

**JURADO:**

**PRESIDENTE**

**DR. TOMÁS VIVEROS GARCÍA**

**SECRETARIO**


**DR. J. ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA**

**VOCAL**

**M. EN C. FLORENTINO MURRIETA GRANADOS**

**ASESOR DE TESIS**

**SUSTENTANTE**

  
DR. J. A. DE LOS REYES HEREDIA

  
ING. HÉCTOR BENITO RAMÍREZ ESPINOZA



***DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)***

---

***“EVALUACIÓN EN HIDROGENACIÓN DE BIFENILO DE  
CATALIZADORES Pt(Pd) SOPORTADOS EN ALÚMINA  
MODIFICADA POR TITANIA”***

T E S I S

Que para obtener el grado de Maestro en Ciencias  
(Ingeniería Química)

P R E S E N T A

ING. HÉCTOR BENITO RAMÍREZ ESPINOZA

México, DF, Octubre de 2004

**JURADO:**

***PRESIDENTE***

***DR. TOMÁS VIVEROS GARCÍA***

***SECRETARIO***

***M. EN C. FLORENTINO MURRIETA GRANADOS***

***VOCAL***

***DR. J. ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA***

**ASESOR DE TESIS**

**SUSTENTANTE**

---

**DR. J. A. DE LOS REYES HEREDIA**

---

**ING. HÉCTOR BENITO RAMÍREZ ESPINOZA**

## **AGRADECIMIENTOS:**

Por este medio quiero expresar mi agradecimiento a las siguientes instituciones y personas que colaboraron directa o indirectamente en el desarrollo de la tesis de maestría.

Al CONACyT por la beca crédito otorgada con No. de registro 164679

Al proyecto FIES IMP No. 98-117-II (D.0090) por el apoyo a congresos.

Al Dr. José Antonio de los Reyes Heredia, por su confianza y todo el apoyo brindado.

Al Dr. Tomás Viveros por su aportación en la formación académica.

A mis profesores de Maestría, y compañeros del grupo de trabajo en catálisis planta piloto PPU01 y Edificio W-006 y 005.

De manera muy especial a mis padres y hermanos.

# ÍNDICE

## **CAPÍTULO I**

---

RESUMEN  
NOMENCLATURA

<b>I.1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
I.1.1	CONTEXTO ECONÓMICO Y SOCIAL	4
<b>I.2</b>	<b>GENERALIDADES</b>	7
I.2.1	HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO	7
I.2.1	HIDROGENACIÓN	7
I.2.3	MOLÉCULAS MODELO EN LA HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS	8
I.2.4	HIDROGENACIÓN EN PRESENCIA DE AZUFRADOS	12
I.2.5	HIDRODESULFURACIÓN	13
I.2.6	HIDRODENITROGENACIÓN, HIDRODEMÉTALACIÓN, HIDRODEOXIGENACIÓN	14
I.2.7	CATALIZADORES ACTUALES DE HDT	16
I.2.8	PROCESO DE HDT EN UNA Y DOS ETAPAS	17

## **CAPÍTULO II**

---

<b>II.1</b>	<b>ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b>	20
II.1.1	EL SOPORTE EN PROCESOS DE HDT	24
II.1.1.2	<i>Generalidades de un soporte como material catalítico</i>	24
II.1.1.3	<i>Materiales de óxido de aluminio empleado como soporte</i>	24
II.1.1.4	<i>Materiales de óxido de titanio empleado como soporte</i>	26

II.1.1.5	<i>Método sol-gel para la obtención del óxido mixto de alúmina modificada por titania</i>	27
II.1.1.6	<i>Características del óxido mixto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub></i>	29
II.1.1.7	<i>Estudios previos de sistemas de óxidos mixtos</i>	32
II.1.2	FASES METÁLICAS	34
II.1.3	TIORRESISTENCIA EN CATALIZADORES DE METALES NOBLES	37
<b>II.2</b>	<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	43
<b>II.3</b>	<b>JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN</b>	44
<b>II.4</b>	<b>OBJETIVOS GENERALES</b>	45
<b>II.5</b>	<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b>	45

## **CAPÍTULO III**

---

<b>III.1</b>	<b>SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	46
III.1.1	PREPARACIÓN DE SOPORTES	46
III.1.1.1	<i>Síntesis por el método sol-gel de soportes de óxidos mixtos de alúmina modificada por titania</i>	46
III.1.2	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	49
III.1.2.1	<i>Síntesis de catalizadores mono y bimetálicos de Pd y Pt soportados en alúmina y alúmina modificada por titania</i>	49
III.1.2.1.1	<i>Sales precursoras de las fases metálicas de Pd y Pt</i>	50
III.1.2.2	<i>Síntesis de un catalizador de NiMo soportado en <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial</i>	52
III.1.3	EVALUACIÓN DE PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS	53

III.1.3.1	<i>Reactivos y gases empleados en la síntesis de catalizadores</i>	53
III.1.3.2	<i>Formación de la fase metálica en catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd, Pt</i>	53
III.1.3.3	<i>Formación de la fase sulfuro del catalizador NiMo soportado en <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	55
III.1.3.4	<i>Condiciones experimentales para la HID de aromáticos</i>	56
III.1.3.5	<i>Concentración en ppm de S añadidos al sistema</i>	56
III.1.3.6	<i>Operación en batch para la determinación de propiedades cinéticas</i>	56
III.1.3.7	<i>Cálculo de parámetros cinéticos</i>	58
<b>III.2</b>	<b>CONTROL POR TRANSFERENCIA DE MASA</b>	60
III.2.1	LIMITACIONES POR DIFUSIÓN INTERNA	60
III.2.2	LIMITACIONES POR DIFUSIÓN EXTERNA	61
<b>III.3</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS</b>	63
III.3.1	ADSORCIÓN DE NITRÓGENO	63
III.3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	63
III.3.3	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	64
III.3.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	64
III.3.4.1	<i>Preparación de muestras para análisis en MET</i>	65

## **CAPÍTULO IV**

---

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<b>IV.1</b>	<b>ANÁLISIS EN RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS MIXTOS</b>	66
IV.1.1	ADSORCIÓN DE NITRÓGENO	66

IV.1.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	69
IV.1.3	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	70
<b>IV.2</b>	<b>REACTIVIDAD DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Pd, Pt SOPORTADOS EN ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA POR TIO<sub>2</sub></b>	72
IV.2.1	CATALIZADORES DE Pt	72
IV.2.2	CATALIZADORES DE Pd	74
<b>IV.3</b>	<b>ANÁLISIS DE TIORRESISTENCIA EN LA REACTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Pd-Pt SOPORTADOS EN ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA POR TITANIA</b>	77
IV.3.1	EXPERIMENTOS A 138, 275 Y 550 PPM DE AZUFRE	77
IV.3.2	EFECTO DEL PRECURSOR Y DEL SOPORTE EN LA TIORRESISTENCIA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS	80
	IV.3.2.1 <i>Reactividad de catalizadores bimetÁLicos de Pd-Pt evaluados en ausencia de azufre</i>	83
	IV.3.2.2 <i>Reactividad del catalizador de NiMo soportado en <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial</i>	84
<b>IV.4</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS DE Pd, Pt MÁS ACTIVOS EN HIDROGENACIÓN DE BIFENIL</b>	85
IV.4.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	85
	IV.4.1.1 <i>Catalizadores monometÁLicos</i>	85
	IV.4.1.2 <i>Catalizadores bimetÁLicos</i>	86
IV.4.2	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	88
	IV.4.2.1 <i>Catalizadores monometÁLicos</i>	88
	IV.4.2.2 <i>Catalizadores bimetÁLicos</i>	92



IV.4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	97
IV.4.3.1	<i>Catalizadores monometálicos</i>	98
IV.4.3.2	<i>Catalizadores bimetálicos</i>	101

## **CAPÍTULO V**

---

CONCLUSIONES	104
TRABAJO A FUTURO	106
BIBLIOGRAFÍA	108
APÉNDICE I	
APÉNDICE II	
APÉNDICE III	
APÉNDICE IV	
APÉNDICE V	
APÉNDICE VI	

## **RESUMEN:**

En el presente trabajo se estudia el efecto de dos distintas sales precursoras de Pd y Pt y del contenido de titania en el soporte en la hidrogenación de una molécula modelo en presencia de distintas concentraciones de azufre. Los catalizadores estudiados se sintetizaron a partir de sales precursoras denominadas sales ex-cloruro y ex-amino que han sido reportadas en la literatura [45, 97] y en este trabajo se han soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial y en óxidos mixtos sintetizados por la vía sol-gel. Sobre los óxidos mixtos de alúmina modificada por titania, se han realizado investigaciones en el grupo de trabajo con resultados relevantes en sus propiedades texturales a través esta técnica, debido a esto, se ha implementado este soporte en las evaluaciones cinéticas de moléculas modelo. Para tal fin, la hidrogenación de bifenilo ha sido empleada como reacción modelo en estos materiales. Las evaluaciones en hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor batch bajo las siguientes condiciones de operación: T=300°C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=800 psi durante un periodo de 8h de reacción.

Inicialmente, se sintetizaron catalizadores monometálicos de Pd y Pt con las dos sales precursoras soportados en alúmina y óxidos mixtos con relaciones atómicas Al/Ti= 2 y 1. Estos catalizadores se evaluaron en reacción a una concentración de 275 ppm de azufre. En estas reacciones con catalizadores monometálicos, los de Pt son los que presentan la mayor actividad cuando son sintetizados con el precursor ex-cloruro y son soportados en alúmina. Sin embargo, el catalizador de Pd más activo fue el sintetizado con precursores ex-amino soportado en alúmina y soportado en AT1 cuando es sintetizado con precursores ex-cloruro.

En seguida se evaluaron en reacción los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina y óxidos mixtos a concentraciones denominadas como bajas (138), medianas (275) y altas (550) en ppm de S.

El comportamiento de los catalizadores ex-cloruro fue homogéneo, ya que para las tres concentraciones de azufre el catalizador soportado en el óxido mixto, AT1, fue el más activo, siendo el patrón de actividad en función del soporte,  $AT1 > AT2 > \gamma-Al_2O_3$ , mientras que en los catalizadores ex-amino se observa tiorresistencia cuando los metales son soportados en AT1 al evaluarlos a 550 ppm de S. A concentraciones medianas y bajas de azufre el catalizador ex-amino soportado en  $\gamma-Al_2O_3$  es el más activo.

Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización de los materiales más activos en la hidrogenación de bifenil a través de técnicas como difracción de rayos X, reducción a temperatura programada y microscopía electrónica de transmisión para dilucidar acerca del efecto del precursor y de la cantidad de titania que contiene el soporte.

Con difracción por rayos X se pudo observar que los metales de Pd y Pt están bien dispersos en la superficie del soporte ya que no se encontraron señales correspondientes a estos metales sintetizados al 1% y al 4% de carga metálica.

Se ha observado que la presencia de especies del tipo  $TiO_x$  en la superficie modifica el comportamiento catalítico, y esto se atribuye principalmente a cambios en las propiedades de transferencia electrónica metal-soporte. Por lo que, se ha sugerido a través de la técnica de reducción a temperatura programada, que esta interacción es la que causa las diferencias en actividad ya que cuando los metales son soportados en los óxidos mixtos, estos se reducen a temperaturas inferiores y más aún cuando son sintetizados con precursores ex-amino, se observa que la reducción del

metal se presenta en su mayoría en la superficie y solo ligeramente en el bulk.

La tiorresistencia de estos catalizadores bimetálicos la hemos relacionado con el tamaño de cristal a través de microscopía electrónica de transmisión. En general, hemos observado que los catalizadores sintetizados con precursores ex-amino presentan tamaños de partícula del orden de  $30 \text{ \AA}^0$  y ligeramente inferiores que los sintetizados con precursores ex-cloruro que alcanzan los  $40 \text{ \AA}^0$ . Además, el tamaño de partícula disminuye a medida que la concentración de titania en el soporte se incrementa.

## **NOMENCLATURA:**

HDT	Hidrotratamiento
HDA	Hidrodearomatización
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrogenación
HDO	Hidrodeoxigenación
HDM	Hidrodemetalación
HID	Hidrogenación
ppm	Partes por millón
BIF	Bifenilo
CHB	Ciclohexilbenceno
BCH	Biciclohexil
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetil dibenzotiofeno
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure (absorción de rayos-X por estructura fina)
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Scanning electron microscopy (microscopía electrónica de barrido)
TPR	Temperature programmed reduction (reducción a temperatura programada)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X)
FID	Detector de ionización de flama
MET	Microscopía electrónica de transmisión

# CAPÍTULO I

## I.1 INTRODUCCIÓN

Como parte de las estrategias para aumentar la calidad de combustibles como el diesel, el proceso de hidrotratamiento (HDT) sigue mejorándose hoy en día. Por este proceso se hacen reaccionar fracciones de petróleo con hidrógeno, en presencia de un catalizador adecuado, reduciendo el contenido de compuestos azufrados, aromáticos y nitrogenados así como otras impurezas, a presiones de ca.  $56 \text{ kg/cm}^2$  y temperaturas del orden de  $350^\circ\text{C}$  [1, 2].

Dentro de los procesos de HDT podemos señalar la hidroconversión y la hidropurificación. Algunos ejemplos de hidroconversión son la desintegración catalítica y el hidrorrompimiento (hidrocracking) donde ocurren cambios en la estructura molecular de los hidrocarburos presentes en la alimentación así como la modificación del peso molecular promedio de la carga.

En los procesos de hidropurificación ocurre la eliminación de heteroátomos presentes en los compuestos azufrados, aromáticos y nitrogenados a través de la hidrogenólisis de enlaces C-x ( $x =$  heteroátomo) y/o mediante la adición de átomos de hidrógeno, sin alterar el peso molecular promedio de la carga. Tanto las gasolinas como el diesel contienen un gran número de compuestos orgánicos además de hidrocarburos lineales y alifáticos, como lo son los hidrocarburos aromáticos, compuestos organosulfurados, compuestos organonitrogenados y los compuestos organo-oxigenados [3].

Con respecto a lo anterior, los procesos de hidropurificación se subdividen dependiendo del heteroátomo que se desee eliminar. En el caso de la eliminación de azufre la acción que se efectúa se conoce como hidrodesulfuración (HDS). Por otra parte, la hidrodearomatización (HDA) disminuye el contenido de aromáticos; para la eliminación de nitrógeno se lleva a cabo la hidrogenación (HDN), la remoción de oxígeno se conoce como hidroxigenación (HDO) y la disminución de metales se denomina hidrodemetalación (HDM). Además, se ha demostrado que estas reacciones interactúan entre sí [3].

No obstante, en la medida en que se tratan crudos cada vez más pesados, la cantidad de impurezas presentes en la alimentación para producir diesel se vuelve más significativa. En este contexto, es posible enmarcar este proyecto de investigación. Por lo tanto, la eliminación de aromáticos deberá realizarse de tal suerte que las impurezas (azufradas, en este caso particular) no inhiban dichas reacciones ni envenenen significativamente los catalizadores empleados. Los catalizadores de hidrotratamiento juegan un papel importante hoy en día en la industria de la refinación del petróleo con el propósito de obtener combustibles ultralimpios [4].

Antes de plantear el problema, en este capítulo conviene enfatizar algunos aspectos generales e importantes del proceso de hidrotratamiento catalítico en función de los avances que se han reportado en la literatura, además de señalar la relevancia de los catalizadores en los procesos de HDT.

En el capítulo II se señalan los antecedentes bibliográficos necesarios para entender el uso de los soportes y de las fases metálicas propuestas en este proyecto. Posteriormente se discuten los aspectos fundamentales con base en la bibliografía que se ha revisado acerca de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd y Pt en la hidrogenación de moléculas

aromáticas. En la parte final de este capítulo se aborda el planteamiento y justificación de la investigación y finalmente se establecen los objetivos.

La sección experimental se establece en el capítulo III, en éste se señala la metodología de síntesis de los soportes de óxidos mixtos y de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd y Pt así como las condiciones a las que se llevaron a cabo las evaluaciones catalíticas y el cálculo de los parámetros cinéticos. También en este capítulo se señalan las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de estos materiales.

En el capítulo IV se discuten los resultados de la caracterización de los soportes y de las evaluaciones catalíticas. Se señala la importancia de los catalizadores bimetálicos en términos de su actividad en la hidrogenación de bifenil a diferentes concentraciones en ppm de S. Posteriormente, se presentan los resultados de la caracterización a los materiales más activos y se señala el efecto del soporte empleado y de la sal precursora del metal en la actividad de los catalizadores.

En el capítulo V se concluye acerca de los resultados anteriores y se presenta la propuesta de trabajo a futuro acerca de éstos. Más adelante, se señala la bibliografía que ha sido de utilidad en este trabajo de investigación. Finalmente, se presentan los apéndices, en los que se plantean los cálculos de la síntesis de los soportes y los catalizadores entre otros que son relevantes en este proyecto.



### I.1.1 CONTEXTO ECONÓMICO Y SOCIAL

La demanda de combustibles, tales como el diesel, con bajo contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos ha impulsado que la calidad de éste sea primordial para su comercialización y uso [1]. De esta forma, hay proyectos enfocados a mejorar la calidad del petróleo crudo con dos propósitos: facilitar su refinamiento e incrementar su valor en el mercado internacional. Actualmente, las modificaciones a la legislación ambiental se han vuelto aún más estrictas en lo que respecta a la emisión de contaminantes provenientes de la combustión del diesel. México es un país donde la refinación del petróleo representa gran interés económico, por lo tanto, es de interés que los destilados del petróleo que se utilizan para elaborar combustibles tales como el diesel cumplan con las normas internacionales en cuanto al contenido de compuestos azufrados y aromáticos entre otros. La saturación de compuestos aromáticos en fracciones de destilado y en particular el diesel es, por lo tanto, objeto de atención en los últimos años.

Por lo que, resulta fundamental incrementar las actividades en desulfuración y en hidrogenación que permitan alcanzar los niveles que establece la legislación ambiental. Hasta el momento, el máximo contenido de azufre permitido es de 500 ppm pero se espera que para el año 2005 se reduzca hasta 50 ppm; en relación al contenido de aromáticos el porcentaje permitido es de 30% en volumen pero se espera también reducirlo para el 2005 a 10% en volumen [2, 3].

En lo que respecta a la investigación en torno al desarrollo de nuevos catalizadores para HDT, se ha llevado a cabo una serie de mejoras [4] entre las que se pueden citar la selección de catalizadores más activos y la optimización de las condiciones de operación e innovaciones tecnológicas

de las plantas de HDT. Por lo que, las líneas de investigación se pueden clasificar en tres grandes grupos:

1.- Modificación al soporte tradicional de alúmina o su sustitución por óxidos mixtos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , entre otros y en ocasiones óxidos ternarios [5, 6, 7].

2.- Modificación a la fase activa de NiMo y CoMo con aditivos como el P, Ga, Si, Li, Mg, K, entre otros [8, 9] y,

3.- Cambio de fase activa de NiMo o CoMo por metales preciosos como el Pt, Pd, Ru, Re, por mencionar algunos y en otros casos mezclas bimetalicas de estos [10, 11].

Por otro lado, la dificultad de las reacciones que comprende el HDT en niveles de concentración cercanos a las normas ambientales, está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si el radical es un alifático o un grupo aromático. Por lo tanto, estas características son esenciales en la búsqueda de nuevos catalizadores, adicionalmente conviene tener en cuenta que el proceso puede también ser modificado y como consecuencia de esto, algunas opciones consideradas incluyen las propuestas de reactores multietapas [12] en donde los lechos catalíticos pueden contener más de un tipo de catalizador.

La tecnología de hidroprocesamiento ha llegado a ser uno de los más importantes procesos catalíticos en la industria del petróleo en términos de consumo de catalizadores. Los catalizadores y los procesos correspondientes deben ser capaces de llevar a cabo selectivamente la

hidrogenación (HID) ó la hidrogenólisis ó una proporción bien definida de cada una que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga. La selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad [13].

Dentro de las mejoras al proceso se investiga sobre catalizadores que reporten alta actividad y selectividad de muy diversa naturaleza como lo detallaremos más adelante.

Con base en lo anterior, en seguida se presentan las generalidades que enmarcan este proyecto en cuestión de las reacciones de hidropurificación enfatizando la importancia de la hidrogenación de compuestos aromáticos.

## **I.2 GENERALIDADES**

### **I.2.1 HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO**

Además de los aspectos relativos al contenido de impurezas, debe cuidarse la calidad del diesel, lo que se relaciona directamente con el índice de cetano, el cual mide la calidad de ignición del diesel, en otras palabras es una medida de la tendencia del combustible a cascabelear en el motor. 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.

Dentro del proceso de hidrotratamiento, la hidrogenación de aromáticos y la hidrodesulfuración juegan un papel muy importante así como la hidrogenitrogenación entre otras que se han señalado y que se describen brevemente a continuación.

### **I.2.2 HIDROGENACIÓN**

La hidrogenación de compuestos aromáticos es una reacción reversible y exotérmica con conversiones usualmente menores al 100% a las condiciones de operación normalmente usadas en el HDT [2]. Además, la hidrogenación tiene limitaciones termodinámicas a la temperatura que se lleva a cabo la HDS (340°C) [14]. Para ejemplificar esto podemos observar en la figura I.1 que el porcentaje en mol de compuestos aromáticos en equilibrio aumenta en función directa de la temperatura a una misma presión de operación.

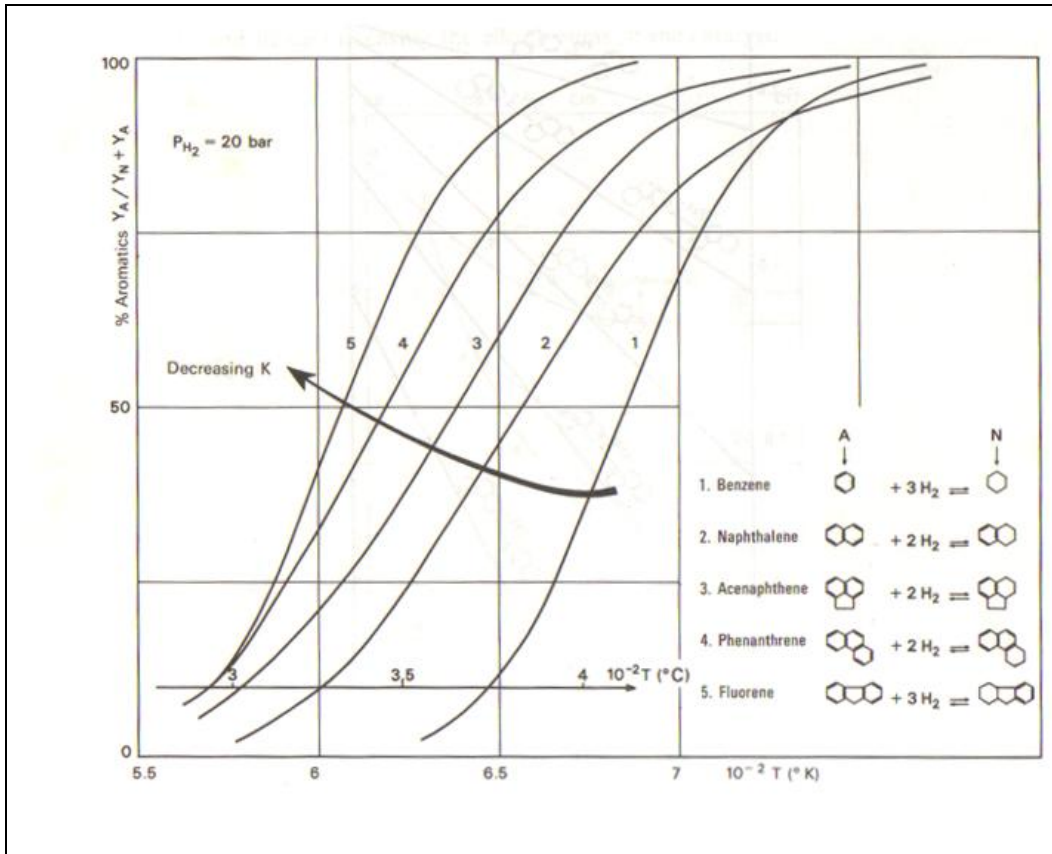


Fig. I.1. Hidrogenación parcial de hidrocarburos aromáticos policíclicos, fuente: J.F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, Applied Heterogeneous Catalysis, 1978 [15].

### I.2.3 MOLÉCULAS MODELO EN LA HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS

A nivel laboratorio, la investigación de nuevos catalizadores se realiza empleando moléculas modelo que son representativas del comportamiento y de la carga a tratar. En esta investigación se emplea una molécula a hidrogenar que representa modelos de compuestos que se encuentran en las fracciones del petróleo, en este caso particular trabajamos con una molécula modelo de compuestos aromáticos, el bifenil, que es un compuesto aromático formado por la unión de dos anillos bencénicos y que se encuentra como producto de la desulfuración directa de moléculas azufradas tales como DBT. El uso de esta molécula proporciona

información sobre la actividad del catalizador en HID de aromáticos y provee una idea de su comportamiento frente a cargas reales.

En la figura I.2 se presenta la red reaccional de hidrogenación de bifenilo que se efectúa a 250-300°C y 80-120 atm. En ésta, el bifenilo se transforma reversiblemente hacia ciclohexilbenceno (CHB), posteriormente la hidrogenación del último anillo aromático nos conduce a la formación de biciclohexil (BCH). La primera transformación bifenilo a CHB es relativamente rápida, mientras que la hidrogenación del último anillo aromático es más lenta hacia BCH. Los productos de craqueo: benceno y ciclohexano no fueron identificados durante las evaluaciones catalíticas.

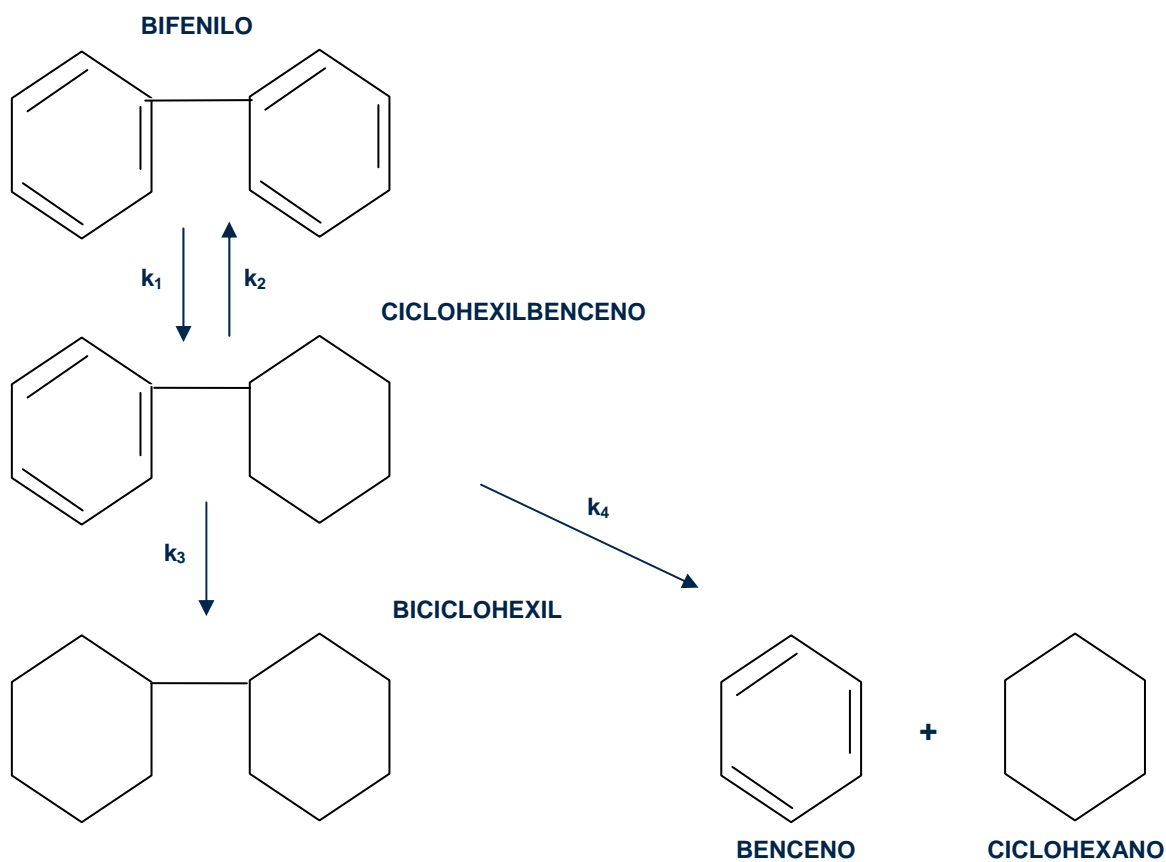
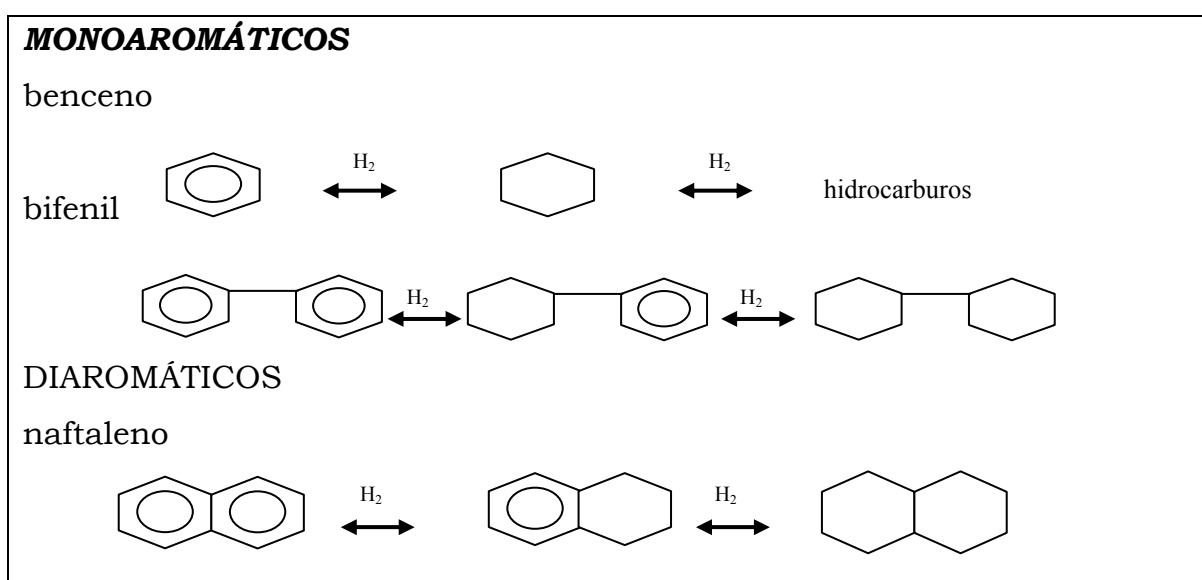


Fig. I.2. Red reaccional de la hidrogenación de bifenilo.

Las moléculas modelo normalmente empleadas en las reacciones de HID son aromáticas con uno y hasta tres anillos. Se ha observado que después del HDT el contenido de monoaromáticos es superior al de di y triaromáticos [16]. Esto puede deberse a que la hidrogenación del primer anillo es generalmente más sencilla que la del último, ya que se requieren más moléculas de hidrógeno para poder saturar este último o porque la energía de resonancia de este último anillo es menor y por lo tanto es más estable.

De la fig. I.3 se observa que los monoaromáticos presentan hidrogenación completa sin formación de productos parcialmente hidrogenados a las condiciones de operación comúnmente empleadas.

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 e hidrogenar los últimos anillos de la misma [16,17]. A continuación se presentan en la figura I.3 las moléculas modelo que se hidrogenan comúnmente en una carga de diesel.



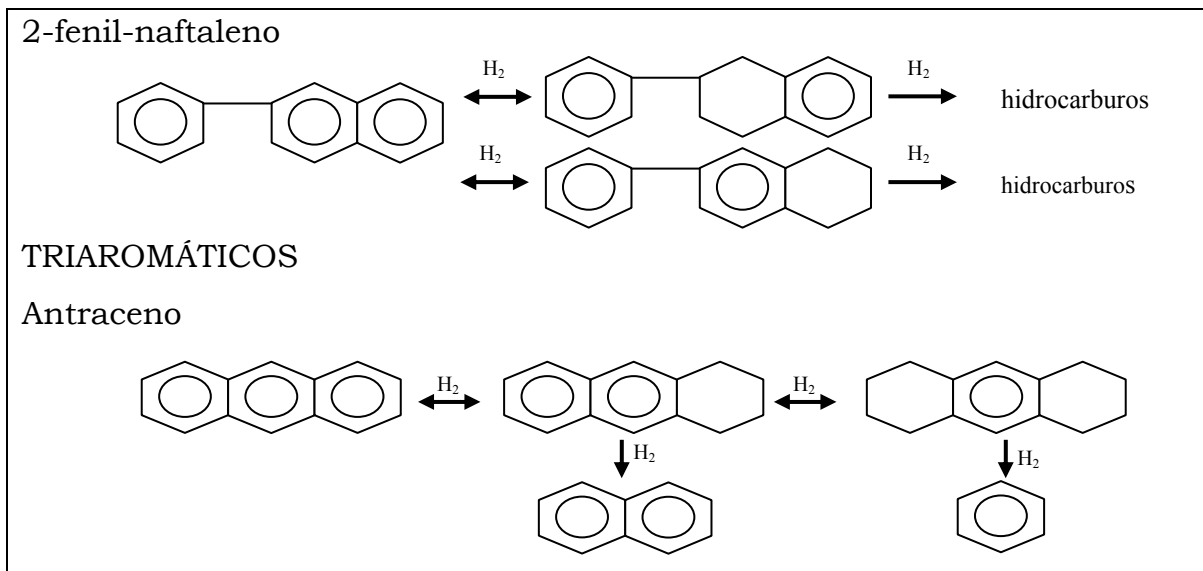


Fig. I.3. Reacciones de HID de algunas moléculas aromáticas.

En la práctica, es necesario operar a altas presiones parciales de hidrógeno para lograr la saturación de los anillos aromáticos en un grado relevante y a bajas temperaturas, aunque el valor de la constante de equilibrio,  $K$ , varía considerablemente de una familia de hidrocarburos a otra. Por ejemplo, en el caso de los hidrocarburos poliaromáticos condensados como el naftaleno o el bifenil no condensado, el equilibrio es complicado ya que la hidrogenación ocurre en etapas sucesivas que están todas en equilibrio. Por lo que, se señalan las siguientes observaciones:

1. La primera etapa de hidrogenación es la más favorecida termodinámicamente (y cinéticamente) y las constantes de equilibrio de las etapas subsecuentes tienden a disminuir en tanto la molécula se convierte hacia naftenos.
2. La constante de equilibrio de HID de poliaromáticos es menor que la de HID de benceno aún en la primera etapa de hidrogenación.



Entre los catalizadores que típicamente presentan mayor actividad en la hidrogenación de aromáticos se encuentran el Co, Ni, Ru, Rh, Os, Ir, Pd y Pt. Estos dos últimos presentan la mayor actividad y en particular existe un acuerdo en la comunidad científica de que el Pt posee alta capacidad hidrogenante [16-18].

#### I.2.4 HIDROGENACIÓN EN PRESENCIA DE AZUFRADOS.

Debido a que la hidrogenación en procesos de HDT se desarrolla en presencia de compuestos azufrados de distinta naturaleza dependiendo del proceso, nuestra investigación se ubica en este tipo de reacciones. En la literatura [18] se han estudiado reacciones de competencia entre la HDS e HID, entre otras. Se ha encontrado que la presencia de compuestos azufrados inhibe las reacciones de HID de aromáticos. Esta inhibición se explica principalmente por la presencia de  $H_2S$  u otro compuesto azufrado que actúa de manera competitiva con la molécula aromática para adsorberse en el sitio activo. Adicionalmente, ocurre que ésta adsorción sea irreversible y pueda envenenar la superficie catalítica. En la actualidad existe interés en el estudio de catalizadores que presenten mayor resistencia al envenenamiento por azufre y por consiguiente mayor actividad y selectividad en las reacciones de hidrogenación.

Por otra parte, los fenómenos de inhibición o envenenamiento dependen del tipo de compuesto azufrado, por lo que en la figura I.4 se señalan algunos de estos compuestos presentes en el crudo en orden de reactividad decreciente. Por un lado, los tioles (mercaptanos) son muy reactivos, mientras que los compuestos como el dibenzotiofeno son los menos reactivos, por lo tanto, resultan más difíciles de eliminar.

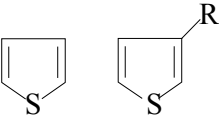
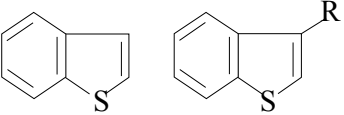
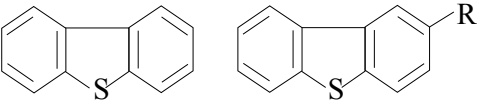
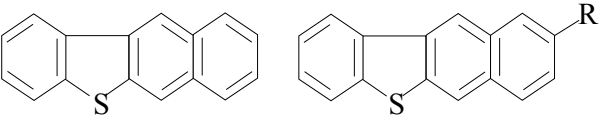
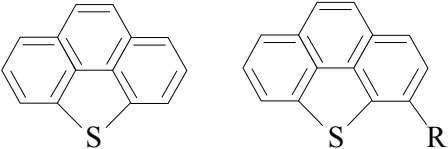
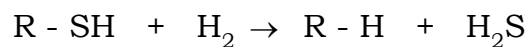
COMPUESTO	ESTRUCTURA
<b>Tioles (mercaptanos)</b>	RSH
<b>Disulfuros</b>	RSSR'
<b>Sulfuros</b>	RSR'
<b>Tiofenos</b>	
<b>Benzotiofenos</b>	
<b>Dibenzotiofenos</b>	
<b>Benzonaftatíofenos</b>	
<b>Benzo[def]dibenzotiofenos</b>	
Reactividad	

Fig. I.4. Compuestos azufrados contenidos en el petróleo crudo.

### I.2.5 HIDRODESULFURACIÓN

Debido a que pueden ocurrir en mayor o menor medida reacciones de eliminación de azufrados junto con la hidrogenación, resulta conveniente exponer los aspectos más relevantes de la hidrodeshulfuración. Las reacciones deseadas en la HDS son las de hidrogenólisis, que resultan del rompimiento del enlace C-S y su conversión a H<sub>2</sub>S e hidrocarburos, de acuerdo a la siguiente reacción:



Estas reacciones son esencialmente irreversibles bajo condiciones industriales de reacción (320-420°C y 55-140 atm). Las constantes de equilibrio disminuyen al incrementarse la temperatura, lo que confirma la exotermicidad de la HDS [19]. La remoción de azufre ocurre con o sin la hidrogenación del anillo heterocíclico, aunque, como se mencionó anteriormente, las rutas que dan prioridad a la hidrogenación del anillo heterocíclico pueden ser afectadas por la termodinámica de la reacción.

En estudios a nivel laboratorio para cargas como el diesel se emplea el dibenzotiofeno (DBT) como molécula modelo en este proceso, así como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), idea soportada en el hecho de que ésta última es una de las moléculas más difíciles de hidrodesulfurar.

#### I.2.6 HIDRODENITROGENACIÓN, HIDRODEMÉTALACIÓN, HIDRODEOXIGENACIÓN

Una de las razones para eliminar este tipo de compuestos es por que inhiben las reacciones principales de hidrogenación de aromáticos y de hidrodesulfuración.

La hidrogenación es la reacción catalítica que involucra la eliminación de heteroátomos de nitrógeno mediante hidrogenólisis (rompimiento del enlace C-N) e hidrogenación, para dar compuestos denitrogenados (hidrocarburos) y NH<sub>3</sub>.

La reacción de HDN se puede expresar de manera general como sigue:



Los compuestos nitrogenados que se encuentran frecuentemente en las fracciones del petróleo se pueden clasificar como sigue [20]:

1. Alifáticos, aromáticos y aminas
2. Compuestos Heterocíclicos básicos del tipo de piridina y quinolina
3. Compuestos Heterocíclicos no-básicos del tipo de pirrol, indol y carbazol

Los compuestos que no contienen heterociclos se encuentran sólo en pequeñas cantidades y su reactividad es alta comparada con los compuestos con heterociclo, de ahí que estos compuestos frecuentemente con pesos moleculares altos y con bloqueo estérico, sean de mayor interés para la investigación del proceso de HDN [21].

Por otra parte, la hidrodemetalación y la hidrodeoxigenación son reacciones que no han tenido tanta relevancia como las que se han mencionado con anterioridad debido a que el mayor contenido de heteroátomos involucra al azufre y al nitrógeno en su mayoría. Sin embargo se señalan brevemente las principales razones de la eliminación de metales y oxígeno respectivamente.

Los metales que comúnmente se eliminan de los cortes petroleros son el níquel y el vanadio entre otros. Estos metales se depositan en el catalizador de manera irreversible inhibiendo los sitios activos. Por otro lado, el oxígeno en los cortes petroleros causa corrosión en el equipo e inestabilidad en el combustible a procesar.

### I.2.7 CATALIZADORES ACTUALES DE HDT

Los primeros catalizadores empleados en HDT fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIB, generalmente molibdeno o tungsteno promovidos por otro metal del grupo VIII B, cobalto o níquel soportados en  $\gamma$ -alúmina. Tradicionalmente en HDT se han empleado catalizadores que consisten en sulfuros de Mo y W promovidos por Co y Ni soportados en alúminas, sílice, sílice-alúmina y zeolitas. Estos catalizadores dan buenos resultados en las reacciones de HDS, en especial el CoMo mientras que el NiMo y el NiW son más activos en HID de aromáticos y reacciones de HDN. Las composiciones más comunes son de CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a concentraciones de hasta 20 % en peso, y áreas superficiales alrededor de 250 m<sup>2</sup>/g. Este tipo de catalizadores se han utilizado en los últimos 50 años con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles [15, 17-19].

Sin embargo, estos catalizadores no son capaces de disminuir las concentraciones de aromáticos en niveles correspondientes a las normas futuras (alrededor de 10% en volumen). Por ese motivo, desde hace varios años surge la necesidad de desarrollar catalizadores más activos, modificando ya sea el soporte o las fases activas.

En cuanto a nuevas fases activas se ha investigado ampliamente [22, 23] con relación a los metales u otros compuestos que podrían sustituir a los sulfuros de CoMo o NiMo en los procesos de hidrodesulfuración e hidrogenación de aromáticos. El uso de metales nobles o combinaciones de estos es una de las líneas más prometedoras de investigación.

La elección de los metales preciosos está basada en los resultados publicados por muchos autores [24, 25] quienes han observado que el efecto primario en la HDS de moléculas como DBT y 4,6-DMDBT está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad mayor que la del sulfuro de Mo. Resultados comparables en incremento de actividad fueron observados por Quartararo et. al [26] para sulfuros de metales de transición soportados en alúmina en la HDS de benzotiofeno y DBT. Por otro lado, en HID de aromáticos, algunos autores [27, 28] han señalado que los metales nobles proveen excelentes propiedades hidrogenantes. En este contexto, estos autores resaltan el interés del Pt soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en particular el bimetalico Pd-Pt en relación atómica 4:1. Actualmente se requiere operar en dos etapas, es decir primero la remoción de azufrados y nitrogenados seguida de la hidrogenación en una segunda etapa con base en metales del grupo VIII (Ni o metales preciosos) para la saturación de aromáticos.

#### I.2.8 PROCESO DE HDT EN UNA Y DOS ETAPAS

Desde inicios de los años noventa, se han propuesto diferentes opciones de esquemas de procesamiento del HDT de diesel, estas unidades han sido diseñadas con un reactor de una sola etapa y así se lleva a cabo actualmente en las refinerías mexicanas. En este reactor ocurren simultáneamente las reacciones de hidrosulfuración e hidrodearomatización ya señaladas anteriormente, así como la remoción de heteroátomos de nitrógeno, algunos metales y oxígeno.

Posteriormente podemos mencionar el proceso en dos etapas, en el que se instalan dos reactores separados: en el primero de ellos se realiza fundamentalmente la eliminación de compuestos azufrados (hasta valores

cercanos a las 500 ppm de azufre), mientras que en la segunda etapa se efectúa la eliminación de aromáticos [29].

Por consiguiente, los esquemas de procesamiento siguen modificándose en la actualidad. En algunos países como Suecia ya operan procesos con dos etapas [1]. La ventaja de este proceso de tratamiento es que permite tener las condiciones de presión y temperatura que mejor convengan a cada reacción además de emplear catalizadores con fases activas diferentes enfrentando así el problema que se ha tenido al utilizar un catalizador que no presenta la misma actividad y selectividad tanto en HDS como HDA.

Dentro del desarrollo de nuevos catalizadores para la segunda etapa del proceso de HDT se ha propuesto la modificación de las propiedades del soporte tradicional de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con la adición de otro óxido [30]. 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 [31, 32].

Por otro lado, en relación a la fase activa, las publicaciones sobre catalizadores monometálicos en reacciones de hidrogenación son muy antiguas, además, se ha documentado también su sensibilidad ante los compuestos azufrados, con los que interactúa mediante adsorción generalmente irreversible, produciendo un fenómeno de envenenamiento de los sitios catalíticos.

En este sentido, se ha reportado que al utilizar catalizadores bimetálicos de Pd-Pt, estos presentan mayor actividad en comparación con los monometálicos, además de presentar mayor resistencia al envenenamiento por moléculas azufradas [33-36].

Por lo tanto, resulta imperativo desarrollar catalizadores resistentes al envenenamiento por azufre considerando que las acciones para lograr esto involucran la elección de un soporte con una acidez moderada, y mantener una buena dispersión de las fases activas. Adicionalmente conviene no perder de vista los parámetros de síntesis del catalizador final como influencia del método de impregnación, efecto de la sal precursora, entre otros



# **CAPÍTULO II**

## **II.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**

Según la bibliografía publicada en las últimas 2 décadas, el éxito de los procesos de HDT está íntimamente ligado a la naturaleza de los catalizadores empleados en aspectos como: la mejora de la textura del catalizador, nuevos soportes, aditivos, nuevas fases activas y la identificación de los sitios activos involucrados en las reacciones [37].

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre. Con el objetivo de cumplir requerimientos en el futuro, se necesita una nueva generación de catalizadores, los cuales deben presentar una mayor actividad y selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento. Esta última relacionada con el deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo, como se mencionó antes.

Por lo tanto, es de suma importancia conocer para qué proceso en particular se desea un catalizador, así como la carga específica a tratar. Si la intención es la hidrogenación de aromáticos de alguna molécula en el proceso de 2 etapas para tratar diesel, se puede empezar por señalar algunos estudios [29, 38] que se han llevado a cabo sobre catalizadores de metales nobles soportados en alúmina u otros materiales, al igual que algunas versiones modificadas de los catalizadores NiMo ó NiW con alto poder hidrogenante.

Dentro de las modificaciones para lograr obtener catalizadores más activos y selectivos en las reacciones de HID, las principales consideraciones están enfocadas hacia la modificación o cambio del soporte y la modificación de la fase activa o el uso de nuevas sales precursoras del agente activo [39].

En general, en cuanto a la investigación sobre nuevos soportes, Breysse et al. [40] realizaron una revisión sobre los efectos de diversos soportes en la actividad de las reacciones en HDT. Estos autores analizan soportes de carbón, sílica, titania y alúmina en catalizadores comerciales de Co, Mo, Ni, W y señalan las ventajas y desventajas en cada uno de los casos.

Recientemente, Breysse et al. [41], en otra revisión acerca del efecto de distintos soportes, señalan el progreso que ha habido en esta área, a menudo relacionado con nuevos métodos de síntesis del soporte, depositación de fases activas o procedimientos de activación y destacan que el efecto del soporte incluye aspectos tales como: modificación en las propiedades electrónicas o en la morfología de la fase activa, reacciones bifuncionales con los sitios ácidos y ausencia o presencia de enlaces entre la fase activa y el soporte.

A continuación, se presentan brevemente algunos trabajos que permiten establecer un marco de referencia en relación al cambio de soporte en primera instancia, posteriormente se abordan trabajos relativos a investigaciones sobre nuevas fases activas.

En el trabajo desarrollado por Murali et al. [42], se menciona el efecto de diversos soportes en la actividad de sulfuros metálicos de Mo y CoMo utilizados comúnmente en la preparación de catalizadores comerciales de HDS, tomando como referencia el soporte comercial de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en este estudio sobresale la importancia en la actividad catalítica que tiene particularmente el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  sobre otros que presentan en su fórmula a la sílice o al zirconio.

En otro trabajo, Vrinat et al. [43] llevan a cabo la HDS de DBT con catalizadores de CoMo soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  y encuentran también que hay un efecto positivo al adicionar  $\text{TiO}_2$  a la estructura de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mejorando las propiedades texturales de ésta última, lo que se ve reflejado en la actividad catalítica.

Adicionalmente, otros autores [44] han señalado que la adición de  $\text{TiO}_2$  a la matriz de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incrementa la actividad del catalizador en este tipo de reacciones. Esto lo explican principalmente en función de la mejora en las propiedades texturales y en la reducibilidad de los metales, la cuál es mayor cuando se soporta en el óxido mixto [45].

En lo que respecta a nuevas fases activas, no solo se han estudiado diversos sulfuros de la mayoría de los metales de transición sino que también se ha abordado la investigación de carburos, nitruros, fosfuros y por supuesto metales preciosos. De manera general, los metales de la familia del platino o sus sulfuros exhiben altas actividades catalíticas en muchas de las reacciones de HDT. Por lo tanto, a continuación se presenta una breve reseña de sistemas con base en metales preciosos.

Fujikawa et al. [7] abordan el estudio de sistemas bimetálicos de Pd-Pt soportados en  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de los respectivos monometálicos encontrando que los catalizadores bimetálicos exhiben mayor actividad en la hidrogenación de aromáticos que los monometálicos y determinan, por la

técnica de EXAFS, que las partículas activas de estos catalizadores bimetalicos están compuestas de Pd disperso en las partículas de Pt y que a su vez existe una interacción entre el Pd y el Pt, por lo que consideran que las interacciones electrónicas existentes entre estos dos metales son las responsables de las altas tasas de hidrogenación.

Posteriormente, estos mismos autores [34] evaluaron diferentes fases activas en catalizadores bimetalicos soportados en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  manteniendo fija la concentración de Pt en 0.5% en peso para todas las combinaciones. Los metales que emplearon fueron Pd, Re, Sn, Ir, Ni, Mo y Ge, los resultados arrojaron mayor actividad en los catalizadores bimetalicos de Pd-Pt. A continuación, evaluaron este sistema bimetalico soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y obtuvieron mejores resultados de actividad catalítica con el catalizador soportado en el óxido mixto, atribuyendo este efecto a la acidez del soporte.

En conclusión de fases activas, se señala que la interacción electrónica entre los metales, en particular en el sistema Pd-Pt, juega un papel principal en la actividad catalítica ya sea en hidrogenación de aromáticos o HDS de DBT.

### II.1.1 EL SOPORTE EN PROCESOS DE HDT

Como hemos visto anteriormente, el uso de soportes en gran cantidad de catalizadores industriales [46, 47] revela la importancia que éstos han adquirido en catálisis. En el presente trabajo se propone utilizar óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  como soporte con el fin de aprovechar las propiedades texturales y electrónicas de ambos óxidos individuales. Por lo tanto, primeramente abordaremos el estudio de los soportes individuales de alúmina y titania y posteriormente el de óxidos mixtos.

#### II.1.1.2 Generalidades de un soporte como material catalítico.

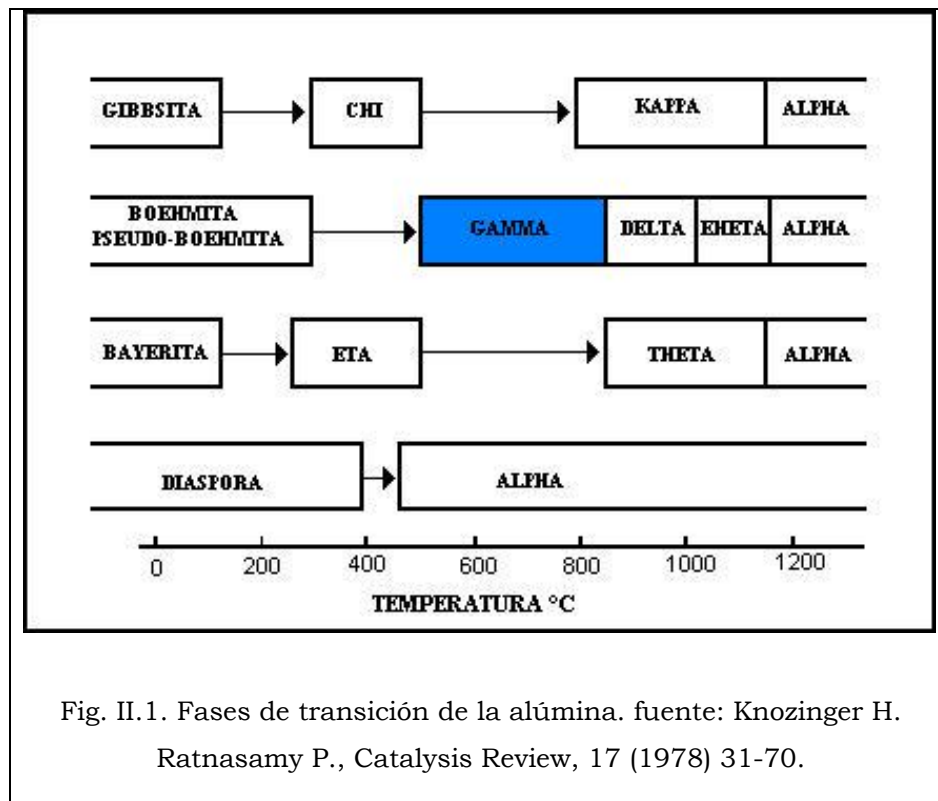
Se ha señalado [48], que el soporte catalítico no actúa tan solo como un portador inerte sobre el cual se dispersa el componente activo incrementando la estabilidad térmica del catalizador, sino que además, las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan la extensión de las interacciones metal-soporte y éstas a su vez, determinan el grado de dispersión de la fase activa sobre la superficie del material; por lo que, se modifica la actividad catalítica intrínseca de los sitios, contribuyendo así a la actividad catalítica del catalizador.

#### II.1.1.3 **Materiales de óxido de aluminio empleado como soporte**

Las alúminas, en sus diferentes fases son actualmente los soportes más utilizados en la catálisis heterogénea en general y en HDT en particular [49]. Este material tiene como propiedad química el ser un sólido anfótero, lo que significa que en condiciones ácidas puede actuar como base y viceversa.

Las ventajas del uso de este óxido como soporte son: su bajo costo, la facilidad con que puede modificarse su textura, su facilidad de extrusión y su estabilidad térmica.

Las fases de transición de la alúmina existen sobre un dominio grande de temperatura, estas fases, que la mayoría pueden describirse como una red de tipo espinela, se distinguen entre ellas por la existencia de defectos cristalinos en sus estructuras [50], ver figura II.1.



Dentro de las fases que presenta la alúmina, las de mayor interés son la  $\eta$  y la  $\gamma$ , las cuales se caracterizan por poseer alta área específica y estabilidad térmica. Las dos fases presentan forma de espinela; la manera de identificar estas fases está en función del orden de ambas, en este caso la espinela de la  $\eta$  está más distorsionada que la de la fase  $\gamma$ . Los cationes de  $Al^{3+}$  se localizan en dos tipos de huecos: octahédricos y

tetraédricos, estos a su vez se sitúan entre los aniones de oxígeno. La proporción de átomos metálicos a átomo de oxígeno en una espinela verdadera es de 3:4 en tanto que en la alúmina es de 2:3. Por lo que la alúmina  $\eta$  y la  $\gamma$  presentan cierta concentración de vacancias catiónicas que pueden ser ocupadas por átomos metálicos provenientes de fases activas a depositarse.

De acuerdo a lo anterior, se han utilizado las formas  $\eta$  y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como soportes de metales nobles tales como Pt-Re, Pt-Sn en procesos de reformación, Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido con  $\text{Cl}^-$  en el proceso de isomerización, y muy particularmente la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ha sido el soporte de todas las generaciones de catalizadores de óxidos metálicos, CoMo, NiMo y WMo en catalizadores de HDT.

#### **II.1.1.4 Materiales de óxido de titanio empleado como soporte**

Por otro lado, la titania es un óxido metálico de transición que posee interesantes características superficiales al soportar fases activas de metales de transición. Aunque, industrialmente sus pobres propiedades texturales y baja estabilidad térmica la excluyen para su uso directo como soporte catalítico de interés comercial en sistemas de HDT.

Este óxido presenta interesantes propiedades catalíticas impartidas por los electrones “d” que posee como catión de transición,  $\text{Ti}^{4+}$ . En la superficie de la titania, el  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentra coordinado tetrahédricamente y los grupos OH se distribuyen de manera uniforme creando una superficie homogénea. La  $\text{TiO}_2$  al igual que algunas alúminas, es anfótera, es decir, tiene sitios tanto ácidos como básicos, sitios que son comparables en número y fuerza con los de las alúminas.

A diferentes temperaturas de calcinación se obtienen las distintas fases de la  $\text{TiO}_2$ . La anatasa se identifica entre los 300-600 °C y el rutilo a temperaturas mayores de 600°C.

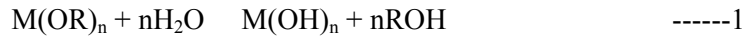
#### II.1.1.5 Método sol gel para la obtención del óxido mixto de alúmina modificada por titania

Como se señaló antes, existen varios métodos para sintetizar óxidos mixtos y cada uno de ellos genera la formación de sólidos con diferentes propiedades fisicoquímicas [51, 52]. Dentro de estos métodos, el proceso sol-gel proporciona alta homogeneidad en los óxidos mixtos y buenas propiedades mecánicas. En este método, el control de cada paso en la síntesis permite obtener materiales con alta área específica, 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. Este método consiste fundamentalmente en dos etapas:

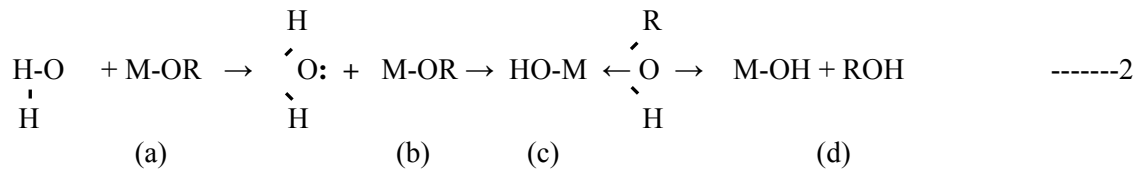
- *Hidrólisis* (ocurre la formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua en alcohol donde se obtienen especies MOH sumamente reactivas;
- *Condensación* (ocurre la formación del gel) de las especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación seguido por el añejamiento y secado de los geles para finalmente eliminarles residuos orgánicos por medio de un tratamiento térmico.

Los alcóxidos metálicos son extremadamente reactivos con el agua lo que conduce a formar hidróxidos u óxido hidróxidos metálicos; la reacción correspondiente a esta etapa es :



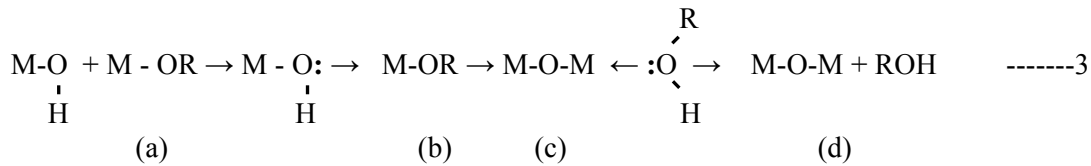


La hidrólisis puede ocurrir a través de un mecanismo de sustitución nucleofílica ( $S_N$ ), que involucra la adición nucleofílica ( $A_N$ ), ec. 2, etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca al alcóxido o ligando-hidroxi dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol (d).

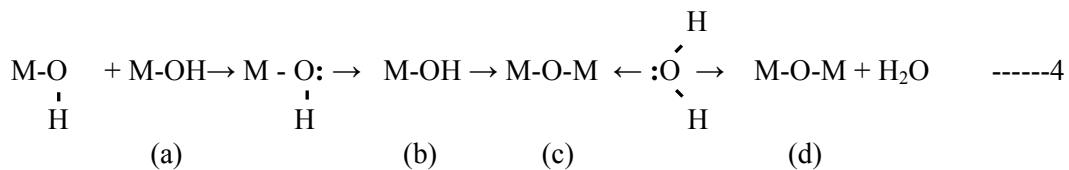


La condensación ocurre tan pronto se formen los grupos hidroxilo (MOH). Dependiendo de las condiciones experimentales se han propuesto tres mecanismos competitivos: *Alcoxolación*, *Oxolación* u *Olación*.

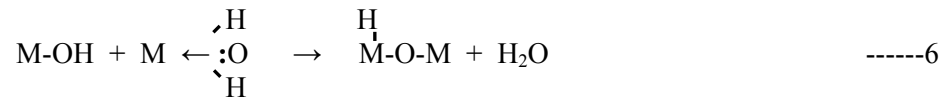
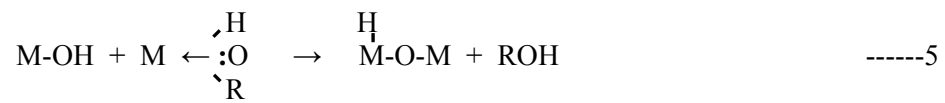
a) *Alcoxolación*: reacción en la que se realiza un puente oxo a través de la eliminación de una molécula de alcohol:



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*: es otro tipo de condensación que puede ocurrir:



Es importante resaltar que las cuatro reacciones de los mecanismos competitivos (3-6) van a afectar directamente a 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: Se involucra la naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquil y la estructura molecular del precursor.
- Externas: señala la relación de hidrólisis ( $h = \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}}$ ), catalizador, dilución, tipo de solvente y temperatura.

#### II.1.1.6 Características del óxido mixto de alúmina-titania

Se han realizado algunos estudios sobre las propiedades físicas, químicas, estructurales y superficiales de los óxidos de aluminio y en menor proporción de los óxidos de titanio en relación a sus fases de transición, así como de los diversos métodos de preparación [50]. Inicialmente, la formación de óxidos mixtos, tales como  $Al_2O_3-TiO_2$  se encuentra limitada por consideraciones termodinámicas ya que todo el sistema mixto tiende a transformarse a la fase más estable, es decir, la que presenta el menor nivel de energía libre. Las propiedades físicas del óxido mixto pueden

mejorarse aplicando nuevos métodos de síntesis o mejorando las condiciones actuales a las que se lleva a cabo. En el caso de las propiedades texturales, estas dependen de varios factores, entendiéndose como textura el área específica, distribución y tamaño de poro, así como el volumen de poro. El primer factor tiene que ver con la temperatura a la cual se forma, de esta manera, propiedades como área específica y la porosidad disminuyen a medida que aumenta la temperatura de formación. Sin embargo, cuando el área superficial aumenta, generalmente la resistencia mecánica disminuye.

En los sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , desde el punto de vista termodinámico, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la  $\text{TiO}_2$  reaccionan solamente a alta temperatura (por encima de  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ) en una atmósfera oxidante y en una concentración equimolar para formar el material  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Al preparar óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel se ha encontrado que al tratarlos térmicamente existe un rango de temperatura en el cual la  $\text{TiO}_2$  es soluble en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La solubilidad depende de la relación atómica  $\text{Al}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  y del método de preparación. Sin embargo, el  $\text{Ti}^{4+}$  se acomoda en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de tal forma que la energía interna se incrementa y como consecuencia a ciertas temperaturas se segregan ambos óxidos.

En el caso en que los átomos externos se incorporen ordenadamente en el cristal huésped, de tal manera que la energía interna disminuya, se formará una nueva fase cristalina. En la situación intermedia, donde los átomos externos se acomoden dentro de la estructura cristalina de una manera al azar, se forman las soluciones sólidas sustitucionales. Cuando esto ocurre, el tamaño de la celda unitaria cambia con la composición.

Se ha señalado que en el caso del óxido mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , sintetizado vía sol-gel, generalmente se forma una solución sólida, lo cual representa

una reacción típica del estado sólido, donde dos fases se encuentran en contacto separadas por una frontera.

Tanto las transformaciones polimórficas de óxidos metálicos puros como la formación de soluciones sólidas están restringidas por sus energías libres de formación, de esta manera, en un sistema que presente una serie de posibles fases, la forma polimórfica de menor energía libre será la más estable, mientras que las restantes tenderán a convertirse en ella.

Se ha analizado el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  bajo los criterios teóricos de formación de soluciones sólidas. Por ejemplo cuando la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  está en exceso, hasta la relación equimolar y en el intervalo de temperaturas donde el  $\text{TiO}_2$  es soluble en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ha encontrado que la formación de una solución sólida entre estos óxidos está limitada. En la otra parte del sistema en donde el  $\text{TiO}_2$  es el de mayor concentración, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es prácticamente insoluble en el  $\text{TiO}_2$ , menos del 1%, por lo que a altas temperaturas se segregan ambos óxidos y a partir de ahí se comportan como óxidos simples. Por lo tanto, si el propósito es aprovechar las propiedades químicas del  $\text{TiO}_2$  como soporte de catalizadores, se deberá entonces buscar la incorporación óptima del  $\text{TiO}_2$  en la matriz de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por lo cual el método de preparación y las condiciones experimentales juegan un papel importante en la obtención del óxido mixto deseado.

Con respecto al estudio de los sistemas catalíticos soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , diversos autores [53, 54] han estudiado la importancia de la interacción entre el soporte y la fase activa. En la mayoría de estos trabajos se ha observado un incremento en la actividad del catalizador al aumentar la concentración de  $\text{TiO}_2$  en el soporte. En algunos casos, esto es 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.

A continuación se presenta una breve revisión bibliográfica en relación a sistemas de óxidos mixtos para intentar dilucidar éste y otros efectos.

#### **II.1.1.7 Estudios previos de sistemas de óxidos mixtos**

Se ha señalado que la formulación de óxidos mixtos permite obtener materiales con mejores propiedades fisicoquímicas que los óxidos simples. Los sólidos que han sido utilizados como soportes en nuestro laboratorio consisten en óxidos de diversos metales (Si, Al, Ti, Zr, entre otros) o combinaciones de éstos. En particular, el sistema alúmina-titania ha respondido satisfactoriamente a estas necesidades reuniendo las mejores propiedades de los óxidos componentes [55].

En consecuencia, resulta interesante tratar de aprovechar las propiedades favorables de cada soporte puro en el diseño de un soporte mixto mejorado por lo que se abordará el estudio del efecto de las relaciones molares entre los óxidos presentes en un soporte mixto, el efecto de un aditivo de síntesis y de la temperatura de síntesis, reportando cambios de tipo estructural, textural y de evolución termoquímica de los óxidos, así como cambios en las propiedades ácido-base superficiales.

Escobar et al. [56] sintetizaron por el proceso sol-gel óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  en dos relaciones atómicas  $\text{Al/Ti} = 2$  y  $25$  empleando diferentes aditivos de síntesis ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), con los que encuentran que no hay cambios significativos en las propiedades estructurales pero si en las texturales. Las propiedades físicas de estos óxidos fueron evaluadas por distintas técnicas tales como: DRX, Fisisorción de  $\text{N}_2$  y SEM. De manera particular, concluyen que al usar  $\text{HNO}_3$  como aditivo de síntesis se obtienen áreas específicas del orden de  $350 \text{ m}^2/\text{gr}$  hasta temperaturas de calcinación de  $600^\circ\text{C}$ , mas allá de esta temperatura las propiedades texturales disminuyen y ocurre la segregación de fases.

Por otro lado, Montoya et al. [57] sintetizan por la vía sol-gel materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  con diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  (6, 14 y 44% en peso) y observan mediante técnicas fisicoquímicas que los materiales calcinados a  $500^\circ\text{C}$  son amorfos y que los tamaños de partícula son de 2 nm en promedio, en este sentido se presume que el  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentra altamente disperso e incorporado a la estructura de la pseudobohemita ( $\text{AlOOH}$ ). Posteriormente, al calcinar a  $700^\circ\text{C}$  observan que las partículas se sinterizan ya que el tamaño de partícula incrementa de 2 a 10 nm en relación lineal al contenido de titania, aunque por DRX observan que el material sigue siendo amorfo. Posteriormente a  $900^\circ\text{C}$  el sinterizado es notorio y se observa por DRX la cristalización de fases de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cuál es acelerada por la segregación del  $\text{Ti}^{4+}$  y se observa la fase rutilo de la  $\text{TiO}_2$  y la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En estos trabajos se señalan las condiciones bajo las que se sintetizaron estos óxidos mixtos a través de la técnica sol-gel, y de acuerdo a estos estudios, este método es el que proporciona la mayor estabilidad térmica y mejora las propiedades texturales de los óxidos individuales [58] en comparación con otras técnicas, tales como coprecipitación [59] y depositación química de vapor [60, 61]. Cabe señalar que las condiciones de síntesis y los resultados de estos autores serán tomados como referencia en este trabajo para la preparación de nuestros óxidos mixtos como soportes.

Para concluir este tema, se señala que estos óxidos mixtos conservan una gran proporción de sus propiedades texturales luego de tratamientos térmicos a temperaturas de hasta  $700^\circ\text{C}$ . Debe notarse que la gran estabilidad mostrada por estos materiales bajo condiciones de operación severas aumenta las posibilidades de su exitosa aplicación en procesos a escala comercial.

Una vez que se ha abordado el estudio del soporte, conviene realizar también una revisión bibliográfica acerca de las fases activas que comúnmente se emplean en HDT, particularmente en reacciones de hidrogenación.

### II.1.2 FASES METÁLICAS

En este trabajo de investigación se abordará el estudio de metales nobles altamente hidrogenantes soportados en alúmina y óxidos mixtos. Inicialmente se presenta el análisis bibliográfico sobre los trabajos de las fases monometálicas de Pd y Pt. Posteriormente, se efectúa el análisis de éstos metales como catalizador bimetálico y la justificación de la literatura sobre la relación molar Pd:Pt. Finalmente, se aborda el estudio de este sistema en relación a su actividad hidrogenante y en algunos casos hidrodeshidrosulfurante en presencia de moléculas azufradas. Cabe señalar que esta revisión bibliográfica está contextualizada para la aplicación en reacciones de HDT, por lo tanto, aquí se presenta solamente la bibliografía más relevante en este tema.

En los últimos años, se ha estudiado a los metales nobles como el Pd y Pt como nuevas fases activas en la hidrogenación de cargas a diesel, en este sentido, para la segunda etapa propuesta se ha patentado el catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con contenido metálico variable (de ca. 0.5 a 1 % en peso). No obstante, se ha sugerido que éste catalizador puede ser mejorado para alcanzar los requerimientos de eliminación de aromáticos en presencia de compuestos azufrados. A este respecto, varias propuestas han contemplado diversas soluciones como la modificación del soporte o la adición de un segundo metal [62].

En el trabajo desarrollado por Kousathana et al. [63] llevaron a cabo la hidrogenación de aromáticos (benceno, naftaleno y bifenil) con catalizadores de Pt, Rh y Ru soportados en  $\gamma$ -alúmina ó titania. Estos autores encontraron que el Pt posee la mayor actividad en HDA seguido por el Rh y el Ru, siendo el bifenil la molécula más reactiva.

Además, prepararon combinaciones bimetálicas de estos y para todos los casos observan que la adición de un segundo metal proporciona mayor actividad en la hidrogenación de aromáticos.

Por otra parte, Yasuda y Yoshimura [64] evalúan catalizadores bimetálicos de Pd-Pt en la hidrogenación de tetralina y señalan que la mejor relación del bimetálico es la de 4:1, lo cuál puede deberse a efectos estructurales y electrónicos metal-metal mas que al grado de dispersión metálica, esto lo comprobaron por quimisorción de  $H_2$ . Mas adelante, estos autores [65] implementan el uso de otro soporte, en este caso la zeolita USY y señalan que los sitios ácidos pueden actuar como receptores de los metales, por lo tanto se suprime la aglomeración de estos y se mantiene a los metales bien dispersos.

En otro estudio, Galindo et al. [66] investigaron el efecto de la fase activa y del soporte de alúmina modificada por titania (relación atómica Al/Ti = 1, 2, 10) y los correspondientes óxidos puros en reacciones de HDS de tiofeno y de DBT empleando catalizadores de Pd, Pt y bimetálicos de Pd-Pt en relación atómica 4:1. Estos autores observan que los catalizadores soportados en óxidos mixtos son más activos que los soportados en  $Al_2O_3$  o  $TiO_2$  puros y que la actividad en HDS de tiofeno y de DBT se incrementa con el contenido de  $TiO_2$ . Los autores reportan que el catalizador con mayor actividad hidrosulfurante fue el Pt/AT2 y el que presenta mayor actividad hidrogenante fue el de Pd/AT2, mientras que el catalizador bimetálico Pd-Pt presenta tanto actividad hidrosulfurante como hidrogenante.



Más adelante, Escobar et al. [67] señalan que la retención de níquel durante la impregnación de éste en el óxido mixto de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  es debida a la adición de titanía. Aparentemente, la alta estabilidad de la  $\text{TiO}_2$  bajo condiciones ácidas contribuye a estabilizar la matriz de la alúmina, además la  $\text{TiO}_2$  inhibe la formación de especies de Ni tipo espinela que no son fácilmente reducibles y promueve la dispersión metálica del Níquel. Sin embargo, a altos contenidos de  $\text{TiO}_2$  (óxido equimolar) la adsorción de  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  es disminuida en los catalizadores que contienen 10% en peso de Ni, lo cuál sugiere que existe efecto SMSI (interacción fuerte metal-soporte, por sus siglas en inglés), es decir, que el  $\text{TiO}_2$  recubre los cristalitas de Ni. Una vez que se incrementa la carga de Ni al doble (20% en peso), este fenómeno ya no se observa. Finalmente, estos autores señalan que el efecto de la  $\text{TiO}_2$  es doble en el sistema Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  : 1) inhibir la formación de especies tipo espinela de Ni de difícil reducción e 2) incrementar la dispersión de la fase metálica.

Entre otras fases metálicas Barrio et. al. [68] estudian la hidrogenación de tolueno y naftaleno con catalizadores bimetálicos de Pd y níquel y observan que la adición de 1% de Pd a una carga de 8% de Ni es benéfica en términos de actividad, aunque señalan, al igual que Renouprez et al. [69], que no se observa sinergia en este sistema, y que el incremento en actividad de éste es debida a la incorporación de Pd y al incremento al doble de la carga de Ni ya que el catalizador de comparación es el de 4% Ni soportado en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, señalan que la hidrogenación de tolueno es más fácil que la del naftaleno debido a la mayor reactividad de la primer molécula. Por otro lado, el soporte mixto por si solo presenta cierta actividad en la hidrogenación de tolueno, lo cuál no ocurre en la hidrogenación del naftaleno.

Por lo tanto, un aspecto importante en el estudio de los sistemas que se emplean en la hidrogenación de moléculas aromáticas es la interacción electrónica de los bimetálicos que involucran al Pd y Pt, y el efecto del soporte en la mejora de la actividad catalítica así como en la resistencia al envenenamiento de metales nobles por moléculas azufradas [70, 71], lo cual se abordará a continuación.

### II.1.3 TIORRESISTENCIA EN CATALIZADORES DE METALES NOBLES

En cuanto al estudio del efecto del envenenamiento por azufre en catalizadores de Pt soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Chang y Chang [72] publican resultados en la hidrogenación de tetralina, estos autores postulan que la desactivación por envenenamiento de azufre puede deberse a tres fenómenos: la quimisorción irreversible del  $\text{H}_2\text{S}$  en los sitios de Pt, la formación de PtS como resultado de la sulfuración del Pt y el sinterizado de las partículas de Pt inducido también por la presencia de azufre. Sin embargo, de estas 3 causas existe un relativo consenso entre los autores de que el envenenamiento ocurre por quimisorción irreversible del  $\text{H}_2\text{S}$  en el Pt disminuyendo la cantidad de sitios disponibles para hidrogenar la molécula aromática [72-74].

En el caso de los sistemas bimetálicos, se hará una revisión más extensa en lo que respecta al envenenamiento por azufre. Entre otros autores, Bergem et al. [73] analizan la resistencia al envenenamiento por S de catalizadores de metales nobles soportados en zeolita-Y en la hidrogenación de aromáticos comparado con catalizadores soportados en alúmina. La actividad evaluada con 300 ppm de S de los metales soportados en zeolitas disminuyó en el siguiente orden  $\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Pd}$  pero fue mayor que para cualquier metal soportado en alúmina. En este estudio, estos autores resaltan la importancia de un soporte ácido en la

tiorresistencia de metales nobles, pero no dejan claro si éste exceso de acidez genera depósito de coque o productos de craqueo.

Posteriormente, Yasuda et al. [74] emplean un soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  para la hidrogenación de tetralina en presencia de dibenzotiofeno como agente de envenenamiento (500 ppm) y comparan la actividad del catalizador de Pd-Pt con otros soportados en materiales de menor a mayor acidez tales como  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y zeolita USY, y observan que el catalizador soportado en el material de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  muestra una actividad catalítica 40% mayor en hidrogenación y 30% mayor tolerancia al envenenamiento por S sin que haya productos de craqueo o depósito de coque.

Más adelante, Fujikawa et al. [75] analizan este mismo sistema catalítico en hidrogenación de aromáticos a partir de una carga de destilados intermedios que contiene 33% en vol. de aromáticos y 320 ppm S y lo compararon con un catalizador de Pd-Pt soportado en alúmina. El catalizador soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  provee mayor resistencia al envenenamiento por S, lo cuál justifican por la naturaleza ácida del soporte. En otros estudios [7, 34], estos autores sustituyen el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  por uno de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y presumiblemente es aún más activo y tiorresistente que el anterior, aunque no señalan si tienen productos de rompimiento catalítico o si ocurre la deposición de coque debido a la acidez del soporte.

De los trabajos anteriores, destaca la mayor resistencia al envenenamiento por azufre en la hidrogenación de aromáticos al introducir un soporte de naturaleza más ácida que la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Siguiendo con esta problemática, Navarro et al. [76] emplean catalizadores de Pd y Pt, así como bimetálicos en la hidrogenación de tolueno y naftaleno en presencia de DBT soportados en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los estudios de TPR, FTIR

y XPS que efectuaron a los catalizadores revelan una fuerte interacción entre el Pd y Pt en las partículas bimetálicas, además, los análisis estructurales de las muestras bimetálicas indican que el carácter deficiente de electrones del Pt es el responsable de la resistencia al envenenamiento por S. No obstante, no se aborda a detalle los aspectos negativos relativos al rompimiento de moléculas.

En un trabajo en el que se intenta modular la acidez de la zeolita USY mediante la introducción de Yb, Yoshimura et al. [77] evalúan la actividad de un catalizador bimetalico Pd-Pt en reacciones de HDA y HDS de una carga de diesel hidrotratada, estos autores resaltan el uso de este soporte en ambas reacciones, aunque señalan que el sistema bimetalico Pd-Pt es más hidrogenante que hidrodesulfurante, lo cuál ha sido referido en otras ocasiones en la literatura [8-10]. El azufre disminuyó de 263 a 20 ppm y la cantidad de aromáticos de 26 a 5% en volumen aproximadamente y solo fueron encontradas pequeñas cantidades de isómeros de decalina y productos de craqueo.

Más tarde, Pawelec et al. [78] llevaron a cabo la hidrogenación simultánea de tolueno y naftaleno en presencia de DBT (138 ppm S) con catalizadores de Pd-Pt soportados en  $\beta$ -zeolita y en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y señalan que los catalizadores soportados en  $\beta$ -Z fueron los más resistentes al envenenamiento por azufre. Esto lo relacionan a un efecto de sinergia de los dos metales y a una mayor acidez en el catalizador así sintetizado. Ambos efectos permiten la formación de sitios metálicos deficientes de electrones, los cuales disminuyen la fuerza del enlace metal-azufre. Adicionalmente, se realizaron experimentos en los que se efectuó la neutralización de los sitios ácidos por adsorción de piridina, lo que inhibe el depósito de coque significativamente, mientras que mantiene la elevada actividad intrínseca de las formulaciones bimetalicas.

Como se señaló antes, la desventaja de emplear un soporte ácido, tal como las zeolitas, es debido a que se favorece el excesivo craqueo y depósito de coque [79]. Entre otras alternativas, una forma de mejorar la actividad y a la vez la estabilidad de los catalizadores soportados en materiales ácidos en la HID de aromáticos es incrementando el contenido de metal noble, y/o neutralizando el soporte después de calcinarlo.

A pesar de que existe un buen número de revisiones de los sistemas Pd, Pt y Pd-Pt, aún existe controversia respecto a las propiedades catalíticas de estos sistemas, siendo un punto de discusión si la formación de una aleación Pd-Pt produce sinergia entre estos metales o si esto ocurre por otros fenómenos de intercambio electrónico entre el Pd y Pt y estos a su vez con el soporte.

De esa manera, Rousset et al. [80, 81] señalan que la coexistencia del Pd con el Pt en la misma partícula no tiene influencia ni en la actividad de hidrogenación de tetralina ni en la tolerancia al azufre de estos catalizadores, al menos bajo las condiciones de síntesis de vaporización láser que estos autores emplean. Por lo que sugieren que no hay sinergia entre Pd-Pt sino que existe un efecto aditivo de sus propiedades catalíticas individuales.

Por otra parte, Cordero et al. [82] sintetizan catalizadores bimetálicos de Pd-Pt soportados en sílice y señalan que los cristales de metal están formados por partículas bimetálicas, identificados por difracción de electrones y señalan que la estructura de red es una cúbica centrada en las caras en acuerdo con Flanagan et al. [83]. Además, el parámetro de red de estos cristales cambia en relación a la concentración de los 2 metales en el sistema siguiendo la ley de Vegard. Finalmente este resultado les permite señalar que las partículas bimetálicas están formadas por una solución sólida sencilla de átomos de Pd y Pt en el rango completo de las

concentraciones empleadas, de acuerdo a los resultados de microscopía electrónica de alta resolución.

A modo de conclusión, se señala lo siguiente:

Las formulaciones bimetálicas tienen mayor actividad hidrogenante que las de catalizadores monometálicos, sin embargo, aún no existe un acuerdo acerca de la explicación de estos resultados, los cuáles se atribuyen principalmente a efectos electrónicos y estructurales del soporte con la fase activa por medio de técnicas como XPS, TPR y EXAFS principalmente más que a la dispersión de los metales [84, 85]. Por lo tanto, el uso de sistemas bimetálicos de metales nobles con alta capacidad hidrogenante soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en óxidos mixtos, trae consigo la oportunidad de utilizar en paralelo las propiedades hidrogenantes del Pd-Pt y las propiedades texturales relevantes del sistema binario o ternario, según sea el caso. Dichas propiedades, facilitan tanto la reducción como la sulfuración de las fases impregnadas y consecuentemente el análisis de éste sistema catalítico constituye una alternativa en esquemas de hidrogenación de aromáticos.

Cabe señalar que en la discusión de estos artículos, específicamente el que nos presenta Y. Yoshimura et al. [77] nos resuelve el problema acerca de las futuras restricciones ambientales a nivel mundial, pero, a pesar de haber sido publicado en el 2001, actualmente, se continúa investigando en este ámbito sin que, al parecer este artículo haya logrado impactar a la comunidad científica con la propuesta que presenta. No cabe duda que algunas ideas tales como: 1) la acidez del soporte, aunque S. Albertazzi et al. [98] actualmente refutan esa teoría al emplear un catalizador de Pd-Pt soportado en un material con sitios básicos bronsted en la hidrogenación e hidrogenólisis de naftaleno, 2) la relación atómica Pd:Pt y 3) el uso de

nuevos métodos de síntesis se ubican como las principales variables en el estudio de nuevos materiales catalíticos y que la problemática ambiental aún no está resuelta.

A continuación, se aborda el planteamiento del problema, con ello se propone la justificación del proyecto y se enuncian los objetivos tanto generales como particulares.

## II.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los estudios acerca de la saturación de compuestos aromáticos en fracciones de destilado y en particular el diesel se han enfocado en el desarrollo de catalizadores con mayor poder hidrogenante que puedan ser empleados bajo concentraciones de 500 ppm de azufre aproximadamente, destinados a emplearse en procesos de dos etapas. Se ha efectuado, principalmente, el análisis de diferentes fases activas de metales nobles soportados en materiales binarios o ternarios de distinto nivel de acidez, pero no se ha logrado llegar a un consenso sobre el verdadero efecto de un soporte mixto en la tiorresistencia de estos sistemas bajo cargas de HDT.

De manera particular, el sistema mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  ha cobrado importancia debido a sus propiedades texturales mejoradas y estabilidad térmica, así como a su moderada acidez.

Por otro lado, en algunos trabajos se ha propuesto modificar el precursor de las fases activas bajo las condiciones de síntesis por impregnación incipiente ó vía sol-gel [78, 91] con resultados interesantes en términos de la reductividad de las fases activas y sus interacciones electrónicas y de estas con el soporte en relación directa con la tiorresistencia. Con este tipo de investigación se ha logrado disminuir hasta ciertos parámetros el contenido de aromáticos en el combustible diesel, sin embargo, aún no se cumple con las normas de emisión de partículas nocivas al ambiente, las cuáles son cada vez más estrictas[14].



### **II.3 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN**

La industria petrolera se enfrenta al reto de obtener combustibles de mayor calidad en corto tiempo, como resultado, deberá disminuirse el contenido de aromáticos en este combustible además de continuar con la eliminación de compuestos azufrados. En éste rubro se sitúa este proyecto de investigación con el propósito de contribuir, particularmente, en el estudio de sistemas de Pd-Pt con base en óxidos mixtos que mejoren la reducción de compuestos aromáticos en presencia de bajas, medianas y altas conc. de compuestos azufrados (150-550 ppm S).

## **II.4 OBJETIVOS GENERALES**

- Evaluar las propiedades catalíticas en la hidrogenación de bifenilo de materiales de Pt y Pd soportados en alúmina y alúmina modificada por titania.
- Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores sintetizados para establecer correlaciones entre sus propiedades, reactividad y selectividad en la hidrogenación de bifenilo.

## **II.5 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Evaluar el efecto de la sal precursora de platino y de paladio usados en la síntesis de catalizadores sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas.
- Determinar la influencia del cambio en la composición del soporte sobre las propiedades fisicoquímicas del catalizador.
- Establecer el efecto de la concentración de azufre agregada en relación a las propiedades catalíticas.

# CAPÍTULO III

## III.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL

### III.1.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES

#### III.1.1.1 Síntesis por el método sol-gel de soportes de óxidos mixtos de alúmina modificada por titania.

Los materiales se sintetizaron mediante la técnica sol-gel a baja temperatura, descrita por Escobar et al. [51]. Esta técnica consiste en lo siguiente: se monta un sistema con un reactor kettle, un agitador mecánico y una cuba hidroneumática con el fin de mantener la temperatura de síntesis de 0 a 5°C, posteriormente se agregan, en atmósfera de argón, los aditivos al reactor tales como el isopropanol empleado como solvente y los alcóxidos. Los cálculos correspondientes se presentan en el apéndice I.

En seguida se inicia la agitación y se añade el aditivo de síntesis (soln. 2 molar de HNO<sub>3</sub>) a una velocidad de 1mL por minuto. El sistema se mantiene en agitación constante a 150 rpm durante el tiempo en que se adiciona el HNO<sub>3</sub>. Al finalizar el goteo, se detiene la agitación y se procede a madurar durante 24 h. Una vez formado el gel se elimina el solvente restante en una cámara de vacío a temperatura ambiente, posteriormente se obtiene el material y se calcina a una temperatura de 500°C con el propósito de eliminar los residuos orgánicos. Finalmente se tamiza el material entre 80-100 mesh y se caracteriza por adsorción de N<sub>2</sub>. En este caso se analizan inicialmente sus propiedades texturales para obtener el volumen de poro, entre otros, dato que nos sirve de referencia en la síntesis de los catalizadores.

En la figura III.1 se presenta la rampa de calcinación de los materiales de alúmina modificada por titania sintetizados por la vía sol-gel.

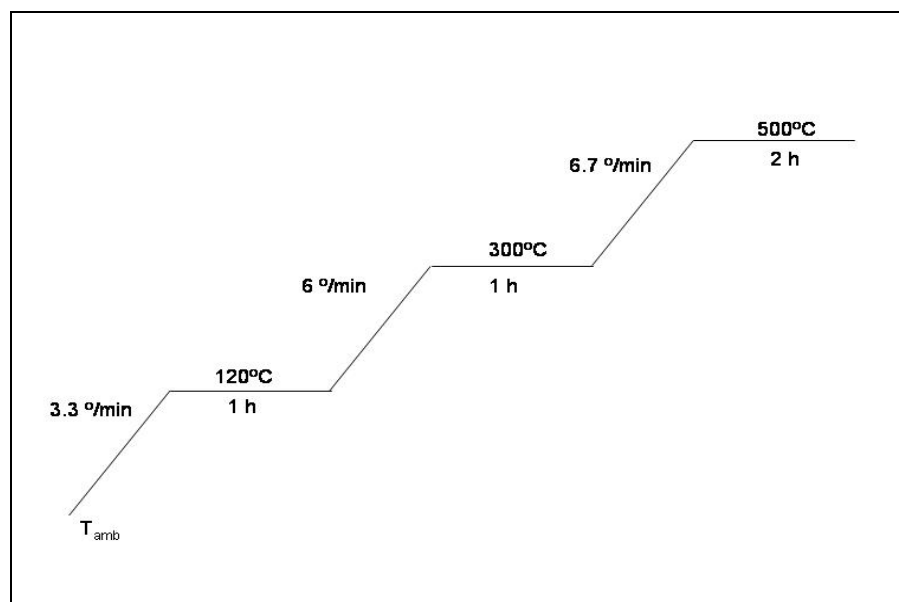


Fig. III.1 Rampa de calcinación de los soportes de alúmina modificada por titania.

Se prepararon soportes de óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  en 2 relaciones atómicas Al/Ti. En la tabla III.1 se presentan las relaciones molares de los aditivos utilizados para los cálculos en la síntesis de los soportes.

Tabla III.1. Relaciones molares de los aditivos empleados en la síntesis de los soportes.

Relaciones molares	
$\text{H}_2\text{O}$ / alcóxido <sup>b</sup>	20
Alcohol / alcóxido <sup>b</sup>	65
Aditivo <sup>a</sup> /alcóxido <sup>b</sup>	2

<sup>a</sup> soln. 2 molar de  $\text{HNO}_3$

### Reactivos

- <sup>b</sup> tetra-butóxido de titanio, 98% (precursor de TiO<sub>2</sub>), Aldrich,
- <sup>b</sup> tri-sec-butóxido de aluminio, 97%, (precursor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Aldrich,
- 2-propanol, 99.8% (solvente), Baker
- HNO<sub>3</sub> , 66.4% (catalizador de hidrólisis), Baker
- H<sub>2</sub>O destilada y desionizada (agente de hidrólisis)

A fin de identificar los soportes sintetizados, en la tabla III.2 se presenta la nomenclatura utilizada para cada sistema de soportes respecto a la relación nominal Al/Ti, cabe señalar que los óxidos mixtos contienen cantidades que van del 35 al 50% de TiO<sub>2</sub> en su estructura de acuerdo a los cálculos que se reportan en el apéndice I. Por otro lado, la alúmina empleada como soporte es alúmina comercial, sus propiedades texturales se señalan más adelante, en el cap. IV.

Tabla III.2 Composiciones de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>

Soporte	Simbología	Relacion nominal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	AT1	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	AT2	2
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	-

A continuación se presenta la síntesis de los catalizadores monometálicos y bimetálicos de metales preciosos tales como Pd y Pt soportados en óxidos mixtos y en alúmina, además se sintetizó un catalizador de níquel-molibdeno soportado en alúmina comercial con el propósito de comparar nuestros catalizadores con esta fase activa que es empleada industrialmente para propósitos de HDT [5, 10] .

### III.1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

#### III.1.2.1 Síntesis de catalizadores mono y bimetálicos de Pd y Pt soportados en alúmina y alúmina modificada por titanía.

Los catalizadores soportados en alúmina comercial y en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  en las dos relaciones nominales se sintetizaron por el método de humedad incipiente, también conocido como impregnación por llenado de poro, para obtener catalizadores mono y bimetálicos con 1% en peso total de metal. En el caso de los bimetálicos la relación atómica es 4:1 Pd-Pt, los cálculos se expresan en el apéndice II. La impregnación se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Se prepara una solución transfiriendo en atmósfera de argón la cantidad de la sal precursora del catalizador a sintetizar y se agrega la cantidad de agua desionizada que se determinó por fisisorción de  $\text{N}_2$  para el llenado de poro del soporte. Para los catalizadores bimetálicos el procedimiento de síntesis no cambia, es decir, se añade cada uno de los precursores del metal en orden indistinto y se agrega la cantidad de agua requerida en este caso para el llenado de poro.
- Se agrega el soporte a la solución preparada previamente y se homogeneiza por un periodo de 15 min. con una espátula recubierta de teflón, debido a que el Pd y Pt reaccionan ligeramente con el acero inoxidable 316.
- El catalizador se deja reposar durante 24 h y posteriormente se calcina a  $400^\circ\text{C}$  con la finalidad de producir óxidos de Pd y de Pt,

para ello, en la figura III.2 se presenta la siguiente rampa de calentamiento:

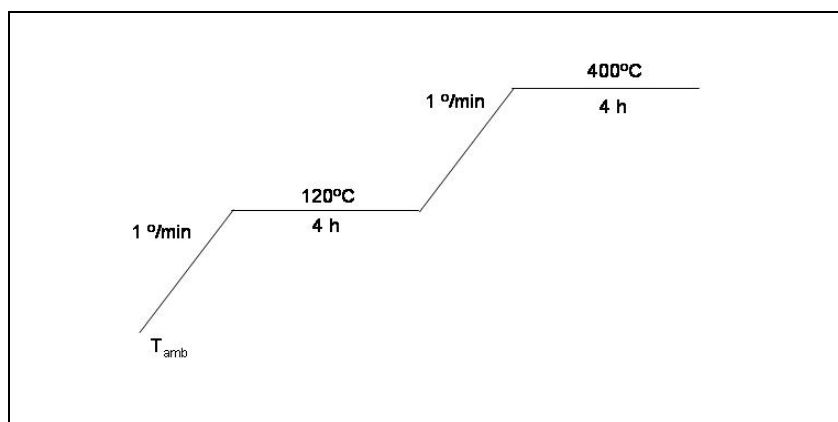


Fig. III.2 Rampa de calcinación de los soportes de alúmina modificada por titanía.

#### III.1.2.1.1 Sales precursoras de las fases metálicas de Pd y Pt

ácido hexacloroplatínico hidratado, 99.9% Aldrich

tetraamino platino cloro hidratado, 99%, Aldrich

nitrate de paladio dihidratado, 99.9%, Aldrich

tetra amino paladio mono cloro hidratado 99%, Aldrich

Posteriormente, en la tabla III.3 se señala la nomenclatura que se emplea en función de las sales precursoras de las fases activas y de los soportes de A, AT2 y AT1 para los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados. En el caso de los precursores ordinarios de Pd y Pt,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  se les identifica por los números 3 y 6 respectivamente; en cuanto a los precursores ex-amino de Pd y Pt,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se identifican con la letra N en ambos casos, en el caso de los catalizadores monometálicos sólo cambia la simbología Pd ó Pt según convenga y en los bimetálicos se señala “36” ó “NN” respecto a la síntesis con precursores ex-cloruros o ex-aminos respectivamente.

Tabla III.3. Nomenclatura de los catalizadores preparados con dos distintas sales precursoras de las fases activas de Pt, Pd monometálicos y bimetálicos (1% peso), soportados en óxidos mixtos y en alúmina comercial.

Catalizador	Soporte	Precursor de la fase activa
Pt-6/AT2	AT2	ácido hexa-cloro platínico
Pt-6/AT1	AT1	
Pt-6/A	A	
Pt-N/AT2	AT2	tetra amino platino II cloro hidratado
Pt-N/AT1	AT1	
Pt-N/A	A	
Pd-3/AT2	AT2	nitrato de paladio
Pd-3/AT1	AT1	
Pd-3/A	A	
Pd-N/AT2	AT2	tetra amino paladio II cloro mono-hidratado
Pd-N/AT1	AT2	
Pd-N/A	A	
Pt-6_Pd-3/AT2 <sup>a,b</sup>	AT2	ácido hexa-cloro platínico
Pt-6_Pd-3/AT1	AT1	nitrato de paladio
Pt-6_Pd-3/A	A	
Pt-N_Pd-N/AT2 <sup>a,b</sup>	AT2	tetra amino platino II cloro hidratado
Pt-6_Pd-3/AT1	AT1	tetra amino paladio II cloro mono-hidratado
Pt-N_Pd-N /A	A	

<sup>a</sup> Los catalizadores bimetálicos fueron preparados con base en una reln. molar 4:1 Pd:Pt

<sup>b</sup> En adelante, al referirnos a catalizadores bimetálicos se empleará la simbología 36 ó NN sin señalar Pd ó Pt, por lo que la nomenclatura 36 representa a los catalizadores ordinarios (ex-cloruros) ya señalados y NN representa a los precursores de sales amino.

Por otro lado, en el caso de los catalizadores bimetálicos, estos son evaluados en un rango de concentración en ppm de S en función del volumen de CS<sub>2</sub> añadido al sistema, además, se evalúan en ausencia de S dos de los catalizadores más activos con el propósito de señalar el efecto de la TiO<sub>2</sub> en el soporte de óxidos mixtos.



Por lo tanto, la nomenclatura para identificar a los catalizadores bimetalicos evaluados cinéticamente en presencia de azufre se señala en la tabla III.4.

Tabla III.4. Nomenclatura de los Catalizadores bimetalicos de Pd-Pt (1% peso), soportados en óxidos mixtos y en alúmina comercial, evaluados cinéticamente a diferentes concentraciones en ppm de S.

Catalizador	ppm S	Catalizador	ppm S	Catalizador	ppm S
36/AT2-138	138	36/AT2-275	275	36/AT2-550	550
36/AT1-138		36/AT1-275		36/AT1-550	
36/A-138		36/A-275		36/A-550	
NN/AT2-138		NN/AT2-275		NN/AT2-550	
NN/AT1-138		NN/AT1-275		NN/AT1-550	
NN/A-138		NN/A-275		NN/A-550	
00-NN/AT1	0				
00-NN/A					

### III.1.2.2 Síntesis de un catalizador de NiMo soportado en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.

El catalizador de NiMo se sintetiza con fines comparativos a una concentración intermedia de 275 ppm de azufre y bajo las mismas condiciones de reacción. La metodología de síntesis es la siguiente: Por impregnación secuencial, se añade el Mo (2.8 at/nm<sup>2</sup>) en la alúmina de acuerdo a los cálculos del apéndice II y posteriormente se impregna el Ni (1.2 at/nm<sup>2</sup>) con una relación atómica de Ni/(Ni+Mo)=0.3. La solución acuosa precursora del Mo se obtiene a partir de heptamolibdato de amonio hexahidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>\*6H<sub>2</sub>O, Aldrich 98%), a continuación, la solución se deja reposar durante cinco horas y luego se seca a una

temperatura programada de 4 °C/min a partir de la temperatura ambiente hasta los 120°C y se mantiene a esta temperatura por 6 h, después del secado, las muestras se calcinaron a temperatura programada de 3°C/min a partir de 120°C hasta 400°C durante 5h. Posteriormente, se añade el catalizador de Mo a una solución de Ni a partir del precursor Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en agua desionizada y se homogeneiza durante 20 mins, a este material se le dá el mismo tratamiento de reposo y secado hasta 120°C que se señaló al impregnar el Mo. Una vez que termina la rampa de 120°C se continúa con una calcinación a temperatura programada de 3°C/min a partir de 120°C hasta 400°C durante 5h.

Cabe señalar que la nomenclatura de este catalizador será: NiMo/A

### III.1.3 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS

#### III.1.3.1 Reactivos y gases empleados en la síntesis de catalizadores

Los reactivos empleados son: bifenilo Aldrich (99% pureza), CS<sub>2</sub> Merck (99% pureza), hexadecano (99% pureza Aldrich) y dodecano (99% pureza Aldrich). Los gases utilizados tanto en la evaluación cinética como en el análisis cromatográfico de muestras fueron: hidrógeno (99.99% de pureza Praxair), nitrógeno (99.99% de pureza Praxair) y aire extraseco (99% de pureza marca Praxair).

#### III.1.3.2 Formación de la fase metálica en catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd, Pt

Los catalizadores fueron reducidos ex-situ en un reactor tubular con un flujo de H<sub>2</sub> de 1 ml/seg , se emplea una rampa de calentamiento ejemplificada en la fig. III.3, que inicia de la temperatura ambiente hasta 350°C, donde se mantiene por 1 hr para la obtención de la fase metálica.

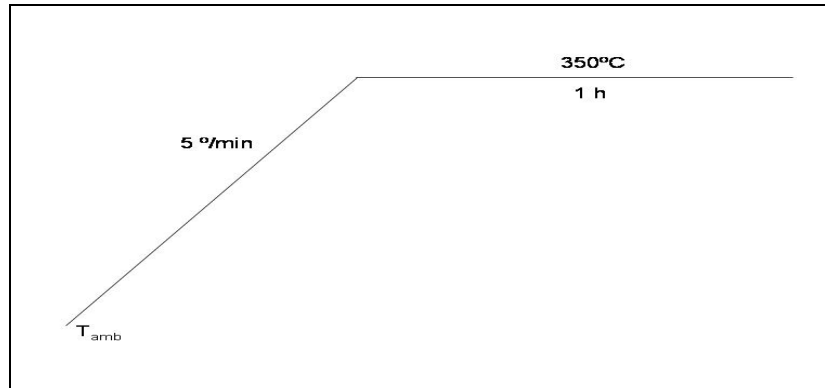


Fig. III.3. Rampa de reducción de Pd, Pt y Pd-Pt en flujo de  $\text{H}_2$ .

En la fig. III.4 se muestra el sistema de reducción (formación de la fase metálica) de los catalizadores mono y bimetálicos. Después de enfriar el sistema, se procede a su evaluación catalítica.

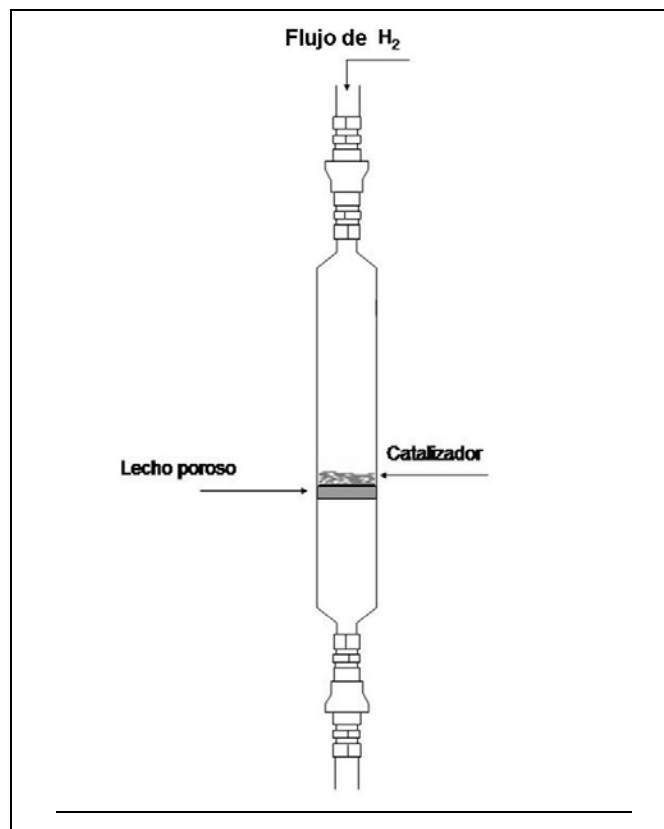


Fig. III.4. Micro-reactor empleado para la reducción de catalizadores.

### III.1.3.3 Formación de la fase sulfuro del catalizador NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En el caso de los catalizadores de CoMo y de NiMo, la fase más activa en hidrotratamiento es la del sulfuro del metal [10, 20]. Como se ha señalado antes, el NiMo presenta mayor actividad hidrogenante que hidrodesulfurante, por lo que se sugiere emplear este sistema en términos de comparación con los catalizadores de Pd y Pt más activos en esta investigación ya sea mono o bimetálicos.

La sulfuración del óxido precursor se efectúa en un reactor de vidrio marca pyrex con un flujo de 4 l/h de una mezcla de 10% H<sub>2</sub>S en H<sub>2</sub>. En la fig. III.5 se presenta la rampa de sulfuración. Posteriormente, el sistema se deja enfriar y se hace pasar flujo de N<sub>2</sub> para remover el exceso de H<sub>2</sub>S y mantener una atmósfera inerte en el sistema.

Este procedimiento permite evitar que el catalizador tenga contacto con el aire de la atmósfera al ser transferido al reactor para la evaluación catalítica, esto es debido a que la fase sulfuro se oxida al contacto con el aire. La etapa de formación de la fase sulfuro se efectúa en un micro-reactor de vidrio similar al que se muestra en la figura III.4.

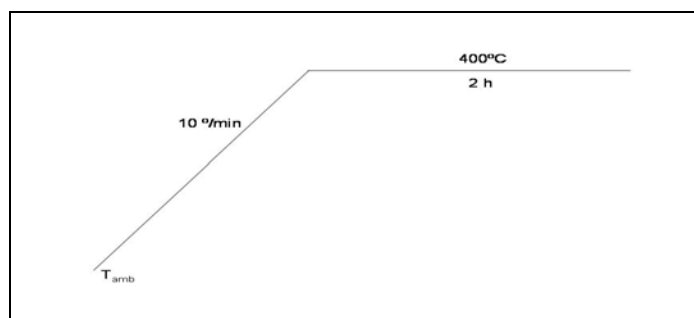


Fig. III.5. Rampa de sulfuración de NiMo en flujo de 10% H<sub>2</sub>S en H<sub>2</sub>.

Las condiciones experimentales en las que se evalúan los catalizadores y que corresponden a un régimen químico en ausencia de control por transferencia de masa son las siguientes.

#### III.1.3.4 Condiciones experimentales para la HID de aromáticos

<i>Presión de operación:</i>	800 psi $\pm$ 3 psi
<i>Temperatura de operación:</i>	300°C
<i>Solvente:</i>	100 ml de n-hexadecano.
<i>Reactivos :</i>	0.3 gr de bifenilo
<i>Concentración de S:</i>	S =f(CS <sub>2</sub> ), desde 138, 275 y 550 ppm
<i>Velocidad de agitación:</i>	1150 rpm
<i>Masa de catalizador:</i>	0.3 gr
<i>Tiempo de reacción</i>	8 hr
Catalizador tamizado entre 80-100 mallas	

### III.1.3.5 Concentración en ppm de S añadidos al sistema

Con el propósito de señalar la tiorresistencia de los catalizadores con base en Pd y Pt soportados en A, AT2 y AT1 (ver nomenclatura en la tabla III.3) se evalúan sus propiedades catalíticas a distintas concentraciones de azufre en función del CS<sub>2</sub> que se descompone y genera las ppm de azufre añadidas al sistema. Las distintas concentraciones de azufre empleadas son de 138, 275 y 550 ppm. Éste cálculo se presenta en el apéndice VI.

### III.1.3.6 Operación en batch para determinar props. catalíticas

Las pruebas de evaluación catalítica se efectúan en la hidrogenación de bifenilo. El reactor utilizado es un reactor autoclave de Nitto Koatsu Co. De 450 ml de capacidad, con una presión y temperatura máxima de 290 atm y 450 °C respectivamente. A continuación, en la fig. III.6 se puede observar el reactor batch empleado para las evaluaciones cinéticas de cada uno de los catalizadores.

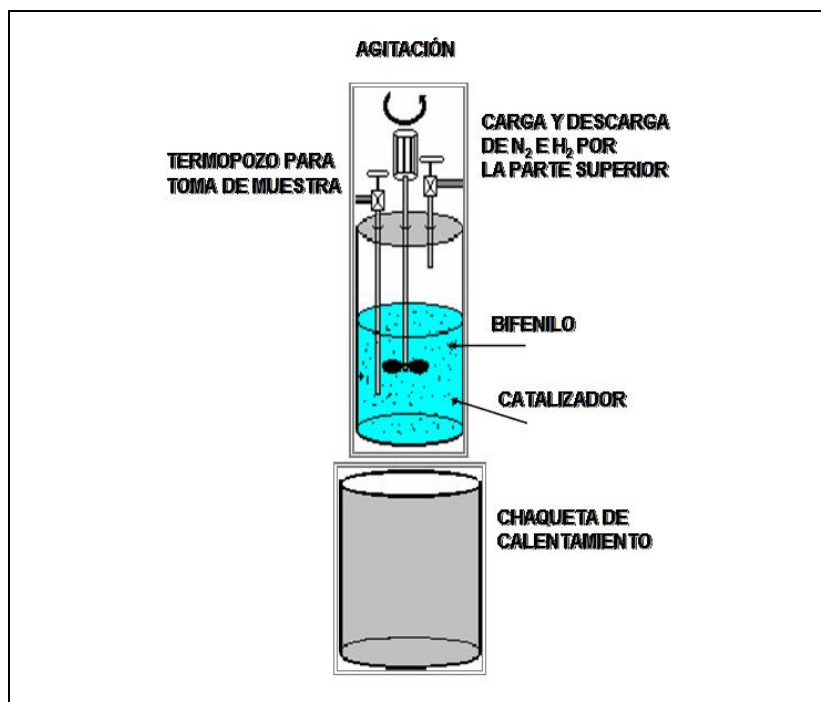


Fig. III.6. Reactor por lotes Macstir

#### Procedimiento:

- Carga del reactor. Se operó en un reactor trifásico por lotes tipo autoclave. La mezcla de reacción se obtiene disolviendo el catalizador y el BIF en 100 ml de hexadecano utilizado como solvente. Posteriormente, se agrega el CS<sub>2</sub> (de 138 a 550 , según sea el caso) como agente inhibitorio de la reacción para simular la carga real de compuestos azufrados en la corriente de diesel.
- Reacción. Una vez cargado el reactor, se presuriza el sistema con N<sub>2</sub> (Praxair) para arrastrar al aire presente. Posteriormente se libera el nitrógeno presente y se introduce el H<sub>2</sub>, la presión de H<sub>2</sub> se ajusta a 800 PSI ± 3 PSI y la T a 300 ± 1°C, en paralelo se implementa la agitación mecánica (1150 rpm).

- Se toma la primera muestra a los tiempos señalados que van inicialmente de 15 minutos hasta completar una hora y de media hora hasta completar 3 h, después los muestreos se realizan a cada hora hasta completar la reacción en un periodo de 8 h. Este tiempo es suficiente para observar el comportamiento cinético del sistema y hacer el cálculo de los parámetros correspondientes a su interpretación en términos de actividad del catalizador, tales como:

- i) Velocidad de reacción
- ii) Constante cinética de reacción
- iii) Conversión final
- iv) Selectividad y rendimiento a ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH) en esta reacción.

### III.1.3.7 Cálculo de parámetros cinéticos

La evaluación de la actividad catalítica se efectúa considerando un modelo de reacción de pseudo primer orden con respecto al hidrocarburo reactante y de orden cero con respecto al H<sub>2</sub> [72].

$$-r_i = k C_{\text{BIF}} \quad \text{-----1}$$

donde:

$-r_i$ : Velocidad de desaparición del BIF (mol/lt. \* s)

k: constante de velocidad de pseudo primer orden (s<sup>-1</sup>)

C<sub>BIF</sub>: concentración de BIF (mol/lt)

La ecuación del balance de masa en un reactor batch con volumen de reacción constante es:

$$-r_i = \int \frac{dC_{BIF.}}{dt} \quad \text{-----}2$$

donde: t: tiempo

La combinación de las ecuaciones 1 y 2 y la posterior integración de la resultante nos lleva a la siguiente expresión:

$$k = \frac{-\ln(1-x)}{t} \quad \text{-----}3$$

Las constantes cinéticas de desaparición del bifenilo se determinan mediante una rutina de regresión lineal por mínimos cuadrados considerando sólo los datos a baja conversión debido a que conforme la concentración del reactivo limitante disminuye, la etapa controlante del proceso podría verse fuertemente influenciada por fenómenos difusivos.

- Análisis de reactivos y productos. Para identificar y cuantificar los compuestos encontrados, las muestras tomadas se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer AutoSystem XL equipado con detector de ionización de flama y una Columna capilar Altech EC – 5 (5 % fenil metil silicón), de 30 m de largo, 0.25 de diámetro y 0.25  $\mu\text{m}$  de espesor de fase estacionaria).



## III.2 CONTROL POR TRANSFERENCIA DE MASA

### III.2.1 LIMITACIONES POR DIFUSIÓN INTERNA:

Generalmente, en las reacciones de hidropcesamiento se le dá mayor importancia a los aspectos de la cinética química, sin embargo, es relevante considerar que algunas de estas reacciones pueden estar limitadas por la transferencia de masa bajo las condiciones de operación comúnmente empleadas en la industria.

La mayoría de las veces estas limitaciones difusivas son intragranulares e involucran a la carga a hidrotreatar mas que al  $H_2$ , el cuál se difunde fácilmente. Si  $r$  es la velocidad de reacción podemos introducir un factor de efectividad,  $\eta$ , definido como la relación entre la velocidad de reacción observada y la velocidad de reacción que obtendríamos si no hubiera limitaciones de transferencia de masa intrapartícula.

En la figura III.7 se ilustra la diferencia entre la ausencia y presencia de limitaciones difusivas internas en el avance de la concentración del reactante al interior del poro catalítico en función de la constante de velocidad de difusión,  $k_d$  y de la constante de velocidad de reacción,  $k_i$ .

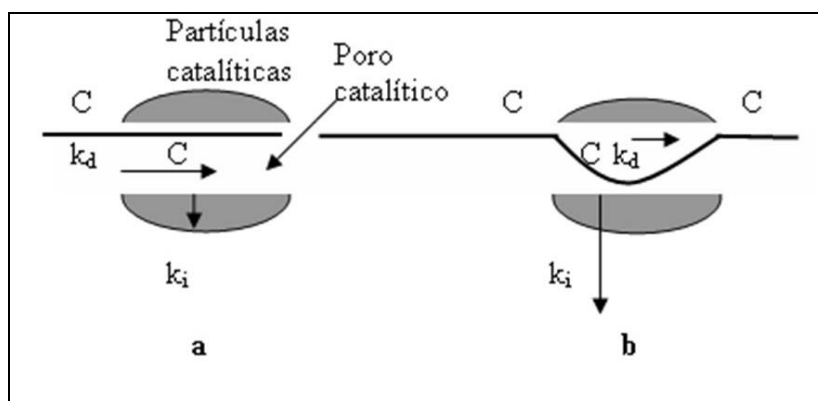


Fig. III.7. Ejemplificación del proceso de difusión interna

Entonces, a) cuando  $k_d \gg k_i S$  la velocidad de reacción controla el proceso y la concentración es la misma dentro del poro y en la fase homogénea que lo rodea. b)  $k_d \ll k_i S$ , en este caso, la velocidad de difusión controla el proceso y la concentración disminuye dentro del poro en relación a la fase homogénea externa.

Se ha señalado [69, 86] que la transferencia de masa interna puede controlarse en función del tamaño de partícula del catalizador y de la velocidad de agitación del sistema de reacción, en estos casos, es necesario realizar experimentos con distintos tamaños de partícula y velocidad de agitación por separado para fijar las condiciones bajo las que no se tienen limitaciones por difusión interna.

### III.2.2 LIMITACIONES POR DIFUSIÓN EXTERNA

Por otro lado, también se puede presentar la resistencia a la transferencia de masa por difusión externa o interpartícula, en cuyo caso la expresión de la velocidad aparente se señala en función de la concentración,  $C_s$  y de la temperatura  $T_s$  en la superficie del catalizador.

En la ausencia de limitaciones por difusión externa, se señala [87] que los valores de  $C_s$  y  $T_s$  son equivalentes a  $C_h$  y  $T_h$  de la fase homogénea y en consecuencia  $C_s$  y  $T_s$  pueden ser medidas.

De la figura III.8  $A_s$  representa el área superficial del catalizador contenido por unidad de volumen del lecho catalítico y se observa que en el caso de que existan limitaciones difusionales externas es necesario que los reactantes atraviesen  $A_s$ , cruzando la capa límite estática de fluido y entonces  $C_s$  y  $T_s$  se expresan en función de  $C_h$  y  $T_h$ .

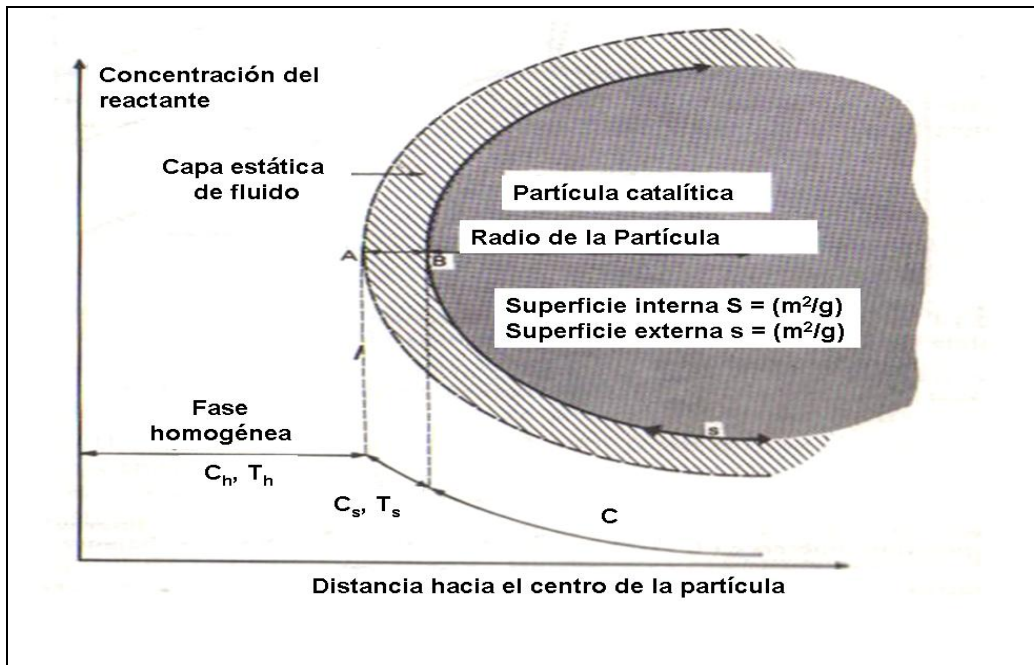


Fig. III.8 Ejemplificación del proceso de difusión externa

Por otra parte, para eliminar el control de la difusión externa se puede efectuar un análisis de variación de la velocidad de reacción en función del flujo y de la masa del catalizador por separado para fijar las condiciones óptimas en las que éste proceso difusivo no controla.

Estos parámetros han sido evaluados en nuestro laboratorio y se han ajustado las condiciones bajo las que las limitaciones por difusión interna y externa en el sistema catalítico sean despreciables.

### III.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

#### III.3.1 ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

Los soportes de alúmina modificada por titania en sus dos relaciones nominales Al/Ti se caracterizaron mediante adsorción física de N<sub>2</sub> en un equipo Autosorb-1 (Quantachrome). El área específica (S<sub>g</sub>) fue determinada por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) que se presenta brevemente en el apéndice V; la obtención del tamaño promedio y volumen de poro se llevó a cabo por el método BJH (Barret, Joyner y Hallenda) con los datos de desorción de las isothermas.

#### III.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de los materiales se obtienen en un difractómetro de rayos X, Siemens D-500 Kristalloflex (radiación Cu K<sub>α</sub>, λ = 1.5406 Å). Los sopotes se analizaron por DRX con el propósito de observar la fase cristalina de los óxidos mixtos calcinados a 500°C, en caso de que estas estén presentes. En cuanto a los catalizadores, se empleó esta técnica para determinar las fases metálicas presentes en materiales sintetizados con una carga metálica total en peso de 4% debido a que tamaños de partícula menores a 50 Å<sup>0</sup> no son identificados en ésta técnica.

Las fichas cristalográficas del Pd y Pt son JCPDS-46-1043 y JCPDS-04-0802 respectivamente, mientras que las de la fase γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y anatasa de la TiO<sub>2</sub> son JCPDS-10-0425 y JCPDS-21-1276 respectivamente.

### III.3.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Se emplea para determinar las temperaturas de reducción y los procesos de reducción que se encuentran involucrados en el material. El equipo que se utiliza es un I.S.R.I. RIG-100 provisto de un detector de conductividad térmica TCD. El flujo de reducción es de 60 cc/min en función de una mezcla de 10 % H<sub>2</sub>/Ar. En el caso de los soportes, se plantea la posibilidad de que alguno de ellos adsorba hidrógeno y por consiguiente limite un poco la reducibilidad de las fases activas, por ello se presentan los perfiles de TPR y se concluye al respecto. Con respecto a los catalizadores, ésta técnica se propuso para identificar las etapas de reducción de los catalizadores monometálicos y bimetálicos en función de las distintas fases activas de Pd y Pt y de los soportes empleados.

### III.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Esta técnica de análisis permite obtener imágenes directas del catalizador, las cuáles nos sirven para observar directamente la morfología del material y estimar el diámetro promedio de partícula a partir de una distribución de tamaño de partícula. Para obtener información suficiente con respecto al diámetro de partícula debe evaluarse un buen número de micrografías e intentar visualizar desde varias regiones del catalizador. El equipo que se empleó para realizar estos análisis es un microscopio electrónico Zeiss DSM 940 y las muestras fueron evaluadas a un voltaje de aceleración de 120 kV y  $\lambda = 0.034 \text{ \AA}$ .

#### III.3.4.1 Preparación de muestras para análisis en MET:

Para realizar estudios por microscopía electrónica de transmisión (MET) se requiere que las muestras sean lo suficientemente delgadas (aprox.  $200 \text{ \AA}$ ), en un área suficientemente grande ( $>10^{-8} \text{ cm}^2$ ) para que la imagen sea representativa del conjunto. Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera:

La muestra se muele cuidadosamente (para evitar calentamientos locales, desplazamientos ó deformaciones de las partículas metálicas) en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Luego, se prepara una suspensión en un líquido inerte para dispersar la muestra, este líquido puede ser isopropanol.

Posteriormente, con un tubo capilar se toma una gota de la suspensión y se deposita sobre una rejilla de carbón para microscopía electrónica la cual ya está preparada para depositar la muestra y llevarla a análisis. En caso que no se tenga la rejilla de carbón, se toma una rejilla común de 200 mesh y se procede a añadirle una película-soporte de colodión, transparente a los electrones, posteriormente, se le deposita una película fina de carbón evaporado y finalmente se añade la muestra que va a ser analizada por esta técnica.

Para la determinación del tamaño de partícula, así como de la distribución de tamaños de partícula se requiere de imágenes precisas de campo claro.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS MIXTOS

#### IV.1.1 ADSORCIÓN DE N<sub>2</sub>

Inicialmente se determinaron las propiedades texturales de los soportes empleados. Se ha reportado ampliamente que la síntesis de estos materiales por la técnica sol-gel permite obtener un área específica significativa en comparación con otras técnicas (51, 52).

En la Tabla IV.1 se presentan las propiedades texturales del óxido mixto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> en 2 diferentes relaciones nominales Al/Ti sintetizados por la técnica sol-gel a baja temperatura, así como las de alúmina comercial para fines de comparación.

Tabla IV.1. Propiedades texturales de los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> preparados vía sol-gel, calcinados a 773K y de alúmina comercial.

<b>Muestra</b>	<b>Área específica S<sub>g</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Vol. de poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diám. promedio de poro (A)</b>
AT2	491	0.48	40
AT1	432	0.48	44
A	380	0.60	48

Con respecto al área específica, S<sub>g</sub>, se obtuvieron valores alrededor de 450 m<sup>2</sup>/g para los materiales de AT1 y AT2, esto representa un 20% mayor que el valor del área específica de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De los dos óxidos mixtos, el material con la menor cantidad de titanio, AT2, presenta mayor área específica. En cuanto al volumen de poro, en los óxidos mixtos son ligeramente inferiores (9%) con respecto a la  $Al_2O_3$  comercial.

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  de los soportes de óxidos mixtos se presentan en la fig. IV.1.

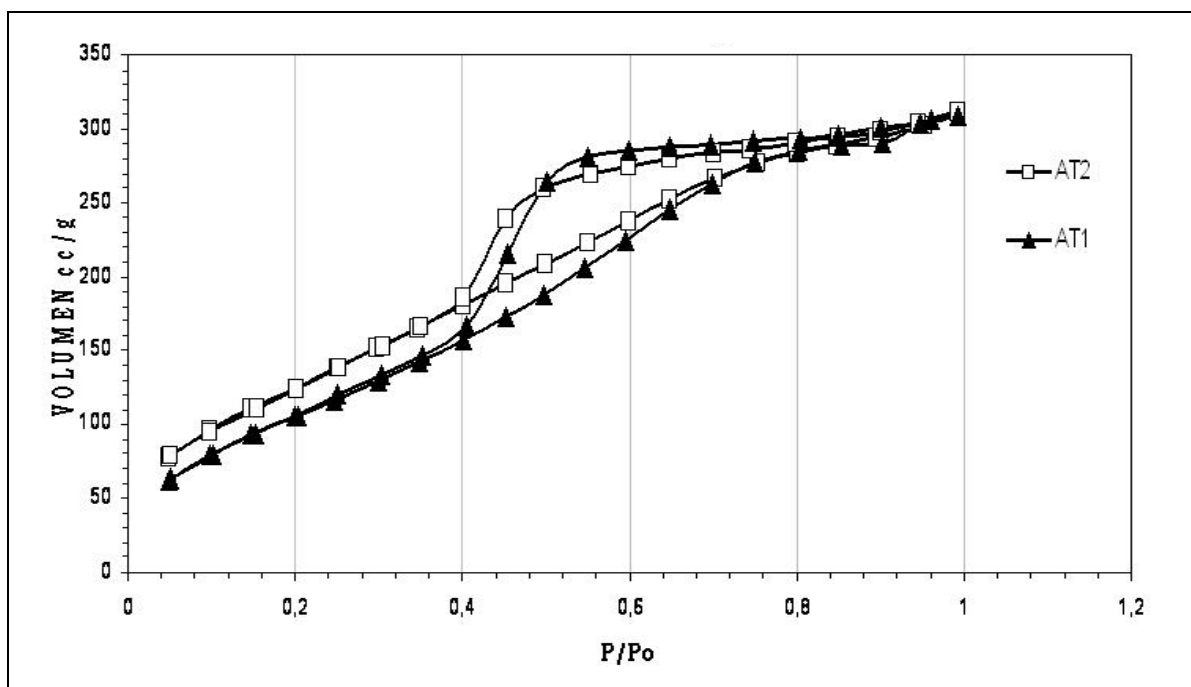


Fig. IV.1. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los óxidos mixtos de AT2 y AT1 sintetizados por el método sol-gel y calcinados a  $500^\circ C$ .

Tales isothermas corresponden al tipo IV [87], lo que indica condensación capilar en los poros. Este tipo de isoterma está asociada con mesoporosidad y usualmente exhibe histéresis entre el proceso de adsorción y desorción. En las dos isothermas se presenta el efecto de histéresis, en este caso podemos señalar que corresponde a poros de tipo cuello de botella, según la clasificación de De Boer [88].



Por otro lado, se observa en la fig. IV.2 que el diámetro promedio de poro exhibe picos máximos centrados entre 32 y 44  $\text{Å}$ , lo que corresponde a la región de mesoporos.

Ambas curvas presentan tamaños de poro solamente en el dominio de 15 a 100  $\text{Å}$ . Este resultado es requerido en procesos de HDT de moléculas aromáticas y/o azufradas cuyo diámetro cinético se encuentra dentro de este rango.

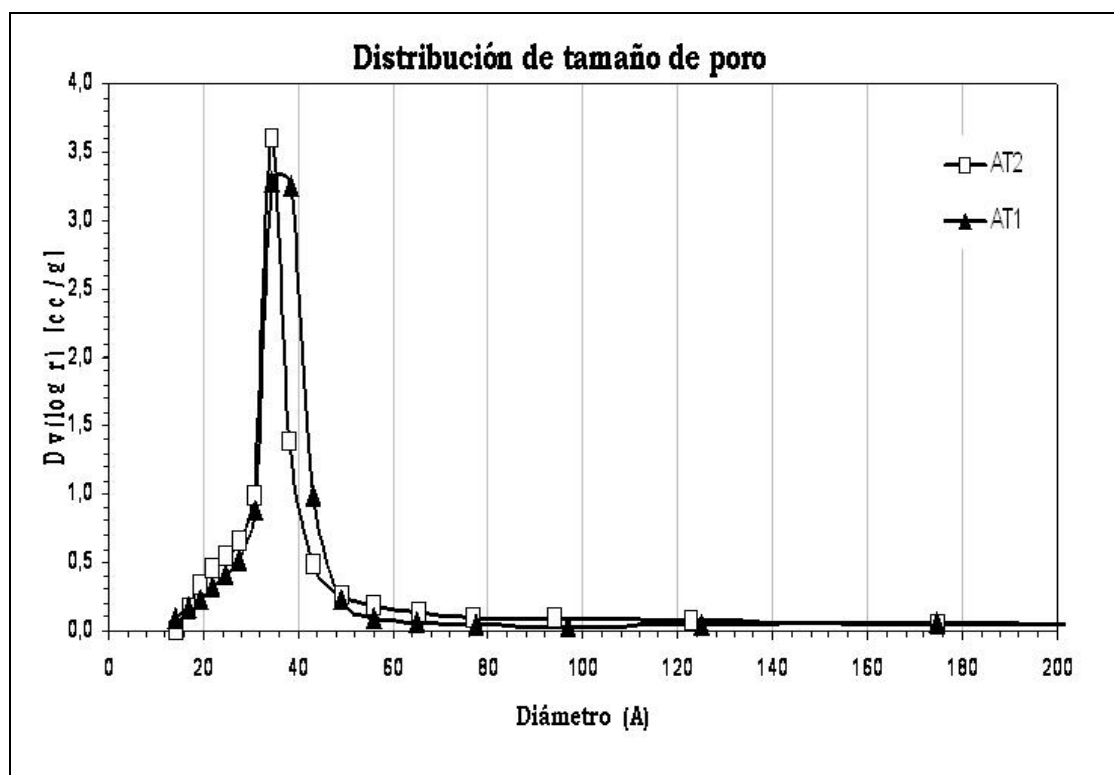


Fig. IV.2. Distribución de tamaño de poro, DTP, de los soportes de óxidos mixtos de AT2 y AT1 sintetizados por el método sol-gel y calcinados a 500°C

#### IV.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Como se señaló anteriormente, la difracción de rayos-X se emplea en este trabajo para obtener información acerca del orden estructural de los soportes de óxidos mixtos y de algunos catalizadores, como se verá más adelante.

En la figura IV.3 se observa la serie de difractogramas de los soportes empleados en la síntesis de los catalizadores. En primer lugar tenemos a la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A), en cuyo difractograma se aprecian los picos característicos de la fase gamma.

Con respecto a los soportes de óxidos mixtos, AT2 y AT1, calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , en la siguiente figura se observa que estos materiales son amorfos o en algunas regiones microcristalinos, por lo que se sugiere que no ocurre segregación de fases de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{TiO}_2$ , en acuerdo con lo encontrado por I.R. Galindo et al. [66].

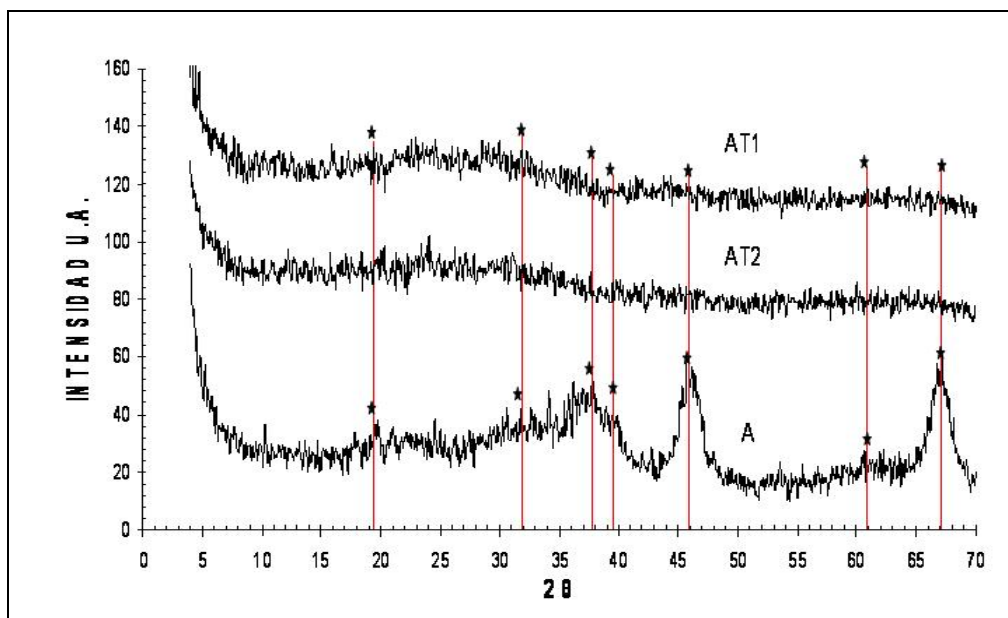


Fig. IV.3. Patrones de difracción para la alúmina y los óxidos mixtos AT2 y AT1 sintetizados por el método sol-gel y calcinados a  $500^\circ\text{C}$ . \* =  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### IV.1.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Esta técnica se lleva a cabo en los soportes de óxidos mixtos y de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con el propósito de identificar las temperaturas de reducción de tales materiales, en caso de ocurrir estos procesos. También se consideran como referencia para la caracterización de los catalizadores soportados en estos materiales.

En la fig. IV.4 se presentan los perfiles de TPR evaluados hasta  $900^\circ\text{C}$  de los 3 soportes empleados en la síntesis de los catalizadores. En el caso de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observa una línea recta en el transcurso del proceso de reducción, es decir, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no consume hidrógeno en la totalidad del experimento y el proceso coincide con la línea base del equipo. Esto concuerda con lo reportado en la literatura [89].

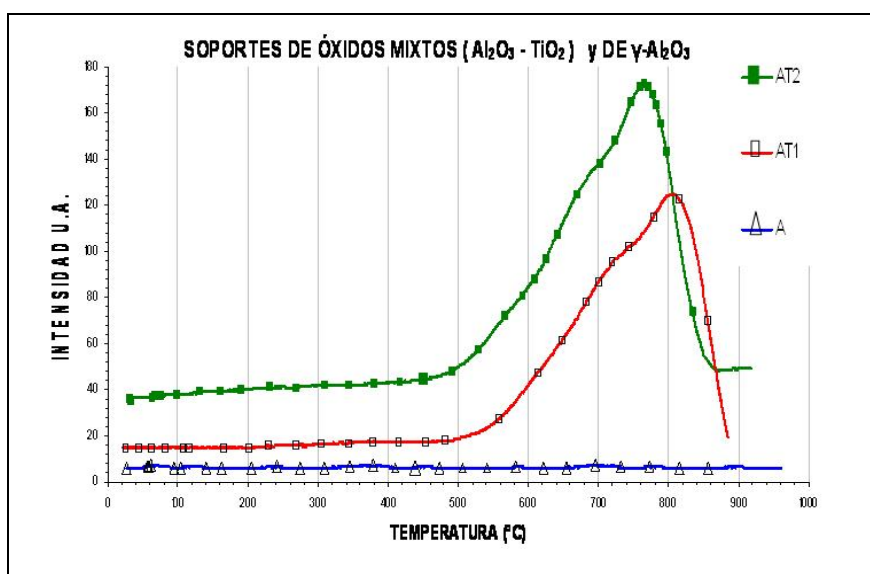


Fig. IV.4. Perfiles de TPR de los soportes de A, AT2 y AT1 preparados por el método sol-gel y calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, en relación a los soportes de óxidos mixtos en la fig. IV.4 se observa que los procesos de reducción son muy similares y que en ambos se tienen 2 picos de reducción a temperaturas muy cercanas.

En general, se observa que la reducción del óxido mixto inicia a partir de 500°C y que el área de reducción de estos picos es bastante amplia. El primer pico, de menor intensidad, es atribuido a la reducción de  $\text{TiO}_2$  superficial y el segundo es atribuido a la reducción de  $\text{TiO}_2$  en el bulk [90, 91]. El perfil de reducción de la  $\text{TiO}_2$  pura no se presenta aquí pero es bien sabido [30] que es parcialmente reducida a  $\text{TiO}_{2-x}$  a partir de temperaturas de 500°C bajo atmósfera de  $\text{H}_2$ .

De la gráfica se observa que el soporte de AT2 se reduce 50°C antes (670°C) con respecto al de AT1 (720°C), lo mismo ocurre con el segundo pico de reducción de AT2 (760°C), el cual se presenta 40°C antes que el de AT1 (800°C). Esta observación sugiere que en el soporte de AT1 la  $\text{TiO}_2$  está concentrada en su mayoría en el bulk de la alúmina, lo que no ocurre con el soporte de AT2, el cual puede tener mayor cantidad de titania superficial por lo tanto los procesos de reducción se presentan a temperaturas ligeramente menores en AT2.

Cabe recordar que se había señalado la posibilidad de que los soportes, en particular los de óxidos mixtos, comiencen a reducirse a las temperaturas de reducción de los metales Pd ó Pt [90, 91], y ello no permita distinguir la reducción de las fases activas, por lo que más adelante se presentan los perfiles de reducción correspondientes a los metales soportados en estos óxidos mixtos y se concluye al respecto.

## **IV.2 REACTIVIDAD DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS DE Pd Y Pt SOPORTADOS EN ALÚMINA Y ÓXIDOS MIXTOS.**

### IV.2.1 CATALIZADORES DE Pt

Inicialmente, se llevaron a cabo evaluaciones cinéticas en hidrogenación de bifenilo con catalizadores de Pt soportados en alúmina y en los óxidos mixtos de AT2 y AT1 en presencia de 275 ppm de azufre. La sal precursora de la fase metálica se varió en cada uno de los materiales. Como ya se mencionó antes, en el caso del Pt se tienen dos sales precursoras que son:  $H_2PtCl_6$  y  $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot xH_2O$ , la primera (ex-cloruro), es una sal comúnmente empleada en la mayoría de las síntesis de este catalizador, es decir, es la sal ordinaria para la obtención de la fase metálica del Pt [82, 95]. La segunda sal denominada ex-amino no ha sido explorada ampliamente en la síntesis de este catalizador aunque la hemos encontrado reportada en algunos sistemas Pd-Pt soportados en  $Al_2O_3$  [87]. Para estos catalizadores monometálicos se han determinado las constantes cinéticas de desaparición de bifenilo a un tiempo de 8 h bajo las condiciones de operación ya señaladas en el cap. III.

En la tabla IV.2 se presentan las constantes cinéticas de estos catalizadores y también del catalizador Pt-6/A-00 evaluado en ausencia de  $CS_2$  con fines comparativos. Para este catalizador, la constante cinética es de un orden de magnitud mayor con respecto a los demás materiales. En cuanto a los catalizadores evaluados con 275 ppm de S, el catalizador de Pt-6/A es el más activo. Asimismo la actividad del catalizador sintetizado con precursor ex-cloruro es el doble de la que se obtuvo con el precursor ex-amino, ambos soportados en  $Al_2O_3$ .

Por el lado del soporte, en la misma tabla se observa que el catalizador sintetizado con precursor ex-cloruro soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es 2 veces más activo que el soportado en AT2 y 3 veces más activo que el soportado en AT1. Asimismo, de los catalizadores sintetizados con precursor ex-amino, el soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es 7 y 15 veces más activo que los soportados en AT2 y AT1 respectivamente.

Tabla IV.2. Constantes cinéticas de desaparición de BIF para los catalizadores de Pt (1% peso) soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial y AT2 evaluados con 275 ppm de S.

<i>Catalizador</i>	$k \times 10^6$ ( $\text{m}^3/\text{kg cat} * \text{s}$ )
<i>Pt-6/A</i>	3.1
<i>Pt-6/AT2</i>	1.5
<i>Pt-6/AT1</i>	1
<i>Pt-N/A</i>	1.5
<i>Pt-N/AT2</i>	0.2
<i>Pt-N/AT1</i>	0.1
<i>Pt-6/A-00<sup>a</sup></i>	68.3

<sup>a</sup> catalizador de Pt evaluado en ausencia de  $\text{CS}_2$ .

Los productos obtenidos e identificados por cromatografía de gases son el ciclohexilbenceno y el biciclohexil, los cuáles forman parte de una reacción secuencial, en donde, a medida que se produce la hidrogenación del primer anillo aromático (ver fig. I.2) dependiendo de la capacidad hidrogenante del catalizador se obtiene el BCH como producto principal. Cabe señalar que no se identificaron productos de crackeo.

Posteriormente se evalúan los catalizadores de Pd bajo las mismas condiciones de reacción. Los resultados se reportan a continuación.

## IV.2.2 CATALIZADORES DE Pd

Para los catalizadores de Pd soportados en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AT2 y AT1, las sales precursoras del metal fueron:  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . De la tabla IV.3 observamos que en estos catalizadores el uso del precursor amino soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  condujo a una actividad 5 veces mayor con respecto al catalizador Pd-3/A sintetizado con precursor ex-cloruro. Por otro lado, para el sistema Pd/AT1, el catalizador sintetizado a partir del ex-cloruro fue ocho veces más activo que el preparado ex-amino, la misma tendencia se presenta con el Pd soportado en AT2 aunque la actividad es solo el doble para el catalizador sintetizado con el ex-cloruro respecto al sintetizado a partir del amino.

Tabla IV.3. Constantes cinéticas de desaparición de BIF para los catalizadores de Pd (1% peso) soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial y AT2.

<i>Catalizador</i>	$k \times 10^6$ ( $\text{m}^3/\text{kg cat} \cdot \text{s}$ )
<i>Pd-3/A</i>	0.4
<i>Pd-3/AT2</i>	1
<i>Pd-3/AT1</i>	1.6
<i>Pd-N/A</i>	2.2
<i>Pd-N/AT2</i>	0.4
<i>Pd-N/AT1</i>	0.2

Esto indica un efecto del soporte en los procesos involucrados en la síntesis impactando el comportamiento catalítico, al menos en los catalizadores de Pd sintetizados con precursores ex-cloruro. Cabe señalar que en ésta fase metálica se observa una ligera mejora en la actividad al

emplear precursores amino, sobre todo soportados en alúmina comercial, mientras que en los catalizadores con precursores ex-cloruro se observa lo contrario, el soporte de AT1 provee mayor actividad al sistema. Por lo tanto, en estas evaluaciones catalíticas tanto los precursores ex-amino como el soporte de óxidos mixtos empiezan a cobrar interés.

En cuanto a los resultados de rendimiento de productos a diferentes conversiones de bifenilo, en la figura IV.5 se presentan los resultados del catalizador evaluado en ausencia de azufre, Pt-6/A-00, con fines de presentar el rendimiento para todo el rango de conversiones.

En esta figura se observa que a medida que se hidrogena el primer anillo aromático del bifenilo, se obtiene ciclohexilbenceno y éste a su vez se hidrogena en el último anillo aromático, el cuál, como ya se ha señalado es más difícil de hidrogenar para obtener el biciclohexil.

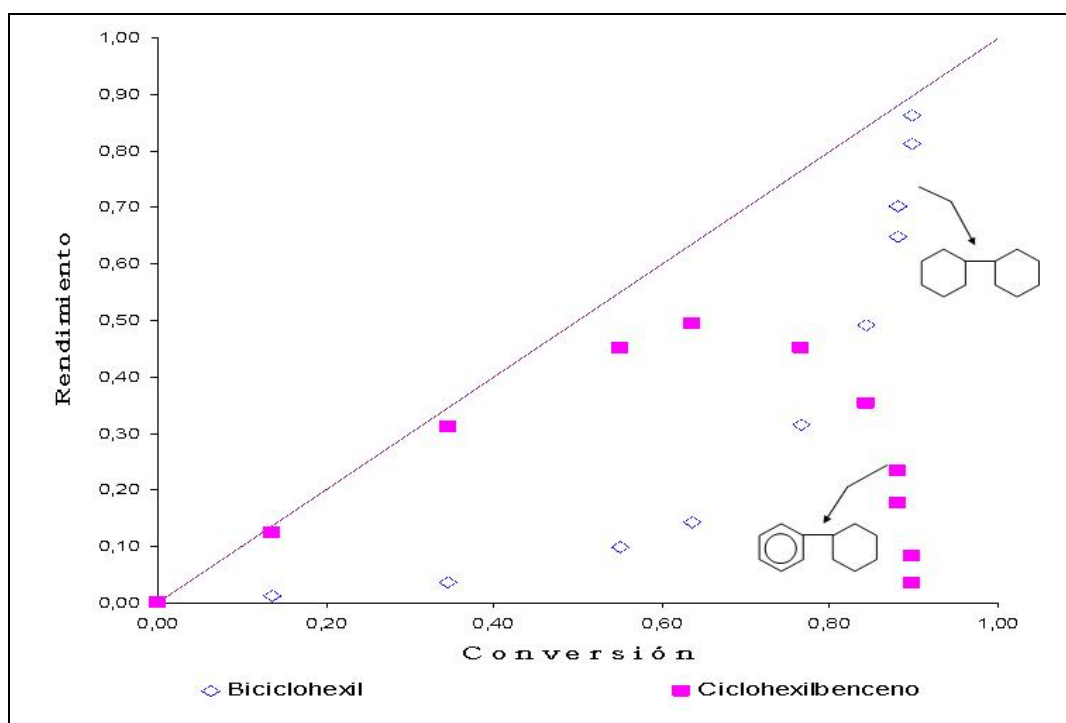


Fig. IV.5. Rendimientos hacia ciclohexilbenceno y biciclohexil en función de la conversión en la HID de BIF para el catalizador Pt6/A-00, evaluado sin conc. de S.



En general, la distribución de productos corresponde a la red reaccional de hidrogenación de bifenilo presentada en la fig. I.2 y se observa en todas las evaluaciones cinéticas de los catalizadores monometálicos.

Hasta este punto, en relación al Pt, los resultados nos hacen suponer que los precursores ex-amino del metal no le proporcionan al catalizador una mayor actividad, lo cual ya ha sido reportado por otros autores [92] mientras que en el Pd, aunque la actividad es ligeramente menor en general, el precursor ex-amino fue el más activo soportado en alúmina comercial. Por lo tanto, es interesante analizar la actividad catalítica de estas fases activas como catalizador bimetálico empleando como sales precursoras tanto las sales ex-cloruro como las sales ex-amino y caracterizarlos posteriormente en su fase metálica para distinguir en función de qué parámetros (interacción entre el Pd y el Pt ó interacciones metal-soporte, entre otros) la actividad es mayor.

Además, hasta ahora las evaluaciones cinéticas se han llevado a cabo a una concentración fija en ppm de azufre, por lo que para cumplir uno de los objetivos particulares, se evaluarán los catalizadores bimetálicos bajo 3 concentraciones de azufre, las cuáles son 138, 275 y 550 ppm de S en función del CS<sub>2</sub> añadido al sistema de reacción y con estos resultados se puede concluir en términos de tiorresistencia, en relación al precursor y al soporte en cada caso.

### **IV.3 ANÁLISIS DE TIORRESISTENCIA EN LA REACTIVIDAD DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS DE Pd-Pt SOPORTADOS EN ALÚMINA Y ALÚMINA MODIFICADA POR TITANIA.**

#### **IV.3.1 EXPERIMENTOS A 138, 275 Y 550 PPM DE AZUFRE.**

Se llevaron a cabo evaluaciones cinéticas en el rango de concentraciones en ppm de S señalado anteriormente en la hidrogenación de bifenilo de los catalizadores bimetálicos Pd-Pt soportados en A, AT2 y AT1, considerando las sales precursoras ex-cloruro y ex-amino.

Al emplear soportes de óxidos mixtos, AT2 y AT1 en los catalizadores bimetálicos, se intenta dilucidar sobre el efecto del contenido de  $TiO_2$  en la tiorresistencia y actividad hidrogenante de estos materiales. Además, algunos autores [93] sugieren el uso de un soporte más ácido para favorecer la resistencia a compuestos azufrados, aunque también se ha reportado [94] que un exceso de acidez genera productos de craqueo y en consecuencia desactivación por depósito de coque.

En la tabla IV.4 se presentan los valores de las constantes cinéticas de desaparición de bifenil para todo el rango en ppm de S. Inicialmente, al comparar la actividad de los catalizadores bimetálicos (tabla IV.4) con respecto a los monometálicos (tablas IV.2,3) evaluados en presencia de 275 ppm de S, se observa que no hay beneficio en el bimetalico sintetizado a partir de precursores ex-cloruro soportados en  $Al_2O_3$  y AT2. No obstante, se observa que el catalizador bimetalico soportado en AT1 es más activo que los respectivos monometálicos.

Tabla IV.4. Constantes cinéticas de reacción en HID de BIF de catalizadores bimetálicos Pd-Pt (1% peso) soportados en A, AT2 y AT1, evaluados a distintas concs. en ppm de S.

Catalizador 138 ppm S	$k \times 10^6$ $m^3/kgcat*s$	Catalizador 275 ppm S	$k \times 10^6$ $m^3/ kgcat*s$	Catalizador 550 ppm S	$k \times 10^6$ $m^3/ kgcat*s$
36/A-138	1	36/A-275	0.4	36/A-550	0.3
36/AT2-138	1.8	36/AT2-275	1.2	36/AT2-550	0.7
36/AT1-138	5	36/AT1-275	3.7	36/AT1-550	2.5
NN/A-138	7.8	NN/A-275	4.4	NN/A-550	1.3
NN/AT2-138	4.8	NN/AT2-275	3	NN/AT2-550	2.1
NN/AT1-138	6.2	NN/AT1-275	3.9	NN/AT1-550	2.7

Por otro lado, en el caso de los bimetálicos sintetizados con precursores ex-amino el comportamiento es muy distinto, ya que son los que presentan mayor actividad evaluados en presencia de 275 ppm de S que cualquier monometálico ex-amino soportado tanto en  $Al_2O_3$  como en AT2 y AT1. Además, de toda la serie de evaluaciones que involucra a los catalizadores sintetizados con ex-cloruros y ex-aminos, estos últimos son los más activos.

Adicionalmente, las comparaciones entre estos tres bimetálicos ex-amino nos permiten señalar que el catalizador NN/A-275 presenta una actividad 40% mayor que el soportado en AT2 y 20% mayor que cuando es soportado en AT1.

Bajo estas circunstancias, los precursores ex-amino resaltan el interés del sistema bimetálico en la hidrogenación de aromáticos, en particular para una molécula modelo como lo es el bifenil.

Una vez que se han obtenido resultados relevantes en los catalizadores bimetálicos con respecto a los monometálicos a una misma concentración de azufre (275 ppm), queda por analizar lo que ocurre a bajas y altas concentraciones de S.

En primera instancia, hay que señalar que los catalizadores bimetálicos sintetizados con precursores ex-cloruro y soportados en AT1 presentan mayor actividad que cuando son soportados en AT2 y A para todo el rango de concentraciones de azufre.

En la tabla anterior se observa que las constantes cinéticas de desaparición de BIF en el caso de los ex-aminos evaluados a 138 ppm de S son de 60 a 70% mayores comparadas con la evaluación cinética a 275 ppm de S para los 3 soportes. Posteriormente, en cuanto a la adición de 550 ppm de S y comparando los resultados a 275 ppm de S se tiene que las constantes cinéticas a altas concentraciones de azufre son 40% menores para los catalizadores soportados en óxidos mixtos y 3 veces menor al soportarlo en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estos resultados revelan la importancia del contenido de  $\text{TiO}_2$  a elevadas concentraciones de S, lo que se detallará más adelante respecto a la caracterización fisicoquímica.

Finalmente, es importante observar que para los catalizadores sintetizados vía ex-cloruros, la tiorresistencia se observa en función del contenido de titania en el soporte, ya que en todo el rango de concentraciones de azufre el catalizador ex-cloruro soportado en AT1 presenta la mayor tiorresistencia en términos de actividad, lo que no ocurre con los aminos a bajas y medianas concentraciones en ppm de S, en donde el efecto del soporte mixto es relevante en la tiorresistencia a partir de elevadas conc. de azufre (550 ppm).

Con el propósito de señalar gráficamente y en cierta medida de manera más clara la tiorresistencia en estos materiales, en la figura IV.6 se presentan las constantes cinéticas de desaparición del BIF en función del precursor y del soporte y se discute de manera más detallada cada uno de los casos.

#### IV.3.2 EFECTO DEL PRECURSOR Y DEL SOPORTE EN LA TIORRESISTENCIA DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS

De nuestros resultados de actividad catalítica sobresale, en primer lugar, el efecto de la sal precursora y posteriormente, a elevadas concentraciones en ppm de S, el efecto de la adición de  $\text{TiO}_2$  en la actividad catalítica.

Como se puede apreciar en la fig. IV.6, los catalizadores sintetizados con los precursores de sales amino son los que muestran la mayor tiorresistencia en términos de actividad catalítica. Lo anterior es evidente en estos catalizadores ex-amino cuando las fases metálicas se soportan en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial a medianas y bajas concentraciones de azufre, mientras que al evaluarlo a altas concentraciones en ppm de S, el soporte de AT1 es el que provee la mayor tiorresistencia.

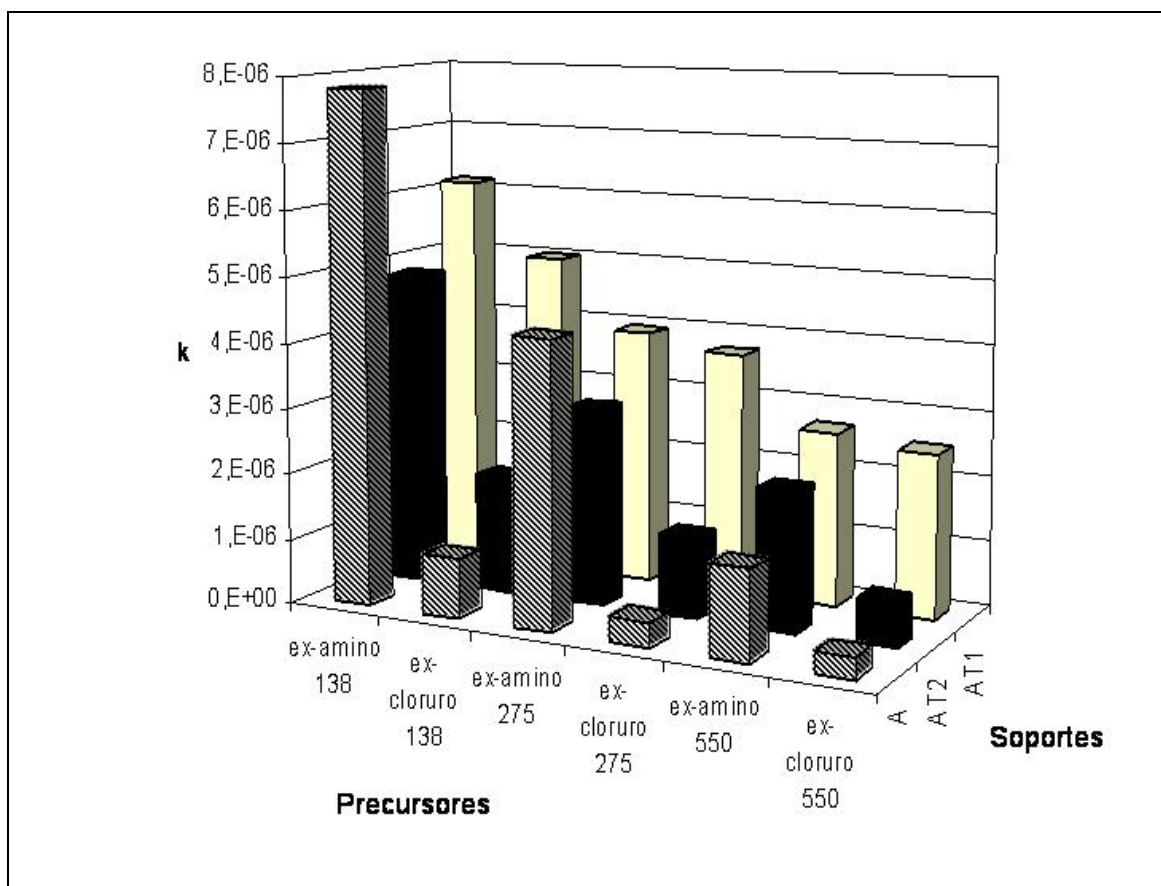


Fig. IV.6. Comparación de constantes cinéticas de desaparición de BIF empleando catalizadores de Pd-Pt sintetizados con precursores ex-cloruro y ex-amino soportados en alúmina y en alúmina modificada con titanía.

Por otro lado, de los catalizadores sintetizados con los precursores ex-cloruro, los soportados en AT1 son los que resisten más el envenenamiento para todo el rango de concentraciones en ppm de S.

Además, cuando los bimetálicos ex-cloruro o ex-amino se soportan en AT1 la actividad es semejante para ambos catalizadores a altas concentraciones en ppm de S, aunque los aminos mantienen una resistencia ligeramente mayor al envenenamiento por moléculas azufradas, sobre todo cuando son evaluados a 138 ppm de S.

Es evidente que la cantidad de S en el sistema genera diferentes resultados de actividad, por lo que, faltaría investigar que es lo que ocurre en los catalizadores más activos en ausencia de S. Por lo tanto, a continuación se presenta la evaluación catalítica de dos catalizadores ex-amino identificados como NN/A-00 y NN/AT1-00.

Además, para fines de comparación se evalúa a 275 ppm de S un catalizador de NiMo soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado en nuestro laboratorio con una discusión del comportamiento de una fase activa más conocida y empleada industrialmente y con este resultado se puede plantear la posibilidad de introducir metales preciosos tales como Pd y Pt en cargas de hidrotratamiento de crudo a concentraciones de S hasta de 500 ppm.

IV.3.2.1 Reactividad de catalizadores bimetálicos de Pd-Pt evaluados en ausencia de azufre.

Como se aprecia en la tabla IV.4 dos de los catalizadores más activos a bajas y altas concs. de S son NN/A y NN/AT1 respectivamente por lo que se evalúan en reacción bajo las mismas condiciones pero en ausencia de azufre. En la tabla IV.5 se presentan los resultados de las evaluaciones cinéticas en función de las constantes de desaparición de bifenilo.

Tabla IV.5. Constantes cinéticas de reacción en la HID de BIF de catalizadores bimetálicos de Pd-Pt (1% peso) evaluados en ausencia de azufre.

Catalizador PdPt , 0 ppm S	$k \times 10^6$ $m^3/kgcat * s$
NN/A-00	14.7
NN/AT1-00	175

Este resultado es interesante ya que, anteriormente el catalizador NN/A evaluado a 138 ppm de S fue más activo que el soportado en AT1 y fue disminuyendo su actividad a medida que la concentración de azufre se incrementa a 550 ppm; bajo esa concentración de S el soporte de AT1 provee mayor tiorresistencia al sistema. No obstante, a partir de este último resultado de evaluación catalítica nos damos cuenta que el catalizador soportado en AT1 también se mantiene como el más activo en ausencia de azufre y resalta el hecho que su actividad sea un orden de magnitud mayor con respecto al catalizador amino soportado en  $Al_2O_3$  y que sea dos veces más activo que el catalizador monometálico de Pt soportado en  $Al_2O_3$  evaluado también en ausencia de azufre, (ver tabla IV.2).



#### IV.3.2.2 Reactividad del catalizador de NiMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.

De los catalizadores que se emplean en los procesos de HDT se ha señalado [20] que de los CoMo, NiMo y NiW, el NiMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el más hidrogenante. Para fines comparativos, se evalúa el NiMo/A en presencia de 275 ppm S.

Tabla IV.6. Constante cinética de reacción en HID de BIF de un catalizador de níquel-molibdeno soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial evaluado a 275 ppm de S.

Catalizador NiMo/A	$k \times 10^6$ $m^3/ kg\ cat * s$
NiMo/A-275	4.3

Se observa de los datos de la tabla IV.4 y IV.6 que la actividad de este catalizador es semejante a la que presentan los bimetálicos ex-amino soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en AT1 bajo las mismas condiciones de operación. Incluso, considerando el factor de error en las evaluaciones cinéticas, el catalizador bimetálico sintetizado con precursores ex cloruro y soportado en AT1 se asemeja en actividad a este catalizador de NiMo.

Por lo tanto se sugiere que el proyecto es viable en la cuestión de introducir nuevas fases activas a partir de metales preciosos tales como Pd y Pt sintetizados con precursores aminos y soportados en óxidos mixtos para mejorar la tiorresistencia de este sistema.

A continuación, se aborda la caracterización fisicoquímica de los catalizadores para intentar explicar éste y otros efectos.

## **IV.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS DE Pd, Pt MÁS ACTIVOS EN HIDROGENACIÓN DE BIFENIL.**

### IV.4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

#### IV.4.1.1 Catalizadores monometálicos

Se llevó a cabo esta prueba con el propósito de determinar, dentro de los límites de esta técnica, el orden estructural de los catalizadores monometálicos de Pt, Pd y bimetálicos soportados en alúmina, AT2 y AT1. Estos catalizadores fueron sintetizados con 4% en peso de carga metálica total de acuerdo a la metodología señalada en el capítulo III, debido a que en estudios anteriores [95] se señala que es difícil observar señales que correspondan a metales como el Pt y el Pd cuando los catalizadores contienen solo 1% en peso de carga metálica, esto es debido a que las partículas metálicas de los catalizadores al 1% en peso de estos materiales poseen generalmente un tamaño de partícula inferior a  $50 \text{ \AA}$ , lo que ha sido señalado por microscopía electrónica de transmisión.

En el caso de los catalizadores monometálicos se propuso observar las señales de difracción del Pt soportado en alúmina sintetizado con los dos precursores de la fase metálica, Pt6/A y PtN/A. De las fichas cristalográficas, JCPDS, se conoce el ángulo  $2\theta$  al que se presenta el Pt (100%) = 39.77 y el Pt (53%) = 46.24, además, sabemos que la  $\gamma$ -alúmina tiene dos de sus picos de difracción en valores muy cercanos a los señalados para el Pt, 39.52 y 45.92 respectivamente por lo que se sugiere que los picos podrían abarcar mayor área y generar mayor intensidad en caso de que la carga de Pt en la superficie fuera detectada, lo cual no se observa en la figura IV.7 aún al 4% en carga metálica. Esto indica que el

metal está bien disperso en la superficie del soporte y que no se tienen conglomerados de metal de consideración en estos materiales.

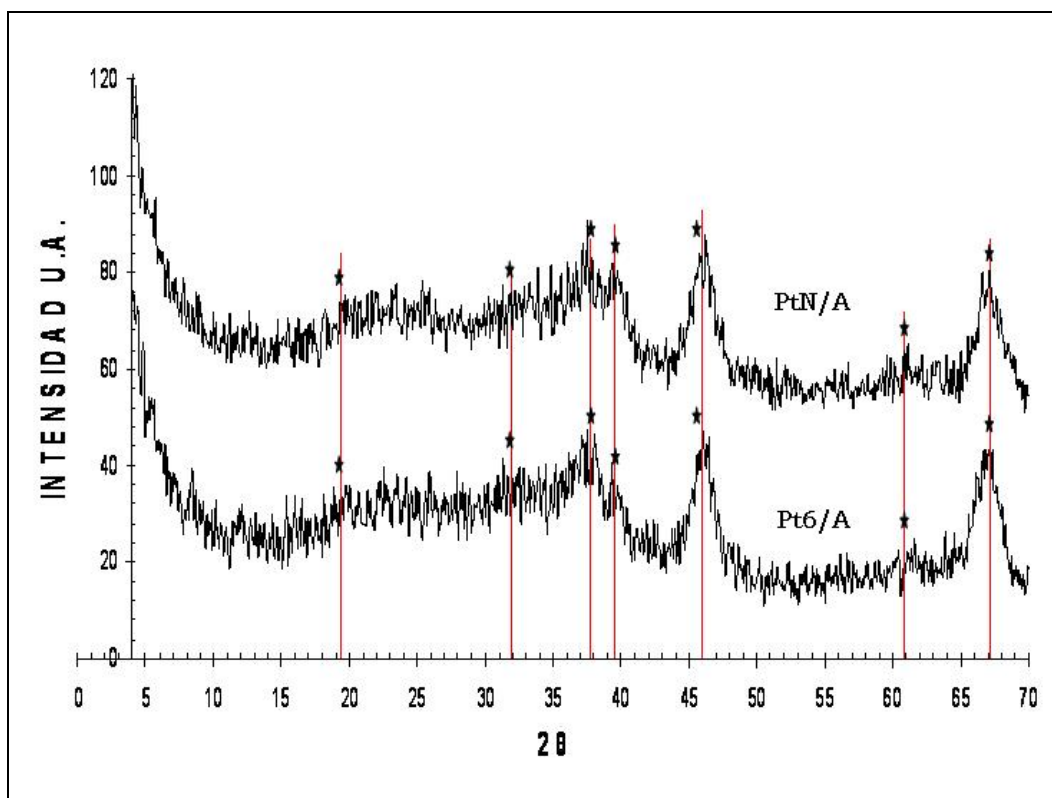


Fig. IV.7. Difractogramas de los catalizadores Pt6/A y PtN/A con 4% carga metálica soportados en alúmina reducidos a 350°C en flujo de H<sub>2</sub>. \* = γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### IV.4.1.2 Catalizadores bimetálicos:

Como se señaló anteriormente, en la sección de DRX de soportes, los materiales de AT1 y AT2 sintetizados vía sol-gel son amorfos y/o en algunas zonas microcristalinos. Por otro lado, en el caso de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial que se presenta, se pueden observar las señales de difracción con respecto a la ficha cristalográfica de este material. De la fig. IV.8 se observa que los difractogramas de los catalizadores bimetálicos sintetizados con los 4 precursores no presentan señales de difracción

referentes a las fases metálicas de Pd ó Pt cuando son soportados tanto en  $\gamma$ -alúmina como en AT1, esto a su vez también indica que la fase metálica está bien dispersa en la superficie del soporte, tanto de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como de óxidos mixtos.

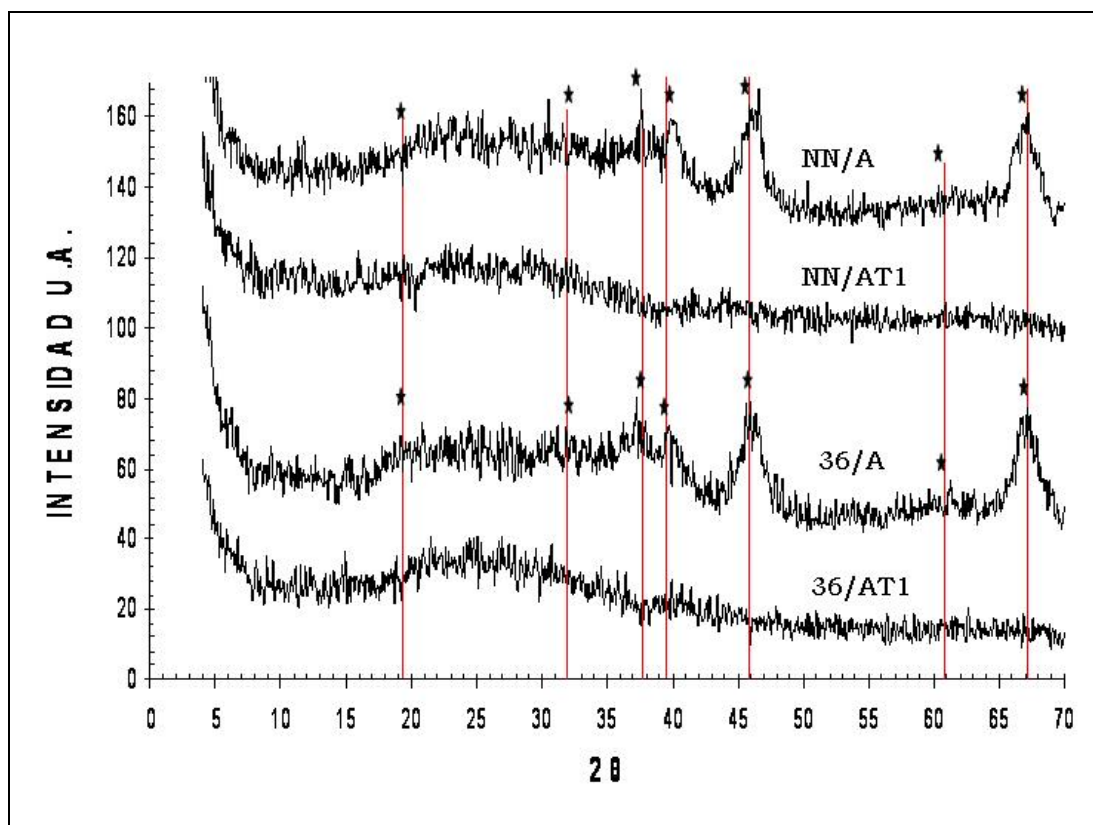


Fig. IV.8. Difractogramas de los catalizadores NN/A, NN/AT1, 36/A y 36/AT1 con 4% carga metálica soportados en A y AT1 reducidos a 350°C en flujo de H<sub>2</sub>. \* =  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## IV.4.2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

### IV.4.2.1 *Catalizadores monometálicos*

En la fig. IV.9 se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt monometálico ex-cloruro soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y en AT2 y los perfiles de los soportes con fines de comparación.

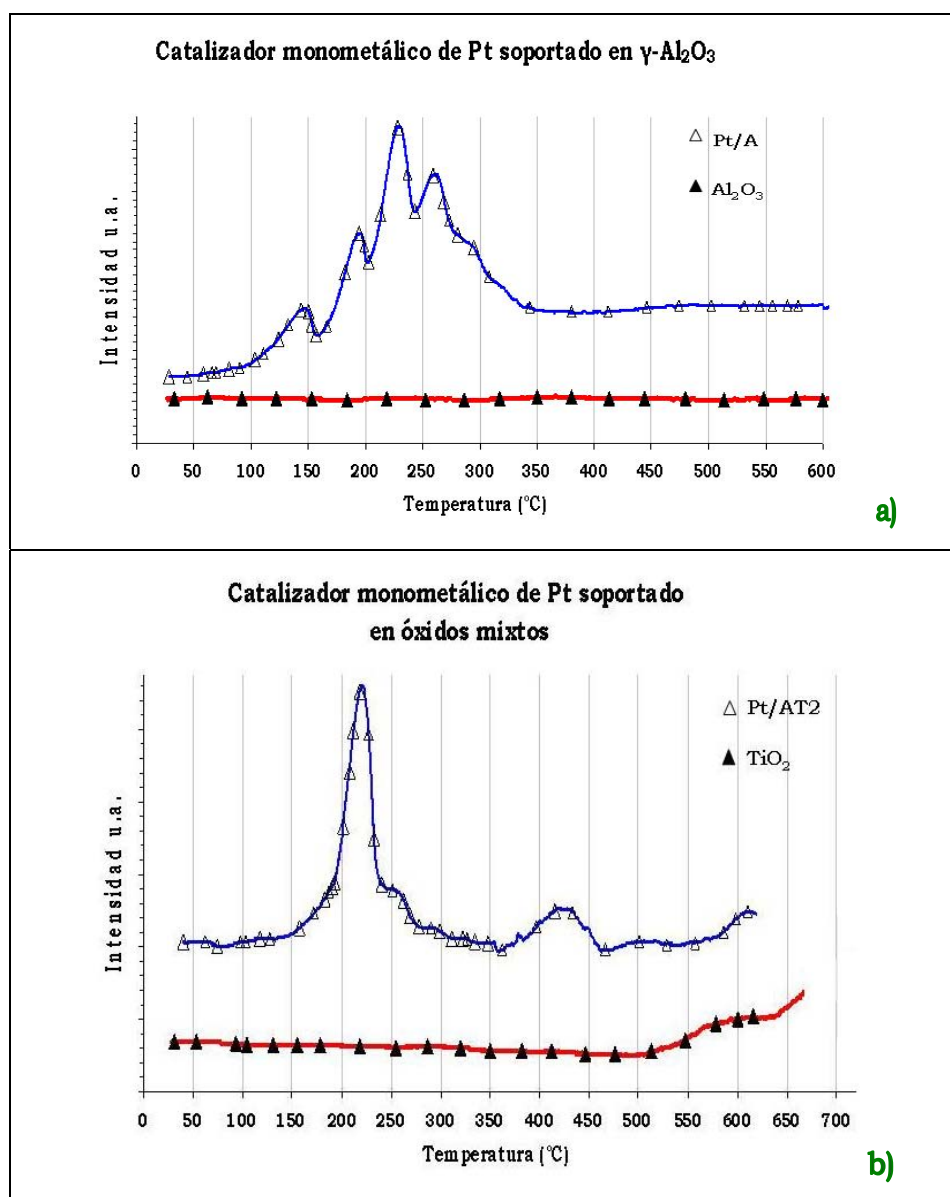


Fig. IV.9. Perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Pt ex-cloruro soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y AT2.

De la fig. IV.9 a) se observa que el soporte no interfiere en ninguno de los procesos de reducción ya que éste no se reduce en todo el experimento, sin embargo para el catalizador b) el soporte se reduce a partir de 500°C aunque tampoco se observa que interfiera en los procesos de reducción del Pt, los cuales ocurren a temperaturas inferiores a ésta y se explicarán más adelante.

Se ha señalado [96, 97] que la reducibilidad de Pt y Pd difiere, dependiendo de la naturaleza del precursor de la fase activa. Lo anterior puede atribuirse a cambios en las interacciones electrónicas del metal con el soporte empleado a partir de la síntesis del material. En este contexto, de la fig. IV.10 se observan para el caso del Pt y con excepción del catalizador Pt6/AT2, dos procesos de reducción importantes, uno pequeño que tiene su máximo en 140°C, seguido por un proceso más grande cuyo máximo está en 230°C para el catalizador Pt-6/A y se presenta a 240°C para el catalizador Pt-N/AT2.

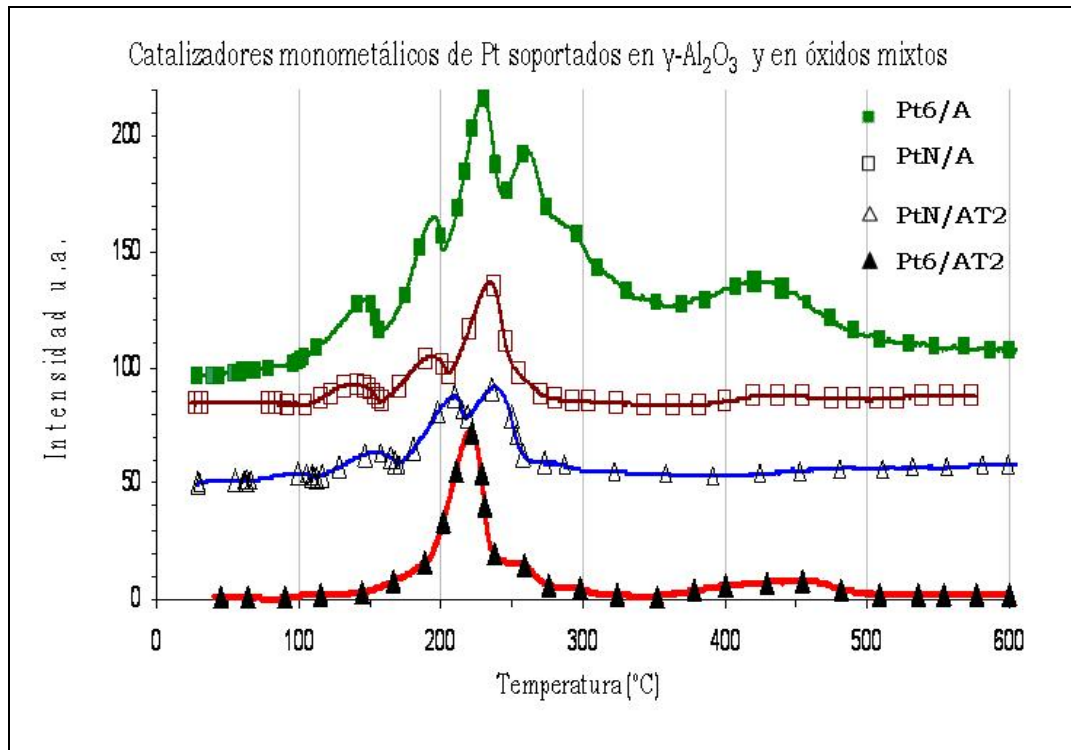


Fig. IV.10 Perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Pt soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y AT2.

En el caso del catalizador Pt6/AT2, el primer proceso de reducción señalado en los tres catalizadores restantes, no se observa y solo se presenta el segundo proceso con un máximo también alrededor de 230°C. Cabe señalar que en los cuatro catalizadores se presenta un tercer proceso que inicia a 400°C y tiene su máximo en 430°C, por lo que, los primeros dos procesos de reducción se asocian a Pt superficial en donde el tamaño y posición de los picos depende del tamaño del cristalito y de la fuerza de interacción metal-soporte mientras que el tercer proceso se asocia a Pt en el bulk [97]. Cabe señalar que el tercer proceso es más intenso para los catalizadores ex-cloruro soportados tanto en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como en AT2.

Por otro lado, en los catalizadores de Pd hay comportamientos distintos en relación al precursor y al soporte. En la Fig. IV.11 observamos para el caso de los catalizadores ex-cloruro soportados en A y en AT2 que la reducción del Pd a partir de la temperatura ambiente es de baja intensidad y que la desorción de hidrógeno en el Pd se presenta a 70 y 90°C respectivamente y más adelante se observan dos procesos de reducción de Pd con máximos en 150°C y 220°C para el catalizador Pd-3/A y con máximos en 160°C y 230°C para el catalizador Pd-3/AT2, éstos últimos procesos son atribuidos a Pd superficial siendo más intensa la señal alrededor de 150°C para los 2 catalizadores. Además, cuando el Pd es soportado en AT2 éste presenta un proceso de reducción a partir de 350°C atribuido a Pd en el bulk, lo cual no se observa en los demás catalizadores de Pd.

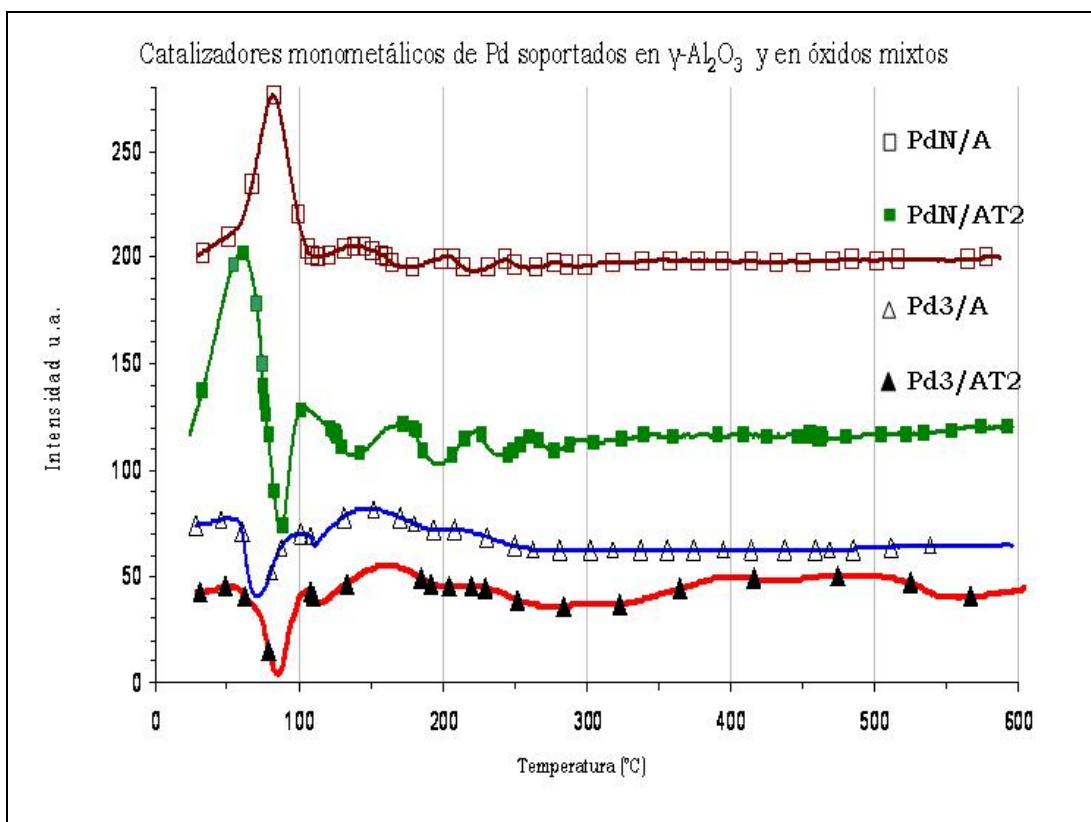


Fig. IV.11. Perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Pd soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y AT2.

Para el caso de los catalizadores de Pd ex-amino se observa un primer proceso de reducción que ha sido reportado en la literatura [44] a partir de  $30^\circ\text{C}$  con máximos en  $60$  y  $80^\circ\text{C}$  para los catalizadores PdN/AT2 y PdN/A, el siguiente proceso que se presenta en el catalizador PdN/AT2 es la desorción de hidrógeno con un mínimo en  $90^\circ\text{C}$ . Este proceso de desorción no se presenta en el catalizador PdN/A. Posteriormente, a partir de  $100^\circ\text{C}$  estos catalizadores presentan una serie de picos de reducción de baja intensidad hasta  $300^\circ\text{C}$ , señales atribuidas a Pd superficial, y a partir de esa temperatura ya no se observan señales que puedan asociarse con la reducción de Pd.



#### IV.4.2.2 Catalizadores bimetálicos:

A continuación, se presentan en las figs. IV.12 y IV.13 los perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos de Pd-Pt sintetizados con precursores ex-cloruro y ex-amino respectivamente.

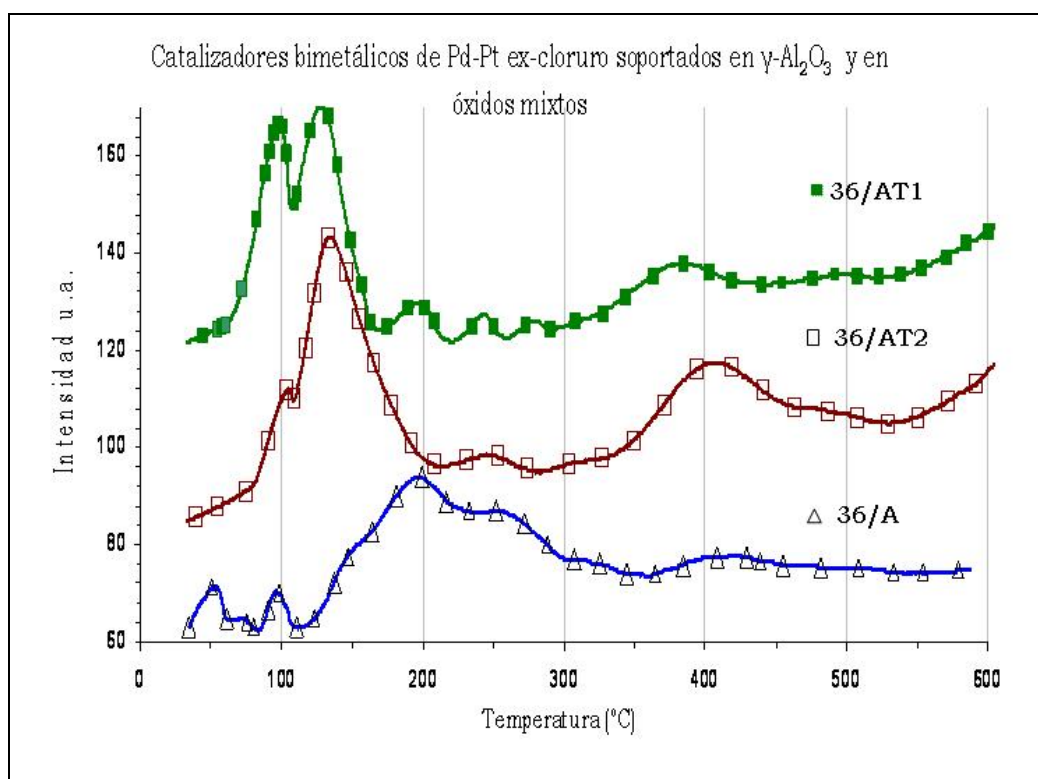


Fig. IV.12. Perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos de Pd:Pt (rel. molar 4:1) sintetizados con precursores ex-cloruros y soportados en AT1, AT2 y A.

En los catalizadores ex-cloruro, se observa de la figura IV.12 que estos se reducen a una temperatura inferior cuando son soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, lo que sugiere que hay una interacción electrónica de los metales con la TiO<sub>2</sub> y ésta mejora la reducción de las fases activas. En la figura anterior se observa que en el catalizador 36/AT1 el primer proceso inicia a partir de una temperatura de 80°C y se observan tres procesos importantes con

máximos en 100°C, 140°C en 200°C, procesos atribuidos a la reducción de fase bimetálica y de Pt superficial.

Posteriormente, se observa un par de reducciones a 250 y 280°C asociadas con Pt metálico superficial. En el catalizador 36/AT2 los primeros dos procesos de reducción son muy similares pero el tercero se presenta con un máximo en 250°C asociado también a Pt superficial.

Por otro lado, en los catalizadores soportados en AT2 y AT1 se observa un pico de reducción en AT1 a 380°C y en AT2 a 400°C, estas señales son asociadas a metal reducido en el bulk.

Cabe mencionar que en el catalizador soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  este pico también se presenta a 400°C, pero la señal de éste es muy débil. La reducción de metal en el bulk puede ser atribuida a la adición de  $\text{TiO}_2$  por una interacción fuerte metal soporte, SMSI.

En lo que respecta al bimetálico ex-cloruro soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se presenta un pico positivo en 50°C atribuido al consumo de hidrógeno por parte del Pd y un pico negativo aprox. en 80°C asignado a la descomposición del hidruro de paladio, procesos similares a los que se señalaron en el caso del Pd monometálico.

A temperaturas mayores se presentan tres procesos de reducción superpuestos entre 150 y 300°C, los cuales son asignados a la reducción de especies de Pd [44] y Pt [30], esto sugiere que durante la síntesis de este catalizador fueron formadas partículas heteroatómicas compuestas de Pd y Pt con segregación de fases.

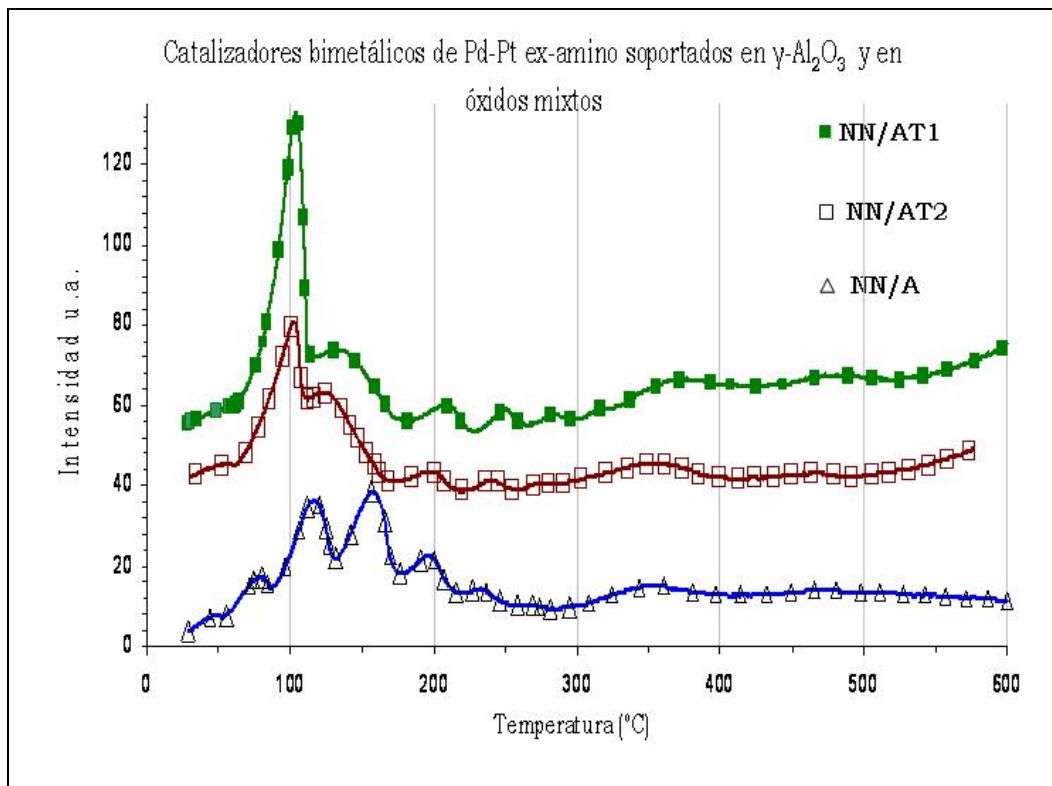


Fig. IV.13. Perfiles de TPR de los catalizadores bimetalicos de Pd:Pt (rel. molar 4:1) sintetizados con precursores ex-aminos y soportados en AT1, AT2 y A.

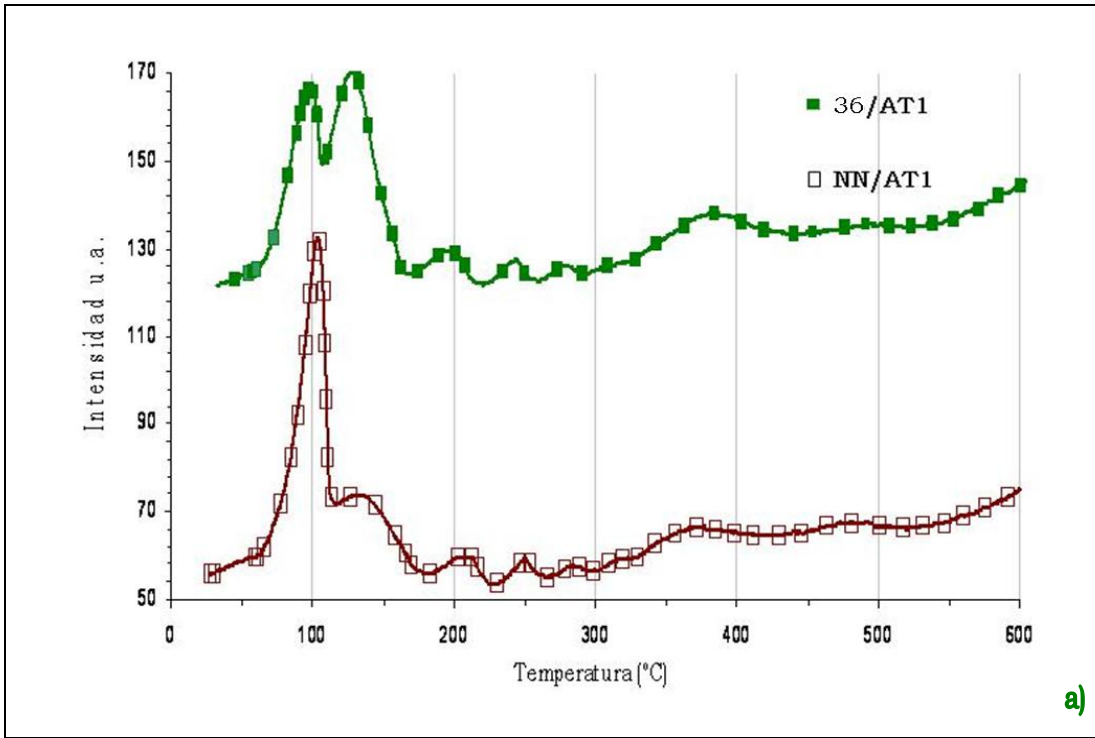
En la Fig. IV.13 se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores ex-amino. Es evidente que la señal que habíamos atribuido a metal en el bulk disminuye notoriamente al emplear los precursores ex-amino y que las señales en el proceso de reducción del bimetalico soportado en AT1 y AT2 se observan a temperaturas inferiores que en el bimetalico soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En los catalizadores soportados en óxidos mixtos se tiene un máximo en 110°C, señal atribuida a la formación de especies bimetalicas. Posteriormente, se observan señales débiles de reducción de metal asociadas con Pt a 140°C y Pd superficial de 180 a 280°C de acuerdo a los perfiles de TPR de los monometalicos.

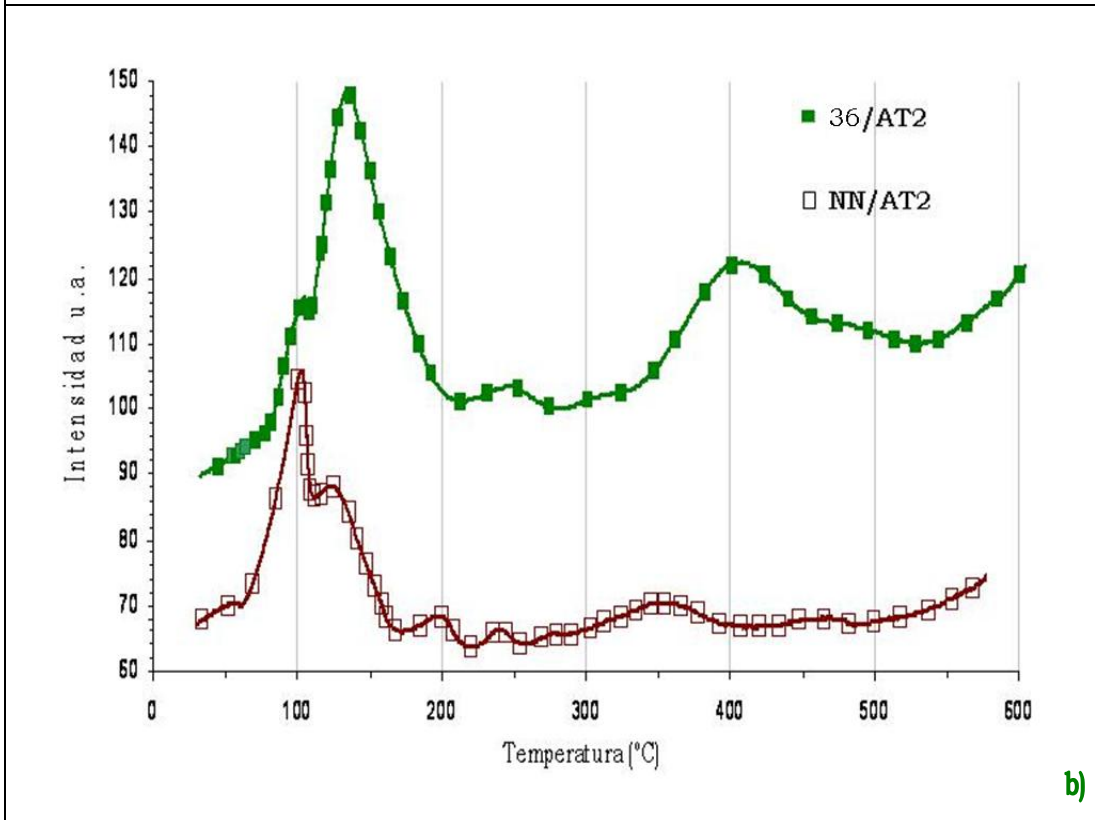
Por otro lado, el proceso de reducción del bimetálico ex-amino soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inicia con un pico a  $80^\circ\text{C}$  como máximo y luego se observan tres picos mas a  $130^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$  asociados a Pt y Pd superficial y a diferentes tamaños de cristalito del metal.

Además, observamos dos picos de reducción en los bimetálicos soportados en óxidos mixtos a partir de  $300^\circ\text{C}$ . Cuando se emplea el soporte de AT1, el primero de estos picos tiene un máximo en  $380^\circ\text{C}$ . en lo que respecta al material soportado en AT2 el máximo en la señal se presenta a a  $350^\circ\text{C}$ , es decir,  $30^\circ\text{C}$  antes que en el material soportado en AT1. cabe señalar que en el catalizador soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  también se presenta esta señal de reducción a  $350^\circ\text{C}$ . Estos resultados nos permiten señalar que la reducción del óxido metálico es mayor en la superficie del catalizador que en el bulk y por lo tanto la interacción metal-soporte en la superficie es también mayor cuando empleamos el soporte de AT1 y lo podemos relacionar con la actividad del catalizador sobre todo a concentraciones de 550 ppm de S.

En seguida, para observar el efecto del precursor se presentan en la fig. IV.14 a), b) y c) , los perfiles de TPR de los catalizadores ex-cloruro y ex-amino soportados en AT1, AT2 y A en los que se observa una disminución de la temperatura necesaria para formar la fase metálica o bimetálica, según sea el caso y una disminución en la señal de reducción de metal en el bulk al emplear precursores ex-amino, estos resultados los podemos relacionar con la actividad de los materiales y señalar que los catalizadores ex-amino soportados en óxidos mixtos, más activos en todos los casos, se reducen a temperaturas inferiores y con picos mejor definidos que los catalizadores ex-cloruro soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en óxidos mixtos.



a)



b)

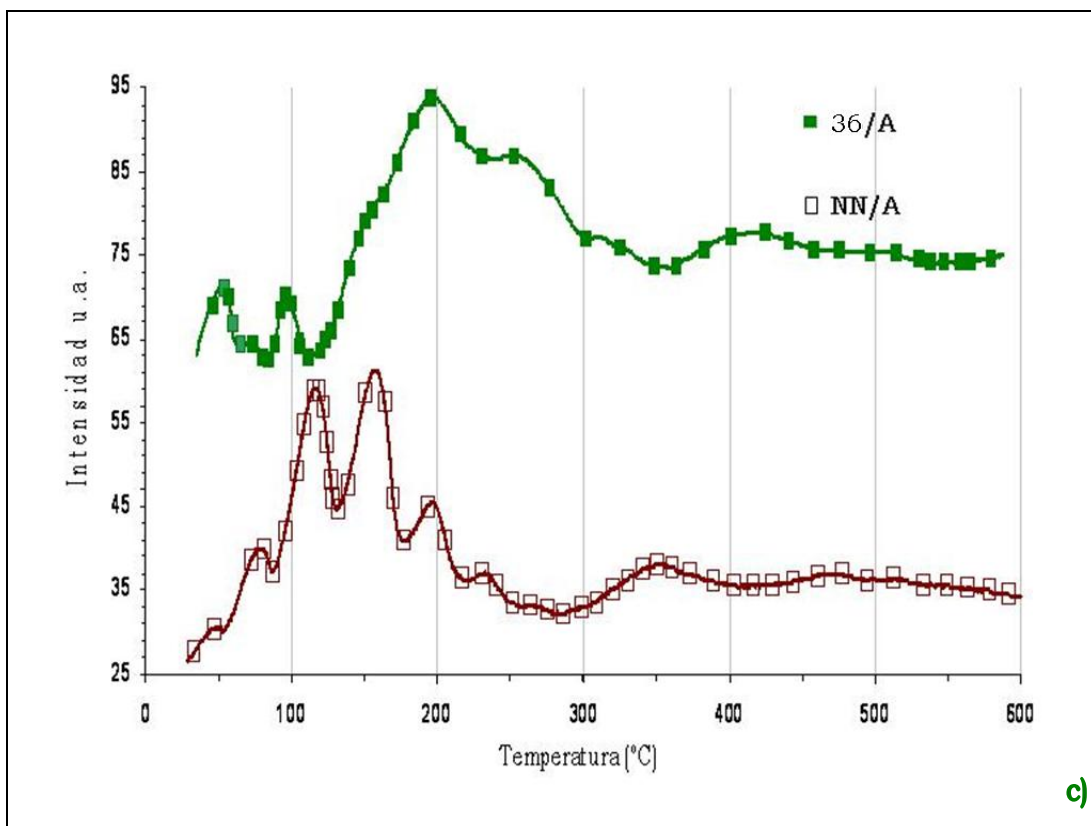


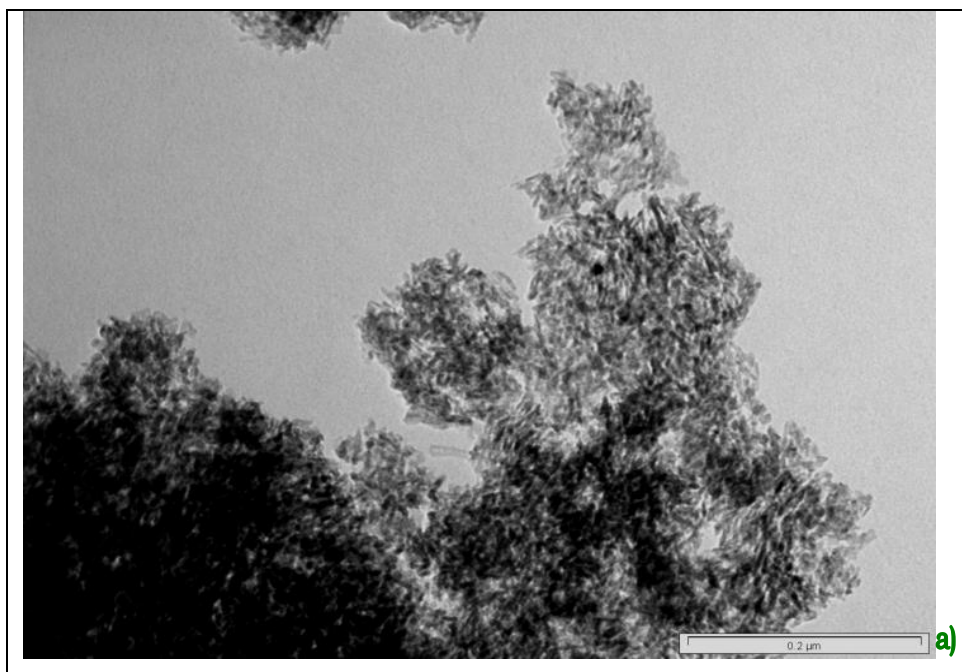
Fig. IV.14 a), b) y c). Perfiles de TPR de los catalizadores bimetálicos de Pd:Pt (rel. molar 4:1). Efecto del precursor en la formación de las fases metálicas.

#### IV.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

El uso de MET en esta investigación es para identificar los tamaños de partícula de los metales en cada catalizador con el propósito de correlacionar este parámetro con la actividad en la hidrogenación de una molécula aromática. Es de interés señalar el efecto del precursor y del soporte a través de los tamaños de partícula de cada uno de los catalizadores sintetizados. Inicialmente, se presentan algunas micrografías de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, de ellas se realiza un conteo de partículas y se obtiene una distribución de tamaños de partícula que se presenta al final, específicamente para los catalizadores bimetálicos, los cuales fueron más tiorresistentes.

#### IV.4.3.1 Catalizadores monometálicos

En el caso particular de los catalizadores monometálicos se presentan las micrografías de los catalizadores más activos. En la figura IV.15 a) y b) se observan las micrografías de los materiales Pt6/A y Pt6/AT2, de ellas podemos señalar que el tamaño promedio de partícula es de  $43 \text{ \AA}$  y  $36 \text{ \AA}$  respectivamente. De los resultados, sobresale que el tamaño de partícula del catalizador Pt6/AT2 es más pequeño que en el catalizador Pt6/A con respecto a  $7 \text{ \AA}$ , es decir, la adición de  $\text{TiO}_2$  en el soporte de óxidos mixtos provee un tamaño de cristalito ligeramente menor. Aunque, este resultado no lo podemos relacionar con la actividad, ya que se ha señalado [53] que en hidrogenación de aromáticos un menor tamaño de cristal provee mayor actividad y en este caso, el catalizador Pt6/A es dos veces más activo que el Pt6/AT2, ver tabla IV.2.



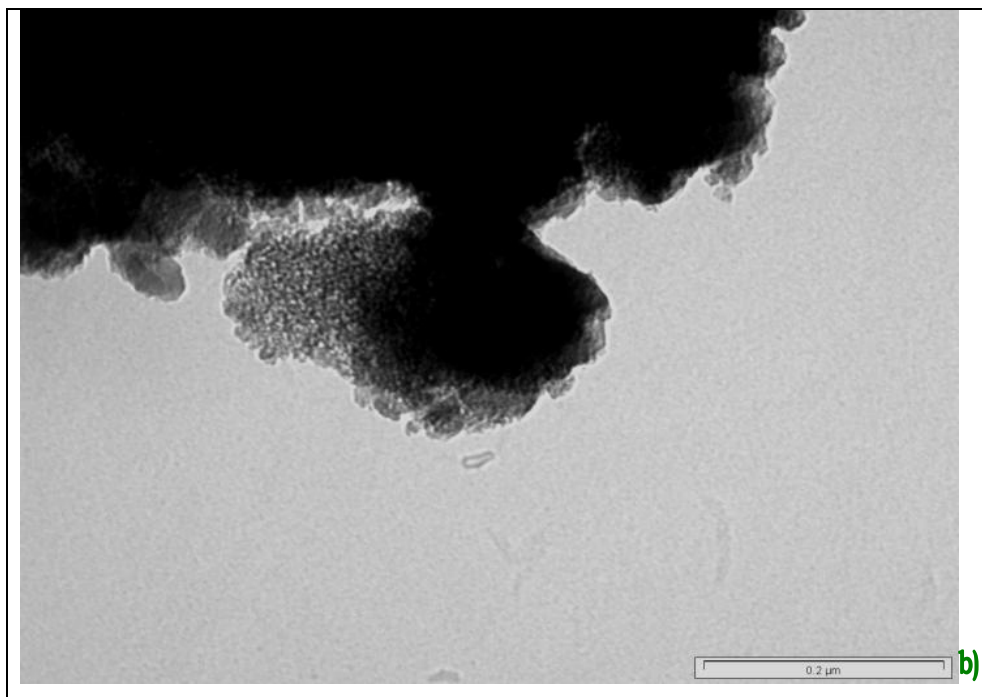


Fig IV.15. a) Micrografías de los catalizadores Pt6/A y b) Pt6/AT2 reducidos a 350°C en atmósfera de H<sub>2</sub>.

Por otra parte, los catalizadores monometálicos de Pt ex-amino no fueron muy activos en la HID de BIF, pero para fines teóricos de la investigación cabe mencionar que los tamaños de cristal son del orden de los catalizadores ex-cloruro.

En lo que respecta al catalizador monometálico de Pd, el tamaño de partícula disminuye también con respecto al contenido de titanía en el soporte. En la figura IV.16 a) y b) se presentan los catalizadores PdN/A y Pd3/AT2. De las distribuciones de tamaño de partícula se señala que las partículas metálicas más grandes las presentan los catalizadores ex-cloruro soportados en A y en menor medida, los materiales ex-amino, de estos, el amino soportado en A ha sido el más activo. En el caso de los catalizadores ex-cloruro, los soportados en óxidos mixtos fueron más activos y presentaron menor tamaño de partícula. Estos últimos tres catalizadores monometálicos ex cloruro son los únicos que presentan la



tendencia que ha sido reportada en la literatura [53] en relación al tamaño de partícula en la HID de aromáticos con la actividad.

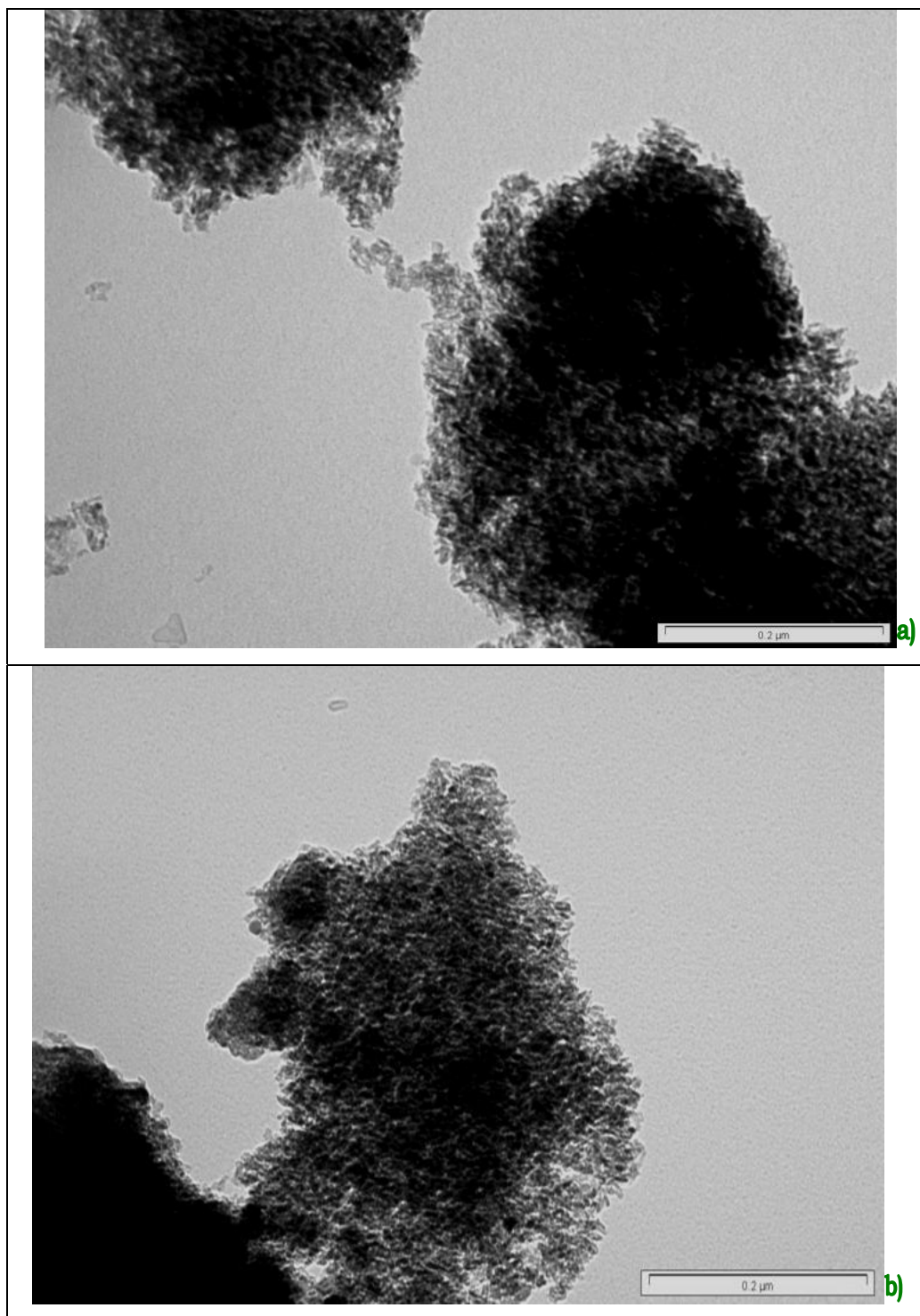
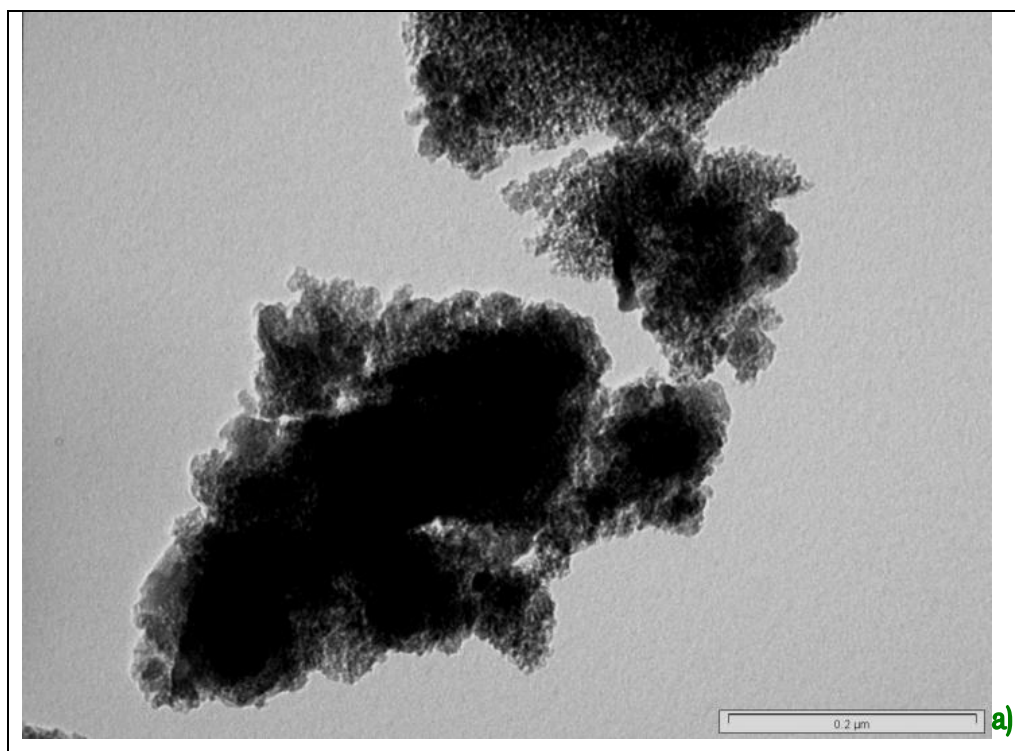


Fig. IV.16 a) Micrografía de los catalizadores PdN/A y b) Pd3/AT2 reducidos a 350°C en atmósfera de H<sub>2</sub>.

#### IV.4.3.2 Catalizadores bimetálicos:

Posteriormente se obtienen las micrografías de los catalizadores bimetálicos y se observa que tanto en el caso de los precursores ex-cloruro como de los ex-amino el tamaño de partícula disminuye a medida que se incrementa el contenido de titania en el catalizador. Cabe señalar que el tamaño de partícula es ligeramente inferior (10-15%) en los catalizadores ex-amino. Por lo tanto, estos resultados los hemos relacionado con la actividad de los catalizadores bimetálicos y con la tiorresistencia de este sistema en reacciones de hidrogenación.

En la fig. IV.17 a) y b) se presentan la micrografías de los catalizadores 36/AT1 y NN/AT1 respectivamente en donde se observan algunas partículas metálicas que nos sirven de base para obtener las distribuciones de tamaño de partícula.



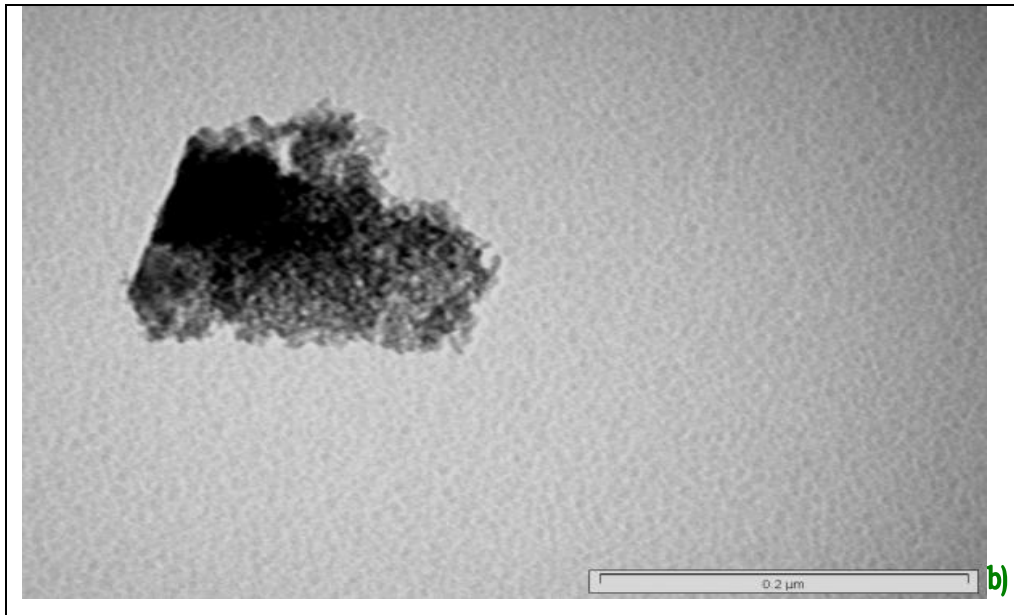


Fig IV.17 a) Micrografía de los catalizadores 36/AT1 y b) NN/AT1 reducidos a 350°C en atmósfera de H<sub>2</sub>.

A continuación, se presentan las distribuciones de tamaño de partícula de los catalizadores bimetálicos en las figuras IV.18 y IV.19.

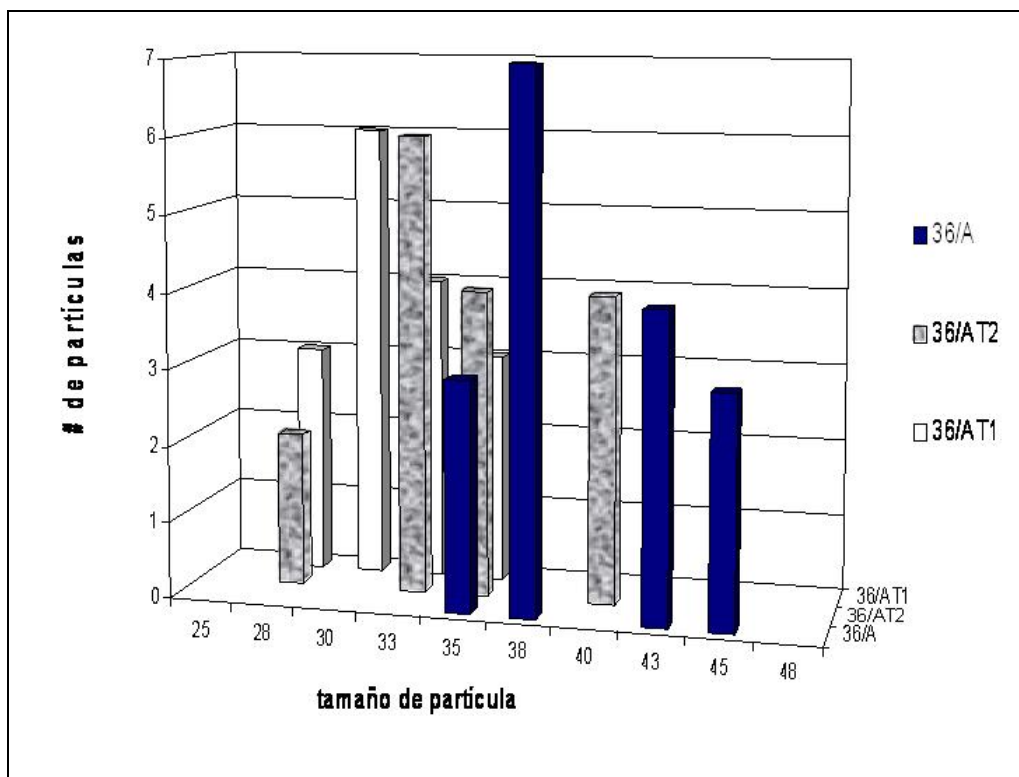


Fig. IV.18. Distribuciones de tamaño de partícula de catalizadores bimetálicos sintetizados con precursores ex-cloruros.

De estas figuras, se observa que los tamaños de partícula de los catalizadores bimetalicos aumenta de acuerdo a la siguiente serie para los bimetalicos ex-cloruro:

$$36/AT1 < 36/AT2 < 36/A$$

y de manera similar, para los bimetalicos ex-amino se tiene la sig. Serie:

$$NN/AT1 < NN/AT2 < NN/A$$

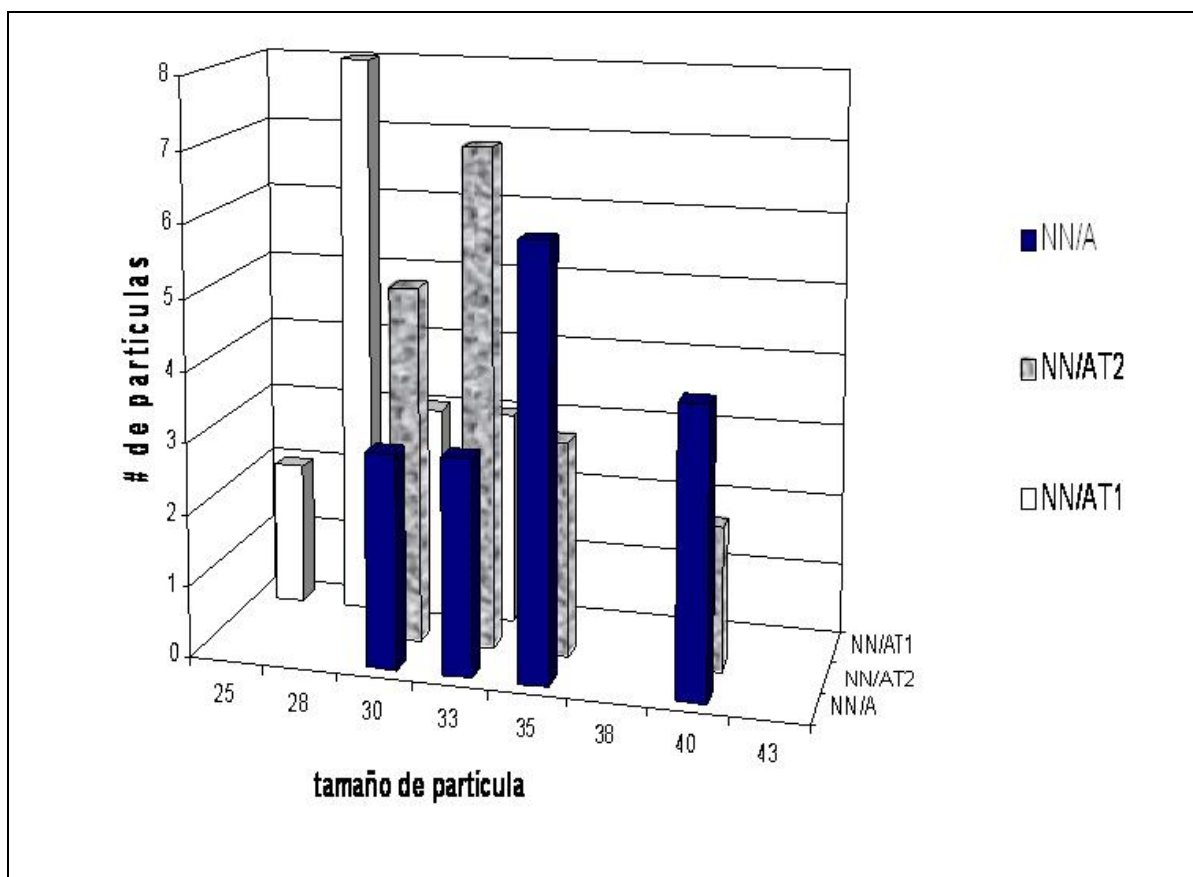


Fig. IV.19. distribuciones de tamaño de partícula de catalizadores bimetalicos sintetizados con precursores ex-amino.

Estos resultados se relacionan directamente con la tiorresistencia que presentan estos materiales, como se aprecia en la tabla IV.4

# CAPÍTULO V

## CONCLUSIONES

- Se reporta el desempeño catalítico de los catalizadores bimetálicos de Pd-Pt sintetizados con distintos precursores de las fases activas y soportados en alúmina comercial y óxidos mixtos de alúmina modificada por titania preparada vía sol-gel.
- En las evaluaciones cinéticas de los catalizadores monometálicos de Pd y Pt, el catalizador de Pt ex-cloruro soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue el más hidrogenante evaluado a una concentración de 275 ppm de azufre, no obstante, el catalizador de Pd ex-amino soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tuvo una actividad relevante, apenas 30% menor que el de Pt ex-cloruro.
- No se observa algún efecto benéfico al evaluar catalizadores bimetálicos ex-cloruros a 275 ppm de azufre soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y AT2, sin embargo al soportarlo en AT1, la actividad se incrementa y podemos señalar que existe sinergia en este bimetálico. Por otro lado, en los bimetálicos ex-amino existe un incremento en la actividad con respecto a los monometálicos ex-amino soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en óxidos mixtos.
- Al evaluar los catalizadores bimetálicos a bajas, medianas y altas concentraciones en ppm de azufre observamos que los ex-amino son los más tiorresistentes y que el soporte de AT1 provee aún mayor tiorresistencia al sistema.

- El catalizador soportado en AT1 y sintetizado con precursores ex-amino es muy hidrogenante en ausencia de azufre, sin embargo, al añadir compuestos azufrados al sistema en bajas y medianas concentraciones (138 y 275 ppm), este disminuye su actividad en mayor medida que la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pero al añadir concentraciones elevadas en ppm de azufre (550) se vuelve el catalizador más tiorresistente.

En lo que respecta a las técnicas de caracterización, a continuación se menciona lo más relevante.

- Por difracción de rayos X se observó que los soportes mixtos de alúmina modificada por titania se encuentran en estado amorfo ya que no se presentó ninguna banda correspondiente a alguna fase de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa o rutilo. Esto indica que los óxidos mixtos no presentaron segregación de fases formando así un óxido mixto real. Por otro lado, no se distinguieron picos correspondientes a las fichas cristalográficas del Pd o Pt en los difractogramas, lo que sugiere que hay buena dispersión en los catalizadores bimetálicos y monometálicos.
- Se han realizado análisis de TPR de diferentes catalizadores monometálicos y bimetálicos encontrándose que la formación de las fases metálicas es un proceso de reducción que se da en varios pasos. Existe evidencia por TPR de la modificación en la reducibilidad, lo cual hemos relacionado con la actividad catalítica en la hidrogenación de bifenilo.

- En general, la reducibilidad de los catalizadores soportados en óxidos mixtos procede a temperaturas inferiores que en la alúmina y se observan picos de reducción más resueltos en los materiales sintetizados con precursores ex-amino respecto a los catalizadores ex-cloruro.
- Adicionalmente, del análisis efectuado por microscopía se ha reportado que el tamaño de partícula en catalizadores de hidrogenación está relacionado directamente con la actividad del mismo, lo cuál fue corroborado en la mayoría de los casos. En estos experimentos se observó que en los catalizadores sintetizados con precursores ex-cloruro y ex-amino disminuye el tamaño de partícula en función del incremento en el contenido de titania en el soporte.

### *TRABAJO A FUTURO*

Este trabajo de investigación desarrollado en estudios de Maestría ha generado muchas preguntas acerca del soporte y del precursor, por lo tanto se plantea llevar a cabo otras técnicas de caracterización con el objetivo de identificar efectos de acidez del soporte, dispersión de los metales en la superficie del soporte, identificar tamaños de partícula por una técnica de mayor resolución, entre otras.

Inicialmente, para medir la acidez del soporte se propone emplear la trimetilfosfina, TMP, como molécula de prueba a través de la técnica de resonancia magnética nuclear, RMN.

Para medir la dispersión de las partículas metálicas se propone la quimisorción de hidrógeno.

Y para la medición de los tamaños de partícula de manera más contundente se propone analizar las muestras por microscopía electrónica de alta resolución.

Estos resultados nos permitirían encontrar tamaños de partícula similares, como los que hemos encontrado, o con una distribución más amplia que la que se presenta a la escala que identificamos nuestras partículas y quizá nuestra interpretación estaría más enfocada en los resultados de la dispersión del metal o en ambos efectos.



## *BIBLIOGRAFÍA*

1. Peter Sogaard-andersen, Barry H. Cooper, National petroleum Refiners Association, 1992.
2. A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catalysis Rev. Sci. Eng.*, 75 (1994).
3. A. Avidan, B. Klein, R. Ragsdale, *Hydroc. Process.*, 80 (2001) 47-53.
4. Edward Furimsky, *Applied Catalysis A: General*, 171 (1998) 177-206.
5. M.P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, *Applied Catalysis A: General* 180 (1999) 53-61.
6. M. Mihaylov, K. Hadjiivanov, N. Abadjieva, D. Klissurski and L. Mintchev, *Preparation of Catalysts VII*, (1998) 295.
7. T. Fujikawa, K. Tsuji, H. Mizuguchi, H. Godo, K. Idei and K. Usui, *Catalysis Letters*, 63 (1999) 27-33.
8. C. Kwak, M.Y. Kim, K. Choi, S.H. Moon, *Applied Catalysis A: General*, 185 (1999) 19-27.
9. B. Liu, Y. Yang, A. Safari, *Applied Catalysis A: General*, 214 (2001) 95-102.
10. E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, *Applied Catalysis B: Environmental*, 18 (1998) 325-330.
11. E. Guillon, J. Lynch, D. Uzio, B. Didillon, *Catalysis Today*, 65 (2001) 201-208.
12. B.H. Cooper, B.B.L. Donnis, *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) 203-223.
13. M. Arai, T. Ebina, M. Shirai, *Applied Surface Science*, 148 (1999) 155-163.
14. K.G. Knudsen, B.H.Cooper, H. Topsoe, *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 205-215.
15. J. F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, title: *Applied Heterogeneous Catalysis*. Edited: 1978.

16. S. Jonpatiwut, Z. Li, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, Ed L. Sughrue, G.W. Dodwell, *Applied Catalysis A: General*, 262 (2004) 241-253.
17. A.V. Sapre and B.C. Gates, *Proc. Des. Dev*, 20 (1981) 68.
18. T. Kabe, W. Quian, Y. Hirai, Li Li and A. Ishihara, *Journal of Catalysis*, 190 (2000) 191-198.
19. V. Vanrysselberghe, R. Le Gall and G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 1235-1242.
20. A. Bunch, L. Zhang G. Karakas, U.S. Ozkan, *Applied Catalysis A: General*, 190 (2000) 51-60.
21. T. C. Ho, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (1988) 117-160.
22. A. Corma, A. Martínez, and V. Martínez-Soria, *Journal of Catalysis*, 169 (1997) 480-489.
23. Lourdes I. Meriño, Aristóbulo Centeno, Sonia A. Giraldo, *Applied Catalysis A: General*, 197 (2000) 61-68.
24. J. R. Grzechowiak, I. Wereszczako, J. Rynkowski, M. Ziolk, *Applied Catalysis A: General*, 250 (2003) 95-103.
25. C.L. Pieck, M.B. González, J.M. Parera, *Applied Catalysis A: General*, 205 (2001) 305-312.
26. J. Quartararo, S. Mignard and S. Kasztelan, *Journal of Catalysis*, 192 (2000) 307-315.
27. S.M. Kovach and R.A. Kmecak, *Symposium on the chemistry for octane improvement*, 1980.
28. E.W. Qian, K. Otani, L.L.A. Ishihara and T. Kabe, *Journal of catalysis*, 221 (2004) 294-301.
29. 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.
30. Neuman Solange de Resende, Jean-Guillaume Eon and Martin Schmal, *Journal of Catalysis*, 183 (1999) 6-13.
31. J. Ramírez, L. Ruiz Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse, *Applied Catalysis A: General*, 93 (1993) 163-180.

32. T. Klimova, H. González, R. Hernández and J. Ramírez, Preparation of Catalysts VII, 1998.
33. J. R. Chang, S.L. Chang and T.B. Lin, Journal of Catalysis, 169 (1997) 338-346.
34. T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, H. Mizuguchi and K. Usui, Applied Catalysis A: General, 192 (2000) 253-261.
35. K. Ito, T. Tomino, M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama, H. Miura, Applied Catalysis A: General, 249 (2003) 19-26.
36. An Li-Dun, Deng You-Quan, Xiao Tian-cun, Xu Hong-bin and Li Sheng-Li, Catalyst Deactivation, 1991.
37. J.P.R. Vissers, V. H.J. de Beer and R. Prins, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 83 (1987) 2145-2155.
38. J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Marroquín, G. Centeno, L.C. Castañeda, F. Alonso, J.A. Muñoz, Ma.T. Gómez, P. Rayo, Applied Catalysis A: General, 233 (2002) 159-170.
39. S.H. Ali and J.G. Goodwin., Journal Of Catalysis, 176 (1998) 3-13.
40. M. Breyse, J. L. Portefaix and M. Vrinat, Catalysis Today, 10 (1991) 489-505.
41. M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, Catalysis Today, 86 (2003) 5-16.
42. G. Murali Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, Catalysis today, 86 (2003) 45-60.
43. M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé, B. Jouguet and C. Leclercq, Congress: Hydrotreatment and hydrotreating of oil fractions, 1998.
44. E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramirez, M. Borque, A. López-Agudo, Applied Catalysis A: General, 165 (1997) 1-13.
45. Chen-Bin wang, Hung-Kuan Lin, Chi Man Ho, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 180 (2002) 285-291.

46. S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breysse, M. Cattenot, V. Belliere, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 181-191.
47. C. Flego, V. Arrigoni, M. Ferrari, R. Riva, L. Zanibelli, *Catalysis Today*, 65 (2001) 265-270.
48. B. Didillon, E. Merlen, T. Pages, D. Uzio, *Preparation of Catalysts VII*, 1998.
49. J.R. Regabulto, K. Agashe, A. Navada, M.L. Bricker and Q. Chen., *Preparation of Catalysts VII*, 1998.
50. B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, title: *Chemistry of Catalytic Processes*, edited: 1980.
51. J. Livage, *Materials Science Forum*, vols. 152-153 (1994) 43-54.
52. K. Segawa, K. Takahashi, S. Satoh, *Catalysis Today*, 63 (2000) 123-131.
53. A. Doudah, P. Marecot, S. Szabo, J. Barbier, *Applied Catalysis A: General*, 225 (2002) 21-31.
54. Yasuaki Okamoto, Keiji Ochiai, Masatoshi Kawano, Keiko Kobayashi, Takeshi Kubota, *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002) 115-127.
55. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori and K. Tanabe, *Journal of Catalysis*, 69 (1981) 434-444.
56. J. Escobar, J.A. de los Reyes and T. Viveros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 666-672.
57. J. A. Montoya, Paz del Angel and T. Viveros, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 944-950.
58. E.Y. Kaneko, S.H. Pulcinelli, V. Teixeira da Silva, C.V. Santilli, *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 71-78.
59. J. Ramírez, T. Klimova, Y. Huerta, J. Aracil, *Applied catalysis A: General*, 118 (1994) 73-86.
60. C. Pophal, F. Kameda, K. Hocino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catalysis Today*, 39 (1997) 21-32.

61. S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catalysis Today*, 45 (1998) 293-298.
62. D.Chang lee, J.H. kim, W.J. Kim, J.H. Kang, S.H. Moon, *Applied Catalysis A: General*, 244 (2003) 83-91.
63. M. Koussathana, D. Vamvouka, H. Economou and X. Verykios, *Applied Catalysis*, 77 (1991) 283-301.
64. H. Yasuda and Y. Yoshimura, *Catalysis Letters*, 46 (1997) 43-48.
65. H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catalysis Today*, 50 (1999) 63-71.
66. I.R. Galindo, J.A. de los Reyes, T. Viveros, J.A. Montoya, D. Chadwick, *Iberoamerican Simposium of catalysis*, 1999.
67. J. Escobar, J.A. de los Reyes, T. Viveros, *Applied Catalysis A. General*, 253 (2003) 151-163.
68. V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General*, 242 (2003) 17-30.
69. A. Renouprez, J. F. Faudon, J. Massardier, J. L. Rousset, P. Delichere and G. Bergeret, *Journal of Catalysis*, 170 (1997) 181.
70. C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Adv. Catal.* 31 (1982) 135.
71. J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J.P. Buitiaux, J. Cusyns, F. Verna, *Adv. Catal.* 37 (1990) 279.
72. J.R. Chang and S.L. Chang, *Journal of Catalysis*, 176, (1998) 42-51.
73. H. Bergem, A. Gitlesen, A. Holmen and E. Blekkan, *Environmental Catalysis*, 1995.
74. Hiroyuki Yasuda, Takashi Kameoka, Toshio Sato, Norihito Kijima, Yuji Yoshimura, *Applied Catalysis A: General*, 185 (1999) L199-L201.
75. T. Fujikawa, K. Idei and K. Usui, *Sekiyu Gakkaishi* 42 (1999) 271-274.
76. R.M. Navarro, B. Pawelec, J.M. Trejo, R. Mariscal, and J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 184-194.

77. Y. Yoshimura, H. Yasuda, T. Sato, N. Kijima, T. Kameoka, *Applied Catalysis A: General*, 207 (2001) 303–307.
78. B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. Van Bokhorst, S. Rojas and J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General*, 225 (2002) 223-237.
79. Metta Chareonpanich, Zhan-Guo Zhang, and Akira Tomita, *Energy & Fuels*, 10 (1996) 927-931.
80. J. L. Rousset, L. Stievano, F.J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A.J. Renouprez, and M. Pellarin, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 335-343.
81. J. L. Rousset, L. Stievano, F.J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A.J. Renouprez, and M. Pellarin, *Journal of Catalysis*, 202 (2001) 163-168.
82. A.E. Cordero-Borboa, E. Sterling-Black, A. Gómez-Cortés, A. Vázquez-Zavala, *Applied Surface Science*, 220 (2003) 169-174.
83. T.B. Flanagan, J.D. Clewley, H. Noh, J. Barker and Y. Sakamoto, *Acta Materialia*, 46 (1998) 2173-2183.
84. Yasuda H., Matsubayashi N., Sato T., Yoshimura Y., *Catalysis Letters*, 54 (1998) 23-32.
85. Adolfo Arcoya and Xose L. Seoane, *Applied Catalysis*, 62 (1990) 35-45.
86. Carberry James J., Title: *Chemical and catalytic reaction engineering*, edited: 1976.
87. Charles N. Satterfield, title: *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, edited: 1991.
88. J.H. De Boer, “The structure and properties of porous materials”, Butterworths London, (1958) p. 68.
89. M.A. Reiche, M. Maciejewski, A. Baiker, *Catalysis Today*, 56 (2000) 347-355.
90. S.K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, M.E. Llanos, *Applied Catalysis A: General*, 244 (2003) 141–153.

91. Sang-Kyung Kim and Son-Ki Ihm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 1967-1972.
92. H.A. Benesi, R.M. Curtis and H.P. Studer, *Journal of Catalysis*, 10 (1968) 328-334.
93. L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher, *Catalysis Today*, 73 (2002) 105-112.
94. K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, and J. P. Wilson, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 63-75.
95. A. Zecua-Fernández, A. Gómez-Cortés, A.E. Cordero-Borboa, A. Vázquez-Zavala, *Applied Surface Science* 182 (2001) 1-11.
96. Jurka Batista, Albin Pintar, D. Mandrino, Monika Jenko, Vincent Martin, *Applied Catalysis A: General*, 206 (2001) 113-124.
97. P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General*, 163 (1997) 145-152.
98. S. Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glöckler, and A. Vaccari, *Journal of Catalysis* 223 (2004) 372-381.

## APÉNDICE I

### Cálculos en la síntesis de soportes

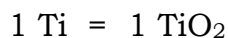
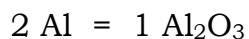
Se prepararon óxidos mixtos con razones molares nominales de aluminio a titanio Al/Ti = 2 y 1.

La síntesis de soportes se realizó con base en los reactivos que se indican en la tabla A.I-1, además se presentan las propiedades físicas necesarias para realizar los cálculos en la síntesis.

Tabla A.I-1. Reactivos, peso molecular y densidad de los alcóxidos metálicos

Reactivos	Peso molecular	Densidad $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Tetra-butóxido de titânio (Ti (OBu) <sub>4</sub> )	340.35	0.955
Tri-sec-butóxido de aluminio (Al(OBu) <sub>3</sub> )	246.33	0.967

Tomando como base de cálculo que se requiere obtener una masa de 10g de soporte, los cálculos se hicieron como se describe a continuación para el caso de Al/Ti = 2, la extensión a cualquier otra razón molar es directa siguiendo el mismo procedimiento:



$$y_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2}{3} = 0.6667 \quad \therefore \quad y_{\text{TiO}_2} = 0.3333$$



El valor de los pesos moleculares de los óxidos puros es:  $PM_{Al_2O_3} = 101.96$  g/mol y  $PM_{TiO_2} = 79.9$  g/mol

El peso molecular del óxido mixto es:

$$PM_{\substack{\text{óxido} \\ \text{mixto}}} = (0.6667) * 101.96 + (0.3333) * 79.90 = 94.6 \text{ g/mol}$$

Inicialmente se va a preparar 10g de soporte AT2,  $\therefore$

$$n_{\substack{\text{óxido} \\ \text{mixto}}} = \frac{10}{94.6} = 0.1057 \text{ mol}$$

ahora se calcula el número de moles de los óxidos puros

$$n_{Al_2O_3} = \frac{10 * (0.6667)}{94.6} = 0.07047 \text{ mol}, \quad n_{TiO_2} = \frac{10 * (0.3333)}{94.6} = 0.03523 \text{ mol}$$

y por estequiometría tenemos que:

$$n_{Al_2O_3} = 2 * 0.07047 = 0.14094 \text{ mol}$$

$$n_{TiO_2} = 0.03523 \text{ mol}$$

tomamos de los datos de la tabla 1 y obtenemos la masa de cada uno de los alcóxidos.

$$m_{Al_2O_3} = (246.33) * (0.14094) = 34.717$$

$$m_{TiO_2} = (340.35) * (0.03523) = 11.99$$

en función de este resultado obtenemos el volumen de los alcóxidos a emplear para la relación atómica de Al/Ti = 2.

$$V_{Al_2O_3} = (34.717) / (0.9670) = 35.90 \text{ cc}$$

$$V_{TiO_2} = (11.99) / (0.9549) = 12.55 \text{ cc}$$

## APÉNDICE II

### A.II.1 Cálculos en la síntesis de catalizadores Pd y Pt.

Los cálculos que determinan la cantidad de sales precursoras a emplear en la impregnación se desarrollan a continuación tomando como base la síntesis de 1g de catalizador. El contenido de Pd, Pt y Pd-Pt en todos los casos es de 1% en peso, de donde se tiene:

$$\%Pd - Pt = \frac{m_{Pd-Pt}}{m_{soporte} + m_{Pd-Pt}} = 0.01 \quad \text{-----} 1$$

sustituyendo una masa de soporte de 0.99g se despeja la cantidad bimetalica por g de soporte, obteniendo el valor  $m_{Pd-Pt} = 0.01g$  de *Pd-Pt*. La impregnación se realizó con las sales que se indican en la tabla A.II-1

Tabla A.II-1. Precursores de las fases activas de Pd y Pt

Reactivo	Fórmula	Peso molecular
ácido hexacloroplatínico	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	409.8
nitrate de paladio	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *x H <sub>2</sub> O	230.41
tetraamino-platino (II) cloro hidratado	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	334.12
tetraamino-paladio (II) cloro monohidratado	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	263.44
	Pd	106.4
	Pt	195.1

A continuación se presentan los cálculos realizados para la relación 4:1 de Pd-Pt. La extensión a cualquier otra relación es inmediata siguiendo el mismo procedimiento.

$$m_{\text{metal}} = x \text{ g Pd} + y \text{ g Pt} = 0.01 \quad \text{-----}2$$

y la relación molar Pd-Pt la hemos definido como sigue:

$$\frac{\frac{x \text{ g Pd}}{106.4}}{\frac{y \text{ g Pt}}{195.1}} = 4, \quad \text{despejando } x, \text{ obtenemos: } x = 2.181 y \quad \text{-----}3$$

tenemos 2 ecs. con 2 incógnitas (ecs. 2 y 3), resolvemos este sistema de ecuaciones y obtenemos el valor de  $x$  y de  $y$ .

finalmente, obtenemos la masa de los precursores sustituyendo los datos de los pesos moleculares correspondientes a las sales precursoras y al metal en función de igualdades como sigue:

$$y \text{ g Pt} = \left( \frac{1 \text{ mol Pt}}{PM \text{ Pt}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol salPt}}{1 \text{ mol Pt}} \right) \left( \frac{PM \text{ salPt}}{1 \text{ mol salPt}} \right) = \text{g sal de Pt}$$

y de la misma manera obtenemos los gramos de sal de Pd

Para la impregnación por humedad incipiente se empleó el dato de volúmen de poro que se obtuvo de las mediciones de fisisorción de nitrógeno en cada uno de los soportes para saber la cantidad de agua desionizada a agregar al sistema.

## A.II.2 Cálculos en la síntesis de catalizadores de NiMo.

Para la síntesis de los catalizadores de NiMo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial primero se presenta en la tabla A.II-2 los pesos moleculares de las sales precursoras y de los metales, así como sus fórmulas químicas.

Tabla A.II-2. Precursores de las fases activas de Ni y Mo

Reactivo	Fórmula	Peso molecular
nitrate de níquel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	290.82
heptamolibdato de amonio	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> *6H <sub>2</sub> O	1235.86
molibdeno	Mo	665.28
níquel	Ni	58.69

Nuestro interés es sintetizar un catalizador bimetálico de NiMo de manera secuencial en función de 2.8 at/nm<sup>2</sup> de Mo y de 1.2 at/nm<sup>2</sup> de Ni con una relación atómica de:

$$\frac{\text{at Ni}}{\text{at Ni} + \text{at Mo}} = 0.3$$

Esta relación atómica ha sido reportada en la literatura como la que genera mayor actividad [5].

Para conocer la masa de Mo que hay en 2.8 at/nm<sup>2</sup> planteamos la siguiente igualdad tomando el dato del área específica de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 240 m<sup>2</sup>/g.

$$2.8 \left( \frac{1 \times 10^{18}}{6.023 \times 10^{23}} \right) \left( \frac{240}{1} \right) * 95.04 = 0.1060 \text{ g de Mo.}$$

El valor de 95.04 es el peso molecular del Mo dividido por los siete átomos que tiene la molécula.

De manera similar, para el Ni obtenemos:

$$1.2 \left( \frac{1 \times 10^{18}}{6.023 \times 10^{23}} \right) \left( \frac{240}{1} \right) * 58.69 = 0.028 \text{ g de Ni.}$$

Posteriormente, para calcular la masa necesaria de las sales de Mo y Ni se efectúa la siguiente igualdad, ejemplificando para el caso del Mo.

$$0.1060 \text{ g} \left( \frac{1 \text{ mol Mo}}{665.28 \text{ g}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol HMo}}{1 \text{ mol Mo}} \right) \left( \frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMo}} \right) = 0.1969 \text{ g de sal Mo}$$

Siguiendo estas igualdades, para la sal de Ni obtenemos 0.139 g.

Cabe señalar que los gramos de metal añadidos al sistema son:

$$\text{g Mo} + \text{g Ni} = 0.1340$$

entonces, la cantidad de soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que se deberá añadir es de 0.8660 g. Estas son las cantidades de las sales precursoras que habrá que emplear siguiendo la metodología descrita en la sección III.1.2.2 para sintetizar 1 g de catalizador.

Para esta síntesis también se emplea el dato de volumen de poro de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que se obtuvo de las mediciones de fisisorción de nitrógeno para saber la cantidad de agua desionizada a agregar al sistema.

### APÉNDICE III

#### Cálculos para la obtención de los parámetros cinéticos.

Para obtener las conversiones se sigue la expresión:

$$X_A = \frac{\sum \text{moles de producto}}{\sum \text{moles de producto} + \text{moles de reactivo}}$$

re-escribiendo esta expresión en áreas se obtiene:

$$X_A = \frac{\sum A_i}{\sum A_i + A_A}$$

Donde:

$A_A$  = área bajo la curva del reactivo A.

$A_i$  = área bajo la curva del producto i.

La selectividad fue calculada mediante la expresión:

$$S_i = \frac{A_i}{A_A}$$

Para obtener la conversión en cada reacción, es necesario calcular el coeficiente de corrección para poder determinar la concentración correcta de cada producto a partir de muestras patrón. En el apéndice IV se presenta la determinación de los coeficientes de corrección.

Por otro lado para la obtención de la expresión cinética se considera que el modelo para la HID de BIF podría ser expresado mediante una expresión del tipo de Langmuir – Hinshelwood [87]:

$$r_{\text{HID}} = \frac{kK_{\text{BIF}}C_{\text{BIF}}}{1 + K_{\text{BIF}}C_{\text{BIF}}} * \frac{K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{H}_2}C_{\text{H}_2}}$$

Esta expresión puede ser simplificada si la reacción modelada se realiza a altas presiones de H<sub>2</sub> ( $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ ), y cuando a bajas concentraciones de BIF el producto  $K_{BIF} C_{BIF} \ll 1$ . De acuerdo con esto, la expresión propuesta se reduce a una ecuación de pseudos-primer orden para el reactivo limitante que es la molécula a hidrogenar y de orden cero con respecto al H<sub>2</sub> considerando que el hidrógeno se encuentra en exceso

Por lo tanto, la velocidad de reacción queda expresada como sigue:

$$r_{BIF} = k f(C_{BIF})$$

Donde:

$C_{BIF}$  = concentración de BIF en la solución.

$k$  = constante cinética de desaparición de bifenil

Esta expresión combinada con el balance de masa del reactor e integrando se obtienen las siguientes expresiones:

$$k C_{BIF} = - \frac{dC_{BIF}}{dt}$$

$$-\ln(1 - X_{BIF}) = k t$$

Donde:

$X_{BIF}$  = conversión del BIF

$k$  = constante de reacción de pseudo primero orden expresada en m<sup>3</sup>/kg cat.\* s.

Con estas ecuaciones y con el método integral de análisis se determinaron las constantes de reacción que se reportan en el capítulo IV de resultados.

## APÉNDICE IV

### Determinación de coeficientes de corrección.

En el análisis cromatográfico es bien sabido que el área bajo un pico es generalmente una función lineal del número de moles, no obstante, esta relación se ve afectada por el tipo de molécula, su dimensión y la presencia de otros compuestos. Por eso es necesario calcular coeficientes de corrección que permitan determinar la concentración correcta de reactivos y productos a partir de soluciones patrón.

Para el cálculo de los coeficientes de corrección relativos al BIF se usa la siguiente fórmula:

$$\text{Coef}_B = (A_{\text{BIF}} / A_B)(\text{Mol}_B / \text{Mol}_{\text{BIF}}) \dots \dots \dots 1$$

Donde:  $\text{Coef}_B$  es el coeficiente de corrección para el producto B (o reactivo).

$A_{\text{BIF}}$  es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el BIF de la muestra patrón.

$A_B$  es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el componente B de la muestra patrón

$\text{Mol}_B$  es la concentración molar usadas para hacer la muestra patrón del componente B.

$\text{Mol}_{\text{BIF}}$  es la concentración molar de BIF usada para hacer la muestra patrón.



Para realizar la muestra patrón se utilizó una concentración de reactivos y productos similar a la esperada en la reacción, de donde se obtuvieron los siguientes coeficientes de corrección:

<b>Componente</b>	<b>Coef<sub>B</sub></b>
BIF	0.9980
CHF	0.9932
BCH	0.9830

Una vez obtenidos los coeficientes de corrección se procede a obtener el número de moles contenidos en una muestra mediante la relación de: mol / {área para el BIF/ área para el dodecano} (el BIF es al que están referidos todos los componentes y el dodecano sirve como estándar interno ) y el coeficiente de corrección de cada componente como sigue:

$$\text{Rel}_{\text{BIF}} = \text{Mol}_{\text{BIF}} / (A_{\text{BIF}}/A_{\text{DOD}}) \dots \dots \dots 2$$

$$\text{Mol}_{\text{BM}} = A_{\text{B}} / A_{\text{DOD}} * \text{coef}_{\text{B}} * \text{rel}_{\text{BIF}} \dots \dots \dots 3$$

Donde:  $A_{\text{B}}$  es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el componente B de la muestra de reacción.

$A_{\text{DOD}}$  es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el dodecano en la muestra de reacción.

Este componente es el estándar interno, por que su concentración no varía a lo largo de la reacción.

$\text{Mol}_{\text{BM}}$  es la concentración molar del componente B en la muestra de reacción

Condiciones del análisis cromatográfico:

- Se emplea nitrógeno como gas acarreador. El flujo es de 33.3 ml/min y la presión de 12.1 psi
- El inyector se mantiene a 290 °C
- La temperatura máxima del horno es de 350°C
- Se cuenta con un detector FID el cuál también se mantiene a 290 °C. En el caso de los otros gases como son el hidrógeno y aire se tiene un flujo de 45.5 ml/min y de 475 ml/min respectivamente.
- Las condiciones de las rampas de temperatura de este equipo son las siguientes:

Rampa del horno	Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Meseta
Inicial	0	150	0
1	6	180	0
2	10	200	0
3	6	212	0

- Finalmente, el tiempo de equilibrio es de 2 minutos.

## APÉNDICE V

### Método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para el cálculo del área específica

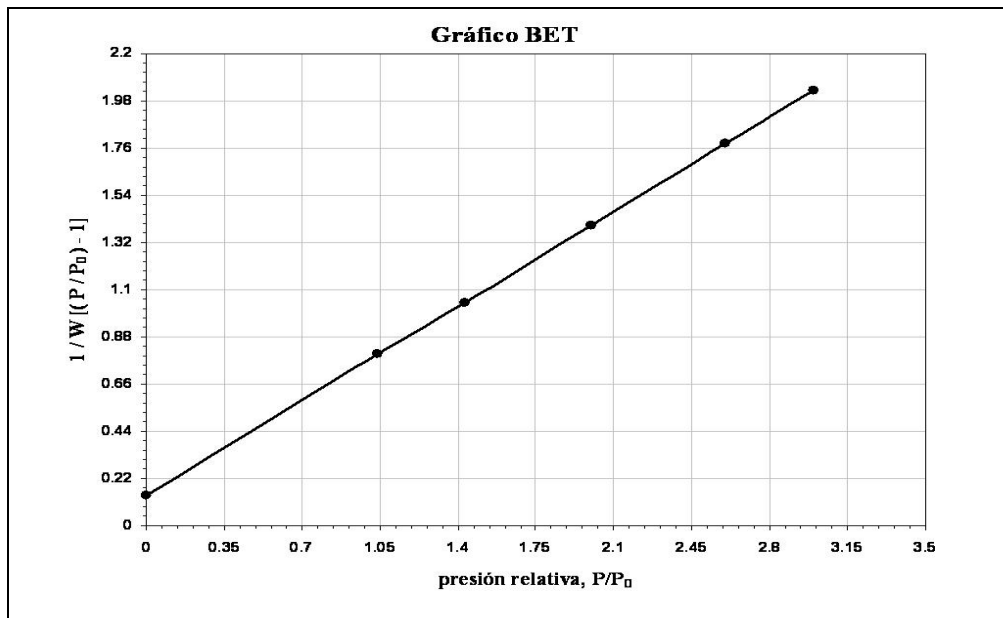
Este método se emplea para obtener el área específica de los soportes mediante la técnica de fisisorción de Nitrógeno e involucra el uso de la ecuación BET.

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{c-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{-----1}$$

Donde  $W$  es el peso de gas adsorbido a la presión relativa  $P_0$  y  $W_m$  es el peso del adsorbato que constituye una monocapa que cubre la superficie. El término  $C$  es la constante de BET y está relacionada con la energía de adsorción en la primer capa adsorbida y en las posteriores, su valor indica la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La ecuación BET requiere un ajuste lineal de los datos de  $\frac{1}{W[(P_0/P)-1]}$  vs

$\left( \frac{P}{P_0} \right)$  y se obtiene gráficas como la que se presenta a continuación.



El procedimiento Standard requiere al menos de 3 puntos en el intervalo de presión relativa adecuado. Por lo tanto, el peso ( $W_m$ ) de una monocapa de adsorbato puede obtenerse de la pendiente (s) y del intercepto (i) de la gráfica BET.

$$S = \frac{C-1}{W_m C} \quad \text{-----} \quad 2$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad \text{-----} \quad 3$$

Combinando las ecuaciones 2 y 3 obtenemos:

$$W_m = \frac{1}{S+i} \quad \text{-----} \quad 4$$

A continuación se calcula el área superficial total, para ello, requerimos conocer el área de sección transversal molecular,  $A_{cs}$ , de la capa de adsorbato. El área superficial total está expresada en la siguiente ecuación:

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad \text{-----} \quad 5$$

Donde N es el número de avogadro y M es el peso molecular del adsorbato. Finalmente, el área superficial específica del sólido se calcula con la siguiente fórmula:

$$S = \frac{S_t}{w} \quad , \text{ donde } w \text{ es el peso de la muestra.}$$

## APÉNDICE VI

### Cálculo de las ppm de azufre añadidas al sistema.

Para este cálculo se procede en función de la masa de bisulfuro de carbono, CS<sub>2</sub>, que se añade en cada caso, ya sean concentraciones altas, medianas o bajas.

De la literatura [11] es conocido que el CS<sub>2</sub> es una molécula muy reactiva y que en presencia de H<sub>2</sub> se produce H<sub>2</sub>S a los primeros minutos de reacción. Por lo tanto, la cantidad de azufre que interactúa con el catalizador en la evaluación cinética es calculada al inicio de reacción.

Realizamos el cálculo para 40 µl de CS<sub>2</sub> añadido al sistema, empleando hexadecano como solvente. Los datos que nos sirven para este cálculo se presentan en la tabla A.VI-1

Tabla A.VI-1. Datos para el cálculo de ppm de S.

Reactivo	Densidad, g/ cm <sup>3</sup>	Peso molecular
CS <sub>2</sub>	1.26	76
hexadecano	0.773	226.45
C	---	12
S	---	64

La masa de CS<sub>2</sub>, en este caso es de 0.0504 g, de este dato calculamos la masa de azufre mediante la siguiente igualdad:

$$0.0504 \text{ g} \left( \frac{1 \text{ mol } \text{CS}_2}{76 \text{ g}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } \text{S}}{1 \text{ mol } \text{CS}_2} \right) \left( \frac{64 \text{ g}}{1 \text{ mol } \text{S}} \right) = 0.04244 \text{ g de S}$$

La masa del hexadecano cuando se tiene un volumen de 100 ml en el sistema es: 77.3 g.

Entonces las ppm de S añadidas al sistema son:

$$\frac{(\text{masa S}) * (1 \times 10^6)}{\text{masa hexadecano}} \approx 550 \text{ ppm S.}$$

Siguiendo esta metodología, se obtiene que:

Volumen de CS <sub>2</sub>	ppm S
40 µl	550
20 µl	275
10 µl	137

Estas son las ppm de S que se emplearon en la evaluación cinética de los catalizadores mono y bimetálicos de Pd y Pt.