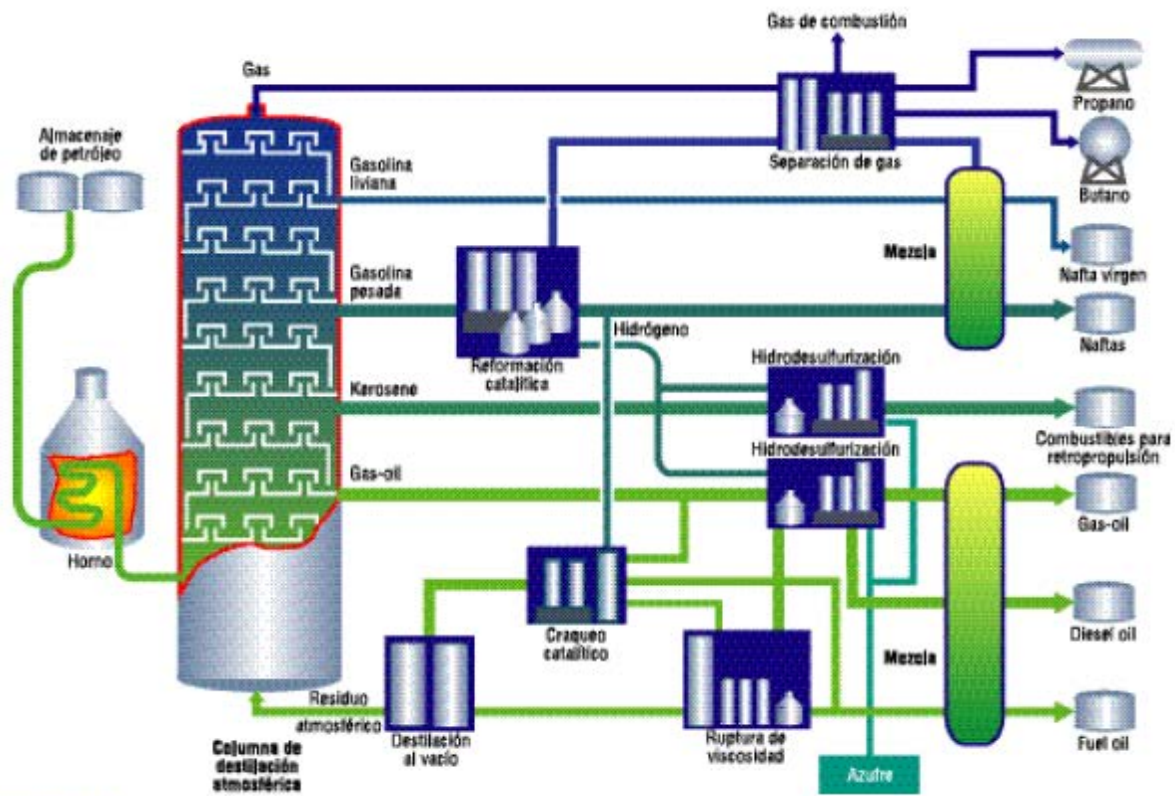


Figura A.1. Diagrama general de procesos involucrados en una refinería.

Dentro de las torres de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas LP, se vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan. Los líquidos medianamente pesados, como la querosina y la fracción diesel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebullen por debajo de los 200°C mientras que en el caso del diesel sus fracciones tienen un límite de 350°C.

El diesel contiene moléculas de entre 10 y 20 átomos de carbono, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 o menos. El combustible diesel, también se manufactura, en muchos casos a partir de mezclas de gasóleos con querosinas, y aceite cíclico ligero, el cual es producto del proceso de desintegración catalítica fluida.

En un tiempo, la manufactura de diesel involucró utilizar lo que quedaba después de remover productos valiosos del petróleo. Hoy en día el proceso de fabricación del diesel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas.

En México, los procesos de hidrotratamiento (HDT) para el diesel, utilizan una sola unidad donde ocurren las reacciones de HDS, HID y HDN. En esta única unidad se combinan diferentes lechos catalíticos. La presión y temperatura se controlan mediante líneas alternas de hidrógeno entre los distintos lechos e intercambiadores externos respectivamente.

Una opción para el HDT es realizar el proceso en dos etapas. Los lechos catalíticos en este arreglo pueden constituirse de tal manera que su función sea específica en cada unidad, además de mantener parámetros de temperatura y presión que mejor favorezcan las reacciones. Lo anterior recordando que la HDS y la HID se favorecen a diferentes presiones y temperaturas. El modelo en dos etapas en el HDT puede ser esquematizado por el Figura A2.

En los últimos años, la mayor parte de los estudios realizados en materia de HDT están enfocados al uso de nuevos catalizadores, la comprensión de su estructura y el desarrollo de modelos cinéticos que permita describir las reacciones involucradas en el HDT. Básicamente la tendencia en el desarrollo de nuevos catalizadores esta en implementar sistemas que proporcionen alta actividad y principalmente sean resistentes a la carga elevada de azufre en la alimentación en los procesos de HDS y/o que sean capaces de hidrogenar compuestos aromáticos en presencia de moléculas más refractarias como son los dibenzotiofenos, para el caso de la segunda etapa de los procesos de HDT.

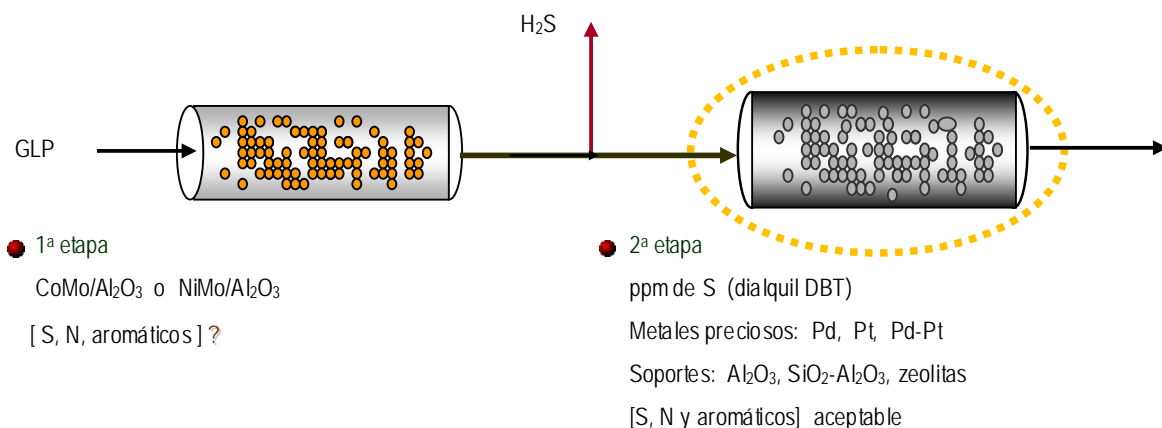


Figura A.2. Modelo esquematizado del proceso en dos etapas de HDT.

A.1) PROPIEDADES DEL DIESEL

◊ Índice de cetano

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel. La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos: cetano (n-hexadecano) y heptametilnonano.

El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano. La propiedad deseable de la gasolina para prevenir el cascabeleo es la habilidad para resistir la autoignición, pero para el diesel la propiedad deseable es la autoignición. Típicamente los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición.

En las gasolinas, el número de octano de las parafinas disminuye a medida que se incrementa la longitud de la cadena, mientras que en el diesel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tiene un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados, en el diesel, se ve limitado por su contenido de aromáticos.

◊ Azufre

El azufre proviene naturalmente del petróleo. Si éste no se elimina durante los procesos de refinación, contaminará al combustible. El azufre del diesel contribuye significativamente a las emisiones de partículas (PM₁₀). La reducción del límite de azufre en el diesel a 0.05 por ciento es una tendencia mundial. La correlación del contenido de azufre en el diesel con las emisiones de partículas y el SO₂ está claramente establecida (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005). Para poder cumplir con los requerimientos de niveles bajos de azufre, es necesario aumentar la capacidad de desulfuración.

◊ Aromáticos

Los aromáticos son moléculas del combustible que contienen al menos un anillo de benceno. El contenido de aromáticos afecta la combustión y la formación de PM₁₀ y de las emisiones de hidrocarburos poliaromáticos. El contenido de aromáticos influye en la temperatura de flama y, por tanto, en las emisiones de NO_x durante la combustión.

◊ Lubricidad

Las bombas de diesel, dependen de las propiedades lubricantes del diesel para asegurar una operación apropiada. Se piensa que los componentes lubricantes del diesel son los hidrocarburos más pesados y las sustancias polares. Los procesos de refinación para remover el azufre del diesel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta.

A.2) DIESEL Y EL MEDIO AMBIENTE

El motor Diesel y su infraestructura afecta todos los aspectos del medio ambiente, tierra, agua y aire. Los gases de escape contienen los típicos productos de combustión como dióxido de carbono CO₂, hidrógeno, oxígeno, vapor de agua, a su vez monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles (VOCs), alcalenos, hidrocarburos aromáticos, aromáticos poli-cíclicos (PAHs), y óxidos de azufre (SO_x), compuestos resultantes de una combustión incompleta. Las emisiones de hidrocarburos (HC) y de óxidos nitrosos (NO_x) contribuyen a la formación de smog, y de material particulado (PM).

Una tercera parte de las emisiones contaminantes al aire corresponden a vehículos que utilizan como combustible diesel de transporte mercantil, de carga y de uso intensivo, que circulan dentro y fuera del área urbana, los cuales tienen una participación porcentual del orden del 40% en la generación de óxidos de nitrógeno y una aportación de partículas PM₁₀ del 80%, a pesar de que sólo representan el 6% de la flota vehicular que circula en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). Asimismo, debido a la altitud de la Ciudad de México se origina una reducción del 23% de Oxígeno, produciendo una disminución en la eficiencia de los procesos de combustión.

Referencias

- 1.A. Song, C., Ma., X. *Applied Catalysis B: Environmental* **41** (2003) 207-238.
- 2.A. <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>

Apéndice B

PROCESO DE SOL-GEL

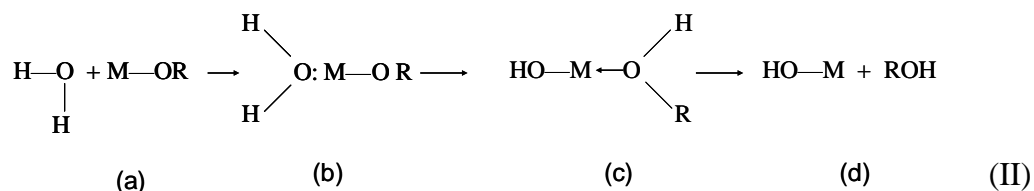
A partir de diversos trabajos de sólidos sintetizados por diferentes métodos, se observa que el método de sol-gel genera la posibilidad de crear óxidos mixtos con mayor área superficial que los óxidos puros iniciales. El control de cada paso en este método permite obtener materiales con altas áreas superficiales, materiales de alta pureza, distribución de poro y tamaños de partícula específicos. El método de sol-gel presenta además una opción viable para obtener óxidos con alta estabilidad térmica y mejor interacción con los iones metálicos. A continuación se definen algunos términos relevantes del método.

La palabra sol define un estado coloidal, es decir estado de dispersión de partículas en el seno de un líquido. Los coloides se constityen por partículas sólidas con diámetro comprendido entre 0.2 y 0.002 micras. Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que una micra. La química del sol-gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica, en las cuales una solución de precursores moleculares orgánicos se transforma progresivamente en una red tridimensional. Las etapas de reacción que toman lugar durante la síntesis pueden dividirse en dos: *hidrólisis y condensación*.

Para la hidrólisis del grupo alcóxido, el esquema general puede ser representado de la siguiente manera:

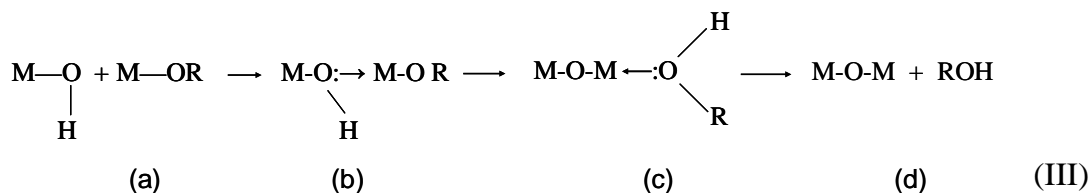


donde M es el átomo metálico y OR el radical alcóxido. La hidrólisis puede ocurrir vía un mecanismo de sustitución nucleofílica (S_N , reacción II), el cual involucra la adición nucleofílica (A_N), etapas (a) y (b); seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido o ligando-hidroxi dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol.

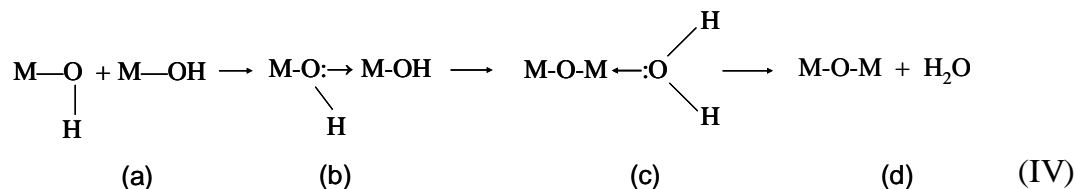


La condensación ocurre tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Para esta etapa, se han propuesto tres mecanismos competitivos dependiendo de las condiciones experimentales:

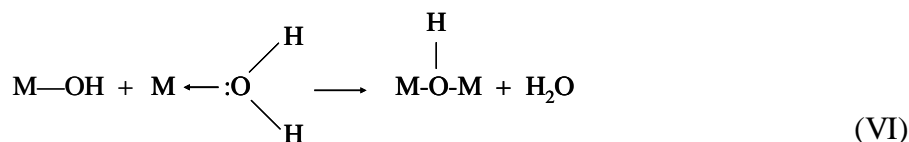
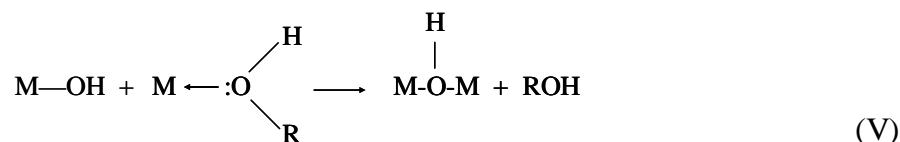
a) *Alcoxolación*: reacción por la cual se realiza en puente oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



- b) *Oxolación*: sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua:



- c) *Olación*: Cuando $N-Z \geq 0$ (N es el número de coordinación del catión M, y Z es el estado de oxidación del catión), la condensación puede ocurrir por la olación:



La versatilidad de la técnica sol-gel se basa en la posibilidad de manipular a conveniencia en gran número de factores que influyen en las propiedades finales del material. Dentro de estos destacan la naturaleza del átomo metálico, estructura molecular del alcóxido precursor, variación de relación de hidrólisis, naturaleza del disolvente y de los aditivos químicos empleados. A continuación se describen algunos de estos aspectos descritos por Escobar [1.B].

- Naturaleza del átomo metálico: la reactividad de los alcóxidos de diferentes metales hacia reacciones nucleofílicas se incrementa cuando el grado de insaturación (número de coordinación del átomo metálico menos su número de oxidación) y la carga parcial (δ^+) aumenta.
- Variación de la relación de hidrólisis ($\text{H}_2\text{O}/\text{M}$): Este parámetro es de fácil control, pero de fundamental importancia, dado que permite tanto el control del tamaño medio de las especies macromoleculares formadas como de la textura estructural y propiedades físicas.
- Tipo de catalizador de síntesis: La adición de ácidos inorgánicos favorece el mecanismo sol-gel al darse la protonación de ligandos alcóxido, los cuales se transforman en mejores grupos salientes. Los catalizadores básicos aumentan la afinidad nucleofílica de las moléculas entrantes. La velocidad de las reacciones de hidrólisis se incrementa bajo condiciones ácidas, en tanto que la condensación se acelera en presencia de catalizadores básicos.
- Tipo de disolvente: Los disolventes normalmente usados son alcoholes que contienen el mismo grupo alquilo que el alcóxido a disolver. Los alcóxidos metálicos se comportan como ácidos de Lewis y reaccionan con bases de Lewis, conduciendo a la formación de solvatos. La estabilidad de tales

especies se incrementa con la carga positiva del metal central. También pueden usarse precursores orgánicos modificados a través del uso de diferentes disolventes. Dichas modificaciones pueden afectar severamente la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, incluso pueden influir la morfología y porosidad de los óxidos finales.

- Tipo de disolvente: Los disolventes normalmente usados son alcoholes que contienen el mismo grupo alquilo que el alcóxido a disolver. Los alcóxidos metálicos se comportan como ácidos de Lewis y reaccionan con bases de Lewis, conduciendo a la formación de solvatos. La estabilidad de tales especies se incrementa con la carga positiva del metal central. También pueden usarse precursores orgánicos modificados a través del uso de diferentes disolventes. Dichas modificaciones pueden afectar severamente la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, incluso pueden influir la morfología y porosidad de los óxidos finales.

En general, las etapas comprendidas durante la síntesis sol-gel incluyen mezclado, gelificación, maduración, secado, deshidratación o estabilidad química (calcinación). Existe una gran variedad de fenómenos fisicoquímicos que se manifiestan en cada uno de estos procesos.

- Mezclado de precursores: comprende desde la disolución de los alcóxidos en el disolvente, hasta la obtención del sol compuesto de partículas coloidales. El tamaño de éstas y su entrecruzamiento depende básicamente del pH de síntesis y de la relación de hidrólisis.
- Formación del Gel: con el transcurso del tiempo las partículas coloidales presentes en el sol se unen hasta formar una estructura tridimensional. En el momento de la gelación, la viscosidad se incrementa repentinamente debido al crecimiento de las partículas. La estructura del gel puede sufrir modificaciones con el transcurso del tiempo a causa de factores como la temperatura, pH, tipo de disolvente, o remoción del mismo.
- Maduración: esta etapa involucra el mantener al gel completamente inmerso en el disolvente inmediatamente después de su formación. Este periodo puede prolongarse por horas o días, dependiendo de las características particulares de síntesis. Durante la maduración, las reacciones de policondensación continúan, además de los fenómenos de solubilidad y precipitación de la red polimérica, siendo uno de sus efectos un decremento en la porosidad de la estructura por taponamiento de los poros más pequeños, con la consecuente disminución del área específica del gel. Por lo anterior, la resistencia mecánica del material aumenta conforme se prolonga el tiempo de maduración.
- Secado del Gel: esta etapa se caracteriza por remoción del disolvente ocluido dentro de la red tridimensional que conforma el gel. Pueden desarrollarse grandes esfuerzos capilares cuando los poros son pequeños (<20 nm). Tales tensiones pueden destruir la estructura del gel a menos que el proceso de secado se controle de manera muy cuidadosa. En el caso cuando el disolvente se elimina por secado a condiciones supercríticas la estructura del gel permanece intacta y se obtiene un *aerogel*.

Por otro lado, cuando el disolvente se evapora por calentamiento a presión atmosférica se registra un colapso en la estructura del gel y el material obtenido se denomina *xerogel*.

- Estabilización del gel (calcinación): un gen seco contiene aún una alta concentración de grupos hidroxilos superficiales quimisorbidos. Un tratamiento a alta temperatura (500-800°C) provoca la desorción de tales especies y disminuye la sensibilidad del gel a la rehidratación produciéndose entonces un “gel estabilizado”. Asimismo, este proceso térmico involucra fenómenos de pérdida de área específica (sinterizado) e imparte al material una estabilidad suficiente como para que permanezca sin cambios estructurales apreciables, para ciertas condiciones dadas de trabajo.

Referencia

- 1.B. J. Escobar, “*Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas hidrogenantes de sistemas a base de Ni soportado en Al_2O_3 - TiO_2 sol-gel*” Tesis Doctoral. UAM-Iztapalapa, México (2001).
- 2.B. D.A. Ward, E.I. Ko. *Industrial Engineering Chemical Research* **34** (1995), 421-433.
- 3.B. J.A. Montoya, P. Ángel, T. Viveros. *Journal of the Materials Chemistry* **11** (2002), 944-950.
- 4.B. J. Livage, C. Sanchez. *Journal of Non-Crystalline Solid* **145** (1992), 11-19.

Apéndice C

ACTIVIDAD CATALÍTICA

C.1) ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

- Cromatógrafo Perkin Elmer autosystem XL GC.
- Nitrógeno como gas acarreador con flujo de $33.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y presión de 12.1 psi.
- Detector de FID a 290 °C. Flama de Hidrógeno ($45.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) y aire ($475 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).
- Inyector a 290 °C.

En el análisis cromatográfico, generalmente el área bajo la curva es función lineal del número de moles, no obstante, esta relación se ve afectada por el tipo de molécula, su peso molecular, tamaño y la presencia de otros compuestos. Así, para determinar la concentración correcta de reactivos y productos, se calcula el factor de corrección (FC) con soluciones patrón. El área bajo la curva se determinó con el software Turbochrom Navigator 4.1 integrado en el equipo.

Para el FC de reactivos (BF, DBT y 4,6-DMDBT) se tomó la unidad y constituye la referencia para los cálculos. Los FC de los productos se determinan inyectando una concentración conocida de reactivo y de producto *i* correspondiente:

$$FC_i = \left(\frac{A_r}{CC_r} \right) \cdot \left(\frac{CC_i}{A_i} \right) \quad \text{Ec. C.1}$$

Donde:

A_r ≡ área del reactivo (BF, DBT y 4,6-DMDBT);
 A_i ≡ área del producto *i*;

CC_r ≡ concentración reactivo;
 CC_i ≡ concentración producto.

C.2) ANÁLISIS CUALITATIVO DE PRODUCTOS

La identificación de los productos de reacción se realizó en un espectrómetro de masas Agilent Technologies. Los patrones obtenidos de las muestras fueron comparados con moléculas modelo de la biblioteca del software del equipo. La siguiente Tabla C.1 presenta los productos de reacción identificados por peso molecular (PM) y tiempo de retención.

Tabla C.1. Productos de reacción identificados por el espectrómetro de masas.

4,6-DMDBT (PM: 212)		DBT (PM 184)		BF (PM: 152)	
3,3'dimetil bifenil	182	Bifenil	152	Ciclohexil benceno	160
4,6 dimetil tetrahydro-dibenzotiofeno	220	Tetrahydro-dibenzotiofeno	190	Biciclohexil	166
4,6 dimetil hexahidro-dibenzotiofeno	222	Ciclohexil benceno	160		
3,3'dimetil ciclohexiltolueno	190	Biciclohexil	166		
3,3'dimetil biciclohexil	196				
Dodecano	170	Hexadecano	226		

C.3) CONVERSIÓN Y RENDIMIENTO

La conversión del reactivo (X_r) y el rendimiento hacia el producto i (R_i) se definen por:

$$X_r = \frac{C_{\text{reactivo inicial}} - C_{\text{reactivo}}}{C_{\text{reactivo inicial}}} \quad \text{Ec. C.2}$$

$$R_i = \frac{C_i}{C_{\text{reactivo inicial}}} \quad \text{Ec. C.3}$$

Dado que se trabajó a volumen constante, las expresiones anteriores se pueden reescribir como:

$$X_r = \frac{\sum \text{moles de producto}}{\sum \text{moles de producto} + \text{moles de reactivo}} \quad \text{Ec. C.4}$$

$$R_i = \frac{\text{moles de producto } i}{\sum \text{moles de producto} + \text{moles de reactivo}} \quad \text{Ec. C.5}$$

El cálculo de la concentración de cada componente de la muestra se realizó mediante las Ecs. C.4 y C.5. Así mismo, se tiene que las moles de reactivo que se transforman, son iguales a la suma de los productos, cuando no hay cambio de estequiometría. Finalmente, escribimos las Ecs. C.4 y C.5 utilizando el CF y las áreas correspondientes:

$$X_r = \frac{\sum A_i CF_i}{\sum (A_i CF_i + A_r)} \quad \text{Ec. C.6}$$

$$R_i = \frac{A_i CF_i}{\sum (A_i CF_i + A_r)} \quad \text{Ec. C.7}$$

C.4) CONSTANTE DE VELOCIDAD EN UN REACTOR POR LOTES

Consideremos la expresión general para un balance de materia del componente A en el sistema como:

$$\left| \begin{array}{c} \text{velocidad de entrada} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{velocidad de salida} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{velocidad de producción} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{velocidad de acumulación} \\ \text{del componente A} \\ \text{en el sistema} \end{array} \right| \quad \text{Ec. C.8}$$

Debido a que las pruebas de actividad catalítica de este trabajo se realizaron en un reactor trifásico por lotes e isotérmico, podemos eliminar los dos primeros términos de la Ec. C.8, quedando:

$$-r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} \quad \text{Ec. C.9}$$

donde:

r_A \equiv velocidad de reacción del componente A; C_A \equiv concentración de A en el sistema;
 V \equiv volumen total del sistema reaccionante; t \equiv tiempo.

Las muestras tomadas para el análisis de productos representan una fracción mínima respecto al volumen total de líquido, considerado constante y las reacciones se realizaron a presión constante, por lo que el volumen de hidrógeno es también constante. Por lo tanto, consideramos el volumen del reactor constante y re-escribimos la Ec. C.9:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad \text{Ec. C.10}$$

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor trifásico: hidrógeno (fase gas), solvente y reactivo (fase líquida) y catalizador (fase sólida). En este tipo de sistemas los fenómenos de transporte suelen ser importantes y las velocidades observadas están determinadas por velocidades de transporte de materia. Es decir, tomando como reactivo el hidrógeno como caso de estudio, los procesos de transferencia involucrados son:

- a) Transporte del hidrógeno del seno del gas a la interfase gas-líquido;
- b) Transporte del hidrógeno de la interfase gas-líquido al seno del líquido;
- c) Mezclado en el seno del líquido;
- d) Transporte del hidrógeno del seno del líquido a la superficie del sólido;
- e) Transporte del hidrógeno de la interfase líquido-sólido al interior de los poros.

Los primeros tres efectos se pueden despreciar por tratarse de un gas puro y asumiendo un reactor de mezclado perfecto. Así los principales procesos de transporte involucrados son los incisos d y e.

Ahora bien, si consideramos una reacción de orden cero respecto al reactivo (molécula modelo) y de primer orden respecto al hidrógeno, asumimos que la velocidad de reacción (r) es sólo función de la constante de velocidad (k) y de la concentración de hidrógeno (C_{H_2}), por lo tanto podemos re-escribir:

$$r = k f(C_{H_2}) \quad \text{Ec. C.11}$$

En los reactores de tres fases los fenómenos de transferencia de masa pueden determinar la velocidad de reacción observada. En condiciones de estado estable esta velocidad debe ser igual a los procesos de transferencia involucrados:

$$r = k_1 a_1 (C_{H_{gl}} - C_{HI}) \quad \text{Ec. C.12}$$

$$r = k_c a_c (C_{HI} - C_{H_s}) \quad \text{Ec. C.13}$$

$$r = \eta k f(C_{H_s}) \quad \text{Ec. C.14}$$

$$C_{HI} = H C_H \quad \text{Ec. C.15}$$

donde:

$C_{H_{gl}}$ \equiv conc. H_2 en interfase gas-líquido; C_{H_s} \equiv conc. H_2 en la superficie del sólido;
 C_{HI} \equiv conc. H_2 en el seno del líquido; C_{H_g} \equiv conc. H_2 en seno del gas;

H \equiv constante de la ley de Henry;
 k_l \equiv coeficientes de transferencia de masa de interfase gas-líqu. hacia el seno del líquido;
 k_c \equiv coeficientes de transferencia de masa del seno del líq. hacia la superficie del sólido;
 a_c \equiv superficie de contacto por masa de catalizador;
 a_l \equiv superficie de contacto por masa de gas;

η \equiv Factor de efectividad función del número de Thiele (Φ) que a su vez, es función de la difusividad efectiva y del diámetro de poro del catalizador. El factor de efectividad se encuentra determinado por la ecuación que reproduce el comportamiento de la reacción, es decir, $f(C_{H_2})$. La eficiencia (η) para una partícula esférica para reacción de primer orden puede expresarse:

$$\eta = \frac{1}{\Phi \cdot \left\{ \frac{1}{\text{Tanh } 3\Phi} - \frac{1}{3\Phi} \right\}} \quad \text{Ec. C.15}$$

si $f(C_H) = C_H$, de las Ecs. C.11 a C.14 obtenemos una expresión simplificada:

$$r = k_0 f(C_H) \quad \text{Ec. C.16}$$

$$\frac{1}{k_0} = \frac{H}{k_l a_l} + \frac{H}{k_c a_c} + \frac{H}{\eta k} \quad \text{Ec. C.17}$$

El primer término del lado derecho de la Ec. C.17 depende principalmente de la agitación, de la geometría del reactor, y de la geometría del agitador. Con una agitación adecuada (en este caso 1100 rpm) se logran valores altos del número de Reynolds, es decir, valores altos de k_l haciendo que el término sea despreciable al compararse con los demás. Con el efecto de agitación vigorosa y partículas catalíticas reducidas (entre 0.15 y 0.18 μm) se logra que los efectos de transferencia de masa internos se vean disminuidos, de tal manera que se pueda considerar que la velocidad reacción global puede ser expresada por las siguientes expresiones:

$$r = k_0 H f(C_H) \quad \text{Ec. C.18}$$

$$\frac{1}{k_0 H} = \frac{1}{k} \quad \text{Ec. C.19}$$

Donde la constante de velocidad observada es prácticamente la constante de velocidad de reacción. Bajo las condiciones de reacción empleadas en el proyecto, el hidrógeno se encuentra en exceso por lo que el reactivo limitante en cada una de las reacciones será la molécula modelo (DBT, BF o 4,6-DMDBT). Así, expresaremos la velocidad de reacción como función sólo de la concentración de la molécula modelo. Por ejemplo, considerando una expresión de primer orden para el DBT, tenemos:

$$r_{\text{DBT}} = k f(C_{\text{DBT}}) \quad \text{Ec. C.20}$$

donde k es la constante de velocidad de reacción. Ahora bien, el modelo cinético para la HDS de DBT podría expresarse mediante una expresión del tipo de Langmuir–Hinshelwood como fue publicado por Nagai y Kabe (1983):

$$r_{HDS} = \frac{k K_{DBT} C_{DBT}}{1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S}} \cdot \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad \text{Ec. C.21}$$

Donde:

C_{DBT} \equiv concentración de DBT; K_{DBT} \equiv constante de equilibrio de absorción-desorción de DBT;
 C_{H_2S} \equiv concentración de H_2S ; K_{H_2S} \equiv constante de equilibrio de absorción-desorción de H_2S ;
 C_{H_2} \equiv concentración de H_2 ; K_{H_2} \equiv const. de equilibrio de absorción-desorción de H_2 .
 k \equiv constante de velocidad de reacción;

La Ec. C.21 se simplifica a una ecuación de pseudo primer orden que puede igualar a la velocidad de desaparición de DBT haciendo las siguientes consideraciones:

- Se considera despreciable la inhibición por ácido sulfhídrico;
- La reacción modelo se realiza a alta presión de hidrógeno ($K_{H_2} C_{H_2} \gg 1$);
- A bajas concentraciones de DBT el producto $K_{DBT} C_{DBT} \ll 1$.

De acuerdo a lo anterior tenemos:

$$r_{HDS} = k C_{DBT} \quad \text{Ec. C.22}$$

Combinando las Ecs. C.10 y C.22,

$$k C_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt} \quad \text{Ec. C.23}$$

Conociendo la concentración inicial de DBT, se sustituye en las Ecs. C.2 y C.23 quedando:

$$k \cdot C_{DBT0} \cdot (1 - X_{DBT}) = C_{DBT0} \cdot \frac{dX_{DBT}}{dt} \quad \text{Ec. C.24}$$

E integrando la Ec. anterior tenemos:

$$-Ln(1 - X_{DBT}) = k \cdot t \quad \text{Ec. C.25}$$

donde: X_{DBT} \equiv conversión de DBT (4,6-DMDBT o BF);

k \equiv constante de reacción de pseudo primer orden;

t \equiv tiempo.

Así, a partir de la Ec. C.24 y por el método integral de análisis se determinó la constante de reacción (k) en las reacciones modelos realizadas con los catalizadores preparados este trabajo.

Referencia

- C.1. De los Reyes H. J. A. Notas de Ingeniería de Reactores. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
 C.2. Levenspiel, O.; "Ingeniería de las reacciones químicas". Ed. Reverté.
 C.3. Smith, J. M.. "Ingeniería de la cinética química". Ed. CECSA.
 C.4. Nagai M., Kabe T. *Journal of Catalysis* **81**(1983) 440-449.

Apéndice D

ECUACIÓN BET Y BJH

D.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación del área superficial y distribución de tamaño de poro de catalizadores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van deer Waals, con energías que van de 1 a 5 KJmol⁻¹.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas, proporciona informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión y permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución. Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, que se corresponden a cinco clases de sólidos diferentes. La clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad del mismo.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción, todos los sitios tienen misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_o} \quad \text{Ec. D.1}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 0°C) a una presión parcial P de adsorbato, P_o es la presión de saturación del N₂ a -196 °C, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad \text{Ec. D.2}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el peso molecular del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($1.62 \times 10^{-19} \text{ m}^2$). La determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m es por los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato comprendidas entre 0.05 y 0.35. Representando P/P_o frente a $P/V(P-P_o)$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la Ec. D.1 se obtienen la pendiente $(C-1)/(V_m C)$, y la ordenada en el origen $1/V_m C$.

D.2 TAMAÑO DE PORO, METODO BJH

En la determinación del tamaño de la IUPAC reconoce tres tipos:

Macroporos	→	> 50 nm
Mesoporos	→	2 - 50 nm
Microporos	→	2 nm

Un aspecto también importante es la geometría del poro, entre las más frecuentes están:

- Poros cilíndricos
- Poros en forma de rendija o hendidura
- Espacios o huecos entre esferas de sólido conectadas
- Poros en forma de bote de tinta: el cuerpo del poro es mayor que su boca).
- Poros en forma de embudo: contrario al anterior.

La mayoría de los métodos para la evaluación de mesoporos estos están basados en la ecuación de Kelvin, que relaciona el tamaño de poro con la presión a la cual ocurre la condensación-evaporación capilar. Sin embargo, se ha reconocido que la ecuación de Kelvin no proporciona directamente los radios del poro, sino más bien la magnitud del radio menos el espesor de la capa adsorbida que existe en el momento en que ocurre el cambio de fase. Por tanto para obtener el radio de los poros, se debe sumar el radio de la capa adsorbida. Esta consideración fue incorporada en el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para la determinación del tamaño de poro. Este método introduce una corrección que considera el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica de poros. La forma de la ecuación que permite obtener el radio de poros es:

$$r = \left[\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{R \cdot T \cdot \ln(P_o/P)} \right] + \tau \quad \text{Ec. D.3}$$

Donde: γ es la tensión superficial del N_2 ($8.85 \text{ ergs cm}^2 @ -196 \text{ }^\circ\text{C}$); V_m es el volumen molar del N_2 líquido ($34.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$); R la constante de los gases; T , temperatura del ebullición del nitrógeno ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$). Y espesor de la capa adsorbida (τ) en las paredes de los poros se obtiene de:

$$\tau = \left[\frac{13.99}{\log(P_o/P) + 0.034} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. D.3}$$

Referencias

- D.1. S. Brunauer, P. H. Emmett, T. Teller. *Journal American Chemistry Society* **60** (1938) 309-119.
D.2. E .P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. *Journal American Chemistry Society* **73** (1951), 373-380.
D.3. Quantachrome Corporation Autosorb 1. Gas Sorption System Manual.

Apéndice E

COEFICIENTE DE EXTINCIÓN (IR-Py)

La caracterización de la acidez por espectroscopia de infrarrojo con adsorción de piridina tiene las ventajas de distinguir entre los sitios ácidos tipo Lewis (L) y los del tipo Brönsted (B), el catalizador puede tener tratamiento *in situ*, y la distribución de fuerza ácida puede ser determinada por termodesorción de piridina. Sin embargo, los datos en la literatura de la integral del coeficiente de extinción molar (CEM) definido en la Ec. E.1 y la ley de Beer, Ec. E.2, varían hasta en un factor de 4, lo cual dificulta una confiable cuantificación de los sitios. Emeis (1993) plantea usar las bandas características de adsorción de piridina de los sitios B (1545 cm⁻¹, banda del ion piridonio) y sitios L (1455 cm⁻¹) para determinar el CEM. La investigación se desarrolló usando catalizadores soportados en sílica-alúmina y zeolitas y se asume que tanto el CEM de sitios B y L, son independientes del catalizador y de la fuerza ácida del sitio.

$$\text{CEM} = \int \varepsilon d\sigma \quad \text{Ec. E.1}$$

$$A \equiv \varepsilon c D \quad \text{Ec. E.2}$$

Donde:

σ \equiv número de onda (cm⁻¹);

A \equiv absorbancia, $\log_{10}(I_0/I)$, donde I_0 e I son la intensidad de radiación incidente y transmitida respectivamente;

ε \equiv coeficiente de extinción molar (dm³·mol⁻¹·cm⁻¹);

D \equiv longitud de la trayectoria del haz (cm).

En el trabajo de Emeis (1993), se graficó el área bajo la curva total de las banda de absorción características de los sitios B y L, representada por IA(X), contra la cantidad de piridina adicionada, C_{Py}. Se encontró una función lineal a bajas concentraciones, Figura E.1.

Para determinar la cantidad de cada sitio B y L, C(Y), se integró la Ley de Beer (Ec. E.2) sobre la banda de absorción (X) de cada especie (Y), obteniendo:

$$\text{IA(X)} = \text{CEM(X)} \cdot C(\text{Y}) \cdot D \quad \text{Ec. E.3}$$

Donde C(Y) es la concentración de la especie Y en la pastilla de la muestra de grosor D. Ahora bien, si la cantidad de Y por cm² en la pastilla es:

$$\phi(\text{Y}) = C(\text{Y}) \cdot D \quad \text{Ec. E.4}$$

Combinando Ecs. 3 y 4:

$$\phi(\text{Y}) = \frac{\text{CEM(X)}}{\text{IA(X)}} \quad \text{Ec. E.5}$$

Para obtener la concentración por separado de los sitios B y L tenemos:

$$\phi(B) + \phi(L) = \phi(Py) \quad \text{Ec. E. 6}$$

$$y \quad \phi(Py) = \frac{C_{Py}}{3.14 \cdot r^2} \quad \text{Ec. E. 4'}$$

Sustituyendo las Ec. E.5 en Ec. E.4' para cada sitio:

$$\left[\frac{IA(B)}{CEM(B)} + \frac{IA(L)}{CEM(L)} \right] = \frac{C_{Py}}{3.14 \cdot r^2} \quad \text{Ec. E. 7}$$

Ahora diferenciamos la Ec. E.7 respecto a la cantidad de piridina, es decir, se toma la pendiente de la Figura E.1,

$$m(Y) = \frac{\Delta IA(X)}{\Delta C_{Py}(Y)} \quad \text{Ec. E.8}$$

$$\Rightarrow \quad 3.14r^2 \left[\frac{m(B)}{CEM(B)} + \frac{m(L)}{CEM(L)} \right] = 1 \quad \text{Ec. E.9}$$

así, los valores obtenidos para los respectivos CEM son:

$$CEM(B) = 1.67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$$

$$CEM(L) = 2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$$

$$C_{Py}(B) = 1.88 \cdot IA(B) \cdot \frac{r^2}{W} \quad \text{Ec. E.10}$$

$$C_{Py}(L) = 1.42 \cdot IA(L) \cdot \frac{r^2}{W} \quad \text{Ec. E.11}$$

Donde:

W \equiv peso de la pastilla (mg);

r \equiv radio de la pastilla del material (cm); y

C_{Py} \equiv Concentración de piridina (mmol g⁻¹ catalizador);

IA (B, L) \equiv Área bajo la curva de intensidad de la banda de absorción de sitios B o L (cm⁻¹).

Referencia

E.1. Emeis, C. A. *Journal of Catalysis* 141 (1993), 347-354.

Apéndice F

PROPIEDADES CRISTALOGRÁFICAS

Imágenes digitales de los soportes y catalizadores preparados en este trabajo fueron obtenidas usando un microscopio electrónico de alta resolución (JEOL 2010). De las micrográficas y mediante el Software GATAN se obtuvieron patrones de difracción de los cuales se determinaron las distancias interplanares (d) de las partículas observadas e identificaron las fases cristalinas presentes en los materiales preparados. Para la identificación se usaron como referencias fichas cristalográficas del International Centre for Diffraction Data, tomadas de la librería del equipo de difracción de rayos X (Siemens Kristalloflex).

En las Tablas F1 y F2 se presentan los índices de Miller y las correspondientes distancias interplanares para la alúmina y titanía en sus fases alfa y anatasa, respectivamente. Y las Tablas F3 y F4 presentan los índices de Miller y las correspondientes distancias interplanares del platino (Pt) y paladio (Pd), respectivamente.

Tabla F1. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. CAS # 10-04625

h	k	l	d , Å	Intensidad
1	1	1	4.56	40
2	2	0	2.80	20
3	1	1	2.39	80
2	2	2	2.28	50
4	0	0	1.98	100
5	1	1	1.52	30
4	4	0	1.395	100
4	4	4	1.14	20
8	4	4	0.805	20

Tabla F2. Anatasa-TiO₂. CAS# 21-1276

h	k	l	d , Å	Intensidad
1	0	3	3.52	100
0	0	4	2.43	10
1	1	2	2.38	20
2	0	0	2.33	10
1	0	5	1.89	35
2	1	1	1.67	20
2	1	3	1.666	20
2	0	4	1.49	4
1	1	6	1.48	14

Tabla F3. Platino (Pt). CAS # 04-0802

h	k	l	d , Å	Intensidad
1	1	1	2.265	100
2	0	0	1.961	53
2	2	0	1.387	31
3	1	1	1.182	33
2	2	2	1.132	12
4	0	0	0.98	6
3	3	1	0.9	22
4	2	0	0.877	20
4	2	2	0.80	29

Tabla F4. Paladio (Pd). CAS # 46-1043

h	k	l	d , Å	Intensidad
1	1	1	2.245	100
2	0	0	1.945	60
2	2	0	1.375	42
3	1	1	1.172	55
2	2	2	1.122	15
4	0	0	0.97	13
3	3	1	0.89	40
4	2	0	0.869	11

En la Tabla F5 se presentan algunas de las propiedades cristalográficas de las fases cristalinas presentes en los materiales preparados tomadas de fichas cristalográficas contenidas en la librería del equipo de difracción de rayos X (Siemens Kristalloflex).

Tabla F5. Propiedades cristalográficas.

Fase	Sistema	Parámetros de red (Å)	Radio atómico (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	cúbica centrada en las caras	a=7.9	
Anatasa-TiO ₂	Tetragonal	a= 3,7852; c= 9,5139	
Platino	cúbica centrada en las caras	a=3.924	1.373
Paladio	cúbica centrada en las caras	a=3.890	1.376

Apéndice G

DISPERSIÓN Y TAMAÑO DE PARTICULA POR ADSORCIÓN DE CO

$$\text{Área metálica} \equiv S_M = \frac{H_m \times N_{Av.} \times E \times S_{Pt}}{10^{18} \times W_c}$$

$$\text{Dispersión} \equiv \% D = \frac{H_m \times E \times PA_{Pt} \times 100}{W_c \times X_{PtT}}$$

Donde:

H_M	Moles de CO adsorbido en monocapa	3.07E-06
N_{Avo}	Número de avogadro (6.023*10 ²³ átomos/mol)	6.023E+23
E	Estequiometría de adsorción Pd ⁰ (s) y/o Pt ⁰ (s) / CO = 1	1
S	Área expuesta por átomo de Pd ⁰ (s) (8.33*10 ⁻² nm ² /átomo Pd ⁰ (s)) Área expuesta por átomo de Pt ⁰ (s) (8.928*10 ⁻² nm ² /átomo Pt ⁰ (s))	8.45E-02
m	Masa de catalizador (g)	0.101
PA_M	Peso atómico del metal [Pd 106.4 g/mol yPt 195.09 g/mol]	124.138
Y_{Pt}	Fracción de Pt en el catalizador	0.01
M_M	gr de metal en el catalizador	0.00101
ρ_M	Densidad de (Pd:12.0 g/cm ³ y Pt:21.48 g/cm ³)	13.896
S_{MPt}	Área Metálica / gr Pt (m ² /g _{Pt})	154.69

$$S_M = \text{Área Metálica / gr cat (m}^2\text{/g}_{cat})$$

$$= [H_i \cdot N_{Avo} \cdot E \cdot S] / 10^{18} \cdot m$$

$$\%D = \% \text{ de dispersión (átomos de Pt}^0\text{(s) / átomos de Pt totales)}$$

$$= [H_i \cdot E \cdot PA_{Prom} \cdot 100] / m \cdot Y_{metal}$$

$$\phi_{part} = \text{Diámetro de partícula [m]}^2 \text{ (nm)}$$

$$= 6 / \rho_{Metal} \cdot S_{mmetal}$$
