



**Efectos de compuestos azufrados en la hidrogenación
de bifenilo utilizando catalizadores de paladio-platino
soportado en óxido mixto de titania-circonia**

TESIS QUE PRESENTA
I. Q. CARLOS JIMÉNEZ SÁNCHEZ
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESOR DE LA TESIS

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

MÉXICO, D.F.

JUNIO 2005

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

JURADO

Presidente: Margarita Viniegra Ramírez.

Secretario: José Antonio de los Reyes Heredia.

Vocal: Alfredo Guevara Lara.

Asesor de Tesis

Dr. J. A. de los Reyes Heredia

Sustentante

Ing. Carlos Jiménez Sánchez

Agradecimientos.

Por este medio deseo presentar mis agradecimientos tanto académico como moral a:

Al CONACYT por la beca otorgada bajo el registro 164670 y el apoyo mediante el Proyecto (42204-Y).

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

Al Dr. J. A. de los Reyes Heredia por permitirme trabajar en su grupo de investigación y las aportaciones a la tesis.

Al grupo de profesores de maestría en particular al Dr. Mario Vizcarra Mendoza.

A los compañeros de trabajo de los laboratorios PPU-1, W006 y W005 en casos particulares, A. Montesinos, S. Núñez, Agileo Hernández y Gustavo Pérez por sus valiosas aportaciones al presente trabajo.

A mi madre y hermanos en especial, Joel por su apoyo económico y moral.

Especialmente por su gran apoyo moral e incondicional a Miriam García D.

ÍNDICE

Resumen
Nomenclatura

Capítulo I

Introducción

I.1 Generalidades del diesel	01
I.2 Hidrotratamiento	03
I.3 Problemática relacionada con la obtención de diesel desulfurado	06
I.4 Modificaciones al proceso	09
I.5 Hidrogenación de compuestos hidrocarburos aromáticos	10
I.6 Efectos de competencia en reacciones de HID de hidrocarburos aromáticos y HDS de compuestos azufrados.	10
I.7 Nuevos catalizadores para la hidrogenación de aromáticos en presencia de azufre	11
I.8 Justificación	12
I.9 Objetivos	
I.9.1 Objetivo general	13
I.9.2 Objetivos particulares.	13

Capítulo II

Aspectos fundamentales y antecedentes

II.1 Soportes de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	15
II.2 Catalizadores de Pd-Pt	18
II.3 Moléculas modelo utilizadas para la HID y HDS del presente trabajo	23
II.3.1 HID de Bifenil	23
II.3.2 HDS de DBT y 4,6DMDBT	24

en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	63
IV.2.1.4 HID de bifenilo + HDS de 4,6DMDBT en catalizadores de Pd y Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	69
IV.3 Caracterización del soporte TZ64 y catalizadores de Pd y Pt soportados en TZ64	76
IV.3.1 Reducción a temperatura programada (TPR)	76
IV.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	81
IV.3.3 Resultados de la quimisorción de H_2 de los catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	84
Capítulo IV	
Discusión	88
Conclusiones	92
Trabajo futuro	93
Bibliografía	95
Apéndice A	100
Apéndice B	103
Apéndice C	105

RESUMEN

El óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ha sido reconocido como uno de los materiales con propiedades prometedoras para aplicación como soporte en hidrotratamiento. En años recientes se ha mejorado el control de las propiedades texturales de estos óxidos y la aplicación de nuevas metodologías en la síntesis del óxido mixto, han dado como resultado un soporte con mejores propiedades tales como área superficial, diámetro de poro, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, resistencia térmica y mecánica.

En la tesis que se presenta a continuación se estudia el efecto de compuestos azufrados (bisulfuro de carbono y 4,6-dimetildibenzotiofeno) en la HID de BF utilizando catalizadores de Pd-Pt/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. El soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60%-40% peso; TZ64) fue sintetizado a partir de isopropóxido de Ti y propóxido de Zr mediante la vía sol-gel seguida de un tratamiento térmico a 80 °C durante 24 horas con posterior secado a 20 in Hg de vacío. Los catalizadores fueron preparados por impregnación incipiente con 1% peso de metal y calcinados a 400 °C.

Las propiedades catalíticas de Pd, Pt y Pd-Pt soportados en el óxido de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ fueron evaluadas en un reactor batch a $T=300^\circ\text{C}$ (hidrogenación de bifenil), $T=320^\circ\text{C}$ (hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibanzotiofeno) y $P_{\text{H}_2}=56$ atm.

Las actividades de los catalizadores en hidrogenación de bifenil en orden decreciente resultaron:

$$\text{PdPt/TZ64} \geq \text{Pt/TZ64} \gg \text{Pd/TZ64}$$

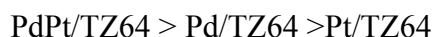
Sin embargo en presencia de 680 ppm de azufre adicionado a sistema de reacción como bisulfuro de carbono, la actividad de PdPt/TZ64 es dos órdenes de magnitud superior al de los catalizadores bimetalicos.

En las reacciones de hidrodesulfuración de dibanzotiofeno las actividades en orden decreciente resultaron de la siguiente forma:

$$\text{Pt/TZ64} \geq \text{PdPt/TZ64} \gg \text{PdTZ64}$$

Las selectividades en la hidrodesulfuración de dibanzotiofeno con Pd y PdPt son muy similares. En el catalizador de Pt se observa que a concentraciones altas de dibanzotiofeno, el producto principal es bifenil y hasta alcanzar conversiones altas de dibanzotiofeno inicia la hidrogenación del bifenil que se ha producido.

En las reacciones de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibanzotiofeno se observa que la actividad de los materiales resulto de acuerdo al orden;



Los catalizadores de Pd y PdPt fueron 25% y 100% mayores al de Pt.

De la distribución de rendimientos de los productos obtenidos en hidrodesulfuración de dibanzotiofeno y 4,6-dimetildibanzotiofeno se observa que en hidrodesulfuración de dibanzotiofeno la ruta favorecida es la de desulfuración directa mientras que en hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibanzotiofeno la vía de hidrogenación se favorece más.

En las pruebas de competencia entre la hidrogenación de bifenil e hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibanzotiofeno se observa que el efecto de 200 y 100 ppm de azufre en 4,6-dimetildibanzotiofeno, sobre la hidrogenación de bifenil no varía con la concentración de azufre ya que las constantes de velocidad en hidrogenación de bifenil son constantes y con una conversión de 38% en estos dos experimentos. Mientras que con 300 ppm de azufre la hidrogenación de bifenil decrece 50 % y la conversión es de 22%. En este último caso se presenta tanto los efectos de competencia como de inhibición por ácido sulfhídrico producido de la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibanzotiofeno.

De acuerdo a la distribución de los productos, se observaron cambios en los rendimientos de la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibanzotiofeno. En caso específico al comparar los rendimientos de dimetildiciclohexil cuando la conversión de 4,6-dimetildibanzotiofeno es de 50% se observa que conforme disminuye la concentración de S en el sistema se afecta la transformación de dimetildiciclohexilbenzo a dimetildiciclohexil.

En conclusión los catalizadores estudiados presentan muy buenas propiedades hidrogenotes. Sin embargo, en las reacciones de hidrogenación de bifenil en presencia de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno realizadas en presencia de PdPt/TiO₂ZrO₂ se obtuvo mayor actividad en hidrodesulfuración.

Nomenclatura

HDT	Hidrotratamiento
HID	Hidrogenación
HC	Hidrocarburos
HDS	Hidrodesulfuración
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDA	Hidrodesaromatización
HCK	Hidrocraqueo
H ₂ S	Ácido sulfídrico
BF	Bifenil
DBT	Dibenzotiofeno
4,6DMDBT	4,6- Dimetildibenzotiofeno
LCO	Combustible cíclico ligero
CS ₂	Disulfuro de carbono
CHB	Ciclohexilbenceno
BCH	Biciclohexil
DDS	Desulfuración directa
3'3DMBF	Dimetilbifenil
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
DMCHB	Dimetilciclohexilbenceno
DMDCH	Dimetildiciclohexil

INTRODUCCIÓN

I.1.- Generalidades del diesel.

El diesel es un combustible con hidrocarburos, derivado de la destilación atmosférica del petróleo crudo. Este combustible se emplea principalmente como energético en el parque vehicular equipado con motores diseñados para este combustible, tales como camiones de carga de servicio ligero y pesado, autobuses de servicio urbano y de transporte foráneo, locomotoras, embarcaciones, maquinaria agrícola, industrial y de la construcción.

Tabla 1.1 Nuevas especificaciones del combustible diesel				
País/ Estado	Máx. S ppm	Máx. Aromáticos % volumen	No. de cetano	Vigencia desde.
U.S.A	360	35	45	1999*
California	140	19	50	1999*
U.S.A				
D – 1	7 – 15	8	40 – 54	2007**
D – 2	7 – 15	27	40 – 50	2007**
California	7 – 15	8 – 12	47 – 55	2006**
Europa	50			2005**
Europa	10			2008**
Japón	50			2005**
	10			2008**

* California Environmental Protection Agency, California Air Resources Board (2003)

** Diesel Fuel News (2003)

Las nuevas especificaciones del combustible diesel para abatir el problema de la contaminación ambiental que se están introduciendo en muchos países son cada vez más

estrictas, como se observa en la tabla 1.1. Es posible observar un número de diferencias entre las especificaciones individuales pero es notoria una tendencia general a aumentar el número de cetano [1]. Dicha tendencia apunta hacia una reducción en el contenido de aromáticos en el diesel ya que el número de cetano es inversamente relacionado al contenido de aromáticos [2].

Actualmente las mejoras en la calidad del combustible diesel no sólo se concretan a la reducción de su contenido de azufre (S), sino que también incluyen disminución en su densidad, reducción de su intervalo de ebullición y el abatimiento de su contenido de aromáticos, conservando o mejorando el número de cetano.

El índice de cetano es la medida de la calidad de ignición y capacidad antidetonante del diesel y es indicativo del grado de eficiencia de la combustión de este energético, de tal forma que se produzca la máxima cantidad de energía aprovechable. Por lo tanto el índice de cetano es considerado como un buen parámetro para evaluar la cantidad de emisiones tanto sólidas como gaseosas de del diesel. Algunos de estos contaminantes primarios reaccionan entre sí o con sustancias presentes en la atmósfera, para formar otros contaminantes con características tóxicas.

En México de acuerdo con el Instituto Nacional de Ecología (INE), el combustible Pemex Diesel satisface ampliamente las especificaciones mexicanas. El contenido promedio en el Pemex Diesel de azufre en 1997 en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) fue de 0.05% en peso (500 ppm de S). Este valor es menor que el establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-086 1995 publicada en el Diario Oficial de la Federación el 2 de diciembre de 1994.

Comparando los límites de contenido de S en el diesel permitidos en México con los establecidos actualmente en otros países como los del continente Europeo y los Estados Unidos, y más aún teniendo conocimiento de las metas establecidas para los próximos tres años en los que estos países se han propuesto reducir el límite a 7-15 ppm de S en Estados Unidos [3] o el caso del ULSD de 10 ppm de S que ha adoptado la Comunidad Europea, el reto en nuestro país es buscar alternativas para mejorar la calidad del diesel.

I.2.- Hidrotratamiento

El proceso de Hidrotratamiento (HDT) de cortes o fracciones del petróleo, que normalmente dan origen a un gran número y tipo de combustibles, ha adquirido una importancia creciente a nivel mundial. Básicamente el proceso consiste en la hidrogenación catalítica (HID) de compuestos azufrados, nitrogenados, oxigenados, olefinicos, etc., presentes en las diversas cargas, para lo cual se emplea una corriente rica en hidrógeno [4]. Esto con la finalidad de saturar algunos compuestos eliminando de esta forma S, N, O, y algunos metales.

El esquema básico del proceso de HDT catalítico [4] se ha mantenido, prácticamente sin variaciones desde sus primeras aplicaciones, y en términos generales podemos considerar que las diferencias principales entre las diversas tecnologías se encuentran en:

- La sección de fraccionamiento, lográndose la separación de las diferentes corrientes de producto empleando un solo fraccionador.
- Mejores integraciones térmicas, entre las diferentes corrientes de proceso para ahorro de energía y servicios.
- Mejoramiento y aumento de la actividad y selectividad de los catalizadores.

Hoy en día, las unidades de HDT de destilados intermedios, en nuestro país operan bajo el concepto de hidrotratamiento profundo para obtener diesel SIN, según lo publicado por el Instituto Mexicano del Petróleo y PEMEX Refinación [4]. Para facilitar la descripción de este proceso pueden establecerse dos secciones principales: reacción y fraccionamiento. A continuación se describen ambas secciones en una forma general, ver figura 1.1.

a) Sección de reacción.

Esta sección es igual para todos los tipos de carga a procesar. La carga a tratar previamente mezclada con el H₂ recirculado del proceso y con el H₂ de reposición proveniente generalmente de una planta reformadora, se bombea hacia un equipo de precalentamiento. La corriente se precalienta con el efluente de los reactores antes de entrar al calentador de carga al reactor con el objeto de alcanzar las condiciones necesarias de temperatura para llevar a cabo las reacciones de HDT en el reactor catalítico. El catalizador más empleado en las refinerías del país contiene CoMo/Al₂O₃ el cual a

través de los años, ha cambiado de acuerdo a la evolución de las especificaciones ambientales. Las condiciones de temperatura y presión de operación del reactor así como el catalizador, se seleccionan en función de las características del corte a procesar. El efluente del reactor se enfría parcialmente al intercambiar calor con la corriente de alimentación y puede existir un enfriamiento adicional, por medio del enfriador del efluente del reactor con el objeto de lograr la separación adecuada del H_2 en el tanque de separación de alta presión.

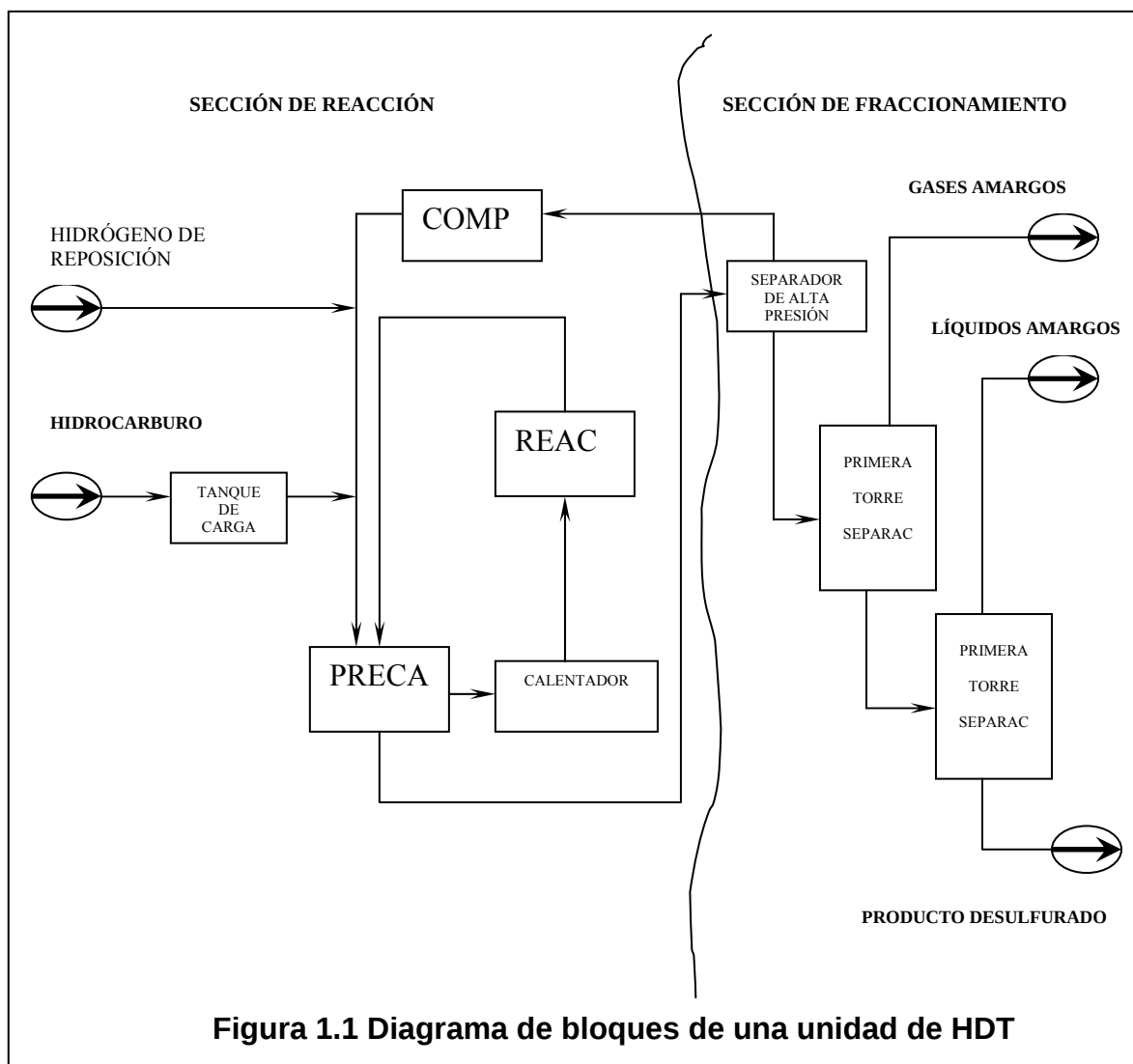
La fase gaseosa (H_2) del tanque de alta presión, se alimenta a la succión del compresor de recirculación. En éste se eleva la presión de H_2 de recirculación hasta la requerida para mezclarlo con el H_2 de reposición y la carga de alimentación. El punto de mezcla de la corriente de H_2 de reposición depende de las presiones de alimentación disponibles de H_2 . La corriente líquida del tanque de alta presión constituye la alimentación de la sección de fraccionamiento. El agua y los compuestos sulfurosos y nitrosos formados que contiene el efluente del reactor son eliminados en el separador de alta presión.

b) Sección de fraccionamiento.

En esta sección se eliminan los residuos de S (gas amargo), que aún persisten en el efluente líquido del tanque separador de alta presión por medio de vapor de agotamiento. Además se separan los hidrocarburos (HC) ligeros de dicha corriente mediante un fraccionamiento adicional que en ciertos casos puede utilizar dos columnas fraccionarias o simplemente una.

El HDT de fracciones pesadas [5] en el cual se modifica en gran medida su peso molecular promedio, es conocido como *hidroconversión*. Por otra parte el HDT donde el peso molecular promedio de la carga no se altera se denomina *hidropurificación o hidrorefinación*.

Entre las tecnologías disponibles de HDT profundo, la sección de reacción es la que presenta una o dos etapas de reacción para satisfacer los requerimientos de HDT empleándose uno o dos catalizadores según sea el caso.



En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de HID de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono – x átomos ($x = S, N, O$, metales o metaloides). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), HID de compuestos olefínicos, y reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK).

Con estas reacciones se disminuye la cantidad de compuestos heterocíclicos de S y N en los combustibles y por lo tanto las cantidades de óxidos de S y N (SO_x y NO_x) producidos al quemarlos. Como ya es conocido, dichos óxidos son los responsables de la contaminación y envenenamiento del medio ambiente a nivel mundial.

I.3.- Problemática relacionada con la obtención de diesel desulfurado.

El petróleo crudo no es un producto homogéneo. Por tal razón, se clasifica de acuerdo a su peso específico (ver tabla 1.2), expresado éste en una escala normalizada por la American Petroleum Institute (API). Es decir, densidad API, conocida como grados API.

Tabla 1.2 Clasificación del petróleo crudo según su densidad.		
Tipo de crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad (°API)
Extrapesado	Mayor a 1.0	10.0
Pesado	0.92 a 1.0	10.0 a 22.3
Mediano	0.87 a 0.91	22.4 a 31.1
Ligero	0.83 a 0.86	31.2 a 39
Superligero	Menor a 0.83	Mayor a 39

De acuerdo a la tabla 1.2, el petróleo mexicano esta definido en tres tipos de petróleo: maya (pesado), istmo (ligero) y olmeca (superligero). De acuerdo a su origen existe una marcada variación en los contenidos de S, N, metales, etc., en la tabla 1.3 se presentan las propiedades más importantes de éstos.

Anteriormente, la demanda de combustible con bajos contenidos de S podía satisfacerse fácilmente refinando crudos de muy buena calidad o bien aplicando métodos alternativos de desulfuración, como extracción con solventes, ya sea absorción con amina (endulzamiento), para remover ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) de gases o bien tratamiento cáustico con soluciones acuosas de hidróxido de sodio para remover mercaptanos y ácidos orgánicos. A la par con el aumento en la demanda de combustibles fue necesario tratar cortes de petróleo en los que la principal atención estaba en las reacciones de HDS, debido a las altas cantidades de S comparadas con las relativamente bajas cantidades de N presentes en los cortes petroleros.

Tabla 1.3 Propiedades del petróleo en México (Fuente: PEMEX Refinación)			
Propiedad	Crudo Maya	Crudo Istmo	Crudo Olmeca
Peso específico	0.9212	0.8550	0.8288
Gravedad API	21.6	38.4	38.6
Azufre (% peso)	3.6	1.6	1.0
Nitrógeno (% peso)	0.33	0.145	0.078
Vis. Cinemática a 21.1 °C (cst)	280	13.3	6.0
Cenizas (% peso)	0.0510	0.025	0.017
Temp. de escurrimiento (°C)	-27	-33	42
Carbón Rams (% Peso)	11.5	4.3	2.4
Metales Ni / V (ppm)	52/290	11/49	1/7

La Mezcla Mexicana de Exportación (MME) agrupa los tres tipos de petróleo producidos en nuestro país. Por otra parte, las estimaciones referentes a las reservas de petróleo en México indican que la mayor parte de éstas provienen principalmente del conocido como crudo maya, clasificado como crudo pesado. Los crudos pesados tienen un menor rendimiento para la producción de gasolinas, diesel o turbosina, son más pesados y por lo tanto cotizan más barato en el mercado internacional. Lo anterior aumenta el problema para obtener diesel desulfurado ya que el crudo Maya contiene altas concentraciones de compuestos azufrados y nitrogenados y se requieren condiciones de HDT severas para alcanzar conversiones superiores al 95% para satisfacer los límites establecidos en la legislación ambiental.

Actualmente, la evolución de las operaciones de refinación, tales como la implementación de conversión catalítica y térmica está generando un aumento en la importancia de remover N de los cortes petroleros. También es importante remarcar que para satisfacer la demanda mundial de combustible cada vez se emplean cortes más pesados de crudo, los cuales contienen mayores concentraciones de N.

Los procesos más importantes en el HDT de cortes de petróleo tienen como propósito eliminar el S, el N y reducir el contenido de aromáticos (ver tabla 1.4) eliminando así malos olores, evitando la deposición de coque en catalizadores usados en la desintegración catalítica y lo más importante evitar la contaminación del medio ambiente.

Para obtener mayores niveles de conversión es imprescindible conocer más respecto al comportamiento de las reacciones de HID y HDS involucradas en el HDT y particularmente los efectos de competencia por los sitios catalíticos que existe entre compuestos aromáticos y compuestos heterocíclicos de S presentes en las cargas a tratar debido a que tal competencia limita el rendimiento del proceso de HDT.

Por otra parte en la actualidad se ha incrementado el estudio de nuevos materiales catalíticos aplicables al HDT de fracciones derivadas del petróleo. Como se ha mencionado, cada vez es más difícil remover los compuestos indeseables en las fracciones derivadas del petróleo a tratar para lograr las especificaciones establecidas para el control de emisiones contaminantes que en un futuro próximo entrarán en vigor. En paralelo, los crudos que son procesados hoy en día para obtener combustibles, son más pesados que en años anteriores por lo que presentan mayor contenido de las especies que se requiere remover. Las estrategias para mejorar los procesos de HDT involucran diferentes opciones ya sea en cuanto a la configuración de tales procesos y/o la sustitución o modificación de los catalizadores actuales.

Con lo expuesto hasta ahora, podemos apreciar la importancia de los esfuerzos realizados para entender y controlar el comportamiento de las reacciones ya señaladas, el cual varía de acuerdo a las condiciones de operación, al catalizador utilizado (comúnmente NiMo o CoMo/alúmina) y a la concentración de heteroátomos presentes en las cargas a tratar.

Tabla 1.4 Características de cortes de petróleo					
Corte	Punto de ebullic. (°C)	S % peso	N % peso	Ni/V HID	Propósito de HDT
Ligeros					
Gasolina ligera	<40	0.01 – 0.05	0.001		Eliminar el mal olor, pretratamiento a la reformación
Nafta	40 – 180	0.01– 0.05	0.001		Eliminar el mal olor, pretratamiento a la reformación
Querosina	180 – 230	0.1–0.3	0.001		Reducir aromáticos y S.
Gasóleo ligero	230 - 360	0.5 – 1.5	0.01 – 0.05		Reducir aromáticos y S en diesel
Pesados					
Residuales (atm)	343+	2.5 – 5	0.2 – 0.5	20 – 100/ 5 – 200	Reducir S, asfaltenos y metales .
Gasóleo (vacío)	343 – 500/550	1.5 – 3	0.05 – 0.3		Pretratamiento para FCC, (HDS, HDN)
Residuales (vacío)	500+	3 - 6	0.3 – 0.6	20 – 1500/ 10 - 400	Pretratamiento para procesos de conversión

I.4.- Modificaciones al proceso.

Existen diversas modificaciones al proceso de HDT, a continuación se ejemplifican brevemente dos procesos, en donde se ocupan dos etapas.

- 1) Haldor Topsøe A/S [1] desarrolló en 1992 un proceso para la HDS e HDA profunda del diesel, el cual permite la producción del combustible diesel con menos de 10 ppm en peso de S y menos 5% en volumen de aromáticos. El proceso de dos etapas opera a bajas presiones alrededor de 56 atm. Ambas etapas pueden ser usadas separadamente lo cual hace al proceso ideal para las unidades de HDS de diesel existentes. Para obtener el diesel clase 1 de Suecia se emplea este proceso. En la segunda etapa emplean un catalizador con base en

un metal noble tolerante al S, Topsøe clase TK-908, el cual es capaz de operar con varios cientos de ppm de S.

- 2) También en 1992, Henrich y col. [6] del Instituto Francés del Petróleo señalaron que el esquema de una sola etapa es el más adaptado para lograr una saturación del 75% de aromáticos para las nuevas unidades de HDS de diesel y que para una HID de aromáticos superior al 75% el enfoque de dos etapas debe ser considerado seriamente.

I. 5.- Hidrogenación de compuestos hidrocarburos aromáticos.

La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es reversible y exotérmica, con conversiones de equilibrio comúnmente menores al 100 % bajo condiciones de procesamiento [7]. El alcance de la reacción al equilibrio disminuye a la aumentar la temperatura. Por lo tanto al incrementar la temperatura para dar velocidades mayores de otras reacciones resulta en menores conversiones al equilibrio en la hidrogenación de aromáticos.

A nivel laboratorio, se emplean moléculas modelo las cuales son representativas de las cargas a tratar a nivel industrial. En la literatura [8] se ha reportado que la molécula de bifenil (BF) es representativa de la clase de hidrocarburos aromáticos menos reactiva. Por lo anterior en el presente trabajo se emplea BF para obtener una referencia acerca de la actividad del catalizador en la HID de hidrocarburos aromáticos en cargas reales.

I. 6.- Efectos de competencia en reacciones de HID de hidrocarburos aromáticos y HDS de compuestos azufrados.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de HDT involucra reacciones de HDS. En la actualidad existen trabajos [7, 9, 10, 11, 12] en los que se ha estudiado el efecto de competencia entre las reacciones de HID de aromáticos y la HDS de compuestos organosulfurados entre otras. Se ha reportado que la HID de compuestos aromáticos es inhibida por la presencia de compuestos de azufre. Especialmente [7], la presencia de H_2S puede modificar la superficie del catalizador. Por otra parte los compuestos azufrados compiten con las moléculas aromáticas por los sitios catalíticos. La adsorción de compuestos azufrados puede ser irreversible, separar los átomos de Pt-Pd y formar enlaces Pt-S [12].

Los compuestos aromáticos inhiben la HDS de compuestos organosulfurados. Se ha reportado que el naftaleno inhibe la actividad del NiMo en la HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6DMDBT) [9,10]. La inhibición del naftaleno sobre la HDS de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6DMDBT (sin cambiar las selectividades) y la inhibición del DBT y 4,6DMDBT sobre la HID del naftaleno son similares cuantitativamente [7]. Recientemente [10] se ha reportado que la HDS de 4,6DMDBT podría ser inhibida por anillos aromáticos policondensados tales como el fenantreno y fluoreno lo cual no ha sido suficientemente considerado. En esta línea Choi y col. [11] han señalado que en fracciones del aceite cíclico ligero (LCO) con puntos de ebullición menor a 340 °C son fácilmente hidrodesulfuradas hasta 10 ppm de S mientras que las fracción con temperatura de ebullición mayor a 340 °C son fuertemente inhibidas debido a la gran cantidad de componentes aromáticos.

Por lo tanto es necesario estudiar el comportamiento de la HDS en competencia con la HID que nos guíe a encontrar parámetros claves en dichas reacciones y en los catalizadores empleados en ellas. Es importante estudiar simultáneamente la HDS y la HID para evaluar el comportamiento de los catalizadores de este trabajo. Además, en este trabajo nos interesaremos en los efectos derivados de la presencia de compuestos organosulfurados como disulfuro de carbono (CS_2) y 4,6DMDBT que pueden inhibir la HID de bifenil.

I.7.- Nuevos catalizadores para la hidrogenación de aromáticos en presencia de azufre.

En diversas publicaciones se ha señalado que catalizadores con base en Pt y Pd soportados en Al_2O_3 se utilizan en la HID de aromáticos presentando actividades altas aún en presencia de compuestos azufrados. Sin embargo, los diversos estudios en la literatura [13-21] y en nuestro grupo [22,23] señalan que es posible obtener mejores propiedades catalíticas de estos sólidos si se altera el soporte de los catalizadores.

Entre los materiales que pueden emplearse como soportes de catalizadores de HDS están los óxidos de TiO_2 y ZrO_2 [24]. La pobre estabilidad térmica y la baja área superficial de estos materiales no favorecen su uso en aplicaciones comerciales. Sin embargo, se han realizado trabajos en los que se ha superado la inestabilidad térmica y la reducción del área superficial mediante el uso de los óxidos mixtos de TiO_2 y ZrO_2 [25-

26]. Además otra propiedad interesante de este óxido mixto es que presenta sitios ácidos y básicos [24].

I.8.- Justificación

Uno de los problemas más importantes de la industria petrolera en México es la elaboración de estrategias para incrementar la calidad del combustible diesel. Lo anterior debido a las cada vez más estrictas normatividades a nivel mundial en cuanto a las composiciones de contaminantes como S, N y mantener o incluso mejorar el grado de eficiencia en la combustión, medida por el índice de cetano. La relación inversa entre este parámetro y el contenido de aromáticos origina la necesidad de reducir el número de aromáticos en el combustible. Sin embargo la grandes cantidades de compuestos heterocíclicos de carbono azufrados presenta efectos negativos considerables en los procesos de HDT del petróleo mexicano.

La dificultad para obtener una mayor actividad en la HID de aromáticos se debe a que los compuestos azufrados inhiben estas reacciones. Por otra parte, no es fácil conseguir que un catalizador sea capaz de lograr tanto HID como HDS a las mismas condiciones de reacción.

El presente trabajo esta enfocado en la síntesis de catalizadores de Pd-Pt/TiO₂-ZrO₂ que incremente la actividad en reacciones de HID de aromáticos en presencia de compuestos azufrados.

En este sentido ha realizado un estudio de la capacidad hidrogenante de catalizadores de Pd y Pt soportados en el óxido mixto de TiO₂-ZrO₂ en presencia de compuestos azufrados cubriendo el intervalo de concentraciones de S de 100 a 680 ppm.

I.7 Objetivos

I.7.1 Objetivo General

Evaluar las propiedades hidrogenantes en presencia de compuestos azufrados de los sistemas Pd y Pt soportados en el óxido mixto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

I.7.2 Objetivos Particulares

Determinar la actividad y selectividad de los catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en las reacciones de:

- Hidrogenación de bifenil en ausencia y presencia de CS_2 .
- HDS de dibenzotiofeno y de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Determinar los efectos de competencia existentes entre la HID de BF y la HDS de 4,6DMDBT.

Caracterizar los catalizadores para entender las diferencias de los efectos observados.

Capítulo II

Aspectos fundamentales y antecedentes

En este capítulo se abordarán los aspectos fundamentales que se han publicado en diversos trabajos en relación con el desarrollo de nuevos soportes en HDT, así como en la búsqueda de catalizadores de Pd (Pt) más activos. Finalmente se describen algunos trabajos respecto a los esquemas de reacción de las moléculas modelo empleadas en el presente trabajo.

La evidencia de interacciones entre las fases activas (CoMo y NiMo) y la alúmina ha impulsado numerosas investigaciones dedicadas a otros soportes [28]. De acuerdo a estos autores, se han preparado catalizadores con soportes alternativos tratando de mejorar las propiedades físicas y químicas de la Al_2O_3 hasta ahora utilizada. Entre estos soportes están TiO_2 [29], ZrO_2 [30], algunas zeolitas [31] y recientemente óxidos mixtos de Mg/Al [32]. Otros óxidos mixtos con propiedades prometedoras para la aplicación en esquemas de HDT son los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 [33], TiO_2 - ZrO_2 [34].

La alúmina se ha usado por mucho tiempo como soporte gracias a sus destacadas propiedades texturales y mecánicas, y su costo relativamente bajo. Además de que su capacidad para regenerar la actividad catalítica después de su uso bajo condiciones de hidrotratamiento. Se ha reportado en la literatura [35] que la alúmina no es un soporte inerte y puede reaccionar con iones de Co y Ni los cuales pueden ocupar sitios en la capa externa o incluso formar CoAl_2O_4 o NiAl_2O_4 dependiendo de las condiciones de preparación.

El modelo Co-Mo-S propuesto por Topsoe [36] indica que existen fases de Co_9S_8 y la fase Co-Mo-S es una familia de estructuras con amplio intervalo de concentraciones de Co (Ni), que varía desde MoS_2 puro a MoS_2 con los bordes cubiertos por Co (Ni). Sin embargo señala que además la presencia de una fase de CoAl_2O_3 en la superficie del soporte.

En cuanto a efectos del soporte, Daly y col. [37] reportaron que la gran dispersión del metal sobre la alúmina es consecuencia de una fuerte interacción metal-soporte en los catalizadores de Mo/ Al_2O_3 . Diversos investigadores han reportado que la actividad de los catalizadores de MoS_2 podría ser una función de la interacción metal-soporte, la cual en el

caso de la Al_2O_3 , es más fuerte que la presentada en los soportes de TiO_2 y ZrO_2 [29-38,39]. Lo anterior es la razón por la que los catalizadores de MoS_2 promovidos por Ni o Co presentan actividades por átomo de Mo más altas que los catalizadores preparados con $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ [29]. Por consiguiente, en este proyecto se revisó con mayor detalle los trabajos relativos a la síntesis de catalizadores con base en uno de esos óxidos mixtos: $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

II. 1. Soportes de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En cuanto a los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, la bibliografía señala diferentes vías de síntesis. Así mismo, varios grupos de investigación han abordado el estudio de sistemas con base en Mo en reacciones del HDT.

Un método ampliamente utilizado en los trabajos reportados es la coprecipitación de los óxidos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. De esa manera, en 1983 Wang y col. [40] reportaron que la composición afecta el área superficial, acidez y basicidad del óxido mixto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ya que tales propiedades incrementan al sintetizar mezclas de TiO_2 y ZrO_2 por el método de coprecipitación, alcanzando máximos en composiciones molares iguales de TiO_2 y ZrO_2 . También indicaron que el óxido mixto es amorfo cuando las composiciones molares de TiO_2 o de ZrO_2 no son menores de 25%. Lo anterior se debe a que la cristalización de los óxidos fue inhibida por la del otro. Por lo tanto los cambios de área superficial, acidez y basicidad pudieran ser explicados a través de estas interacciones mutuas.

Con base en el trabajo de Wang y col. [40], Daly y col. [41,42] sintetizaron $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por tres métodos de precipitación ya sea usando urea, o por adición de NH_4OH o por hidrólisis de los alcóxidos metálicos correspondientes, obteniendo diferentes propiedades físicas. Al comparar los catalizadores de MoS_2 soportados en los tres soportes, estos autores encontraron que el método de síntesis del soporte afecta la química de la superficie, modificando la fuerza de interacción Mo-soporte, lo que se traduce en diferente reactividad en la HDS del tiofeno.

En los trabajos realizados por Daly y col. [41, 42, 43] reportaron actividades iniciales de HDS de catalizadores de $\text{Co-MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ hasta tres veces mayores a la correspondiente a su contraparte de Al_2O_3 , no obstante las actividades de HDS en estado estable siempre fueron mayores en el catalizador de $\text{Co-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Estos autores reportaron que la rápida desactivación de los catalizadores de $\text{Co-Mo/TiO}_2\text{-ZrO}_2$ está relacionada con la formación de coque el cual bloquea los poros o bien cubre los sitios activos de la superficie, cuyo tamaño promedio está en el intervalo de microporos.

De acuerdo a los trabajos de Daly, el sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ presenta propiedades interesantes como soporte de catalizadores de HDS y HDN, aunque los principales inconvenientes que han presentado son su volumen de poro (V_p) reducido, tamaños de poro (su máximo está en el intervalo de 4-7 nm). Además estos óxidos mixtos presentan baja estabilidad en las condiciones de reacción de HDS [30].

En busca de metodologías que permitieran reducir esos inconvenientes, en 1993, Weissman y col. [30] publicaron la síntesis de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ por el método de extracción de fluido supercrítico (Supercritical fluid extraction, SFC), para mejorar las propiedades texturales del soporte. El SFC consiste en remover el alcohol y agua del gel a través de la sustitución con dióxido de carbono supercrítico a altas presiones, seguida de una liberación de presión para ventear el dióxido de carbono, dejando atrás un polvo fino, altamente poroso. Los óxidos mixtos sintetizados por este método y calcinados a 500 °C tienen mayor acidez superficial que los óxidos puros y son pobremente cristalinos. De acuerdo con Weissman, lo anterior indica una fuerte interacción entre los dos componentes óxidos la cual ayuda a estabilizar el óxido mixto y es una razón subyacente para las altas áreas superficiales y actividades observadas. El rendimiento de los catalizadores preparados con estos óxidos mixtos puede explicarse asumiendo que esos incrementos de actividad e interacciones estabilizadoras son mantenidos hasta el producto final. Los catalizadores de Ni-Mo soportados en los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ tienen mayor actividad de HDS y HDN sobre base de área superficial que el catalizador equivalente soportado en Al_2O_3 . Los mismos catalizadores también tienen mayor selectividad hacia la HDN y una mayor actividad en HDN comparado con el catalizador de Al_2O_3 . La desventaja de estos óxidos mixtos preparados por SCF es que no son estables bajo las condiciones de reacción sufriendo pérdidas significantes en área superficial mostrando incrementos en cristalinidad después de ser expuestos a las condiciones de hidrotratamiento.

Los materiales de TiO_2 y ZrO_2 han sido estudiados respectivamente como soportes de catalizadores de HDT y se ha encontrado que catalizadores de MoS_2 soportados en éstos son de 3 a 5 veces más activos en la HDS e HID (con contenido equivalente de Mo en átomos de Mo/nm^2) que $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [28]. No obstante, se obtienen bajas áreas superficiales para ambos soportes, lo que ha sido una desventaja hasta épocas recientes en que ha habido mejoras en las propiedades texturales de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

En la búsqueda de metodologías que permitan obtener óxidos mixtos con mayores valores de áreas específicas (Sg), porosidad y DTP Barrera y col. [44] estudiaron el efecto

sobre las propiedades texturales de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ del contenido de TiO_2 , del tipo de aditivo de síntesis, y de las relaciones molares H_2O / alcóxido y aditivo / alcóxido realizando la caracterización de los materiales por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X y análisis térmico. De este trabajo desarrollado en nuestra universidad se reportó que el área específica de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ es función de la composición, de acuerdo con otros autores [25,50], y que a través del control de los diversos parámetros de síntesis, la vía sol-gel permite adecuar la textura de los sistemas mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ya que exhiben notables mejoras en sus propiedades texturales, con relación a sus óxidos componentes, especialmente notable en las formulaciones con composiciones cercanas a la equimolar. Barrera y col. [46] demostraron que mediante la variación de la temperatura y el tiempo de duración del tratamiento solvotérmico (maduración del gel a $80\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h), posterior a la síntesis sol-gel, es posible preparar óxidos mixtos en un amplio intervalo de distribución de tamaños de poros. Estos investigadores prepararon óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ utilizando la técnica sol-gel de baja temperatura seguida de tratamiento solvotérmico con secado a vacío hasta la total eliminación del solvente. Finalmente reportaron que para el óxido $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (razón molar 30/70) se obtienen mayores áreas específicas ($S_g = 340\text{ m}^2/\text{g}$) con porosidad ($V_p \approx 0.8\text{ cm}^3/\text{g}$), diámetro de poro promedio ($\approx 90\text{ nm}$) y una acidez Lewis incrementada para el material sometido a tratamiento solvotérmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ que las obtenidas para estos materiales preparados por los métodos convencionales [30, 40, 42]. En ese trabajo Barrera y col. [46] prepararon catalizadores con diferentes cargas de Mo, 2.8 y 5.6 átomos de Mo/nm^2 soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtenido con tratamiento solvotérmico. Los catalizadores con menor carga de Mo triplicaron la actividad en HDS del DBT en comparación con aquellos óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados convencionalmente. Por otra parte, la actividad de HDS de DBT para el catalizador con mayor carga metálica decrece lo cual puede atribuirse a la dispersión de MoS_2 . En ese trabajo se señala que a una carga dada, un menor grado de sulfuración fue observado para los catalizadores de Mo soportado en el óxido mixto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sometido a tratamiento térmico a baja temperatura ($80\text{ }^\circ\text{C}$) durante 96 horas respecto al catalizador de Mo soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ madurado a $0\text{ }^\circ\text{C}$ durante un día. Lo anterior probablemente podría ser originado por las diferentes interacciones Mo – soporte debido a los cambios en la composición superficial provocados por el tratamiento térmico a baja temperatura. Además estos autores indican que al parecer la propiedad de acidez

Lewis juega un rol decisivo en el rendimiento de la HDS de DBT, probablemente influenciando la sulfuración y la dispersión del Mo.

II.2 Catalizadores de Pd-Pt.

En el campo del HDT, se ha empleado el $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la mayoría de los procesos donde se requiere hidrogenar compuestos aromáticos así como hidrosulfurar heterocíclicos de S. Ni y Mo no se envenenan pero no son capaces de lograr niveles altos de HID y de HDS, como los requeridos actualmente para el diesel. Como se mencionó en la sección I.7, los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ son altamente activos en la HID en presencia de azufre. Sin embargo, aún es necesario aumentar su resistencia al azufre. Una estrategia usada por diversos autores consiste en el uso de sistemas bimetalicos.

En particular, el actual interés en catalizadores bimetalicos (Pt-Pd) se debe a que muestran actividad superior y resistencia al envenenamiento así como mayor estabilidad [17].

Yasuda y Yoshimura en 1997 [15] reportaron que la coexistencia de Pd y Pt sobre zeolita USY incrementa la actividad en estado estable para la hidrogenación de tetralina en presencia de DBT con una concentración de azufre de 500 ppm. También señalaron que el catalizador de Pd-Pt (4:1) soportado en la zeolita USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 680$) fue más efectivo ya que maximiza la selectividad de la HID mientras que minimiza la producción de productos de craqueo y gases.

Respecto a esta razón Pd-Pt (4:1), en 1999 Qian y col. [34] reportaron que los catalizadores de Pd y Pt mostraron mayor actividad de HID de fenantreno que catalizadores convencionales de Co-Mo. Además reportaron que aunque el catalizador de Pd-Pt / Al_2O_3 no muestra efectos de sinergia importantes, fue más activo tanto en HDS de DBT como en HID de fenantreno que los catalizadores monometalicos de Pd y Pt. Señalaron que el compuesto aromático inhibe ligeramente la HDS del DBT mientras que por otra parte, inhibe fuertemente la HID del DBT ya que solo se produce CHB. En el mismo trabajo, estos autores reportaron que debido a la escasa acumulación de S sobre el catalizador de metal noble, el mecanismo de la HDS de DBT sobre este catalizador es significativamente diferente al del catalizador convencional de Mo. Sin embargo, la temperatura utilizada en este trabajo para evaluar la HID de fenantreno es muy elevada, lo que resulta inconveniente debido a que en esas condiciones se tiene limitantes por el equilibrio de la reacción, que se desplaza hacia la izquierda [34].

En ese mismo año (1999) Fujikawa y col. [16] al examinar las características de los sitios activos de catalizadores de Pt-Pd altamente activos, realizaron mediciones de actividad de catalizadores de Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ en cargas de gasóleos (LCO/SRLGO hidrotratado) (31, 474 ppm de S) bajo condiciones industriales de hidrogenación concluyendo que los catalizadores Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ presentan actividades superiores en HID de aromáticos de destilados que las de los catalizadores monometálicos de Pd y Pt. Por EXAFS, estos autores indican la existencia de una interacción entre Pt y Pd en el catalizador bimetalico y se propone que las partículas de metal activas en el catalizador están formadas de especies de Pd dispersas sobre partículas de Pt. Considerando las actividades de la HID de aromáticos, asumieron que los sitios de Pd dispersos sobre partículas de Pt son las responsables de la alta actividad del catalizador bimetalico. No obstante, en esa investigación, se reporta que no se mejora la tolerancia al azufre en comparación con los sistemas monometálicos de Pt o Pd.

En otro trabajo, pero usando moléculas modelo, Navarro y col [17] publicaron que el sistema bimetalico Pd-Pt soportado en SiO₂-Al₂O₃ (72%/28% en peso) presenta actividad más alta para HID de naftaleno, tetralina y tolueno en presencia de 113 ppm de azufre, con dibenzotiofeno como compuesto azufrado que la presentada por los catalizadores de Pd y Pt. En este catalizador bimetalico la actividad de HID de tetralina y de tolueno se incrementó por un factor de 6 y 3 respectivamente comparado con el catalizador de Pd por lo que se obtendría un efecto de sinergia entre el Pd y el Pt. Por otro lado, de acuerdo con estos autores, dicho aumento en la capacidad de hidrogenación ayuda la desaromatización del DBT para formar compuestos dihidro así como un incremento en las etapas de hidrogenación e hidrogenólisis subsecuentes. Estos investigadores señalan que al parecer ésta alta actividad intrínseca parece estar más estrechamente relacionada a la interacción de Pt-Pd que a la variación en el número de los sitios metálicos del sistema. Por lo anterior tratan de interpretar el excepcional rendimiento del catalizador de PdPt en términos de las especies de platino deficientes de electrones (grupos de Pt aislados sobre la superficie de Pd) en las partículas resultantes de PtPd. Lo anterior, debido a que el envenenamiento de metal por compuestos de azufre involucra quimisorción fuerte de la molécula que contiene al S sobre el sitio de metal seguido de su hidrogenólisis (representado por el equilibrio: $\text{Me}^\circ + \text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Me-S} + \text{H}_2$), el H₂S formado podría probablemente originar una especie estable e inactiva sobre la superficie del catalizador [17].

En el año 2001 Guillon y col. [19] reportaron que el espectro del catalizador bimetalico Pt-Pd soportado en Al_2O_3 en la caracterización por espectroscopia de infrarrojo junto con resultados de quimisorción de CO IR(CO), es muy similar al que presenta el catalizador de Pd puro, lo cual sugiere que la superficie externa de esas partículas esta ocupada solamente por átomos de Pd. Lo anterior también fue confirmado mediante análisis de espectroscopia de ión de baja energía (LEIS) reportándose que en el catalizador de Pd-Pt con una razón en peso de 4/1, el 98 % de la superficie esta cubierta por Pd. De acuerdo con sus resultados de caracterización estos autores indicaron que las partículas activas están formadas por una armadura de Pd-S con un núcleo de Pt libre de S. Lo anterior puede ser consecuencia de que los átomos de Pd poseen una coordinación menor que los átomos de Pt sugiriéndose una segregación de Pd a la superficie de la partícula bimetalica. Estos autores señalan que Pt y S modifican las propiedades electrónicas de la superficie de átomos de Pd, ya que con Pt se modifica la densidad electrónica del Pd lo cual aumenta la fuerza del enlace de Pd-S y esto conduce a una configuración electrónica y una fuerza de adsorción de aromáticos óptimas bajo las condiciones de operación (10 h a 20 lh^{-1} de H_2 , $T = 100^\circ\text{C}$, $\text{LHSV} = 7 \text{ h}^{-1}$, $P = 40 \text{ bar}$ y 100 ppm de S). Estos autores encontraron para este sistema que la razón 4/1 de Pd/Pt da la mejor actividad de hidrogenación de ortoxileno en presencia de azufre (100 ppm).

De acuerdo con varios autores, para obtener actividades catalíticas óptimas se requiere ajustar de la manera más detallada posible las propiedades electrónicas de los sitios activos, obtenidas mediante un buen control de la preparación de catalizadores o mediante la optimización entre todos los efectos conjugados: adsorción de aromáticos, desorción de S, propiedades de la fase metálica y del soporte (estructura, composición superficial, modificaciones electrónicas) [19]. En ese sentido en el año 2001, Yoshimura y col. [20] reportaron que los catalizadores bimetalicos de Pd-Pt/Yb-USY zeolita presentan una excelente actividad para la HDS e HDA, así como una alta estabilidad para la reformación del diesel hidrotratado. Los resultados obtenidos por estos investigadores en un reactor de flujo continuo de lecho empacado de alta presión en flujo ascendente (3.9 MPa de presión de H_2 , 573 K, WHSV de 2 h^{-1} , razón de flujo de alimentación de H_2 de 500 l[NTP]/l), mostraron que el contenido de azufre decrece de 263 a $< 20 \text{ ppm}$ mientras que el contenido de aromáticos decrece de 26 a $< 5\%$. Estos autores concluyeron que lo anterior se debe a que al impregnar la zeolita con el iterbio (Yb) se disminuye el número de sitios ácidos fuertes lo cual tiene dos efectos: (a) incrementa la dispersión de las fases Pt-Pd y (b) se

reduce la formación de fracciones ligeras ya que los sitios ácidos fuertes Brönsted son promotores del rompimiento de los enlaces C-C.

En otra investigación empleando zeolitas, Pawelec y col. [21] han señalado que bajo las condiciones seleccionadas ($P = 50$ bar, $T = 448$ K, $WHSV = 25.8$ h⁻¹, 113 ppm de S como DBT) el sistema Pd-Pt sobre β -zeolita presenta mayor actividad en la hidrogenación de tolueno comparado con las actividades de catalizadores de Pd, Pt y Pd-Pt soportados en sílica-alúmina (SA). Estos autores, mediante las mediciones de FTIR de CO adsorbido y XPS, descartan la formación de una aleación Pt-Pd sobre este catalizador. También relacionan el incremento en la actividad observada del Pt-Pd/ β Z respecto con la actividad del Pt/ β Z con el efecto sinérgico de los dos metales, lo que origina menor desactivación y mayor tolerancia al S. En el mismo trabajo, estos investigadores estudiaron la participación de los sitios ácidos en la actividad mediante la comparación de los rendimientos de catalizadores de Pt-Pd/ β Z y Pt/ β Z nuevos y neutralizados con piridina. Además reportaron que la baja desactivación observada en el catalizador de Pt-Pd/ β Z en HDS de DBT justifica el incremento de la velocidad de HDS. De acuerdo a sus resultados señalaron que la reacción de HDS parece estar confinada a la superficie externa del catalizador. También descartan la formación de un sulfuro de metal estable en todos los catalizadores estudiados. Por lo tanto indican que la más importante reactividad del catalizador de Pt-Pd/ β Z en la HID de tolueno podría probablemente provenir de su alta resistencia al azufre, la cual puede explicarse tentativamente sobre la base de una rápida desorción del H₂S producido en la reacción de HDS en presencia de hidrógeno.

En investigaciones recientes Albertazzi y col. [32] han trabajado con nuevos catalizadores de Pd/Pt soportados en óxidos mixtos de Mg/Al (O) básico obtenido mediante la calcinación de una hidrotalcita comercial (SASOL, D), los cuales han sido investigados en la HID en fase vapor de naftaleno para estudiar el rol de la fase activa el Pd/Pt y la acidez del soporte sobre la reacción de hidrogenólisis así como la tio-resistencia del catalizador. Todas las muestras (Pd-Pt/Mg-Al (O) con razón en peso de Pd/Pt = 5.5, 4 y 3) mostraron principalmente una alta actividad de HID subrayando el rol de la acidez del soporte en las reacciones de apertura de anillos para productos de alto peso molecular (HMW), teniendo un consecuente aumento en el número de cetano de la fracción obtenida. Estos autores señalan que el rol de las reacciones de hidrogenólisis es atribuible principalmente al Pt ya que al disminuir la razón Pd/Pt obtuvieron mayores cantidades de productos de HMW. Por otra parte señalan que los catalizadores de Pd/Pt soportados en

óxidos básicos no producen compuestos de craqueo de bajo peso molecular (LMW) los cuales son formados sobre sitios altamente ácidos. Finalmente reportaron que la actividad permanece casi igual en presencia de 3000 ppm en peso de DBT lo cual señala la intrínseca tio-resistencia del par Pd/Pt principalmente para mayores contenidos de Pt. Estos resultados les permiten confirmar el rol de los sitios ácidos en las síntesis de compuestos HMW probablemente mediante la ruta de isomerización-apertura de anillos. De los catalizadores estudiados por este grupo, la mayor HID de decalin y mayor actividad en hidrogenólisis (productos HMW) se obtuvo con el catalizador con una razón atómica de Pd/Pt = 4.

En los trabajos realizados en nuestro laboratorio en años anteriores se han presentado algunas semejanzas con los resultados reportados en el párrafo anterior, respecto a las mejoras tanto en las velocidades de reacción como en la distribución de los rendimientos de los productos en las reacciones de HDS. Una muestra clara de lo indicado es el trabajo realizado por Galindo [47] quien al probar catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en AT2 en la HDS del DBT observa que el Pd tiene mayor actividad hidrogenante y mayor rendimiento hacia el CHB mientras que el Pt posee la mayor actividad hidrodeshulfurante. No obstante, su rendimiento hacia el CHB es menor lo que sugiere una menor capacidad hidrogenante. Por otra parte, aunque el catalizador bimetalico presenta actividad en la HDS de DBT parece que no hay efectos de sinergia en relación a la actividad presentada por los catalizadores monometalicos. Respecto a los rendimientos de los productos de los tres catalizadores considerando lo señalado anteriormente indica que el Pt desulfura al DBT pero que no hidrogena al producto BF a menos que el DBT se encuentre en baja concentración. Mientras que el Pd hidrodeshulfura más lentamente al DBT pero al formar el BF es rápidamente hidrogenado a CHB y posteriormente a BCH. Este autor señala que al parecer el catalizador bimetalico tiene un efecto bifuncional ya que produce BF más rápidamente que el Pd puro, dicho producto es hidrogenado para producir CHB manteniéndose una concentración relativa del BF constante por lo que presenta mayor capacidad hidrogenante que el catalizador de Pt. En general este autor reporta en su trabajo que el catalizador bimetalico posee actividad intermedia respecto a las presentadas por los catalizadores monometalicos en la HDS de DBT mientras que en la HDS del tiofeno la actividad depende de la naturaleza del soporte.

En resumen, es importante considerar que la capacidad de los metales para formar aleaciones no es una condición necesaria para su uso como catalizadores [48]. Sin embargo

se han realizado diversos estudios respecto a las propiedades de hidrogenación e hidrodesulfuración del sistema bimetalico Pd-Pt soportados en distintos materiales para explicar el origen de la mayor actividad catalítica, incremento en la resistencia al envenenamiento y estabilidad. Algunos autores reportan efectos de sinergia mientras que otros señalan que tales efectos no son tan importantes [17,21,34].

Por otra parte algunos investigadores han realizado modificaciones en las propiedades electrónicas del soporte [19,21,32] tratando de disminuir los sitios ácidos fuertes con la finalidad de aumentar la dispersión de las fases metálicas y reducir la formación de coque. De esto último se han realizado trabajos en los que se proponen como una opción para aumentar el rendimiento y estabilidad de algunos catalizadores bimetalicos de Pd y Pt mediante la neutralización del soporte [21] o bien el uso de soportes básicos [32]. Sin embargo existen diversas opiniones en cuanto a la forma en que estos metales interactúan entre ellos y con el soporte.

El efecto de las modificaciones de las propiedades electrónicas de catalizadores de Pd-Pt sobre el rendimiento de tales catalizadores ha sido también estudiado [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 32]. Lo anterior ha ido a la par de la búsqueda de la óptima razón en peso de los metales Pd-Pt [16, 18, 34]. Cabe recordar en este sentido que Cooper y Donnis [14] señalaron en base a su experiencia, que los detalles de la preparación de un catalizador bimetalico, y por lo tanto el grado al cual el Pt y el Pd forman grupos de aleaciones, así como el tamaño de partícula de esos grupos influyen en gran medida tanto en la actividad como en la tolerancia al azufre de esos catalizadores.

II.3 Moléculas modelo utilizadas para la HID y HDS del presente trabajo.

II.3.1 HID de bifenil (BF).

En el diagrama 2.1 se presenta la red reaccional de la HID del BF propuesto en 1981 por Sapre and Gates [8] realizada a 325 °C y 75 atm en presencia de CoMo/Al₂O₃. Como se ha mencionado en la sección I.5, la HID de aromáticos es una reacción reversible bajo las condiciones de HDT (340 °C) y es exotérmica. Su conversión de equilibrio es inferior al 100 % debido a que al aumentar la temperatura para aumentar la velocidad de reacción disminuyen las constantes de equilibrio de HID por lo tanto para mejorar el rendimiento se recurre a aumentar la presión de H₂.

El ciclohexilbenceno (CHB) es el producto derivado de la primera HID de uno de los anillos bencénicos. Al continuar la HID del anillo aromático el CHB da origen al biciclohexil (BCH).

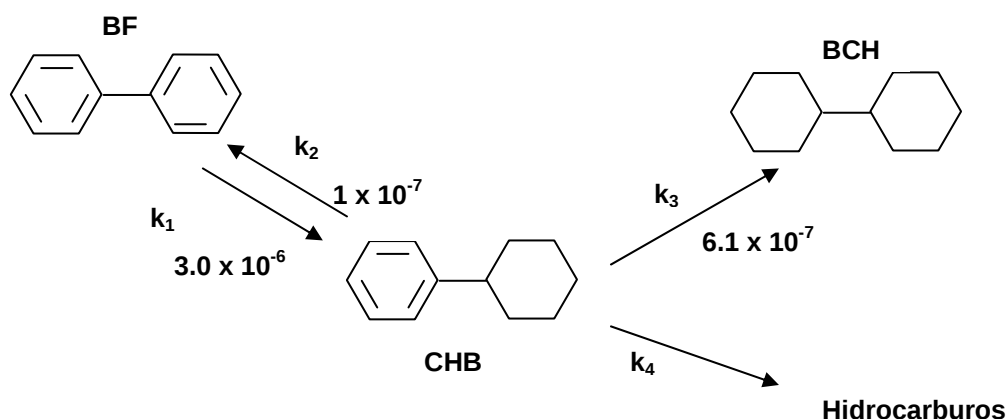


Diagrama 2.1. Esquema de la reacción de HID de BF. Los valores indicados son las constantes de velocidad de reacción de pseudoprimer orden expresadas en L/g de catalizador. Sapre and Gates (1981) [8].

II.3.2 HDS de DBT y 4,6DMDBT

La HDS consiste en remover el azufre de compuestos azufrados haciendo reaccionar estas con H_2 en presencia de catalizadores sulfurados (particularmente $Co/Mo/Al_2O_3$ o $Ni/Mo/Al_2O_3$) formándose por lo tanto H_2S . La reacción de HDS usualmente es operada a temperatura y presión altas, (de 340 a 425 °C y de 50 a 100 atm), bajo estas condiciones las reacciones de HDS son irreversibles y exotérmicas. La reactividad de las moléculas azufradas depende del entorno del átomo de azufre y de la forma general de la molécula [49]. El orden de reactividad de las moléculas azufradas de mayor a menor de acuerdo con Nag y col. [50] es tiofeno, benzotiofeno, benzonaftiofenos, tetrahidrobenzonaftiofenos y dibenzotiofeno. En 1980 Singhal y col. [51] señalan que la HDS del DBT a BF, CHB y H_2S sobre un catalizador de $CoMo/Al_2O_3$ se ajusta al siguiente modelo cinético:

En el cual A^* es un producto intermedio. Estos autores señalan que a pesar de que la mayor parte del CHB se produce por la reacción de A^* , existe una limitada contribución de la reacción secuencial del BF la cual incrementa con la temperatura. En este trabajo se

reportó que la razón obtenida de $[\text{CHB}/\text{BF}]$ fue de 0.09 a 325 °C y 3.1 MPa y una razón de 0.005 con presión atmosférica.

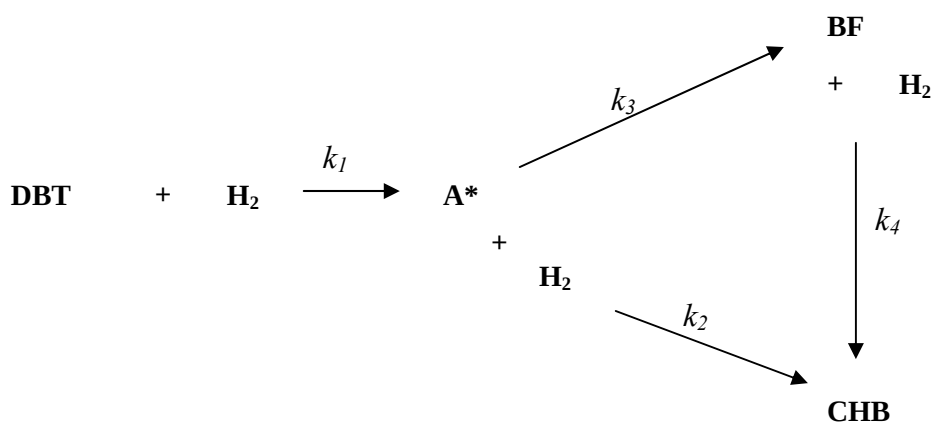


Diagrama 2.2. Sistema reaccional del DBT sobre catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ establecido por Singhal y col. (1980).

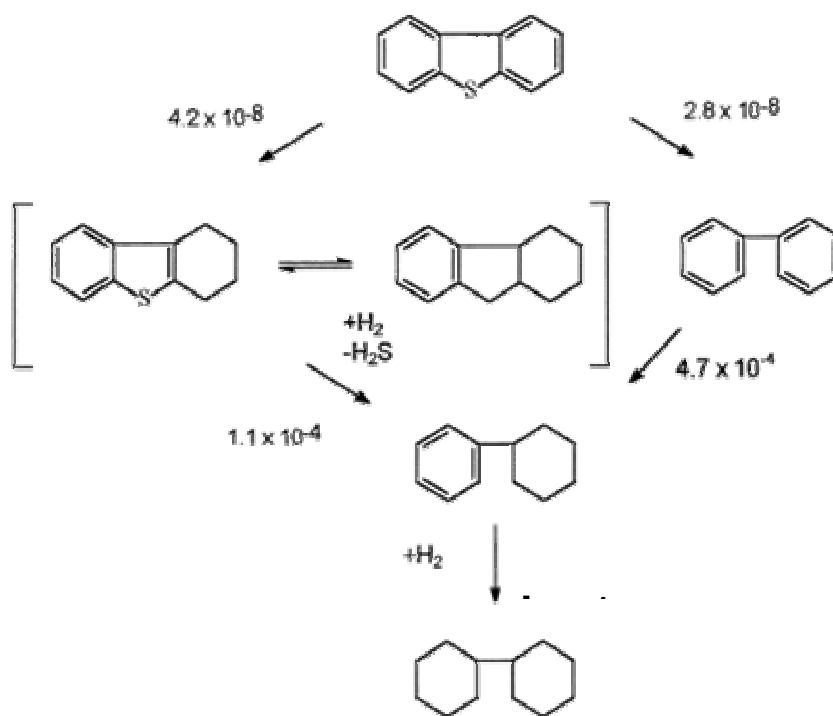


Diagrama 2.3. Red de reacción de DBT sobre catalizador de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ propuesto Houalla y col. (1980) [52].

En 1980 Houalla y col [52] propusieron una red de reacción para la HDS de DBT (ver diagrama 2.3). En la red propuesta se observa que la vía de menor consumo de H_2 . Por otra

parte la reacción de CHB a BCH es lenta. Este grupo de investigadores encontraron que la concentración de CHB resultante de la HDS de DBT con un catalizador de NiMo/Al₂O₃ fue tres veces mayor a la obtenida con el catalizador de CoMo/Al₂O₃.

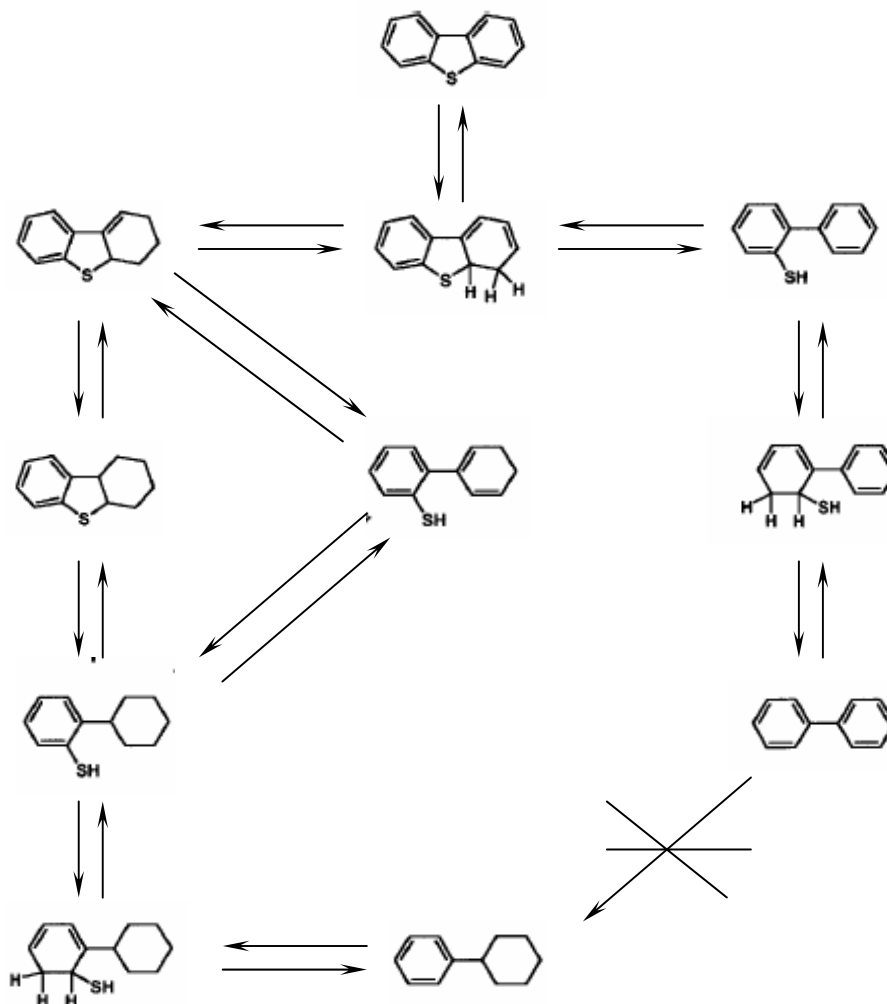
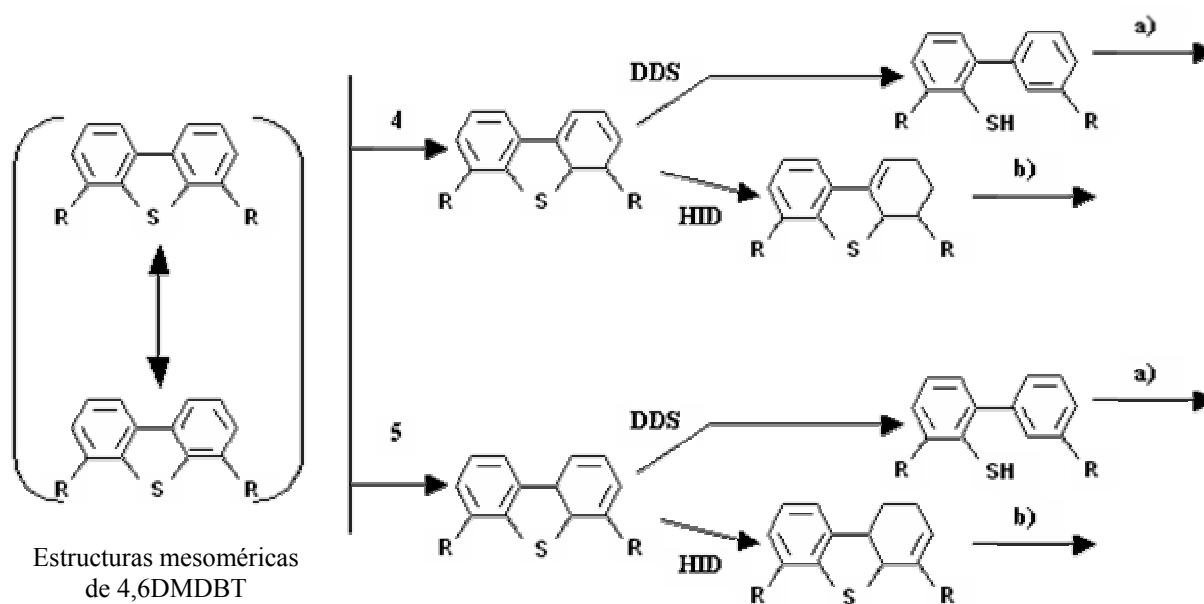


Diagrama 2.4 Hidrodesulfuración de DBT sobre catalizadores sulfurados de NiMo/alúmina sulfurados. DDS, ruta de desulfuración directa; HID, ruta de hidrogenación [54].

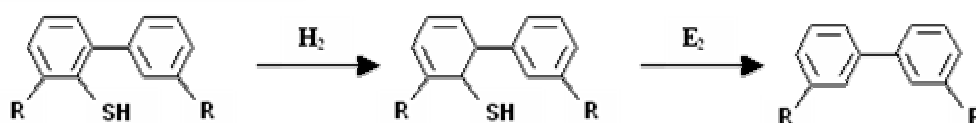
En la literatura se ha concluido [53,54] que la HDS del DBT y del 4,6DMDBT en catalizadores típicos de CoMo y NiMo/alúmina se realiza mediante dos rutas paralelas como se muestra en los diagramas 2.4 y 2.4.5. Estas rutas son **a)** desulfuración directa (DDS) la cual permite obtener compuestos de bifenil y **b)** desulfuración a través de hidrogenación (HID) la cual da primero tetrahidrodibenzotiofenos y posteriormente compuestos de ciclohexilbenceno. De acuerdo con Knudsen y col. [55] la primera ruta es

inhibida principalmente por H_2S mientras que la ruta de HID es inhibida específicamente por compuestos heterocíclicos.

Algunos autores han reportado que bajo las condiciones de HDS los compuestos de BF ya no se hidrogenan para producir CHB [48,49,50,51] (ver línea interrumpida del diagrama 2.4), otros grupos de investigadores aún cuestionan este punto sobre todo en catalizadores de NiMo.



a) Continuación de DDS



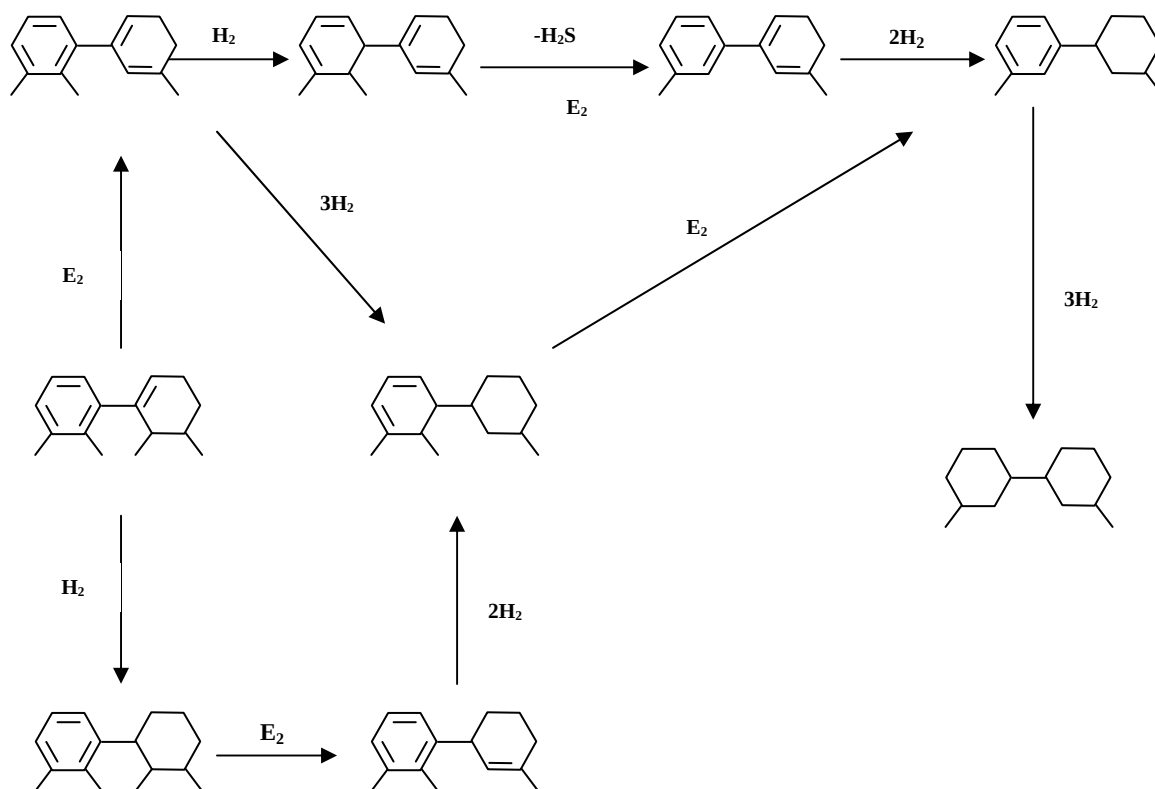
b) Continuación de ruta de HID

Diagrama 2.7 Continuación de la ruta de HID en HDS de 4,6DMDBT propuesto por Bataille [57]

De acuerdo con Bataille y col. [54], en la actualidad pueden formarse nueve dihidroisómeros a través de la hidrogenación parcial del 4,6DMDBT. Estos autores señalan que es de esperar que la formación de los compuestos dihidrogenados sea la etapa más difícil puesto que involucra la destrucción del anillo bencénico. Estos dihidroisómeros pueden formarse mediante la adición en las posiciones 1,2 de dos átomos de H_2 en las estructuras mesoméricas M_1 y M_2 . En el diagrama 2.5 se consideran dos reacciones de los dihidroisómeros; **a)** rompimiento del enlace C – S y **b)** más HID hacia productos tetrahidrogenados. Los diagramas 2.6 y 2.7 describen la continuación de esas dos rutas respectivamente.

Del diagrama 2.5 se observan solo los dos dihidrointermediarios que pueden someterse directamente a una etapa de eliminación permitiendo el rompimiento del enlace C – S (ruta de DDS, ruta “a” en el diagrama 2.5 con continuación en el diagrama 2.6) y regenerar el

anillo aromático. Por otra parte, los dihidroisómeros son convertidos mediante mayor HID a tetrahidroisómeros (ruta de HID, ruta “b” en el diagrama 2.5 y continuación en 2.7).

Bataille y col. [54] estudiaron el efecto del Co y Ni sobre la actividad de HDS de Mo/alúmina usando DBT y 4,6DMDBT en un microreactor de lecho fijo a 340 °C y 4MPa de presión total. De sus resultados, estos investigadores señalan que los catalizadores de Mo promovidos con Co (Ni) y no promovidos tienen diferentes propiedades respecto a las dos rutas de la HDS (DDS y HID) de DBT y 4,6DMDBT lo que significa que es erróneo atribuir las diferencias de la reactividad de esos compuestos a efectos estéricos sobre la adsorción en la superficie de catalizadores de Mo no promovidos. Los resultados de análisis detallados de las actividades y de la distribución de productos para la transformación del DBT y del 4,6DMDBT sobre catalizadores de Mo, CoMo y NiMo sulfurados soportados en alúmina muestran que el origen de esas diferencias se encuentran en la cinética de transformación de DBT y 4,6DMDBT lo que coincide con lo indicado por Meille [53].

Para ambos reactantes las rutas de DDS y HID pueden descomponerse en etapas de adición de H₂ y etapas de rompimiento del enlace C – S mediante eliminación o (E₂). Por lo anterior estos investigadores señalan que la etapa determinante de la velocidad de reacción podría depender del reactante y del catalizador. De acuerdo a los resultados obtenidos por este grupo de investigadores el DBT y el 4,6DMDBT presentan reactividades similares sobre el catalizador no promovido (Mo/alúmina) debido al hecho de que el rompimiento del enlace C – S es el paso limitante para ambos reactantes. Inclusive, el 4,6DMDBT es ligeramente más reactivo que el DBT aunque conduce principalmente a productos de HID.

Por otra parte, en los catalizadores promovidos con Co o Ni la DDS fue la ruta principal para la HDS de DBT. En estos catalizadores la etapa limitante de velocidad de reacción para ambas rutas, es la HID de DBT hacia dihidrodibenzotiofeno. Mientras que para el 4,6DMDBT el efecto de los promotores Co (Ni) sobre el rompimiento del enlace C – S es limitado debido a limitaciones estéricas. Por lo que el rompimiento del enlace C – S sigue siendo la etapa limitante de la velocidad de reacción en particular para la ruta de DDS. Estos autores indican que la presencia de los grupos metilos en el 4,6DMDBT cambian considerablemente la reactividad respecto a las dos rutas de reacción. Sin embargo la baja reactividad del 4,6DMDBT es principalmente debida a la inhibición de la

ruta de DDS (es decir el rompimiento del enlace C – S). Para explicar la baja reactividad del 4,6DMDBT estos investigadores propusieron:

- un impedimento estérico mediante los grupos metilos para la adsorción de los dihidrointermediarios;
- que solo un átomo de H este disponible para la etapa de eliminación en el 4,6DMDBT;
- un impedimento estérico mediante los grupos metilos durante la etapa de eliminación E₂ en los dihidrointermediarios;
- un efecto del grupo metilo sobre la acidez del átomo de H en la posición 4 o 6.

En cuanto a los catalizadores, estos autores consideran dos tipos de centros catalíticos para tomar en cuenta los resultados obtenidos, incluyendo los efectos del H₂ y del H₂S por lo que señalan que:

- los sitios involucrados en la etapa de HID podrían estar compuestos de una vacante asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido sobre un átomo de molibdeno;
- los sitios involucrados en la ruta de DDS de E₂ y mas generalmente en el rompimiento del enlace C – S pueden estar formadas de dos vacantes asociadas con un anión de azufre.

Por lo anterior estos autores consideran a los dos centros básicamente idénticos (en términos de átomos de Mo y S involucrados) excepto que el H₂ adsorbido debiera ser considerado como parte del centro de HID.

Algunos autores [50] han señalado que el DBT y el 4,6DMDBT tienen constantes de equilibrio de adsorción similares por lo que sugieren que la única forma de adsorción sea a través del anillo aromático de las moléculas por lo tanto las diferencias en las reactividades de ambas moléculas se encuentre en las velocidades de reacción de las moléculas adsorbidas. Shafi y col. [49] sugieren que al ser la ruta de HID la favorecida entre los compuestos de dibenzotiofenos impedidos estéricamente es lógico que el modo de adsorción de esa clase de compuestos sea por medio de la parte aromática de la molécula y no a través del átomo de S como ocurre con las de DBT, benzotiofeno y tiofeno.

Como se ha mencionado anteriormente [53,54] el mecanismo de la HDS involucra primero una hidrogenación parcial del sistema aromático adsorbido y sobre el mismo sitio

el intermediario puede ser hidrogenado (vía de HID) o bien desulfurado (DDS) de acuerdo a su estructura. El DBT preferencialmente produce BF mientras que el 4,6DMDBT es transformado por la vía de HID.

De acuerdo a lo anterior algunos autores [56, 57, 58] han señalado que un catalizador activo para HDS debiera contener sitios de hidrogenación para permitir la hidrogenación parcial previa a la remoción de S así como sitios para la desulfuración de esos compuestos hidrogenados.

Considerando que la hidrogenación seguida de desulfuración será la ruta mas común para alcanzar adecuados niveles bajos de azufre. Se espera que los catalizadores con mayor capacidad hidrogenante puedan aplicarse a HDS con la finalidad de hidrogenar el anillo tiofénico o la parte aromática de las moléculas refractarias ya que esto último facilita la HDS debido a que reduce el impedimento estérico de los grupos metilos [56, 57]. De los catalizadores comúnmente usados [47] los de NiMo/Al₂O₃ es más hidrogenante que aquellos de CoMo/Al₂O₃ bajos las mismas condiciones de reacción. Por lo que al usarlos en reacciones de HDS presentan mayor hidrogenación del anillo tiofénico comparado con el de CoMo/Al₂O₃. Por otra parte no debe olvidarse que se requerirán propiedades de hidrogenación selectivas para hidrogenar la parte aromática de la estructura del substrato Como se ha señalado en la sección II. 2 los catalizadores mono o bimetálicos de Pt y Pd presentan muy buenas propiedades para HID y HDS además la interacción entre estos metales aumenta su tolerancia al S entonces se espera que la naturaleza de Pt y Pd sean benéficas en el diseño de nuevos catalizadores.

Capítulo III

Metodología experimental

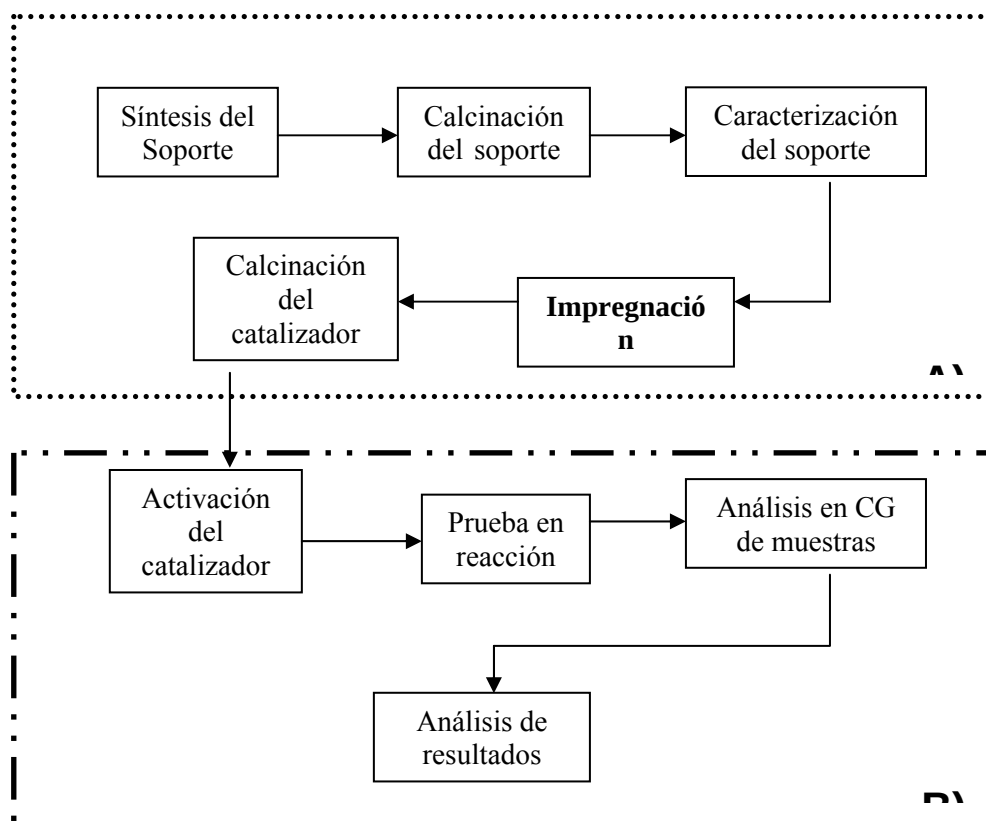


Diagrama 3.1 Esquema de la metodología experimental del presente estudio. **A)** preparación del catalizador y **B)** evaluación de propiedades catalíticas de Pd y Pt soportados en el óxido mixto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

III.1 Síntesis de catalizadores soportados

III.1.1 Síntesis de soportes (Método solvotérmico).

Los soportes con dos composiciones $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ preparados en el presente estudio se sintetizaron anteriormente en el laboratorio por C. Barrera [59]. En la tabla 4.1 se resumen los parámetros de síntesis así como los resultados de la caracterización textural correspondiente obtenidos en dicho estudio.

En la síntesis del soporte se prepararon óxidos mixtos de TiO_2 (T) y ZrO_2 (Z) (TZ_{xy} , x: % peso de TiO_2 , y: % peso de ZrO_2) por la técnica de sol-gel a baja temperatura en un equipo de vidrio con agitación mecánica, adición controlada del catalizador de hidrólisis y un sistema de refrigeración (baño frío Cole Parmer Polystat) para control de

temperatura de síntesis. Una vez concluida la adición del catalizador de hidrólisis el gel obtenido se vacía en una autoclave para su tratamiento térmico, lo anterior da el nombre al método de síntesis.

Sistema	Relación molar Alcohol / Alcóxido	Relación molar Agua/ Alcóxido	Relación molar HNO ₃ / Alcóxido	Temperatura de síntesis
TiO ₂ -ZrO ₂ 40/60 % peso	65	20	0.05	≈ 0
TiO ₂ -ZrO ₂ 60/40 % peso	65	20	0.05	≈ 0

Tabla 3.1 Parámetros de síntesis de soporte.

El procedimiento de síntesis puede observarse en el diagrama 3.2 donde se presentan los siguientes pasos:

- El isopróxido de titanio y el propóxido de circonio se disolvieron con agitación mecánica en la cantidad apropiada de solvente, en este caso isopropanol.
- Una vez alcanzada la temperatura de síntesis deseada, se adiciona el catalizador de hidrólisis (HNO₃ disuelto en agua) con una razón de una gota cada diez segundos hasta acabar la solución.
- Con la agitación vigorosa y conforme se adiciona el HNO₃ se va formando el gel por lo que una vez finalizada la adición de éste, se apaga la agitación y el sistema de enfriamiento.
- El gel se vacía en el autoclave marca Parr modelo 4842 para iniciar el tratamiento térmico que consiste en dejarlo madurar durante 24 horas a una temperatura de 80 °C y presión de vapor.

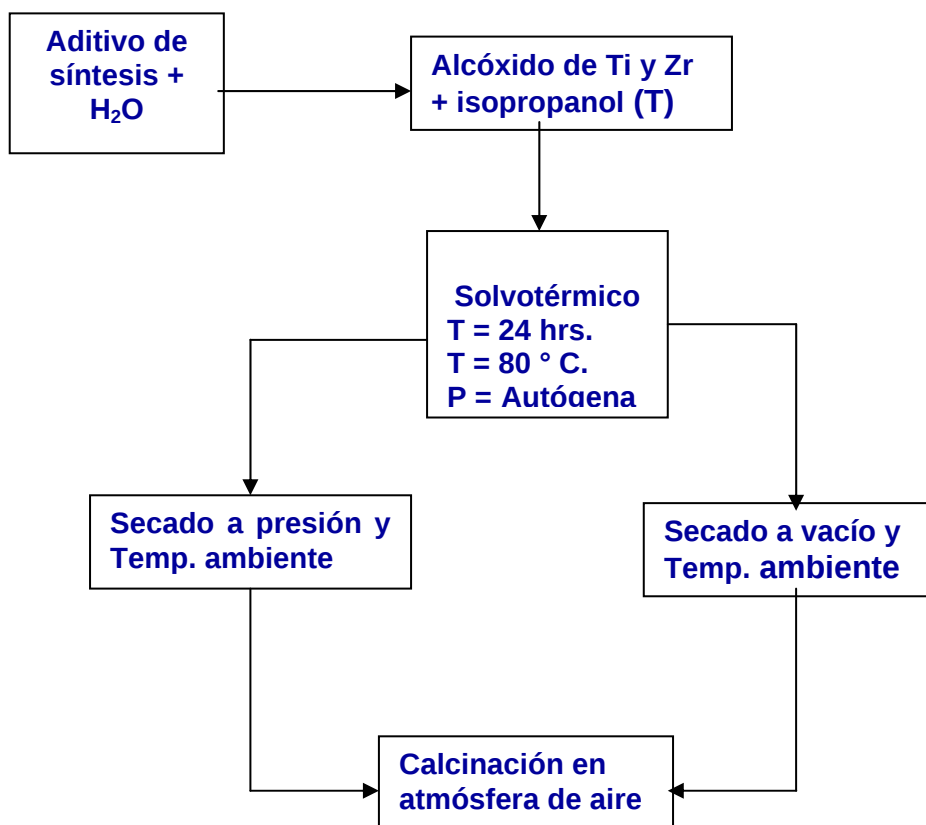


Diagrama 3.2 Síntesis del soporte

- e) Una vez concluido el tratamiento térmico se decanta el disolvente y los alcogeles se secan de la siguiente forma:
1. Temperatura ambiente y presión atmosférica.
 2. En una estufa de vacío y temperatura ambiente.
- d) Después de haber concluido el secado las muestras fueron calcinadas en una mufla bajo el programa mostrado en el diagrama 3.3.

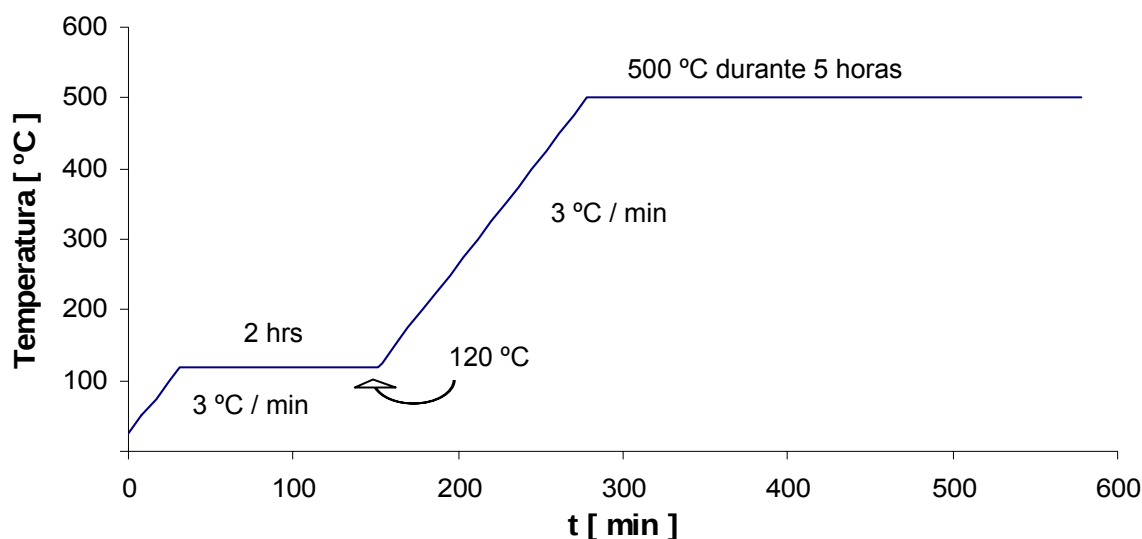


Diagrama 3.3 Rampa de calcinación del soporte

III.2. Preparación del Catalizador.

III.2.1 Impregnación.

Los catalizadores se prepararon con un 1% en peso de metal de acuerdo al método de impregnación incipiente empleándose un volumen de agua desionizada igual al volumen de poro del soporte. Se utilizó como fuente de Pd al nitrato de paladio ($\text{PdNO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) y al ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$) proporcionados por Sigma Chemical Company. La cantidad de metales en los catalizadores monometálicos se determinó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ en peso de metal} = (\text{peso del metal}) / (\text{peso de metal} + \text{peso del soporte})$$

La cantidad determinada de metal para lograr 1 % en peso de es de 0.01 gramos de metal y 0.99 gramos de soporte por cada gramo de catalizador. Las cantidades de sal de paladio y ácido hexacloroplatínico empleadas en la preparación de catalizadores son presentadas en la tabla 3.2.

Catalizador	% peso de Pd	% peso de Pt	g de $\text{PdNO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ / g de catalizador	g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ / g de catalizador
Pd//TiO₂ZrO₂64	1		0.02166	
Pt//TiO₂ZrO₂64		1		0.021
PdPt//TiO₂ZrO₂64	0.8	0.2	0.0148	0.0066

Tabla 3.2 Cantidad de precursores de metal utilizados en la preparación de los catalizadores

La impregnación del soporte para la preparación de los catalizadores fue el siguiente:

- 1 Se toma la cantidad deseada de agua desionizada utilizando un dispensador automático de alta precisión y se deposita en un crisol de porcelana.
- 2 El crisol conteniendo el volumen de agua requerido es pesado en una balanza analítica digital y se tara. Empleando una micro espátula de teflón, se agrega la cantidad determinada de $\text{PdNO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ y/o $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times \text{H}_2\text{O}$ según sea el caso. En esta parte es importante señalar que en todo momento se procura mantener una atmósfera inerte utilizando argón para evitar que las sales precursoras entren en contacto con aire.
- 3 Disolver la sal con la micro espátula de teflón.
- 4 Se vuelve a tarar la balanza y se agrega la cantidad de soporte establecida.
- 5 Al término del paso 4 se mezcla todo el material colocado en el crisol hasta el color sea homogéneo.
- 6 Finalmente cubrimos con papel parafínico el material y se deja reposar durante 24 horas una vez concluido este tiempo el catalizador es calcinado con el programa de temperatura mostrad en el diagrama 3.4.

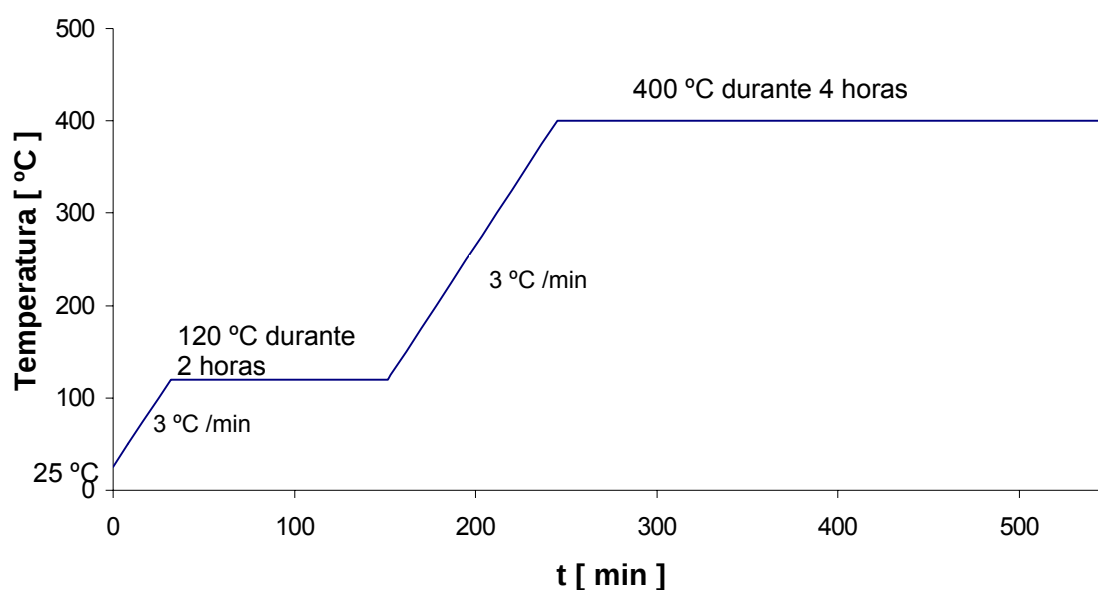


Diagrama 3.4 Rampa de calcinación del catalizador

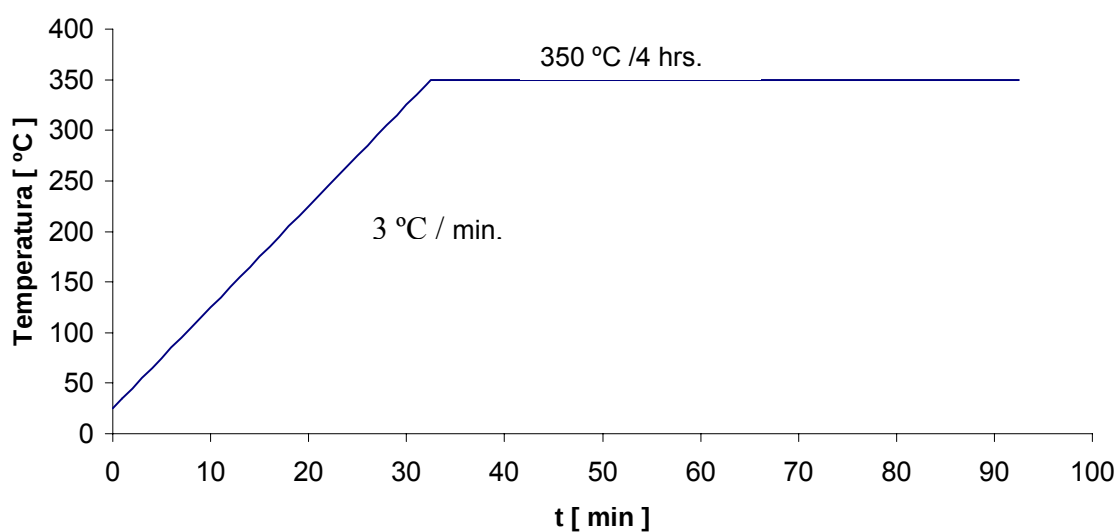


Diagrama 3.5 Rampa de Reducción de catalizadores de Pd y Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60/40)

III.2.2 Activación del catalizador

Todos los catalizadores preparados en este trabajo fueron activados por reducción con H_2 bajo el mismo programa de temperatura el cual se muestra en el diagrama 3.5. La

activación se realizó en un microreactor de vidrio a presión atmosférica en una corriente de hidrógeno a razón de 1 ml / s a 350 °C por una hora.

III.3 Caracterización del soporte.

III.3.1 Fisisorción de nitrógeno.

Después de la calcinación a cada muestra se le realizaron análisis experimentales de fisisorción de N₂ a 75 K en un equipo autosorb 1 de Quantachrome en el que antes se realiza una desgasificación de la muestra a una temperatura de 300 °C durante 12 horas y un vacío de 10⁻⁴ mm de Hg. A partir de estas mediciones se determinaron el área específica por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) [60] mientras que el diámetro de poro y volumen de poro fueron determinados con los datos de desorción de las isothermas por el método Barrt, Joyner y Hallenda (BJH) [61].

III.3.2 Microscopía.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) de campo claro se utilizó para estudiar la morfología así como para identificar mediante patrones de difracción de área selecta la formación de cristales de las diferentes fases a temperaturas y concentraciones a las que no es posible detectarlas por la técnica de difracción de rayos x. Se empleó un microscopio electrónico Zeiss DSM 940. la evaluación de las muestras se realizó con un voltaje de aceleración de 120 kV y una $\lambda = 0.034$ Å. La preparación de las muestras antes de ser observadas consistió en molerlas finamente, colocarlas en alcohol isopropílico para formar una suspensión e introducir la suspensión en una cuba ultrasónica. Posteriormente se colocan gotas de la suspensión en una rejilla de cobre, la cual esta recubierta con una película de colodión y carbón amorfo evaporado, y se seca en una lámpara de luz infrarroja.

III.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR).

El equipo utilizado para este análisis fue un I:S:R:I RIG-100 con detector de conductividad térmica (TDC). Los análisis se realizaron con un flujo de 60 cc / min de una mezcla de 10% de H₂ y 90 % de aire. El presente análisis permite obtener información de las fases presentes en los materiales de acuerdo a las temperaturas y procesos de reducción.

III.3.4 Quimisorción de hidrógeno.

El equipo utilizado para la quimisorción fue un Accusorb 2100E, Micromeritics con una presión de vacío de 10^{-6} Torr. El objetivo de la medición de la quimisorción es determinar la cantidad de material catalítico presente en la superficie de una muestra sin la interferencia del material inactivo. Una reacción conocida entre el material activo y un gas adecuado (H_2) es seleccionada como una herramienta de medición. La muestra es primero tratada con vacío, calor y otro gas (He) para limpiar la superficie y colocar al material activo en el estado químico deseado para la titulación.

Antes de la titulación, el espacio libre en el tubo de la muestra es medido para considerar cualquier gas que podría no quimisorberse.

A cada presión seleccionada, es permitido a la muestra alcanzar el equilibrio con el gas el cual esta empezando a quimisorberse. Se requieren diversos puntos de equilibrio para establecer la forma de la isoterma de quimisorción. El usual comportamiento es que el volumen de gas quimisorbido aumenta rápidamente hasta que la demanda de gas es satisfecha. La estequiometría de la reacción seleccionada es usada para calcular la razón de átomos de quimisorbato por átomos de material activo.

Al final el resultado puede ser presentado como la superficie activa específica de los catalizadores o como un porcentaje de dispersión del material activo. El porcentaje de dispersión es usualmente definido como 100 veces la razón de átomos superficiales (y por lo tanto efectiva) de material activo por el número total de átomos activos los cuales fueron usados para formar el material.

III.4 Prueba en reacción y análisis de cromatografía.

III.4.1 Equipo de reacción.

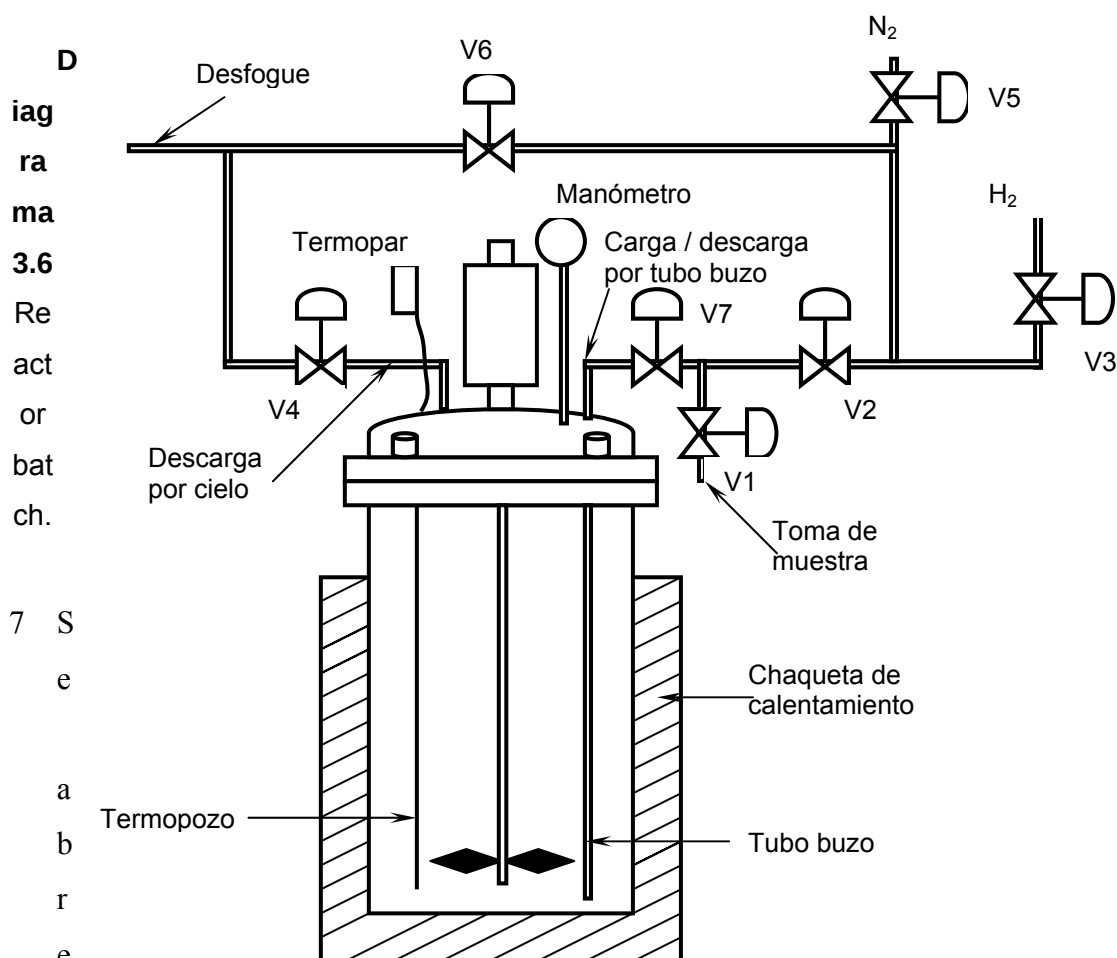
El reactor utilizado es un reactor batch marca Parr modelo 4842 con capacidad de 500 ml, presión máxima de 300 Kg. / cm^2 y temperatura máxima de 350 °C. El cual es presentado en el diagrama 3.6.

El reactor tiene un sistema de carga / descarga por tubo buzo y una descarga por cielo. Consta de un termopozo el cual contiene un termopar tipo K y esta conectado al controlador PID de temperatura. La agitación requerida se suministra mediante una propela

la cual se encuentra comunicada al toque por banda, el calentamiento es proporcionado por una chaqueta de calentamiento con resistencia eléctrica.

El procedimiento para realizar un experimento es el siguiente:

- 1 Una vez que se ha lavado y secado el vaso de metal del reactor y el cabezal (que incluye líneas de las válvulas V4 a V2) el reactivo es disuelto en el solvente y se adiciona el catalizador ya activado (reducido).
- 2 Se sella el reactor y se conecta al sistema de líneas a través de las válvulas V2 y V4.
- 3 Se suministra N₂ hasta alcanzar una presión de 400 psi. Esto se realiza a través del tubo buzo con las válvulas V5, V2 y V7 abiertas, mientras las demás válvulas permanecen cerradas. Se cierran las válvulas V5, V2 y V7 y posteriormente se revisa que no existan fugas de gas. y se suministra el calentamiento.
- 4 Al alcanzar la temperatura de reacción se abre la válvula V4 y el resto permanecen cerradas para retirar el N₂ mediante la descarga por cielo.
- 5 La válvula V4 se cierra al alcanzar la presión establecida y entonces se carga el gas H₂ a través del tubo buzo manteniendo las válvulas V3, V2 y V7 abiertas hasta alcanzar la presión de reacción 800 psi e inmediatamente se realiza el muestreo.
- 6 El muestreo se realiza de acuerdo a los tiempos establecidos en la tabla 3.3, utilizando las válvulas V1, V2, V3, V5, y V7. Como primer paso se introduce un poco de H₂ al reactor con las válvulas de V2, V3, y V7 abiertas con la finalidad de mezclar el líquido que pueda estar dentro del tubo buzo y en las líneas del reactor. Después se cierran las válvulas y se abre solo la válvula V2 para obtener producto en la línea de la carga / descarga por tubo buzo.



la válvula V1 para tomar la muestra la cual se arrastra con una corriente de H₂ abriendo las válvulas V3 y V2. Una vez obtenida la muestra se recupera la presión de reacción abriendo la válvula V7 manteniendo abiertas las válvulas V2 y V3 con V1 cerrada, y se utiliza V4 abriendo y cerrando para regular la presión dentro del reactor. A continuación se cierran las válvulas y se retira el H₂ de la línea abriendo la válvula V6. Se cierra la válvula V6 y se abren las válvulas V3, V1 y V2 para limpiar la línea con N₂ y se cierran todas las válvulas.

M	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
tiempo (min)	*0	15	30	45	60	90	120	150	180	240	300	360	420	480

*La muestra a tiempo cero es la que se toma una vez que se ha cargado H₂ al reactor hasta alcanzar la presión de 56.24 atm.

Tabla 3.3 Tiempo de muestreo en pruebas de reacción

Parámetro	HID de BF	HDS de DBT y 4,6-DMDBT	HID Vs HDS
Presión (atm)	56.24	56.24	56.24
Temperatura (°C)	300	320	320
Solvente	Hexadecano	Dodecano	Dodecano
Reactivo	Bifenil	Dibenzotiofeno y 4,6-Dimetildibanzotiofeno	Bifenil y 4,6-Dimetildibanzotiofeno
Concentración			
Agitación (RPM)	1200	1200	1200
Catalizador	Pd, Pt y PdPt soportados en TiO ₂ ZrO ₂		
Masa de catalizador (g)	0.3	0.2	0.2

Tabla 3.4 Condiciones de las pruebas de reacción

III.4.2 Condiciones de operación.

En las pruebas de reacción realizadas las condiciones de operación son prácticamente las mismas (ver tabla 3.4) entre la HID y la HDS la única variable modificada en este caso es la temperatura. En las reacciones en competencia entre la HID y la HDS se modifica la concentración de 4,6-DMDBT. Para garantizar que el régimen cinético es el que domina en la velocidad observada en las pruebas de reacción, los catalizadores fueron tamizados en malla de 100 mesh [62,63]

III.4.3 Reactivos.

Los reactivos y gases utilizados en las pruebas de reacción y análisis de cromatografía (*) son mostrados en la tabla 3.5.

Reactivo	Proveedor	Pureza	grs. utilizados por prueba
----------	-----------	--------	----------------------------

BF	Aldrich	99.5 %	0.2
DBT	Aldrich	98 %	0.2
4,6-DMDBT	Aldrich	97 %	0.2
Hexadecano	Aldrich	99 %	100 ml
Dodecano	Aldrich	99 %	100 ml
CS ₂	P. Q. De Monterrey S. A de C. V.	99 %	0.05 ml
*H ₂	Praxair	Ultra pureza	
*N ₂	Praxair	Grado 4.8	
*Aire	Praxair	Extra seco	

Tabla 3.5 Reactivos y gases utilizados para en las pruebas de reacción.

III.4.4 Análisis cromatográfico.

El análisis de las muestras se realizó mediante un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL GC , equipado con un detector de ionización de flama (FID) y columna capilar Altech Econo – cap EC-5 (5% de fenilmetilsilicon y 95 % metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25 µm.

III.4.4.1 Condiciones de análisis

- Gas acarreador: Nitrógeno con un flujo de 33.3 ml / min y presión de 12.1 psi.
- Inyector a 160 °C.
- Detector de FID a 290 °C. Flama de hidrógeno (flujo de 45.5 ml / min) y aire (flujo de 476 ml / min).
- Tiempo de análisis: 12 y 32.04 min en IID y HDS respectivamente.

III.4.4.2 Determinación de Coeficientes de Corrección.

En los análisis comatográfico el área bajo los picos es función lineal del número de moles. Esta relación es función del tipo, peso molecular y tamaño de molécula, además por la presencia de otros compuestos. Por lo anterior es necesario calcular coeficientes de corrección que permitan determinar la concentración correcta de lo s reactivos y productos a partir de soluciones patrón.

Estos coeficientes de corrección son calculados mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Coef}_B = (A_{\text{react}} / A_B) (\text{Mol}_B / \text{Mol}_{\text{react}}) \quad \text{Ec 3.1}$$

Donde: **Coef_B** es el coeficiente de corrección para el producto B o el reactivo.

A_{react} es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el reactivo (referencia de la muestra patrón).

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

Mol_B es la concentración molar del componente B usada para hacer la muestra patrón.

Mol_{react} es la concentración molar del reactivo usada para hacer la muestra patrón.

Las muestras patrón fueron preparadas con concentraciones similares a las esperadas en las pruebas de reacción, donde se obtuvieron los siguientes coeficientes de corrección:

Componente	Coef _B
BF	1
BCH	0.9842
CHB	0.9945

Tabla 3.6 Coeficientes de corrección para el DBT y sus productos.

Una vez que se han obtenido los coeficientes de corrección pueden calcularse el número de moles contenidos en una muestra mediante la relación de la concentración en la muestra y el coeficiente de corrección de cada componente en la muestra patrón mediante la ecuación 3.2.

$$\text{rel}_{\text{react}} = \text{Conc}_{\text{react}} / (A_{\text{react}} / A_{\text{solv}}) \quad \text{Ec 3.2}$$

$$\text{Conc}_B = (A_B / A_{\text{solv}}) * \text{Coef}_B * \text{rel}_{\text{react}} \quad \text{Ec 3.3}$$

Donde: **A_{react}** = área bajo la curva que se forma en el en cromatograma para el reactivo de la muestra de reacción.

A_B = área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el componente B de la muestra de reacción

A_{solv} = área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el solvente en la muestra de reacción. Este componente no presenta variación en su concentración

durante la reacción y el error introducido al usar este valor en la ecuación 3.2 se elimina al hacer la división sobre la misma en la ecuación 3.3.

Conc_B = concentración molar del componente B en la muestra de reacción.

Para el cálculo de la conversión se sigue la siguiente expresión:

$$X_A = \frac{\Sigma A_B}{(\Sigma A_B + A_A)} \quad \text{Ec 3.4}$$

$$X_A = (\Sigma \text{ moles de productos}) / (\Sigma \text{ moles de productos} + \text{moles de reactivo})$$

Donde: **A_B** = área bajo la curva del producto B de la reacción

A_A = área bajo la curva del reactivo de la reacción (BF, DBT ó 4,6-DMDBT)

Para el cálculo del rendimiento se utilizó la ecuación 3.5:

$$X_B = (\text{moles de productos B}) / (\Sigma \text{ moles de productos} + \text{moles de reactivo})$$

$$X_B = \frac{A_B}{(\Sigma A_B + A_A)} \quad \text{Ec 3.5}$$

III.5 Determinación de parámetros cinéticos.

A continuación se presentan algunas consideraciones que nos permitirán obtener las expresiones matemáticas para determinar los parámetros cinéticos.

III.5.1 Balance global y fenómenos involucrados.

El balance de materia general del componente A en un sistema de reacción puede escribirse de la siguiente forma:

Velocidad de entrada del componente A al sistema	-	Velocidad de salida del componente A del sistema	+	Velocidad de producción del componente A en el sistema	=	Velocidad de acumulación del componente A
---	---	---	---	---	---	--

El reactor utilizado es un reactor por lotes e isotérmico, por lo tanto los primeros dos términos de la expresión anterior se eliminan quedando entonces como:

$$-r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} \quad \text{Ec 3.6}$$

Donde: r_A = Velocidad de reacción observada del componente A .

V = Volumen total del sistema de reacción.

C_A = Concentración de A en el sistema.

t = tiempo.

En los trabajos de experimentación realizados la cantidad de muestra tomada representa un bajo porcentaje del volumen total del líquido por lo tanto, el volumen de líquido puede considerarse constante. Como la reacción se realiza a presión constante también se considera constante el volumen de H_2 . Lo anterior nos permite considerar al volumen del reactor constante para fines prácticos, entonces la ecuación anterior puede escribirse como:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad \text{Ec 3.7}$$

El sistema de reacción consta de tres fases : la fase gas, que es el H_2 , la fase líquida formada por el solvente y el o los reactivo(s) y la fase sólida que es el catalizador.

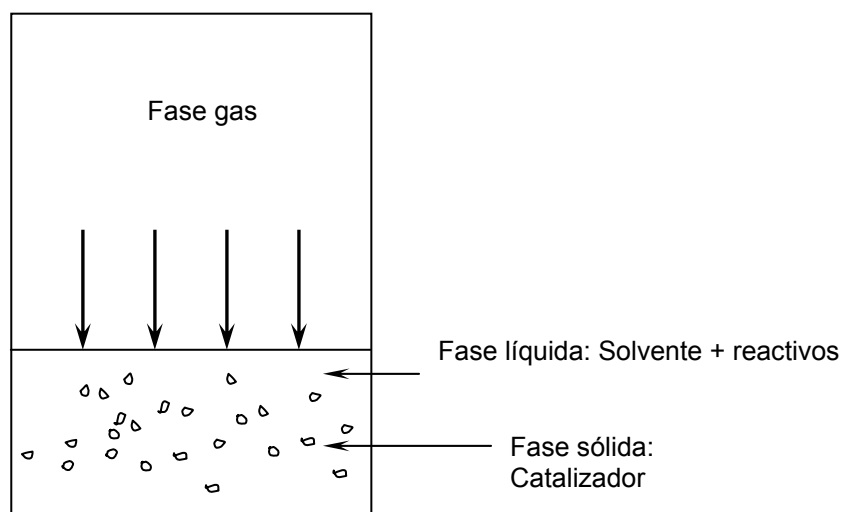


Diagrama 3.8 Sistema de tres fases de reacción de un reactor por lotes.

En los sistemas de tres fases los fenómenos de transporte pueden ser muy importantes y las velocidades observadas pueden estar afectadas por las velocidades de transporte de materia. El hidrógeno presenta los siguientes procesos de transferencia involucrados:

- Transporte del hidrógeno del seno del gas a la interfase gas-líquido.
- Transporte de H_2 de la interfase gas-líquido al seno del líquido.
- Mezclado en el seno del líquido.
- Transporte del H_2 del seno del líquido a la superficie del sólido.
- Transporte del H_2 de la interfase líquido sólido al interior de los poros.

La velocidad de reacción heterogénea es una función de la constante de la velocidad de reacción y de la concentración del H_2 en el interior de los poros del catalizador y tal ecuación puede escribirse como:

$$r_v = k f(C_{Hint}) \quad \text{Ec 3. 8}$$

Donde: r_v = Velocidad de reacción del sistema heterogéneo (definido para el H_2).

k = constante de velocidad de reacción heterogénea.

C_{Hint} = Concentración de H_2 en el interior del catalizador.

Los fenómenos de transferencia de masa involucrados en los reactores de tres fases pueden determinar la velocidad de reacción observada. Considerando condiciones de estado estable, la velocidad de reacción observada debe ser igual a los procesos de transferencia involucrados es decir:

$$r_v = k_g \alpha_g (C_g - C_{ig}) \quad \text{Ec 3. 9}$$

$$r_v = k_L \alpha_g (C_{iL} - C_L) \quad \text{Ec 3. 10}$$

$$r_v = k_c \alpha_c (C_L - C_S) \quad \text{Ec 3. 11}$$

$$r_v = \eta k f(C_S) \quad \text{Ec 3. 12}$$

Donde: k_g = coeficiente de transferencia de masa en el seno del gas.

k_L = coeficiente de transferencia de masa de la interfase gas - líquido hacia el seno del líquido.

k_c = coeficiente de transferencia de masa del seno del líquido a la superficie del sólido.

C_{iL} , C_L , C_S , C_g y C_{ig} = Concentraciones de H_2 en la interfase gas-líquido, en seno del líquido, en la superficie del sólido, en el seno del gas y en la interfase gas-líquido respectivamente.

α_g = Área interfacial burbuja líquido por unidad de volumen de líquido libre de burbujas.

α_c = Superficie de contacto por unidad de masa del catalizador.

η = Factor de efectividad el cual es función del número de Thiele (Φ) que a su vez, es función de la Difusividad efectiva y del diámetro de poro del catalizador. El factor de efectividad efectiva es función de la concentración intragranular C_{HS} . Para el caso de una partícula esférica el factor de efectividad para una reacción de primer orden, se expresa con la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left[\frac{1}{\tanh 3\Phi} - \frac{1}{3\Phi} \right] \quad \text{Ec 3. 13}$$

Las ecuaciones 3.9, 3.10 y 3.11 representan la transferencia de masa del H_2 del seno del gas a la interfase gas-líquido, de la interfase de la burbuja al seno del líquido y del seno del líquido a la superficie catalítica respectivamente.

Considerando que existe equilibrio en la fase burbuja-líquido, C_{ig} y C_{iL} pueden relacionarse mediante la ley de Henry.

$$C_{ig} = H C_{iL} \quad \text{Ec 3. 14}$$

Donde: H = Constante de la ley de Henry.

Combinando las ecuaciones 3.9 a 3.12 y 3.13 podemos expresar la velocidad de reacción en términos de la concentración del reactante en el gas:

$$r_v = k_o f(C_S) \quad \text{Ec 3. 15}$$

y

$$\frac{1}{k_o} = \frac{\alpha_c}{\alpha_g k_g} + \frac{\alpha_c H}{\alpha_g k_L} + H \left[\frac{1}{k_c} + \frac{1}{\eta k} \right] \quad \text{Ec 3. 16}$$

En nuestro caso, no todas las resistencias indicadas en la ecuación 3.16 son importantes. En hidrogenación se utiliza H_2 puro como reactante, por lo tanto no hay resistencia a la transferencia de masa por difusión del seno del gas a la interfase gas-líquido. Entonces para condiciones $C_g = C_{ig}$ la ecuación 3.16 se reduce a:

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{\alpha_c}{\alpha_g k_L} + \frac{1}{k_c} + \frac{1}{\eta k} \quad \text{Ec 3. 17}$$

El término $\alpha_c/\alpha_g k_L$ de la ecuación 3.17 depende principalmente de la agitación y de la geometría tanto del reactor como del agitador. k_c de la ecuación 3.17 depende del tamaño de la partícula catalítica (diámetro promedio entre 0.177 y 0.149 mm) y de la agitación. η es la razón de la velocidad de reacción global real y la velocidad de reacción que se observaría si toda la superficie interior del catalizador estuviera expuesta a las condiciones de la superficie exterior, es decir si no hay limitaciones de transferencia de masa en el interior de la partícula catalítica.

En nuestro grupo se han reportado análisis de la variación de la velocidad de reacción en función de la agitación y tamaños de partículas concluyéndose que al trabajar con agitación alta (2000 rpm [62,63]) y partículas catalíticas tamizadas a 100 mesh se obtienen efectos de transferencia de masa externa no representativos por lo que puede considerarse que tales efectos no provocan grandes cambios en la velocidades de reacción

Se ha señalado también que bajo esas condiciones el valor del factor de efectividad es cercano a la unidad, por lo que se considera un régimen dominado por la reacción; entonces es posible considerar que la velocidad global de reacción se encuentra determinada solamente por la reacción misma, entonces las ecuaciones 3.15 y 3.17 pueden escribirse de la forma:

$$r_v = k_o H f(C_H) \quad \text{Ec 3. 18}$$

y

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{1}{k} \quad \text{Ec 3. 19}$$

Donde la constante de velocidad observada es prácticamente la constante de velocidad de reacción.

Para obtener la expresión de velocidad de reacción del BF se considera que la reacción se comporta de orden cero para el H₂ y que solo es función del BF. Bajo las condiciones de operación el reactivo limitante es el BF debido a que el H₂ se encuentra en exceso por lo que es conveniente expresar la velocidad de reacción en términos del BF es decir:

$$r_{BF} = k_f(C_{BF}) \quad \text{Ec 3. 20}$$

Donde: C_{BF} = Concentración de BF en la solución.

k = constante de velocidad de reacción.

El modelo cinético de la HID de BF puede expresarse mediante una expresión del tipo de Langmuir-Hinshelwood como se ha descrito en la literatura [64].

$$r_{BF} = \frac{k K_{BF} C_{BF}}{1 + K_{BF} C_{BF}} \times \frac{K_H C_H}{1 + K_H C_H} \quad \text{Ec 3. 21}$$

Donde: K_{BF} = Constante de equilibrio de absorción-desorción del BF

K_H = Constante de equilibrio de absorción-desorción del H₂.

C_{BF} = Concentración de BF.

C_H = Concentración de H₂.

k = Constante de velocidad de reacción.

La ecuación anterior puede simplificarse debido a que las reacciones se realizaron a presiones altas de H₂ ($K_H C_H \gg 1$), si se considera baja concentración de BF el producto $K_{BF} C_{BF} \ll 1$ la ecuación se reduce a una ecuación de pseudo-primer orden que puede igualar la velocidad de desaparición de BF de la siguiente forma:

$$r_{BF} = k C_{BF} \quad \text{Ec 3. 22}$$

Combinando las ecuaciones 3. 7, 3.19 y 3.21 se obtiene:

$$kC_{BF} = - \frac{dC_{BF}}{dt} \quad \text{Ec 3. 23}$$

integrando:

$$- \ln (1 - X_{BF}) = kt \quad \text{Ec 3. 24}$$

Donde: X_{BF} = Conversión de BF.

k = Constante de velocidad de reacción de pseudoprimer orden expresada en $\text{m}^3/\text{Kg}_{\text{cat}} \text{ s}$.

Con la ecuación anterior y aplicándole metodo integral de análisis es posible determinar la constante de reacción k reportadas en el siguiente capítulo.

Para la HDS se realiza un análisis equivalente, como lo ha publicado [63] y se obtiene una expresión análoga para HDS del DBT.

$$- \ln (1 - X_{DBT}) = kt \quad \text{Ec 3. 24}$$

Donde: X_{DBT} = Conversión de DBT.

k = Constante de velocidad de reacción de pseudoprimer orden expresada en $\text{m}^3/\text{Kg}_{\text{cat}} \text{ s}$.

Capítulo IV

Resultados

IV.1 Soporte

Las isothermas obtenidas por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para los materiales de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con composición 40% y 60% en peso (TZ46) y 60% y 40% en peso (TZ64) y secados a vacío a temperatura ambiente, y calcinadas a 500 °C se presentan en el diagrama 4.1. Se observa que en ambos materiales las isothermas de adsorción corresponden al tipo V de acuerdo a la clasificación de S. Brunauer y col [60]. Este tipo de isoterma está asociada con mesoporosidad y comúnmente muestra histéresis entre la isoterma de adsorción y desorción.

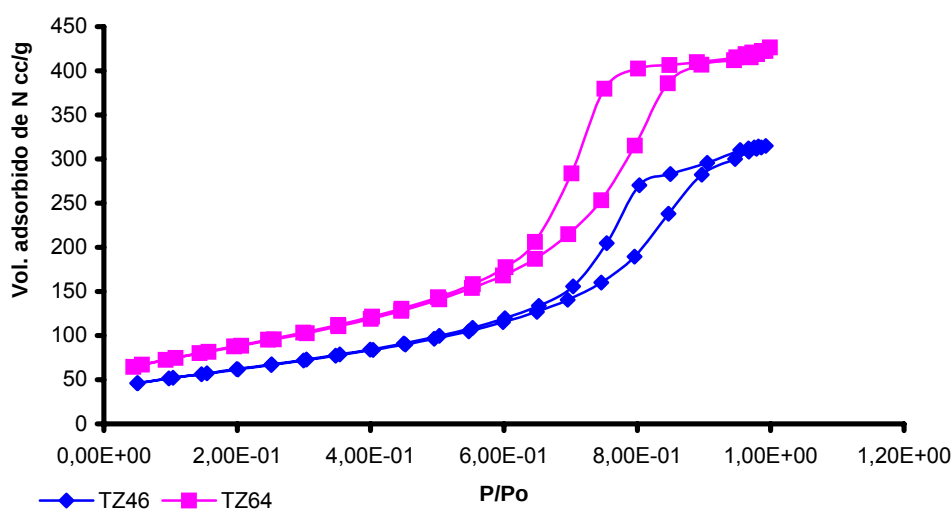


Diagrama 4.1 Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados por el método sol-gel con postratamiento térmico secados a vacío a temperatura ambiente y calcinados a 500 °C.

De acuerdo a las diferentes clases de histéresis reportadas en la literatura por J. H. de Boer [65] la histéresis presentada por las muestras de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ corresponde en ambos casos, a poros del tipo de botella es decir, cuello estrecho y cuerpo amplio.

En el diagrama 4.2 se muestra la distribución del tamaño de poro para los soportes que contienen 60 % en peso de TiO_2 y 40 % en peso de ZrO_2 (TZ64) y 40% en peso de TiO_2 y 60 % en peso de ZrO_2 (TZ46) secados en vacío a temperatura ambiente y calcinado a 500 °C.

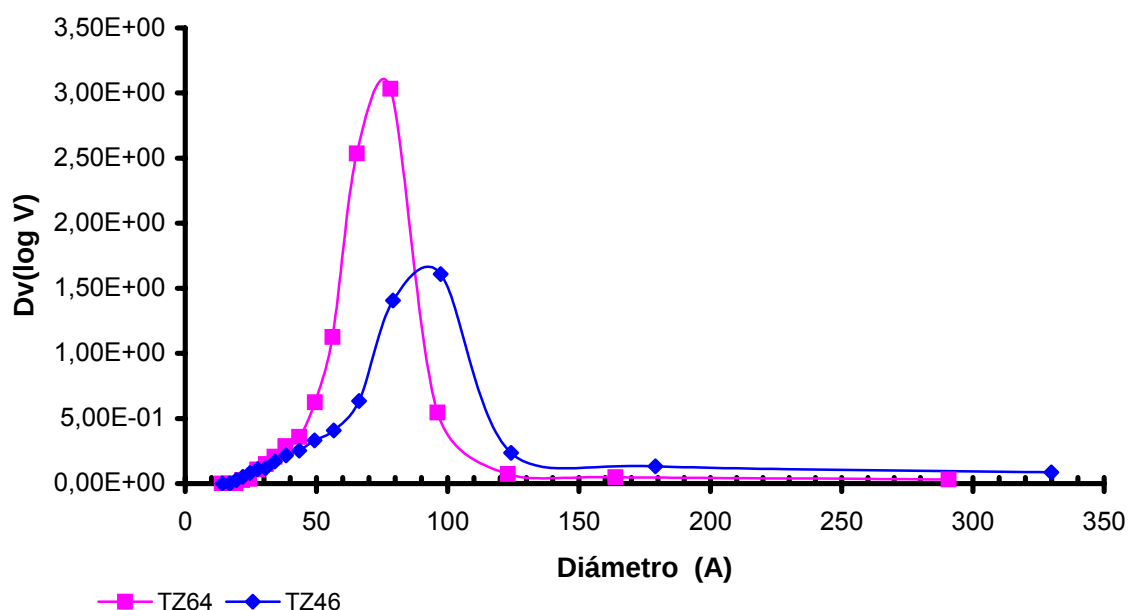


Diagrama 4.2 Distribución de tamaños de poro estimada por el método BJH para los materiales de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ secadas en vacío a temperatura ambiente y calcinados a 500 °C

Podemos observar que para el material TZ64 el máximo se encuentra en el intervalo comprendido entre 50 y 100 angstroms (Å), como diámetro de poro. Mientras que el material con menor contenido de TiO_2 presenta un máximo en entre 50 y 130 Å.

En la tabla 4.1 se muestra una comparación de los resultados de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para los materiales $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (40%-60% en peso) y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60%-40% en peso) con diferentes condiciones de secado. Se señala en la tabla las muestras que fueron secados a temperatura y presión ambiente y a temperatura ambiente con vacío de 20 in Hg.

Material	Sg m ² /g	Vp cm ³ /g	Diámetro Å
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60-40)	199.7	0.36	65

* TiO ₂ -ZrO ₂ (60-40)	321	0.66	82
TiO ₂ -ZrO ₂ (40-60)	180	0.38	49
* TiO ₂ -ZrO ₂ (40-60)	225.7	0.48	86

Tabla 1.1 Área superficial. Volumen y tamaño de poro de TiO₂-ZrO₂ calcinados a 500 °C.
(*) Materiales secados a temperatura ambiente en vacío.

Los materiales secados a vacío presentan mejores propiedades físicas que aquellos secados a presión atmosférica, en el mismo orden de magnitud que las obtenidas por Daly y col. en 1987 [39] para este óxido mixto mediante las técnicas de pH constante, cambio e incremento de pH y aquellas reportadas por Barrera y col [44]. Para explicar estos resultados se ha sugerido [59] que tanto la reacción de hidrólisis parcial de los precursores orgánicos y las escasas reacciones de condensación durante las condiciones de tratamiento térmico, posterior a la síntesis evitan la formación de enlaces metal-O-metal, lo que a su vez impide el crecimiento de cristales evitando el sinterizado de los materiales. El óxido mixto que contiene un 60 % en peso de TiO₂ a pesar de tener el segundo mayor diámetro de poro, presenta la mayor área superficial (321 m²/g) y el mayor volumen de poro (0.66 cm³/g) por lo tanto fue el seleccionado para la preparación de los catalizadores y para uso práctico, se denominó TZ64.

IV.2 Catalizadores

IV.2.1 Pruebas en reacción.

IV.2.1.1 HID de bifenilo en catalizadores de Pd y Pt soportados en TiO₂-ZrO₂.

Se realizó la hidrogenación de BF en ausencia de CS₂ en catalizadores de Pd y Pt soportados en el óxido mixto con 60 % en peso de TiO₂ y 40 % en peso de ZrO₂.

Para fines comparativos se utilizará la tabla 4.1 considerando reacción de pseudoprimer orden, como lo indicado anteriormente en la sección III.5.1.

Catalizador	% peso metal	ppm de S añadido en CS ₂	k [x10 ⁻⁵] m ³ /kg _{cat} s
-------------	--------------	--	---

Pd/TZ64	1	0	9.3
Pt/TZ64	1	0	31.9
PdPt/TZ64	1 (4/1: Pd/Pt)	0	35.2
Pt/Al₂O₃*^a	1	0	6.83
PdPt/Al₂O₃*^b	1 (4/1: Pd/Pt)	0	1.47
Pd/TZ64	1	680	0.0050
Pt/TZ64	1	680	0.0030
PdPt/TZ64	1 (4/1: Pd/Pt)	680	0.35
Pt/Al₂O₃*^a	1	275	3.1
PdPt/Al₂O₃*^b	1 (4/1: Pd/Pt)	550	0.13

Tabla 4.1 Constantes de velocidad de reacción de pseudoprimer orden de HID de BF en catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en TiO₂ZrO₂

*Muestras tomadas del trabajo de H. Ramírez [66]. Precursores de la fase activa: ^a ácido hexa-cloro platínico, ^b tetra amino platino II cloro hidratado y tetra amino paladio II cloro mono-hidratado.

Para los experimentos de HID de BF en ausencia de CS₂, el catalizador de Pt exhibe una constante de velocidad de reacción 3 veces mayor a la de la muestra de Pd. La muestra de PdPt presenta una constante 10 % mayor que la del Pt.

Para fines comparativos un catalizador de Pt soportado en alúmina comercial probado en la HID de BF bajo las mismas condiciones de operación presenta una k de $6.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{Kg}_{\text{cat}} \text{ s}$ mientras que un catalizador de PdPt soportado en alúmina presenta una k de $1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$ [66] por lo que los catalizadores de Pt y PdPt/TZ64 son mayores por factores de ca. 4.7 y 24. Lo anterior indica un efecto positivo asociado a la naturaleza del soporte de TiO₂-ZrO₂.

Se observa un efecto de sinergia en el catalizador de PdPt/TZ64 ya que al sumar las contribuciones individuales de los catalizadores monometálicos, en función a la razón en peso utilizada para preparar el catalizador bimetálico, se alcanza un valor de $13.8 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$, mientras que de la evaluación catalítica de ese catalizador se obtiene una k con un valor 2.5.

Para la serie de experimentos con 680 ppm de S se observa un decremento en la constante de velocidad de reacción de más de 99% para los catalizadores de Pd y Pt, con

respecto a los valores obtenidos sin este compuesto. Es notorio que para el catalizador de PdPt la constante de velocidad de reacción decrece 99 veces, respecto al valor obtenido en ausencia de S. Los decrementos anteriormente señalados se deben al envenenamiento de las fases metálicas por el azufre como se ha reportado en la literatura [16,17].

En los catalizadores de Pt y PdPt soportados en alúmina comercial, se observan decrementos de 95% y 91% respectivamente aunque hay que considerar que la concentración de S es menor en ambos casos a la utilizada en este trabajo.

En particular, el efecto del CS₂ sobre PdPt soportado en TiO₂-ZrO₂ es menor y apunta hacia una resistencia mayor al envenenamiento por S. Este catalizador presenta una constante de velocidad de reacción de aproximadamente 45 veces más que la de los catalizadores monometálicos juntos.

En el diagrama 4.3 se muestran los rendimientos de la reacción de HID de BF en ausencia de CS₂ con el catalizador de Pd/TZ64. A conversiones inferiores del 13 % no es posible diferenciar cual es el producto principal entre el CHB y el BCH. A partir del 13 % hasta aproximadamente el 70 % de conversión el producto principal es el CHB, producto intermedio en la HID de BF. Finalmente a altas conversiones el CHB se hidrogena para dar paso al BCH, debido a que ya ha disminuido la concentración de BF por lo tanto el producto principal al término de la reacción es el BCH. Lo anterior muestra una buena capacidad hidrogenante del Pd, que permite hidrogenar, a altas conversiones de BF, el segundo anillo de la molécula para formar BCH.

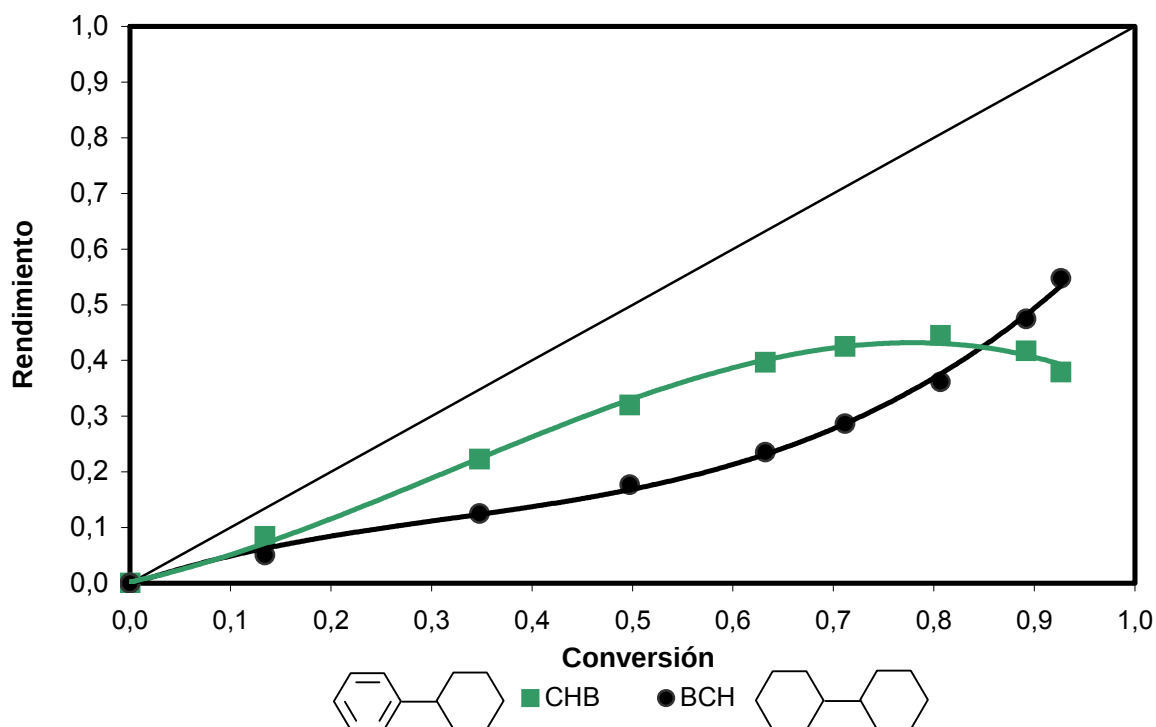


Diagrama 4.3 Rendimientos de productos de la reacción de HID de BF en función de la conversión en Pd/TiO₂-ZrO₂ en ausencia de CS₂

En el diagrama 4.4 se muestran los rendimientos de la reacción de HID de BF con el catalizador de Pt/TZ64 en ausencia de CS₂. Podemos observar que el CHB es escasamente el producto principal en conversiones por debajo del 5 %. Una vez superado el 8 % de conversión el CHB reacciona rápidamente, por lo tanto, a lo largo de la reacción, su rendimiento se mantiene por debajo del 20 % y el producto principal es BCH. Lo anterior indica que el catalizador de Pt/TZ64 tiene una capacidad hidrogenante muy superior a aquella de Pd, debido a que el segundo ciclo se hidrogena más rápido, es decir, a bajas conversiones de BF.

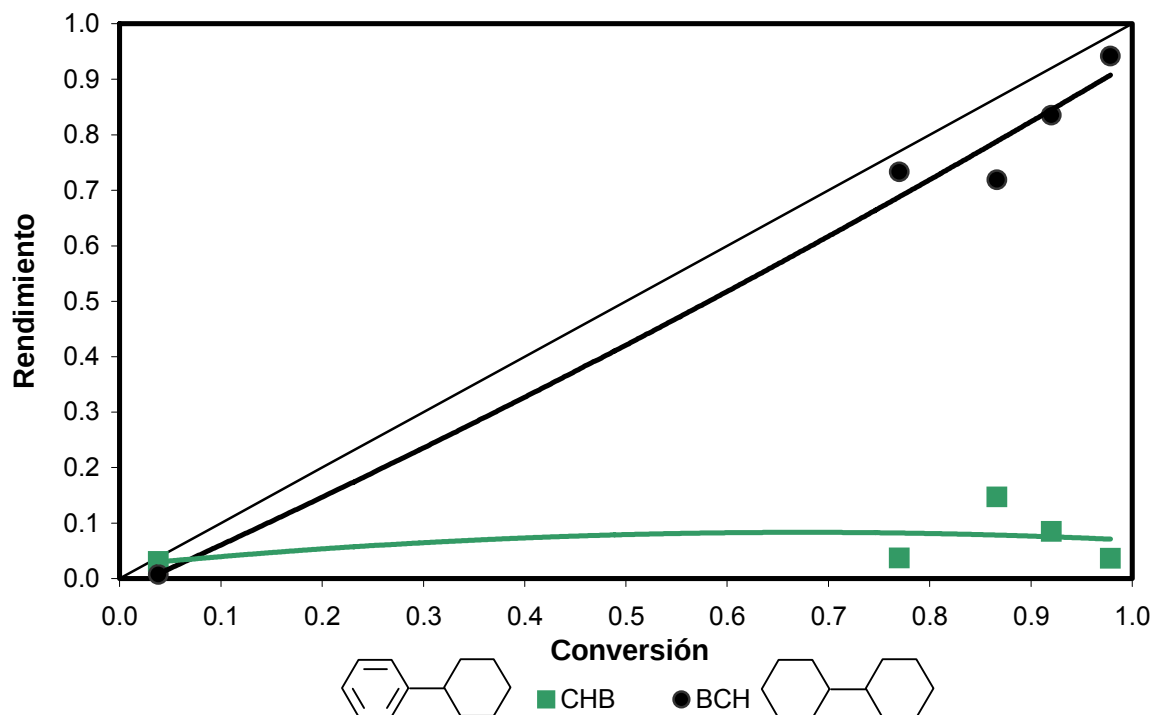


Diagrama 4.4 Rendimientos de productos de la reacción de HID de BF en función de la conversión en Pt/TiO₂-ZrO₂.

El diagrama 4.5 muestra la evolución de los rendimientos en la reacción de HID de BF al utilizar un catalizador bimetalico de PdPt/TZ64. A conversiones menores al 20 % el único producto es CHB el cual, una vez que se ha alcanzado una conversión superior al 23 % de BF, empieza a reaccionar para producir BCH. Cuando la conversión de BF es de un 35 % el CHB deja de ser el producto principal ya que a partir de este momento reacciona muy rápidamente para formar BCH. Finalmente cuando la conversión es superior al 65 % el rendimiento esta orientado en mayor proporción hacia BCH.

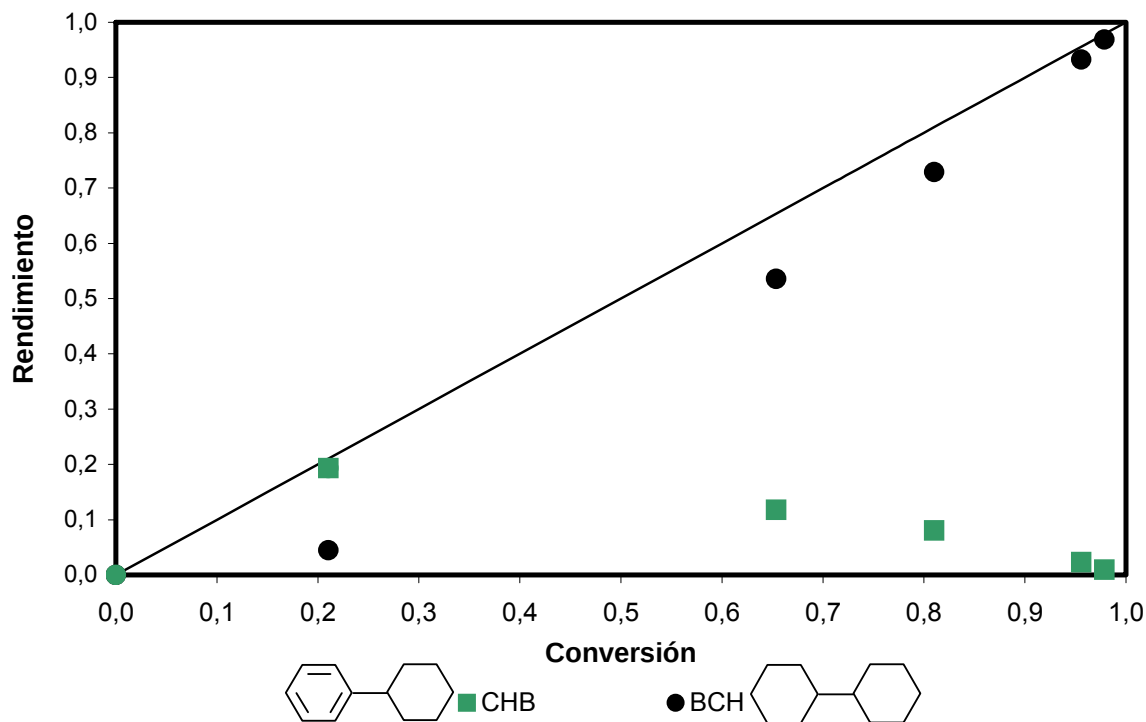


Diagrama 4.5 Rendimientos de productos de la reacción de HID de BF en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂

La HID de BF empleando cualquiera de los tres catalizadores alcanza conversiones del 100 %. Además, al final en todos los experimentos se ha hidrogenado BF hasta BCH sin que se presenten productos del rompimiento de BF o sus derivados como se muestra en el esquema de reacción presentado en el diagrama 2.1. La diferencia principal entre estos catalizadores radica en la distribución de los rendimientos de los productos. Claramente se observa que con Pt se obtiene más rendimiento hacia el producto de hidrogenación completa (BCH) que con Pd. Considerando lo señalado en la sección II.1.3, hidrogenar el segundo anillo aromático es una etapa difícil y en el diagrama 4.5 el BCH se obtiene desde las primeras muestras como producto principal. El efecto de adicionar el Pt al Pd (Pd/Pt = 4) puede observarse precisamente en la velocidad de hidrogenación del segundo anillo ya que con el catalizador bimetálico el punto de intersección de las curvas de los rendimientos de CHB y BCH cambia de más de 80% de conversión (con el Pd puro) a 34 % de conversión.

IV.2.1.2 HDS de DBT en catalizadores de Pd y Pt soportados en TiO₂-ZrO₂.

En el capítulo de antecedentes se ha señalado que en la HDS de DBT se presentan dos rutas de reacción; la hidrogenación dando un producto parcialmente hidrogenado antes del rompimiento del enlace C – S y la ruta de desulfuración directa en la que se rompe el enlace C – S produciendo BF. Las reacciones de HDS de DBT en este trabajo se realizan de acuerdo al esquema de reacción para DBT propuesto por Houalla [52], en el que se señalan las dos rutas de HDS indicadas anteriormente y la producción de BCH como producto final de ambas rutas.

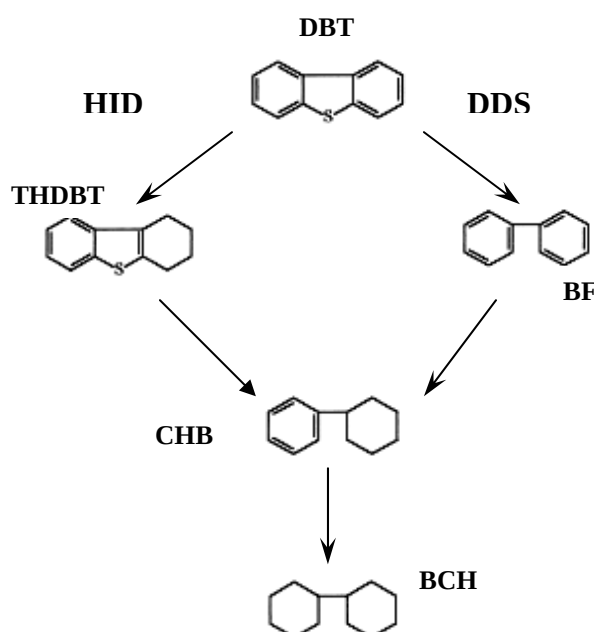


Diagrama 4.6 Red de reacción de DBT sobre catalizador de NiMo/Al₂O₃ propuesto Houalla y col. (1980) [52].

En la tabla 4.2 se resumen las constantes de velocidad de reacción obtenidas en HDS de DBT después de 480 minutos de reacción, considerando reacción de pseudoprimer orden.

Parámetro	Catalizador				
	Pd/TZ64	Pt/TZ64	PdPt/TZ64	4Pd-Pt/A	Comercial
$k = [x \cdot 10^{-5}] \text{ m}^3 / \text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$	2.46	5.07	4.69	1.26 *	5.23*

Tabla 4.2 Constantes de velocidad de reacción de pseudo primer orden de HDS de DBT en catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en TiO₂ZrO₂. * Datos obtenidos por nuestro grupo de trabajo.

En la tabla 4.2 es posible observar que el catalizador de Pt/TZ64 es el más activo para HDS de DBT y la constante de velocidad de reacción reportada es dos veces mayor que el catalizador de Pd/TZ64.

En la tabla 4.2 también se observa que la constante de velocidad obtenida para el catalizador de Pd/TZ64 es 95% mayor que la determinada para el catalizador de 4-Pd-Pt soportado en alúmina.

En la reacción de HDS de DBT con PdPt/TZ64, la constante de velocidad de reacción es 7 % menor que la obtenida con el catalizador de Pt/TZ64, por lo tanto se considera que son prácticamente iguales. Sin embargo, las constantes obtenidas con los catalizadores de Pt/TZ64 y PdPt/TZ64 son 10% y 3% menores respecto a la obtenida para el catalizador comercial.

En el diagrama 4.7 se muestra la distribución de los rendimientos de la HDS de DBT en función de la conversión con el catalizador de Pd/TZ64. A conversiones bajas el producto principal es BF mientras que el THDBT apenas se distingue su formación (cerca de un 3% de rendimiento). A partir de los primeros 60 minutos de reacción, se incrementa la producción de CHF y comienza a disminuir el rendimiento de BF a partir de este punto. Cuando se ha logrado una conversión del 51% y el BF es aún el producto con mayor rendimiento 30% (180 minutos de reacción), el CHB ya presenta un rendimiento de 15% y es mayor que THDBT que se mantiene con un rendimiento de 4%. Durante los siguientes 300 minutos de reacción, se mantiene el orden de los rendimientos. La vía de hidrogenólisis se ve favorecida en el dominio de las concentraciones estudiadas aunque la hidrogenación lleva a productos como THDBT, que se hidrodeshulfura para formar CHB. Por otro lado, como se señaló anteriormente, algunos autores han reportado que bajo las condiciones de HDS los compuestos de BF ya no se hidrogenan para producir CHB [48,49,50,51]. En este caso, se nota una disminución en el rendimiento de BF que puede conducir hacia la hidrogenación de este compuesto. Adicionalmente, se tiene rendimiento hacia el BCH, lo que confirmaría esta hidrogenación de los anillos aromáticos con este catalizador.

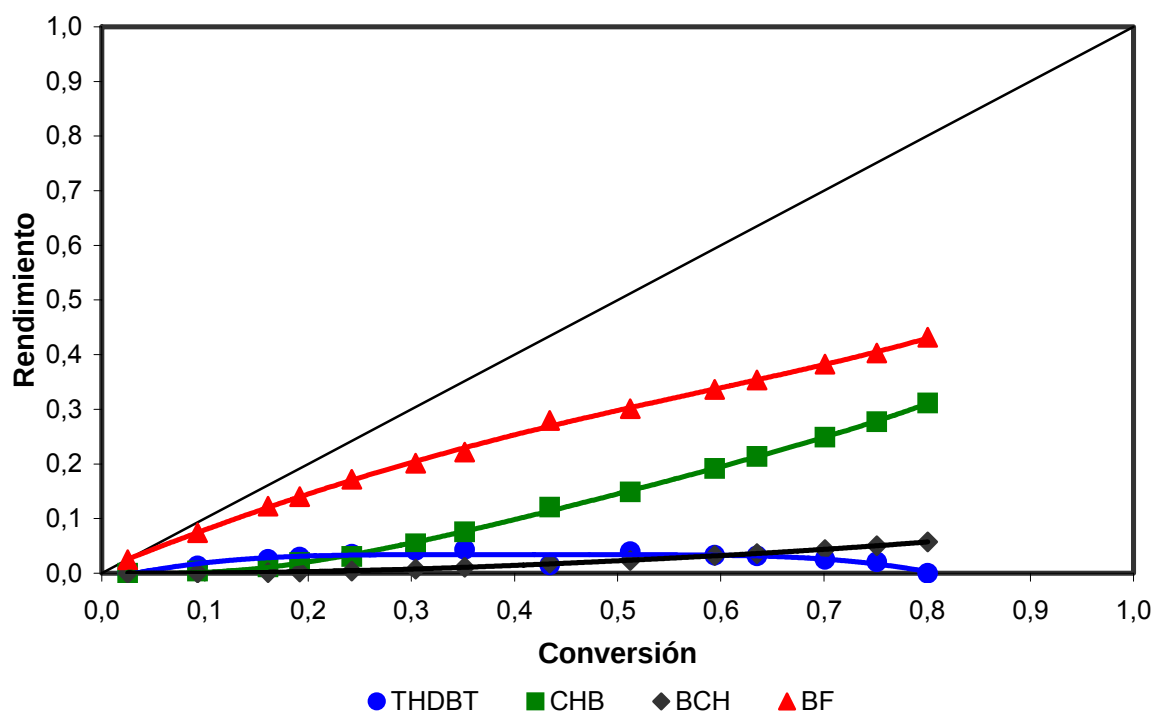


Diagrama 4.7 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión en Pd/TiO₂-ZrO₂

La distribución de los rendimientos para la reacción de HDS de DBT en presencia del catalizador de Pt/TZ64 es diferente al caso de Pd/TZ64. Lo anterior se observa en el diagrama 4.8 donde es fácilmente identificable que el rendimiento durante toda la reacción está orientado a la formación de BF. A concentraciones altas de DBT el producto principal es BF. El CHB se empieza a formar cuando se ha alcanzado una conversión de 40% de DBT, es decir una vez que han transcurrido los primeros 60 minutos de reacción. Al alcanzar conversiones superiores al 85% se observan cambios en las pendientes de las curvas de rendimiento de BF y de CHB, lo que sugiere que se hidrogena uno de los anillos bencénicos del BF para producir CHB. El rendimiento final de BF es de 75%, mientras que el CHB se incrementa de 15 a 19%. Finalmente se observa que a lo largo de la reacción los rendimientos tanto del BCH como el rendimiento del THDBT son inferiores al 3%.

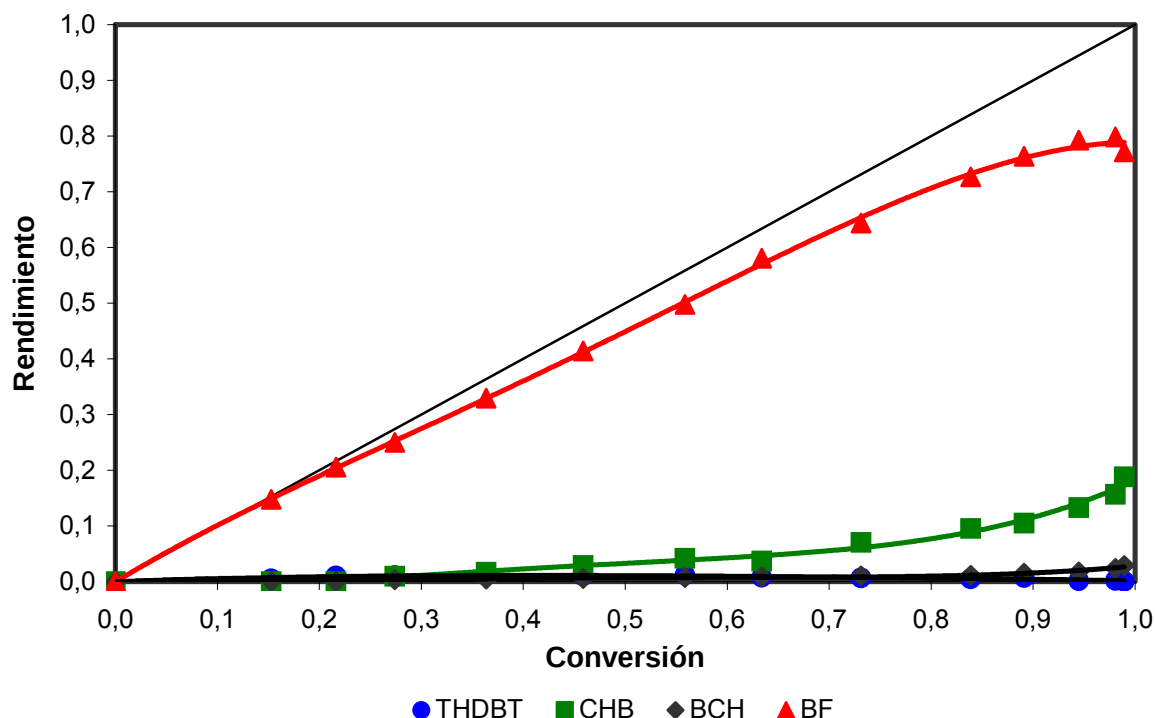


Diagrama 4.8 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión en Pt/TiO₂-ZrO₂

De acuerdo al comportamiento de las curvas de los rendimientos de la HDS de DBT en presencia del catalizador de Pt/TZ64 podemos señalar que con este catalizador se favorece principalmente la vía de desulfuración directa. Sin embargo es posible hidrogenar BF para producir CHB, aunque esto se presenta a conversiones altas de DBT lo cual contrasta con algunos reportes de la literatura para sistemas de NiMo/Al₂O₃ [47,48,49,50].

Los rendimientos de los productos de la HDS de DBT en función de la conversión para el catalizador bimetalico de PdPt son mostrados en el diagrama 4.9. En este caso podemos observar que a conversiones bajas de DBT el producto principal es el BF seguido del THDBT los cuales, cuando la conversión es de 13%, presentan rendimientos de 10% y 3% respectivamente. También, a partir de este punto se observa el incremento en el rendimiento de CHB. A una conversión de 37% se observa que el rendimiento máximo que alcanza el THDBT es de 4%.

A conversiones bajas (60%) de DBT el comportamiento es similar a la reacción con el catalizador de Pd. Como puede observarse a conversiones superiores al 90% el incremento del rendimiento del BF es pequeño y alcanza un máximo de 47% a los 420 minutos de reacción, lo cual corresponde a una conversión de 96% de DBT. En este punto el rendimiento del CHB es ya de 40% y es considerable la presencia de BCH con un

rendimiento de 8%. A los 480 minutos de reacción se alcanza una conversión de 99% de DBT, los productos principales son el CHB y el BF con 45% y 44% respectivamente. El BCH sólo alcanza un rendimiento de 10% en este caso, y aunque este rendimiento es bajo, es el mayor rendimiento de BCH que se presenta para la HDS de DBT de todo el conjunto de catalizadores. El THDBT tiene el mismo comportamiento que en el caso del catalizador de Pd/TZ64.

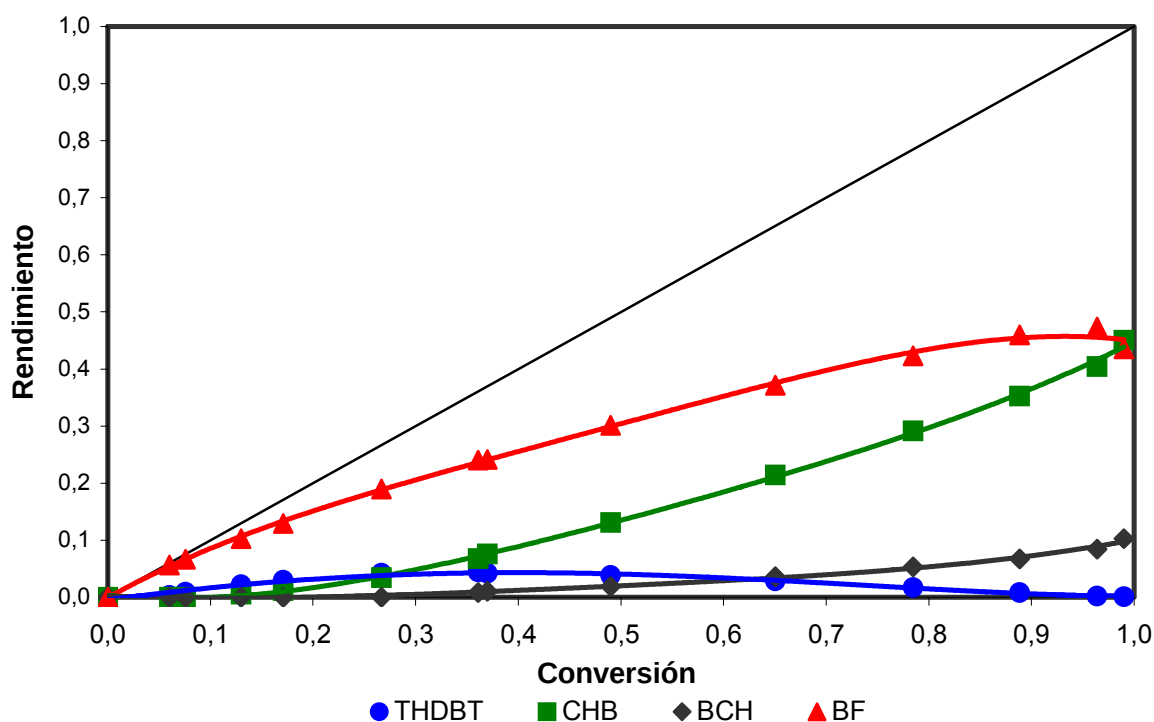


Diagrama 4.9 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de DBT en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂.

De los diagramas 4.7 y 4.9 se observa que el catalizador de PdPt y el catalizador de Pd poseen la misma selectividad. Además es posible señalar que en PdPt/TZ64 aumenta la actividad del Pd debido a la presencia del Pt lo anterior considerando que la fase metálica en del catalizador bimetalico posee 80% de Pd.

IV.2.1.3 HDS de 4,6 DMDBT en catalizadores de Pd y Pt soportados en TiO₂-ZrO₂

De igual forma que la HDS de DBT, en la literatura se ha señalado que la reacción de 4,6 DMDBT se realiza por dos rutas: HID y DDS. Si se supone que no se presentan reacciones de isomerización ni de rompimiento como se ha señalado en la literatura

[54,67,68], se obtiene prácticamente el mismo esquema que el propuesto para el DBT (ver diagrama 4.10).

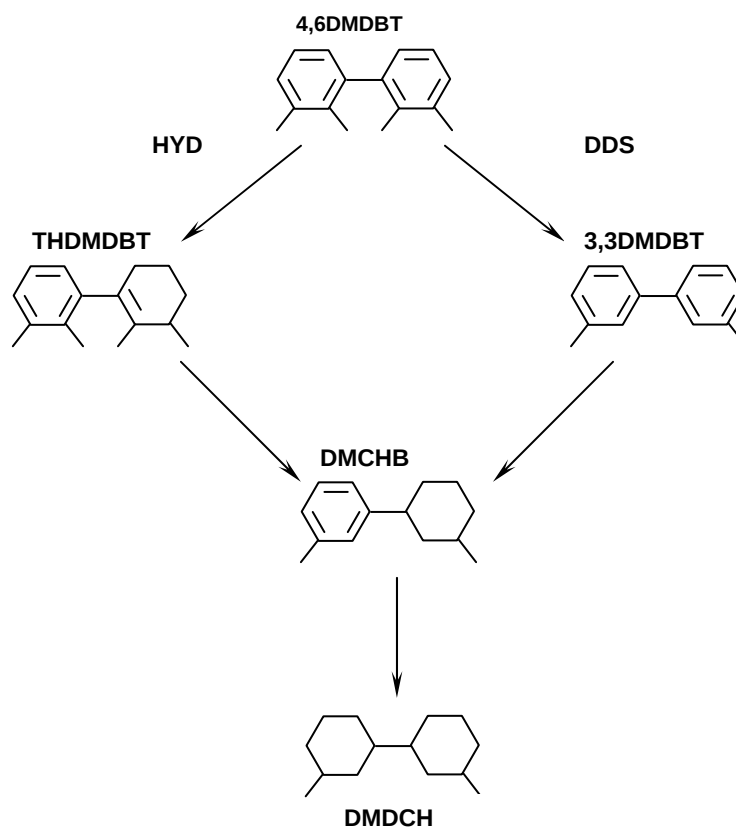
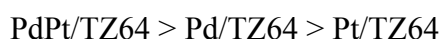


Diagrama 4.10 Red de reacción de 4,6DMDBT

La tabla 4.3 presenta las constantes de velocidad de reacción considerando reacción de pseudoprimer orden para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Podemos observar que el orden de reactividad del 4,6DMDBT en los catalizadores empleados es:



A diferencia de lo ocurrido en la HDS de DBT en este caso el catalizador bimetálico de PdPt es el que presenta una constante de velocidad de reacción 100% mayor que la constante de la muestra de Pt y la del catalizador de Pd posee una k 25% mayor que la del catalizador de Pt como se indica en la tabla 4.3. Por lo anterior, al presentar el catalizador de Pt menor actividad, es posible indicar que la HDS de 4,6DMDBT con el catalizador PdPt/TZ64 primero se hidrogena parcialmente la molécula y después se rompe el enlace C-S, como señala la ruta de HID en el diagrama 4.10.

Las constantes de velocidad de reacción de HDS de 4,6-DMDBT obtenida en los catalizadores de Pd/TZ64, Pt/TZ64 y PdPt/TZ64 son significativamente superiores (2.7, 2.2 y 4.5 veces respectivamente) que la obtenida en el catalizador comercial de NiMo.

	Catalizador				
Parámetro	Pd/TZ64	Pt/TZ64	PdPt/TZ64	PdPt/Al ₂ O ₃	Comercial
k [x 10 ⁻⁵] m ³ / kg _{cat} s	1.56	1.25	2.58	0.28*	0.57*

Tabla 4.3 Constantes de velocidad de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT en catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en TiO₂ZrO₂

En el diagrama 4.11 se presentan los rendimientos en función de la conversión de la reacción de HDS de 4,6 DMDBT en presencia de Pd/TZ64. Podemos observar que a bajas conversiones de 4,6-DMDBT el producto principal es THDMDBT, seguido de una pequeña cantidad de 3'3DMBF mientras que DMCHB y DMBCH son prácticamente cero. Después del 20% de conversión se observa que estos dos últimos productos se empiezan a formar, lo cual coincide con el cambio en la pendiente de la curva del rendimiento de THDMDBT. Cuando se ha logrado una conversión de 21% de 4,6-DMDBT los rendimientos son de 13% para THDMDBT, un 4% para DMDCHB un 2% tanto para 3'3DMBF como para DMBCH. A una conversión de 34%, se obtiene el mayor rendimiento para THDMDBT, 16% y los rendimientos del DMCHB y DMBCH son 9% y 7% respectivamente. A partir de este punto el rendimiento del THDMDBT disminuye y al final de la reacción se ha logrado una conversión de 59% de 4,6-DMDBT con un rendimiento del THDMDBT es de 12% y el producto principal es el DMDCH con un rendimiento de 23%, seguido del DMCHB con un rendimiento de 21%. Es importante señalar que el 3'3DMBF presenta un rendimiento muy bajo 6%.

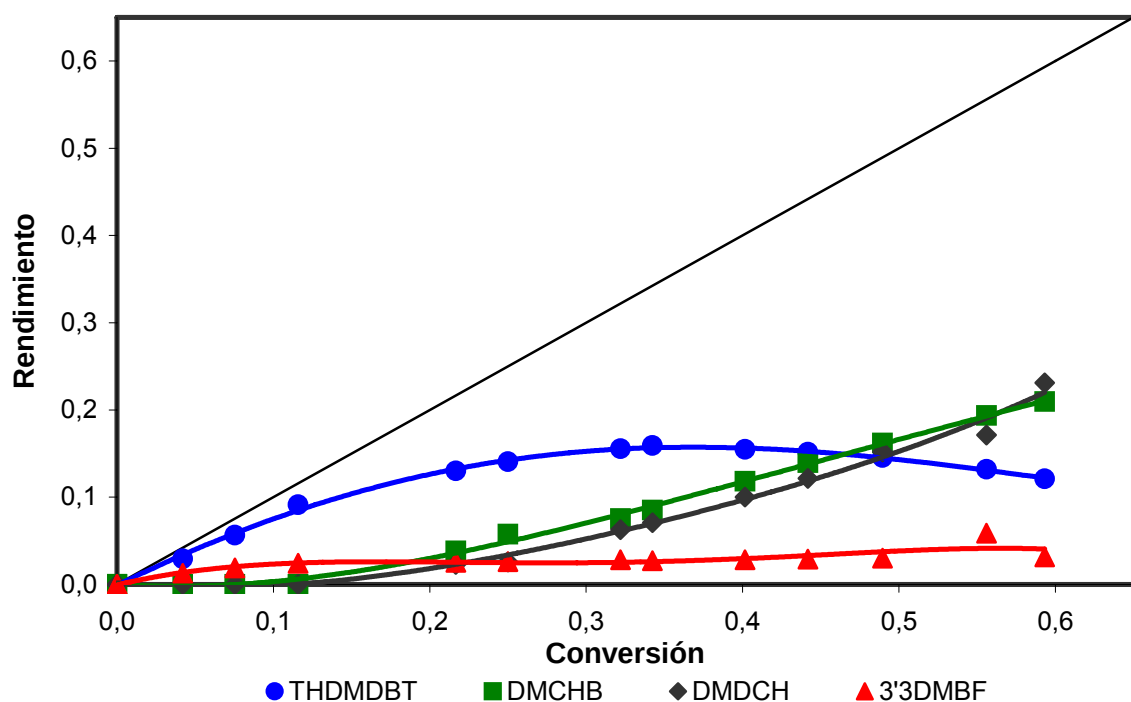


Diagrama 4.11 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en función de la conversión en Pd/TiO₂-ZrO₂

Del diagrama 4.11 podemos observar que la vía de HDS del 4,6DMDBT que se favorece es la HID presentada en el diagrama 4.10. Lo cual se deduce del rendimiento alcanzado por el THDMDBT, que al hidrogenarse de forma consecutiva genera al DMCHB y deriva en la producción de DMDCH como producto final. El rendimiento del 3'3DMBF es muy bajo debido al impedimento estérico del 4,6DMDBT.

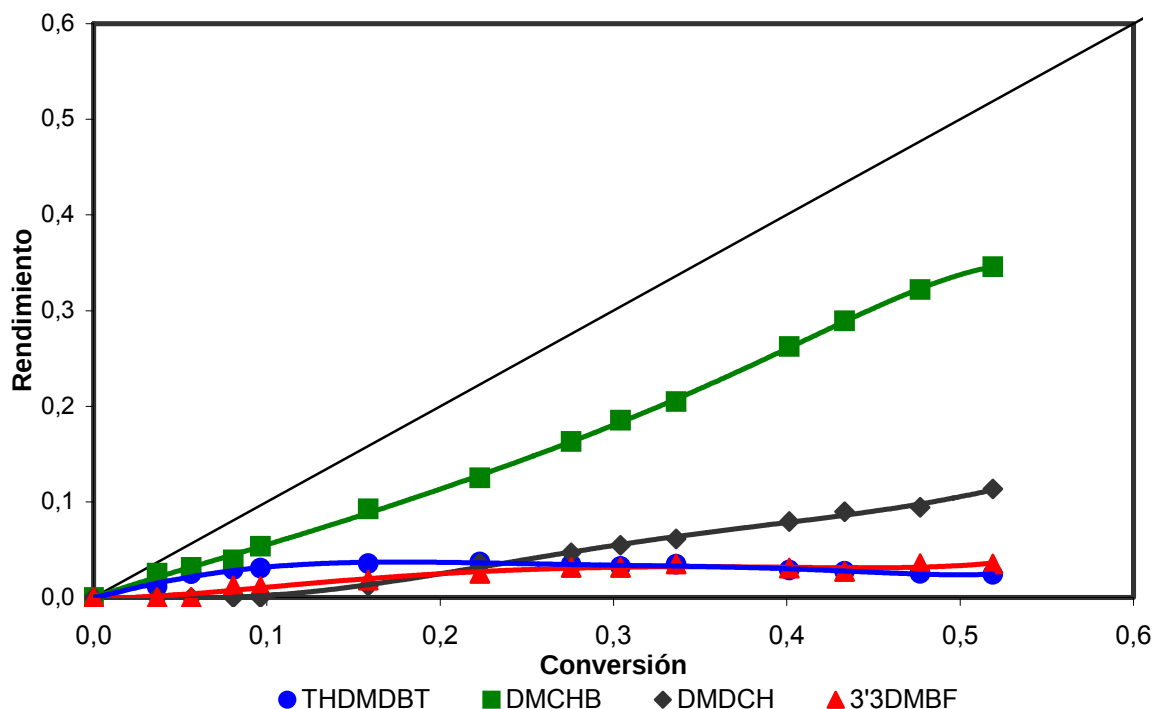


Diagrama 4.12 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en función de la conversión en Pt/TiO₂-ZrO₂

La distribución de los productos de la HDS del 4,6DMDBT en presencia del catalizador de Pt/TZ64 se muestra en el diagrama 4.12. La conversión de 4,6DMDBT obtenida al final de 480 minutos de reacción es 52%. En este caso el producto principal a lo largo de la reacción es DMCHB con un rendimiento a 50% de conversión de 35%. Cabe señalar que a conversiones de 4,6 DMDBT menores al 10% el THDBT es un producto importante, aún más que 3'3 DMBF aunque para conversiones superiores al 15% estos dos productos presentan rendimientos similares 2% y 4% respectivamente al final de la reacción. Finalmente cuando la conversión del 4,6DMDBT supera el 10% es posible observar el rendimiento del producto DMDCH para el cual el rendimiento máximo es de 12 %.

El rendimiento del DMCHB en presencia de Pt/TZ64, de acuerdo al comportamiento de la curva del diagrama 4.12, es mayor significativamente al observado para el catalizador de Pd. Por lo anterior, y a partir del esquema de reacción de HDS de 4,6 DMDBT presentado en el diagrama 4.10, se asume que hay una hidrogenación parcial seguida por una hidrogenólisis para esta molécula.

En el diagrama 4.13 podemos observar que la HDS de 4,6DMDBT con el catalizador bimetalico genera una distribución de los rendimientos de los productos con algunos elementos en común con las presentadas por los catalizadores monometalicos. Lo anterior

puede observarse en la forma de la curva del rendimiento del THDMBT la cual tiene un máximo (14.37 %) cuando la conversión del 4,6DMDBT es de 34%. Otro punto a destacar es que con el catalizador bimetalico el producto principal al final de la reacción, es DMDCH (40%) seguido de DMCHB (32%) mientras que el rendimiento de THDMBT decrece hasta 6% al concluir los 480 minutos de reacción y la conversión del 4,6DMDBT es de 79%. Es decir hay mayor HID de los anillos bencénicos que la obtenida con los catalizadores monometálicos. También resalta el hecho de que en este experimento la producción de 3'3DMBF es la más baja.

Relacionando lo anterior con el esquema de reacción del diagrama 4.10 se observa que catalizador de PdPt/TZ64 se favorece la vía de HID en la HDS de 4,6DMDBT mientras que hay muy bajo rendimiento del 3'3DMBF. Es decir, prácticamente es nula la aportación de la vía de DDS.

Ya se ha señalado que el Pt hidrogenoliza el enlace C – S. Sin embargo, en el sólido con Pd – Pt se observa un incremento importante en la hidrogenación.

En HDS de DBT no se nota lo anteriormente descrito, porque aparentemente en el catalizador de Pt domina la DDS. En el caso la HDS de 4,6DMDBT la vía de DDS estaría limitada, por lo que la reacción procede por una hidrogenación parcial seguida de la hidrogenólisis del enlace C – S.

En base a la revisión bibliográfica, lo anterior puede explicarse considerando que la adsorción del 4,6DMDBT se realiza a través de los anillos bencénicos de la molécula [49,50] y no por medio del átomo de S.

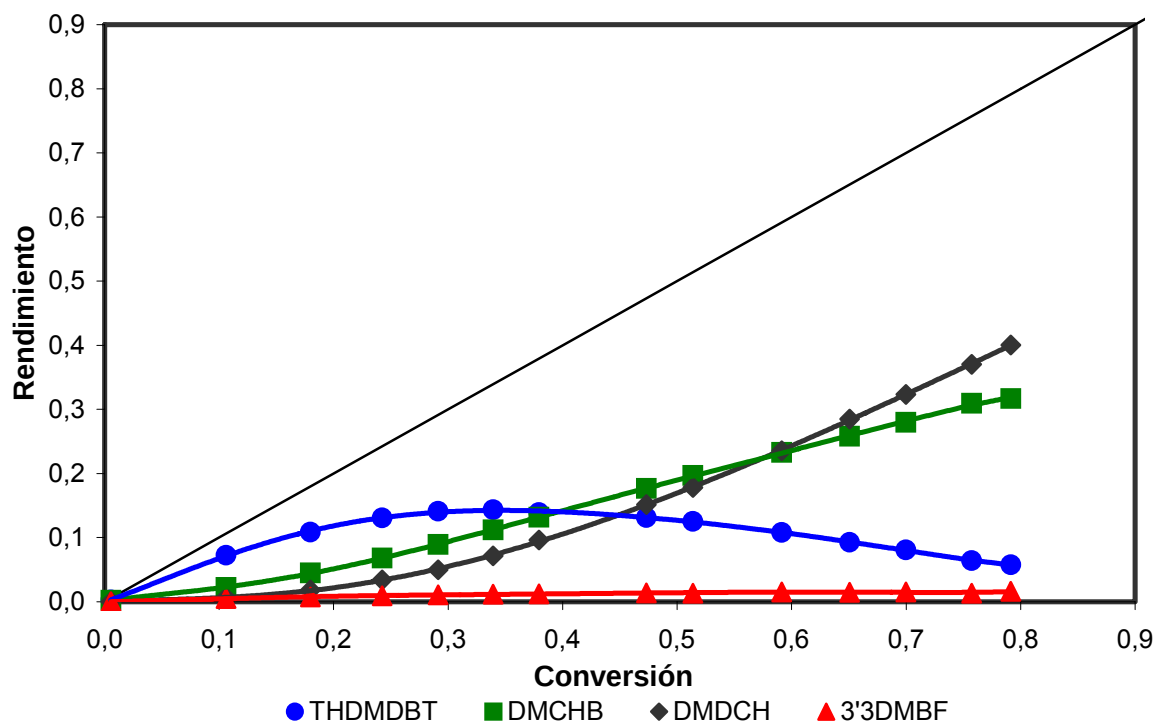


Diagrama 4.13 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂

IV.2.1.4 HID de bifenilo + HDS de 4,6 DMDBT en catalizadores de Pd y Pt soportados en TiO₂-ZrO₂

En la tabla 4.4 se reportan las constantes de velocidades de reacción de la HID de BF en competencia con la HDS de 4,6DMDBT en presencia del catalizador PdPt/TZ64. Es notable que al realizar la HID de BF en presencia de 4,6DMDBT la constante de velocidad de reacción decrece por un factor de 45 aproximadamente. Podemos observar que los valores de k son muy similares con 100 y 200 ppm de S para ambas reacciones. Sin embargo, cuando se aumenta la concentración de azufre a 300 ppm dicho factor se duplica.

Constantes de velocidad de reacción k				
Reacción	ppm de S en 4,6 DMDBT			
	0	100	200	300
HID de BF $k [x 10^{-5}] \text{ m}^3 / \text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$	35	0.77	0.77	0.39
HDS de 4,6DMDBT $k [x 10^{-5}] \text{ m}^3 / \text{kg}_{\text{cat}} \text{ s}$	N/A	6.0	7.6	3.4

Tabla 4.4 Constantes de velocidad de las reacciones de HID de BF en competencia con HDS de 4,6-DMDBT en presencia de PdPt soportado en TiO₂ZrO₂ para diferentes concentraciones de S.

La constante de velocidad de reacción de la HDS de 4,6DMDBT en presencia de BF cuando se tienen 200 ppm de S es 27% mayor que en la que se utilizaron 100 ppm S. Al aumentar la concentración de 200 ppm de S a 300 ppm de S la k disminuye más del 50%.

En el diagrama 4.14 se presenta la distribución de los rendimientos de la conversión en la HID de BF en competencia con la HDS de 4,6DMDBT (100 ppm de S) con el catalizador de PdPt/TZ64. Podemos observar que la constante de velocidad de reacción de HID de BF en este caso es muy baja comparada con aquella obtenida en HID de BF realizada sin la competencia de la HDS (ver diagrama 4.5) donde se obtuvieron conversiones de 100 % mientras que bajo las mismas condiciones de operación (a excepción de la temperatura) y con 100 ppm de S como 4,6DMDBT la conversión máxima alcanzada es de 37% y con los rendimientos para CHB y BCH de 32 % y 5% respectivamente.

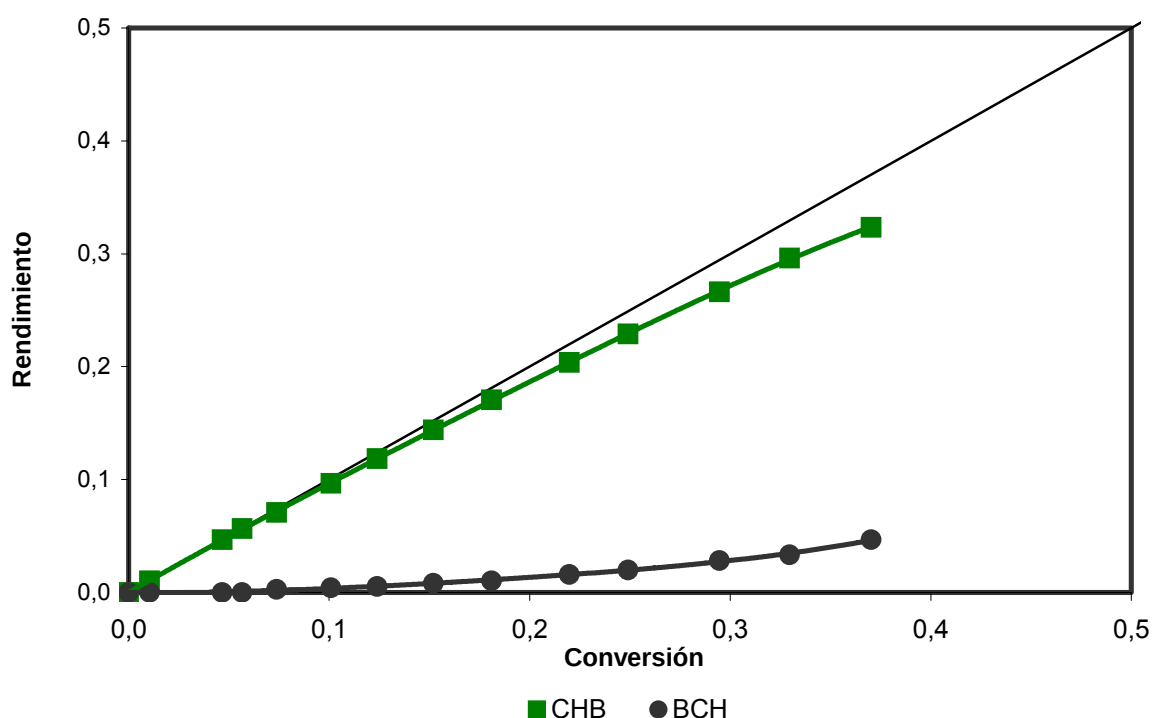


Diagrama 4.14 Rendimientos de productos de la reacción de HID de BF en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂ y en presencia de 4,6-DMDBT con 100 ppm de S.

El diagrama 4.15 muestra la distribución de los rendimientos de los productos de la conversión de 4,6DMDBT correspondiente a 100 ppm de S, realizada en competencia con la HID de BF. Podemos observar que cuando se logra la conversión de 30% de 4,6DMDBT el producto principal es THDMDBT con un rendimiento de 13% seguido de DMCHB y DMDCH con 10% y 8% respectivamente. Cuando la conversión del

4,6DMDBT es casi del 50 % el rendimiento para el THDMDBT es el más bajo de los productos mencionados anteriormente con 5%. En ese punto el producto principal es el DMCHB con un rendimiento de 25% mientras que el DMDCH tiene un rendimiento de 15%. A conversiones superiores al 50 % se observa que el rendimiento de THDMDBT decrece hasta un valor de cero a los 360 minutos de reacción. Hacia el final del experimento, después de los 480 minutos de reacción, se ha logrado una conversión de 96% de 4,6DMDBT y los productos principales son DMDCH y DMCHB con 48.27 % y 45.53 % respectivamente. Es importante resaltar que durante toda la reacción el rendimiento de 3'3DMBF es muy bajo con un máximo de 4 % a los 120 minutos y al final de la reacción solo alcanza un 3%.

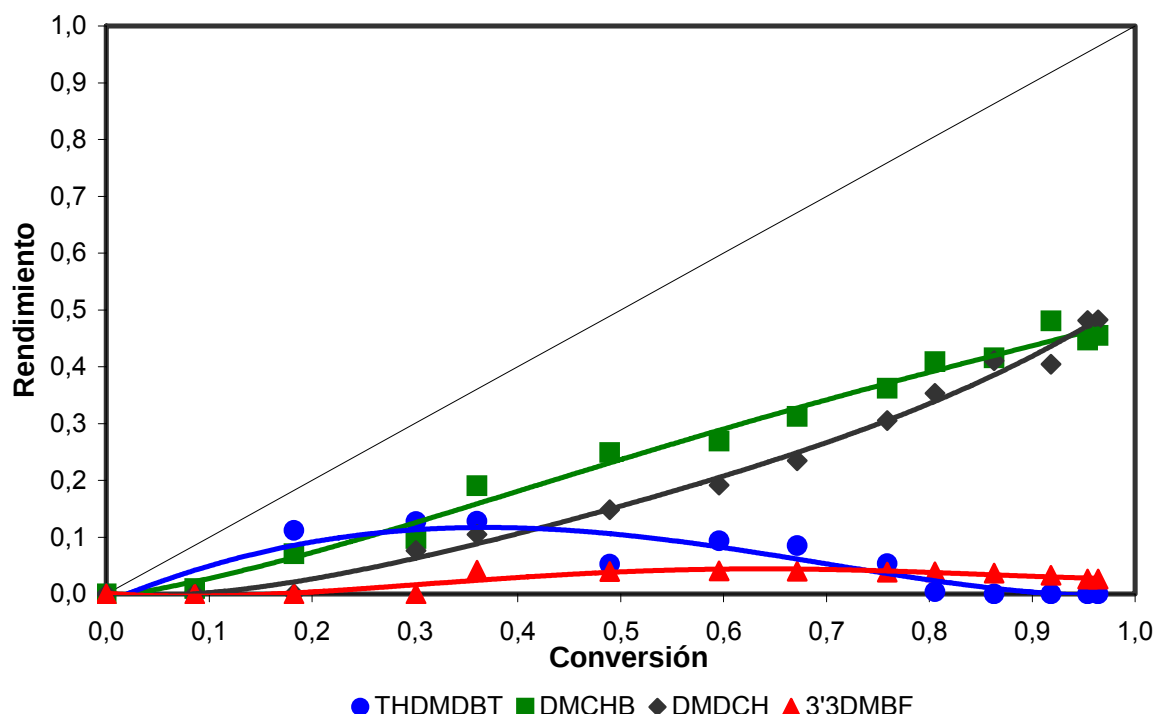


Diagrama 4.15 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂ y en presencia de BF (100 ppm de S).

El comportamiento de la distribución de los rendimientos de la conversión del BF en la HID en competencia con la HDS de 4,6DMDBT equivalente a 200 ppm de S se muestra en el diagrama 4.16. Es claro que tanto la conversión de BF como la distribución de los rendimientos de los productos obtenidos para DMCHB y DMDCH (32% y 5 % respectivamente) con 200 ppm de S son prácticamente los mismos que los obtenidos con 100 ppm de S.

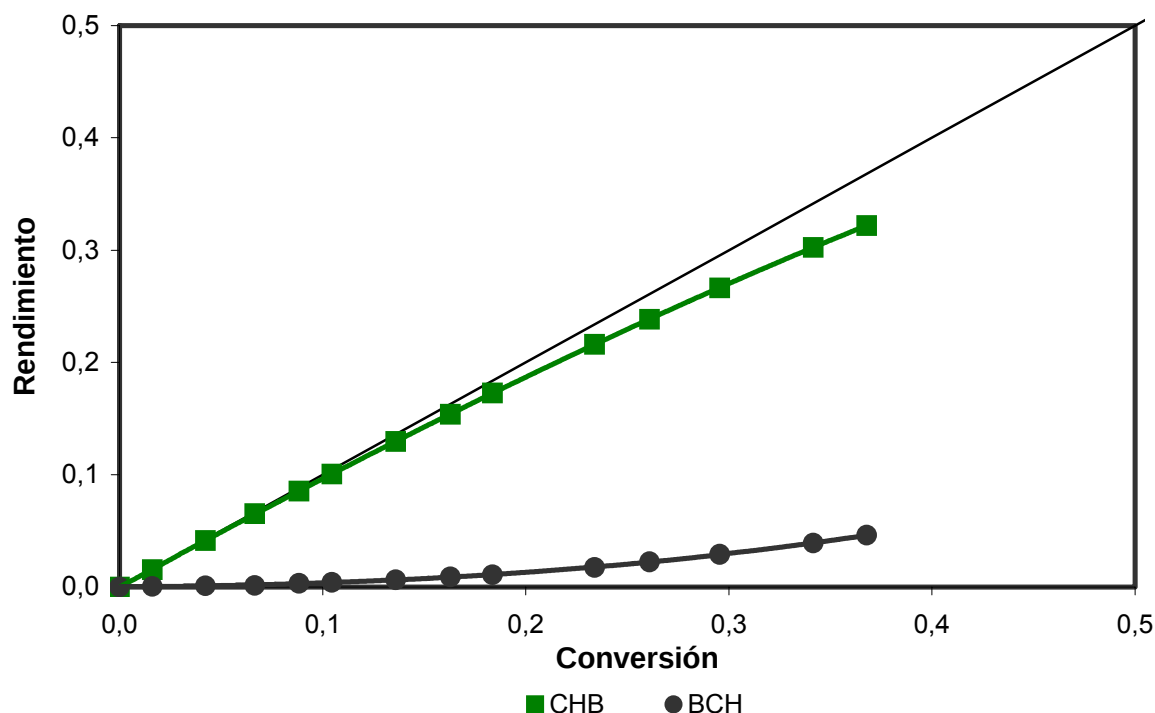


Diagrama 4.16 Rendimientos de productos de la reacción de HID de BF en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂ y en presencia de 4,6-DMDBT con 200 ppm de S.

En el diagrama 4.17 se presenta la distribución de los rendimientos de la HDS de 4,6DMDBT equivalente 200 ppm de S y realizada en competencia con HID de BF. A conversiones de 4,6DMDBT menores al 36% los productos principales son THDMDBT con rendimiento de 13% y DMCHF que tiene un rendimiento de 13%. En este punto ya es notable el rendimiento de DMDCH con un 10%. Al incrementar la conversión de 4,6DMDBT alrededor de un 10 %, la distribución del rendimiento de los productos ha cambiado siendo el orden DMCHF, DMDCH, THDMDBT con 17%, 15% y 12% respectivamente. Cuando la conversión de 4,6DMDBT es aproximadamente de 65% el producto principal es el DMDCH con 28% seguido de DMCHF con 26%, en este punto ya se observa que el rendimiento de THDMDBT esta decreciendo pues es de 10%. La conversión de 100 % de 4,6DMDBT se alcanza a los 360 minutos de reacción con una distribución de rendimiento de 56% y 42% para el DMDCH y DMCHF respectivamente. A los 480 minutos de reacción el rendimiento para el DMDCH solo se incrementa en un 3% y el rendimiento de DMCHF disminuye aproximadamente un 2%. Durante la reacción el rendimiento de 3'3DMBF es inferior al 2 % su máximo (1.4 %) lo alcanza cuando han transcurrido 360 minutos pero dos horas después es cero.

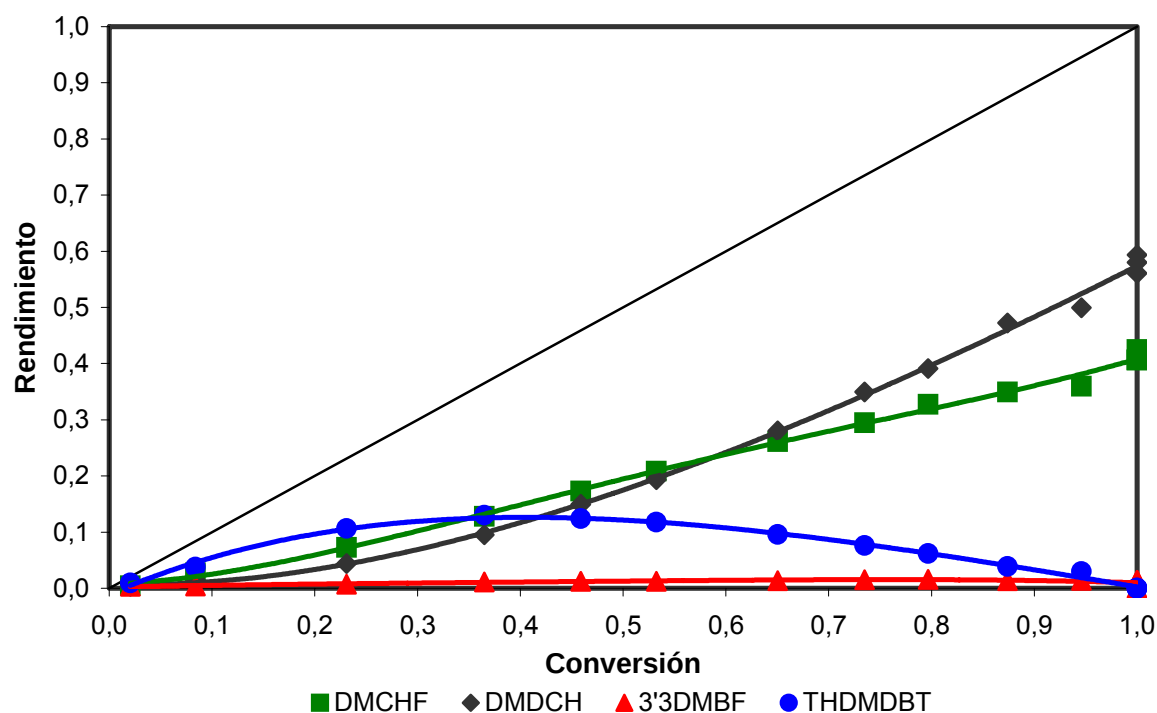


Diagrama 4.17 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂ y en presencia de BF (200 ppm de S).

El diagrama 4.17 es muy similar al diagrama 4.13, una de las diferencias principales es que se obtiene una conversión de 100 % de 4,6DMDBT y otra diferencia importante entre ambos diagramas es que en el diagrama 4.13 podemos relacionar ambas curvas del rendimiento de THDMDBT con el hecho de que la ruta de hidrogenación es la más favorecida en HDS de 4,6DMDBT a estas concentraciones.

El diagrama 4.18 corresponde a la distribución de los rendimientos de los productos de la HID del BF en competencia con HDS de 4,6DMDBT correspondiente a 300 ppm de S. Como se observa, la HID de BF se reduce aproximadamente 41% respecto a la conversión de BF obtenida con 100 ppm de S siendo la conversión del BF de 22% mientras que los rendimientos al final de los 480 minutos de reacción son 20% y 2 % para CHB y BCH respectivamente.

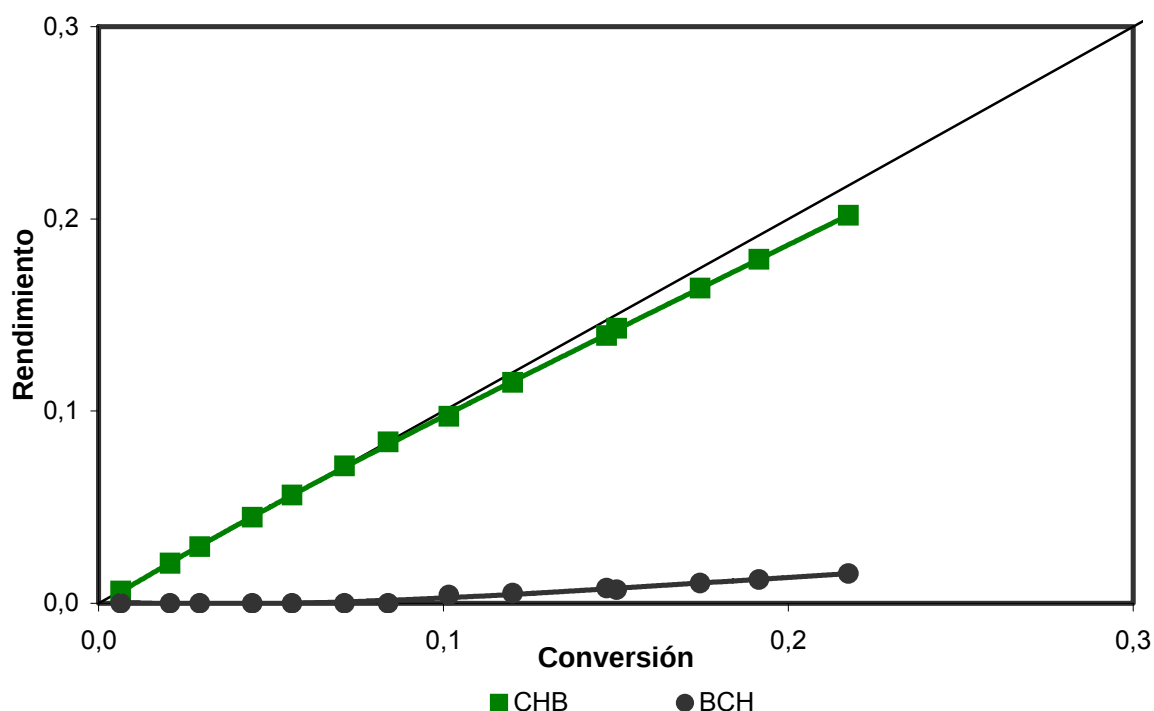


Diagrama 4.18 Rendimientos de productos de la reacción de HID de BF en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂ y en presencia de 4,6-DMDBT con 300 ppm de S.

En el diagrama 4.19 se presenta la distribución de los rendimientos de HDS de 4,6DMDBT equivalente a 300 ppm de S realizada en competencia con HID de BF. Como en los casos anteriores a conversiones bajas el producto principal es THDMDBT. Cuando se ha alcanzado una conversión del 32% de 4,6DMDBT el rendimiento de THDMDB es de 13% seguido de DMCHF con 10% y de DMDCH con 7%. Cuando la conversión del 4,6DMDBT es de 40% el THDMDBT presenta su máximo valor 13% aunque el producto principal es DMCHF puesto que su rendimiento es de 14% mientras que el rendimiento de DMDCH es de 10 %. Esta distribución de los rendimientos cambia cuando la conversión es de 59%, el producto principal es el DMDCH con un rendimiento de 25% seguido de DMCHF con 22% en este punto se observa claramente que el rendimiento de THDMDBT decrece como en los casos anteriores. Finalmente, después de 480 minutos de reacción, la conversión de 4,6DMDBT alcanzada es de 82% mientras que los productos principales son DMDCH y DMCHF con rendimientos de 43% y 32% respectivamente. Es importante señalar que los rendimientos tanto de THDMDBT como de 3'3DMBF no llegan a ser cero como ocurrió con 100 ppm y 200 ppm de S.

En el diagrama 4.19 es posible observar que es muy similar al diagrama 4.13 de igual forma que en el caso anterior se presenta inhibición por compuestos aromáticos [54]. Sin

embargo, en este caso no hay que perder de vista el hecho de que se alimentaron 300 ppm de S como 4,6DMDBT. Por lo tanto la razón de la disminución en la conversión del 4,6DMDBT, respecto a los resultados obtenidos con 200 ppm de S en 4,6DMDBT, puede ser efecto tanto de la presencia de compuestos aromáticos como del inhibición por S.

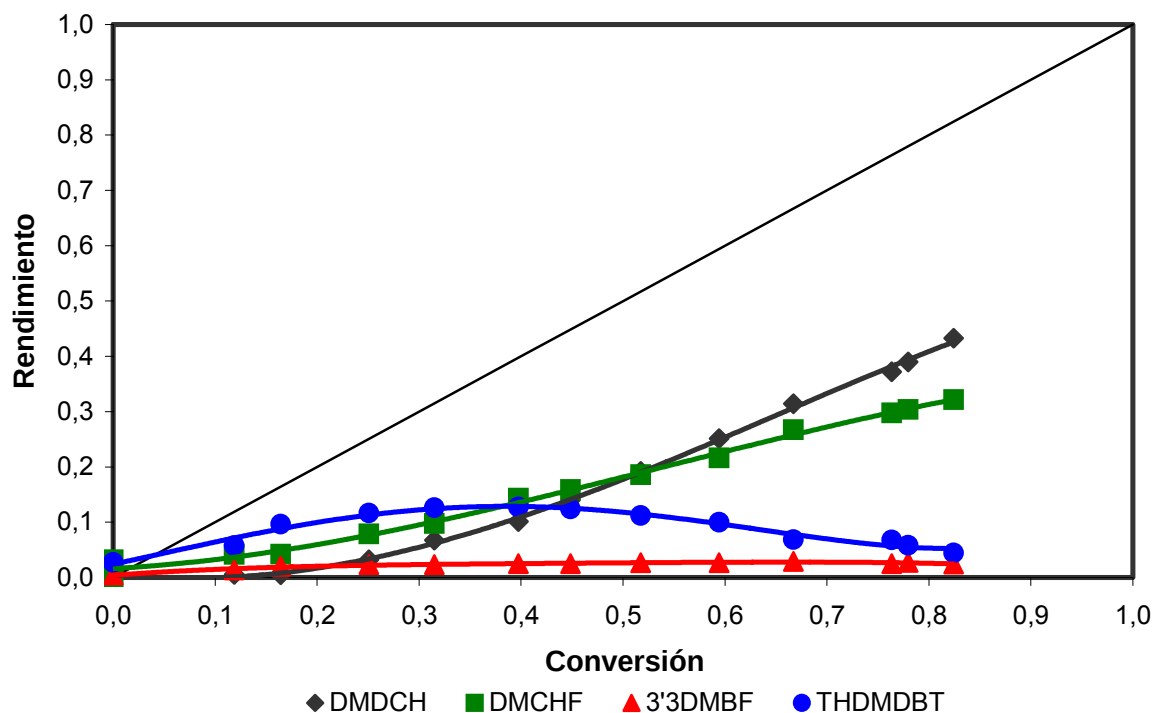


Diagrama 4.19 Rendimientos de productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en función de la conversión en PdPt/TiO₂-ZrO₂ y en presencia de BF (300 ppm de S).

IV.3 Caracterización del soporte TZ64 y catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en TZ64

IV.3.1 Reducción a Temperatura programada.

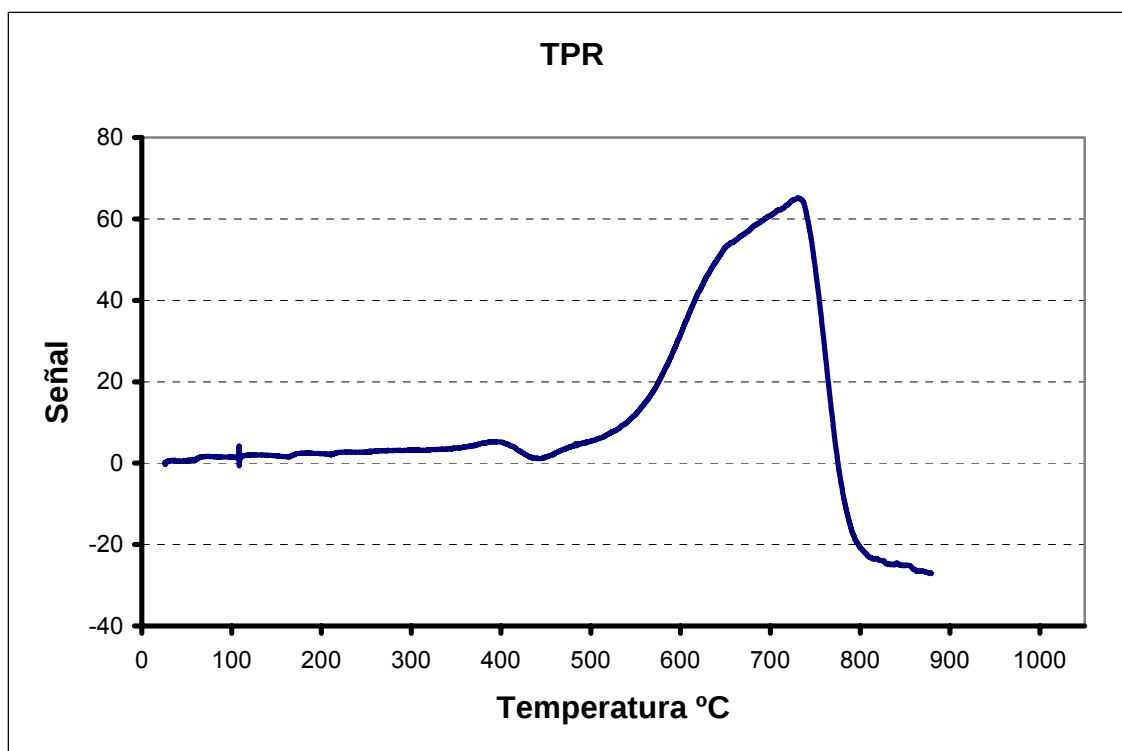


Diagrama 4.20 Perfil de reducción del soporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

El diagrama 4.20 presenta el perfil del análisis de TPR realizado al soporte TZ64. El perfil muestra una señal a partir de 500°C que se atribuye a la reducción de la titanía, ya que de acuerdo con Neuman y col [69] el TiO_2 es parcialmente reducido a TiO_{2-x} en hidrógeno a temperaturas superiores a 500 °C. Esta reducción es característica del cambio de fase del TiO_2 de amorfa a anatasa en las condiciones del análisis [44]. La reducción del soporte presenta dos máximos a temperaturas de 650 y 720 °C los cuales podrían atribuirse a la reducción de TiO_2 superficial y del bulk volumen respectivamente [70] lo anterior debido a que ZrO_2 no registra consumo de hidrógeno [71]. Al realizar la desconvolución de la curva entre 450 °C y 775 °C (ver apéndice A.2) podemos notar que suceden cuatro eventos de reducción probablemente atribuibles a diversas especies TiO_{2-x} . Con la mayor contribución del evento que presenta el pico máximo en 657 °C.

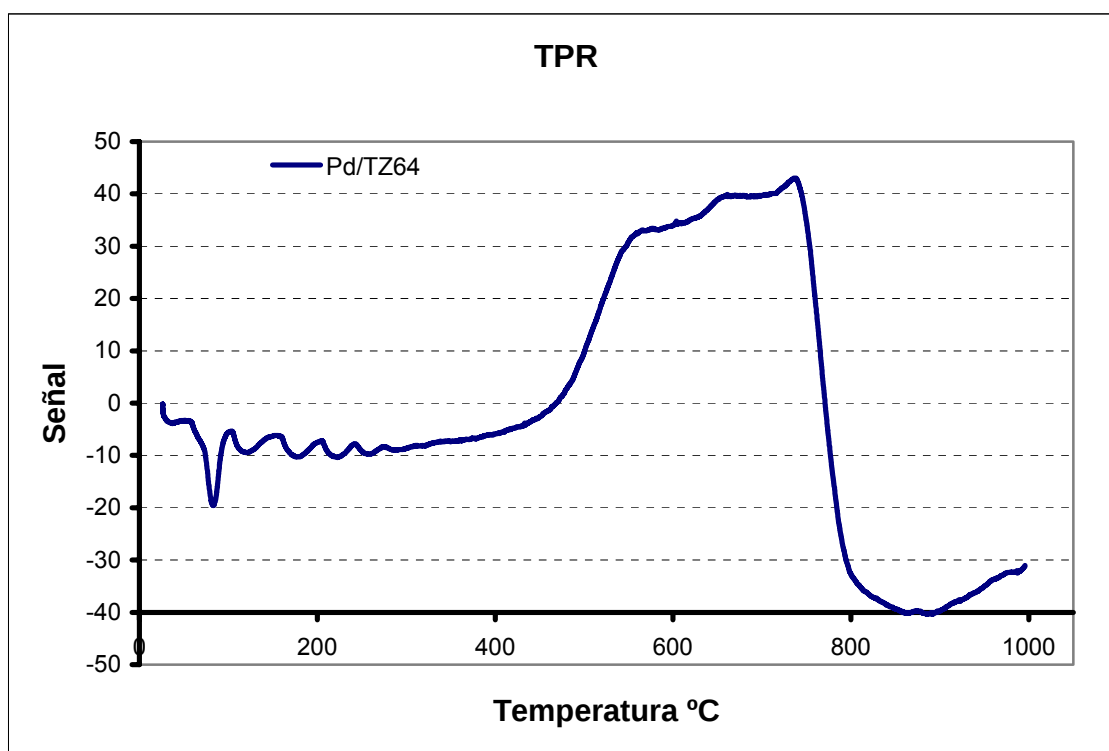


Diagrama 4.21 Gráfico de perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Pd soportado en TZ64

En el diagrama 4.21 se muestran los perfiles de los análisis de TPR realizados a los catalizadores monometálicos. El Pd es fácilmente reducible a temperatura ambiente [72] además recientemente [73] se ha reportado que el Pd soportado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ es reducido a temperaturas inferiores a 10 °C por lo que podemos observar que a baja temperatura, alrededor de 90 °C, se forma un pico negativo que se ha sugerido en la literatura, corresponde a la descomposición del hidruro de Pd- β [74]. La formación de pequeños picos entre 100 °C y 250 °C coincide con la que se presenta en Pd/ Al_2O_3 y pueden ser atribuidos a la reducción del Pd de volumen. Durante el resto del TPR (que corresponde a temperaturas superiores a 450 °C) pueden observarse diferencia entre el perfil de TPR de este catalizador respecto al perfil del soporte la cual se muestra con mayor claridad en el apéndice A.2. Al realizar la desconvolución de la curva de TPR correspondiente al catalizador de Pd/TZ64 se observaron dos diferencias en relación a lo obtenido en el TPR del soporte puro; a) un evento de reducción más en 600 a 650 °C y b) la disminución del área bajo la curva. Lo anterior puede estar relacionado al efecto de la adición de Pd al soporte.

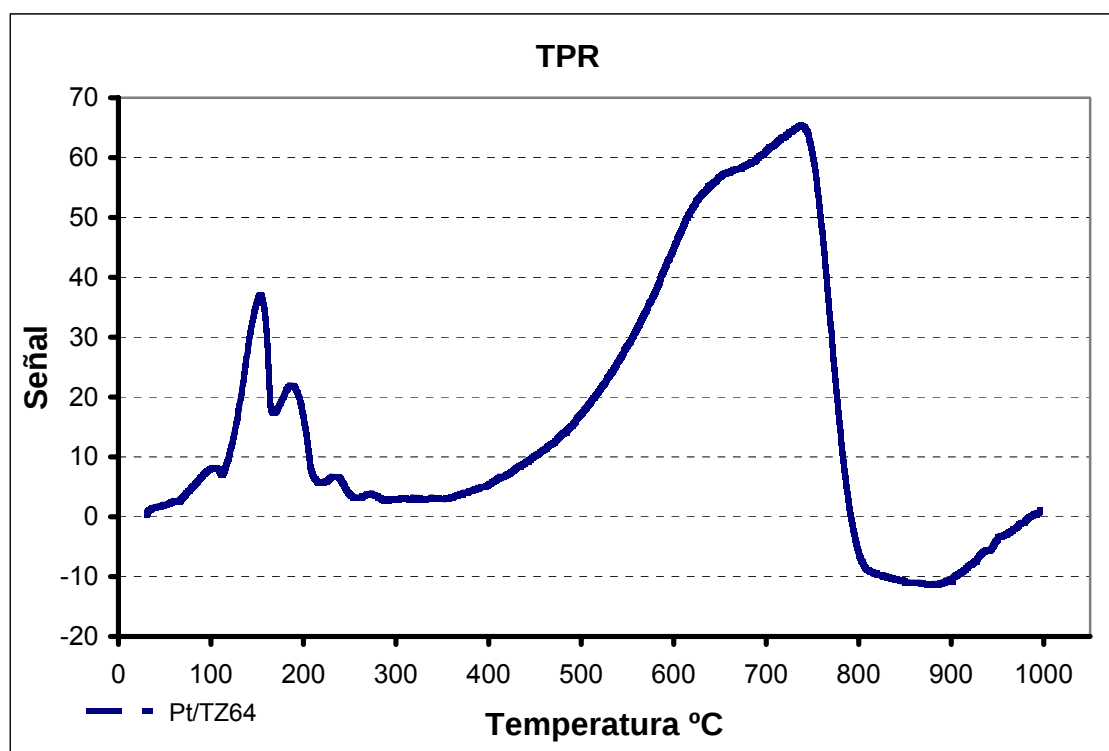


Diagrama 4.22 Gráfico de perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Pt soportado en TZ64

En el diagrama 4.22 se muestra el perfil del análisis de TPR correspondiente al catalizador Pt/TZ64. Es posible observar que en éste soporte el Pt se reduce a menor temperatura que en Al_2O_3 es decir a 140 °C [66]. En 180 y 230 °C se presenta una reducción de partículas superficiales de Pt. La reducción correspondiente a estas dos últimas temperaturas podrían atribuirse la reducción de Pt menos accesibles en partículas de mayor tamaño y a especies oxocloradas [75] respectivamente. Mattos y col [76] han reportado que el perfil de la TPR de Pt/ ZrO_2 presenta una reducción a 386 °C y es atribuida a la reducción del soporte promovida a través del spillover de especies de hidrógeno. Por otra parte Lu y col [77] han reportado que el ZrO_2 en óxidos mixtos de TiO_2 - ZrO_2 (Razón molar $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1$) preparados por co-precipitación evita la migración de especies de TiO_x del bulk a la superficie de Pt. Al realizar la desconvolución de la curva de TPR de Pt/TZ64 de la parte correspondiente a la reducción del soporte se observa que presenta los mismos eventos de reducción obtenidos en la TPR del soporte puro. Sin embargo es importante señalar que el área debajo de la curva es 58 % mayor que la calculada para el soporte puro, lo cual podría ser consecuencia de la adición de Pt.

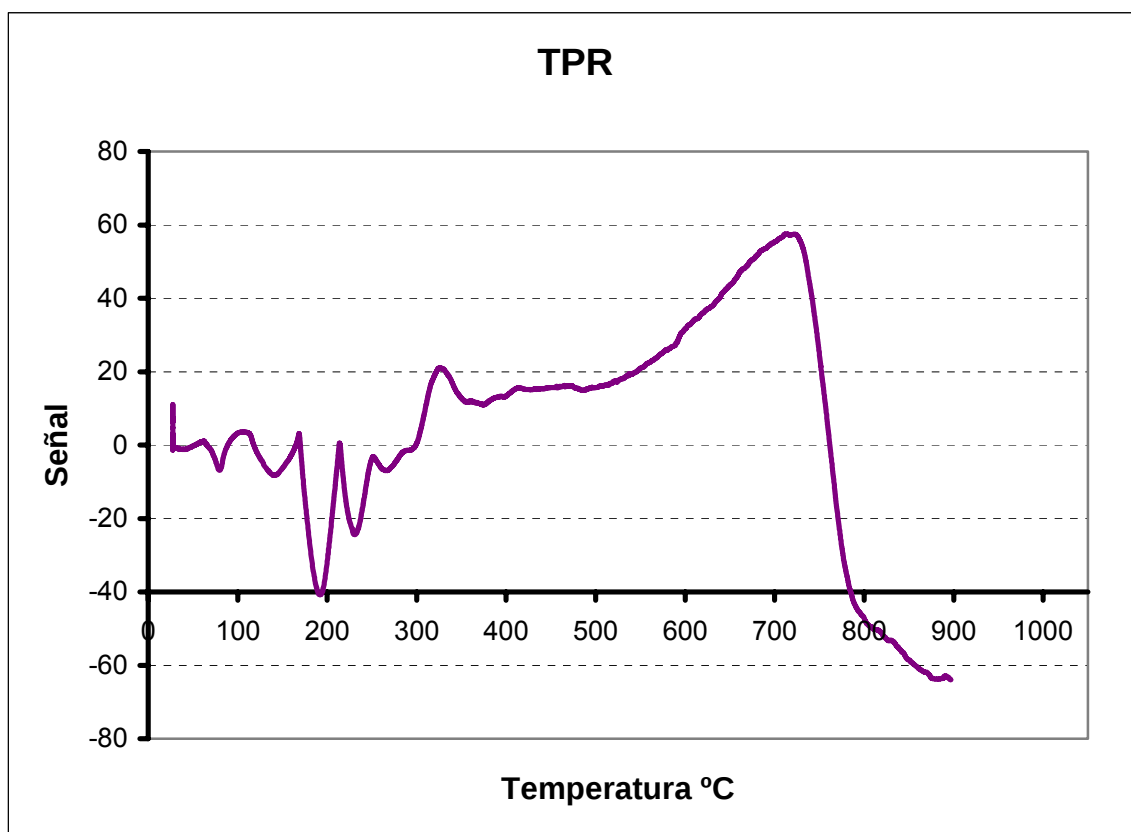


Diagrama 4.23 Gráfico de perfiles de TPR del catalizador de PdPt soportado en TZ64

En el diagrama 4.23 se presenta el perfil del análisis de TPR correspondiente al catalizador bimetalico PdPt/TZ64. Podemos observar que con respecto al perfil que presenta el catalizador de Pd se distingue el pico negativo a 80 °C atribuido a la liberación de H₂ que participó en la formación el hidruro de Pd seguido de un pequeño pico positivo a 100 °C que es mayor al presentado a esta temperatura en el catalizador monometálico. Las reducciones de los metales se recorren a la derecha, es decir a temperaturas entre 150 °C y 250 °C se observan picos negativos lo que puede ser resultado de la interacción entre el Pd y el Pt. Además se observa un pico positivo aproximadamente en 330 °C que podría originarse de las especies oxocloradas. Finalmente, en el apéndice A.2 se presenta la deconvolución realizada al perfil de TPR del catalizador de PdPt/TZ64 a temperaturas entre 300 °C y 790 °C, puede observarse que además de los fenómenos de reducción correspondientes al catalizador de Pd, existen importantes contribuciones entre 300 °C y 500 °C lo que puede atribuirse efectos de la adición del Pt.

Material	Moles de Metal	Moles de H ₂ en TPR		% Moles de H ₂	H/Metal
		Metal	Soporte	soporte _{cat} /soporte	
TZ64			1,2777E-05	100,00%	
Pd/TZ64	9,3985E-06	4,8857E-06	1,1213E-05	87,76%	1,04
Pt/TZ64	5,1258E-06	4,1136E-06	1,7202E-05	134,63%	1,61
PdPt/TZ64	8,0556E-06	3,5796E-06	1,4735E-05	115,32%	0,89

Tabla 4.5 Relación hidrógeno consumido en TPR

En la tabla 4.5 se presenta la relación H/M que correlaciona las moles de H₂ consumidas en la reducción de los metales. Se observa que las moles de metal son mayores que las moles de H₂ requeridas en la reducción de los metales. Al considerar la disociación de la molécula de H₂ se observa que en el caso del catalizador de Pt/TZ64 hay una razón mayor a la unidad lo que sugiere la existencia de spillover. Para Pd/TZ64 y PdPt/TZ64 se observa una razón igual a la unidad y de 0.89 respectivamente por lo que en estos dos catalizadores no se presenta el fenómeno de spillover.

En la misma tabla se puede observar que la reducción del soporte es afectada por los metales. En el caso de Pd/TZ64 disminuye la cantidad de H₂ requerido en la reducción del soporte mientras que aumenta con la cantidad de Pt.

IV.3.2 Microscopia electrónica de transmisión.

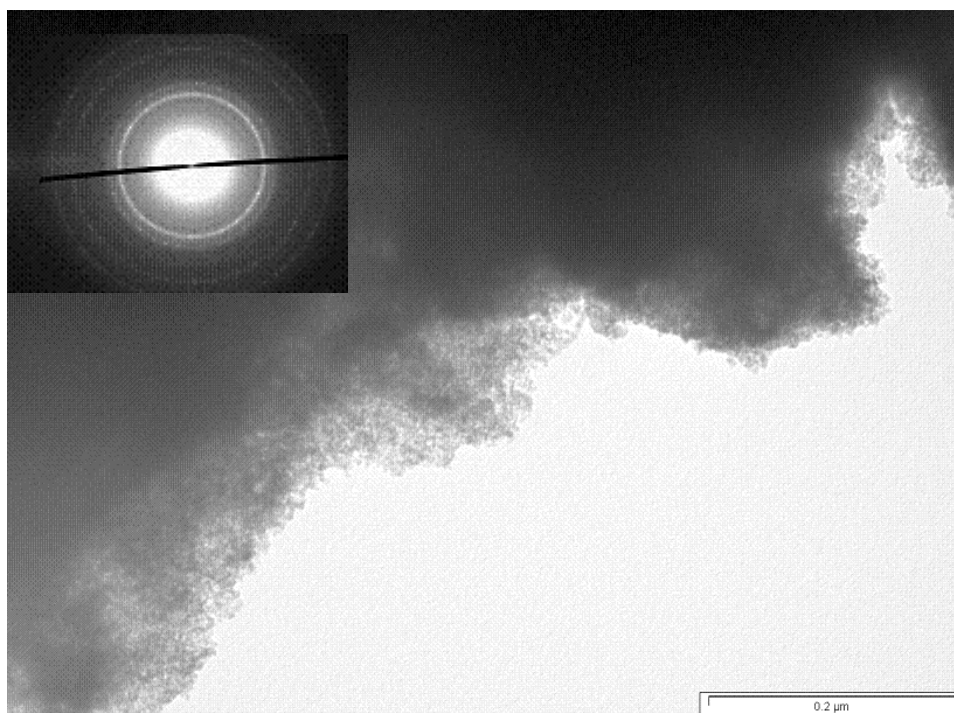


Diagrama 4.24 Micrografías del soporte TZ64 reducido a 350 °C

En los diagramas 4.24 a 4.27 se presentan las micrografías tomadas con una ampliación de 100,000 aumentos para el soporte TZ64 y los catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en TZ64 reducidos a 350 °C en presencia de H₂. En el diagrama 4.24 se presenta una micrografía y el patrón de difracción del óxido mixto utilizado como soporte. La escala presentada es de 0.2 μm. Como se puede observar no hay segregación de fases pues no hay partículas segregadas de gran tamaño. De acuerdo al patrón de difracción y los resultados de la indexación presentados en el apéndice B, la región mostrada en el diagrama 4.24 corresponde en su mayoría al TiO₂ en fase anatasa como se muestra en la tabla del apéndice.

En el diagrama 4.25 se muestra la micrografía correspondiente al catalizador de Pd/TZ64 tomada de igual manera la escala presentada es de 0.2 μm. También se presenta el patrón de difracción el cual es típico de un material amorfo o de baja cristalinidad o cristalinidad no detectable.

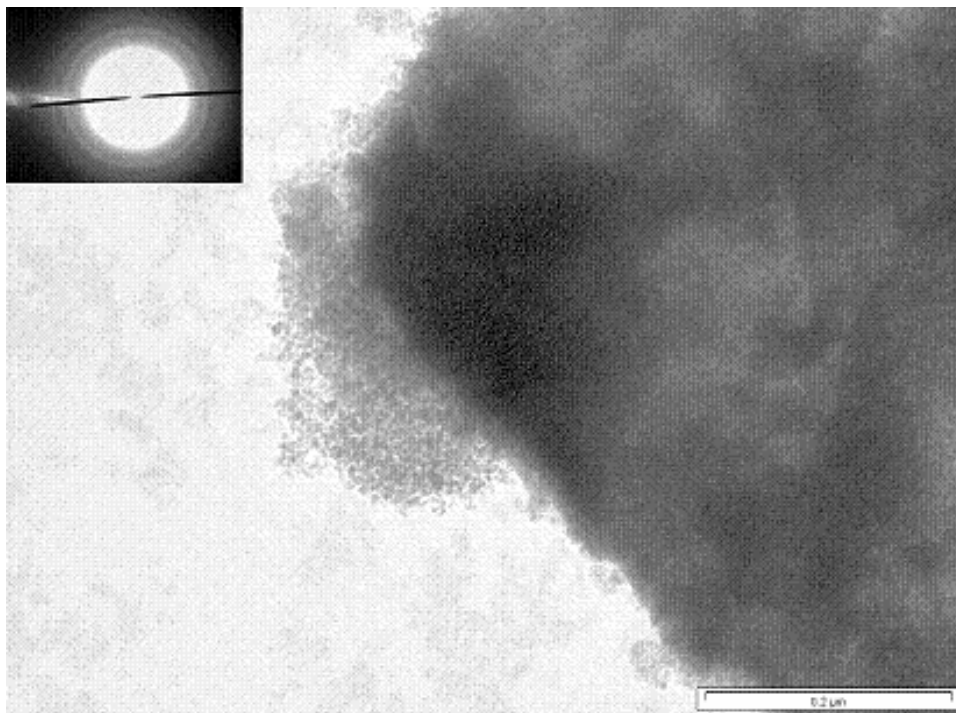


Diagrama 4.25 Micrografía del catalizador de Pd soportado en TZ64

Los datos obtenidos al indexar (ver apéndice B) señalan que los anillos del patrón de difracción corresponden en algunos casos a TiO_2 y a ZrO_2 de las fases anatasa y baddeleyita respectivamente.

En el diagrama 4.26 se presenta una micrografía de campo claro y el patrón de difracción correspondiente a una muestra del catalizador Pt/TZ64. Del patrón de difracción podemos observar aros concéntricos, los cuales indican que el material es amorfo o de baja cristalinidad, pueden observarse agregados o conglomerados de partículas de tamaño uniforme. Al indexar se obtiene que para Pt/TZ64 existen fases de anatasa y de baddeleyita de los óxidos TiO_2 y ZrO_2 respectivamente (ver apéndice B).

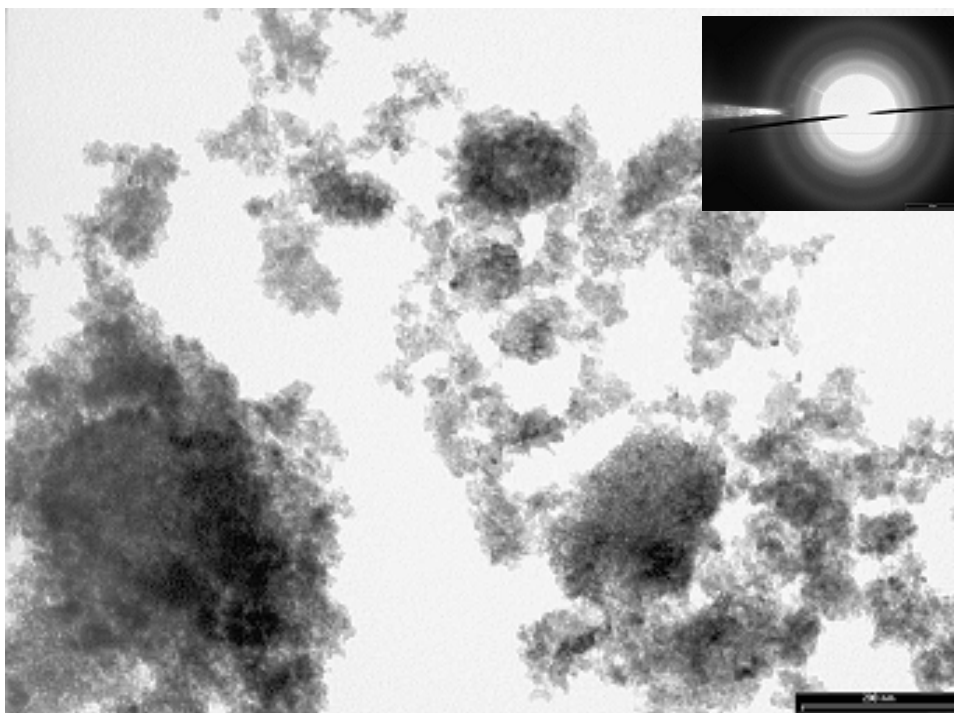


Diagrama 4.26 Micrografía del catalizador de Pt soportado en TZ64.

El diagrama 4.27 se muestran la micrografía de campo claro y patrón de difracción del catalizador PdPt/TZ64. El patrón de difracción presentado corresponde a ambos óxidos TiO_2 y ZrO_2 (ver apéndice B) por lo que puede asumirse que hay formación de microcristales de óxidos en el soporte.

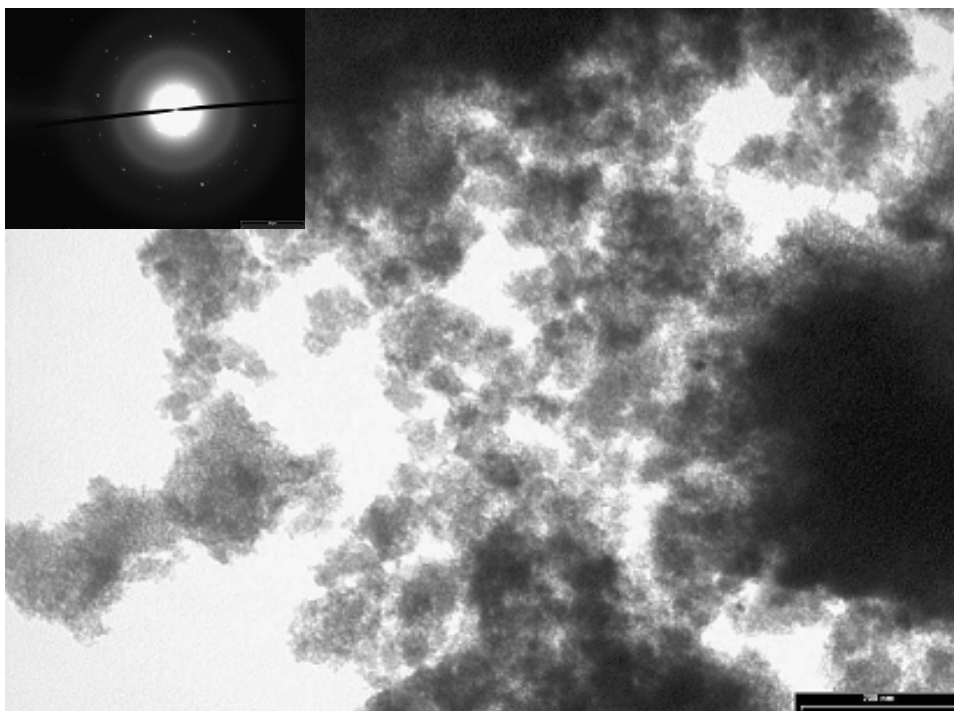


Diagrama 4.27 Micrografía del catalizador de PdPt soportado en TZ64.

IV.3.3 Resultados de la quimisorción de H_2 en catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en TiO_2ZrO_2

La gráfica de la quimisorción de H_2 en el catalizador de Pd/TZ64 presentada en el diagrama 4.28, muestra una isoterma de Langmuir para el H_2 total adsorbido (la suma del H_2 débil y fuertemente adsorbido) Después de un tratamiento a vacío a la temperatura de adsorción, se midió la cantidad de H_2 y en ese caso, la curva que representa al H_2 fuertemente adsorbido posee una curva más o menos similar. Lo anterior puede atribuirse a que entre estas presiones la mayor parte del H_2 que el material adsorbe, se adsorbe fuertemente y no se ha completado la monocapa de moléculas adsorbidas ya que el segundo punto de equilibrio de la isoterma de H_2 débilmente adsorbido es menor que el de la curva de H_2 fuertemente adsorbido. Una vez que se ha realizado el segundo punto de equilibrio se satura la superficie con la cantidad de H_2 que puede adsorberse fuertemente

en el material lo que origina el cambio de pendiente de la curva, es decir, se obtiene una línea horizontal.

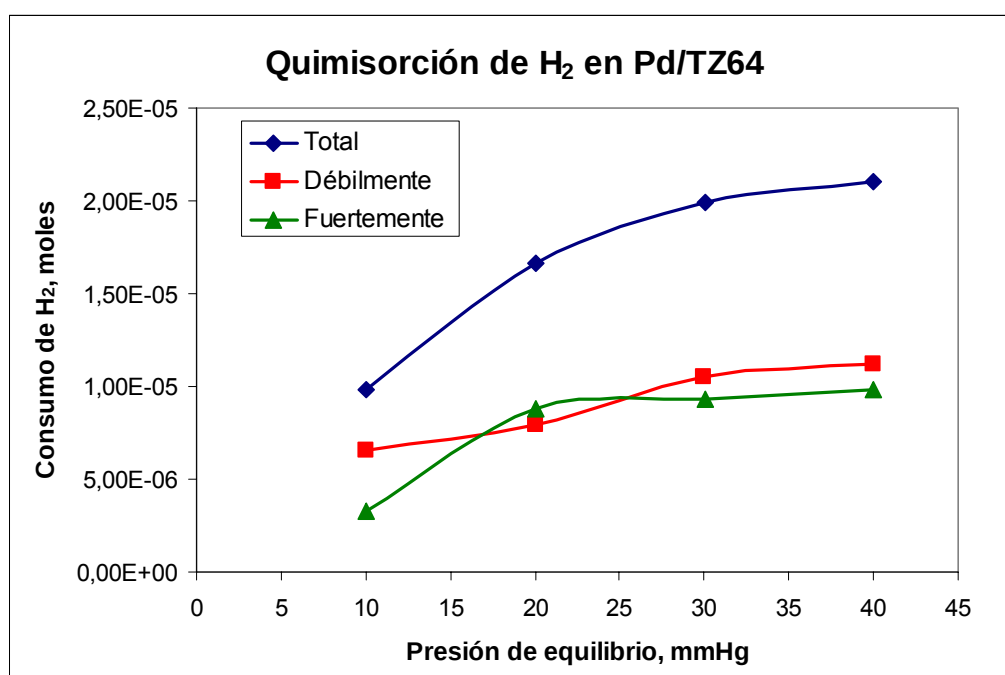


Diagrama 4.28 Perfil de quimisorción de H₂ para el catalizador de Pd/TZ64

En el diagrama 4.29 se observa que la gráfica de quimisorción de H₂ en el catalizador de Pt/TZ64 presenta una isoterma de Langmuir. Es posible observar que el H₂ fuertemente adsorbido en el catalizador de Pt es 3.5 veces a la cantidad de H₂ fuertemente adsorbido por Pd/TZ64. En el presente caso la curva que muestra al H₂ fuertemente adsorbido es muy similar a la que muestra la cantidad total de H₂ adsorbido en el intervalo de los equilibrios determinados. Lo anterior se debe a que no se han cubierto los sitios para la quimisorción de H₂ lo que origina que la cantidad de H₂ débilmente adsorbido sea muy poca como lo muestra línea horizontal de esta gráfica.

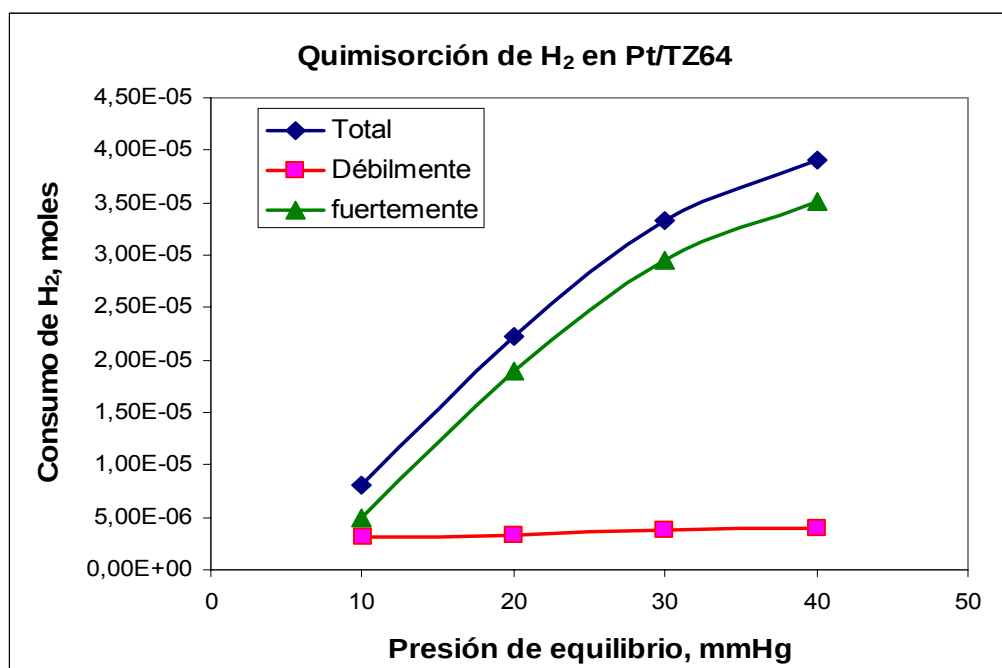


Diagrama 4.29 Perfil de quimisorción de H₂ para el catalizador de Pt/TZ64

La gráfica de quimisorción de H₂ en el catalizador PdPt/TZ64 (diagrama 4.30) muestra que las isothermas son muy parecidas lo cual puede interpretarse como el hecho de que no se presenta una fuerte adsorción de H₂ pues al ejercer vacío a temperatura ambiente en la muestra después de obtener la primera isoterma, el H₂ que se ha adsorbido se separa del material. La diferencia entre las moles adsorbidas reportadas en las isothermas es de 30%, sin embargo, la mayor en consumo de H₂ es la segunda isoterma por lo que no es posible determinar una razón H/M para este material.

Catalizador	H/M
Pd/TZ64	1.98
Pt/TZ64	12.86
PdPt/TZ64	N/A

Tabla 4.6 Relación de H/M obtenida de la prueba de quimisorción.

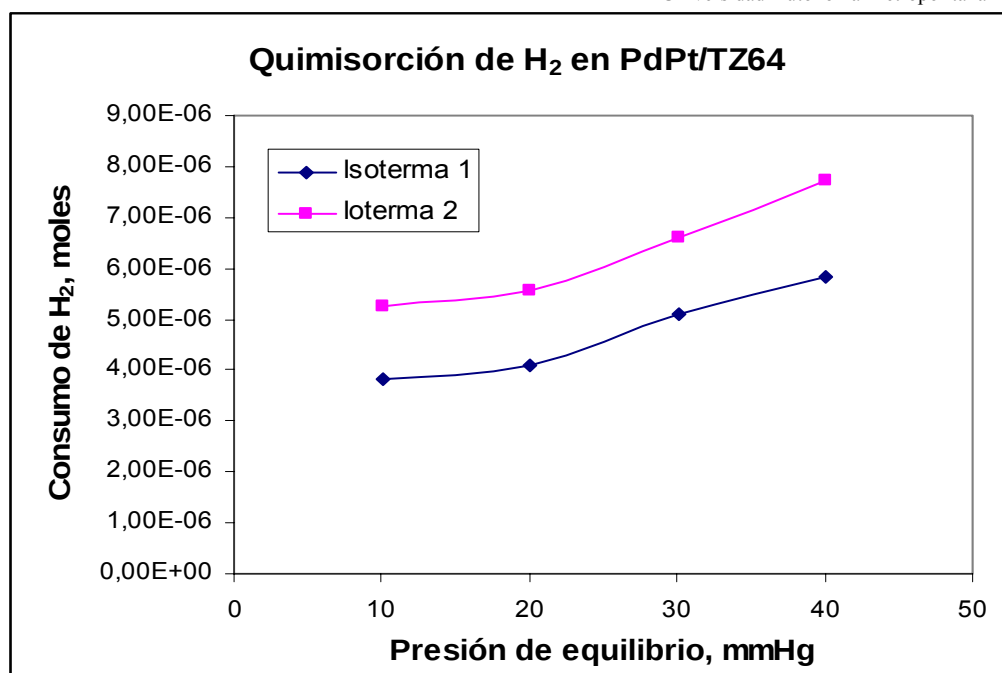


Diagrama 4.30 Perfil de quimisorción de H₂ para el catalizador de PdPt/TZ64

En la tabla 4.6 se puede observar que las relaciones H/M obtenidas por quimisorción son superiores respecto a las obtenidas del análisis de TPR. Es importante señalar que en el caso de Pd/TZ64 es apenas el doble de la obtenida por TPR sin embargo en el caso de Pt/TZ64 la relación de H/M obtenida por quimisorción es 8 veces mayor respecto a la obtenida por TPR.

Capítulo V

Discusión y Conclusiones

Discusión

En el presente trabajo se ha reportado la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores de Pd, Pt y PdPt (Razón atómica 4/1) soportados en el óxido mixto de TiO_2 - ZrO_2 con composición 60% y 40% en peso respectivamente. El soporte fue preparado mediante el método de síntesis sol-gel con post-tratamiento térmico, el cual consiste en la maduración del gel en una autoclave a 80 °C, presión autógena y 24 hr.

Los resultados de la evaluación de la actividad de los catalizadores señalan que tanto el catalizador de Pt y el PdPt (1 % en peso) soportados en el óxido mixto TiO_2 - ZrO_2 (60-40 % en peso) son muy hidrogenantes en ausencia de CS_2 . El catalizador de Pt soportado en el óxido mixto de TiO_2 - ZrO_2 es 4.6 veces más hidrogenante que el catalizador de Pt preparado sobre alúmina comercial. Por otra parte la constante de velocidad de reacción del catalizador de PdPt/TZ64 es 24 veces mayor respecto a la correspondiente para el sistema bimetálico soportado en Al_2O_3 .

En las mismas evaluaciones de la HID de BF se observa un efecto de sinergia que se relaciona con el hecho de que el Pt aumenta la capacidad hidrogenante del Pd pues la k obtenida con el catalizador de PdPt es 2.5 veces mayor que la calculada a partir de las contribuciones individuales de los catalizadores monometálicos.

El envenenamiento por S adicionado como CS_2 al sistema de reacción de HID de BF, reduce drásticamente las actividades catalíticas de los tres catalizadores. No obstante, el catalizador de PdPt presenta 86 y 91% mayor resistencia al envenenamiento que los catalizadores de Pd y Pt respectivamente en presencia de 680 ppm de S. Además es 63% más resistente que el catalizador de Pd-Pt/ Al_2O_3 reportado con 550 ppm de S. Lo anterior puede atribuirse a efectos del soporte.

En las pruebas de actividad catalítica para la reacción de HDS de DBT de los catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en el óxido mixto de TiO_2 - ZrO_2 , los

catalizadores de Pt y PdPt presentan prácticamente el doble de la actividad del catalizador de Pd. Además, las constantes de velocidad de reacción obtenidas con los catalizadores de Pt/TZ64 y PdPt/TZ64 son similares. Sin embargo, la distribución de rendimientos de los productos es diferente. Lo anterior se observa en los diagramas 4.8 y 4.9, con Pt puro se obtiene BF como producto principal después de ocho horas de reacción (75%), aunque por la forma de las curvas de rendimientos, es probable que de prolongar el tiempo de la reacción se incremente el rendimiento de CHB por la transformación de BF. Por otro lado, con el catalizador bimetalico después de ocho horas de reacción, los productos principales son CHB y BF con 45 y 44% respectivamente.

Por otra parte, en la HDS de DBT en el catalizador de PdPt se presenta un efecto de sinergia ya que la k obtenida de los datos experimentales es 57% mayor que la calculada a partir de las contribuciones individuales de los catalizadores monometálicos. Puede notarse además que al adicionar Pt al Pd se aumenta la capacidad hidrogenante de éste favoreciéndose la ruta de hidrogenación en la HDS de DBT y posteriormente se realiza la hidrogenólisis por lo que el CHB es uno de los productos principales.

Las constantes de velocidad de reacción de HDS de DBT para catalizadores de Pd, Pt y PdPt/TZ64, son superiores a la correspondiente a aquella reportada para el sistema PdPt/ Al_2O_3 por factores de 1.9, 4 y 3.7 respectivamente.

La distribución de los rendimientos de productos obtenida con el catalizador de PdPt/TZ64 difiere significativamente de los reportados por Nuñez [78] para el sistema PdPt/ Al_2O_3 debido a que en este catalizador, el rendimiento de los productos de HDS de DBT esta orientado hacia BF (> 80%), muy semejante a la obtenida en Pt/TZ64.

Al evaluar la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos de Pd y Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60/40) en la HDS de 4,6DMDBT, se observa que presentan la misma selectividad respecto a las rutas de HDS que los de Pd y Pt soportados en Al_2O_3 reportada por Núñez [78]. Sin embargo, las conversiones son mayores en los catalizadores soportados en el óxido mixto y la distribución de los rendimientos de productos es distinta debido a que se detecta la presencia de DMDCH. Además, las constantes de velocidad de reacción obtenidas en Pd/TZ64 y Pt/TZ64 son 5.6 y 4.5 veces respectivamente, mayores a la reportada en presencia de PdPt/ Al_2O_3 .

Por otra parte el catalizador de Pd/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60/40) es 25% más activo que el catalizador de Pt/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60/40). Lo anterior puede ser consecuencia de que con el catalizador de Pd se favorece la ruta de HID en la HDS del 4,6DMDBT mientras que con

Pt la ruta favorecida es la hidrogenólisis la cual posee un impedimento estérico para 4,6-DMDBT.

Al evaluar la actividad catalítica del PdPt/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60/40) en la HDS de 4,6DMDBT es notable la obtención de similar selectividad que con el catalizador de Pd-Pt/ Al_2O_3 reportada por Núñez [78], aunque la actividad obtenida en el catalizador soportado en óxido mixto es 9.2 veces mayor que la correspondiente al mismo catalizador bimetalico soportado en alúmina y por lo tanto, el producto principal al final de las ocho horas de reacción es DMDCH. Se observa que el Pt en esta reacción aporta un incremento a la capacidad hidrogenante del Pd debido a que prácticamente la hidrogenación es la ruta más favorecida con este catalizador. El Pt hidrogenoliza el enlace C – S después de la hidrogenación parcial de la molécula, por lo que en el catalizador de Pd – Pt se observa un incremento importante en la hidrogenación.

En HDS de DBT la adsorción de la molécula se realiza a través del átomo de S mientras que en HDS de 4,6-DMDBT la adsorción se realiza por medio de la parte aromática, lo cual coincide con lo señalado en la literatura [49,50].

Es importante señalar que en la HDS de 4,6DMDBT se observa un efecto de sinergia en el catalizador de PdPt/TZ64 ya que la k obtenida de los datos experimentales es 72% superior a la obtenida por las contribuciones individuales de los catalizadores monometálicos.

Cuando se realizan las reacciones de HID de BF en presencia con la HDS de 4,6DMDBT podemos observar que la k de la HID del BF muestra una tendencia descendente en función a la concentración de S. Al mismo tiempo puede notarse que la k de la HDS de 4,6DMDBT presenta un incremento cuando la concentración de S aumenta de 100 a 200 ppm y luego cae drásticamente con 300 ppm de S. Por lo anterior es probable que la HID de BF sea inhibida en función de la concentración de S.

En estos experimentos podemos observar la existencia de efectos de competencia por los sitios activos entre la HID de BF y la HDS de 4,6DMDBT, además de la presencia de efecto de inhibición generado por el H_2S producido de la HDS del 4,6DMDBT. La HID de BF en presencia de 100 y 200 ppm de S presenta la misma conversión 38% y las k son muy similares. Entre estos dos experimentos la HDS de 4,6DMDBT podría estar más afectada por el efecto de competencia de la HID de BF. Entre los experimentos con concentraciones de 200 y 300 ppm de S, ambos efectos están presentes: competencia e

inhibición, por lo que la conversión del 4,6DMDBT cae a 85% mientras que la HID de BF se reduce un 50%.

Por otra parte, se observa que al aumentar la concentración de 4,6DMDBT se presentan cambios en la distribución de los rendimientos de los productos. Lo anterior se evidencia al revisar los rendimientos finales de DMDCH en los tres experimentos a diferentes ppm de S. Se observa que a 300 y 200 ppm de S el producto principal es el DMDCH. Sin embargo, a 100 ppm de S son muy similares los rendimientos de DMDCH y DMCHB lo que sugiere que a mayor competencia de la HID de BF se interfiere la conversión de DMCHB a DMDCH. Esto puede compararse con los rendimientos de estos productos cuando no hay competencia con HID de BF y la concentración de S es de 400 ppm. Con lo anterior podemos sugerir a bajas concentraciones de S, la transformación de DMCHB a DMDCH se ve afectada en mayor medida por la competencia de la HID de BF que por la inhibición por H_2S .

De acuerdo con los perfiles de TPR de los catalizadores de Pd y Pt soportados en TiO_2-ZrO_2 (60/40) se observa que la presencia de partículas de Pt y Pd podría facilitar el consumo de H_2 para la reducción del soporte (con la consecuente formación de especies TiO_{2-x}) a temperaturas menores a las requeridas en el caso del soporte puro. Además de que es posible que la presencia de Pt también genere un efecto spill-over sobre la ZrO_2 de acuerdo a lo reportado por Mattos y col [76].

Para el catalizador bimetalico en el perfil de la TPR se observa una probable interacción entre los metales y es posible que exista una interacción entre las partículas de PdPt con el soporte. Guillon y col [17] han reportado que en catalizadores de Pd-Pt/ Al_2O_3 las partículas bimetalicas estan formadas por Pt rodeado de Pd y para la razón atómica Pd/Pt = 1 han reportado que la superficie de dichas partículas esta formada en su mayoría por Pd (98 %).

De los resultados de TPR el catalizador de Pt presenta una razón H/M 2 veces mayor que la del catalizador de PdPt. Sin embargo, estos catalizadores poseen actividades iguales en HID de BF en ausencia de CS_2 y en la HDS de DBT. No obstante, puede relacionarse la razón H/M con la diferencia significativa de la distribución de los productos de HDS de DBT y 4,6DMDBT, además de la disminución de la actividad del catalizador de Pt/TZ64 en HDS de 4,6DMDBT.

El catalizador de Pt/ TiO_2-ZrO_2 (60/40) presenta actividad muy baja en la HID de BF en presencia de CS_2 (680 ppm de S) comparado con la del catalizador bimetalico. Por otra

parte el catalizador de PdPt presenta el doble de actividad que el catalizador de Pt en la HDS de 4,6DMDBT. Lo anterior puede explicarse considerando que el catalizador de Pt es más sensible al envenenamiento por azufre, además de su reducción en la actividad en la HDS de 4,6DMDBT puede atribuirse a impedimentos estéricos.

Conclusiones

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades hidrogenantes de los sistemas Pd, Pt y Pd-Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. En ausencia de S, los catalizadores de Pt/TZ64 y Pd-Pt/TZ64 resultaron 4.6 y 24 veces mayores respecto a los de Pt y Pd-Pt soportados en Al_2O_3 respectivamente.

En presencia de S, la inhibición es significativa sobre los catalizadores soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Sin embargo, el catalizador de Pd-Pt/TZ64 presenta mayor resistencia al S que el catalizador de Pd-Pt/ Al_2O_3 considerando la diferencia de ppm de S entre ambos experimentos. Esta mayor resistencia al S puede atribuirse a efectos del óxido mixto.

Se han evaluado las propiedades catalíticas de los sistemas Pd, Pt y Pd-Pt soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Las actividades en catalizadores de Pt y Pd-Pt/TZ64 son muy superiores a la obtenida en Pd/TZ64. En los catalizadores de Pd y Pd-Pt/TZ64 la ruta de HID es la más favorecida, mientras que con Pt/TZ64 se favorece la ruta de DDS.

En la evaluación de la actividad en HDS de 4,6DMDBT de los catalizadores soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, la actividades aumentaron de la forma;

$$\text{Pd-Pt/TZ64} > \text{Pd/TZ64} > \text{Pt/TZ64}$$

La menor actividad del catalizador de Pt podría explicarse considerando que la ruta de DDS es afectada por impedimento estérico.

En HDS de 4,6DMDBT las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores Pd, Pt y PdPt/TZ64 son significativamente superiores a las reportadas para PdPt/ Al_2O_3 anteriormente en nuestro grupo.

En general el Pt incrementa la actividad hidrogenante del Pd en los catalizadores de Pd-Pt. Lo anterior es la razón por la que en las reacciones de HDS se obtienen las mismas selectividades en Pd y Pd-Pt/TZ64 y mayor actividad en el catalizador bimetalico que la del Pd puro.

Se evaluaron actividades del catalizador de Pd-Pt/TZ64 en HID de BF en competencia con HDS de 4,6DMDBT a tres diferentes concentraciones de S. De estos experimentos se observa que la HID de BF;

A concentraciones superiores a 200 ppm de S, es inhibida por la HDS de 4,6DMDBT y por H₂S.

A concentraciones inferiores a 200 ppm de S inhibe la HDS de 4,6DMDBT.

De lo anterior se concluye que:

- a) Por debajo de 200 ppm de S los efectos de competencia son más significativos que la inhibición por H₂S.
- b) A concentraciones superiores a 200 ppm de S, la inhibición por H₂S es más significativa que los efectos de competencia.

Lo señalado en el inciso b) obedece a que al comparar los resultados de HDS en presencia de HID de BF con 300 ppm de S (diagrama 4.19) con la actividad y distribución de rendimientos obtenida en el diagrama 4.13 (HDS de 4,6DMDBT), se observa que son similares.

La presencia de BF modifica la distribución de los rendimientos finales de los productos de HDS de 4,6DMDBT. Lo anterior se deduce de los rendimientos obtenidos para el DMDC, ya que a bajas concentraciones de 4,6DMDBT es muy similar al rendimiento de DMCHB y a altas concentraciones de S el rendimiento es mayor.

De los resultados de TPR puede deducirse la existencia de interacciones entre el Pd y Pt. Además de la probable interacción entre la fase activa y el soporte.

Por otra parte, las diferencias en las razones H/M entre los catalizadores de Pt/TZ64 y PdPt/TZ64 pueden ser origen de las diferencias en selectividad en las reacciones de HDS.

Trabajo a futuro

En la elaboración del presente trabajo han surgido cuestionamientos respecto a :

- a) La actividad de los catalizadores de Pd, Pt y PdPt soportados en TZ64 en reacciones de HID de aromáticos más pesados libres de S y en presencia de este a diferentes concentraciones de S en el dominio de las reportadas en la presente tesis.

- b) El efecto de los tamaños de partículas metálicas sobre las reacciones de HID de BF y la HDS de los compuestos azufrados utilizados. Por lo anterior se propone realizar un estudio para determinar el efecto tanto del método de preparación de los catalizadores así como de la sal precursora de metales sobre el tamaño de partículas de tamaño de partículas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) o bien por microscopía electrónica de alta resolución.

BIBLIOGRAFIA

1. SØgaard–Andersen P., H. Cooper B., Hannerup P. N., National Petroleum Refiners Association. 1992 NPRA Annual Meeting.
2. Unzelman, G., Gas Journal, June 29, p. 55 (1987).
3. Chunshan Song. Catalysis Today 86 (2003) 211-263
4. Sánchez Ll. M. Ma. T., Martínez G. M. P., Pérez G. A. L., Salazar S. D., Leiva N. M. A. “Estado del arte y evolución de la tecnología de HDS de naftas y destilados intermedios”, Instituto Mexicano del Petróleo/PEMEX-REFINACIÓN. (2000).
5. A. Montesinos. “Efectos cinéticos por el carbazol en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en un catalizador de NiMoP/Al₂O₃ y catalizadores soportados con base en platino”. Tesis de Maestría en Ciencias (Ingeniería Química) Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. México D. F. (2002).
6. G. Heinrich, S. Kasztelan, L. Kerdraon. Oil & Gas Scienceand Technology 1994. Revue de l’IFP.
7. Girgis M.J., Gates B.C. Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 2021-2058.
8. Sapre A.V., Gates B.C. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20, 68-73
9. Isoda T., Nagao S., Ma X., Korai Y., Mochida I. Applied Catalysis A: General 150 (1997) 1-11.
10. Koltai T., Macaud A., Guevara A., Schulz E., Lemaire M., Bacaud R., Vrinat M. Applied Catalysis A: General 231 (2002) 253-261.
11. Choi K.H., Sano Y., Korai Y., Mochida I. Applied Catalysis B: Environmental 53 (2004) 275-283.
12. Jongpatiwut S., Li Z., Resasco D.E. Alvarez W.E., Sughrue E.L., Dodwell G.W. Applied Catalysis A: General 262 (2004) 241-253.
13. Kasztelan S., Marchal N., Kresmman S., and Bilon A. 14th World Petroleum Congress, Stavanger, Section 9, Paper 3 (1994).
14. Cooper B. H., Donnis B. B. L. Appiled Catalysis A: General 137 (1996) 203-223.
15. Yasuda H. and Yoshimura Y. Catalysis Letters 46 (1997) 43-48.
16. Fujikawa T., Idei K., Ebihara T., Mzuguchi H., Usui K. Catalysis Letters 63 (1999) 27-33.

17. Navarro. N. M., Pawelec B., Trejo J. M., Mariscal R., and Fierro J. L. G. *Journal of Catalysis* 189 (2000)184-194.
18. Fujikawa T., Idei K., Ebihara T., Mzuguchi H., Usui K. *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 253-261.
19. Guillon E., Lynch j., Uzio D., Didillon B. *Catalysis Today* 65 (2001) 201-208.
20. Yoshimura Y., Yasuda H., Sato T., Kijima N., Kameoka T. *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 303-307.
21. Pawelec B., Mariscal R., Navarro R. M., van Bokhorst S., Rojas S., fierro J. L. G. *Applied Catalysis A: General* 225 (2002) pp. 223-237.
22. I. R. Galindo, J. A. de los Reyes, T. Viveros, J. A. Montoya, D. Chadwick, *Proceedings of the XII Internacional Congreso n Catálisis, Cordoba (España) 1999.*
23. J. Escobar, J. A. de los Reyes, T. Viveros, *Applied Catalysis A: General* 253 (2003)151-163.
24. Maity S.K., Rana M.S., Bej S.K., Ancheyta-Juárez J., Dhar M.G, Prasada Rao T.S.R. *Catalysis Letters* 72, 1-2, 2001.
25. I. Wang, W.F. Chang, J.R. Shiau, J.C. Wu and C.S. Chung. *Journal of. Catalysis* 83 (1983) 428-436.
26. Wu Jung-Chung, Chung Chung-Sun, Ay Ching-Lan, Wang I. *Journal of Catalysis* 87 (1984) 98-107.
27. Fling J., Wang I. *Journal of Catalysis* 130 (1991) 577-587.
28. M. Breyse, P. Afanasiev, Ch. Geantet, M. Vrinat.. *Catalysis Today* 86 (2003) 5-16.
29. J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, Breyse, M., Lacroix, M. *Applied Catalysis.* 52 (1989) 211-224.
30. J.K. Weissman, E.I Ko, S. Kaytal. *Applied Catalysis A: General.* 94 (1993) 45-59.
31. R. Cid, J. Neira, J. Godoy, J.M. Palacios, A. López. *Applied Catalysis A: General,* 125 (1995) 169-180.
32. S. Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glöckler, and A. Vaccari. *Journal of Catalysis* 223 (2004) 372-381.
33. J. Ramirez, L. Ruiz, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse. *Applied Catalysis A: General* 93 (1993) 163-180.
34. W. Qian, Y. Yoda, Y. Hirai, A. Ishihara, T. Kabe. *Applied Catalysis A: General* 184 (1999) 81-88.
35. H. Topsøe, B.S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 22 (1981) 401.

36. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massot, Hydrotreating catalysis, (1996) Alemania Ed Springer.
37. F.P. Daly, J. L. Schmitt and E. A. Sturm. Journal of Catalysis 97, 248-251 (1986).
38. F.P. Daly, J.L. Schmitt, and E.A Sturm, Journal of Catalysis 97 (1986) 97-248
39. F.P. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, and E.A. Sturm. Journal of Catalysis. 108 (1987) 401-408
40. I. Wang, W.F. Chang, J.R. Shiau, J.C. Wu and C.S. Chung. Journal of Catalysis 83 (1983) 428-436. F.P. Daly, J.L. Schmitt, and E.A Sturm, Journal of Catalysis 97 (1986) 97-248
41. F.P. Daly, H. Ando, J.L Schmitt, and E.A. Sturm. Journal of Catalysis 108 (1986) 401-408
42. F.P. Daly, H. Ando, J.L Schmitt, and E.A. Sturm. *J.W. Ward (Editor), Catalysts* 1987. 1988 Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam-printed in The Netherlands.
43. F.P. Daly, H. Ando, J.L Schmitt, and E.A. Sturm. Journal of Catalysis 116 (1989) 600-603.
44. Barrera, M. C., Viniegra, M. Escobar, J., de los Reyes, J. A. *Revista de la Sociedad Química de México*, 46, 2002, 73-78.
45. C. Lahousse, A. Aboulayt, Maugé, J. Bachelier, J. Lavalley, Journal of Molecular Catalysis 94 (1993) 283-297.
46. M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, F. Murrieta and J. García; *Catal. Today* 98 (2004) 131-139.
47. I.R. Galindo. “Caracterización y evaluación cinética en hidrodesulfuración de catalizadores con base en Paladio soportado en Al_2O_3 modificado por TiO_2 ”. Tesis de Maestría en Ciencias (Ingeniería Química) Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. México D. F. Julio de 1999.
48. J.H. Sinflet, J. Catalysis 29 (1973) 308.
49. R. Shafi and G.j.Hutchings. *Catalysis Today* 59 (2000) 423-442.
50. N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, Journal of Catalysis 57 (1979) 509.
51. G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, and G.A. Huff. Journal of Catalysis 67 (1981) 457-468.
52. M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J.D.Beer, Journal of Catalysis 61 (1980) 523.

53. V. Meille, E. Schulz., M. Lemaire, M. Vrinat *Journal of Catalysis* 170, 29-36 (1997).
54. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse and S. Kastelan. *Journal of Catalysis* 191 (2000) 409-422.
55. Knudsen K.G. Cooper B.H. and Topsøe H. *Applied Catalysis A: General* 189 (1999) 205-215.
56. T. Isoda, S. Nagao, X.L. Ma, Y. Korai, I. Mochida. *Energy Fuels* 10 (1996) 482.
57. T. Isoda, S. Nagao, X.L. Ma, Y. Korai, I. Mochida. *Energy Fuels* 10 (1996) 487.
58. M.V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *Journal of Catalysis* 159 (1996) 236.
59. Barrera M. C., Viniegra M., Escobar J., and De los Reyes J. A. *Proceedings of the 18th NACS Meeting, Cancún, Q. Roo, México, 1-6 June 2003*, p. 78.
60. S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 309-311.
61. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Halenda. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373-375.
62. E. Altamirano. “Análisis cinético de las reacciones competitivas en la HDS de DBT en presencia de indol y sus derivados”, Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana–Iztapalapa, México D. F. (2000).
63. G. C. Laredo. Tesis Doctoral “Efecto de los compuestos nitrogenados característicos del diesel en la velocidad de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno”, Universidad Autónoma Metropolitana–Iztapalapa, México D. F (Julio, 2000).
64. Charles N. Satterfield, “Heterogeneous catalysis in industrial practice, edit. Mc Graw Hill; 1991.
65. J.H. de Boer, “The Structure and Properties of Porous Materials, p. 68, Butterworths, London, (1958).
66. E.H. Ramirez. Tesis de Maestría “Evaluación en hidrogenación de bifenilo de catalizadores Pt(Pd) soportados en alúmina modificada por titania” Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D.F. (Octubre de 2004).
67. D.D. Whitehurst, H. Farag, T. Nagamatsu, K. Sakanishi, I. Mochida. *Catalysis Today*, 45 (1998) 299-305.
68. J. Mijoin, G. Pérot, F. Bataille, J.L. Lemberon, M. Breysse, S. Kasztelan. *Catalysis Letters*, 71 3-4 (2001) 139.
69. N. Solange de Resende, J.G. Eon and M. Schmal. *Journal of Catalysis* 183 (1999) 6-13.
70. S.K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, M.E. Llanos, *Applied Catalysis A: General*, 244 (2003) 141-153.

71. J.C Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera. *Applied Catalysis A: General* 181 (1999) 5-14.
72. Jurka Batista, Albin Pintar, Djordje Mandrino, Monika Jenko and Vincent Martín. *Applied Catalysis A: General* 206 (2001) 113-114.
73. W. Lin, L. Lin, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, K. Scheurell and E. Kemnitz *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005) 263-268. W. Lin, L. Lin, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, K. Scheurell and E. Kemnitz *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 226 (2005) 263-268.
74. A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna, G. Rampazzo, M. Selva, G. Strukul, *Catal. Lett.* 10 (1991) 215.
75. R.M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, M. Cruz Sánchez-Sánchez. *Applied Catalysis B: Environmental* 55(2005) 229-241.
76. L.V. Mattos, E.R. de Oliveira, P.D. Resende, F.B. Noroña, F.B. Passos. *Catalysis Today* 77 (2002) 245-256.
77. Chun-Mei Lu, Yu-Ming Lin, Ikai Wang. *Applied Catalysis A: General* 198 (2000) 223-234.
78. S. Núñez, A. Montesinos, T. Viveros and J.A. De los Reyes. 13th International Congress on Catalysis. Paris, France. July 2004.

Apéndice A

A.1) Áreas bajo las curvas de TPR

	Áreas	
	Metal	Soporte
TZ64		10465,8
Pd/TZ64	3482,01	9081,64
Pt/TZ64	2798,72	14381,8
PdPt/TZ64	2326,1463	12197,827

Tabla A1 Áreas obtenidas bajo los perfiles de TPR.

Con los datos de las áreas se calcula la cantidad de moles de H₂ consumidas en la reacciones de reducción utilizando la ecuación de la línea recta ajustada a la calibración del equipo, siendo X el área y Y la cantidad de moles de H₂ consumidos

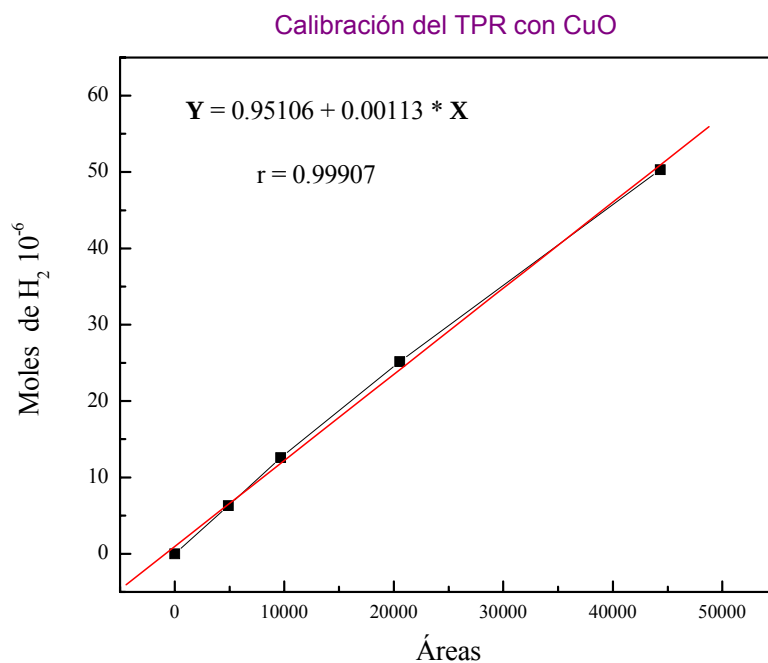


Figura A1 Calibración del equipo de TPR con CuO

A.2) Deconvolución de los perfiles de TPR.

A continuación se presentan las deconvoluciones realizadas a los perfiles de TPR del soporte y de los catalizadores a las temperaturas superiores a 300 °C con la finalidad de observar los procesos de reducción presentes en cada uno.

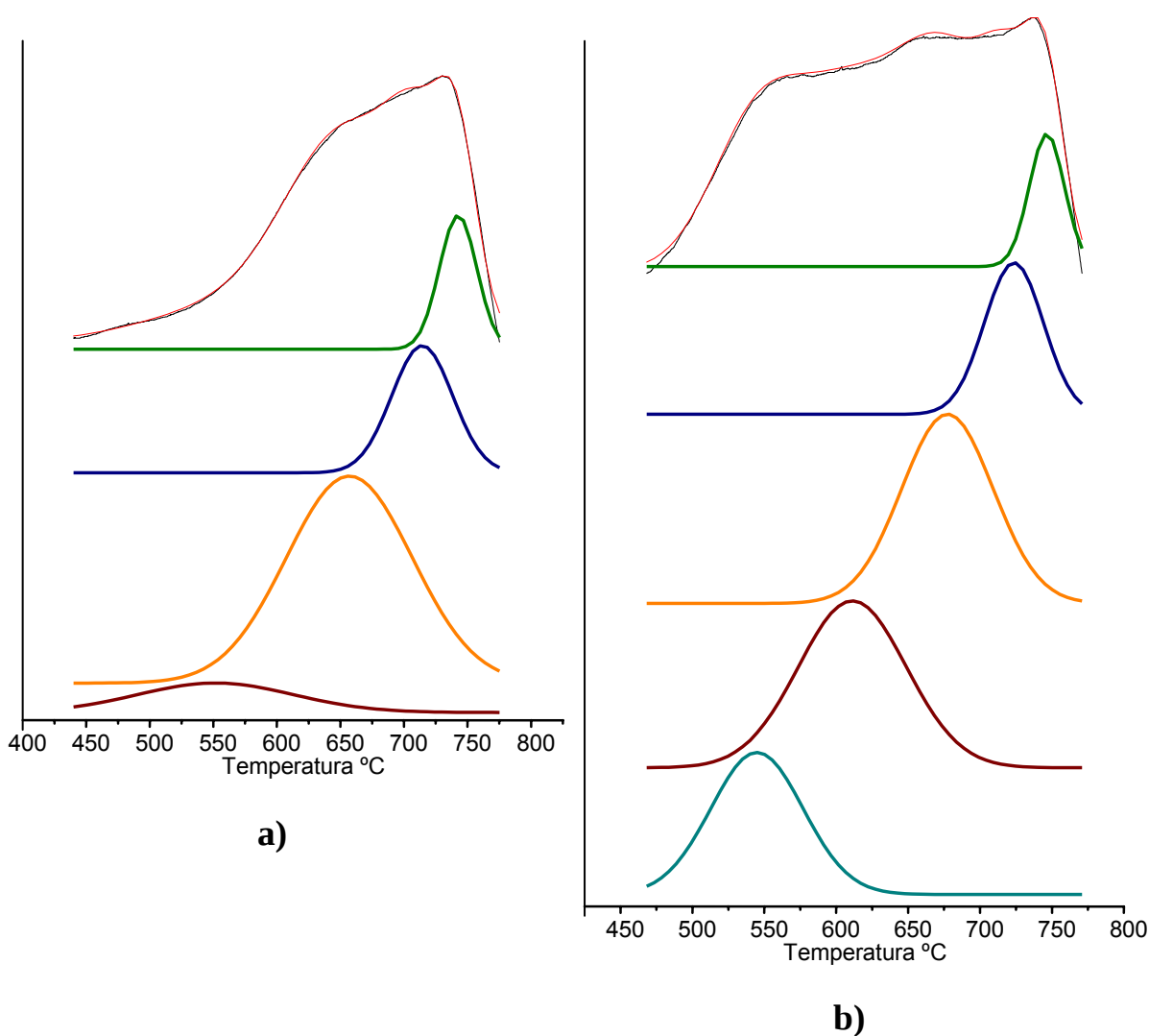


Figura A2 Deconvolución del perfil de TPR de a)TZ64 y catalizador de Pd/TZ64

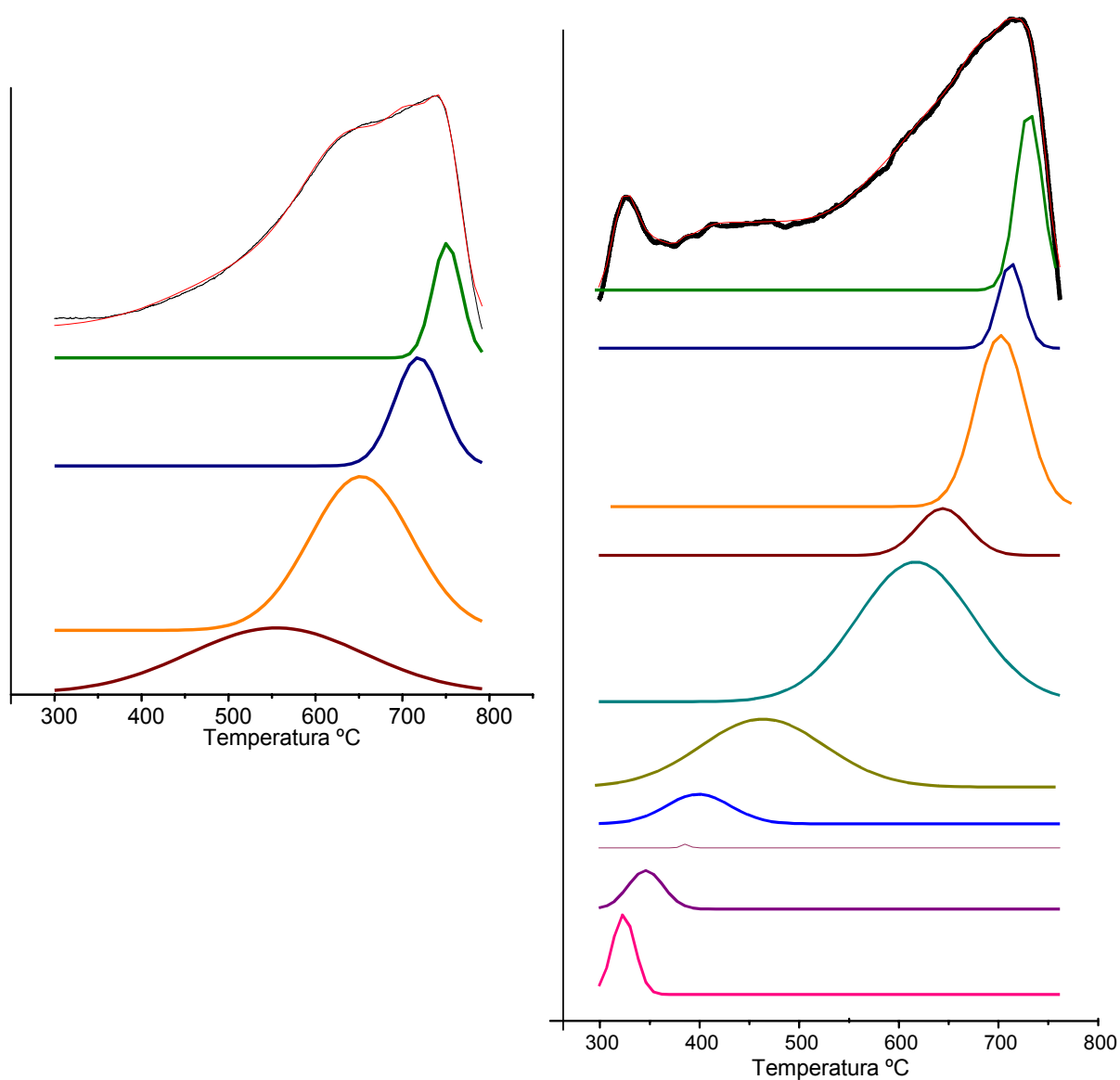


Figura A3 Deconvolución del perfil de TPR de a) Pt/TZ64 y catalizador de PdPt/TZ64

Apéndice B

Cálculo de las distancias interplanares

Para un voltaje de 120 Kv y una longitud de cámara corresponden los valores de $\lambda = 0.034$ ángstrom y $L = 345$ cm. La ecuación para obtener las distancias interplanares a partir de los diámetros de los patrones de difracción es:

$$d = 2 \lambda L / D$$

Soporte

Lecturas	D	d	Fase	Óxido
1	9,65	2,431088083	Anatasa	TiO ₂
2	11,35	2,066960352	Rutilo	TiO ₂
3	13,25	1,770566038	Anatasa	TiO ₂
4	18,15	1,292561983	Anatasa	TiO ₂
5	21,95	1,068792711	Anatasa	TiO ₂

PdPt/TZ64

Lecturas	D	d	Fase	Óxido
1	4,65	5,04516129	Baddeleyita	ZrO ₂
2	8,3	2,826506024	Baddeleyita	ZrO ₂
3	12,7	1,847244094	Baddeleyita	ZrO ₂
4	14,2	1,652112676	Anatasa	TiO ₂
5	16,7	1,404790419	Anatasa	TiO ₂
6	17,3	1,356069364	Anatasa	TiO ₂

Tabla AB1 Distancias interplanares de TZ64 y PdPt/TZ64

Pd/TZ64

Lecturas		d con L1	Fase	Óxido
1	8,3	2,826506024	Baddeleyita	ZrO ₂
2	9,9	2,36969697	Anatasa	TiO ₂
3	12,4	1,891935484	Anatasa	TiO ₂
4	15,4	1,523376623	Baddeleyita	ZrO ₂
5	16,2	1,448148148	Anatasa	TiO ₂

Pt/TZ64

Lecturas		d con L1	Fase	Óxido
1	8,3	2,826506024	Baddeleyita	ZrO ₂
2	10	2,346	Anatasa	TiO ₂
3	10,8	2,172222222	Baddeleyita	ZrO ₂
4	13,5	1,737777778	Anatasa	TiO ₂
5	15,4	1,523376623	Baddeleyita	ZrO ₂

Tabla AB2 Distancias interplanares de Pd/TZ64 y Pt/TZ64

Apéndice C

Cálculo de moles de H₂ quimisorbidas en Pd/TZ64

Quimisorción de Pd/TZ64

Presión de He1	10,06
Presión de He2	5,84
Volumen Crítico	33,44
Constante R	62365,6
Temperatura	293
RT	18273120,8

Muestra (g) = 0,1053

Volumen Muerto	24,16383562
Volumen Total	57,60383562

Inyección	Presión	Presión de Equilibrio	Moles inyectadas	Moles en equilibrio	Moles adsorbidas	Iso 1- Iso 2	H/M
1	10,01	2,68	1,83184E-05	8,44838E-06	9,87002E-06	3,2785E-06	1,98174414
2	20	10,58	5,00142E-05	3,33522E-05	1,6662E-05	8,7703E-06	
3	30,05	20,86	8,56445E-05	6,57587E-05	1,98858E-05	9,3521E-06	
4	40,01	31,62	0,000120689	9,96783E-05	2,10109E-05	9,7971E-06	
5	10,01	3,72	1,83184E-05	1,17269E-05	6,59155E-06		
6	20,02	12,77	4,81476E-05	4,02559E-05	7,89167E-06		
7	30,01	21,94	7,9697E-05	6,91632E-05	1,05337E-05		
8	40,02	32,22	0,000112784	0,00010157	1,12138E-05		

Primera inyección de H₂ (Inyección 1 y 5)

$$n_{I1} = P_1 V_c / RT$$

$$n_{E1} = P_{E1} V_T / RT$$

$$n_{ads1} = n_{I1} - n_{E1}$$

Inyecciones de la segunda al cuarta y de la sexta a octava.

$$n_{Ij} = n_{adsj-1} + P_{Ej-1} V_M / RT + P_j V_c / RT$$

$$n_{Ej} = P_{Ej} V_T / RT$$

$$n_{adsj} = n_{Ij} - n_{Ej}$$

Donde:

$$n_{I1} = \text{Moles inyectadas}$$

n_{E1} = Moles en equilibrio

n_{ads1} = Moles adsorbidas

P_j = Presión de inyección j mmHg

P_{Ej} = Presión de equilibrio j mmHg

V_c = Volumen crítico cm^3

V_T = Volumen total cm^3

V_M = volumen muerto cm^3

R = Constante de los gases ideales

T = Temperatura K

La curva de H_2 fuertemente adsorbido se obtiene al restar la segunda isoterma a la primera. La cantidad de H_2 fuertemente adsorbido (cuando es constante) se divide entre el peso de la muestra para obtener moles de $\text{H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$. Finalmente este valor se divide por la cantidad de moles de metal/g de catalizador para determinar el valor de H/M