

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA**  
**UNIDAD IZTAPALAPA**

✓ **CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA**

✓ ***“CARACTERIZACION Y EVALUACION CINETICA EN  
HIDRODESULFURACION DE CATALIZADORES CON  
BASE EN PALADIO SOPORTADOS EN  $Al_2O_3$  MODIFICADO  
POR  $TiO_2$ ”***

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE ✓ MAESTRO EN  
INGENIERIA QUIMICA

**PRESENTA**

✓ **I. Q. IGNACIO RENE GALINDO ESQUIVEL**

✓ **ASESOR: DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA**

✓ **JULIO DE 1999** MEXICO D.F.

# INDICE

i

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. INTRODUCCION</b>                                                 | <b>1</b>  |
| <b>I.1 Antecedentes económicos y ambientales</b>                       | <b>2</b>  |
| <b>I.2 Hidrotratamiento catalítico</b>                                 | <b>4</b>  |
| I.2.a Hidrodesulfuración                                               | 4         |
| I.2.b Hidrodearomatización                                             | 6         |
| I.2.c Hidrodesnitrogenación, Hidrodesoxigenación e Hidrodesmetalación  | 8         |
| <b>II. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS</b>                                 | <b>10</b> |
| <b>II.1 Oxidos mixtos</b>                                              | <b>14</b> |
| II.1.a Métodos de preparación                                          | 14        |
| <i>II.1.a.1 Impregnación</i>                                           | 14        |
| <i>II.1.a.2 Coprecipitación</i>                                        | 15        |
| <i>II.1.a.3 Proceso Sol-gel</i>                                        | 16        |
| <b>II.2 Estudios previos de sistemas soportados en alúmina-titania</b> | <b>19</b> |
| <b>II.3 Nuevas fases activas en HDT</b>                                | <b>22</b> |
| <b>II.4 Catalizadores de Pd en hidrotratamiento</b>                    | <b>26</b> |
| <b>II.5 Planteamiento del problema</b>                                 | <b>34</b> |
| <b>II.6 Objetivos del trabajo</b>                                      | <b>36</b> |
| <b>III. METODOS EXPERIMENTALES</b>                                     | <b>37</b> |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| <b>III.1 Preparación de soportes</b>                                | 37 |
| III.1.a Proceso sol-gel                                             | 37 |
| III.1.b Calcinación                                                 | 40 |
| <b>III.2 Preparación de catalizadores</b>                           | 42 |
| III.2.a Síntesis de catalizadores monometálicos                     | 42 |
| III.2.b Síntesis de catalizadores bimetálicos                       | 44 |
| <b>III.3 Evaluación catalítica</b>                                  | 45 |
| III.3.a Determinación de propiedades catalíticas                    | 45 |
| <i>III.3.a.1 Transferencia de masa interna</i>                      | 46 |
| <i>III.3.a.2 Transferencia de masa externa</i>                      | 47 |
| <i>III.3.a.3 La energía de activación</i>                           | 49 |
| III.3.b Descripción del equipo de HDS de tiofeno                    | 50 |
| III.3.c Procedimiento de operación                                  | 51 |
| III.3.d Procedimiento de operación en HDS de DBT                    | 52 |
| <b>III.4 Pruebas de caracterización fisicoquímica de materiales</b> | 54 |
| III.4.a Fisisorción de nitrógeno                                    | 54 |
| III.4.b Difracción de rayos X                                       | 54 |
| III.4.c Foto espectroscopía de rayos X                              | 56 |
| <b>IV. RESULTADOS</b>                                               | 58 |
| <b>IV.1 Caracterización de soportes</b>                             | 58 |
| IV.1.a Adsorción de nitrógeno                                       | 58 |
| IV.1.b Difracción de rayos X                                        | 62 |
| IV.1.c Análisis térmico                                             | 63 |

|                                                                                      |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>IV.2 Efecto de la concentración de titania en el soporte en reacciones de HDS</b> | <b>66</b>  |
| <b>IV.3 Efecto del método de activación en HDS</b>                                   | <b>71</b>  |
| <b>IV.4 Efecto del cambio de fase activa en HDT</b>                                  | <b>74</b>  |
| <b>IV.5 Influencia del soporte en los catalizadores bimetálicos en HDS</b>           | <b>78</b>  |
| <b>IV.6 Efecto de la fase activa en la HDS de DBT</b>                                | <b>82</b>  |
| <b>IV.7 Caracterización de catalizadores</b>                                         | <b>88</b>  |
| IV.7.a Difracción de rayos X                                                         | 88         |
| IV.7.b Foto espectroscopía de rayos X                                                | 92         |
| <b>V. DISCUSION DE RESULTADOS</b>                                                    | <b>95</b>  |
| <b>VI. CONCLUSIONES</b>                                                              | <b>99</b>  |
| <b>BIBLIOGRAFIA</b>                                                                  | <b>100</b> |

## I. INTRODUCCION

La industria que utiliza los procesos catalíticos de mayor volumen es la refinación del petróleo, ya sea para producir bienes finales o una amplia gama de intermediarios. Dentro de estas operaciones catalíticas se encuentra la reformación, la desintegración catalítica, el hidrorrompimiento, y las reacciones de hidropurificación. Estas dos últimas operaciones se agrupan en lo que es llamado hidrotratamiento catalítico, que consiste en hacer reaccionar determinadas fracciones de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador. El hidrotratamiento (HDT) puede subdividirse en hidroconversión e hidropurificación. Las reacciones de hidroconversión son aquellas que alteran el peso molecular promedio y que generan cambios en la estructura de los hidrocarburos presentes en la alimentación, dentro de estas reacciones se encuentran las de desintegración catalítica, hidrorrompimiento e hidroisomerización. Las reacciones de hidropurificación son las que eliminan los heteroátomos, por medio de la hidrogenólisis, o las que hidrogenan alquenos y aromáticos.

Se denomina a cada una de las reacciones dependiendo del heteroátomo que se desea eliminar: hidrosulfuración: eliminación de azufre; hidrodesnitrogenación: eliminación de nitrógeno; hidrosioxigenación: eliminación de oxígeno; hidrodemetalación: eliminación de metales; hidrodearomatización: disminución de aromáticos. Generalmente, los catalizadores empleados para la hidropurificación son monofuncionales, mientras que los empleados en la hidroconversión son bifuncionales.

Los productos principales obtenidos de la refinación son las fracciones correspondientes a los combustibles. Estos combustibles han sufrido cambios en su composición durante los últimos años debido principalmente a dos causas: la demanda de combustibles más limpios y la necesidad de tratar cargas más pesadas.

En este capítulo se analizan aspectos fundamentales de las reacciones de hidropurificación que representan el mayor interés para el desarrollo de este trabajo, así como la motivación del mismo.

## **I.1 Antecedentes económicos y ambientales**

Las leyes ambientales relativas a los gases residuales que emiten las industrias y los motores de combustión interna son cada vez más estrictas en cuanto al contenido de óxidos de azufre y nitrógeno, compuestos aromáticos, monóxido de carbono y compuestos orgánicos volátiles (VOC's). Así mismo, se ha regulado el contenido de azufre en los combustibles y se espera que contengan menos del 0.05 % peso de azufre en el diesel y 0.015 % peso en las gasolinas [1,2]. También, se espera que el contenido de aromáticos y compuestos nitrogenados se reglamente próximamente [1].

La eliminación de contaminantes en las emisiones se puede lograr de dos formas principalmente: sustrayendo los precursores de los contaminantes desde el combustible (como se mencionó para el azufre), o por medio del tratamiento de los gases residuales antes de ser liberados a la atmósfera. Es decir, pre- y post-combustión respectivamente.

Algunos de los métodos de eliminación de los precursores contaminantes precombustión consisten en: el cambio de los catalizadores de hidrotratamiento (HDT) por otros más activos, la modificación en las condiciones de operación de las refinerías y la alteración del esquema actual del proceso de hidrotratamiento.

El cambio en las condiciones de operación en una refinería (i.e. presión o temperatura) presenta como principal desventaja que los equipos poseen un límite de resistencia y el costo de operación se incrementa al trabajar en condiciones más severas. Por otro lado, el cambio en el esquema actual de los procesos realizando el hidrotratamiento en más de una fase incrementa el costo inicial debido a que actualmente las operaciones de HDT se llevan a cabo en una sola unidad. Eventualmente, cualquiera de estos dos métodos requerirá de catalizadores más activos, ya sea en una probable segunda unidad de proceso o porque el límite de operación de los equipos sea alcanzado.

Aunado a esto, se encuentra el problema de tratar con cargas cada vez más pesadas, debido al incremento en la demanda de combustibles y a la disminución de la calidad del crudo mexicano. Así, las unidades de HDT se enfrentan al tratamiento de cargas más complejas, ya que se requiere de integrar a su alimentación los productos de

las unidades de craqueo, para satisfacer las demandas de combustible y aprovechar el crudo de menor calidad.

Las unidades de craqueo producen una gran cantidad de hidrocarburos insaturados, y como proceden de las fracciones más pesadas del crudo contienen una gran cantidad de heteroátomos que son considerados nocivos, tanto para el ambiente como para los procesos subsecuentes (la reformación, por ejem.).

De esta forma, a continuación se examinan las reacciones de hidropurificación mencionando las razones para la remoción de cada tipo de heteroátomo, así como algunos factores importantes relacionados con cada tipo de reacción.

## I.2 Hidrotratamiento catalítico

Los catalizadores utilizados industrialmente para los procesos de hidrotratamiento se fabrican con base en molibdeno (Mo) o tungsteno (W), teniendo ambos actividades comparables. Sin embargo, el Mo es más económico y se utiliza preferentemente. El Mo se soporta en  $\gamma$ -alúmina, en forma de óxido, después de varias etapas de preparación y finalmente se activa, con una mezcla conteniendo azufre, pues los sitios activos se encuentran en las especies  $\text{MoS}_2$ . También se utilizan promotores como el cobalto (Co) o níquel (Ni), siendo el catalizador de  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  más activo en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) y el  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  en reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación (HID) de compuestos insaturados. De cualquier forma, es necesario conocer las características de la alimentación para elegir el catalizador más adecuado ya que las reacciones de HDS, HDN y HDO se llevan a cabo en la misma unidad y el catalizador de NiMo puede ser utilizado en vez del de CoMo en reacciones de HDS.

### I.2.a Hidrodesulfuración

La remoción de azufre es una acción necesaria por diferentes factores, principalmente, por el daño ecológico creado por la combustión de combustibles con alto contenido de compuestos azufrados, así como también debido a que los catalizadores utilizados en las subsecuentes operaciones sufren envenenamiento por los compuestos azufrados. El catalizador utilizado preferentemente en este proceso es  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  sulfurado, con una composición aproximada de 3 % peso de CoO y 12 % peso de  $\text{MoO}_3$ .

Para el estudio de estas reacciones se utilizan diversas moléculas modelo, basándose en aquellas que se encuentran comúnmente en la fracción que se desea tratar. Estas moléculas se listan a continuación en orden descendente de reactividad: mercaptanos, disulfuros, sulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos. Por su menor reactividad en la HDS de naftas generalmente se estudian las moléculas tiofénicas. Para las fracciones más pesadas que las gasolinas, se

utilizan los benzotiofenos, dibenzotiofenos o benzonaftotiofenos, dependiendo de si se trata de diesel o gasóleo.

En el presente trabajo se utilizará el tiofeno como *molécula modelo*, que sigue un esquema de reacción como el que se muestra en la figura 1.

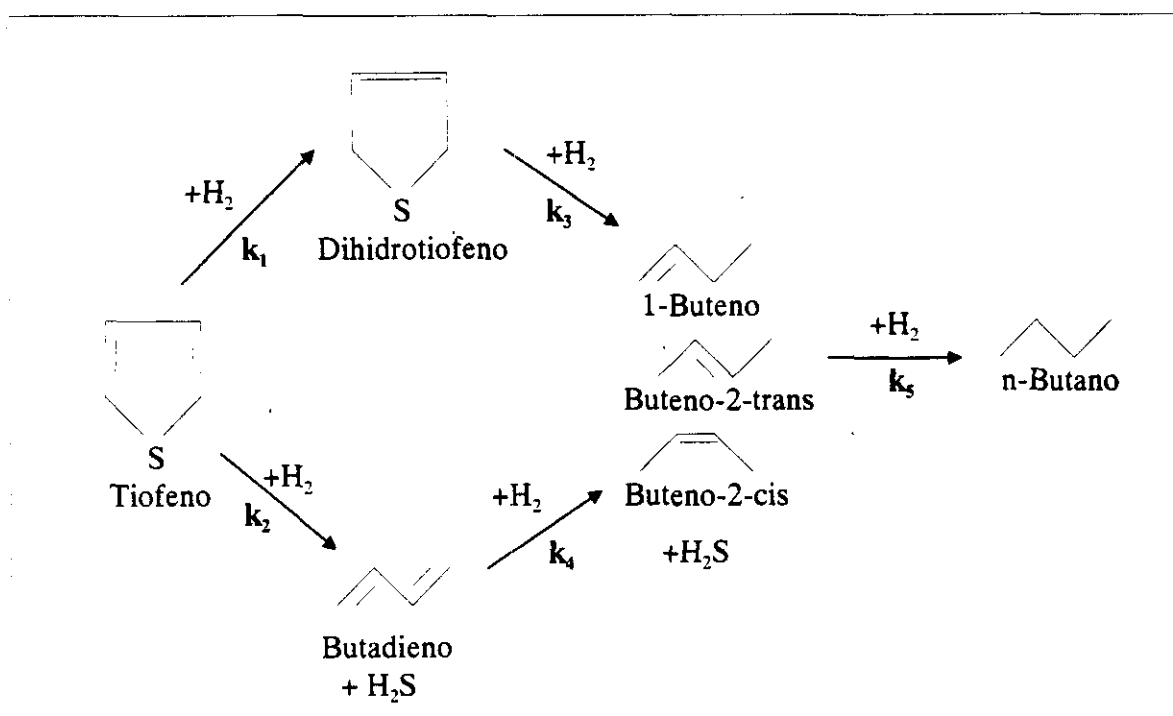


**Figura I.1.** Trayectoria de reacción de HDS de tiofeno [3].

La primera trayectoria (marcada  $k_1$ ), muestra la hidrogenación inicial del anillo tiofénico, en donde el azufre sigue presente en la molécula; para la posterior eliminación del azufre a través de la reacción  $k_3$  con lo que se forman compuestos de 4 carbonos insaturados. La otra trayectoria consiste en la desulfuración directa ( $k_2$ ), con la que se obtiene butadieno, que posteriormente se hidrogena rápidamente para formar butenos (reacción  $k_4$ ). Los butenos (1-, 2-cis y 2-trans-buteno) reaccionan finalmente para formar butano. La isomerización de los butenos alcanza el equilibrio a las condiciones de operación que se utilizan comúnmente en la HDS [3].

Las reacciones de HDS son irreversibles bajo condiciones industriales de reacción (340-425 °C y 55-70 atm). Las constantes de equilibrio de la hidrogenólisis disminuyen al incrementarse la temperatura de operación, ya que son reacciones exotérmicas.

## I.2.b Hidrodearomatización

Las reacciones de hidrodearomatización han cobrado importancia a causa del incremento de aromáticos en la alimentación, debido a la inclusión de los productos de las unidades de craqueo en ella. Además, se espera que próximamente se disminuya aún más el contenido máximo de aromáticos tolerado en los combustibles, como ha ocurrido con el contenido de azufre.

Estas reacciones son reversibles, con conversiones normalmente menores al 100% a las condiciones de operación utilizadas en las unidades de HDT. Son reacciones exotérmicas y, por lo tanto, el incremento en la temperatura para incrementar la velocidad de reacción resulta en un decremento en las constantes de equilibrio en HID de aromáticos, y para lograr la misma producción se incrementa la presión de hidrógeno.

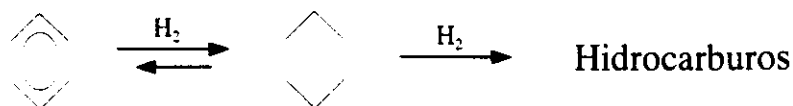
Las moléculas modelo normalmente empleadas para este proceso son aromáticos con un contenido de hasta tres anillos intercalados. Las moléculas aromáticas contenidas en mayor proporción en el crudo son los diaromáticos, especialmente el naftaleno; y por ello, éste es una de las moléculas modelo más empleadas.

Se ha observado que después del hidroprocesamiento el contenido de monoaromáticos es superior al contenido de di- y triaromáticos. Esto puede deberse a que la hidrogenación del primer anillo es generalmente más sencilla que la hidrogenación del último, ya que se requieren más moléculas de hidrógeno para poder saturar este último anillo.

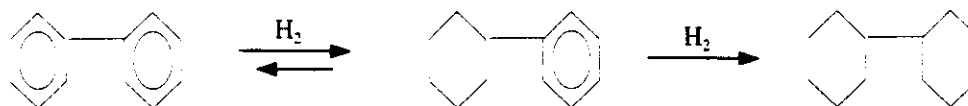
Los monoaromáticos presentan la hidrogenación completa sin formación de productos que contienen productos parcialmente hidrogenados a las condiciones de operación empleadas. Cuando existen grupos fenilo (bifenil, por ejem.) la hidrogenación de los anillos es secuencial. Para el caso de los diaromáticos se observa también este tipo de hidrogenación. Sin embargo, cuando se utilizan triaromáticos (antraceno, fenantreno) o una mayor cantidad de anillos intercalados, la reacción de hidrogenación satura uno o dos de los anillos para posteriormente proceder al craqueo de la molécula, sin hidrogenar los últimos anillos de la molécula. Estas reacciones se ejemplifican en la figura 2.

## MONOAROMATICOS

Benceno



Bifenil

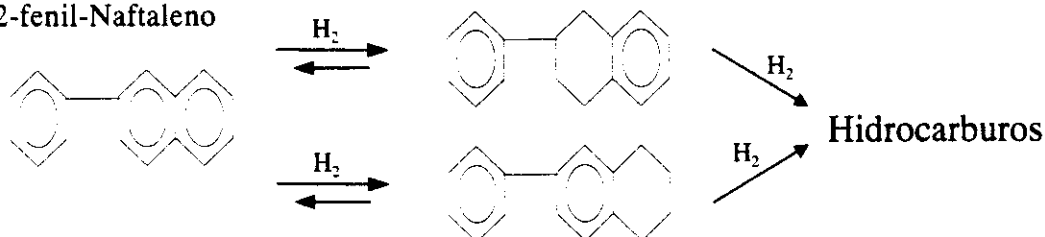


## DIAROMATICOS

Naftaleno



2-fenil-Naftaleno



## TRIAROMATICOS

Antraceno

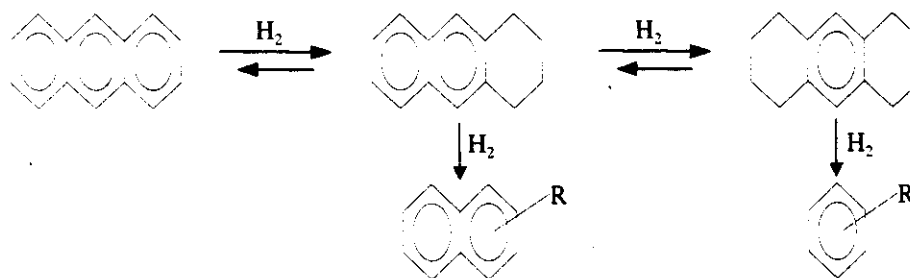


Figura I.2. Trayectorias de reacción en HDA de los diferentes tipos de aromáticos[4,5].

Así mismo, se han estudiado reacciones de competencia[5] entre la hidrogenación de aromáticos y la hidrodesulfuración de compuestos azufrados, para simular las cargas de las unidades de HDT, en forma más próxima de lo que ocurre en las plantas. Se ha

encontrado que la presencia de compuestos azufrados inhibe las reacciones de HID de aromáticos.

La inhibición por la presencia de compuestos azufrados es compleja, principalmente porque la presencia de  $H_2S$  puede alterar la superficie del catalizador (i.e. incrementando la densidad de sitios ácidos Brönsted). Además de que la presencia de  $H_2S$  es necesaria para mantener el catalizador en su forma sulfuro.

Se ha propuesto que la inhibición por la presencia de compuestos azufrados es similar a la autoinhibición producida por la adsorción de las mismas moléculas aromáticas en los sitios activos. Se ha reportado que la inhibición puede ser media o baja dependiendo de la mezcla de reactivos utilizada. Sin embargo, estos estudios coinciden en que las constantes de adsorción de los compuestos son del mismo orden sin importar el sistema del que se trate [5].

#### I.2.c Hidrodesnitrogenación, Hidrodesoxigenación e Hidrodesmetalación

*HDN:* La principal razón para eliminar los compuestos nitrogenados es que disminuyen la acidez de los catalizadores de craqueo catalítico, con lo que causan formación de coque en la superficie, disminuyendo su actividad. Para este proceso se utilizan catalizadores de  $NiMo/Al_2O_3$  sulfurados, ya que el Ni como promotor beneficia las reacciones de hidrogenación y para la eliminación del nitrógeno es necesario saturar previamente las moléculas nitrogenadas [6]. Los compuestos nitrogenados son menos activos que los sulfurados, por lo que requieren condiciones de reacción más severas. La presencia de  $H_2S$  en el flujo beneficia las reacciones de HDN a diferencia de las de HDS en las que el  $H_2S$  puede competir con los compuestos azufrados para ocupar los sitios activos.

La hidrodesoxigenación (HDO) y la hidrodesmetalación (HDM) son reacciones que, en la mayoría de los casos, ocurren con poca frecuencia, ya que los contenidos principales de hetroátomos en los crudos son de S y N, sin embargo se mencionarán algunas motivaciones para la remoción de oxígeno y metales.

*HDO:* El principal motivo para eliminar el oxígeno es que causa corrosión en el equipo e inestabilidad en el combustible. El catalizador utilizado es el de  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$  sulfurado, ya que la reacción procede de manera similar a la HDN: primero se satura la molécula de hidrocarburo y posteriormente se elimina el heteroátomo.

*HDM:* Se puede llevar a cabo en la misma unidad que las anteriores o por separado en caso de que el proceso se divida en dos etapas, cuando el crudo tenga alto contenido de compuestos organometálicos. Así, en la etapa inicial se eliminan los metales como Ni y V, ya que estos se unen al catalizador irreversiblemente y causan su envenenamiento. Los catalizadores más baratos se colocan en esta etapa para evitar que se contaminen los de costo mayor que realizan su función de HDS, HDN y HDO en la segunda etapa.

## II. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Como se indicó en el capítulo anterior, la mejora de los catalizadores de HDT se vuelve un problema esencial para aumentar la calidad de los combustibles y lograr satisfacer el incremento en su demanda. Así, en este capítulo se analizarán las modificaciones que se pueden realizar a cada componente del catalizador (soporte, fase activa y promotor). Inicialmente, se examinarán los trabajos referentes al cambio del soporte común de alúmina por soportes que interactúan favorablemente con la fase activa y producen catalizadores más activos en las reacciones de HDT. Posteriormente, se abordarán las publicaciones referentes al cambio de la fase activa. Finalmente, se mostrará qué promotor se pretende utilizar en el desarrollo de la investigación y qué ventajas presenta éste sobre otros.

En una revisión de *Breysse et al.* [7], se analizó el efecto de diversos soportes en la actividad y estructura de los sulfuros metálicos utilizados en los catalizadores comerciales de HDT (Co, Mo, W, Ni), comparando cada soporte con el soporte comercial de alúmina. Los catalizadores soportados en carbón presentan actividad catalítica superior a los de alúmina debido a una baja interacción metal-soporte y a un incremento en la dispersión; sin embargo, el soporte de carbón presenta desventajas debido a su baja resistencia mecánica, alta microporosidad y alto sinterizado de la fase activa. El soporte de sílica también presenta una baja interacción con la fase activa pero no presenta una mayor actividad que los catalizadores comerciales. Por otro lado, al soportar Mo en titania se nota que la interacción metal-soporte se incrementa, beneficiando la dispersión y evitando la formación del trióxido de molibdeno a bajos contenidos de metal; se distinguió también la presencia mayoritaria de especies tetraédricas de Mo, que se piensa son precursores de las especies más activas en HDS. Mientras que en la superficie de la alúmina se encuentra Mo coordinado tetraédricamente y octaédricamente. Estas coordinaciones se refieren a los óxidos y se desconoce qué tanto se pueden asociar las especies sulfuradas a sus precursores oxidados. Sin embargo, en estudios de termo-reducción programada se ha observado que las especies soportadas en titania se reducen más fácilmente que las soportadas en alúmina, lo que permite dudar si el molibdeno está enlazado fuertemente al

soporte de titania o no. La principal desventaja del soporte de titania es su baja área superficial.

En otra revisión realizada por *Vasudevan y Fierro* [8] se analizó el efecto del soporte en reacciones de HDS. Estos autores señalan que los estudios en los últimos años se han centrado en los soportes zeolíticos para estas reacciones, debido a la actividad catalítica de las propias zeolitas, y a la gran resistencia al envenenamiento por azufre y nitrógeno. Sin embargo, se presentan diversos problemas para su aplicación como son los inherentes al método de preparación, ya que no se puede incorporar adecuadamente el molibdeno a la estructura de la zeolita. También se presentan dificultades relativas a la difusión interna de reactivos y productos cuando la fase activa se encuentra dentro de las cavidades zeolíticas; o bien ocurren problemas por formación de coque y la rápida desactivación de los catalizadores con el incremento en la acidez de las zeolitas. Pero en general, se observa un incremento en la actividad inicial con el incremento de la acidez de los distintos soportes, sugiriendo un cierto efecto sinérgico entre la fase activa y los sitios ácidos del soporte.

Recientemente, *Cid et al.* [9] estudiaron catalizadores de W y Ni soportados en USY, preparados a diferentes pH, observando dicho efecto sinérgico en HDS de tiofeno entre los sitios metálicos sulfurados y los centros ácidos del soporte. El catalizador que presenta la menor desactivación únicamente presenta sitios ácidos de fuerza media, a diferencia del resto, que presentan alta desactivación y sitios ácidos muy fuertes. El catalizador neutro tampoco presenta desactivación, pero presenta menor actividad que el antes mencionado.

En un estudio realizado por *Muralidhar et al.* [10] se analiza el efecto del soporte, utilizando alúmina, sílica, silico-aluminatos, sílica-magnesia y titania, en catalizadores de CoMo para reacciones de HDS de tiofeno, HID de 1-hexeno e hidrocrqueo (HCQ) de 2,4,4-trimetil-1-penteno. Sin embargo, al no considerar la amplia variación en el área superficial del soporte, observaron que el catalizador soportado en alúmina presentó la mayor constante de actividad en HDS de tiofeno.

La diferencia en el área superficial fue considerada en un estudio realizado por *Ramírez et al.* [11], en donde se estudia el Mo y el CoMo en la HDS de tiofeno,

soportados en alúmina, silica-alúmina y titania. Cuando se considera la diferencia de áreas, se observa que la actividad por átomo de molibdeno es mayor para el soportado en titania y que el efecto sinérgico del promotor es más notorio cuando el soporte es la alúmina. La caracterización por XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) y HREM (High resolution electron microscopy) sugiere que la diferencia de actividad está relacionada con la orientación de los cristales en la superficie del soporte, en lugar de una interacción electrónica entre la fase activa y el soporte.

Sin embargo, recientemente *Reardon et al.* [12] estudiaron al Mo soportado en  $\gamma$ -alúmina,  $\alpha$ -alúmina, titania y  $\gamma$ -alúmina recubierta por titania, sugiriendo que la diferencia de actividades presentada por los diferentes soportes, se encuentra principalmente relacionada con la formación de especies inactivas cuando el Mo se soporta en  $\gamma$ -alúmina, y no a la morfología del  $\text{MoS}_2$ . Esta inactividad del Mo se genera debido a que existe una fuerte interacción entre el Mo y el soporte de alúmina, con lo que el molibdeno no se sulfura y permanece inactivo en la HDS. Se indica que la cobertura de la  $\gamma$ -alúmina con titania propicia que no se formen tales especies.

Los trabajos anteriores indican que la acidez está relacionada con la actividad en HDS del catalizador, según algunos autores por efectos sinérgicos entre los sitios ácidos del soporte y la fase activa [8]. Si se lograra obtener un soporte con acidez moderada, la desactivación sería menor y la actividad sería mejorada [9]. Por otro lado, el soporte de titania tiene la mayor actividad por átomo de molibdeno [11], aunque presenta baja área superficial, lo que hace más activo al catalizador soportado en alúmina cuando se calcula la actividad por gramo de catalizador [10]. Esto podría deberse a la formación de especies inactivas en el soporte de alúmina, más que a otro tipo de efectos [12].

Por consiguiente, resulta interesante tratar de aprovechar las propiedades favorables de cada soporte puro en el diseño de un soporte mixto mejorado. El soporte de titania disminuye la interacción entre el soporte y el metal [12], la alúmina tiene área superficial elevada y alta estabilidad térmica, y la acidez de las zeolitas beneficia la actividad inicial en HDS. Con este tipo de propiedades en los óxidos puros, diseñar un óxido mixto de alúmina-titania puede resultar en propiedades texturales y ácido-base adecuadas, así como alta estabilidad térmica. Por lo tanto, a continuación se describe

cómo se ha sintetizado este tipo de óxidos y las diferentes propiedades resultantes de la variación de diversos parámetros.

## II.1 Óxidos mixtos

Los óxidos mixtos pueden existir dependiendo de la termodinámica del sistema que se trate, ya que para que un óxido mixto se forme es necesario que su energía libre sea menor que la de una mezcla de los óxidos puros independientes. De esta forma, los óxidos mixtos más estables son los que tienen la menor energía libre, y los demás tienden a transformarse en estos.

Generalmente, las formas más estables son de tipo cristalino para el caso de óxidos puros. Así, cuando un sistema no sea compatible y se traten de cristalizar materiales diferentes, es posible que cristalicen por separado, o que se distribuyan con poca uniformidad, con lo que no se obtendrá un óxido mixto homogéneo. También es posible que al aumentar la temperatura se separen las fases de los óxidos mixtos, debido a que la energía interna del cristal se incremente demasiado y los átomos que generan la inestabilidad sean expulsados del cristal. En caso de que los átomos agregados se puedan colocar dentro del cristal de forma ordenada y se disminuya la energía libre, la formación del óxido mixto será favorecida termodinámicamente y se formará una nueva fase cristalina. Existen otras situaciones en las que los átomos foráneos se colocan dentro del cristal huésped formando una mezcla, la cual será estable cuando se presente la menor energía estructural, a lo que se le conoce como solución sólida.

### II.1.a Métodos de preparación

Existen varios métodos para sintetizar óxidos mixtos y cada uno de ellos genera la formación de sólidos con diferentes propiedades, como se describe a continuación:

#### *II.1.a.1. Impregnación*

Consiste en recubrir las partículas de un óxido o hidróxido, que presente un alta área superficial, con una solución precursora con base en alcóxidos o sales inorgánicas de uno o más compuestos metálicos. Posteriormente se seca y calcina para obtener los óxidos correspondientes. La textura final del soporte está directamente relacionada con la

de las partículas iniciales del óxido o hidróxido impregnado [13]. El grado de recubrimiento e interacción de los óxidos se determina por parámetros como el pH, la concentración y naturaleza de la solución precursora, etc. Sin embargo, una de las desventajas que presenta esta técnica se manifiesta cuando se desea un alto contenido (% peso) del metal en solución, ya que aún cuando se realizan impregnaciones múltiples a altas concentraciones de sal, el metal no se integra en la matriz de la partícula inicial, llegando al equilibrio termodinámico, lo que impide aumentar el contenido de metal en el sólido final.

El método de impregnación ha sido utilizado para mejorar las propiedades de los soportes utilizados en procesos de HDT, incorporando  $\text{TiO}_2$  (que posee área superficial del orden de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , pero propiedades químicas favorables), a soportes de área superficial del orden de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  y alta estabilidad térmica a  $700^\circ\text{C}$ , como la alúmina. Este sistema se ha preparado con diferentes contenidos de  $\text{TiO}_2$  mediante la impregnación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con isopropóxido de titanio seguido por una hidrólisis [14]. Similarmente se han empleado algunas variantes de la impregnación como precipitación del isopropóxido de titanio en la superficie de la alúmina y por el método de injerto (grafting)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una corriente gaseosa de  $\text{TiCl}_4$  en nitrógeno, para obtener diferentes composiciones de  $\text{TiO}_2$  [14]. De estas tres variantes, se ha observado que las propiedades ácido-base de los diferentes sólidos se alteran por el método de preparación, de tal suerte que el método de injerto es el que produce el sólido con la mayor diferencia en estas propiedades, generando sitios ácidos de mayor fuerza aunque en menor cantidad que los otros dos métodos.

#### *II.1.a.2 Coprecipitación*

Este método originalmente recibe el nombre de precipitación, pues en un inicio fue utilizado para preparar soportes puros, pero debido a que involucra más de un metal se ha optado por llamarlo de coprecipitación. Una solución acuosa de sales metálicas se pone en contacto con un álcali acuoso, hidróxido de amonio o carbonato de amonio, para causar la precipitación de un hidróxido o carbonato metálico insoluble. Los compuestos precursores se eligen generalmente por su disponibilidad y alta solubilidad en agua, pero

en algunos casos es necesario tomar en cuenta que los elementos presentes en el compuesto no sean nocivos para el funcionamiento final del catalizador.

Los principales parámetros a tomar en cuenta para el método son el pH, el agente precipitante, la naturaleza de la solución y la temperatura de síntesis. El contenido (% peso) de cada metal en el soporte final se determina directamente del contenido en la solución precursora, con lo que se supone que las velocidades de precipitación de las sales son las mismas o muy similares.

Por este método, se han preparado soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  a diferentes composiciones, partiendo de  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , precipitando a pH variable, en soluciones de urea o en hidróxido de amonio [15]. Se ha notado que el soporte precipitado con urea no es homogéneo y presenta un enriquecimiento de Al en la superficie. Materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  también se han preparado en diferentes composiciones, a partir de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{AlCl}_3$ , precipitando a un  $\text{pH}=10$  en hidróxido de amonio [16] y a partir de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , precipitando en las mismas condiciones [13]. En el soporte preparado de los compuestos clorados, se observa que conforme se incrementa la cantidad de  $\text{TiO}_2$  en el soporte, aumenta la acidez superficial medida por adsorción de  $\text{CCl}_4$ .

También se ha preparado el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , debido a que la zirconia aumenta la resistencia mecánica del soporte evitando la atrición. Sin embargo, a diferencia de la titania, no se han detectado modificaciones en la acidez del sistema. Esto se realizó utilizando  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{ZrOCl}_2$ , precipitando con hidróxido de amonio a pH constante [16].

### *II.1.a.3 Proceso sol-gel*

Este proceso consiste en hidrolizar una mezcla de alcóxidos metálicos mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol, para formar un sol, compuesto por partículas altamente reactivas (MOH). Esto lleva a una condensación de estas especies a través de diversas reacciones competitivas, y a dar paso a la formación de un gel. El gel es una mezcla de hidróxidos que al ser calcinados forman los óxidos mixtos deseados. Normalmente, las reacciones de condensación y/o hidrólisis pueden ser catalizadas mediante la adición de un ácido o una base a la mezcla de alcóxidos. Los parámetros que

determinan la estructura final en el material son la relación molar agua/alcóxido, el catalizador empleado, el solvente, pH, temperatura de síntesis y agentes complejantes empleados. La mezcla de alcóxidos metálicos determina la composición final del soporte. Se ha propuesto que este método es el que proporciona la mayor homogeneidad en cuanto a la dispersión de los óxidos presentes en el óxido mixto [17].

Por este método se ha preparado el sistema alúmina-titania en diferentes proporciones para aplicaciones catalíticas, a partir de la cohidrólisis de sec-butóxido de aluminio y butóxido de titanio, utilizando como catalizador de hidrólisis el  $\text{HNO}_3$  [13,17]. Así mismo se ha analizado el efecto de los catalizadores utilizados en la estructura y textura final del soporte [18-19].

En cuanto a la obtención de óxidos puros por esta técnica, se ha estudiado el efecto del secado y la temperatura de síntesis en la textura porosa y cristalina en la alúmina, obtenida a partir de sec-butóxido de aluminio utilizando diferentes catalizadores como el ácido acético y el  $\text{HNO}_3$  [20]. También se han estudiado los efectos de parámetros de síntesis en la titania, sintetizada a partir de butóxido de titanio con  $\text{HNO}_3$  como catalizador, donde se utilizaron diferentes solventes, diferentes razones alcohol/alcóxido, agua/alcóxido y diferentes temperaturas de síntesis y calcinación [21]. *Escobar et al.* [22] realizaron un estudio similar al anterior, pero para óxidos mixtos de alúmina-titania, determinando que la gelación del sol se favorece a bajas temperaturas, además que el catalizador orgánico generó áreas superficiales mayores y el aumento en el tiempo de añejado produjo un decremento en el área superficial.

A partir de los trabajos de sólidos sintetizados por diferentes métodos se observa que los métodos de sol-gel y coprecipitación generan la posibilidad de producir óxidos mixtos con mayor área superficial que los óxidos puros iniciales. La interacción entre los óxidos en el método de coprecipitación es menor que en el de sol-gel, indicada por la segregación de fases a menor temperatura observada en soportes precipitados [15,16] en comparación de los obtenidos por sol-gel [17,18,22]. En contraste, el control de cada paso en el método de sol-gel permite obtener materiales con propiedades deseadas, altas áreas superficiales, materiales de alta pureza, distribuciones de poro y tamaños de partícula

específicos. El método sol-gel presenta la mejor opción para obtener óxidos mixtos con alta estabilidad térmica, mejor interacción entre los iones metálicos y alta área superficial.

## II.2 Estudios previos de sistemas soportados en alúmina titania

Una vez que se han abordado las ventajas del soporte de alúmina-titania sobre los demás soportes, y se han presentado los aspectos más relevantes de los métodos de preparación con mayores posibilidades de adaptarse a las necesidades de este proyecto, se revisará la información bibliográfica referente a las fases activas que hasta el momento se han soportado en estos soportes mixtos preparados por cualquiera de los métodos.

*Reardon et al.* [12] realizaron estudios en sistemas de molibdeno (Mo) soportado en alúmina, titania y  $\gamma$ -alúmina recubierta con titania por el método de impregnación. Como se mencionó previamente, este método no genera un contacto íntimo entre los átomos de titania y alúmina, por lo que el efecto de la acidez no puede ser apreciado. No obstante al emplearlos en HDS de DBT, se distingue un ligero incremento en la actividad del catalizador mixto con respecto a  $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , atribuible a efectos electrónicos diferentes. Esto lo determinaron mediante FTIR, XPS y TEM.

*Zhaobin et al.* [23] efectuaron la HDS de tiofeno y la HID de ciclohexeno (CH) en catalizadores de molibdeno soportados en alúmina-titania sintetizada por los métodos de impregnación previamente descritos (sección II.1.a.1). Al introducir la titania al soporte de alúmina se notó un incremento de ca. 25% en la actividad por gramo en la HDS y de ca. 18% en la HID. Estos autores mostraron que la presencia de especies de Mo más reducibles se incrementa con el contenido de titania en los soportes mixtos. Atribuyeron el incremento en actividad a estas especies más reducibles.

En el estudio en HDS de tiofeno de soportes mixtos *Ramírez et al* [24] utilizaron el método de coprecipitación de alcóxidos de Ti y de Al para preparar soportes de alúmina-titania en diferentes proporciones, los cuales fueron impregnados por el método de humedad incipiente con una solución de molibdeno para obtener una concentración nominal de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Estos autores observaron que al aumentar el contenido de  $\text{TiO}_2$  en el soporte se incrementa también la actividad intrínseca por átomo de Mo. Al comparar la acidez del soporte con la actividad dedujeron que existe una correlación entre el número de sitios ácidos Lewis, determinados por adsorción de piridina, en el soporte y la actividad en HDS.

En un estudio más reciente, *Ramírez et al.* [25] analizaron también al tungsteno (W) soportado en alúmina-titania preparada por el mismo método que en el caso anterior, y notaron que la coordinación (tetraédrica u octaédrica) del metal en la superficie de los soportes presenta una dependencia con el contenido de titania en el soporte. Por lo que sugieren que la diferencia de actividad en la HDS de tiofeno se debe a cambios morfológicos y de dispersión.

De entre varios estudios que se han realizado en nuestro laboratorio, *Escobar et al.* han analizado el comportamiento de Ni [26] soportado en alúmina-titania preparada por sol-gel. Se realizó la HID de naftaleno donde se observó que el catalizador mixto con mayor contenido de titania ( $Al/Ti=2$ ) presentó la mayor actividad por gramo de catalizador. Por espectroscopía UV, se encontró que la titania impide la migración de Ni en la red del soporte, evitando la formación de el aluminato de níquel y por lo tanto beneficiando la formación de especies más activas en la superficie.

Finalmente, *Rodríguez* [27] estudió la influencia del método de preparación del soporte en la actividad de Mo/alúmina-titania, se comparó el método de sol-gel con el de coprecipitación, en la HN de naftaleno. En los soportes de sol-gel se observó un incremento de la actividad con el contenido de titania. Estos soportes presentan mayor área superficial que los de coprecipitación. De la caracterización por rayos X se distingue que, en ningún caso se observaron las principales reflexiones del Mo soportado indicando una buena dispersión, aunque no se caracterizaron ampliamente. El soporte que presentó la mayor actividad por átomo de Mo es el de titania preparado por precipitación. El sistema comercial de NiMo/alúmina presentó una actividad específica comparable al de Mo/ $AlTi_2$  preparado por sol-gel.

De los trabajos anteriores, se concluye que la interacción entre el soporte y la fase activa es importante para el sistema de alúmina-titania. En todos los casos se obtiene un incremento en la actividad final del catalizador con la modificación de la alúmina por la titania, de tal suerte que un incremento en la concentración de la titania en el soporte incrementa la actividad, para diversas fases activas. En algunos casos esto es atribuido a efectos electrónicos de la fase activa [12,25], en otros al cambio de acidez del soporte [23,24,26,27] o a modificaciones en la dispersión de la fase activa (esto también se

relaciona con la acidez) [23,24]. En conclusión, el soporte de alúmina-titania muestra propiedades interesantes al analizarse diversas fases activas, mostrando actividad superior a las soportadas en los óxidos puros correspondientes.

### II.3 Nuevas fases activas en HDT

Al igual que en el caso de los soportes, se ha buscado la forma de mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores por medio del uso de otros metales o mezclas de metales diferentes a los actuales.

El estudio que se realizó por *Pecoraro y Chianelli* [28] es el fundamento para una serie de investigaciones que se llevan a cabo con el fin de una mejor comprensión de los metales de transición y sus funciones catalíticas en la HDS. Al analizar los sulfuros de metales de transición al estado no soportado encontraron que los metales del grupo VIII y segundo y tercer renglón de la tabla periódica eran los más activos en la HDS de DBT. Intentaron correlacionar estos resultados con el calor de formación de los sulfuros correspondientes, encontraron que los que presentaban calores de formación intermedios eran los que presentaban la mayor actividad. Este hecho lo atribuyeron a que el complejo sulfurado formado en la superficie tuvo una estabilidad intermedia con lo que su absorción y desorción era relativamente sencilla y por lo tanto los sitios activos quedaban libres más fácilmente para continuar con la reacción. Otro hecho que resaltaron fue que el principal efecto de los sulfuros de metales de transición es de tipo electrónico, en la medida en que la actividad está relacionada con la posición del metal en la tabla periódica. En general, los sulfuros de metales preciosos como Ru, Os, Pd y Pt presentaron actividades hidrosulfurantes superiores a los sulfuros convencionales de Mo y W.

Con el fin de continuar con el estudio realizado por *Chianelli y Pecoraro, Ledoux et al.* [29] realizaron un análisis de los metales de transición soportados en carbón, en la HDS de tiofeno y encontraron que los metales de transición de la primera fila presentan dos máximos en el Co y V/Cr, mientras que los de la segunda y tercera filas solo presentaron un máximo en el Rh e Ir, respectivamente. En acuerdo con lo publicado por *Pecoraro y Chianelli*, los sulfuros de metales de transición exhibieron altas velocidades de HDS. La interpretación anterior, coincide en que el efecto es también de tipo electrónico, al variar la actividad a lo largo de la tabla periódica. Este estudio es importante, ya que los metales tienen poca interacción con el soporte de carbón, entonces

los resultados son interpretables como si se probaran los metales másicos con áreas similares.

En otro estudio *Dhainaut et al.* [30] examinaron la actividad catalítica en HDS de DBT del grupo de metales del Pt soportados en alúmina. Encontraron que el Pt era más activo que el Ru e Ir en contraste con lo encontrado por *Pecoraro* para el caso no soportado. En este caso, las diferencias en actividad del catalizador másico con el soportado, muestran como el efecto de interacción metal-soporte altera la actividad de los catalizadores.

Posteriormente, *Navarro et al.* [31] publicaron los resultados sobre la HDS de DBT en metales de transición del grupo VIII soportados en silica-alúmina amorfa (SAA). En este estudio se buscó aprovechar las propiedades químicas de la SAA, como su mayor acidez superficial en comparación con la alúmina pura, además de que se cree que favorece la remoción de azufre, y disminuye la interacción metal-soporte. Aunque en contraste a estas propiedades favorables, las SAA tienen la desventaja de que a altos contenidos de sílica se llevan a cabo reacciones al estado sólido y las fases activas presentan una baja dispersión, por lo que fue necesario colocar grandes cantidades de Mo (16.1 % peso). Se obtuvieron muestras por impregnación del Mo/SAA y la SAA pura, lograndose un contenido final de: PdMo 15.9, RuMo 13.2, PtMo 12.7 y NiMo 12.8 % peso, en donde la cantidad agregada de promotor fue de 1 % peso aprox. para los catalizadores bimetálicos de Ru, Pd y Pt y monometálicos de Pd y Ru, para los de Ni 1.6 en el bimetálico y 7.9 % peso monometálico. El catalizador comercial de Pt/SAA utilizado como referencia contenía 0.95 % peso. de Pt.

Los catalizadores bimetálicos sometidos a la HDS de DBT no presentaron desactivación considerable. El catalizador comercial de Pt/SAA es 2.5 veces más activo que los de NiMo, PtMo y RuMo. La incorporación de Pt, Ni y Ru al Mo incrementa la actividad aprox. 50% y los catalizadores de Pd y Mo presentan una actividad similar a la del soporte puro, obteniéndose el siguiente orden de actividad  $Pt \gg PtMo \sim NiMo \sim RuMo > PdMo \sim Mo \sim SAA$ . Al calcular la selectividad de hidrogenación (ciclohexilbenceno/bifenil) se observó que los catalizadores de Pt, NiMo y el soporte puro presentan la menor actividad hidrogenante. Los catalizadores de Mo, PtMo y RuMo

presentaron mayor capacidad hidrogenante a la de los antes mencionados. El catalizador de PdMo tiene una actividad hidrogenante cercana al doble de lo que presenta el de Mo puro. Esto parece indicar que la incorporación del Pd incrementa la capacidad de hidrogenación del catalizador.

Se realizaron una serie de caracterizaciones en estos catalizadores, se observaron dos fases para el PdMo y RuMo indicando la presencia de fases sulfuradas y metálicas en ambos casos. Además, el Ru se encuentra separado del Mo, esto determinado por reducción termo programada (TPR). También se distinguió que el PdMo no presentó el hidruro de Pd, compuesto que se observó en el Pd/SAA puro, es decir el Mo impide la formación de este compuesto. El PtMo solo se encontró en fase metálica, a diferencia del Pt comercial que presentó dos fases; una metálica y la otra sulfurada.

Se ve que aun con el gran contenido de Mo en el catalizador la interacción promotor soporte sigue presente, especialmente en el catalizador de NiMo en el que se forman los silicatos o aluminatos de Ni. Sin embargo, se distinguió que el Mo sí logra evitar la formación de hidruro de Pd, fase inactiva en HDS, pero aun así el catalizador de PdMo presentó una baja actividad en HDS, esto se puede atribuir entonces a la alta actividad hidrogenante del Pd o a una baja dispersión de este, ya que la EAA del Mo/SAA (16.1 % peso) y del PdMo/SAA (15.9 % peso) son prácticamente las mismas. El catalizador de Pt comercial que presentó la mayor actividad contiene especies metálicas y sulfuradas en prácticamente la misma proporción, lo que sugiere que el catalizador se va reduciendo y sulfurando al mismo tiempo, con lo que es posible que la distribución y forma de los cristales de Pt en el soporte jueguen un papel crucial en la reacción (un efecto spillover sobre el mismo tipo de metal).

En otro estudio al estado soportado se analizó la actividad del Ru, Rh y Pd soportados en sílice amorfa en la reacción de HDS de tiofeno [32]. Los catalizadores en estado metálico mostraron mayor actividad que sus correspondientes sulfuros. El catalizador de Pd mostró ser más resistente al azufre y por lo tanto su desactivación fue menor, los catalizadores de Ru y Rh por el contrario se desactivaron rápidamente al inicio de la reacción para el caso metálico, en el caso de los sulfuros todos los metales mantienen su actividad. Al realizar la microscopía electrónica de transmisión se observó

que existe un aumento en el tamaño de partícula y cambios morfológicos en el Pd y Ru, mientras que el Rh no sufre un cambio apreciable, por lo tanto no se pudo relacionar la morfología con la actividad catalítica, ya que esta siguió un orden  $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Ru}$ , tanto para el sulfurado, como para el reducido.

De estas publicaciones se distingue que los catalizadores soportados de Pd y Pt en ocasiones presentan actividades superiores a los de Ir, Os, Rh y Ru, que fueron más activos en el estado másico. Esto se debe posiblemente a las interacciones entre el soporte y la fase activa, que como ya se menciono son de gran interés catalítico, y afectan la actividad final del catalizador. El Pd parece beneficiar las reacciones de HID y el Pt las de hidrogenólisis. Así mismo, el Pd parece ser más resistente al envenenamiento por azufre en varios soportes.

## II.4 Catalizadores de Pd en hidrotratamiento

Una vez que se ha mostrado que el Pd presenta actividad elevada al estado soportado, se analiza el efecto que tienen los diferentes soportes en su actividad.

En un artículo realizado por *Koh et al.* [33] estudiaron al Pd soportado en MCM-41, con base en sílica, en la HID de 1-hexeno y de benceno. Se encontró que la HID de 1-hexeno se lleva a cabo en mayor grado cuando se utiliza este catalizador (298 K). Sin embargo, en la HID de benceno no muestra actividad alguna a (298 K). Por medio de las caracterizaciones realizadas se observó que el Pd se encuentra en los poros y presenta una buena dispersión.

Continuando con la sílica, *Arcoya et al.* [34] analizaron el efecto de la sal precursora en el estado electrónico y la resistencia al azufre del paladio soportado en sílica. Para la HID de estireno y etilbenceno. La presencia de especies de Pd cargadas en la superficie se observó en los catalizadores preparados con soluciones ácidas de  $\text{PdCl}_2$ . Los catalizadores que sólo contenían Pd metálico en la superficie son los más resistentes al azufre cuya sal precursora fue  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ .

*Lima* [35], realizó un estudio extensivo del Pd soportado en alúmina para la reacción de HDS de tiofeno, observó que el estado reducido presenta mayor actividad que el sulfurado en  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ , que la posible fase activa en la HDS de tiofeno es el  $\text{Pd}_4\text{S}$ , y que los cristales después de reacción parecen crecer casi 3 veces. Un hecho importante es que los cristales de molibdeno no se observan por XRD cuando se encuentra soportado en alúmina y en el Pd si se observaron, por lo que el paladio está menos disperso que el Mo en la alúmina y sin embargo presenta mayor actividad que este. Posteriormente *Lima et al.* [36], comparan la actividad en HDS de tiofeno y HDN de n-pentil amina. Los resultados indican que la fase metálica es la más activa en ambas reacciones.

La fase metálica de Pd presenta mayor actividad que la sulfurada, para los soportes previamente analizados. En la sílica se observa que existe una relación entre el tamaño de poro y el tamaño de las partículas de Pd soportadas [33]. Cuando el Pd se

soporta en alúmina el tamaño de partícula es muy grande, es de interés tratar de obtener un soporte que permita una mejor dispersión del Pd cómo lo fue la MCM-41.

Ya que el propósito de este trabajo es obtener catalizadores a base de paladio altamente activos en reacciones de HDT, a continuación se realiza un estudio más detallado de las propiedades de estos sistemas. Así, como la interacción de este metal con otros metales empleados como promotores.

*Dobrovolszky et al* [37] utilizaron catalizadores de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovidos por Ru y Pd, así como los catalizadores monometálicos correspondientes para observar el efecto de la captación de  $\text{H}_2\text{S}$  en la conversión (HID y DHID) de ciclohexeno. Los catalizadores utilizados contienen 3% wt. de Ru o Pd y 12 %wt de Mo, tanto bimetalicos cómo monometálicos. Los resultados obtenidos muestran que la captación de  $\text{H}_2\text{S}$  sigue el siguiente orden  $\text{PdMo} \sim \text{RuMo} \gg \text{Mo} > \text{Pd} \gg \text{Ru}$ . Al correlacionar los valores de asimilación de  $\text{H}_2\text{S}$  con la superficie calculada por BET se observa que los catalizadores monometálicos tienen baja cobertura de la superficie por el azufre, mientras que los bimetalicos tienen aprox. el 74% de su superficie cubierta por azufre. Esto parece indicar que el efecto de los promotores es el de captar el azufre. Al analizar el efecto del  $\text{H}_2\text{S}$  en la actividad catalítica de los diferentes catalizadores, se observa que el catalizador de Mo no se ve afectado considerablemente por el  $\text{H}_2\text{S}$ , el catalizador de Pd disminuye su actividad un 18 % entre las dos primeras inyecciones, pero permanece con una alta actividad aun después de la sexta inyección de  $\text{H}_2\text{S}$  con un decremento constante. Los otros catalizadores pierden gran parte de su actividad entre la primera y segunda inyecciones, en el de Ru se observa que la actividad se mantiene a partir de la segunda inyección en un valor casi constante, es decir no presenta más desactivación. Los catalizadores bimetalicos tienen un decremento de aprox. 85% entre la primera y segunda inyecciones, teniendo un comportamiento similar al de los promotores en las inyecciones subsecuentes. La poca desactivación que sufre el Pd se atribuye al hecho de que la energía de formación del sulfuro es mucho menor, que la correspondiente al Ru el cual se encuentra unido fuertemente al azufre. El Pd tiene alta selectividad en HID a ciclohexano, pero esta aumenta después de ser sometido a la sulfuración. El de PdMo inicial y sulfurado presenta cómo principal producto el ciclohexano, es decir su selectividad se

mantiene aunque para el sulfurado es menor. En general se observa que el Pd es muy resistente al envenenamiento por azufre, que presenta la mayor actividad y tiene selectividad para la HID aún después de ser sulfurado, mientras que el Ru se ve muy afectado por la presencia del azufre y presenta variación en la selectividad dependiendo de el estado sulfurado en que se encuentre. Los catalizadores promovidos presentan características similares a las presentadas por los promotores.

En otro estudio *Devisse et al.* [38] estudiaron el sistema Pd-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> midiendo la actividad catalítica en la hidrogenación de butino buscando relacionarla con el tamaño de partícula, sin embargo observaron que la selectividad fue a 1-buteno para todos los catalizadores y que la actividad no se relaciona directamente con el tamaño de partícula, ni con el contenido de Mo y Pd en el catalizador, ya que un catalizador con 3% Mo-1% Pd presento actividad similar a uno de 0.4% Mo- 0.5% Pd.

*Giraldo de León et al.* [39-41] han realizado una serie de investigaciones con el fin de comprender más a fondo la función de los promotores en los catalizadores. En su primer trabajo [39] estudiaron mezclas mecánicas de PtS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MoS<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PdS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + WS<sub>2</sub> (las cuales serán referenciadas como Pt+Mo, Rh+W y Pd+W), así como los sulfuros puros en las reacciones de HDS de tiofeno y HID de CH. Los catalizadores de Pd y Pt tenían una concentración de 0.3 % peso y el de Rh 5 % peso los sulfuros de W y Mo fueron preparados por el método de precipitación homogénea de sulfuros. Se prepararon las mezclas con diferentes razones másicas (Rm). De los resultados se observa una sinergia entre los dos metales, ya que todos presentan máximos de actividad a diferentes Rm en ambas reacciones, es decir, una Rm máxima para HID y otra para HDS. Si esta sinergia no estuviera presente la actividad iría aumentando linealmente de un catalizador puro al otro. Al utilizar mezclas mecánicas este efecto no se puede atribuir a la formación de una nueva fase en la superficie del catalizador, por lo que se atribuye a la activación de los sitios activos por hidrogeno de los metales nobles (spillover). Se observa que la Rm máxima para HDS se encuentra siempre en concentraciones menores de metal noble en contraste con la HID que se da a mayor Rm. La presencia de dos diferentes máximos Rm para HDS y HID, confirma en cierta medida la creencia de que ambas reacciones se llevan acabo en diferentes sitios activos. Se

observa que las actividades en HDS siguen el orden  $Pt+Mo > Rh+W > Pd+W$  y que los máximos  $R_m$  respectivos son aprox.  $0.4 < 0.6 < 0.7$ , es decir los catalizadores más activos en HDS presentan un máximo  $R_m$  a menor concentración de metal noble. Cabe mencionar que en el caso del Pd aunque se observa una sinergia esta es muy pequeña especialmente en el caso de la HDS y que en la HID nunca se sobrepasa la capacidad hidrogenante del  $Pd/Al_2O_3$  puro.

En su siguiente investigación analizaron la influencia del método de preparación en la actividad de las mismas reacciones analizando el sistema Pt-Mo [40]. Prepararon el sistema por impregnación húmeda o seca de Pt en óxido o sulfuro de Mo. Obteniendo que la impregnación húmeda del sulfuro de Mo, fue la que presentó la mayor actividad, sin embargo presenta una alta desactivación. Para todos los casos la selectividad fue favorable a la HDS.

En el último estudio [41] calcularon la intensidad de sinergia para los catalizadores preparados en el primer artículo [39], basándose en una conversión teórica ( $C_t$ ) calculada a partir de los catalizadores puros suponiendo una cinética de primer orden en ambas reacciones. Además calcularon la selectividad a HID obteniendo un orden para los catalizadores puros de  $PdS > Rh_2S_3 > PtS > WS_2 > MoS_2$ . La intensidad de sinergia mostró que el máximo de HDS se encuentra siempre en contenidos mayores de metal noble y la de HID al contrario. Así explicaron este suceso indicando que los sitios de HID necesitan menos  $H_{so}$  (hidrógeno spill-over) que suponen es formado por el metal noble. Con este trabajo confirmaron su creencia de que el hidrógeno activado participa en el efecto de sinergia, y que este se mueve desde un donador (metal noble) hacia un aceptor (Mo o W) modificando el estado de este último en forma continua de sulfuración-reducción, generando sitios activos en HID y HDS dependiendo de la cantidad de hidrógeno activado.

Un trabajo realizado por Kovach y Kmecak [42], en el que buscaron lograr una alta actividad en la HID de aromáticos en presencia de azufre, para uso comercial, muestra un estudio muy general sobre diversos tipos de catalizadores. Utilizando una alimentación con un contenido aproximado de 10 % peso de aromáticos se propusieron obtener una concentración final de aromáticos (CAF) menor a 5 % peso en una atmósfera

que contuviese ente 100 y 1000 ppm. de S, representativa de los destilados del crudo comprendidos entre 300 - 600 °F. Los primeros estudios se basaron en los catalizadores comerciales de NiMo, NiW con diferentes concentraciones metal-promotor, obteniendo la mejor actividad en un catalizador de 3 % peso Ni- 12 % peso Mo (CAF > 5). Posteriormente utilizaron catalizadores de metales nobles (Re, Rh, Pt), obteniendo la mejor actividad en el catalizador de Pt (CAF > 5). Para los dos casos anteriores el contenido de azufre en la alimentación era de 273 ppm. obteniendo una concentración final de S de 1 ppm. Después utilizaron metales preciosos (Pd, PdMn, Pt) soportados en diversas zeolitas (HY, CaY, NaY), obteniendo la mayor actividad en PdMn/HY (CAF = 0.4) con 36 ppm. de azufre en la alimentación y 28 ppm. en la salida. Al hacer más pruebas con este catalizador mostró una gran desactivación, por lo que continuaron su estudio con Pd/NaY que presento una CAF = 0.8 y 2 ppm. a la salida. Este catalizador no fue resistente al azufre, ya que al aumentar el contenido de azufre en la alimentación a concentraciones mayores de 50 ppm. se obtuvo un CAF > 5. Finalmente estudiaron catalizadores bimetalicos de metales preciosos (Pd, Pt, Rh, Ru) soportados en alúmina de alta pureza, indican que realizaron estudios en otros soportes cómo silica-alúmina y zeolitas obteniéndose una actividad menor. Después de analizar todas las mezclas bimetalicas posibles con estos cuatro metales, obtuvieron la mayor actividad con el catalizador de Pd - Pt, que presento una CAF = 1.4 desde 12 hasta 20 h. en flujo, es decir no presento desactivación. La alimentación contenía 173 ppm. de azufre y este catalizador presenta alta actividad en HDS y resistencia al envenenamiento por S. Continuaron su investigación buscando la composición Pd-Pt más activa, obteniendo que una composición con relación 1/4 peso de Pt/Pd mostraba la mayor actividad. Sujetaron el catalizador obtenido a operación comercial por un periodo de 5000 hr. después de 1000 hr. en flujo el catalizador continuaba presentando una gran actividad (CAF 0.8), sin embargo después de 5000 h. este ya se había desactivado casi por completo, al aumentar la temperatura de reacción 10 °C (286 °C) se observo que la actividad había sido recuperada (CAF 0.1). Este catalizador presento propiedades interesantes, cómo su regeneración con un pequeño aumento en la temperatura, su alta resistencia al azufre y baja desactivación.

Un estudio realizado por *Suigioka et al* [43], reporta el uso de zeolitas USY como soportes de metales preciosos para catalizar la HDS de tiofeno. Según indican en su artículo, se tiene la creencia de que los sitios ácidos tipo Brönsted presentes en la zeolita son los sitios de HDS, y que al ser combinados con metales nobles con alta actividad hidrogenante, se obtendría un catalizador muy activo en HDS. Prepararon catalizadores de Pt, Rh, Pd y Ru soportados en USY, con un contenido de metal de 5 % peso y fueron preparados por el método de humedad incipiente, estos fueron reducidos a 450 °C para su uso posterior en la reacción, la cual se llevo a cabo a 400 °C. Los catalizadores presentaron el siguiente orden de actividad: Pt > Rh > Pd >> Ru, al ser comparados con el catalizador comercial de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observó que el Pt, Rh, Pd tienen una mayor actividad inicial que este. El catalizador de Pt mostró la mayor actividad y una baja desactivación, permaneciendo con actividad superior al CoMo aun después de 5h de iniciada la reacción. Después prepararon catalizadores bimetalicos basándose en el de Pt, que resulto ser más activo, así prepararon mezclas 50-50 de Pd-Pt y Rh-Pt. Al comparar la actividad de estos con el Pt y CoMo observaron que el de Pd-Pt presenta actividad aun superior a la de Pt, con un menor grado de desactivación. Esto se atribuyó a un efecto de hidrogeno spillover formado en la superficie del bimetálico Pt-Pd que se transmitía a los sitios del soporte donde se encuentra al tiofeno anclado, es decir el catalizador se comporta bifuncionalmente en la HDS de tiofeno.

En otra investigación referente también a zeolitas como soportes de metales preciosos, *Wada et al.* [44], estudiaron el efecto del Pd como promotor en Ni/zeolitas tipo Y, para su aplicación en hidrocrackeo de poliaromáticos o en HDS. Analizaron las reacciones de hidrocrackeo de fenantreno (FEN) y pireno (PIR), así como la HDS de DBT. Se prepararon los catalizadores de Ni, Pd y PdNi por medio de intercambio de iones, utilizando como precursores zeolitas tipo Y sustituidas con NH<sub>4</sub>. Se utilizó este tipo de zeolitas pues en un estudio previo fue la que presentó mayor actividad en hidrocrackeo. La composición final de los catalizadores fue determinada por análisis de fluorescencia de rayos X. obteniendo 5.5 %wt Ni/Y, 3.7 %wt. Pd/Y y 3.3 %wt.Ni-3.6 %wt Pd/Y. En la reacción de hidrocrackeo de FEN encontraron la siguiente secuencia de actividad Pd-Ni > Pd ≥ Ni. Y observaron que al modificar la masa de catalizador y/o

condiciones de operación la reacción podía ser dirigida a un producto preferente, especialmente para el caso de Pd-Ni, es decir este catalizador presenta la mayor selectividad. En la reacción de PIR se observó que la actividad seguía el mismo orden, sin embargo la selectividad no puede ser manipulada por la carga de catalizador, el catalizador de Ni no presentó alta selectividad a ningún producto, pero los de Pd y Pd-Ni dieron como producto mayoritario los compuestos saturados  $< C_6$ . La HDS de DBT se realizó sobre los catalizadores de Ni y Ni-Pd, el catalizador de Ni presentó menor actividad y después de la reacción había presente un 12 % de compuestos azufrados y 12 % de DBT sin reaccionar, en contra parte el Ni-Pd causó una conversión completa de DBT y no hubo presentes compuestos azufrados en la salida. Se observó una gran cantidad de propano en la salida indicando un fuerte hidrocrackeo y HID. En general el catalizador de Pd-Ni mostró la mayor actividad en ambas reacciones, sin embargo, para tratamiento de flujos ligeros en los que se desea eliminar S pero no hidrocrackear este catalizador no resulta de utilidad, ya que su principal actividad está dirigida al hidrocrackeo.

*Yasuda y Yoshimura* [45] estudiaron la HID de tetralina en catalizadores de Pd-Pt soportados en zeolitas en presencia de DBT. Estudiaron la resistencia de estos catalizadores al envenenamiento por azufre. Se verificó lo indicado por *Kovach y Kmecak* [43] de que la razón Pd/Pt = 4 es la más activa en hidrogenación y además la más resistente al azufre. Se compararon soportes como zeolitas USY (Si/Al = 15 y 680), HY, HL y H-modenite. Se encontró que la zeolita USY (Si/Al = 680) fue el soporte más efectivo en la HID, teniendo la mayor selectividad a compuestos no craqueados, pero la menor resistencia al azufre.

Los catalizadores fueron preparados por impregnación simultánea, con un contenido total de metal de 1.2-1.3 %wt. El DBT se convierte totalmente en cada una de las reacciones. Los autores verificaron si una mezcla mecánica de Pd/HY-680 y Pt/HY-680 con una razón Pd : Pt = 4 : 1 y un total de carga metálica de 1.2 %wt. producía la misma actividad que el impregnado simultáneamente, los resultados mostraron que la actividad era inferior, y los autores lo atribuyeron a la formación de una aleación de Pd/Pt = 4 [46,47], más que a la dispersión del sistema.

Una serie de sistemas bimetálicos se estudio para la HID de aromáticos por *Koussathana et al.* [48]. En este articulo, se estudiaron los sistemas monometálicos de Pt, Rh y Ru, así cómo las mezclas de estos con Pd, Re e Ir cómo promotores, soportados en alúmina y titania, en la HID de benceno, naftaleno y bifenilo. Se analizó el efecto de la presencia de tiofeno en esta reacción. La preparación de los sistemas bimetálicos fue por impregnación sucesiva de el catalizador monometálico ya seco y reducido. Los contenidos de segundo metal fueron 0.01, 0.02 y 0.1 %wt. para el paladio, iridio y renio, respectivamente.

Con un contenido tan bajo de los promotores se logro incrementar la actividad (calculada por gramo mol de átomos metálicos superficiales) de los catalizadores monometálicos. De los tres sistemas monometálicos el Pt mostró la mayor actividad cuando se disperso sobre alúmina. La actividad especifica fue siempre menor con el soporte de titania. Cuando se utilizaron los sistemas bimetálicos los catalizadores soportados en titania presentaron el mayor incremento en la actividad, en comparación con los monometalicos, siendo los más mejorados en la HID de naftaleno el Pt-Pd/titania y el Ru-Pd/titania, y en la HID de bifenil el Rh-Re/titania. La mezcla con paladio mejoró la resistencia al envenenamiento por azufre. En general se observa un incremento en la selectividad a HID cuando se utiliza la titania cómo soporte.

Se mostró cómo el Pd mejora la resistencia al envenenamiento por azufre. Cómo los sistemas de Pd-Mo y Pd-W no presentan mucha sinergia, mientras que el Pd-Pt parece ofrecer las mayores ventajas para las reacciones de HDT, alta resistencia al envenenamiento por azufre, actividad y selectividad (dependiendo también del soporte). También se observo la alta actividad hidrogenante del paladio en cada sistema en el que se encuentra presente. Se observó cómo el catalizador de Pd-Ni soportado en zeolita produce una alta conversión de DBT, aunque también mucho craqueo. El sistema de Pd-Pt se muestra cómo un sistema interesante, y se ha estudiado principalmente soportado en zeolita. Sin embargo, las zeolitas son craqueantes por si solas ya que su acidez superficial es muy alta, por lo que resulta interesante tratar de soportar este sistema en un soporte menos ácido.

## II.5 Planteamiento del problema

En resumen:

- Cuando el soporte es ácido la actividad inicial en HDS del catalizador se incrementa, pero este se desactiva dependiendo de la fuerza de los sitios ácidos (entre más fuertes mayor desactivación) [8,9,23].
- El introducir titania en el soporte de alúmina genera un incremento de actividad aún cuando la acidez superficial no se altere [11,12,23], ya que disminuye la interacción metal-soporte.
- El óxido mixto de alúmina-titania pose una acidez moderada cuando es preparado por el método de coprecipitación o sol-gel [13,16,23,24].
- El método de sol-gel permite un contacto más íntimo entre los iones metálicos, que el resto de los métodos de síntesis.
- Los metales soportados en alúmina-titania han presentado un incremento en su actividad tanto en HN [26,28] como en HDS [12,23-25], al comparar con los soportados en el soporte tradicional de alúmina.
- El Pd parece ser más resistente al azufre que otros metales nobles y en general presenta alta selectividad a hidrogenación de aromáticos y HC insaturados.
- El Pd metálico es más activo que el sulfurado cuando se soporta en sílica, alúmina, sílice amorfa y MCM-41.
- El Pd y Pt aparentemente forman una aleación con razón 4:1 molar (respectivamente), la cual es muy resistente al azufre y presenta alta actividad para la HID de aromáticos, especialmente soportado en alúmina.

Una vez que se ha comprendido lo que se requiere y por qué se utiliza el catalizador de Pd/alúmina-titania, se plantea el problema:

La obtención de un sistema catalítico con alta actividad para la eliminación del azufre considerando alta selectividad hacia productos hidrogenados, en los combustibles. Por medio de la utilización de soportes de alúmina-titania preparados por el método sol-

gel, cambiando la fase activa tradicional de Mo o W por Pd y empleando Pt como promotor.

Caracterización de este nuevo sistema catalítico por vía fisicoquímica, de tal forma que se logre una mejor comprensión del sistema en relación con su comportamiento catalítico.

## **II.6 Objetivos del trabajo**

### **Generales**

- Encontrar catalizadores a base de paladio que presenten mejor actividad y selectividad en la hidrodesulfuración, en comparación con las propiedades de los catalizadores comerciales.

\* Pd / Alúmina-titania

\* Pd-Pt / Alúmina-titania

- Caracterizar los sistemas a base de paladio antes y después de reacción con el fin de relacionar algunas características estructurales a las propiedades catalíticas en HDS.

### **Particulares**

- Determinar el efecto de la concentración óptima de titania en el soporte, sobre la actividad hidrodesulfurante del catalizador.

- Estudiar la influencia del proceso de activación (sulfuración o reducción) en la actividad en HDS de tiofeno.

- Caracterizar en cada etapa relevante los catalizadores estudiados, para correlacionar su estructura con su actividad.

### III. METODOS EXPERIMENTALES

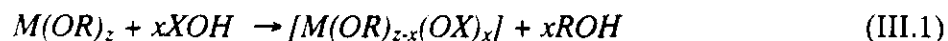
#### III.1 Preparación de soportes

Como se mencionó previamente, el método sol-gel produce sólidos de alta pureza, en donde las especies presentes interactúan en forma más íntima que cuando se utilizan otros métodos de preparación (sección II.1).

##### III.1.a Proceso sol-gel

El método sol-gel produce materiales óxidos por medio de reacciones de polimerización inorgánica. Se prepara una solución precursora que contiene los alcóxidos y de ser necesario aditivos (agentes complejantes y/o catalizadores), a esta solución se le añade agua para iniciar la reacción.

La reacción procede vía la sustitución nucleofílica del grupo alcoxi de los alcóxidos metálicos por especies hidroxiladas tipo  $XOH$ :



en donde  $X$  puede ser: hidrógeno para la reacción de hidrólisis, un átomo metálico en la reacción de condensación, o un ligando orgánico o inorgánico cuando se habla de reacciones de complejación.

Una vez iniciada la reacción la solución precursora se convierte en un sol que posteriormente se transforma en un gel, que después de ser secado genera la formación de un material sólido, produciendo la posibilidad de obtener materiales simples o multicomponentes con alta pureza, nuevas composiciones, microestructuras deseadas y mayor homogeneidad a menor temperatura [49].

Se pueden producir sólidos con propiedades texturales y estructurales deseadas, cuando se manipulan las variables que se listan a continuación, describiendo la importancia y efecto en el sólido final de cada una de ellas:

#### *-Los alcóxidos metálicos.*

La reactividad de los alcóxidos metálicos depende principalmente de la carga positiva del átomo metálico y de su habilidad para incrementar su número de coordinación. En general, la electronegatividad del átomo metálico disminuye y su radio aumenta, conforme se desciende en la tabla periódica. Por lo tanto, los alcóxidos correspondientes se vuelven cada vez más reactivos en las transformaciones de hidrólisis y condensación [50]. Por otro lado, la reactividad de los alcóxidos disminuye con el incremento en el tamaño del grupo alcoxi, ya que se incrementa la electronegatividad del metal. También, porque se crea impedimento estérico en los intermediarios de reacción.

#### *-El solvente.*

Cuando los alcóxidos se diluyen en su alcohol precursor, la coordinación del metal se puede incrementar al interactuar con el solvente (solvatación). La estabilidad del alcóxido solvatado se incrementa conforme se incrementa el carácter electropositivo del metal. El usar solventes no polares reduce la hidrólisis y genera la formación de geles más claros, ya que se evita el proceso de solvatación. Cuando se forman alcóxidos solvatados poco condensados se acelera la hidrólisis y se puede producir precipitación.

Cuando los alcóxidos se diluyen en otros alcoholes que no son el alcohol precursor pueden ocurrir sustituciones del grupo alcoxi por el solvente, produciendo una gran variedad de alcóxidos con reactividades diferentes, y por lo tanto sólidos con propiedades variables.

#### *-Cantidad de agua.*

La hidrólisis de alcóxidos metálicos (ec. III.1) produce especies  $M-OH$  que son materia prima de la reacción de condensación y generan cadenas mayores. Las reacciones de complejamiento producen enlaces  $M-OX$  que no son reactivos y generan polímeros más pequeños. Así, la estructura final del óxido depende de la cantidad relativa de reacciones de hidrólisis ( $h = H_2O/M$ ) y de complejamiento ( $x = X/M$ ).

#### *-Agentes complejantes.*

Se puede controlar la formación de la estructura oxida por medio de agentes complejantes, como ácidos carboxílicos o dicetonas, que estabilizan los alcóxidos altamente reactivos para controlar las reacciones de condensación.

### -Catalizadores.

Los ácidos inorgánicos protonan reversiblemente los ligandos alcoxi y producen mejores grupos salientes, promoviendo de esta forma las reacciones de hidrólisis y produciendo preferentemente polímeros lineales. Los catalizadores básicos proporcionan grupos nucleofílicos  $OH^-$  útiles para la hidrólisis o grupos desprotonados  $M-O^-$  que promueven la condensación, y dependiendo de la cantidad de agua y catalizador producen polímeros lineales o ramificados[49].

Para la preparación de los soportes se utilizó tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich), tetrabutoxido de titanio (Aldrich), ácido nítrico (Baker) e iso-propanol (Baker), los dos últimos como catalizador y solvente respectivamente. La hidrólisis se realizó utilizando las razones molares: alcohol/alcóxido = 65, agua/alcóxido = 3, ácido/alcóxido = 0.2. Se empleó el equipo mostrado en la figura III.1.

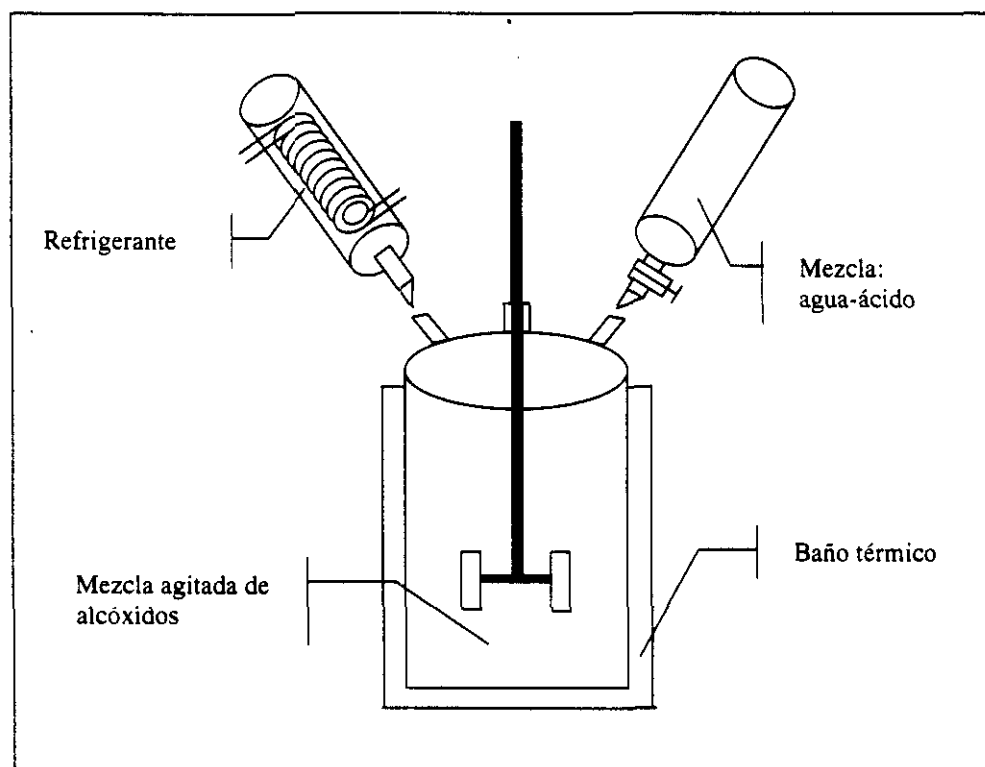


**Figura III.1** Sistema de síntesis

Se prepararon óxidos mixtos con razones molares nominales de aluminio a titanio (Al/Ti) de: Al/Ti = 1 (AT1), Al/Ti = 2 (AT2) y Al/Ti = 10 (AT10), y también se prepararon los óxidos puros (A para alúmina y T para titania) por el mismo método, para fines

comparativos. Los cálculos correspondientes a la cantidad de alcóxidos empleada para obtener las relaciones molares indicadas se reportan en el Apéndice A.

La hidrólisis se realizó de la siguiente manera:

- Se preparó la mezcla de alcóxidos en condiciones inertes, para evitar la hidrólisis previa de los materiales.
- Esta mezcla, se colocó en el reactor en donde se mantuvo con agitación vigorosa constante.
- Se elevó la temperatura hasta alcanzar la temperatura de ebullición de la mezcla en donde se mantuvo por una hora en reflujo, esto con el fin de obtener la mezcla más homogénea posible.
- Posteriormente, se bajó la temperatura hasta 0 °C punto en que se inició la hidrólisis, se agregó la mezcla de agua y ácido por goteo, para que comenzara a formarse el sol, al poco tiempo de terminada la hidrólisis se obtuvo el gel, que se dejó añejando por un período de 24 h.
- Una vez terminado este período de añejamiento se secó al vacío y se calcinó.

### III.1.b Calcinación

Así como existen varias variables en el método de síntesis que determinan la estructura final del soporte, también la calcinación del mismo es de suma importancia en las características texturales y estructurales que se obtendrán. Si se incrementa muy rápido la temperatura se puede romper la estructura óxida por la salida violenta de los precursores a través de los poros. Si la temperatura de calcinación es muy alta la estructura se colapsa y produce sólidos más compactos y por lo tanto con menor área superficial. Adicionalmente, en el caso de los óxidos mixtos se puede producir segregación de fases al no controlar estas variables.

El método de calcinación del soporte se eligió a partir de los resultados de TGA obtenidos por *Montoya* [13], en donde se distinguen los picos de desorción entre 60 y 200 °C correspondiente al agua fisisorbida y alcohol residual, y a temperaturas entre 220 y 500 °C que se asoció con la oxidación de la materia orgánica correspondiente a los alcóxidos precursores del sólido y a la deshidroxilación del mismo. Después de 500 °C prácticamente

no se perdió peso.

La calcinación se realizó en dos pasos:

- 1.- Se utilizó un flujo de 60 ml/min de  $N_2$  con tres períodos de calentamiento, el primero hasta 120 °C a razón de 3.33 °/min, posteriormente a 300 °C a razón de 6 °/min, y finalmente a 500°C con una velocidad de calentamiento de 6.7 °/min. Se mantuvo a 120 y 300 ° durante 1 h, mientras que a 500 °C se mantuvo durante 2 h.
- 2.- Una vez terminada la pirólisis se procedió a eliminar el carbón restante elevando la temperatura directamente hasta 500°C en donde se mantuvo durante 8 h, con una velocidad de calentamiento de 4 °/min y un flujo de aire de 60 ml/min.

## III.2 Preparación de catalizadores

### III.2.a Síntesis de catalizadores monometálicos

Una vez obtenidos los soportes se impregnaron por el método de humedad incipiente, con una solución que contiene compuestos solubles de los metales activos correspondientes. La impregnación se realizó para obtener catalizadores con 4% peso de metal, valor estimado a partir de la investigación realizada previamente [51], en donde se observó que en este valor la actividad por átomo es intermedia entre altos y bajos contenidos de titania, para catalizadores de paladio soportados en alúmina-titania.

Para preparar los catalizadores de paladio se empleó, como sal precursora, el nitrato de paladio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich), disuelto en agua desionizada. Se prefiere emplear el nitrato, ya que produce catalizadores que se reducen más fácilmente que los preparados con cloruros (usados comúnmente), la dispersión del Pd es mejor que con los cloruros, el nitrato es eliminado del soporte durante el proceso de calcinación y se evita la alteración de las propiedades ácido-base del soporte debido a la deposición de los halogenuros [34].

Para los catalizadores de platino, se utilizó como precursor el ácido cloro platínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) (Aldrich), disuelto en agua desionizada. Para este metal los estudios previos [52,53] indican que de varios precursores la mejor dispersión se obtiene con el  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  para el soporte de alúmina, y los estudios de TPR muestran mayor reducibilidad del Pt cuando se emplea este precursor.

Los cálculos correspondientes a la cantidad de compuestos empleada en cada impregnación se detallan en el Apéndice B.

Después de mezclar la solución con los soportes se dejaron añejando durante 24 h para permitir la difusión de los metales hacia el soporte y permitir su mejor dispersión.

Una vez impregnados los catalizadores se calcinaron en aire estático empleando una razón de calentamiento de 1 °/min hasta alcanzar 120 °C en donde se mantuvo por 4 h, una vez terminado este periodo se continuó con la misma rampa de calentamiento hasta los 400 °C en donde permaneció durante 4 h.

Finalmente se activaron para su posterior evaluación en reacción por dos métodos: Se activaron con un flujo de 4 l/h de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  al 10% o  $\text{H}_2$  puro durante 1 h. con una

velocidad de calentamiento de 10 °/min.

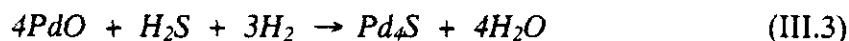
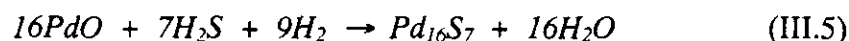
Se emplearon ambos métodos de activación debido a que se ha observado que la dispersión y el estado de oxidación inicial del metal depende de éstos [35], como se describe a continuación:

-Cuando el catalizador es tratado con H<sub>2</sub> se produce paladio metálico como se indica en la ecuación:



Tanto para el soporte de alúmina, como de silica y silice amorfa [54,33,35].

-Cuando la activación se realiza vía H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S se ha observado [35, 55] la formación de una mezcla de sulfuros que se produce vía las reacciones III.3-III.5, para el paladio soportado en alúmina.



En el caso de la silica y silice amorfa se distinguió la formación de PdS<sub>2</sub> cuando la activación se realiza empleando esta mezcla. Se mostró que las partículas que se obtienen por reducción son más pequeñas que las sulfuradas, esto determinado por MET.

Una vez terminada la activación se hizo pasar una corriente de nitrógeno a temperatura ambiente, con la finalidad de eliminar los restos de H<sub>2</sub>S que pudieran estar presentes en el catalizador.

### III.2.b Síntesis de catalizadores bimetálicos

Los catalizadores bimetálicos se impregnaron por el mismo método de humedad incipiente, utilizando la impregnación simultánea. Es necesario emplear la impregnación simultánea, ya que se ha reportado la existencia de una aleación altamente activa que consiste de Pd y Pt en relación 4 a 1 molar respectivamente. Dicha aleación a sido caracterizada al estado soportado [46] y en dispersión coloidal como clusters [47]. La caracterización de los clusters permite eliminar la acción del soporte y estructuralmente se encontró que los clusters están formados por platino recubierto por paladio. Al estado soportado se encontró que se forman aleaciones en todo el rango de composiciones entre el paladio y el platino, utilizando impregnación simultánea de silico-aluminatos [46]. En cuanto a la reactividad de la aleación se ha encontrado alta actividad en HDA en presencia de compuestos azufrados [43] cuando se emplea la aleación antes mencionada (Pd(4)-Pt(1)) soportada en alúmina; en HDS de tiofeno se ha empleado la aleación con relación 1:1 peso y se encontró incremento de la actividad con respecto a los metales puros soportados en USY [44]; en HID de tetralina, en presencia de DBT, se encontró el máximo de actividad en el Pd(4)-Pt(1) incrementando la selectividad a hidrogenación y disminuyendo el craqueo [45]. En general se observa que esta aleación incrementa la actividad en HID y disminuye el efecto del envenenamiento por azufre de estos metales preciosos.

Se preparó una solución mixta de nitrato de paladio y ácido cloro platínico en agua desionizada, con las proporciones adecuadas para obtener una razón molar Pd/Pt = 4 (Apéndice B). Los catalizadores bimetálicos se sometieron a los mismos tratamientos de calcinación y activación que los catalizadores monometálicos.

### III.3 Evaluación catalítica

#### III.3.a Determinación de propiedades catalíticas

La evaluación de la velocidad de reacción en reactores tubulares se puede realizar por dos métodos: con reactores integrales o diferenciales. Los reactores diferenciales presentan la ventaja de mantener la temperatura y concentración prácticamente constantes, con lo que la obtención de la velocidad de reacción es directa. Los reactores integrales pueden ser operados de dos formas: con la temperatura aproximadamente constante, de tal forma que solamente la concentración varíe a lo largo del reactor; o con temperatura y concentración variables, en cualquier caso el análisis de reactores integrales es más complejo que el de los reactores diferenciales.

Se ha demostrado que la suposición de reactor diferencial se mantiene con un 5 % de error, en un reactor isotérmico, cuando la conversión no excede de 20 % [56]. Sin embargo, el método diferencial presenta limitantes: en caso de que no sea posible determinar con precisión las pequeñas diferencias en la concentración del sistema reaccionante se introduce error en los cálculos; y si la velocidad o calor de reacción son muy altos, es posible que ni siquiera un reactor muy pequeño pueda ser operado en condiciones diferenciales.

En el presente trabajo se empleó un microreactor trabajando a condiciones diferenciales, la ecuación de balance de materia aplicable en éste caso es:

$$\text{Entrada} - \text{Salida} = \text{Producción} - \text{Consumo} \quad (\text{III.6})$$

Que para el caso del reactivo limitante (A), en un elemento diferencial del reactor que contiene cierta masa de catalizador, se traduce en:

$$dF_A = (-r_P) dm \quad (\text{III.7})$$

En donde:  $r_P$ : razón de consumo del reactivo A por elemento diferencial de masa de catalizador en la unidad de tiempo;  $dm$ : masa de catalizador en el elemento diferencial;  $dF_A$ : cambio de flujo molar del reactivo A en el elemento diferencial.

Definiendo la conversión en base al flujo molar de A entrando al reactor ( $F_{Ao}$ ):

$$x_A = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} \quad (\text{III.8})$$

se puede obtener su derivada, que genera la Ecuación III.9:

$$dF_A = F_{Ao} dx_A \quad (\text{III.9})$$

Al sustituir III.9 en III.7 y despejando  $r_p$  se obtiene:

$$r_p = \frac{F_{Ao} dx_A}{dm} \quad (\text{III.10})$$

que para el caso de un reactor diferencial en donde: el elemento diferencial contiene poca masa de catalizador y la conversión es muy pequeña ( $dm \Rightarrow m$  y  $dx_A \Rightarrow x_A$ ), se transforma en:

$$r_p = \frac{F_{Ao} \cdot x_A}{m} \quad (\text{III.11})$$

Esta ecuación es aplicable para los reactores tubulares de lecho fijo operando en forma diferencial, sin embargo es necesario determinar bajo que condiciones la velocidad de reacción no es controlada por los fenómenos de transporte. El control por transferencia de masa se puede dar por difusión externa (interfacial e interpartícula) o por difusión interna (intrapartícula). A continuación se trata como se pueden identificar estos problemas y la forma en que se generan.

### *III.3.a.1 Transferencia de masa interna*

Ya que los catalizadores son materiales porosos y gran parte del área superficial está localizada en los poros, es de esperarse que la reacción química ocurra principalmente en su interior. Debido a esto, existen gradientes de concentración hacia el interior de los poros,

produciendo la difusión intrapartícula. Para analizar este fenómeno, se define la eficiencia ( $\eta$ ):

$$\eta = (r_p)_R / (r_p)_S \quad (\text{III.12})$$

donde:  $(r_p)_R$ : velocidad de reacción real para la totalidad de la partícula;  $(r_p)_S$ : velocidad de reacción evaluada en las condiciones de la superficie externa.

Así, la velocidad de reacción observada se calcula por:

$$r_p = \eta f(C_s) \quad (\text{III.13})$$

Las limitaciones difusionales internas se evalúan experimentalmente variando el diámetro de partícula y verificando que la velocidad de reacción no se altere, como se indica en la Figura III.2.

Se ha observado [57,58] que para partículas de diámetros menores a 80 mesh, la difusión interna no afecta la velocidad de reacción en la HDS de tiofeno.

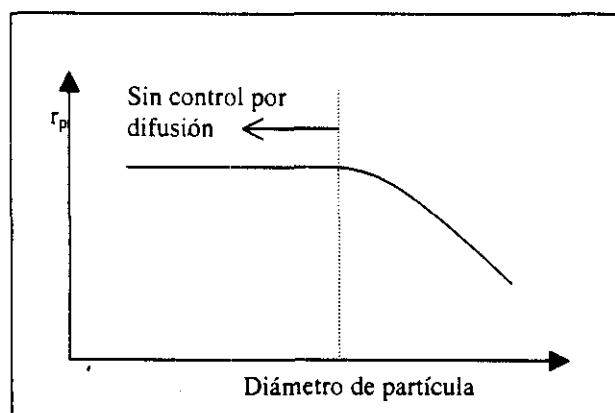


**Figura III.2** Determinación experimental del control por difusión interna.

### III.3.a.2 Transferencia de masa externa

Este fenómeno se origina por la presencia de una película de gas estancada que rodea al material sólido. Si en la superficie de este material, se lleva a cabo la reacción química, se puede generar un gradiente de concentración entre la superficie del catalizador y el gas que fluye lejos de la superficie (bulk), este tipo de transferencia de masa es la

interfacial.

En caso de que exista transferencia de masa externa, la velocidad de reacción puede ser expresada por la Ecuación III.12:

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s) \quad (\text{III.14})$$

donde:  $r_p$ : velocidad de reacción por unidad de masa de catalizador;  $k_m$ : coeficiente de transferencia de masa;  $a_m$ : área de superficie externa por unidad de masa de catalizador;  $C_b$ : concentración de reactivo en el bulk;  $C_s$ : concentración de reactivo en la superficie.

La transferencia de masa interpartícula se genera debido a la presencia de varias partículas catalíticas, ya que se forma un gradiente de concentración entre el bulk y el gas que pasa entre las partículas (de manera similar al gradiente formado en los poros). Aún cuando se trata de un fenómeno de difusión externa, es tratado en forma similar a la transferencia de masa intrapartícula, y la velocidad de reacción observada se calcula por medio de la Ecuación III.13.

Para determinar experimentalmente si existen limitaciones difusionales externas, se analiza la variación de la velocidad de reacción en función del flujo (difusión interfacial) y de la cantidad de catalizador (difusión interpartícula). Se obtienen gráficas del tipo mostrado en las figuras III.3 y III.4.

Se ha observado [54,57,58] que para flujos superiores a 40 ml/min y pesos menores a 0.2 g la reacción de HDS de tiofeno no presenta problemas por difusión externa.

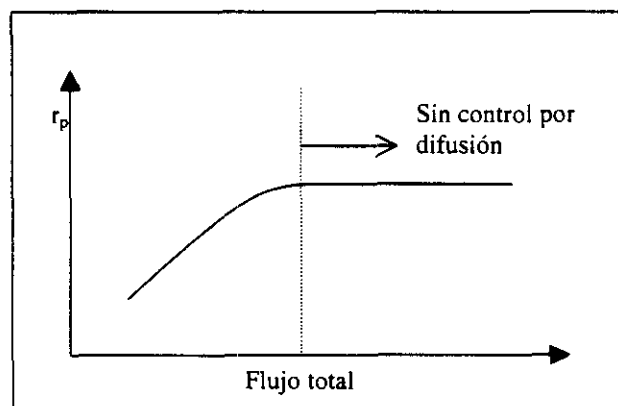


**Figura III.3** Determinación experimental del control por difusión interfacial.

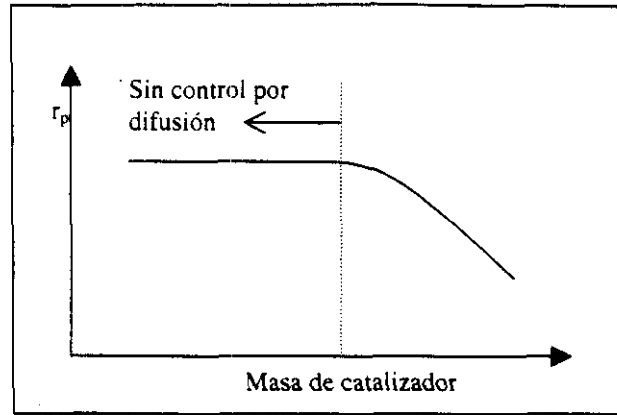


**Figura III.4** Determinación experimental del control por difusión interpartícula.

### III.3.a.3 La energía de activación

Adicionalmente, el control por transferencia de masa puede ser detectado al evaluar la energía de activación aparente, empleando la ecuación de Arrhenius, directamente en los resultados experimentales de la reacción.

Este método para detectar el control por transferencia de materia se describe a continuación, para una reacción isotérmica de primer orden, siguiendo el mismo tratamiento se puede determinar el efecto en reacciones de orden diferente.

Cuando existe difusión interfacial la constante de reacción observada ( $k_o$ ) estará descrita por la ecuación:

$$1/k_o = 1/k + 1/k_m a_m \quad (\text{III.15})$$

de donde al reemplazar las constantes cinéticas por la ecuación de Arrhenius genera:

$$k_o = \frac{A k_m a_m e^{-\frac{E_a}{RT}}}{k_m a_m + A e^{-\frac{E_a}{RT}}} = A' e^{-\frac{E_a'}{RT}} \quad (\text{III.16})$$

donde:  $E_a$ : energía de activación;  $A$ : factor de frecuencia;  $k_m$ : coeficiente de transferencia de masa;  $a_m$ : área de superficie externa por unidad de masa de catalizador;  $R$ : constante de los gases;  $T$ : temperatura absoluta;  $A'$ : factor de frecuencia aparente;  $E_a'$ : energía de activación

aparente.

Analizando esta ecuación para los casos extremos se puede determinar cómo se afecta la energía de activación aparente por la transferencia de masa; cómo el coeficiente de transferencia de masa no varía apreciablemente con la temperatura, al incrementar la temperatura de reacción la constante cinética observada irá cambiando a un valor constante  $\approx k_m a_m$ ; en el caso cuando la temperatura es baja se aproximará a la constante cinética real, calculándose así una energía de activación inferior a la real, siempre que el control por transferencia de masa externo comience a ser importante.

En el caso de la difusión inter- e intra-partícula, el valor de  $E_a'$  se aproximará a  $E_a/2$  conforme la temperatura se incrementa y conforme el valor de  $\eta$  se vuelva más pequeño. En éste caso el orden de reacción no cambia el valor de la energía de activación aparente que se obtendrá a partir de los datos experimentales, una vez que el control por transferencia de masa interna se vuelva limitante.

Por esto es posible determinar si existe control por transferencia de materia, sin ser posible discriminar de que tipo de control se trata. Sin embargo, cuando la energía de activación aparente adquiere valores superiores a la 12 kcal/mol, es prácticamente seguro que el control por transferencia de masa, tanto interna como externa, no esta presente o puede ser despreciado, y por lo tanto se calcule la velocidad de reacción intrínseca real.

### III.3.b Descripción del equipo de HDS de tiofeno

El sistema de reacción de tiofeno (figura III.5) consiste de tres partes, la alimentación de reactivos, reactor y analizador de productos.

El sistema de alimentación gaseosa ( $H_2$ ) se regula por medio de una válvula de aguja que se encuentra al inicio del sistema. Esta corriente se hace pasar a través de un contenedor a temperatura ambiente, en donde se encuentra el tiofeno en fase líquida. La corriente gaseosa se satura debido a la presión de vapor del tiofeno. Para asegurar un flujo constante de tiofeno, la corriente ya saturada a temperatura ambiente se hace pasar por un segundo contenedor que se encuentra a una temperatura regulada de 273 K en donde se condensa el exceso de tiofeno integrado a la corriente en el primer contenedor. Los cálculos correspondientes a la concentración de tiofeno que se somete a reacción se encuentran en el

## Apéndice C.

La mezcla de hidrógeno y tiofeno se introduce a la sección de reacción donde se encuentra un reactor de lecho fijo operando a temperatura constante. Para este propósito se emplea un controlador de temperatura (Love self tune plus), que presenta una variación de  $\pm 1^\circ$ .

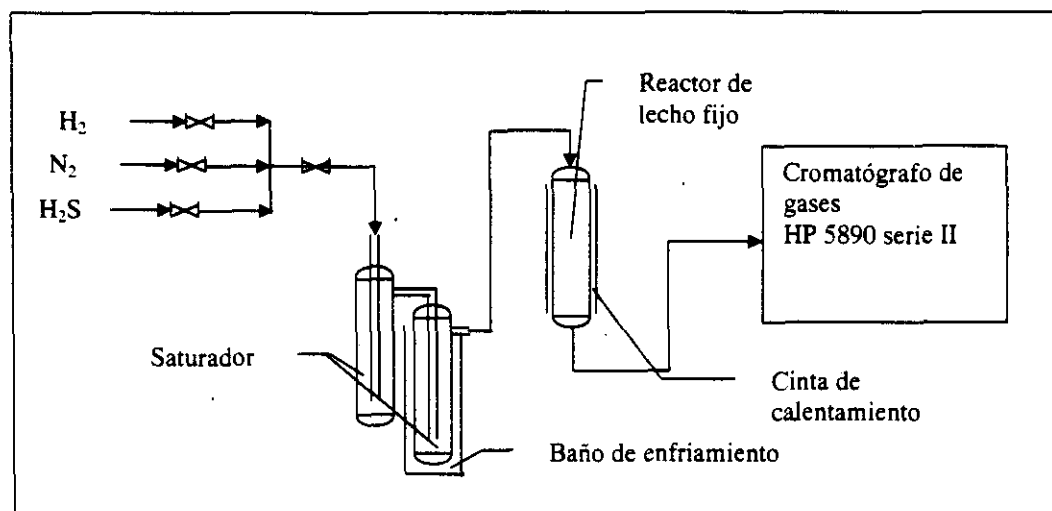


Figura III.5 Sistema de Reacción

El sistema de análisis se compone por un cromatógrafo de gases (HP 5890 series II), que se encuentra conectado después del sistema de reacción. Mediante una computadora se controlan los periodos de inyección de muestras al cromatógrafo. El intervalo mínimo entre inyecciones que se puede emplear para esta reacción es de 10 min.

### III.3.c Procedimiento de operación

Para cada reacción, se utilizó una masa de catalizador de ca. 50 mg, tamizado a 120-150 mesh, ya que como se indicó previamente (sección III.3.a) con estos valores el sistema se encuentra lejos de la zona controlada por transferencia de masa. Así mismo, se utilizó un flujo total de ca. 67 ml/min, para evitar la transferencia de masa interfacial. Adicionalmente, se calculó la energía de activación aparente para cada reacción, obteniéndose valores cercanos a las 15 kcal/mol, valor superior al indicado para control por transferencia de materia (10 kcal/mol).

El reactor se carga con el catalizador previamente activado (sulfurado o reducido), se calibra el flujo de  $H_2$  al valor nominal, pasando únicamente por el reactor. Una vez logrado el flujo deseado, se hace pasar el gas a través del saturador y la línea dirigida al cromatógrafo. Ya que se logra la estabilidad en el flujo se realizan tres muestreos, con la finalidad de determinar si la concentración de tiofeno en el gas es constante. Cuando se registra una concentración constante, se comienza a incrementar la temperatura a una velocidad de  $10\text{ }^\circ/\text{min}$  hasta alcanzar la temperatura de reacción, que es de 623 K. A esta temperatura se mantiene el reactor por 16 h durante las cuales se realizan muestreos cada 30 min. Al terminar las 16 h se evalúa la energía de activación, realizando cambios en la temperatura de reacción (603 y 643 K).

La reacción se realizó durante un periodo de 16 h con el fin de alcanzar el estado pseudoestacionario y tener sistemas estables que permitan su comparación. El análisis de productos se realizó en línea utilizando un cromatógrafo de gases HP-5890 serie II, de tal forma que los productos pudieran analizarse durante el transcurso de la reacción. Los flujos empleados en el cromatógrafo de gases, así como el tipo de columna, método de identificación de compuestos, tiempos de retención y un cromatograma de muestra se presentan en el Apéndice D.

#### III.3.d Procedimiento de operación en HDS de DBT

En este caso, las pruebas de reacción se realizaron en un reactor agitado (Nitto Koatsu Co., LTD.), de volumen constante (450 ml) operando a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y  $100\text{ kg/cm}^2$ . El control y monitoréo de temperatura y velocidad de agitación se realizó por medio de una caja de control (Chino model DB) conectada al sistema de reacción. La velocidad de agitación determinada por *Guevara* [59] fue de 1000 rpm para evitar el control por transferencia de materia interfacial. Así mismo, el catalizador fue tamizado a 150-200 mesh para evitar el control por difusión interna.

Se utilizaron 100 ml n-hexadecano (Aldrich) como solvente y 0.25 g de DBT (Aldrich) en cada reacción, con una masa de catalizador de 0.2 g.

Se realizaron muestreos cada 30 min durante las primeras 3 h y posteriormente cada 60 min hasta completar 8 h de reacción, periodo para el cual la conversión alcanzada es

superior al 50%, y pueden comenzar a presentarse problemas por difusión del reactivo en el solvente.

La constante de actividad específica ( $L/s \cdot g$  de cat.), se evaluó para una cinética de orden uno, con el fin de poder comparar los resultados con trabajos previos [59,60].

El análisis de productos se realizó en un cromatógrafo Perkin Elmer Autosystem XL, operado a las condiciones indicadas en el apéndice E. Se inyectaron las muestras en un periodo no mayor a 24 h, para evitar la evaporación de productos. El volumen de cada inyección fue de 1  $\mu l$ .

### III.4 Pruebas de caracterización fisicoquímica de materiales

La caracterización fisicoquímica es parte fundamental para evaluar las propiedades texturales y estructurales de los catalizadores, y así intentar correlacionar éstas con la reactividad y selectividad en las transformaciones de interés. A continuación se detallan las técnicas de caracterización empleadas en este proyecto de investigación.

#### III.4.a Fisisorción de nitrógeno

La caracterización mediante fisisorción permite determinar las propiedades texturales, como son el área superficial, diámetro promedio de poro y forma del poro, presentes en los materiales sintetizados.

Antes de las mediciones de fisisorción, se desorben las moléculas presentes en los sólidos elevando la temperatura a 300 °C en condiciones de vacío durante 6 h. Se estima que este tratamiento permite eliminar todo el adsorbato presente en la superficie. Enseguida se enfría el material a la temperatura de ebullición del nitrógeno (-198 °C) y se introduce nitrógeno en pulsos pequeños de gas, de tal forma que las moléculas adsorbidas en la superficie lleguen al equilibrio con la fase gaseosa.

Se mide la presión para determinar la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbida en la superficie. Con los primeros puntos ( $0.05 < P/P_0 < 0.35$ ), correspondientes a la monocapa [61], se determina el área superficial del sólido, utilizando la ec. BET que se basa en el volumen molar de la molécula adsorbida. Los puntos que conforman la histeresis se utilizan para determinar los diámetros y el volumen de poro. Mientras que el tipo de histeresis indica la posible forma de los poros presentes.

#### III.4.b Difracción de Rayos X

Esta técnica permite determinar el tamaño y composición de las partículas cristalinas contenidas en los sólidos. De tal forma que es útil para determinar las fases y compuestos presentes en los catalizadores, siempre y cuando su estructura cristalina exceda los 4 nm. ya que tamaños menores no son detectables por la técnica.

La difracción surge a partir de la interferencia entre ondas. Cuando las amplitudes se encuentran en la misma fase, se incrementan mutuamente, y su intensidad crece; cuando se encuentran fuera de fase se cancelan y la intensidad desciende. Si las ondas comienzan en la misma fuente, sus fases relativas dependen de la longitud de sus trayectorias.

Si se considera un conglomerado de planos reflejantes, la diferencia en la longitud de trayectoria de dos rayos que inciden sobre él, será igual a  $2d \sin \theta$ , donde  $d$  es el espacio interplanar y  $\theta$  es el ángulo de refracción. Para muchos ángulos de refracción, la diferencia de longitud de trayectoria no es un número entero de longitudes de onda, y existe una interferencia destructiva. Sin embargo, cuando la diferencia en la longitud de trayectorias es un número entero de longitudes de onda, las ondas reflectadas están en fase y se interfieren constructivamente. De aquí, se deduce que para que sea observada la reflexión de un haz incidente de rayos, sobre una serie de planos, se debe satisfacer la condición de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{III.17})$$

donde:  $d_{hkl}$ : Distancia interplanar (Å);  $\lambda$ : Longitud de onda de la radiación;  $N$ : Número de onda de la reflexión;  $\theta$ : Angulo de incidencia.

Un haz de rayos X que incide sobre un cristal, se difracta en cada plano de átomos presentes en el cristal. El ángulo de incidencia es siempre igual al ángulo de difracción. El espaciamiento interplanar  $d_{hkl}$  entre la difracción de dos rayos, se determina empleando la ecuación de Bragg.

Para una longitud de onda de rayos X dada, el haz difractado emergerá sólo en aquellos ángulos para los cuales se satisfaga la condición de distancia interplanar. Esto explica el patrón de puntos de la esfera Laue. Cada punto está producido por cierto conjunto de planos que cumplen la condición. Como los conjuntos de planos similares están colocados dentro del cristal de acuerdo con la simetría de éste, la distribución de los puntos en el patrón de Laue tiene la simetría del cristal.

El hecho de que algunos planos poseen una densidad de átomos mayor que otros produce la variación de intensidad de los haces difractados por distintos conjuntos de planos. Los planos de densidad alta de átomos dispersan mejor los rayos X y por lo tanto producen los haces más intensos. Si en el cristal hay más de un tipo de átomos, la especie

que tenga el mayor número de electrones tendrá la mayor potencia de dispersión.

Para determinar el tamaño de un cristal se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad (\text{III.18})$$

donde:  $D$ : tamaño de cristal ( $\text{\AA}$ );  $K$ : Constante (0.9);  $\lambda$ : Longitud de onda ( $1.5406 \text{ \AA}$ );  $\beta$ :  $b_2 - b_1$  (radianes);  $b_2$ : distancia en grados  $2\theta$ , medida a media altura de la reflexión;  $b_1$ : medida de referencia de la reflexión del oro = 0.11 grados.

Las pruebas de DRX se realizaron en un difractómetro Siemens Kristalloflex, modelo D-500 equipado con radiación  $\text{CuK}\alpha$ , en el rango  $2\theta$  de 4 a 70. Antes de efectuar el análisis de difracción, se requiere tener un tamaño pequeño de la partícula del material, ya que esta técnica es de polvos, y se requiere de analizar partículas de diámetros menores a  $1 \mu\text{m}$ .

#### III.4.c Foto espectroscopía de rayos X

Esta técnica permite determinar el grado de oxidación de los elementos analizados, así como las composiciones atómicas, en la escala de profundidades de 0 a 20 nm.

La técnica consiste en irradiar una muestra con rayos X blandos monoenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos. Normalmente, se utiliza como fuente de emisión la radiación  $\text{K}\alpha$  del magnesio (1235.6 eV) o  $\text{K}\alpha$  del aluminio (1486.6 eV). Las interacciones de ellos con los átomos en la superficie del material causan la emisión de electrones con energías cinéticas dadas por la ecuación III.19:

$$Ec = h\nu - BE - \Phi_s \quad (\text{ec. III.19})$$

donde:  $Ec$ : energía cinética;  $h\nu$ : energía del fotón incidente;  $BE$ : energía de enlace (del electrón con el orbital del que se desprende);  $\Phi_s$ : función de trabajo del espectrómetro.

El espectro de XPS es una representación del número de electrones emitidos por intervalo de energía (ordenada) en función de la energía cinética de los electrones (abscisa).

Es un método directo de análisis elemental semicuantitativo, ya que la energía de enlace, que puede ser considerada como la energía de ionización de un átomo para un orbital determinado, es característica de cada átomo o elemento, y por consiguiente útil para su identificación. Como además hay una variedad de iones posibles para cada tipo de átomo dependiendo del orbital en donde se forma la vacante electrónica, existe también una correspondiente variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos para el mismo elemento. Diferentes compuestos presentan variación en la energía de enlace, aún cuando se trate de los mismos átomos presentes en dichos compuestos, debido a la influencia de los electrones de valencia, que dependen del entorno químico y estado de oxidación de los elementos. Como valor de referencia en la energía de enlace, que puede variar por efectos de carga, se selecciona un elemento sin modificaciones en su estado químico, y se le asigna el valor de energía de enlace reportado en la literatura. De esta manera, se corrigen todos los valores para los elementos analizados. Frecuentemente se considera como estándar a la energía de enlace del carbono en el nivel 1S (284.6 eV).

Para detectar los electrones expulsados de la superficie sin alterar su energía cinética es necesario operar al alto vacío, ya que su detección depende de que no encuentren otros átomos en su trayectoria.

Para calcular las relaciones atómicas se han propuesto diversas ecuaciones [62,63], basan-dose en factores geométricos y relacionados con la producción fotoelectronica de la fuente y el elemento analizado. En este trabajo se utilizará la ecuación propuesta por *Kerkhof* [62]:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cdot \frac{\sqrt{Ec_2}}{\sqrt{Ec_1}} \quad (III.20)$$

donde:  $n$ : número de átomos detectados;  $I$ : intensidad del pico;  $\sigma$ : sección fotoelectronica transversal;  $Ec$ : energía cinética;  $i$ : indica qué átomo se está considerando.

Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro VG-Escalab III, (Imperial College of Medicine technology and science, Londres) equipado con una fuente de rayos X con ánodo de aluminio usando la radiación AlK $\alpha$  (1486.6 eV). Las energías de enlace se corrigieron utilizando la energía de referencia del Al 2p (73.7 eV).

## IV. RESULTADOS

### IV.1 Caracterización de soportes

Para comparar la actividad catalítica de los diversos catalizadores, es necesario conocer inicialmente, si los soportes preparados exhiben propiedades texturales similares, así como también si existe segregación de fases en los óxidos mixtos. Esto puede ser determinado por medio de la adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) y de análisis térmicos.

La caracterización por DRX y adsorción de nitrógeno se realizó para los soportes calcinados a 500°C, ya que el realizar estudios completos de evolución térmica de los óxidos queda fuera del objetivo de este trabajo.

#### IV.1.a Adsorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes se determinaron por medio de la adsorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción correspondientes a cada soporte (figuras IV.1 y IV.2) son de tipo IV, lo que indica la presencia de sólidos mesoporosos. Se distingue que las isothermas de los óxidos mixtos presentan histéresis en aproximadamente el mismo rango de presiones, y que este rango de presiones se va desplazando del presentado por alúmina ( $0.55 < P/P_0 < 0.95$ ) al presentado por titania ( $0.4 < P/P_0 < 0.7$ ). El tipo de histéresis [61] indica que el soporte de titania presenta poros de tipo B, es decir de grieta. El resto de los soportes presentan histéresis tipo E, que corresponde a poros de botella o esferas interconectadas por pequeños cilindros. Adicionalmente, la AT10 presenta la histéresis más amplia sugiriendo una distribución de poros heterogénea o bimodal.

En la distribución de tamaño de poro (Figura IV.3) para los soportes calcinados, se observa que las distribuciones correspondientes a los óxidos mixtos presentan máximos cercanos entre sí (alrededor de 57 Å), ubicados entre los máximos de los óxidos puros (en 34 y 79 Å). Todos los soportes presentan una distribución de diámetros de poro unimodal,

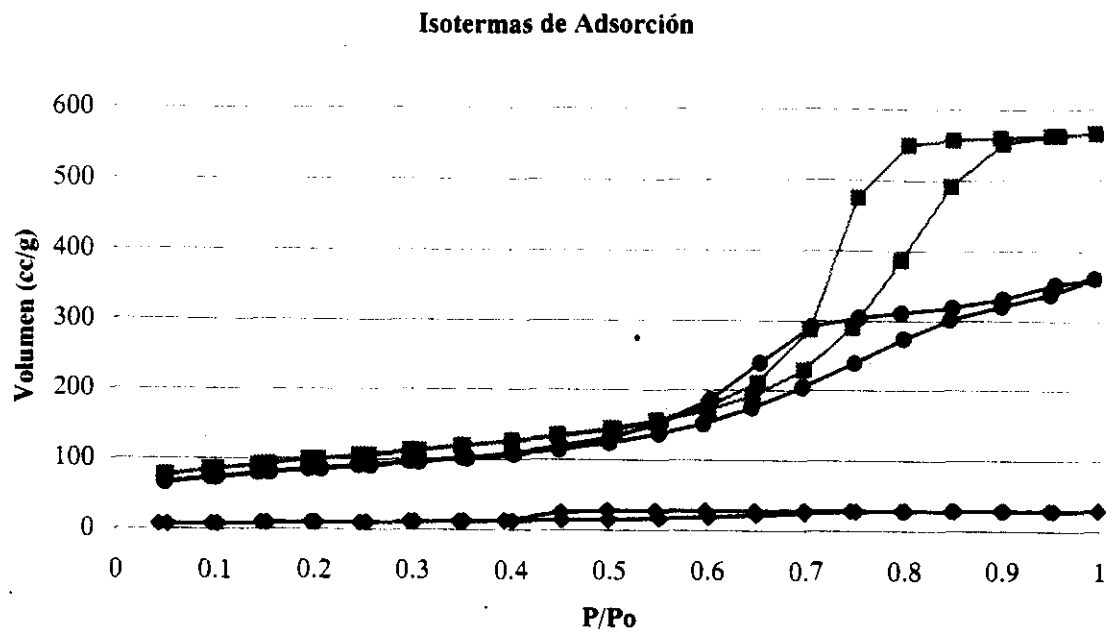


Figura IV.1 Isotermas de adsorción de nitrógeno de: •, AT10; ♦, Titania; ■, Alúmina; calcinados a 500 °C.

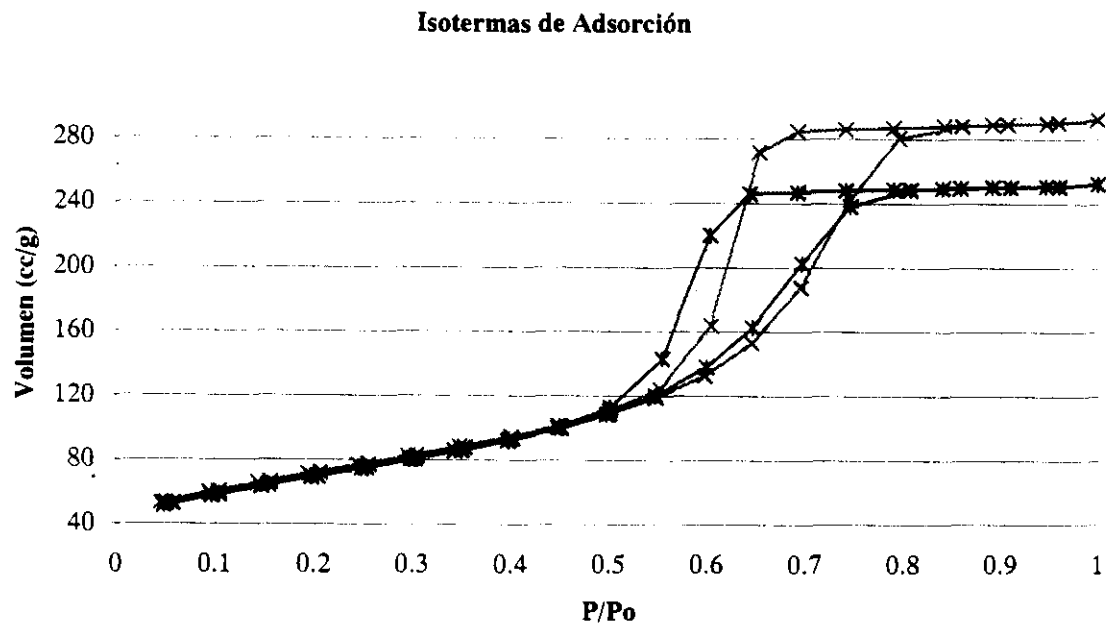


Figura IV.2 Isotermas de adsorción de nitrógeno de: \*, AT1; x, AT2; calcinados a 500 °C.

sin embargo al observar la distribución del AT10, se observa un máximo muy amplio, pudiendo indicar dos picos encimados en la misma región. Las distribuciones de A y de AT10 son las más amplias, mientras que los soportes restantes presentan picos más definidos, y por lo tanto poros más homogéneos. Esto parece indicar que el óxido rico en alúmina es muy similar al óxido de aluminio y que los otros óxidos mixtos presentan propiedades diferentes a las de los óxidos puros que los componen.

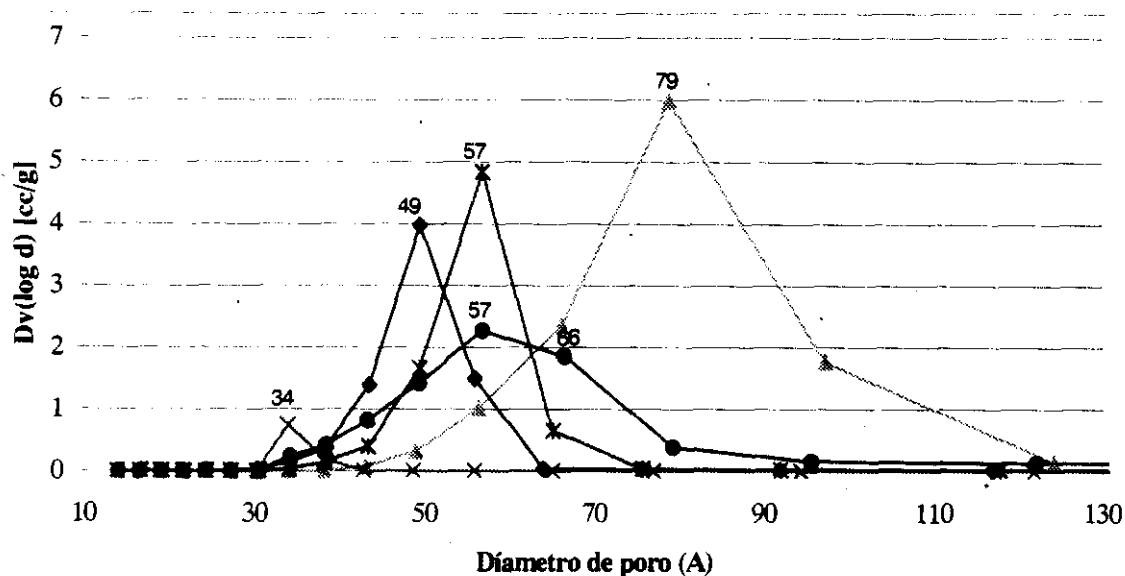


Figura IV.3 Distribuciones de tamaño de poro en los diferentes soportes: •, AT10; ◆, AT1; \*, AT2; x, Titania; ▲, Alúmina. Indicando los máximos de cada uno de ellos.

Los diámetros de poro promedio y las áreas superficiales (Tabla IV.1) muestran una disminución con el contenido de titania en el soporte. No obstante, la disminución en diámetro promedio de poro es grande (31 %), al pasar del soporte puro de alúmina a los soportes mixtos, aun con un bajo contenido de titania. Las áreas superficiales obtenidas para la  $Al_2O_3$  y los óxidos mixtos presentan valores entre 250 y 340  $m^2/g$ , típicos de soportes de hidrotratamiento. No obstante, la  $Al_2O_3$  obtenida por sol-gel y calcinada a 500 °C exhibe un área superficial mayor a la de la  $\gamma-Al_2O_3$  comercial empleada en la HDS (con 190  $m^2/g$ ), debido probablemente a que los óxidos sintetizados no han seguido un proceso de síntesis para catalizadores industriales. De cualquier modo, la serie sintetizada

resulta apropiada para la evaluación en HDS. Por otro lado, contrasta el área superficial de 33 m<sup>2</sup>/g para la TiO<sub>2</sub>, que corresponde a los valores usuales obtenidos para este sólido.

**Tabla IV.1** Diámetros de poro promedio y área específica de los soportes.

| Soporte | Diámetro promedio de poro (Å) | Área superficial (m <sup>2</sup> /g) |
|---------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Alúmina | 103                           | 340                                  |
| SAT10   | 77                            | 291                                  |
| SAT2    | 71                            | 256                                  |
| SAT1    | 62                            | 252                                  |
| Titania | 53                            | 33                                   |

De acuerdo con los resultados de adsorción de nitrógeno, las propiedades texturales varían dependiendo de la cantidad de titania presente en el soporte, mostrando los óxidos mixtos propiedades muy similares entre sí, mientras que el soporte con propiedades texturales más diferentes es el de óxido de titanio puro. Aún cuando el contenido de titania en peso en los soportes de AT10 y alúmina es muy similar, se distingue un cambio considerable en el diámetro de poro promedio (de ca. 25 %) y en el área superficial (de ca. 14 %), lo que no se presentó en los soportes de AT1 y AT2 (diferencias del 12%  $d_p$  y 1.6%  $S_{BET}$ ) que también tienen contenidos similares de TiO<sub>2</sub>. Este tipo de cambios en el área superficial se han observado previamente [17,18,50] en óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> obtenidos por sol-gel. Los trabajos reportan diferencias notables (de hasta 35 %) del área BET de los óxidos mixtos con respecto a la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura, aún con concentraciones del 6 % peso de TiO<sub>2</sub> y áreas muy similares (variaciones menores al 3%) entre los óxidos mixtos con composiciones cercanas. En los trabajos donde no se utilizó el reflujo durante la síntesis [17,18], se observó que el área se incrementa cuando se incrementa el contenido de titania. Cuando se realizó la síntesis con reflujo [50] se observó disminución del área conforme se incrementa el contenido de titania. Este comportamiento es el observado en este trabajo y podría estar relacionado con la obtención de heteroalcóxidos durante el periodo de reflujo, produciendo por consecuencia estructuras más compactas, pero también más homogéneas [49].

#### IV.1.b Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos por DRX (Figura IV.4) muestran que los soportes mixtos y de alúmina se encuentran en estado microcristalino o amorfo, ya que no se presentan las bandas correspondientes a las reflexiones de alguna fase de alúmina o titania. En los soportes mixtos, esto indicaría que no ocurre la cristalización de alguna de las fases de los óxidos de aluminio o de titanio por separado. Esto está de acuerdo con los resultados de caracterización textural, donde no se observaron cambios mayores entre los óxidos mixtos. Por otro lado, el soporte de titania presenta las reflexiones correspondientes a la fase anatasa. Por tanto, este soporte es el único con cristales lo suficientemente grandes para ser detectados por esta técnica.

Ya que en trabajos previos [17,18,50], se ha encontrado que los óxidos mixtos de alúmina-titania con concentraciones similares de titania, preparados a partir de alcóxidos, no presentan segregación de fases hasta que son calcinados a temperaturas cercanas a 700 °C, y a 500 °C se encuentran como soluciones sólidas, es posible que se haya obtenido una solución sólida o un óxido mixto real.

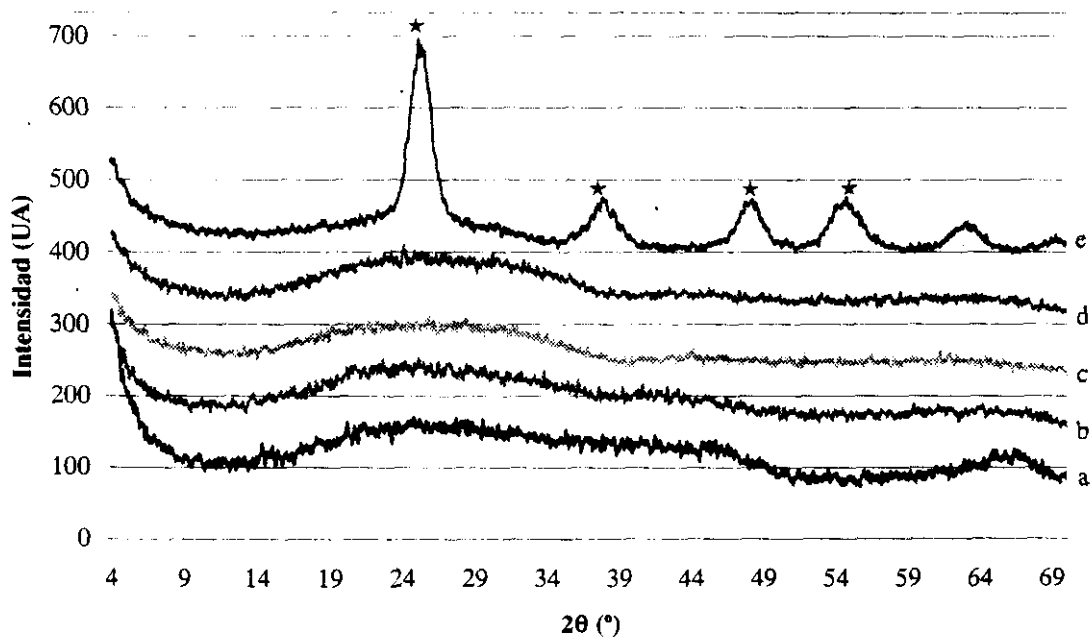


Figura IV.4 DRX de los soportes: a, alúmina; b, AT10; c, AT2; d, AT1; e, titania, y ★, anatasa.

#### IV.1.c Análisis térmico

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) en los geles mixtos sintetizados, estos se presentan en las Figuras IV.5, y su diferencial (DTG) en la Figura IV.6. Así mismo, los análisis térmico diferenciales (DTA) se presentan en la Figura IV.7.

Los soportes perdieron peso en proporción de la composición del óxido mixto, siendo la mayor pérdida de peso la correspondiente al AT10 (45 %) y la menor en el AT1 (34 %). Esta variación de la pérdida de peso con la composición está asociada a los alcóxidos precursores.

En todos los casos se observa la mayor pérdida de peso entre los 80 y 280 °C, temperaturas que generalmente se asocian a la eliminación de agua y solvente orgánico. El soporte con bajo contenido de titanio presenta una segunda pérdida de peso entre 310 y 480 °C completamente separada de la primera, y los soportes ricos en titania las presentan traslapadas, esta segunda pérdida de peso esta asociada a la combustión de residuos orgánicos, ya que genera un pico exotérmico observable en los DTA's. Esta combustión se va desplazando a menor temperatura conforme se incrementa el contenido de titania, ocultando cada vez más el pico endotérmico de eliminación de agua y solvente. La presencia de varios picos de combustión en los soportes ricos en titania parece indicar que

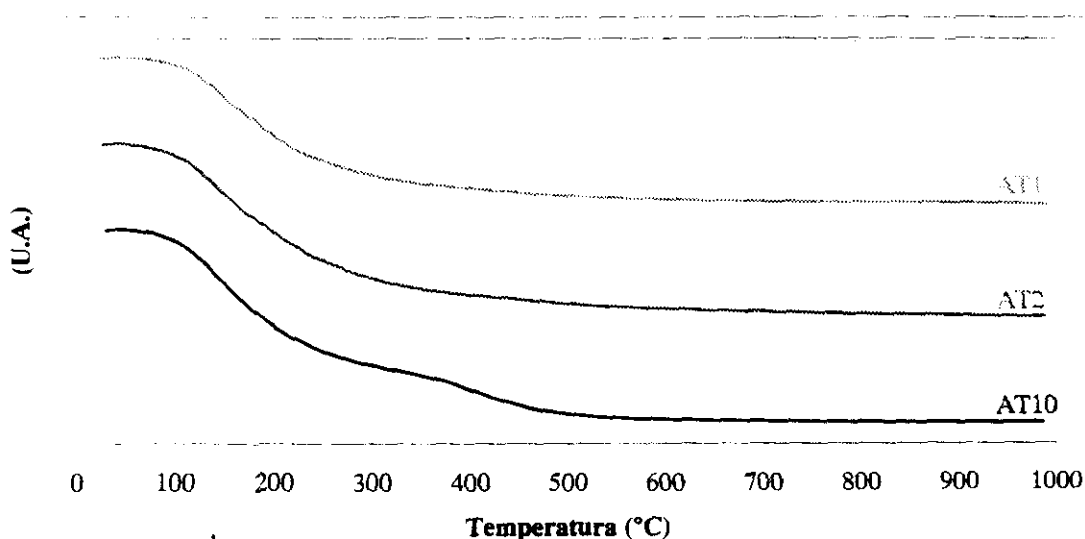


**Figura IV.5** Análisis termogravimétricos de los geles mixtos sintetizados por sol-gel a 5°C.

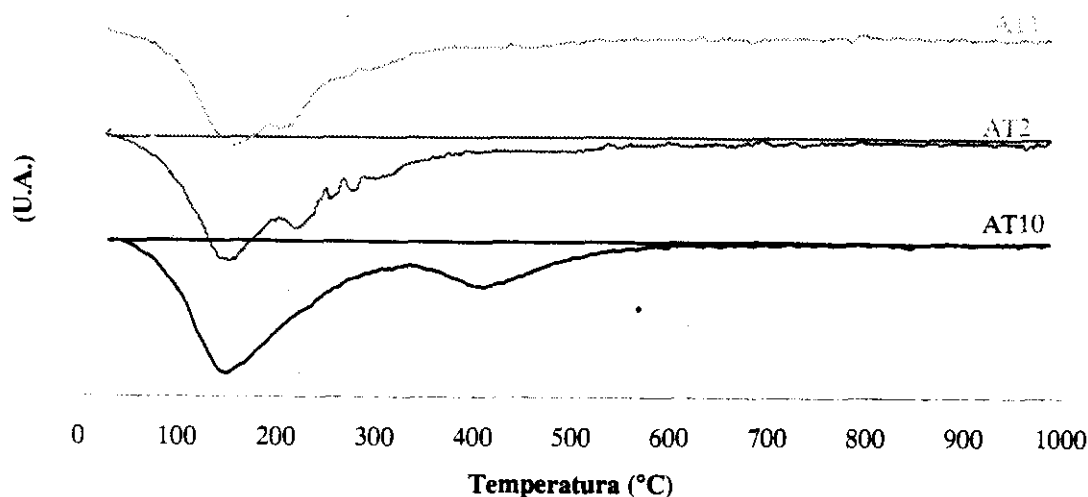


**Figura IV.6** Diferencial de análisis termogravimétricos de los geles mixtos sintetizados por sol-gel a 5°C.

existen enlaces de diferente fuerza entre el carbón y el soporte, mientras que el soporte de AT10 solamente tiene carbón fuertemente enlazado (2° pico). Esta fuerza de enlace normalmente es observada cuando los soportes se preparan con ácido acético [18,67], pero no cuando se sintetizan con  $\text{HNO}_3$ , por lo tanto es posible que el período de reflujo haya causado la formación de un heteroalcóxido, que podría presentar interacciones diferentes a las esperadas para los alcóxidos puros, debido posiblemente a un cambio de coordinación de los metales, como se ha propuesto para el ácido acético [18].

De los DTA's a mayor temperatura se pueden observar tres picos exotérmicos para los soportes ricos en titania y uno para el rico en alúmina. El pico a 860 °C observado en el AT10 es asociado a la formación de rutilo. En la AT2 el pico a 780 °C podría corresponder al rutilo, el de 980 °C a  $\alpha$ -alúmina, y se distingue un tercer pico a 810 °C que no se encuentra reportado previamente y se podría asociar a la formación de  $\theta$ -alúmina, cuya formación se registra a esta temperatura. En el AT1 las transiciones de fase se desplazan a menor temperatura y ocurren a 720, 760 y 930 °C asociadas de igual manera a rutilo,  $\theta$  y  $\alpha$ -alúmina respectivamente. Este corrimiento de las transiciones a menor temperatura muestra la disminución de la estabilidad térmica con el incremento de concentración de titania en el soporte.

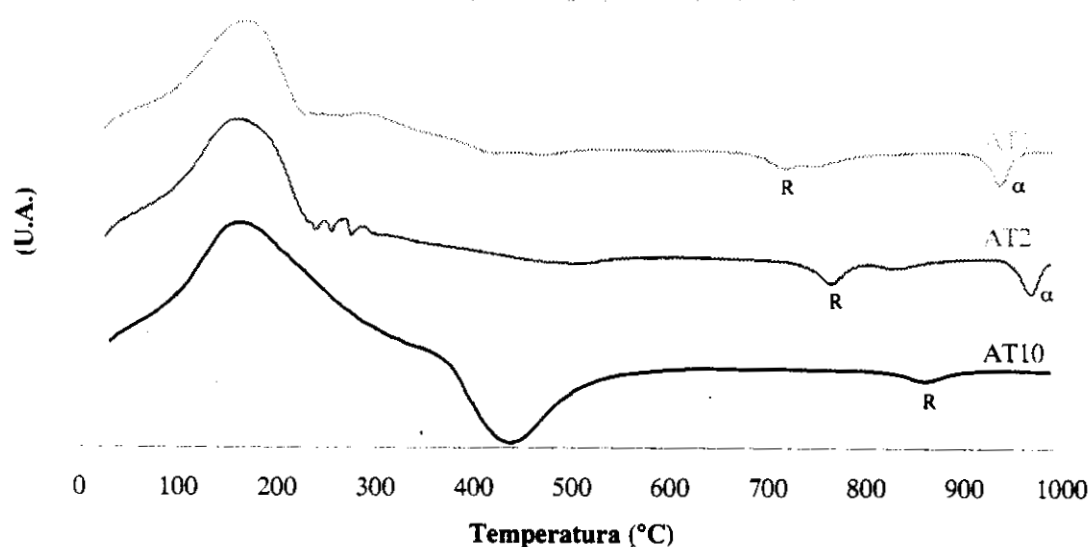


**Figura IV.7** Análisis térmico diferencial de los geles mixtos sintetizados por sol-gel a 5°C. R: rutilo,  $\alpha$ :  $\alpha$ -alúmina

Al complementar estos resultados con lo obtenido por DRX y Adsorción de nitrógeno, podemos observar que al calcinar a 500 °C los soportes se encuentran lejos de las temperaturas en las que se observa segregación de fases y en consecuencia sugerir que se ha obtenido un óxido mixto homogéneo. Adicionalmente, se observan propiedades texturales y térmicas que se podrían asociar a la formación de heteroalcóxidos durante el proceso de síntesis.

## IV.2 Efecto de la concentración de titanio en el soporte en reacciones de HDS

Para determinar el efecto de la concentración de titanio en el soporte, se probó la serie de catalizadores de Pd (4% peso) sulfurado ( $H_2/H_2S$  10%) soportado en los óxidos de Al, AT10, AT2, AT1 y T, en la reacción de HDS de tiofeno. La evolución de la velocidad de reacción durante 16h se presenta en la Figura IV.8 y se compara con la actividad de un catalizador comercial de referencia ( $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ ). En dicha figura se observa que el catalizador de NiMo tiene un decaimiento de actividad muy pronunciado (25.3 %) en las primeras 7 h, y que después de este tiempo se estabiliza manteniendo aproximadamente la misma actividad. Los catalizadores de Pd soportados en alúmina y AT10 no presentan este efecto y mantienen su actividad prácticamente constante. Por otro lado, los catalizadores soportados en titanio y AT2 presentan decaimiento en su actividad durante un periodo de 9.5 h, para después estabilizarse. Este periodo de decaimiento en el catalizador de Pd/AT1 fue de 14 h, después del que se mantiene constante la actividad. Este decremento de actividad en el inicio de la reacción se asociaría a la estabilización de

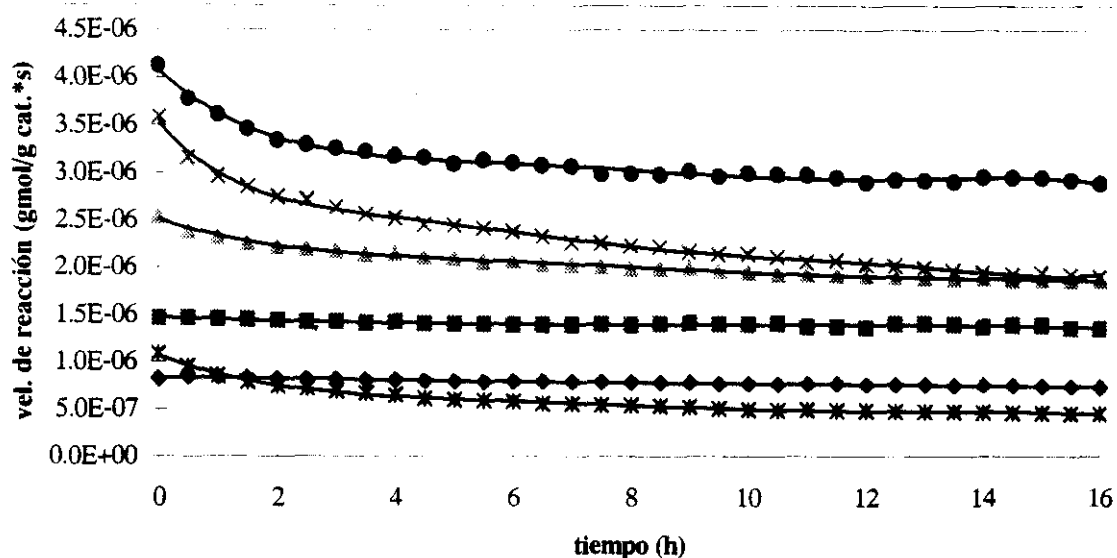


**Figura IV.8** Evolución de la velocidad de reacción durante un periodo de 16 h en HDS de tiofeno empleando catalizadores sulfurados de: •, NiMo/A (comercial); \*, Pd/T; x, Pd/AT1; Δ, Pd/AT2; ■, Pd/AT10; ◆, Pd/A.

la fase activa: ya sea, por cambios en la estequiometría del metal o por sinterizado. Esto se sugiere, debido a que cuando el paladio soportado en alúmina comercial se somete a tratamientos de sulfuración, previos a la reacción se ha observado [35] la presencia de varias estequiometrías ( $\text{PdS}$ ,  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$ ,  $\text{Pd}_4\text{S}$ ), pero después de reacción se distinguió la presencia de solo dos estequiometrías ( $\text{Pd}_4\text{S}$  y  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$ ), lo que implica la necesidad de tener un período en el que se transforma el  $\text{PdS}$  a otra estequiometría, y por lo tanto un periodo de estabilización inicial que dependerá de la facilidad con la que estas especies se puedan transformar en la fase activa. En catalizadores de Mo soportado en óxidos mixtos de alúmina-titania [23], se ha observado que el grado de reducibilidad del molibdeno se altera con el contenido de titania, alterando la actividad del catalizador en HDS de tiofeno, lo que implica que los catalizadores de Pd podrían cambiar también su estado electrónico con el contenido de titania en el soporte. La posibilidad de sinterizado, se sugiere debido a que en el mismo trabajo [35] se observó que las partículas sulfuradas después de reacción crecen, lo que impide diferenciar *a priori*, cual es la causa más probable de este período de estabilización. Adicionalmente, se puede descartar la posibilidad de que la desactivación inicial se deba a deposición de coque, como se ha propuesto para catalizadores soportados en zeolitas [9], debido a que ningún catalizador presentó productos de craqueo, compuestos normalmente observados en catalizadores ácidos, que son afectados por este fenómeno. Tanto el sinterizado, como la diferencia en estequiometrías pueden ser causados por diferencias en la interacción entre el metal y el soporte.

Aún cuando el catalizador de AT1 es el que presenta un período de estabilización más largo, es el que presenta la mayor actividad después de 16 h (Figura IV.9). Estas diferencias en la actividad de los catalizadores de Pd podría deberse a una mejor dispersión de fase activa, menor cantidad de fases inertes, a la formación de estequiometrías distintas o indirectamente, a la acidez de los soportes. A continuación se analiza como el cambio de soporte puede generar estos cambios:

Se ha propuesto [24] que la modificación de la alúmina con titania produce cambios de coordinación en la superficie del soporte, y que esta modificación superficial causa que el metal soportado también altere su coordinación afectando de esta forma su dispersión.

Este cambio de coordinación en la superficie del soporte también se ha asociado con la disminución en la formación de fases inertes para catalizadores de Mo[12].

Previamente se explicó como puede ser posible la formación de estequiometrías distintas en cada soporte y como pueden afectar estas el periodo de desactivación inicial, también se puede alterar la actividad final cuando las estequiometrías formadas en la etapa de activación son estables en condiciones de reacción, produciendo así fases inertes.

La acidez del soporte es un factor indirecto, ya que la acidez Lewis se ha asociado [24] con la adsorción de las moléculas tiofenicas al soporte, y estudios previos [16,17,50] han demostrado que este tipo de acidez se incrementa en los soportes mixtos de alúmina-titania con el contenido de titania en el soporte, presentando la acidez máxima cuando la concentración de titania es de ca. 60 % peso.

Sin embargo, para poder determinar cual de estas posibilidades es la que causa la mayor actividad de los catalizadores mixtos ricos en titania es necesario realizar pruebas de caracterización a los catalizadores.

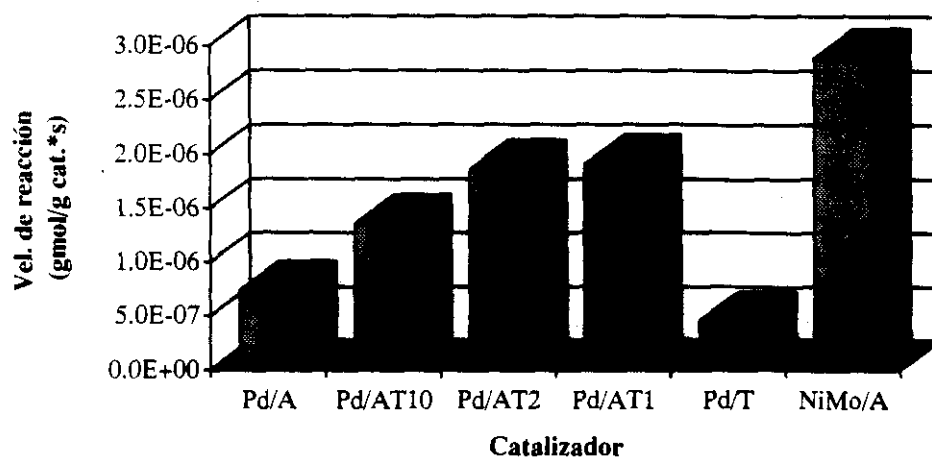


**Figura IV.9** Actividad en HDS de tiofeno después de 16 h de reacción a 350°C, de catalizadores de Pd en diferentes soportes y de catalizador de NiMo industrial, pretratados con  $H_2/H_2S$  (10%).

La Figura IV.10 muestra las selectividades hacia los diferentes productos de la HDS de tiofeno, para la serie de catalizadores de Pd, a una conversión del 9%. En esta serie se detectaron esencialmente hidrocarburos de 4 carbonos, tanto insaturados (los isómeros 1-buteno, 2-cis-buteno y 2-trans-buteno) como saturado (n-butano). No se

obtuvo tetrahidrotiofeno (que es el producto de la hidrogenación directa del tiofeno), ni productos de craqueo. Debido a que generalmente los isómeros insaturados llegan al equilibrio, las diferencias más significativas en selectividad se aprecian en la hidrogenación de estos hacia n-butano. En el caso de los catalizadores Pd soportados en óxidos mixtos, se obtuvieron selectividades hacia n-butano 100 % superiores a las mostradas por los catalizadores Pd/T y A. Además, esta selectividad fue notoriamente superior a la obtenida sobre el catalizador industrial NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

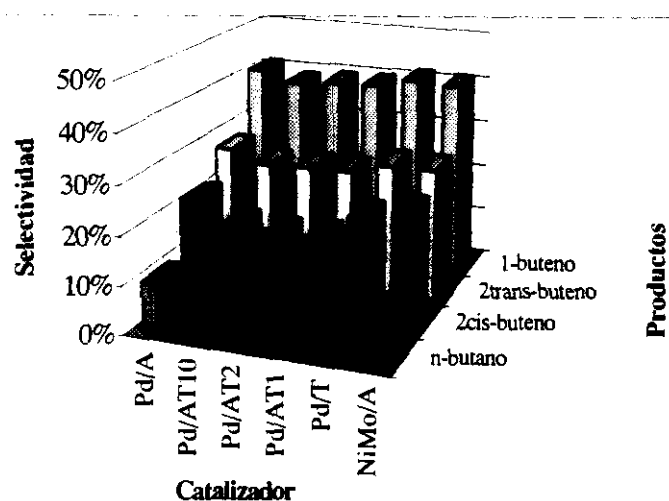


**Figura IV.10** Productos de reacción de HDS de tiofeno en catalizadores sulfurados de Pd sobre diferentes soportes y de NiMo/A, evaluada a una conversión de 9 %.

Es conocido que el paladio es más hidrogenante que el catalizador comercial al soportarse en alúmina [35], sin embargo la capacidad de hidrogenación del paladio se ve incrementada al utilizar los soportes mixtos de alúmina-titania. Estos soportes con contenidos diferentes de titanio modificaron la hidrogenación en exactamente la misma proporción, es decir todas las selectividades a n-butano son iguales. Este incremento de selectividad a n-butano puede ser atribuido a que los catalizadores mixtos se sulfuran más fácilmente que los catalizadores en soportes puros, esta posibilidad existe debido a que se ha observado [37] que el paladio incrementa su actividad en hidrogenación de alquenos conforme se incrementa su grado de sulfuración. De donde se infiere que, si el Pd soportado en óxidos mixtos presenta aproximadamente el mismo grado de sulfuración su selectividad será la misma o si el grado de sulfuración necesario para obtener la mayor

actividad en HID de alquenos, es inferior al que presenta el Pd menos sulfurado se obtendría también la misma selectividad, con lo que los átomos de paladio podrían presentar variación en el grado de sulfuración con la concentración de titania sin alterar la selectividad.

### IV.3 Efecto del método de activación en HDS

Con el objeto de obtener diferentes estados de oxidación en las fases activas, los catalizadores de Pd (4% peso) soportados en óxidos mixtos, previamente calcinados, se trataron con Hidrogeno puro o con una mezcla  $H_2/H_2S$  (10%). La velocidad inicial y final de desaparición de tiofeno, así como el porcentaje de desactivación relativo a la actividad inicial se presentan en la Tabla IV.2, para ambos tipos de activación.

**Tabla IV.2** Actividad inicial y final en HDS de tiofeno y porcentaje de desactivación con respecto a la actividad inicial de catalizadores de Pd activados por  $H_2/H_2S$  <sup>a</sup> o  $H_2$  <sup>b</sup>.

| Catalizador       | Actividad inicial | Actividad final (16 h) | % de desactivación |
|-------------------|-------------------|------------------------|--------------------|
| AT10 <sup>a</sup> | 1.5E-06           | 1.4E-06                | 7 %                |
| AT10 <sup>b</sup> | 1.3E-06           | 1.3E-06                | 0 %                |
| AT2 <sup>a</sup>  | 2.5E-06           | 1.9E06                 | 24 %               |
| AT2 <sup>b</sup>  | 1.9E-06           | 1.4E-06                | 26 %               |
| AT1 <sup>a</sup>  | 3.6E-06           | 1.9E-06                | 47 %               |
| AT1 <sup>b</sup>  | 2.7E-06           | 1.5E-06                | 44 %               |

Se observa como el método de activación influencia la actividad final del catalizador. El catalizador pobre en titania (AT10) presenta la menor diferencia en actividad entre el caso tratado con hidrogeno y el tratado con  $H_2/H_2S$  (de ca. 6%) mientras que los otros catalizadores presentan diferencias similares (de ca. 22%). Se ha reportado [35] que el catalizador soportado en alúmina presenta mayor actividad al ser pretratado con  $H_2$  y presenta menos desactivación que el tratado con  $H_2/H_2S$ , y siendo el catalizador de AT10 el más similar al de alúmina pura, se podría justificar así su poca desactivación con el tratamiento de  $H_2$  y la poca diferencia entre las actividades presentadas por el catalizador activado por ambos métodos. Las diferencias de actividad presentadas por los otros catalizadores, al ser tratados por cada método, sugieren que el incremento en el contenido de titania del soporte favorece la formación de estequiometrías iniciales más activas y/o diferencias en la dispersión inicial, causadas por el método de activación.

Ambos fenómenos pueden ser probables debido a que el periodo de desactivación presentado por el AT2 es opuesto al observado en los otros óxidos mixtos, lo que puede ser asociado a cambios en la estequiometría inicial de los sulfuros o a cambios en la evolución a las fases activas en condiciones de reacción, y dado que la actividad de los sulfuros es siempre superior a la del catalizador reducido es posible que la dispersión obtenida en cada caso sea diferente.

La evolución para formar las fases activas puede cambiar debido al proceso de activación, y esto se puede inferir a partir de los porcentajes de desactivación, se ha propuesto que la evolución a la fase activa es más rápida cuando se pretratan catalizadores de Pd/ $\gamma$ -alúmina con  $H_2$  [35]. En el Pd/AT2 se observa que esta evolución podría ser más rápida al emplear  $H_2/H_2S$ , lo que sugeriría que incrementando la cantidad de  $TiO_2$  en el soporte se fomentan las reacciones relacionadas con esta evolución partiendo de Pd sulfurado. Sin embargo, al incrementar la concentración a AT1 se obtiene menor desactivación en el catalizador tratado con  $H_2$ , por lo que el soporte de AT2 presenta las propiedades más favorables en el estado sulfuro.

Al comparar los porcentajes de desactivación de los catalizadores soportados en el mismo soporte, se observa que son muy similares en ambos métodos, lo que sugiere que la gran diferencia de actividad no puede ser justificada por la formación de fases más activas o con evolución más rápida, y por lo tanto la justificación que se ajustaría mejor a esta observación sería una disminución en la dispersión de la fase activa al emplear el método de reducción.

En cuanto a la selectividad de los productos de reacción en HDS de tiofeno evaluada a un 9 % de conversión (Figura IV.11), se observó que los catalizadores sulfurados tienen actividad hidrogenante ca. 11 % mayor que los reducidos. Adicionalmente, la selectividad a n-butano de los catalizadores reducidos se incrementa con el contenido de titania en el soporte. Asociando este fenómeno con lo reportado por *Dobrovolszky* [37], en donde se relacionó el grado de sulfuración del metal con la HID de alquenos, se podría pensar que conforme se incrementa el contenido de titania en el soporte se incrementa el grado de sulfuración de la fase activa. Esta diferencia en el grado de sulfuración no se logra apreciar en el caso sulfurado, tal vez debido a que la actividad

hidrogenante ha alcanzado un máximo con el grado de sulfuración que lograron las fases activas pretratadas con  $H_2/H_2S$ .

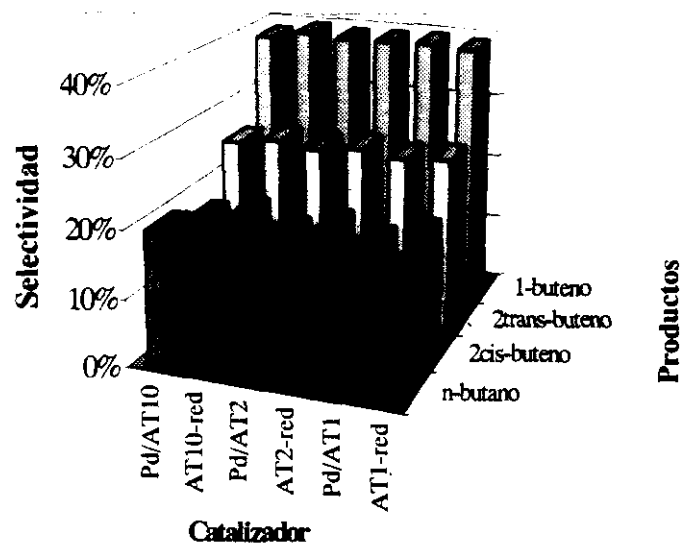


**Figura IV.11** Selectividad en HDS de tiofeno a conversión de 9%, efecto del método de activación en catalizadores de paladio soportados en óxidos mixtos de alúmina titania.

La presencia de esta diferencia en selectividades, asociada al grado de sulfuración, sugeriría que existe dependencia de las estequiometrías finales presentadas por los catalizadores reducidos y tal vez por los sulfuros con el soporte, sin embargo esta última no puede ser apreciada de los cambios en selectividad.

#### IV.4 Efecto del cambio de fase activa en HDT

Se efectuaron experimentos de HDS de tiofeno para una serie de catalizadores de Pt (4%) sulfurado en un flujo  $H_2/H_2S$  (10 %), soportados en los soportes sintetizados. La Figura IV.12 presenta los valores, de la velocidad de desaparición de tiofeno después de 16 h de reacción para la serie de Pt, y la de Pd para fines comparativos. En la figura se aprecián diferencias sustanciales entre ambos sistemas:

- El catalizador Pt/T resulto ca. 33 % más activo que los catalizadores soportados en óxidos mixtos AT2 y AT1, lo que no ocurrió en el caso de Pd, cuyas actividades fueron 76 % superiores.
- El catalizador con la actividad más elevada fue el catalizador Pt/AT10, con una actividad ligeramente superior a la de la muestra Pd/AT10.

Por consiguiente, se observó que la actividad del catalizador Pt/A se incremento 52 % al adicionar titanio. No obstante, al aumentar más el contenido de titania esta actividad disminuyó, posiblemente debido a la interacción fuerte que se ha reportado existe entre el Pt y la titania [64]. El catalizador soportado en titania presentó una de las actividades más altas, sin embargo cabe mencionar que la superficie de este catalizador es muy pequeña y que por lo tanto es posible se encuentren cristales grandes de Pt en la superficie y actúen como si se tratase de Pt no soportado pero con mayor área superficial que al estado másico.

En estudios previos de catalizadores de Pt soportados en alúmina-titania [68] se encontró que la fuerza de la interacción metal soporte se incrementa con el contenido de titania en el mismo. Al estudiar la isomerización de ciclohexeno, descubrieron que la actividad de los catalizadores disminuía con el incremento de titania en el soporte, pero no por variaciones en la dispersión del metal en el soporte, sino que se debía a el incremento de interacción entre el Pt y la titania. Esto lo determinaron por medio de quimisorción de hidrogeno, y observaron que esta disminuye con el incremento de titania, sin embargo las partículas metálicas no cambian de tamaño (determinado por DRX y TEM). Un efecto similar a este (SMSI) podría causar la formación de fases inertes en la HDS, ya que la actividad del catalizador esta relacionada con la cantidad de hidrógeno

adsorbido en la superficie, justificando así que el incremento en la cantidad de titania en el soporte genere catalizadores de Pt menos activos.

En un trabajo previo se realizó la HDS de tiofeno en Pt soportado en A y AT2 [69], y se observó que el catalizador de Pt/AT2 presentó mayor actividad, se asoció el efecto promotor del soporte con su acidez Lewis. Sin embargo, esta propuesta no es valida, pues no justifica lo observado en el presente trabajo, ya que todos los soportes mixtos exhibieron actividad superior a la alúmina, y esta actividad disminuye con el contenido de titania en el soporte, y como se mencionó previamente, la acidez Lewis del soporte se incrementa con el contenido de titania.

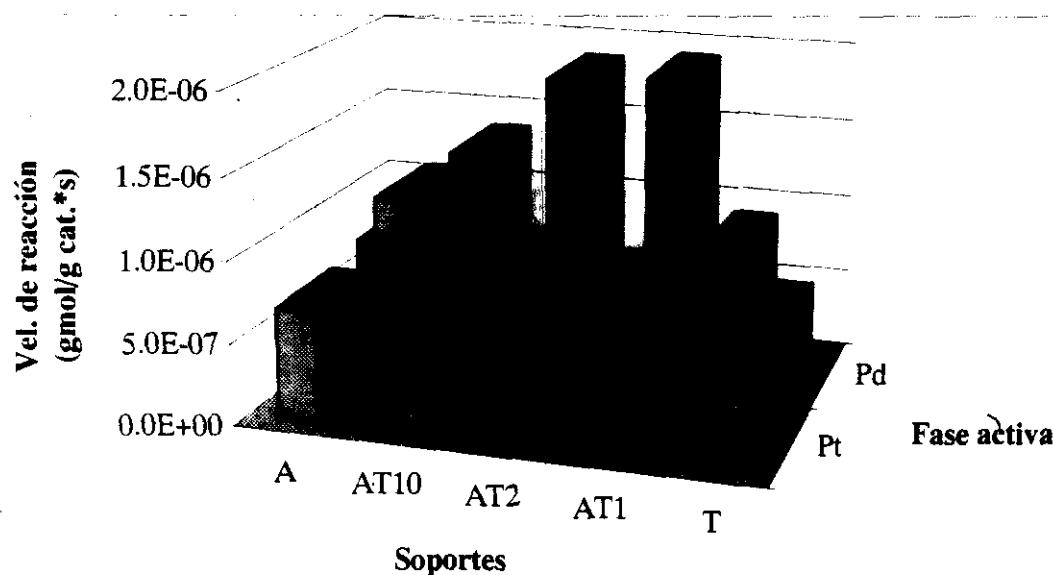


**Figura IV.12** Velocidad de reacción en HDS de tiofeno después de 16 h, empleando catalizadores de Pd y Pt sulfurados soportados en óxidos mixtos de alúmina-titania.

Lo qué podría justificar lo observado en este trabajo es un incremento en la dispersión de la fase activa junto con un aumento de fases inertes al incrementar el contenido de titania en el soporte. Así, una baja concentración de titania favorecería la dispersión del metal en el soporte, generando pocas fases fuertemente enlazadas al soporte, pero al incrementar la concentración de titania se incrementaría aún más la dispersión, colocando más átomos de Pt cerca del soporte y por lo tanto generando más fases inertes.

Para comparar la actividad por átomo de metal soportado en los diferentes sólidos considerando las diferencias entre las áreas superficiales de los soportes, se calcularon las velocidades por átomo y los resultados se presentan en la Figura IV.13. De esta figura se observa que la actividad intrínseca del Pd aumentó con el contenido de titanía en los soportes mixtos, mejorando la actividad que se obtiene al soportarlo en los óxidos puros. En contraste, el Pt incrementó su actividad intrínseca con un pequeño contenido de titanía (AT10), pero disminuyó conforme se incrementa la titanía a concentraciones mayores. Se observa como el catalizador de Pt soportado en titanía pura posee una de las actividades intrínsecas más altas, aunque con un área superficial 5 veces menor a las típicas de catalizadores de HDS.

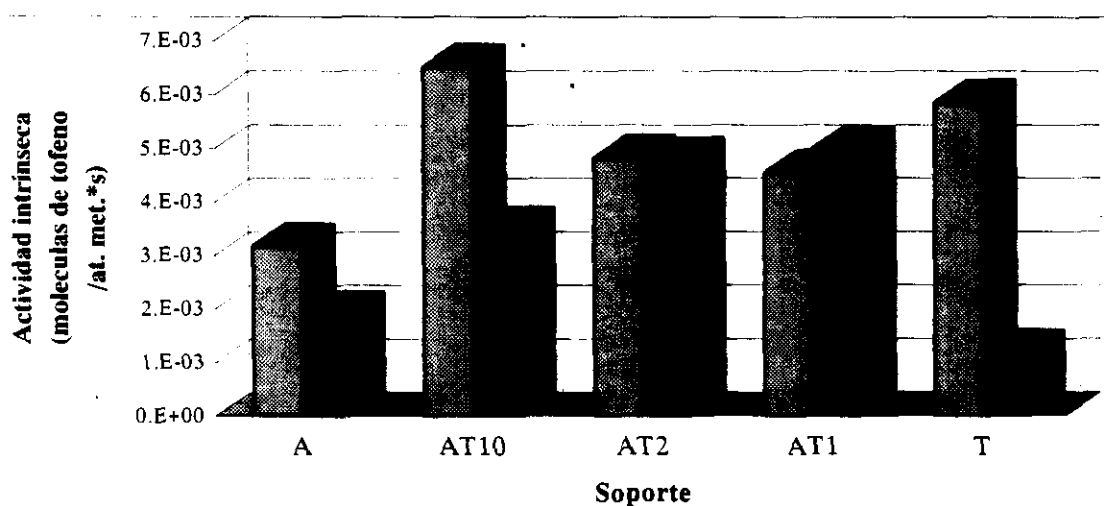


Figura IV.13 Actividad intrínseca en HDS de tolueno, empleando catalizadores de ■ Pt y ■ Pd sulfurados.

En cuanto a la selectividad de estos catalizadores evaluada a 9% de conversión (Figura IV.14), se observa que los catalizadores de Pt exhibieron una mayor capacidad hidrogenante que los de Pd (cuando menos 50 % superior). Los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos ricos en titanía presentaron menor capacidad de hidrogenación que el soportado en alúmina. Como se mencionó con anterioridad, se ha encontrado que la quimisorción de hidrógeno disminuye con el incremento en el contenido de titanía en el soporte [68], por lo tanto esta disminución en la selectividad a n-butano de los catalizadores se justificaría por la disminución de hidrógeno superficial

en los catalizadores soportados en óxidos mixtos ricos en titania. Además, se observa que la selectividad sigue la misma tendencia que la actividad en los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos, por lo tanto también es posible que las reacciones de HID de alquenos y de HDS de tiofeno proceda a través de los mismos sitios activos o por un mecanismo de reacción similar. En otro trabajo [69] de HDS de tiofeno en catalizadores de Pt soportado en óxidos mixtos de alúmina-titania, también se encontró que la selectividad a n-butano disminuye cuando se emplea AT2 en vez de alúmina, sin embargo no se ofrece explicación para este fenómeno.

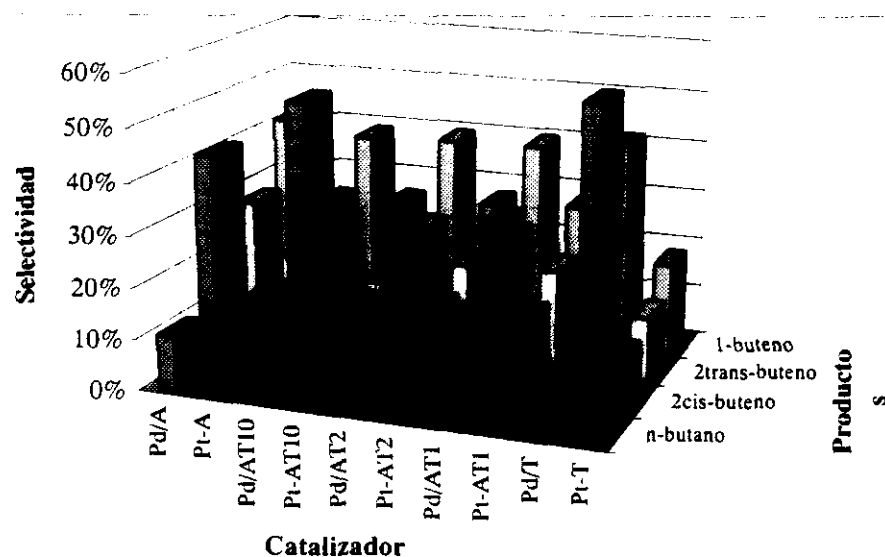


**Figura IV.14** Distribución de productos a 9% de conversión en catalizadores de Pd y Pt soportados en óxidos mixtos y puros de alúmina-titania.

#### IV.5 Influencia del soporte en los catalizadores bimetalicos en HDS

Se realizaron pruebas de HDS de tiofeno con los catalizadores bimetalicos Pd:Pt relación molar 4:1 (4% peso) soportados en toda la serie de óxidos y empleando los dos métodos de activación mencionados previamente. Se emplearon ambos métodos debido a que el comportamiento del Pd y del Pt soportados en los óxidos mixtos resultó ser muy diferente, y a que se ha reportado alta actividad al emplear ambos métodos [43,45,46,70].

La Figura IV.15 muestra la velocidad de desaparición de tiofeno por gramo de catalizador de estos catalizadores después de 16 h. de reacción activados por ambos métodos. Se observa que los catalizadores sulfurados ricos en titania fueron más activos que los reducidos, ya que la actividad de los catalizadores reducidos disminuyó conforme aumenta el contenido de titania en el soporte, y para los sulfurados ocurrió el efecto inverso. El catalizador soportado en AT2 es el único que presentó alta actividad al ser pretratado por ambos métodos; el de AT10 presenta mayor actividad al ser tratado con hidrógeno puro y el de AT1 al ser tratado con  $H_2/H_2S$ .

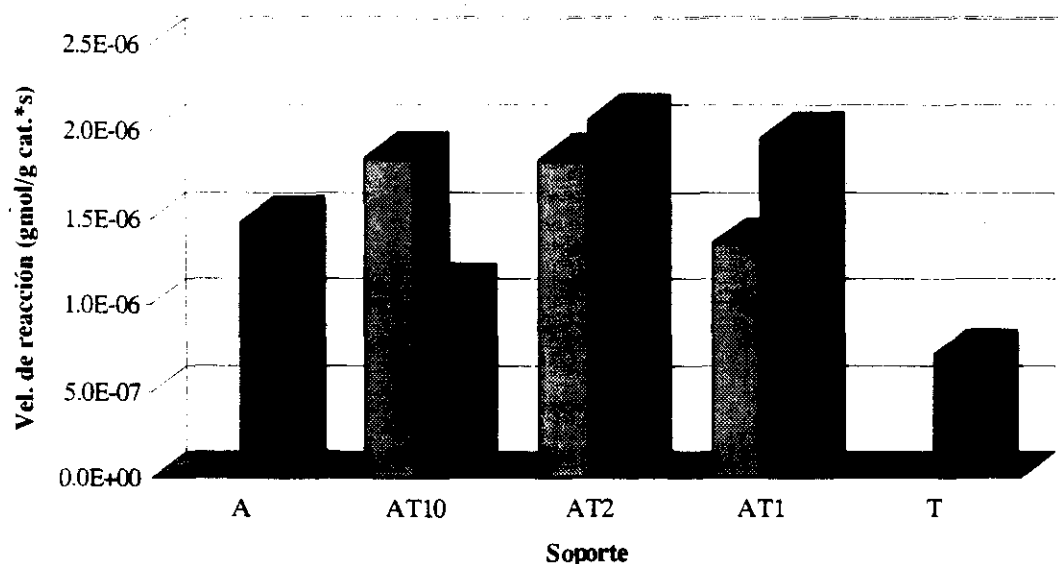


Figura IV.15 Actividad específica en HDS de tiofeno de catalizadores mixtos Pd:Pt relación molar 4:1 después de 16 h. de reacción, pretratados con  $H_2$  y  $H_2S$ .

El porcentaje de desactivación de los catalizadores bimetálicos (Tabla IV.3) muestra que el incremento en la concentración de titania en el soporte generó una mayor desactivación, efecto similar al observado en los de Pd (Tabla IV.2). Además, los catalizadores reducidos presentaron mayores porcentajes de desactivación que los sulfurados, caso contrario al observado en los catalizadores de Pd puro. También, se observa que la desactivación de los catalizadores bimetálicos fue mayor que la del monometálico de Pd en todos los óxidos mixtos y por ambos métodos de activación. En este caso, parece ser que el modificar la fase activa con Pt genera que la activación con hidrógeno disminuya la dispersión y evite la rápida estabilización de los clusters metálicos conforme se incrementa el contenido de titania en el soporte, con lo que se justificaría la disminución de actividad de los catalizadores reducidos así como su mayor desactivación con el incremento en concentración de titania en el soporte.

**Tabla IV.3** Actividades inicial y final (después de 16 h) en HDS de tiofeno de catalizadores bimetálicos Pd:Pt relación molar 4:1 y porcentaje de desactivación relativo a la actividad inicial.

| Catalizador | Actividad inicial | Actividad final (16 h) | % de desactivación |
|-------------|-------------------|------------------------|--------------------|
| A sulf      | 1.7E-06           | 1.5E-06                | 12%                |
| AT 10 sulf  | 1.4E-06           | 1.1E-06                | 21%                |
| AT 10 red   | 2.5E-06           | 1.8E-06                | 28%                |
| AT2 sulf    | 3.1E-06           | 2.1E-06                | 32%                |
| AT2 red     | 2.9E-06           | 1.8E-06                | 38%                |
| AT1 sulf    | 3.6E-06           | 2.0E-06                | 44%                |
| AT1 red     | 2.9E-06           | 1.4E-06                | 52%                |
| T sulf      | 1.5E-06           | 7.1E-07                | 53%                |

Observando el efecto sinérgico del catalizador bimetalico en cada soporte (Figura IV.16), se distingue que la mayor sinergia se presenta en el soporte de alúmina pura (53%), hecho que se había observado previamente para esta mezcla de fases activas [42]. Los catalizadores soportados en óxidos mixtos ricos en titania presentan la misma tendencia, presentando una sinergia positiva de aproximadamente la misma magnitud

(17%) e inferior a la que presenta el catalizador soportado en alúmina pura. El catalizador soportado en titania se comporta como si se tratase de una mezcla mecánica de catalizadores de Pd y Pt en donde los metales se encuentran completamente separados y no presentan incremento de actividad por sinergia (0%). La observación más interesante es la del catalizador soportado en AT10, que presenta una sinergia negativa (-21%), este tipo de sinergia ya se ha observado para esta aleación, al ser soportada en FSM-16 [70]. Estos resultados podrían indicar que la aleación altamente activa que se ha reportado en otros trabajos [43,23] no logra formarse cuando se emplean los soportes mixtos, posiblemente debido a la interacción fuerte metal soporte del platino con la titania, ya que no se presenta una tendencia clara en los resultados que pudiera indicar cual es la causa de estas actividades tan variables.

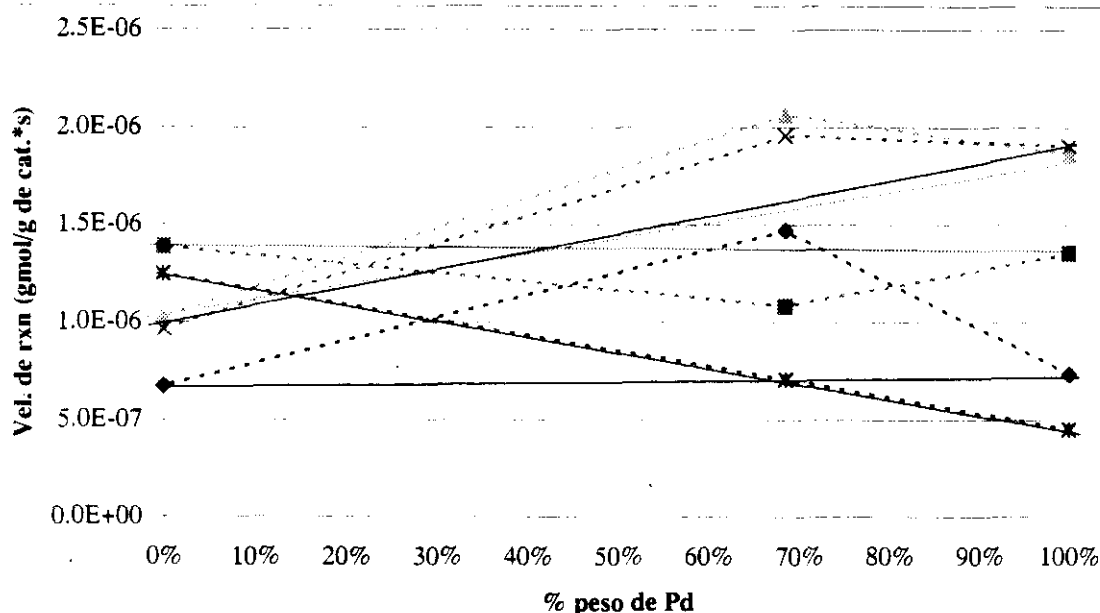


**Figura IV.16** Actividad en HDS de tiofeno de catalizadores de Pd-Pt en función de la composición de la fase activa soportados en: \*, T; ×, AT1; ⬢, AT2; ■, AT10; ◆, A.

Comparando la selectividad de los catalizadores bimetalicos a un 9% de conversión (Figura IV.17), se observa que los catalizadores sulfurados disminuyeron su selectividad a n-butano con el contenido de titania en el soporte, mientras que los reducidos presentaron selectividades muy similares en todos los soportes distinguiendose

un máximo en AT2. El comportamiento de los catalizadores bimetálicos sulfurados fue similar a lo observado para el Pt, lo que parece indicar que la presencia de platino, aunque inferior a la del Pd, influencia fuertemente la selectividad, tal vez debido a que el platino resultó ser mucho más selectivo a la hidrogenación de alquenos que el Pd (Figura IV.14).

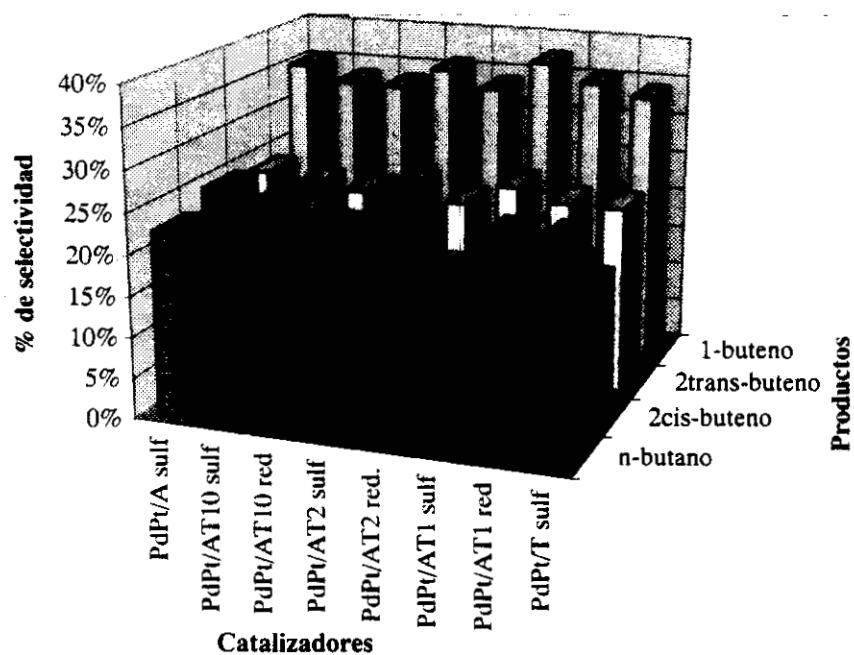


**Figura IV.17** Selectividad de productos de la HDS de tiofeno a 9% de conversión de catalizadores bimetálicos Pd(4)-Pt(1) activados por  $H_2$  y  $H_2/H_2S$  soportados en óxidos mixtos de alúmina-titania.

#### IV.6 Efecto de la fase activa en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Se realizaron pruebas de HDS de dibenzotiofeno (DBT) con catalizadores soportados en el óxido mixto que parece ser el más prometedor, AT2, ya que mostró la mayor actividad en HDS de tiofeno en los catalizadores bimetalicos y actividades similares por átomo de Pd y de Pt en los catalizadores monometalicos.

La evolución del rendimiento con el tiempo en catalizadores de Pd/AT2 se muestra en la Figura IV.18. Se distingue la presencia de Bifenil (BF) desde el tiempo cero, debido a que durante el período de calentamiento el hidrogeno comienza a reaccionar con el DBT. Después de ser alcanzada la temperatura de reacción se distingue que se comenzó a formar ciclohexilfenil (CHF) a un tiempo de ca. 20 min, mientras que el biciclohexil (BCH) se formó después de 60 min. Esta evolución con el tiempo que mostraron los productos es característica de reacciones sucesivas, por lo tanto se propone que para este catalizador la reacción procede vía la hidrogenólisis del enlace C-S del DBT y la posterior hidrogenación de las moléculas aromáticas. Considerando que se ha reportado la formación de compuestos craqueados al utilizar soportes con acidez elevada [59], al no distinguirse este tipo de compuestos se puede inferir que la acidez del soporte no es suficiente para propiciar este tipo de reacciones. El catalizador obtenido es altamente hidrogenante en comparación con el catalizador comercial de Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> según lo reportado previamente [60], ya que en el presente trabajo se observa la formación de CHF en períodos cortos de tiempo y en el trabajo mencionado no se observa la formación de este compuesto en todo el período analizado.

En la evolución del rendimiento con la conversión (Figura IV.19) se observa como se mantiene la producción de BF prácticamente constante desde conversiones cercanas a 0.3 hasta la conversión máxima alcanzada de ca. 0.55, mientras que la formación de CHF se va incrementando rápidamente. Esto podría indicar que la velocidad de formación de CHF es ligeramente inferior a la velocidad de formación de BF, es decir la velocidad de hidrogenólisis del enlace C-S es un poco superior a la velocidad de hidrogenación de BF, por lo que el rendimiento a BF parece mantenerse casi constante pero en realidad se esta convirtiendo a CHF casi al mismo tiempo que se forma.

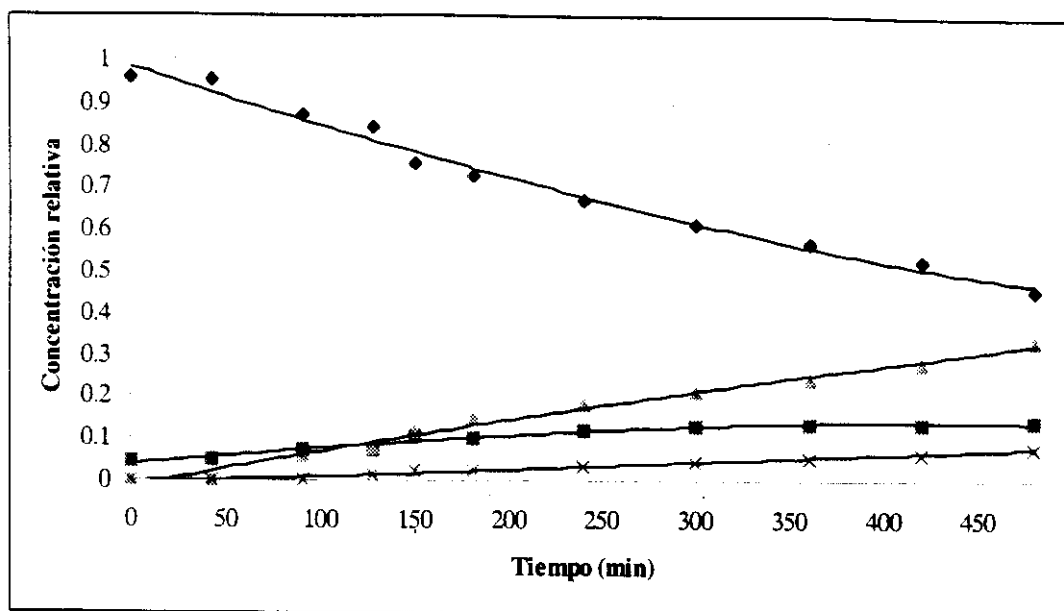


**Figura IV.18** Evolución del rendimiento con el tiempo en HDS de DBT a 300 °C y 100 Kg/cm<sup>2</sup>, empleando el catalizador de Pd/AT2, indicando i: ×, BCH; ▲, CHF; ■, BF; ♦, DBT.

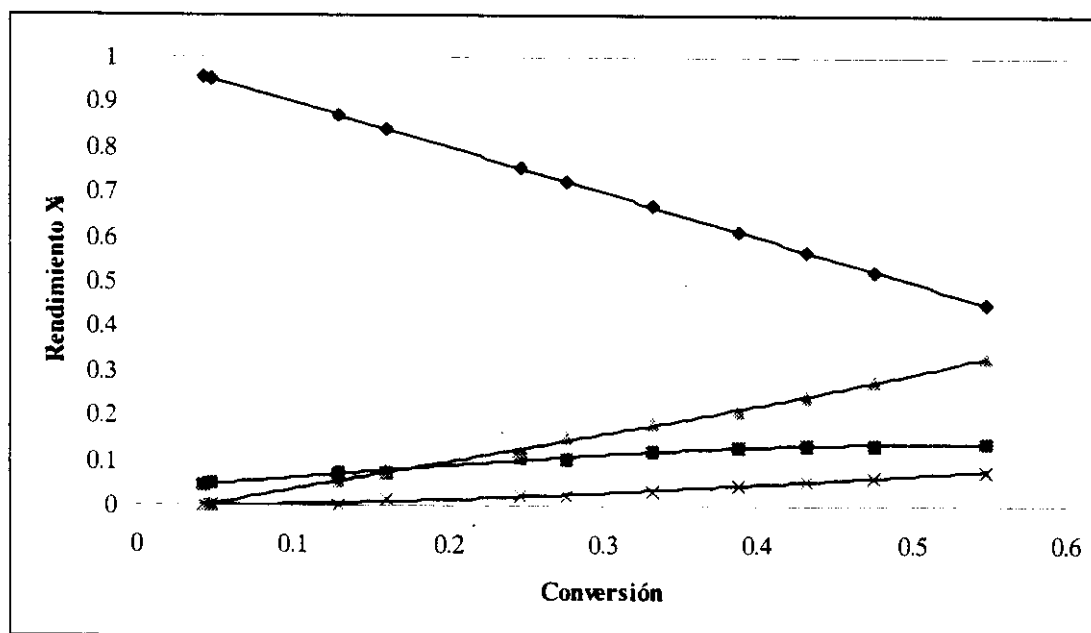


**Figura IV.19** Evolución del rendimiento con la conversión en HDS de DBT a 300 °C y 100 Kg/cm<sup>2</sup>, empleando el catalizador de Pd/AT2, indicando i: ×, BCH; ▲, CHF; ■, BF; ♦, DBT.

La evolución del rendimiento con el tiempo para el catalizador bimetálico (Figura IV.20) mostró que al tiempo 0 ya se han formado tanto BF como CHF, sin embargo el

rendimiento a CHF fue menor que el de BF sugiriendo que el bifenil se produjo primero, lo que indicaría una reacción similar a la descrita anteriormente para el caso del Pd. La formación de BF y de CHF se presenta en trayectorias paralelas, lo que sugiere que ambos poseen la misma velocidad de formación, o que se encuentran en equilibrio cinético a través de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. No se observa la formación de BCH hasta después de 350 min en reacción, lo que sugiere una menor capacidad hidrogenante de este catalizador en comparación con el de Pd puro. Ya que la capacidad de hidrogenación es inferior a la del Pd se podría indicar que la razón para observar trayectorias paralelas de BF y CHF es el equilibrio cinético propuesto. Adicionalmente, como se distingue la formación de BCH, los sitios hidrogenantes pueden estar en mayor proporción que los sitios deshidrogenantes. Se observa una mayor desaparición de DBT por lo que la actividad hidrodesulfurante parece ser superior a la del catalizador de Pd puro.

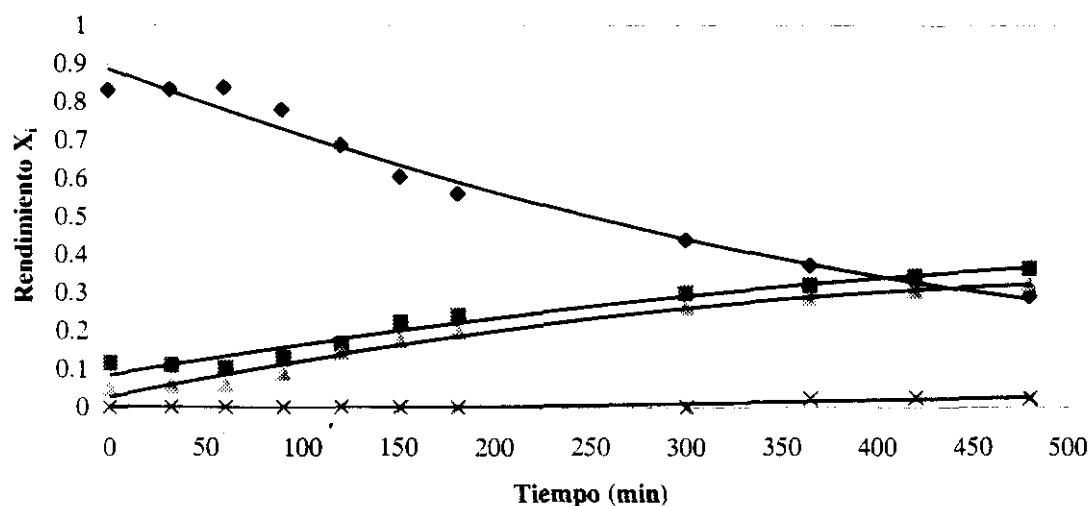


**Figura IV.20** Evolución del rendimiento con el tiempo en HDS de DBT a 300 °C y 100 Kg/cm<sup>2</sup>, empleando el catalizador de PdPt/AT2, indicando i: x, BCH; ▲, CHF; ■, BF; ●, DBT.

En la evolución del rendimiento con la conversión (Figura IV.21) se observa como la conversión al tiempo 0 ya ha alcanzado un valor de ca. 0.17, lo que verifica que este catalizador es más activo en HDS de DBT que el de Pd. También se observa que al

extrapolar las líneas de ajuste dibujadas sobre los puntos experimentales, la curva correspondiente al BF tocaría antes que la curva de CHF al eje x, indicando así que la reacción si procede vía reacciones sucesivas, cosa que no se podía determinar claramente de la evolución del rendimiento con el tiempo.

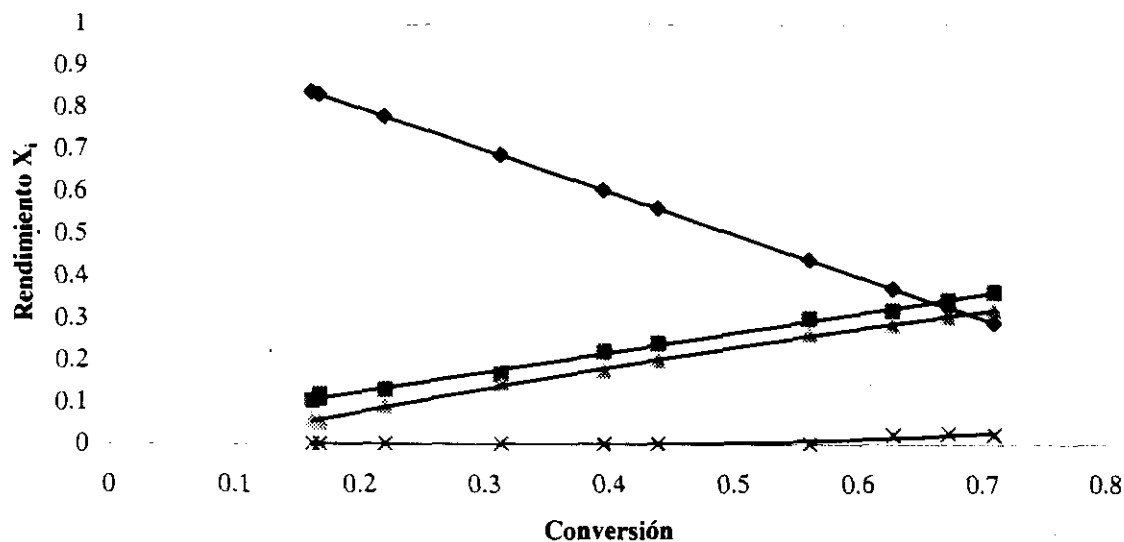


**Figura IV.21** Evolución del rendimiento con la conversión en HDS de DBT a 300 °C y 100 Kg/cm<sup>2</sup>, empleando el catalizador de PdPt/AT2, indicando i: x, BCH; ▲, CHF; ■, BF; ●, DBT.

La evolución en función del tiempo de los productos de HDS de DBT en el caso del platino (Figura IV.22) es principalmente a bifenil, la presencia de CHF es pequeña y la de BCH es prácticamente nula y no se incrementan hasta que la concentración de DBT en el reactor es muy pequeña, indicando una buena selectividad de este catalizador a productos hidrodesulfurados y baja formación de productos hidrogenados. Este efecto se ha observado previamente en HDS de DBT empleando catalizadores de Pt en diversos soportes [30,31,71]. Con este catalizador la reacción también procede vía hidrogenaciones sucesivas, indicando que en todos los casos el mecanismo de reacción es similar.

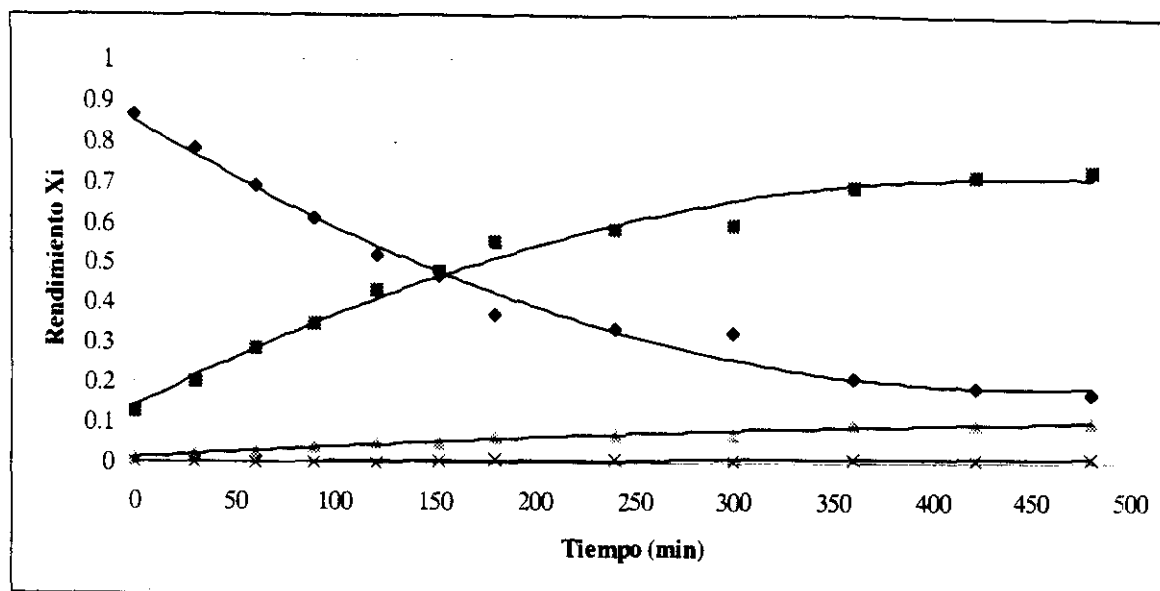


Figura IV.22 Evolución del rendimiento con el tiempo en HDS de DBT a 300 °C y 100 Kg/cm<sup>2</sup>, empleando el catalizador de Pt/AT2, indicando i: ×, BCH; ▲, CHF; ■, BF; ●, DBT.

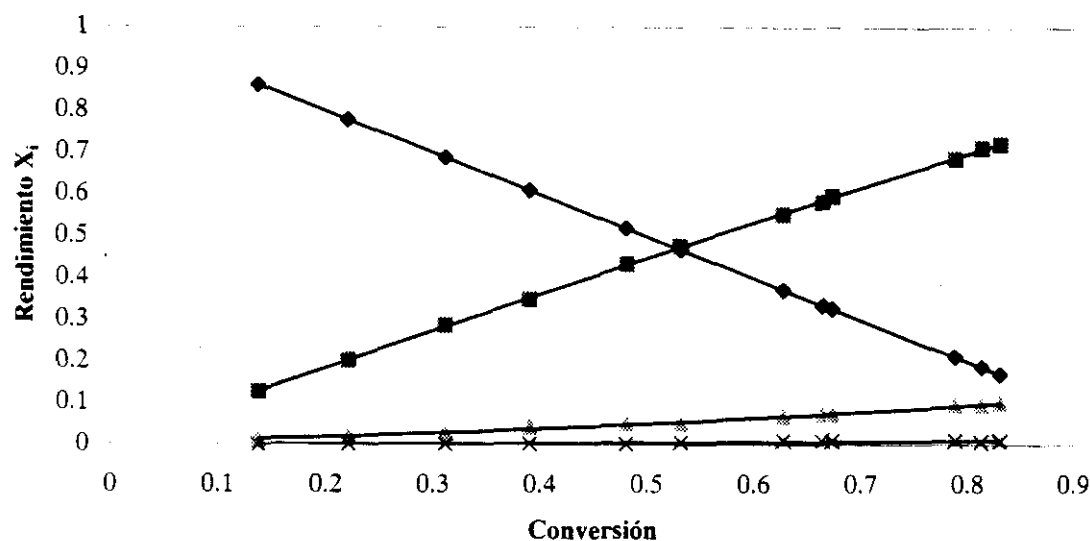


Figura IV.23 Evolución del rendimiento con la conversión en HDS de DBT a 300 °C y 100 Kg/cm<sup>2</sup>, empleando el catalizador de Pt/AT2, indicando i: ×, BCH; ▲, CHF; ■, BF; ●, DBT.

En general se observó que el Pt presenta baja hidrogenación y que el Pd es muy buen catalizador de esta reacción, y el efecto inverso en la HDS de DBT. El catalizador bimetalico presento propiedades de ambas fases metálicas, y tiene actividad considerable en ambas reacciones HID de aromáticos y HDS de DBT, sin embargo aparentemente no

se observó incremento en alguna de las reacciones por efectos sinérgicos entre las fases metálicas. Lo que hay que notar es que el Pt resultó ser el más hidrogenante cuando se realizó la reacción con tiofeno, y ahora en presencia de DBT es únicamente activo en HDS, lo que podría indicar sitios diferentes para hidrogenación de alquenos e HID de aromáticos en este catalizador.

Las constantes de velocidad de reacción se presentan en la Tabla IV.4, que son calculadas para una cinética de primer orden y las constantes de formación son calculadas para reacciones sucesivas. Ya que la reacción procedió por la formación inicial de bifenil, que al ser hidrogenado produjo ciclohexilfenil (CHF), para posteriormente ser transformado en biciclohexil (BCH). Se observa que las constantes de actividad específica en la HDS de DBT, fueron mayores para el catalizador de Pt. Por otro lado, el Pd presenta la menor constante de actividad en HDS, sin embargo es el que produce la mayor cantidad de compuestos hidrogenados. No se observó la formación de compuestos craqueados en ningún caso.

**Tabla IV.4** Constantes de actividad específica (l/g\*s) en HDS de DBT.

|                  | Pd/AT2 | PdPt/AT2 | Pt/AT2 |
|------------------|--------|----------|--------|
| Consumo de DBT   | 1.2E-5 | 1.8E-5   | 3.0E-5 |
| Formación de BCH | 1.5E-6 | 3.2E-6   | 7.1E-7 |
| Formación de CHF | 6.6E-6 | 6.4E-6   | 2.1E-6 |
| Formación de BF  | 2.9E-6 | 1.1E-5   | 2.5E-5 |

## IV.7 Caracterización de catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por dos técnicas, la DRX que permite identificar el tipo de compuestos presentes en el catalizador, siempre y cuando tengan cierto grado de cristalinidad y la XPS que permite determinar la composición superficial, así como obtener una idea de que compuestos podrían estar presentes en la superficie.

### IV.6.a Difracción de rayos X

Los catalizadores de Pd fueron caracterizados por esta técnica en cada etapa relevante del proceso, es decir después de; calcinados, sulfurados y después de reacción (Drxn). Los difractogramas de los catalizadores de Pd calcinados (Figura IV.24) muestran para todos los casos cristales de PdO que aumentan de tamaño conforme disminuye la

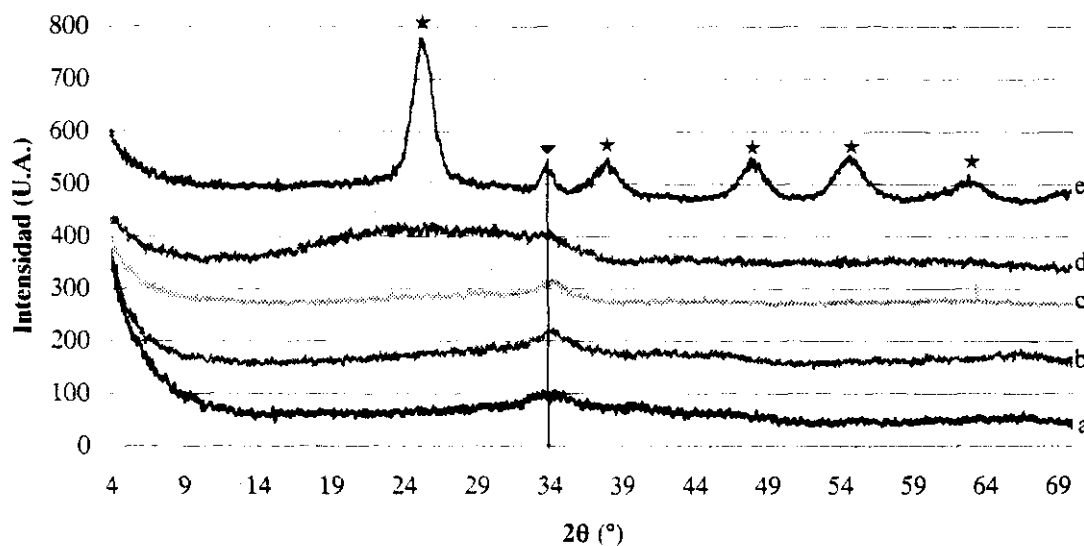


**Figura IV.24** DRX de Pd calcinado a 400°C soportado en: a, alúmina; b, AT10; c, AT2; d, AT1; e, titania, ★, anatasa ▼, PdO.

concentración de titania en el soporte. El catalizador soportado en titania presenta cristales grandes de PdO pero posiblemente debido a su baja área superficial.

Los difractogramas de Pd sulfurado (Figura IV.25) presentan compuestos sulfurados con diferentes estequiometrías Pd/S, dependiendo del soporte empleado. Los catalizadores con soportes ricos en titania se sulfuran en mayor grado que los soportados en alúmina y AT10, como se puede observar de las dos reflexiones indicadas de  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$ , que son más evidentes en los soportes de A y AT10, en contraste con las reflexiones de PdS que se encuentran principalmente en el AT1 y AT2. Además, cualitativamente se observa un incremento en el tamaño de cristales conforme se incrementa el contenido de aluminio en el soporte, no es posible calcular el tamaño de cristal debido a que se trata de una mezcla de sulfuros, sin embargo esta observación se puede hacer debido a que las reflexiones de los catalizadores ricos en titania apenas y se alcanzan a observar, indicando así que se encuentran cerca del limite de detección de esta técnica.

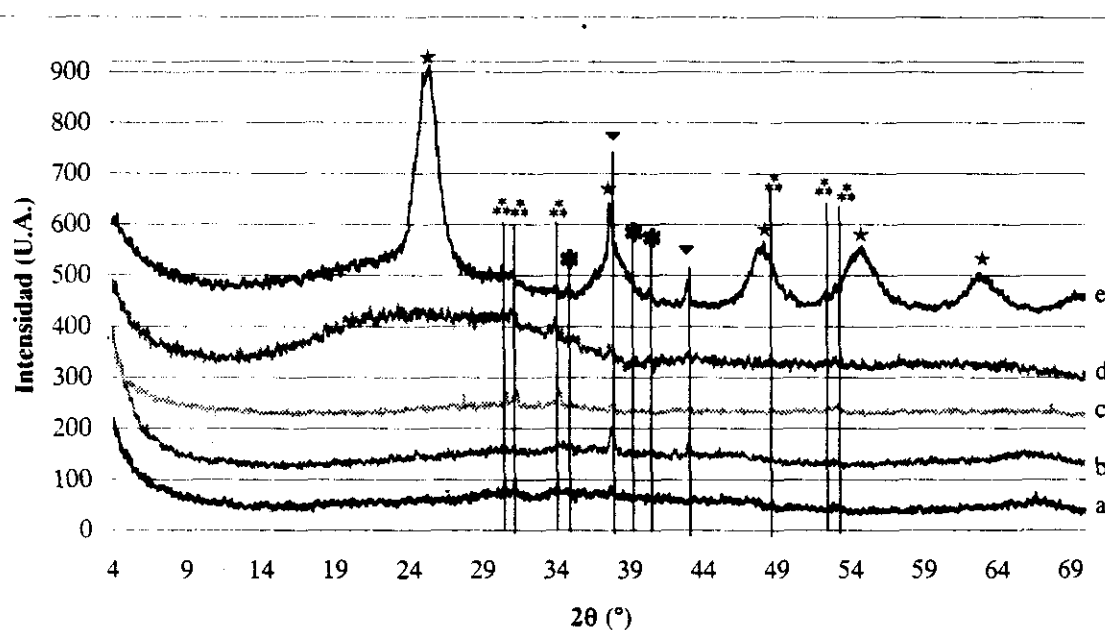


Figura IV.25 DRX de Pd sulfurado a 400°C soportado en: a, alúmina; b, AT10; c, AT2; d, AT1; e, titania, ★, anatasa; ▼,  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$ ; \*,  $\text{Pd}_4\text{S}$ ; \*\*, PdS.

Después de reacción para el catalizador activado con pretratamiento de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  (Figura IV.26) se observa en todos los catalizadores la especie  $\text{Pd}_4\text{S}$ , presentando cristales más pequeños conforme el contenido de titania se incrementa. Los catalizadores ricos en alúmina presentan además de esta especie el  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$ , especie se formó desde la activación

y que aparentemente se mantiene en el transcurso de la reacción. La presencia de  $\text{Pd}_4\text{S}$  en todos los soportes después de reacción parece indicar que se trata de la fase activa o de su precursor más estable fuera de condiciones de reacción. Pensando en función de la interacción metal soporte se podría justificar el incremento en dispersión de paladio con el contenido de titania: si esta interacción es de nivel medio le permitiría reaccionar al Pd, pero limitaría la estabilización de las fases activas pues requeriría de reajustes superficiales impedidos por la interacción con el soporte.

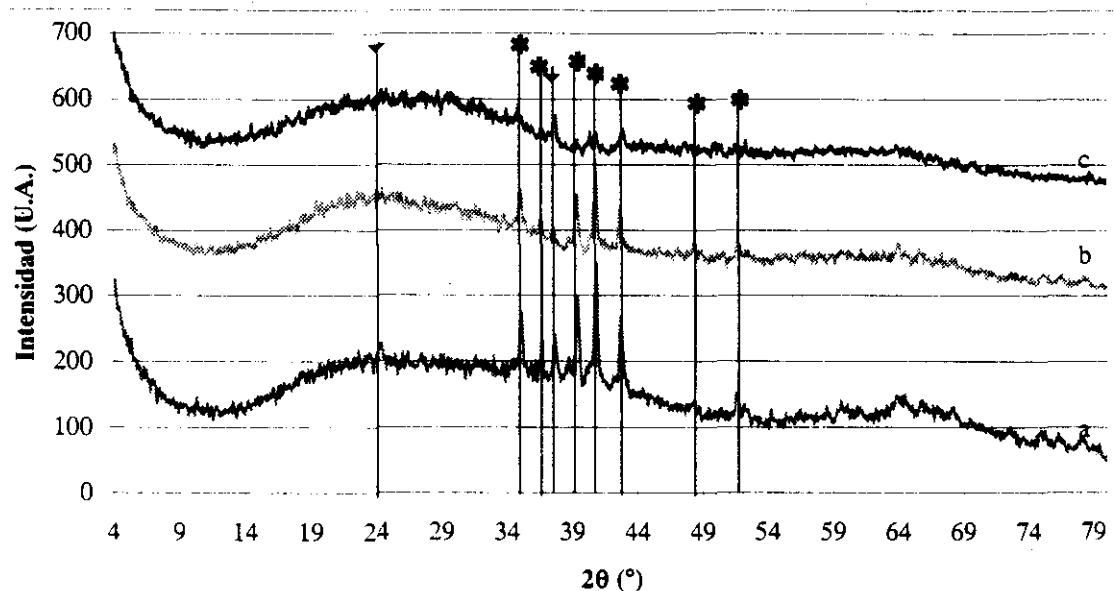


**Figura IV.26** DRX de Pd sulfurado a 400°C después de HDS de tiofeno en óxidos mixtos de: a,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; c,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\blacktriangle$ ,  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$ ;  $\star$ ,  $\text{Pd}_4\text{S}$ .

Los difractogramas correspondientes al Pd reducido después de reacción (Figura IV.27) únicamente presentan las reflexiones correspondientes al  $\text{Pd}_4\text{S}$ , lo que indicaría que si se trata de la estequiometría activa en reacción o estable fuera de reacción, es la única que se forma cuando el catalizador se reduce, sugiriendo que es por eso que la estabilización de la fase activa es más rápida en los catalizadores reducidos que en los sulfurados, como se ha propuesto previamente. Sin embargo, al comparar los picos presentes en las figuras IV.26 y IV.27, se observa claramente que en el caso reducido los cristales de  $\text{Pd}_4\text{S}$  tienen mayor tamaño, indicando una menor dispersión de las fases activas causada por el método de activación.

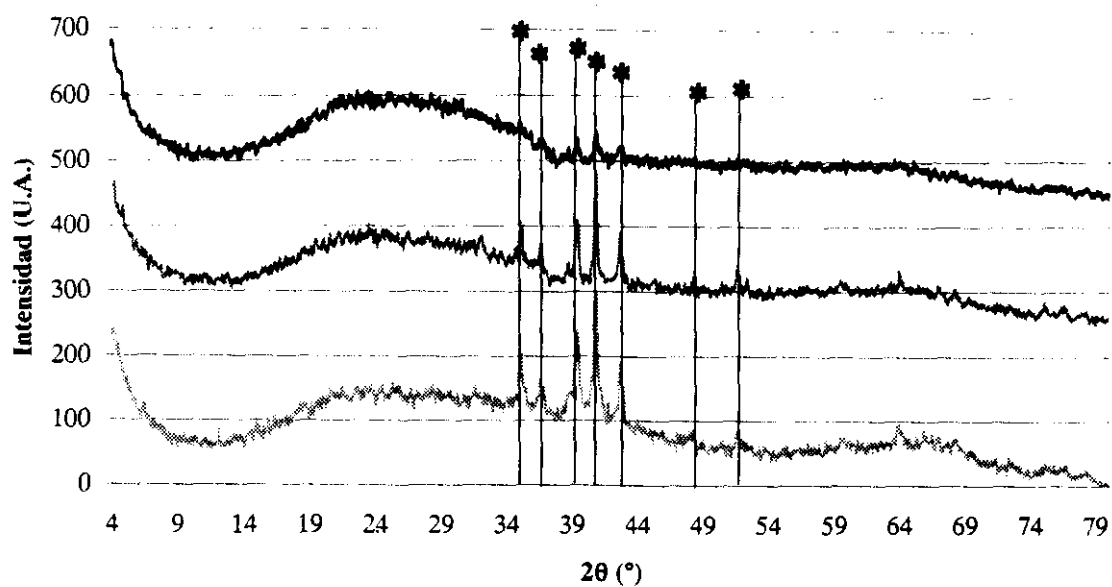


**Figura IV.27** DRX de Pd pretratado en H<sub>2</sub> a 400 °C, después de HDS de tiofeno soportado en óxidos mixtos de: a, AT1; b, AT2; c, AT10; \*, Pd<sub>2</sub>S.

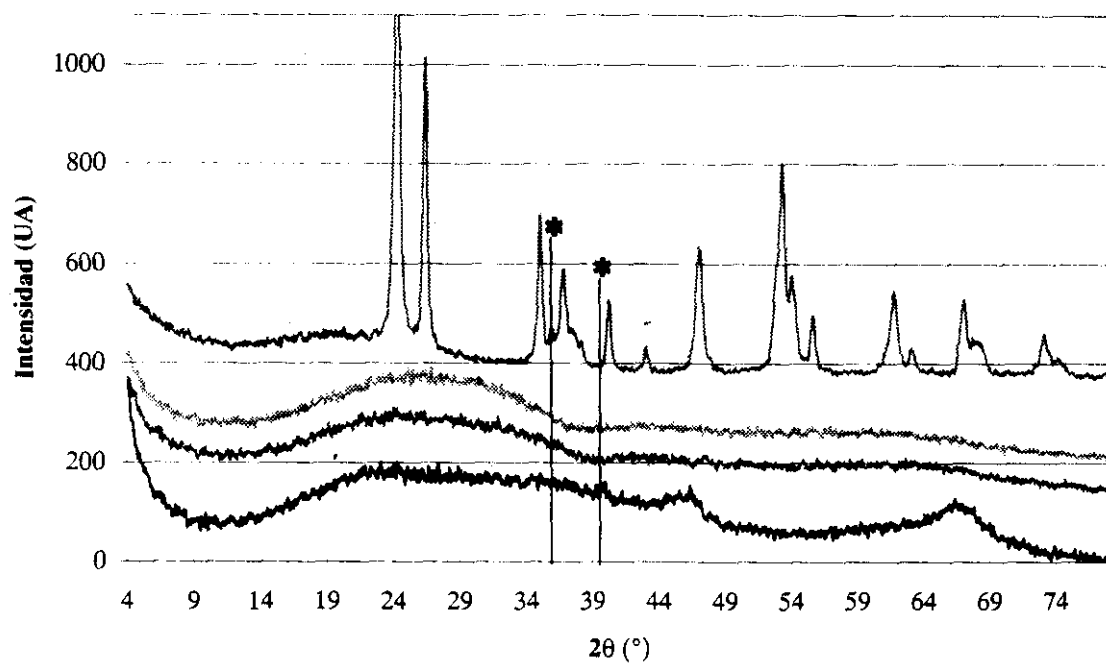


**Figura IV.28** DRX de Pt calcinado a 400 °C soportado en: óxidos mixtos de: a, Alúmina; b, AT2; c, AT1; d, titania; \*, PtO.

De la misma manera se realizaron difractogramas para los catalizadores calcinados de Pt, se observó el mismo efecto que en el caso del Pd, es decir disminución del tamaño de partícula en los óxidos mixtos, pero el tamaño de partícula llega a ser tan pequeño que no se distingue por esta técnica, ni siquiera para el catalizador oxidado, los óxidos puros si presentan reflexiones y por lo tanto tienen cristales más grandes. Cabe resaltar como se ha mencionado varias veces que el soporte de titania tiene área superficial baja y sin embargo no se ve diferencia en la intensidad del pico al compararla con la del soporte de alúmina, indicando menor interacción entre la fase activa y el soporte en el caso de la alúmina. Al presentar cristales más pequeños que el Pd se puede pensar que la interacción metal-soporte del Pt es más fuerte, sin embargo al ser la interacción metal-soporte tan intensa, el Pt queda impedido para reaccionar y por lo tanto presenta menor actividad con el aumento de titania en el soporte.

#### IV.6.b Fotoespectroscopía de rayos X

Por esta técnica se caracterizaron los catalizadores de Pd en AT10 y AT2, considerados como representativos de bajo y alto contenido de titania en el soporte respectivamente. En las tablas IV.5, IV.6 y IV.7 se muestran las intensidades del pico corregidas, las razones atómicas y las energías de enlace corregidas respectivamente.

**Tabla IV.5.** Intensidades de pico corregidas para catalizadores de Pt soportado en AT10 y AT2.

| Muestra                                                                         | Al <sub>2p</sub> | Ti <sub>2p</sub> | O <sub>1s</sub> | Pd <sub>3d</sub> | S <sub>2p</sub> |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2                        | 6254             | 3985             | 20293           |                  |                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10                       | 2951             | 306              | 67057           |                  |                 |
| Pd 4% <sup>(c)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2  | 18713            | 6335             | 63654           | 11425            |                 |
| Pd 4% <sup>(s)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2  | 18529            | 6445             | 46745           | 5434             | 5855            |
| Pd 4% <sup>(c)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10 | 30270            | 2795             | 71919           | 5059             |                 |
| Pd 4% <sup>(s)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10 | 23881            | 1903             | 47430           | 3198             | 2633            |

<sup>(c)</sup> calcinado a 400 °C, <sup>(s)</sup> sulfurado con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (10%) 400 °C

**Tabla IV.6.** Razones atómicas obtenidas a partir de la intensidad de los picos.

| Muestra                                                                         | Al/Ti | Pd/Al | Pd/Ti | Pd/S | O/(Ti+Al) |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|-----------|
| $Al_2O_3$ -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2                                             | 1.6   |       |       |      | 2         |
| $Al_2O_3$ -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10                                            | 9.6   |       |       |      | 20        |
| Pd 4% <sup>(c)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2  | 2.9   | 0.61  | 1.8   |      | 2.54      |
| Pd 4% <sup>(s)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2  | 2.9   | 0.29  | 0.8   | 1    | 1.87      |
| Pd 4% <sup>(c)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10 | 10.8  | 0.16  | 1.8   |      | 2.17      |
| Pd 4% <sup>(s)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10 | 12.5  | 0.13  | 1.7   | 1.2  | 1.8       |

<sup>(c)</sup> calcinado a 400 °C, <sup>(s)</sup>sulfurado con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (10%) 400 °C

**Tabla IV.7.** Energías de enlace corregidas (referencia Al<sub>2p</sub> 73.7ev)

| Muestra                                                                         | Al <sub>2p</sub> | Ti <sub>2p3/2</sub> | Ti <sub>2p</sub> | O <sub>1s</sub> | Pd <sub>3d</sub> | Pd <sub>3d</sub> | S <sub>2p</sub> |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| $Al_2O_3$ -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2                                             | 73.7             | 458.5               | 464.2            | 530.1           |                  |                  |                 |
| $Al_2O_3$ -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10                                            | 73.7             | 458.2               | 463.7            | 530.1           |                  |                  |                 |
| Pd 4% <sup>(c)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2  | 73.7             | 458.2               | 463.6            | 530.0           | 336.2            | 341.6            |                 |
| Pd 4% <sup>(s)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 2  | 73.7             | 458.0               | 463.7            | 529.8           | 334.9            | 340.1            | 161.2           |
| Pd 4% <sup>(c)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10 | 73.7             | 458.2               | 463.7            | 530.7           | 335.5            | 340.5            |                 |
| Pd 4% <sup>(s)</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> Al/Ti 10 | 73.7             | 458.1               | 463.8            | 530.4           | 335.3            | 340.5            | 161.4           |

<sup>(c)</sup> calcinado a 400 °C, <sup>(s)</sup>sulfurado con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (10%) 400 °C

De estas tablas se deduce que los soportes presentan concentraciones superficiales de Al y Ti cercanas a las nominales, con lo que se puede suponer el soporte preparado es homogéneo. En los catalizadores calcinados se observa un incremento en la razón Al/Ti lo que parece indicar una desaparición de titanio superficial, lo cual solo puede ocurrir si el Pd depositado obstruye la señal de los titanios al estar soportado sobre ellos. Una vez sulfurados los catalizadores, disminuye la razón Pd/Ti y Pd/Al para el catalizador rico en titania, lo que podría indicar aglomeramiento de los átomos de Pd, ya que la razón Al/Ti no cambia, este aglomeramiento de átomos de Pd justificaría el periodo de estabilización más largo que requieren los catalizadores ricos en titania. En el caso del soporte pobre en titania, se observa un incremento en la razón Al/Ti, mientras que las razones Pd/Al y Pd/Ti se mantienen constantes, lo que puede indicar una migración de paladio para cubrir

más átomos de titanio o podría deberse a la presencia del azufre (átomo de mayor tamaño que el oxígeno). Adicionalmente se observa que la relación Pd/S es menor para el soporte rico en titania, lo cual podría indicar un mayor grado de sulfuración o podría encontrarse dentro del rango de error de las mediciones. Sin embargo, al observar las energías de enlace, se aprecia que el catalizador soportado en AT2 se encuentra sulfurado con mayor facilidad que el de AT10, pues tiene energías de enlace inferiores a las este.

## V. DISCUSION DE RESULTADOS

Las caracterizaciones realizadas en los soportes parecen indicar que se obtuvo una solución sólida homogénea o un óxido mixto real. No se presentó enriquecimiento de titanio en la superficie del soporte (XPS), efecto que pudo ser indicativo de segregación de fases [62,63]. Adicionalmente, no se observaron las reflexiones características de ninguno de los óxidos puros, y las áreas superficiales de los óxidos mixtos se mantienen elevadas (superiores a  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) al calcinar a  $500^\circ\text{C}$ , características observadas en sistemas mixtos sintetizados por el mismo método de sol-gel [17,18,50]. Considerando también los resultados de los análisis térmicos, se observó que la formación de rutilo y por lo tanto la segregación de fases se da a por lo menos  $700^\circ\text{C}$ , es decir  $200^\circ\text{C}$  más arriba de la temperatura de calcinación empleada. Por lo que los sistemas mixtos preparados se encuentran a una distancia considerable de la segregación de fases. También se observó que el área superficial disminuye con el incremento en la concentración de titanio en el soporte [50], y que existen pérdidas de peso significativas (ca. 15%) a  $400^\circ\text{C}$  que son asociables a quemado de carbón más que a deshidroxilación [18,67], fenómenos que se planteó se pueden deber a la presencia de reacciones de oxalación (en donde se forman heteroalcóxidos) durante el reflujo empleado en la síntesis.

Al analizar las propiedades catalíticas en HDS de tiofeno de los catalizadores de Pd y en relación con lo obtenido de las caracterizaciones se distinguieron dos efectos importantes del soporte en la fase activa:

- El estado de oxidación inicial del Pd alteró la dispersión en los óxidos mixtos, ya que presentaron una menor dispersión del metal al ser pretratado con  $\text{H}_2$  en comparación con la que se obtuvo cuando se utilizó  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ , observación realizada con base en lo obtenido en DRX, en donde se observaron cristales de mayor tamaño después de la reacción cuando el catalizador se pretrató con  $\text{H}_2$ .
- Dependiendo del soporte empleado, las estequiometrías de los catalizadores sulfuros se alteraron, presentándose un incremento en el grado de sulfuración conforme se incrementó el contenido de  $\text{TiO}_2$  en el soporte. Lo anterior, sugerido por los resultados de selectividad a n-butano de todos los catalizadores analizados y que fue

complementada por lo obtenido en DRX. Por esta técnica se observaron las diferentes fases sulfuradas, por lo que existiría una dependencia del grado de sulfuración con el contenido de titania en el soporte. Adicionalmente, se observó que el grado de dispersión se incrementó con el aumento de la concentración de titania en el soporte.

Por medio de los dos puntos expuestos en el párrafo anterior se puede justificar la menor reactividad en HDS de los catalizadores reducidos en comparación con la de los sulfurados y también el incremento de actividad en HDS de tiofeno con el aumento de la cantidad de titania en el soporte. Adicionalmente, se asocian las mejores selectividades a n-butano con el grado de sulfuración presentado por el catalizador, como fue propuesto en trabajos anteriores [37].

Al cambiar la fase activa por Pt, metal con propiedades electrónicas muy similares a las del Pd [65], se observaron cambios importantes en la actividad. La actividad en HDS de tiofeno del Pt se incrementó ampliamente con un bajo contenido de titania, aunque después disminuyó conforme la concentración de titania se incrementó. La capacidad de hidrogenación de alquenos presentada por el Pt es muy alta, y también disminuye con el contenido de titania. Estos efectos pueden ser explicados por una interacción fuerte entre el Pt y la parte del soporte correspondiente a la titania, cuando el contenido de titania en el soporte es pequeño, se incrementa la dispersión del metal, pero no se disminuye su capacidad de reacción. Por otro lado, si se incrementa el contenido de titania no sólo se beneficiaría la dispersión, sino que también interactuaría el platino más fuertemente con la superficie impidiendo su participación en la reacción. Esto iría en acuerdo con la disminución de selectividad a n-butano con el aumento de titanio en el soporte, ya que la adsorción de hidrógeno también disminuye al formarse la interacción fuerte metal-soporte (SMSI)[46,68], con lo que se disminuye la cantidad de reactivo en la superficie. En la caracterización por DRX no se logró observar al Pt en los óxidos mixtos y apenas se distingue su presencia en los puros, lo que apoya la idea de que la interacción metal soporte se incrementa con el aumento de titania en el soporte, ya que aunque se logra observar una pequeña banda de Pt en el soporte de titania esta reflexión es de magnitud similar a la observada en alúmina, aunque el contenido de metal por unidad de área es aproximadamente 10 veces superior en la titania.

En los catalizadores bimetálicos se observan muchas diferencias en cada soporte:

- En alúmina se presentó un efecto de sinergia entre el Pt y el Pd de ca. 53%, que fue la de mayor intensidad.
- En AT10 hubo un efecto negativo y presentó mayor actividad al ser tratado con  $H_2$ .
- En AT2 se presentó un efecto sinérgico ligero (ca. 19%) y presentó mayor actividad al ser tratado con  $H_2/H_2S$ .
- En AT1 mostró sinergia baja (ca. 16%) y presentó mayor actividad al ser tratado con  $H_2/H_2S$ .
- En T la sinergia fue nula, considerando únicamente la adición en la actividad de cada elemento.

En general, la tendencia mostrada indicaría que el incremento en titania disminuye la sinergia, sin embargo el catalizador soportado en AT10 se sale de esta tendencia. Por lo que no se logra distinguir una correlación entre lo observado para cada metal y lo observado en estos catalizadores bimetálicos. Es decir, mientras que el catalizador de Pt presentó mayor actividad en HDS de tiofeno con un pequeño contenido de titania en el soporte, ya que con mayores contenidos se presenta la SMSI. El catalizador de Pd presenta mejores propiedades catalíticas con altos contenidos de titania en el soporte, esto asociado a una mejor dispersión y rápida evolución en condiciones de reacción a la fase activa. Para los catalizadores bimetálicos, estos efectos inversos y de naturaleza diferente no se pueden relacionar con lo observado para este catalizador, y por lo tanto no se puede generar una justificación relacionada con lo observado en la HDS. Por todo esto se podría pensar que la aleación no se logra formar por las interacciones metal-soporte en los catalizadores conteniendo titanio. Esta aleación sí se formaría en el catalizador PdPt/A.

Con respecto al catalizador industrial de NiMo/A, el catalizador PdPt/AT2 presenta la actividad más alta acercándose a aproximadamente el 75% de la velocidad de reacción con respecto a éste, aunque debe considerarse que se tiene un 4% en peso de metal, lo que corresponde a apenas el 30% de la carga metálica del industrial. Este catalizador por consiguiente se estudió en una reacción de HDS a alta presión.

La reacción de HDS de DBT muestra que el catalizador de Pd/AT2 es el más hidrogenante, presentando la actividad más alta hacia la formación de ciclohexilfenil (CHF) en comparación con los demás catalizadores. El catalizador de Pt/AT2 presenta la

actividad hidrodesulfurante más alta, medida por la desaparición de DBT, aunque un menor rendimiento hacia CHF, lo que sugiere una menor capacidad hidrogenante. Por otro lado, el catalizador bimetálico presenta actividad en HDS de DBT pero no parece mostrar un efecto sinérgico con respecto a la actividad presentada por los metales puros en esta reacción. Al observar los rendimientos a productos de los tres catalizadores se distingue que el Pt mantiene una alta actividad en HDS y que no comienza a hidrogenar hasta que el DBT se encuentra en concentraciones muy pequeñas. El catalizador de paladio hidrodesulfura más lentamente que el platino y en cuanto se forma BF lo transforma a CHF y este a BCH. El catalizador bimetálico sí parece producir un efecto bifuncional en los rendimientos ya que forma BF más rápido que en el paladio puro, y lo hidrogenaría para producir CHF a una concentración relativa a BF que se mantiene constante a lo largo del período estudiado, y por lo tanto presenta mejor actividad hidrogenante que el Pt.

En general el comportamiento de los catalizadores probados en HDS de DBT y de tiofeno, muestran que los catalizadores de Pd y Pt presentan propiedades catalíticas que varían de manera diferente con la concentración de titanio: el Pd incrementa su actividad con altos contenidos de titania en el soporte mixto, el Pt lo contrario; el Pt tiene alta actividad en la hidrogenación de alquenos y baja en la de aromáticos, mientras que el Pd lo opuesto; el catalizador más activo en HDS de tiofeno es el Pd y el Pt el menos activo; el Pt presentó la mayor actividad en HDS de tiofeno y el Pd la menor. El catalizador bimetálico presenta actividades intermedias entre las presentadas por los monometálicos en todas las reacciones, con excepción de la HDS de tiofeno en la que dependería de la naturaleza del soporte.

## VI. CONCLUSIONES

Los catalizadores de Pd soportados en óxidos mixtos presentan actividad catalítica superior a la de los soportados en los óxidos puros en la reacción de HDS de tiofeno y presentan mejor selectividad a n-butano. Las especies reducidas presentan actividad inferior a las sulfuradas, y esto se asocia con un decremento de la dispersión probablemente causada por efectos electrónicos. Se observó que el contenido de titania en el soporte afecta el grado de sulfuración que puede ser alcanzado por las especies soportadas, influenciando así la actividad catalítica que éstas presentan. En el caso del Pt el incremento en el contenido de titania genera un decremento de actividad debido a una interacción fuerte metal-soporte.

Los catalizadores bimetalicos, compuestos por Pd-Pt, presentan un decremento en el efecto sinérgico respecto al soportado en alúmina cuando se emplean los óxidos mixtos de alúmina-titania. Sin embargo, el sistema de Pd-Pt/AT2 es el que presenta la mayor actividad en HDS de tiofeno, aún con este decremento de sinergia. Adicionalmente, se observa que en la HDS de DBT este sistema bimetalico tiene propiedades hidrogenantes e hidrosulfurantes altas, mientras que los monometalicos sólo presentan actividad alta en alguna de las dos reacciones.

Los catalizadores en soportes mixtos presentaron actividades superiores que los soportados en óxidos puros: en el caso del Pd incrementaron de manera notoria su actividad en HDS de tiofeno y HID de aromáticos con altos contenidos de titania, para el Pt incrementó de actividad en HDS de DBT e HID de alquenos con bajos contenidos de titania en el soporte, y al emplear el catalizador bimetalico se obtuvo bifuncionalidad presentando éstas propiedades de sus dos metales precursores.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Diesel Fuel Upgrading.
- [2] J.L.G. Fierro, "Avances y retos en las tecnologías de hidrotratamiento de fracciones del petróleo", Actas del XVI simposium Iberoamericano de Catálisis Colombia, PL-63-81 (1998).
- [3] B.C. Gates, J.R. Katzer y G.C.A. Schuit, "Chemistry of catalytic Processes", 1<sup>st</sup> edition, Mc Graw-Hill, New York, 390-442 (1979).
- [4] A.V. Sapre y B.C. Gates, "Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reactivities and reaction networks", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, 68-73 (1981).
- [5] M.J.Girgis and B.C.Gates, "Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing", Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2021-2058 (1991).
- [6] C.N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", 2<sup>nd</sup> edition, McGraw Hill, New York, (1989).
- [7] M.Breysse, J.L.Portefaix and M.Vrinat, "Support effects on hydrotreating catalysts", Catal. Today, 10, 489-505 (1991).
- [8] P.T. Vasudevan and J.L.G. Fierro, "A Review of Deep Hydrodesulfurization Catalysis", Catal. Rev.-Sci. Eng., 38 (2), 161 (1996).
- [9] R. Cid, J. Godoy, J. Neira y A. López Agudo, "Influencia de la Acidez de la Zeolita sobre la Actividad de Catalizadores de W/USY y Ni/USY en la HDS de Tiofeno", Actas Simposium Iberoamericano de Catálisis, 1509 (1996).
- [10] G. Muralidhar, F.E. Massoth and J. Shabtai, "Catalytic Functionalities of Supported Sulfides I. Effect of Support and Additives on the CoMo catalyst", J. Catal., 85, 44 (1984).
- [11] J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse and M. Lacroix, "Hydrodesulphurization Activity and Characterization of Sulphided Molybdenum and Cobalt-Molybdenum Catalysts. Comparison of Alumina-,Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts", Appl. Catal., 52, 211 (1989).
- [12] J. Reardon, A.K. Datye and A.G. Sault, "Tailoring Alumina Surface Chemistry for Efficient Use of Supported MoS<sub>2</sub>", J. Catal., 173, 145 (1998).

- [13] A. Montoya, "Propiedades Estructurales, Texturales y Acido-Base de Oxidos Metálicos Mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ", Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México (1996).
- [14] Z.B. Wei, Q. Xin, X.X. Guo, E.L. Sham, P. Grange and B. Delmon, "Titania-Modified Hydrodesulphurization Catalysts I. Effect of Preparation Techniques On Morphology and Properties of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Carriers", *Appl. Catal.*, 63, 305 (1990).
- [15] E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori and K. Tanabe, "Surface and Catalytic Properties of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Catal.*, 69, 434 (1981).
- [16] T. Viveros, A. Zárate, M.A. López, J.A. Montoya, R. Ruiz y M. Portilla, "Alumina Support Modified By Zr And Ti. Synthesis And Characterization", *Proc. of the Symp. Prep. of Catal. IV*, 807 (1995).
- [17] J.A. Montoya, T. Viveros, D. Chadwick, J.M. Domínguez, J. Navarrete, I. Shifter and K. Zheng, "Alumina-Titania Oxides: Synthesis And Characterization".
- [18] J. Escobar, J.A. de los Reyes y T. Viveros, "Efecto de las Condiciones de Preparación Sobre el Sinterizado de Soportes Alúmina-Titania", *Actas XVI Simposium Iberoamericano de Catálisis*, (1996).
- [19] S.S.X. Chiaro, S.M.C. Menezes, J.L. Zotin e A.C. Faro, "Preparao E Caracterização Via RMN De Al Óxidos Mistos de Titânio E Alumínio", *Actas XVI Simposium Iberoamericano de Catálisis*, 1897 (1996).
- [20] E. Elaloui, A.C. Pierre and G.M. Pajonk, "Influence of the Sol-Gel Processing Method on the Structure and the Porous Texture of Nondoped Aluminas", *J. Catal.*, 166, 340 (1997).
- [21] J.A. Montoya, T. Viveros, J.M. Domínguez, L.A. Canales and I. Schifter, "On The Effects Of The Sol-Gel Synthesis Parameters On Textural And Structural Characteristics Of  $\text{TiO}_2$ ", *Cat. Let.*, 15, 207 (1992).
- [22] J. Escobar, J.A. de los Reyes y T. Viveros, "Influencia De Los Parametros De Síntesis Sobre Las Propiedades Texturales y Estructurales De Oxidos Simples Y Mixtos Alúmina-Titania", *Avances en Ing. Química*, 6 (3), 257 (1996).
- [23] Zhaobin, W., Qin, X. Xiexian, G., Grange, P. y Delmon, B., Titania modified hydrodesulfurization catalysts II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on titania-alumina carrier, *Appl. Catal*, 75, 179 (1991).

- [24] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse, *Appl. Catal. A: General*, 93, 163 (1993).
- [25] J. Ramirez and A. Gutiérrez-Alejandre, "Characterization and Hydrodesulfurization Activity of W-Based Catalysts Supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  Mixed Oxides", *J. Catal.*, 170, 108 (1997).
- [26] J. Escobar, J.A. de los Reyes y T. Viveros, "Efecto de la Composicion del Soporte en las Propiedades Hidrogenantes de Catalizadores  $\text{NiS}_x/\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Avances en Ing. Química*, 7 (1), 60 (1997).
- [27] A. Rodríguez, Servicio Social Universidad Autonoma Metropolitana-Iztapalapa (1996).
- [28] T.A. Pecoraro and R.R. Chianelli, "Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides", *J. Catal.*, 67, 430 (1981).
- [29] M.J. Ledoux, O. Michaux and G. Agostini, "The Influence of Sulfide Structures on the Hydrodesulfurization Activity of Carbon-Supported Catalysts", *J. Catal.*, 102, 275 (1986).
- [30] E. Dhainaut, H. Charcosset, C. Gachet and L. Mourgues, "Dibenzothiophene Hydrodesulfurization by Noble Metal Supported Catalysts", *Appl. Catal.*, 2, 75 (1982).
- [31] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro and P.T. Vasudevan, "Dibenzothiophene Hydrodesulfurization on Silica-Alumina Supported Transition Metal Sulfide Catalysts", *Appl. Catal. A: General*, 148, 23 (1996).
- [32] A. Vázquez, F. Pedraza y S. Fuentes, "Influencia de la Sulfhidración en la Actividad Catalitica de Pd, Rh y Ru Soportados en Silice Amorfa", *Actas XII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 598 (1990).
- [33] C.A. Koh, R. Nooney and S. Tahir, "Characterisation and Catalytic Properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 Materials", *Catal. Lett.*, 47, 199 (1997).
- [34] A. Arcoya, X.L. Seoane, N.S. Figoli and P.C. L'Argentiere, "Relationship Between Sulphur Resistance and Electronic State of the Metal on Supported Palladium Catalysts", *Appl. Catal.*, 62, 35 (1990).

- [35] G. Lima, Tesis de Maestria, "Estudio de Catalizadores a base de Paladio en Reacciones de Hidrodesulfuración de Tiofeno", Universidad Autonoma Metropolitana- Iztapalapa, México, (1997).
- [36] G. Lima, A. Mendoza, J.A. de los Reyes y R. Rosas, "Estudio de Catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la Hidrodesulfuración e Hidrodesnitrogenación de Moleculas Modelo", Avances en Ing. Química, 6 (3), 266 (1996).
- [37] M. Dobrovolszky, K. Matusek and P. Tétényi, "Effect of H<sub>2</sub>S-Uptake on the Conversion of Cyclohexene on Ru- and Pd-Promoted Molybdena-Alumina Catalysts", React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 59, No. 2, 269 (1996).
- [38] F. Devisse, J.F. Lambert, M. Che, J.P. Boitiaux and B. Didillon, "γ-Alumina Supported Pd-Mo Mixed Systems: Effect of Mo Deposition Procedure on Dispersion and Catalytic Activity of Pd", Prep. of catal. VI, 253 (1995).
- [39] S.A. Giraldo de León, P. Grange y B. Delmon, "New Evidence of the Promotion of Activity and Selectivity Through Hydrogen Spill-Over Activation Of Biphasic Sulfided Hydrotreating Catalysts", New Aspects of Spillover Effect in Catalysis, 345 (1993).
- [40] S.A. Giraldo de León, P. Grange y B. Delmon, "Influencia del Método de Preparación Sobre la Actividad en Hidrotratamiento de Catalizadores Pt-Mo", Actas XVI Symposium Iberoamericano de Catálisis, Buenos Aires Argentina, 1943 (1996).
- [41] S.A. Giraldo de León, P. Grange y B. Delmon, "Hidrotratamiento Sobre Catalizadores con Metales Nobles, Una Alternativa para Reducir Emisiones de Aromáticos y SO<sub>2</sub>", Actas XVI Symposium Iberoamericano de Catálisis, Buenos Aires Argentina, 1943 (1996).
- [42] S. M. Kovach and R. A. Kmecak, "Hydrogenation of Aromatics in the Presence of Sulfur", Symposium of the chemistry for octane improvement presented before the division of petroleum chemistry, inc. American Chemical Society, Houston Meeting, March 23-28, 1980.
- [43] M. Sugioka, F. Sado, Y. Matsumoto and N. Maesaki, "New Hydrodesulfurization Catalysts: Noble Metal Supported on USY Zeolite", Catal. Today, 29, 255 (1996).

- [44] T. Wada, K. Kaneda, S. Murata and M. Nomura, "Effect of Modifier Pd Metal on Hydrocracking of Polyaromatic Compounds Over Ni-Loaded Y-Type Zeolite and Its Application as Hydrodesulfurization Catalyst", *Catal. Today*, 31, 113 (1996).
- [45] H. Yasuda and Y. Yoshimura, "Hydrogenation of Tetralin Over Zeolite-Supported Pd-Pt Catalysts in the Presence of Dibenzothiophene", *Cat. Lett.*, 46, 43 (1997).
- [46] G. Cocco, G. Carturan, S. Enzo and L. Schiffrini, *J. Catal.*, 85, 405 (1984).
- [47] N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi and K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, 95, 7448 (1991).
- [48] M. Koussathana, D. Vamvouka, H. Economou and X. Verykios, *Appl. Catal.*, 77, 283 (1991).
- [49] J. Livage y C. Sanchez, *Sol-gel chemistry, J. of Non-Crystalline Solids*, 145, 11-19 (1992).
- [50] H. Nakabayashi y K. Tokuhira, "Surface Acidity of  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  Binary Oxide Prepared by Alcoxide Method", *Bull. of the Kochi Nat. College of Tech.*, 33, 63-70 (1990).
- [51] I.R. Galindo, J.A. de los Reyes, T. Viveros y J.A. Montoya, *Actas Simposio Iberoamericano de Catálisis, Cartagena Colombia 1998*.
- [52] H.C. Choi, S.H. Choi, J.S. Lee, K.H. Lee y Y.G. Kim, "Effects of Pt precursors on hydrodechlorination of carbon tetrachloride over  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ ", *J. of Catal.*, 166, 284-293 (1997).
- [53] P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales y J.L.G. Fierro, "The nature of the support and the metal precursor on the resistance to sulphur poisoning of Pt supported catalysts", *Appl. Catal. A: General*, 163, 145-152 (1997).
- [54] A. Mendoza, *Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa*, (1998).
- [55] A. Vazquez, S. Fuentes y F. Pedraza, *Appl. Surf. Sci.*, 78, 211-218 (1994).
- [56] J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, 3<sup>rd</sup> Edition, McGraw-Hill, 142 (1981).
- [57] J.A. de los Reyes, *Tesis doctoral, Universidad de Lyon*, (1991).
- [58] M.E. Gonzalez, *Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México*, (1996).

- [59] A. Guevara, Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, (1999).
- [60] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick y B.C. Gates, *AIChE J.*, 24, 6, 1015-1021 (1978).
- [61] A. Lecloux, "Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux", *De. Technip*, 169 (1979).
- [62] F.P.J.M. Kerkhof y J.A. Moulijn, "Quantitative analysis of XPS intensities for supported catalysts", *J. of Physical Chemistry*, 83, 12, 1612-1619 (1979).
- [63] D.R. Penn, "Quantitative chemical analysis by ESCA", *J. of Elect. Spectros. and related phenomena*, 9, 29-40 (1976).
- [64] A. Cuán, "Estudio del efecto de la interacción metal-soporte del sistema Pt/TiO<sub>2</sub>", *Symposio Iberoamericano de Catalisis XVI* (1996).
- [65] Cotton y Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 4ta Ed., Limusa, 1142-1161 (1993).
- [66] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire y M. Vrinat, "Hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes over a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Kinetics and Mechanism", *J. of catal.*, 170, 29-36 (1997).
- [67] J. Sanchez, E. Delgado, H. Hernández, R. Rosas y T. Viveros, "Preparación y caracterización de soportes de alúmina-titania por sol-gel", *Avances en Ingeniería Química*, 36-41 (1994).
- [68] G.B. McVicker and J.J. Ziemiak, "Chemisorption properties of platinum and iridium supported on TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed-oxide carriers: evidence for strong metal-support interaction formation", *J. of Catal.*, 95, 473-481 (1985).
- [69] J. Escobar, "Evaluación en la Hidrodesulfuración de Tiofeno de Catalizadores PtS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y PtS<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Actas del XV Symposio Iberoamericano de Catalisis* 151 (1996).
- [70] M. Sugioka, L. Andalaluna, S. Morishita y T. Kurosaka, "Noble metals supported on mesoporous silicate FSM-16 as new hydrodesulfurization catalyst", *Catal. Today*, 39, 61-67 (1997).

- [71] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, J.F. Cambra y P.L. Arias, "Deep hydrodesulfurization of DBT and diesel fuel on supported Pt and Ir catalysts", *Appl. Catal. A: General*, 137, 269-286 (1996).