



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

***" ESTUDIO DE CATALIZADORES A BASE DE PALADIO EN
REACCIONES DE HIDRODESULFURACION DE TIOFENO "***

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA

I. Q. I GERARDO LIMA BRAVO

MÉXICO, D.F.

JULIO 1997.

AGRADECIMIENTOS

Por medio de la presente, deseo expresar mi mas sincero agradecimiento a las siguientes instituciones.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAM-I)

A la Agencia de Cooperación del Japón (JICA)

Y muy especialmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado al proyecto (3258-A)

Gracias

De la misma manera quisiera brindar mis agradecimientos a las siguientes personas.

Al Dr. José A. De Los Reyes, con gratitud, por el apoyo brindado, así como por las facilidades prestadas para el desarrollo del presente proyecto.

Al Dr. José Ascención Montoya de la Fuente, por sus comentarios y valiosas críticas referentes a los resultados de esta tesis.

Al M.I.2 Sergio Antonio Gómez Torres, por sus acertadas críticas al presente trabajo.

Gracias

Al Ing. Alberto Mendoza Olguín, por compartir conmigo sus conocimientos por ofrecerme su apoyo en momentos difíciles y principalmente por ser un gran amigo

A los M.en C. José Escobar Aguilar y José G. Pacheco Sosa, por sus comentarios y críticas al presente trabajo.

Al Lic. en Ciencias Químicas Enelio Torres, por la atención prestada a este trabajo y por las sugerencias referentes a los análisis realizados.

Gracias

A mis Padres, con cariño y respeto, por estar siempre a mi lado, al pendiente de mis actos, por su confianza y sobre todo por su amor y apoyo incondicional. Gracias a Dios y a ustedes.

Los Amo

A mis Hermanos, por interesarse siempre en lo que hago, por su confianza, aliento y porque tengo seguridad plena en la superación personal de cada uno de ustedes.

A mis sobrinos, Norma, Vero, Luis, Jessica y Ariana, porque deseo que se desarrollen personalmente y alcancen todas sus metas, confió plenamente en ustedes.

Gerardo.

A mi esposa

Porque gran parte de lo que he logrado es gracias a la confianza y apoyo que me has brindado, porque eres una persona muy importante para mi y además porque se que cuento contigo en cualquier instante.

Esta tesis, principalmente esta dedicada a ti por el amor que existe entre nosotros, sin condiciones.

Te Amo Juanita.

eres el pilar de mi vida

Gracias

Gerardo.

*Y PARTICULARMENTE A TODOS LOS
COMPAÑEROS Y AMIGOS QUE EN ALGUN
MOMENTO ME HAN BRINDADO SU APOYO.*

A TODOS ELLOS.

MIL GRACIAS

Gerardo.

INDICE

·	Nomenclatura	
I.	Introducción	2
I.1	Antecedentes económicos y aspectos ambientales	2
I.2	Reacciones de hidrotreatmento	3
I.2.1	Definición de hidrotreatmento catalítico	3
I.2.2	Reacciones de hidropurificación	4
I.3	Procesos y problemática actual	9
II.	Revisión Bibliográfica	11
II.1	Nuevas fases monometálicas	11
II.2	Sistemas bimetálicos	14
II.3	Objetivos	19
III.	Métodos experimentales	21
III.1	Preparación de catalizadores	21
III.1.1	Preparación de catalizadores soportados a base de paladio	21
A.	Síntesis de catalizadores monometálicos con 2.8 átomos/nm ²	22
B.	Síntesis de catalizadores de Pd a diferentes concentraciones	22
C.	Síntesis de catalizadores bimetálicos	23
III.2	Evaluación catalítica	24
III.2.1	Condiciones de operación para la reacción de HDS de tiofeno	26
III.3	Caracterización	27
III.3.1	Absorción atómica	27
III.3.2	Difracción de rayos X	28
III.3.3	Espectroscopía UV-Vis	30

IV	Resultados	32
IV.1	Efecto del estado de oxidación inicial del paladio	32
IV.2	Influencia de la concentración de paladio	37
IV.3	Efecto del molibdeno en catalizadores de Pd-Mo	42
IV.4	Caracterización de catalizadores de paladio y paladio-molibdeno	48
	A. Absorción atómica	48
	B. Difracción de rayos X	48
	C. Reflectancia difusa, Espectroscopía de UV-Vis	52
IV.5	Discusión general	55
IV.6	Conclusiones y perspectivas	58
	Bibliografía	59
	Apéndices	<i>i</i>
	<i>Apéndice A</i>	<i>ii</i>
	<i>Apéndice B</i>	<i>iv</i>
	<i>Apéndice C</i>	<i>vii</i>
	<i>Apéndice D</i>	<i>x</i>
	<i>Apéndice E</i>	<i>xiii</i>
	<i>Apéndice F</i>	<i>xv</i>
	<i>Apéndice G</i>	<i>xvi</i>

NOMENCLATURA

<i>HDT</i>	<i>HIDROTRATAMIENTO</i>
<i>HDS</i>	<i>HIDRODESULFURACION</i>
<i>HDN</i>	<i>HIDRODESINITROGENACION</i>
<i>HDM</i>	<i>HIDRODEMÉTALACION</i>
<i>HDO</i>	<i>HIDRODESOXIGENACION</i>
<i>Pd</i>	<i>PALADIO</i>
<i>Mo</i>	<i>MOLIBDENO</i>
Al_2O_3	<i>ALUMINA</i>
$R = r$	<i>RELACION DE CONCENTRACION Pd-Mo</i>
<i>DRX</i>	<i>DIFRACCION DE RAYOS X</i>
P_{tot}	<i>PRESION TOTAL DEL SISTEMA</i>
$P^{o}tiof$	<i>PRESION DE VAPOR DE TIOFENO [Atm]</i>
$P'tiof$	<i>PRESION PARCIAL DE TIOFENO [Atm]</i>
Y_{tiof}	<i>FRACCION MOLAR DE TIOFENO</i>
F_{tot}	<i>FLUJO TOTAL [Grmol/seg]</i>
Q_0	<i>FLUJO TOTAL DE HIDROGENO [lt/min]</i>
A_{tot}	<i>AREA TOTAL DE REACTIVO QUE NO REACCIONA MAS PRODUCTOS</i>
A_{tiof}	<i>AREA DE TIOFENO S/REACCIONAR</i>
X_A	<i>CONVERSION DE UN REACTIVO A UN PRODUCTO</i>
C_{AO}	<i>CONCENTRACION INICIAL TIOFENO [Grmol/lt]</i>
r_p	<i>VELOCIDAD DE REACCION [Grmol/gr Catalizador*Seg]</i>





CAPITULO I

I. INTRODUCCION

I.1 Antecedentes económicos y aspectos ambientales

La contaminación del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México es un problema que preocupa fundamentalmente a las autoridades y a la sociedad. Por lo tanto, se ha requerido de una atención especial de organizaciones no gubernamentales y de la comunidad científica para buscar soluciones que permitan mejorar la calidad del aire en el Valle de México.

En la zona urbana -en cuya superficie habitan cerca de 15 millones de personas- existe un número considerable y creciente de procesos de consumo energético y fuentes de emisión de contaminantes, derivados de la intensa actividad. Esto incluye el funcionamiento diario de 3 millones de vehículos automotores, la operación de más de 30 mil empresas industriales y 12 mil establecimientos de servicios y las actividades domésticas. La masa anual de contaminantes que se emite en la zona es de 4 millones 300 mil toneladas.[1] Dicho lo anterior, los procesos de combustión conocidos producen en diversas proporciones compuestos diferentes a los esperados para una combustión total. A continuación se mencionan algunos efectos de estos compuestos:

- * Los óxidos de nitrógeno y de azufre en estado gaseoso, al reaccionar con el vapor de agua de la atmósfera originan ácido nítrico y ácido sulfúrico, que al mezclarse con el agua de las precipitaciones pluviales dan origen a la denominadas “lluvias ácidas”.
- * El monóxido de carbono (CO) es altamente tóxico para la fauna y la flora.
- * El ozono (O₃) tiene algunos inconvenientes para la salud humana.
- * Algunos hidrocarburos aromáticos, como el benceno, son altamente cancerígenos.

Desafortunadamente, la mayoría de estos compuestos son nocivos para el medio ambiente en general. Una manera de reducir las emisiones contaminantes consiste en disminuir los precursores que los originan, o sea, los compuestos que contienen azufre en su estructura, nitrógeno y oxígeno, antes de obtener el combustible en su forma comercial [1].

Para el mejoramiento de los combustibles, Petróleos Mexicanos ha emprendido varias acciones como: la oxigenación de gasolinas, la reducción del contenido de azufre en el diesel a base de hidrotratamientos catalíticos, la introducción de nuevos combustibles con menor contenido de plomo y azufre, como son el caso de la gasolina "Magna-Sin" y la utilización de gas natural.

Hasta hace algunos años, los hidrotratamientos aparecían como procesos relativamente simples, usando catalizadores bastante estudiados que poseían poca relevancia, del tal forma que los investigadores no se interesaban en su estudio. Sin embargo, en los últimos lustros ha quedado totalmente claro que estos procesos son la clave para producir combustibles más limpios para autobuses, camiones, y automóviles en el próximo futuro. Actualmente, la industria del petróleo se ha enfrentado a normas más estrictas, como son: una disminución de un factor de 10 o más en el contenido de azufre y una reducción importante del contenido de aromáticos en los combustibles. Paralelamente, se observa un deterioro en la calidad de los petróleos crudos que se alimentan a las refinerías como el de tipo maya, con elevadas cantidades de compuestos azufrados, nitrogenados y aromáticos, al igual que con concentraciones significativas de metales como V y Ni[2].

Un motivo adicional para mejorar la calidad de las fracciones enviadas a esas operaciones consiste, en disminuir el contenido en compuestos susceptibles de envenenar los catalizadores empleados en los procesos subsecuentes, por ejemplo, compuestos de azufre o nitrógeno que envenenan los catalizadores de reformación.

I.2 Reacciones de hidrotratamiento

I.2.1 Definición de hidrotratamiento catalítico

Al grupo de procesos industriales empleados para transformar el petróleo bruto en satisfactores para la sociedad, se le denomina *refinación*. Dentro de las operaciones que se realizan en una refinería se pueden mencionar la destilación fraccionada, la viscorreducción, el "cracking" o rompimiento catalítico, la reformación o "reforming", los hidrotratamientos, entre otras.

Así, dentro de los procesos involucrados en la refinación del petróleo, existe un grupo de reacciones clasificadas con el nombre de **HIDROTRATAMIENTO CATALITICO**. En estas transformaciones, las fracciones del petróleo reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Este último consiste en un porcentaje próximo al 10% en peso de óxidos de molibdeno (o tungsteno) asociados con Co o Ni soportados en alúmina comercial, en los cuales, frecuentemente se agregan aditivos de fósforo o flúor.

Se pueden realizar dos tipos de procesos de hidrotreatmento: la **HIDROCONVERSION** y la **HIDROPURIFICACION**. En el primer caso ocurre rompimiento de hidrocarburos para dar combustibles o carburantes más refinados con moléculas más pequeñas y relaciones de H/C más elevadas. [3] Dentro de las reacciones de hidropurificación (o hidrorrefinación) se efectúa la eliminación de compuestos que contienen azufre, nitrógeno, metales o aromáticos, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de las cargas.

I.2.2 Reacciones de hidropurificación

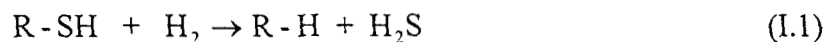
En la hidrorrefinación pueden ocurrir simultáneamente diversas reacciones, que se nombran específicamente en función del elemento a eliminar:

- * La hidrodeshidrosulfuración (**HDS**); para eliminar el azufre.
- * La hidrodeshidrogenación (**HDN**); para suprimir átomos de nitrógeno.
- * La hidrodeshidrometalación (**HDM**); para separar los metales (níquel y vanadio fundamentalmente).
- * La hidrodeshidroxigenación (**HDO**); para disminuir los compuestos oxigenados.
- * La hidrodeshidrosaromatización (**HDA**); para la hidrogenación de los compuestos aromáticos [4].

Hidrodeshidrosulfuración

La hidrodeshidrosulfuración es una de las aplicaciones más importantes del proceso de hidrotreatmento catalítico empleado en las refinerías. Su objetivo es la eliminación de azufre o compuestos azufrados contenidos en las fracciones del petróleo.

Las reacciones deseadas en la HDS son las de hidrogénolisis del enlace C-S y su conversión a H_2S e hidrocarburos, de acuerdo a la siguiente reacción general:



O bien, la hidrogenación en algunos casos de ciclos aromáticos.

Estas reacciones son esencialmente irreversibles bajo condiciones industriales de reacción ($340-425^\circ C$ y $55-170$ atm) [4,5]. Las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrogenólisis disminuyen al incrementarse la temperatura, y son exotérmicas, teniendo calores de reacción del orden de 10 a 20 kcal/mol de hidrógeno consumido [4,6].

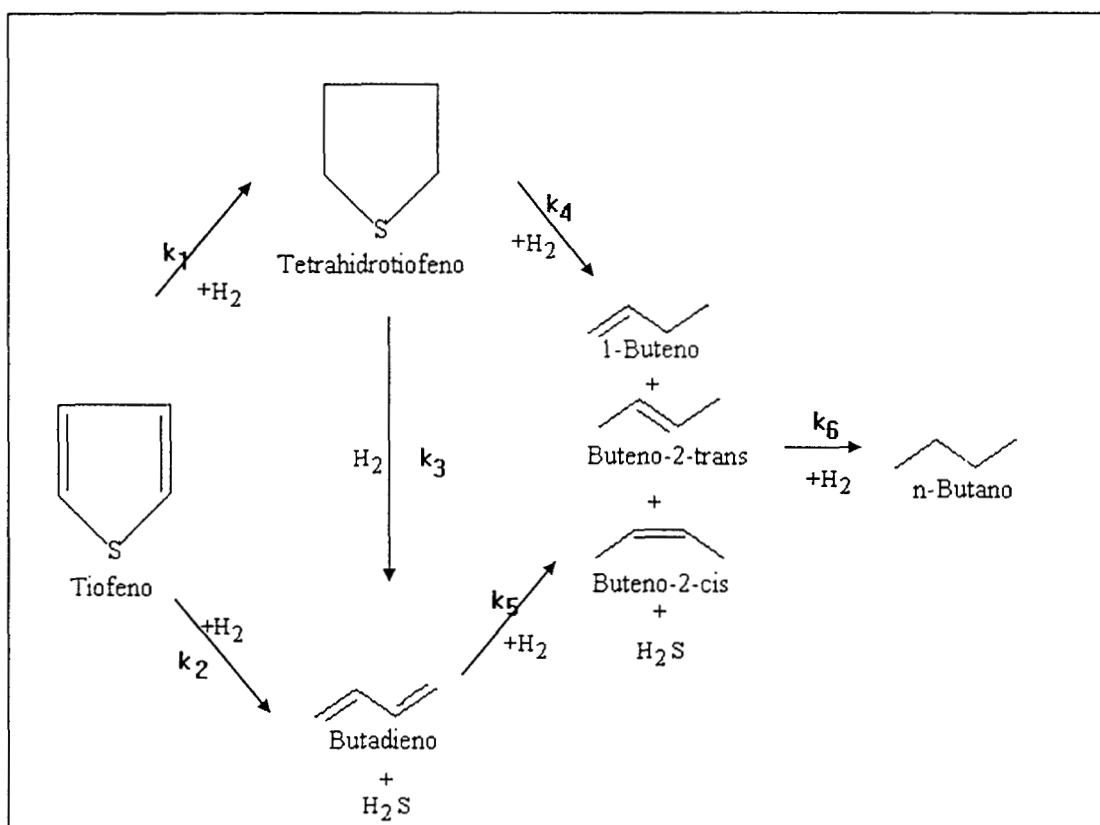


Figura 1. Trayectoria de reacción de HDS de tiofeno

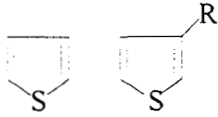
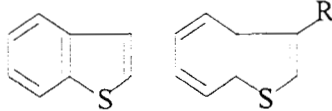
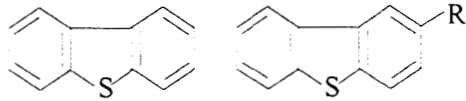
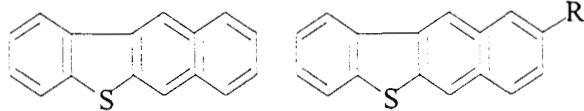
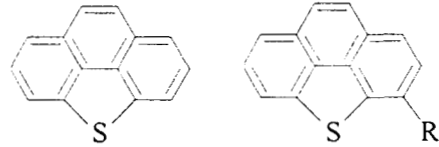
En la figura 1 se puede apreciar un esquema de reacción propuesto para la HDS de una molécula modelo (tiofeno). En una trayectoria (reacción 1) se observa la hidrogenación directa hacia tetrahidrotiofeno (THT), en el que el azufre todavía existe; posteriormente el

THT se hidrogenoliza (reacción 3 y 4) para obtener compuestos de cuatro carbonos insaturados por dos vías. En la segunda trayectoria (reacción 2), se forma butadieno, libre de azufre, el cual se hidrogena para formar con una mayor facilidad hidrocarburos de cuatro carbonos insaturados (butenos). Los butenos se hidrogenan (reacción 6) a su vez para formar n-butano que es el compuesto saturado final. Se forman tres isómeros de olefina insaturada de 4 carbonos (buteno-1, buteno-2-trans y buteno -2-cis). Las reacciones de isomerización entre los butenos generalmente alcanzan el equilibrio, a las temperaturas comunes de la HDS.

En la tabla 1, se enlistan los compuestos azufrados que se encuentran en las fracciones del petróleo, en orden de reactividad decreciente. En un extremo los tioles (mercaptanos) son muy reactivos, y por el contrario, los compuestos tiofénicos de uno o más ciclos son los menos reactivos [5]. Por lo tanto, estos últimos son los más difíciles de eliminar.

La HDS además de ser una de las operaciones más importantes, es una de las menos entendidas desde el punto de vista del origen de la actividad catalítica. Consecuentemente, las diversas investigaciones se dirigen hacia el entendimiento de la química de la HDS [4-8]. Los compuestos tiofénicos se eligen como moléculas modelo en el estudio de estas reacciones, debido a su menor reactividad, esencialmente en la HDS de naftas. En el caso de fracciones más pesadas que las gasolinas, los benzotiofenos, dibenzotiofenos o benzonaftatofenos son más representativos de la HDS, dependiendo si se trata de diesel o gasóleo [9-13].

TABLA 1. Compuestos azufrados contenidos en los petróleos crudos

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

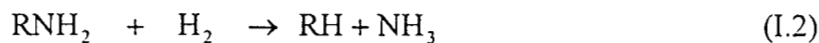
Otras reacciones en hidropurificación

Actualmente en las refinerías, la eliminación de hidrocarburos aromáticos y de olefinas, en cargas con alto contenido de éstos, se logra al utilizar catalizadores con propiedades hidrosulfurantes y simultáneamente, con alta capacidad hidrogenante. No obstante, suprimir los hidrocarburos aromáticos hasta niveles acordes con las futuras normas, sin alterar el número de octano, es posible con la hidrogenación pero es muy costoso. Además, con respecto a los combustibles diesel, la disminución de los aromáticos necesitará de un consumo considerable de hidrógeno. En cualquier caso, se necesita un mayor consumo de energía.

Con el fin de evitar que el consumo de hidrógeno sea un problema futuro, resulta necesario encontrar catalizadores más selectivos que puedan controlar que el hidrógeno se

consume en las reacciones deseadas y no en reacciones secundarias e inútiles. El uso de nuevos soportes y nuevos metales activos con propiedades más hidrogenantes podría contribuir a resolver lo anterior. La hidrogenación de aromáticos es por excepción la única familia de conversiones que alcanza las limitaciones termodinámicas dentro del rango de operaciones del hidrotratamiento. Las temperaturas son de 200 a 300°C, y la presión parcial de hidrógeno varía entre 5 y 120 atm, dependiendo de la alimentación y de la conversión deseada. Estas reacciones son también muy exotérmicas, su calor de reacción es aproximadamente del orden de 45 kcal/mol [14].

Otro tipo de reacciones de hidrogenólisis se agrupa en la **hidrodesnitrogenación** (HDN), donde se lleva a cabo la obtención de un hidrocarburo libre de nitrógeno:



De la misma manera, es posible, remover impurezas que existen en fracciones petroleras, como son algunos metales de los que podemos mencionar al níquel (Ni) y el vanadio (V) principalmente, al conjunto de las reacciones con este fin se le denomina **hidrodesmetalación** (HDM) [3].

I.3 Procesos y problemática actual

Las exigencias ambientales cada vez son más severas y se requiere la modificación de los procesos de hidrotreatmento. Estos cambios pueden ser alterando los catalizadores actuales o bien, mediante la modificación de las condiciones de operación. En cuanto a esto último, PEMEX ha aumentado la severidad de los procesos de hidrotreatmento en años recientes para cumplir con las normas ambientales. Sin embargo, para lograr una eliminación de aromáticos en el futuro no sería posible incrementar aún más la presión y la temperatura en el proceso, empleando los catalizadores actuales.

Por consiguiente, se deberá modificar el catalizador de hidrotreatmento. Según la literatura, se podría manejar un esquema de doble etapa, en una de las cuales se tendría nuevos catalizadores con alto poder hidrogenante. En otra de las etapas se tendría, un catalizador específico de HDS a profundidad. Existe entonces la posibilidad de emplear sistemas a base de metales preciosos, ya que son muy activos y selectivos en reacciones de HDT.

Adicionalmente, los catalizadores se pueden modificar mediante el caso de nuevos soportes como alúminas modificadas con sílica, arcillas pilareadas, titania o zirconia entre otros.

En el capítulo siguiente se analizarán los trabajos sobre la aplicación de sulfuros y de metales de transición al estado másico y soportado, en las reacciones de hidrotreatmento. Se discutirá la anterior en términos de las caracterizaciones fisicoquímicas y las variables en las síntesis de los sólidos.

CAPITULO II

·II. REVISION BIBLIOGRAFICA

II.1 Nuevas fases monometálicas

Se ha mencionado en el capítulo precedente que las masas catalíticas actuales no conducen a la reducción de precursores de contaminantes en acuerdo con las normas ambientales. Adicionalmente, en México entró en vigor una legislación ambiental más severa a partir de 1997, en consecuencia, deberán modificarse los catalizadores en los procesos de HDT existentes en las refinerías. Por consiguiente, se analizarán en esta sección los trabajos reportados en la literatura relativos a nuevos catalizadores en hidrotratamiento, considerando en un primer tiempo aquellas publicaciones donde se modifique principalmente la fase activa y más adelante el soporte.

Desde hace varios años, se han investigado la aplicación en HDT de metales de transición sulfurados soportados o al estado másico. En estos últimos catalizadores, se analizó primeramente el efecto de la fase activa sin interferencia del soporte. De esa manera, *Pecoraro y Chianelli* [15] encontraron que la actividad hidrodesulfurante en sulfuros de metales de transición (SMT) depende de su posición en la tabla periódica. En ese trabajo se generaron curvas del tipo “volcán”, presentando mayor actividad los elementos del tercer período y la más baja actividad los del primero.

Además, según los resultados de difracción de rayos X, algunos sulfuros presentan diferentes estequiometrías, dependiendo del tratamiento de activación (H_2S puro o H_2/H_2S) o bien se desulfuran después de la reacción de HDS de DBT. Por ejemplo, para RuS_2 evoluciona a RuS_{2-x} , el CoS_2 , cambia a Co_9S_8 , NiS_2 a NiS ó Ni_3S_2 y FeS_2 a FeS_x donde $x \approx 1$. Otros sulfuros no modifican su estructura, aún después de reacción, se detecta PtS , PdS , WS_2 , y MoS_2 . En conclusión, independientemente de sus modificaciones estructurales, los catalizadores más activos en HDS de DBT fueron los sulfuros de metales preciosos (RuS_2 , Rh_2S_3 , PdS y PtS) y algunos metales, donde ocurre reducción de sulfuro como Os^0 e Ir^0 . Los cálculos termodinámicos de *Pecoraro y Chianelli* [15], están en acuerdo razonable con la caracterización de difracción de rayos X.

Posteriormente, *Lacroix et al.* [16-17] extendieron el estudio de *Pecoraro y Chianelli* [15], a reacciones diferentes como la HDS de tiofeno, hidrogenación de bifenilo (H de BF) y deshidrogenación de tetrahidrotiofeno (DH de THT). Se confirmó que la actividad catalítica mostrada por los sulfuros de metales preciosos no soportados como Ru, Rh y Pd en DH de THT es elevada en comparación con el Mo o el Nb y favorecen la selectividad hacia la producción de tiofeno. La comparación entre la DH de THT y HDS de tiofeno sugiere que los sitios activos involucrados en estas reacciones son similares, ya que los resultados obtenidos presentan tendencias parecidas. Estos autores hacen hincapié en que las bajas temperaturas de síntesis ($< 400^{\circ}\text{C}$) permiten la formación de sulfuros binarios estables, como son Cr_2S_3 , MnS, Cu_2S , RuS_2 , Rh_2S_3 y CdS entre otros. No obstante, existen algunos sulfuros de metales de transición (SMT) que presentan cambios estructurales después de las pruebas de reacción como son el Ni, Co y el Pd. De esa manera, el NiS o NiS_2 evolucionan a Ni_3S_2 , de manera similar el CoS pasa a Co_9S_8 . Así, el Pd inicialmente se presenta como PdS y una vez que la reacción ha finalizado cambia en su estructura a Pd_4S , esto se debe en HDS y H al empleo de H_2 para que se lleve a cabo la reacción, reduciéndose parcialmente el PdS. Después de la DH de THT se obtiene una estructura igual (PdS) ya que en esta se carece de una presión parcial significativa de H_2 .

Sin embargo, el empleo de sulfuros de metales de transición no soportados no puede contemplarse a la escala industrial, principalmente por razones de resistencia mecánica insuficiente y de su área superficial reducida. En la bibliografía se reporta el empleo de diferentes soportes como sílica, titanía, zirconia, urania, tierra diatomácea, óxidos de torio, entre otros y su empleo dependerá principalmente del objetivo que se presente en cada reacción [3]. En reacciones de HDT, varios autores coinciden en que el paladio sulfurado depositado sobre carbón (PdS/C) presenta una alta actividad por átomos de metal, comparado de la misma manera con un catalizador de MoS_2/C . Tal es el caso del trabajo reportado por *Prins et al.* [18], quienes realizaron pruebas de reacción de HDS de tiofeno e H de buteno, empleando este tipo de catalizadores (soportados en carbón). En este estudio, las actividades catalíticas más elevadas se observaron en los sulfuros de metales como Rh, Ru, Ir, Os, Pt, Pd, que muestran valores aproximadamente 10 veces mayores a los generados por los elementos del primer período que se mantienen casi inactivos (estos

valores se presentan para partículas de metales de igual tamaño 5Å y 100% de dispersión). Los autores explican esto principalmente en términos del lugar que ocupa cada elemento dentro de la tabla periódica y lo relacionan con la configuración electrónica de cada metal. *Prins et al.* [18], reportan las estequiometrías superficiales determinadas por XPS que muestran los metales, coincidiendo con la caracterización de difracción con rayos X reportadas por *Pecoraro y Chianelli* [15], para la mayoría de los sulfuros antes de reacción, sin soporte. No obstante, no realizaron determinaciones de caracterización de la muestra después de la reacción. En síntesis, se obtienen resultados similares a los reportados previamente por *Pecoraro y Chianelli* [15], no observando una interacción fuerte del soporte que modifique el estado electrónico de las fases activas y que por consecuencia, altere las propiedades catalíticas en HDS.

Ledoux et al. [9] estudiaron la HDS de tiofeno empleando sulfuros de metales de transición soportados en carbón. Estos autores realizaron variaciones en las condiciones de operación (temperatura 227-350°C) manteniendo una presión parcial constante de tiofeno de 60 torr y relacionando la alta actividad de los metales de transición (SMT) al efecto electrónico de estos. Dicha influencia se correlacionaría con el lugar que presenta cada elemento en la tabla periódica y de la misma forma entonces, depende de su configuración electrónica. Para este trabajo se evita el empleo de sales a base de cloruros ya que se presenta un comportamiento impredecible del soporte. Por otra parte indican que la estructura cristalina del metal sulfurado es primordial para la actividad que presenta el catalizador.

Zdrazil et al. [10] estudiaron la actividad catalítica en HDN de piridina y HDS de tiofeno simultáneas de sulfuros de Rh, Ru, Ir, Pt y Pd soportados en carbón de área superficial elevada, ($> 1000 \text{ m}^2/\text{gr}$). Estos autores encontraron que los resultados de actividad para los metales preciosos fueron mejores comparados con los de catalizadores comerciales NiMo/Al₂O₃ y el CoMo/Al₂O₃. Las condiciones de operación empleadas por ellos fueron de 210 a 340°C de temperatura y 2 MPa de presión. Además, selectivamente estos catalizadores proporcionaron resultados semejantes a las combinaciones comerciales. En HDS de tiofeno a 200°C, los resultados de actividad se presentaron de manera decreciente como sigue: Ir > Rh > Pt > Pd y a 400°C Rh > Ir > Ru > Pd > Pt, lo que indica

que la temperatura presenta un efecto considerable en la reacción, modificando los sitios activos del catalizador, sugiriendo diferenciación entre sitios para hidrogenólisis C-S y otros para ruptura C-N ó hidrogenación.

Se emplea como soporte, carbón activado en algunos casos, porque genera poca interacción con las fases activas y es inerte en las reacciones de HDT [9,10,19]. Cuando empleamos otro tipo de soporte, como en el caso de la alúmina, se presentan efectos diferentes, ya que esta proporciona mejores propiedades al catalizador como resistencia y estabilidad térmica entre otras, además este soporte interactúa con la fase activa generando con esto, en algunos casos que el catalizador sea más activo *Stiles et al.* [19].

Recientemente, otros autores como *Vázquez et al.* [20] estudiaron catalizadores de Pd, Ru y Rh soportados sobre sílica amorfa (SiO_2) en HDS de tiofeno. Estos autores reportan que la fase reducida de Pd presenta mejor actividad que las fases sulfuradas, atribuyendo este efecto a que la sulfuración ocasionaría que las partículas en la superficie del catalizador aumenten de tamaño, tal como se observa por microscopía electrónica de transmisión. Se observa también que el Pd presenta siempre los mejores resultados ya sea en su fase reducida o en las sulfuradas, en comparación con los catalizadores de Ru y Rh. Es importante mencionar que la síntesis de catalizadores se basó en sales precursores a base de cloruros y este halógeno presenta un efecto de interacción con el soporte, provocándole un comportamiento de alguna manera impredecible.

II.2 Sistemas bimetálicos

Como se discutió antes, un sulfuro metálico presenta cierta actividad catalítica por sí solo, esta puede ser alta, media o baja, pero cuando realizamos una combinación de dos de estos sulfuros puede ocurrir que la actividad catalítica aumente de manera considerable y en algunas ocasiones sea más alta que la suma de las actividades de cada metal [2]. A este fenómeno se le denomina sinergia catalítica y ha sido explicado de diferentes maneras, aunque actualmente sólo se reconocen dos teorías la del control a distancia, propuesta por Delmon [2] y la de la fase mixta superficial “NiMoS” o “CoMoS” publicada por Topsoe et al. [21].

La teoría de la fase mixta, indica que el MoS_2 superficial no se modifica en su estructura cristalina una vez que se ha depositado el Co en los bordes de esta. Únicamente, lo hace de una manera decorativa, formando una estructura “CoMoS”; dicho efecto ocurre también con la estructura del “NiMoS”. Este arreglo de átomos ocasiona que exista un efecto sinérgico en el sistema bimetálico. La buena dispersión de la fase activa que se ha depositado sobre el Mo es el factor principal que provoca el incremento en la actividad del sistema catalítico. El efecto de promoción se debe de igual manera al tipo de sitios formados, que son diferentes electrónicamente a los que se forman en los sistemas monometálicos [21].

La teoría de control a distancia (TCD) ha sido estudiada durante mucho tiempo. Esta explica el fenómeno de sinergia catalítica suponiendo que resulta de una cooperación, vía una especie móvil de superficie, entre el sulfuro de un metal del grupo VIII, llamado “Donador” y un sulfuro de un metal del grupo VI, llamado “Aceptor”. El donador es capaz de activar el hidrógeno molecular en una especie móvil: el “hidrógeno spill-over” (H_{SO}), el cual emigra hacia la superficie del aceptor y modifica el número y la calidad de los sitios activos. El H_{SO} , por reacción con la superficie del aceptor es capaz de mejorar y/o aumentar el estado de los sitios potencialmente activos para la hidrogenólisis y para la hidrogenación *Giraldo et al.* [22].

Existen trabajos recientes que proporcionan información acerca de sistemas bimetálicos en los cuales se puede observar el fenómeno de sinergia. En estudios realizados por *Giraldo et al.* [22], se reportan sistemas bimetálicos de MoS_2 (o WS_2) en combinaciones mecánicas con $\text{PtS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Rh}_2\text{S}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PdS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno. Para estos estudios, la teoría de control remoto o control a distancia asume que: el sistema óptimo es bimetálico, la fase donadora se encuentra del lado derecho de la curva del volcán Pt, Pd y Rh. Esta fase activaría la especie H_{SO} , la cual emigra a la fase del aceptor Mo (o W), donde se realizaría la modificación de la superficie o incrementa el número de sitios activos. Los efectos sinérgicos se observaron en la actividad del catalizador, tanto en HDS de tiofeno como en HID de ciclohexeno.

Geantet et al. [23] realizaron estudios sobre el sistema bimetálico Ru-Mo soportados en alúmina comercial y evaluaron su actividad catalítica en HDS, HID y HDN, realizando un análisis de diferentes etapas de activación del catalizador, para diferentes relaciones atómicas $r = \text{Ru}/(\text{Ru} + \text{Mo})$, de 0.25, 0.50 y 0.750. Las etapas de activación consisten en cambiar la mezcla de $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ (al 15%) por $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (al 15%) o bien por una corriente de H_2S pura sin mezcla. El efecto de emplear diferentes corrientes de activación, se observa en la selectividad de productos, por ejemplo, cuando se emplea una mezcla de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ no se observa THT como producto y cuando empleamos las corrientes de $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ (al 15%) y H_2S este aparece como subproducto. Lo anterior nos indica que la mezcla $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ genera un número más elevado de sitios activos de hidrogenación del ciclo azufrado lo cual favorece la ruptura del anillo aromático y esto se debe al carácter reductivo que se presenta por el H_2 . Cuando se tiene una relación de $\text{Ru}/(\text{Ru} + \text{Mo}) = 0.25$, se propone la existencia de un efecto sinérgico bastante alto, lo que favorece primeramente a la actividad del sistema y a la selectividad de productos deseados. El efecto que presenta el Ru como promotor es muy claro y al combinarse con MoS_2 , se depositaría en la estructura del sulfuro en una forma decorativa, sin bloquear sitios activos, originando con estos que las propiedades catalíticas del sistema Ru-Mo-S se vean muy favorecidas.

Giraldo et al. [24] sintetizaron catalizadores a base mezclas mecánicas de Pt-Mo soportados en alúmina, realizando una prueba catalítica de HDS de tiofeno e H de ciclohexeno. Estas dos reacciones se llevaban a cabo consecutivamente en un reactor tubular de lecho fijo y funcionamiento continuo, primero reacciona el tiofeno en HDS formando el ciclohexeno y este compuesto reacciona con el H_2 realizándose así la hidrogenación de dicho componente. Su trabajo se enfoca al método de síntesis, para lo cual emplean diferentes precursores a base de sulfuro de molibdeno y trióxido de molibdeno, posteriormente estos catalizadores son activados. Es importante hacer mención de que estos no pasan por una fase de calcinación lo que podría provocar la generación de enlaces débiles que al llevarse a la etapa de activación o en la reacción pueden modificarse fácilmente. El resultado de agregar una pequeña cantidad de Pt al Mo soportado modifica totalmente los resultados de actividad y selectividad elevándolos en un porcentaje muy

alto, explican estos resultados empleando la teoría del control a distancia, ya que no se puede formar una fase mixta de Pt-Mo-S.

De la misma manera *X.S Li et al.* [25] aplicando la teoría de Delmon, encontraron en HDS de tiofeno que, las especies modificadas con Ru absorben una cantidad mas elevada de NO que las modificadas con Mo, Co-Mo/Al₂O₃. Resultados experimentales demostraron que las especies spill-over modificaron o crearon sitios activos en el sulfuro de molibdeno lo cual se aprecia en los resultados de actividad, que se han incrementado.

En otro estudio por *J.A. de Los Reyes et al.* [26] se observan los cambios cinéticos al emplear catalizadores al estado másico o soportados, en sistemas bimetálicos a base de Ru-Ni. Los efectos principales de hacer notar es la P_{H_2S} , que es un parámetro importante en cuanto a los resultados obtenidos en actividad y selectividad de productos. Al aumentar la presión parcial de este componente disminuyen la actividad y selectividad. Las pruebas catalíticas realizadas para el estudio de estos catalizadores fueron la HDS de tiofeno y la H de bifenilo. Los valores reportados de las constantes cinéticas indican que los cambios que ocurren al emplear un catalizador sin soporte o uno soportado son mínimas. En este trabajo se observa que los resultados obtenidos de actividad se deben a la formación de una fase mixta de Ni_xRu_{1-x}-S₂ ($0 < x < 1$), y no a un control a distancia como se indica en la teoría de Delmon, en la que se forma una especie spill-over.

Recientemente, *Navarro et al.* [27] realizaron estudios correspondientes al empleo de algunos metales de transición como Pt, Ru y Pd en combinaciones con Mo, en la reacción de HDS de dibenzotiofeno. En esta reacción probaron un soporte a base de sílica alúmina amorfa (ASA), la que presenta una acidez más alta que la alúmina. Los resultados obtenidos por ellos, fueron comparados con los generados por un catalizador comercial a base de platino soportado en ASA. El método de impregnación empleado consistió en soportar inicialmente Mo, calcinarlo y sulfurarlos, posteriormente adicionaron la fase donadora de Pt, Rh y Pd, provocando una modificación de los sitios activos así como un incremento en el número de los mismo. Se aprecia además un efecto sinérgico en los valores de la velocidad de reacción.

La secuencia que siguieron las pruebas realizadas fueron empleando primeramente el soporte solo ASA, Pt / ASA, Mo/ASA, Pd-Mo/ASA, Ru-Mo/ASA, Pt-Mo/ASA y Ni-

Mo/ASA. Al final de las pruebas catalíticas se realizaron comparaciones de actividad obteniendo los resultados siguientes en forma decreciente:



En esta relación de actividades se puede observar que prácticamente el paladio no altera la conversión que genera el soporte individualmente o con molibdeno. Lo anterior puede ser debido a la formación de sitios activos del sistema catalítico bimetalico, ya que en la reacción de hidrogenación el paladio es el mas selectivo, esto indica que se forman un número mas elevado de sitios hidrogenantes. Cabe mencionar que en los resultados muestran que todos los catalizadores bimetalicos son más activos que los monometalicos. Como se ha mencionado antes el catalizador de PdMo/ASA presenta una actividad baja respecto de los demás, y atribuyen este, a la mala dispersión que presenta el metal en el soporte [27]. No obstante, el sistema a base de paladio no genera productos de craqueo en altas proporciones.

Como se ha observado, existen algunas publicaciones referentes al empleo de metales preciosos en hidrotratamiento. Algunos aspectos no han sido abordados en detalle y en particular, existen diferencias en los resultados reportados para sistemas a base de paladio. Por consiguiente, se considera que el sistema paladio soportado amerita ser estudiado con mayor detalle, en relación con su estructura y propiedades catalíticas en hidrotratamiento.

II.3 OBJETIVOS.

En acuerdo con el análisis bibliográfico anterior, se definieron los siguientes objetivos del presente proyecto de investigación:

- Encontrar catalizadores a base de paladio que presenten mejores propiedades catalíticas en la hidrosulfuración, en comparación con las propiedades de los catalizadores comerciales.

- * Pd/Al₂O₃ comercial

- * Pd-Mo/Al₂O₃ comercial

- Caracterizar los sistemas a base de paladio antes y después de la reacción para intentar relacionar algunas características estructurales a las propiedades catalíticas en HDS.

CAPITULO III

III. METODOS EXPERIMENTALES

III.1 Preparación de Catalizadores

III.1.1 Preparación de catalizadores soportados a base de paladio

Se empleó el método de humedad incipiente para catalizadores monometálicos y catalizadores bimetálicos. Las cantidades impregnadas se confirmaron al realizar pruebas de absorción atómica en cada uno de los catalizadores sintetizados, donde no hubo variación entre la cantidad de paladio teórica y la determinada por esta técnica.

Por otra parte, se emplean precursores a base de nitratos ya que se han realizado pruebas con sales a base de cloruros y se observa que el cloro interacciona con el soporte, ocasionando que se vuelva más ácido y pueda interferir con la actividad en HDS del catalizador [22]. Además, se ha comprobado en otros estudios que al emplear cloruros como precursores se forman oxicloruros del metal depositado que se volatilizan al calcinar el sistema catalítico, lo que genera un catalizador con una cantidad menor de la depositada [28].

Se empleó alúmina comercial como soporte de Dia Catalysts & Chemical Limited (Área específica igual a $190 \text{ m}^2/\text{g}$), (Apéndice A) utilizando como sal precursora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (Strem Chemicals).

Inicialmente se realizó una prueba experimental, en donde se compararon las velocidades de reacción entre un catalizador de paladio calcinado reducido y otro catalizador de paladio reducido sin calcinación previa, en la reacción de HDS de tiofeno a 350°C . En esta prueba se obtuvieron valores de velocidad de reacción con el catalizador calcinado más elevados. Resultaría entonces que la calcinación podría contribuir a una mejor dispersión de la especie de paladio, tal como se ha reportado con anterioridad para otros elementos, como en el caso del platino [15]. Por lo anterior, todos los catalizadores sintetizados pasaron siempre por una etapa de calcinación.

A. Síntesis de catalizadores monometálicos de Pd con concentración de 2.8 átomos/nm².

Primeramente, se prepara una solución de Pd(NO₃).xH₂O en una cantidad de agua desionizada, con un volumen similar al del poro del soporte, V_p = 0.64 ml/g. Para las pruebas iniciales, en las cuales se requería encontrar la mejor fase activa, la concentración del paladio empleada fue de 2.8 átomos nominales por nm² de superficie del soporte (8.7% peso de paladio), equivalente a la concentración de molibdeno en los catalizadores industriales. Una muestra comercial de catalizador de hidrotratamiento se tomó como referencia (ca. 9% peso de Mo y 2% de Ni) de Catalysts & Chemical Ind. Co., Ltd.

Una vez que la impregnación se realizó, los catalizadores se secaron durante 16 h a 120°C, posteriormente se calcinaron a 400°C durante 6 h, manteniendo para esto una tasa de calentamiento baja (1°C/min), con la finalidad de propiciar cambios paulatinos en la estructura del catalizador con el incremento de temperatura.

En la parte correspondiente a la activación del catalizador, estos se sulfuraron o redujeron, en un microrreactor, con un flujo gaseoso de 4 lt/h para obtener el paladio en sus diferentes estados de oxidación. Para la sulfuración del catalizador, se empleó una mezcla de H₂/H₂S o N₂/N₂S a 400 °C, a presión atmosférica, mientras que para la reducción se aplicó una corriente de hidrógeno, a la misma temperatura que la sulfuración. Posteriormente, para todos los tratamientos, se redujo la temperatura y se barrió con una corriente de N₂ durante 15 min. a temperatura ambiente, con la finalidad de eliminar el H₂S o el H₂ residual en el catalizador.

B. Síntesis de catalizadores de Pd a diferentes concentraciones.

Se sintetizaron catalizadores a diferentes concentraciones de Pd (0.6, 1.4 2.8 y 3.6 átomos de Pd/nm² de soporte) aplicando la misma técnica de preparación que en la primera fase, donde se sintetizaron catalizadores con 2.8 átomos de Pd/nm² modificando el estado de oxidación.

C. Síntesis de catalizadores bimetalicos.

En una etapa final, se sintetizaron catalizadores bimetalicos a base de molibdeno y paladio utilizando la técnica de impregnación por humedad incipiente. La impregnación se realizó empleando dos métodos diferentes para depositar los metales en el soporte, de manera sucesiva y simultáneamente.

En la impregnación sucesiva, se deposita primeramente el molibdeno empleando impregnación húmeda incipiente, se lleva este catalizador es llevado a una etapa de secado y calcinado, posteriormente se deposita el Pd, empleando la misma técnica. Para la impregnación simultánea, se forma una solución a partir de la combinación de las dos sales y se deposita al mismo tiempo empleando la técnica de humedad incipiente, seguida de una etapa de secado y calcinación.

Se emplearon diferentes relaciones atómicas de concentración de estos metales y estas fueron las siguientes: $r=0$, $r=0.125$, $r=0.250$, $r=0.375$, $r=0.500$, $r=0.750$ y $r=1.0$.

La relación r se define según la siguiente expresión:

$$r = \frac{\text{at. de Pd}}{(\text{at. de Pd} + \text{at. de Mo})} \quad \text{III.1}$$

donde:

át. de Pd = cantidad de átomos de paladio

át. de Mo = cantidad de átomos de molibdeno

át. de Pd + át. de Mo = Cantidad total de átomos soportados.

La concentración total de metal que presentan los catalizadores bimetalicos es de 2.8 átomos por nm^2 de soporte. Cuando $r=1.0$, se encuentra un catalizador, que contiene únicamente paladio, y a medida que la relación r disminuye, el contenido de paladio también lo hace. Lo anterior indica que el catalizador con un valor de $r=0.0$, se encuentra exento de paladio y solamente contiene molibdeno.

Los detalles en los cálculos para la preparación de catalizadores se proporcionan en el apéndice A.

III.2 EVALUACION CATALITICA

Las pruebas de reacción de HDS de tiofeno se realizaron en un microrreactor de lecho fijo, con una masa de catalizador de 0.1 g. Se realizaron pruebas a diferentes temperaturas para evaluar las energías aparentes de activación de cada una de las reacciones y verificar la ausencia de control difusional en la reacción. Esta estimación de energía aparente de activación se complementó con resultados anteriores [29], y con experimentos preliminares donde se estudiaron los efectos de los flujos de reacción, cambios de masa catalítica y variación del tamaño de partícula, entre otros.

El análisis de productos de reacción se realizó mediante un cromatógrafo de gases HP-5890 series II. En el apéndice B se muestra una serie de cromatogramas tomados de pruebas experimentales así como los tiempos de retención de diferentes productos de reacción. En la figura 2 se observa el diagrama de equipo de reacción para HDS de tiofeno.

En una prueba típica, inicialmente se carga el reactor con la muestra previamente activada (ya sea sulfurada o reducida) y se monta en el sistema reaccionante. Es importante mencionar que el sistema cuenta con “quick-connects”, con la finalidad de evitar la exposición al aire de las muestras catalíticas y estas no se sulfaten o se oxiden. La masa del lecho catalítico empleada para cada reacción fue de 100 mg. Se calibra el flujo total de hidrógeno, que se requiere en el sistema y una vez que dicho flujo se ha regulado se realizan inyecciones automáticamente en el cromatógrafo de gases cada 10 minutos durante 1 h. La cantidad de tiofeno alimentada viene dada por el equilibrio físico establecido en el saturador-condensador. Con este sistema, se tiene una cantidad de tiofeno constante, relacionada con la presión de vapor de tiofeno, evaluada a la temperatura del condensador (0.5°C). Se sabe que en el equilibrio, la presión de vapor del tiofeno es igual a la presión parcial de éste en la corriente. Estos cálculos se presentan de manera desglosada en el apéndice C.

Anteriormente se mencionó que la temperatura de saturación es de 0.5°C, y se mantiene constante durante toda la reacción. Previamente a la reacción, se verifica que la alimentación inicial de tiofeno (*by pass*) se mantenga constante. Una vez que se ha alcanzado la estabilidad en la concentración de alimentación del tiofeno, se alimenta el

reactivo al reactor y se inicia el calentamiento con una rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta llegar a la temperatura de reacción (350°C). A partir de este momento, se muestreo cada hora de manera automática. Como el sistema de reacción se encuentra conectado a un cromatógrafo de gases y este a su vez esta conectado a una PC, se registran los datos de cada muestreo; para observar como cambia la actividad y el rendimiento con respecto al tiempo. Esta serie de muestreos se realiza hasta que se llega a un pseudo-equilibrio, es decir, en el momento en el cual la conversión alcanza un estado pseudo-estable, donde la desactivación es mínima. El tiempo mínimo para alcanzar este punto es después de 6 o 7 h aunque para fines comparativos se tomaron 15 h.

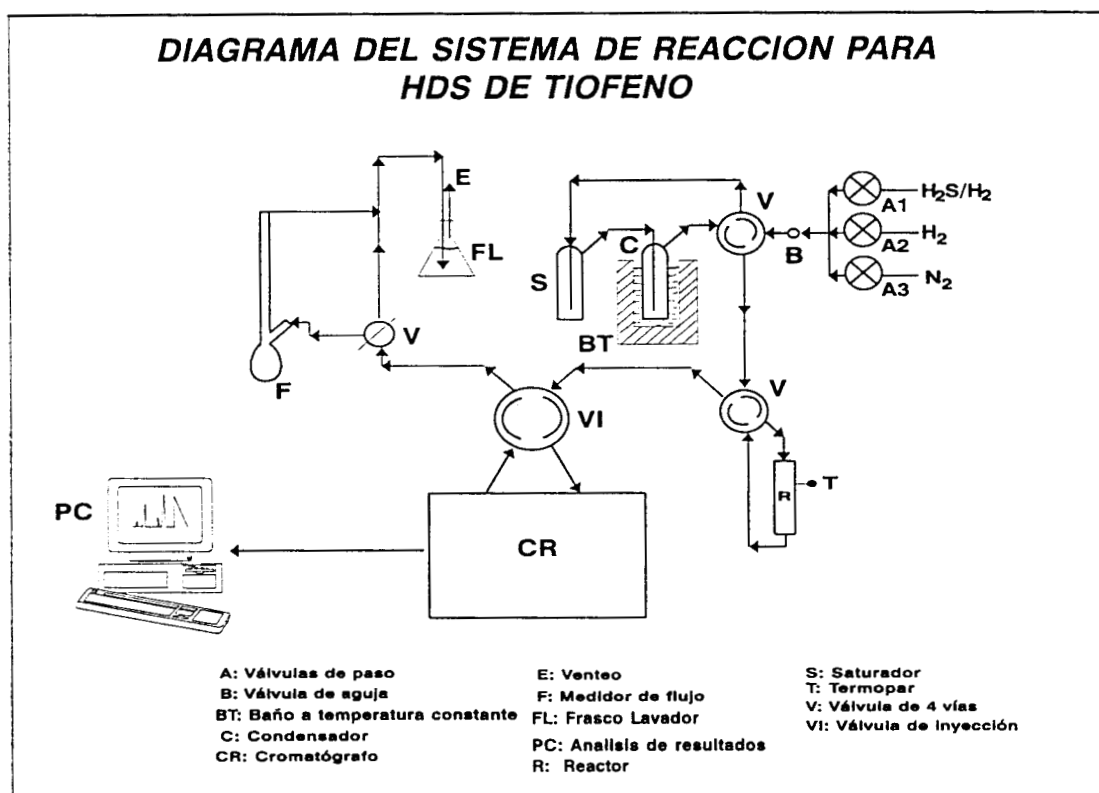


Figura 2. Diagrama del sistema de reacción de HDS tiofeno

Una vez que lo anterior se ha logrado, se realizan los cambios de temperatura (325°C y 365°C), necesarios para poder evaluar la energía de activación.

El procedimiento para la evaluación de velocidad de reacción se desarrolla en el apéndice C.

III.2.1 Condiciones de operación para la reacción de HDS de tiofeno.

Las condiciones de operación óptimas de operación que se emplearon para la reacción de HDS de tiofeno, y bajo las cuales no existen problemas de control por difusión se presentaran a continuación:

- * Temperatura de reacción 350°C.
- * Flujo de 4 lt/h de H₂.
- * Presión parcial de tiofeno de $2.3 \cdot 10^{03}$ Pa, evaluada según la ecuación de Antoine.

Como ya mencionamos, las pruebas experimentales que se realizan para evitar los problemas de control por difusión son las siguientes:

Para verificar que no existe control de la reacción por transferencia de masa interfacial (del tiofeno en fase gas hacia la superficie sólida), se mide la velocidad de reacción a diversos flujos volumétricos de gas. En la región menor a 40 cm³/min, se observa que la velocidad de desaparición del tiofeno depende del flujo, por lo que la transferencia de masa interfacial externa controla la velocidad de reacción. Para valores superiores a 50 cm³/min, la velocidad ya no depende del flujo, por lo que la reacción catalítica constituye la etapa más lenta. En este caso, la velocidad medida corresponde a la velocidad intrínseca de reacción [30]. Ocurre el mismo efecto al trabajar con diferentes cantidades de catalizador, donde variamos la masa catalítica. Al incrementar la masa catalítica se observa que a partir de una masa de 0.3 g, la velocidad de reacción por gramo de catalizador ya no es constante y comienza a decrecer. Por consiguiente, se seleccionó 0.1 g como masa, lejos de la región donde aparecen problemas de control por difusión. Con las pruebas anteriores se obtienen resultados que permiten despreciar efectos por difusión intergranular o difusión externa.

Por otra parte, para evitar los problemas de difusión interna o intragranulares practicamos pruebas cambiando el tamaño de las partículas [29]. Si se tienen partículas de catalizador (no de fase activa) grandes la probabilidad de tener poros de gran tamaño es mayor; en este caso es cuando puede existir control por difusión interna. A medida que el tamaño de la partícula es más pequeño este tipo de problemas se van eliminando ya que el tamaño de poro se reduce y el reactivo penetra en ellos, pero sin problemas de difusión. El

momento en el que no existen problemas de difusión interna es cuando tenemos un catalizador en forma de polvo, es en este momento cuando la reacción esta en régimen cinético. Así, en el caso particular de sistemas de paladio soportado, el tamaño de las partículas del catalizador esta en el rango de 120 - 150 mesh. Aunado a lo anterior, se realizaron pruebas para la determinación de energía de activación, obteniéndose valores de energías aparentes de activación de 16 Kcal/gmol. La energía aparente de activación, es un dato adicional que nos permite decir que en las pruebas catalíticas de la reacción de HDS de tiofeno no existen problemas difusionales.

III.3 CARACTERIZACION

La caracterización de catalizadores es base fundamental para el entendimiento de la fisicoquímica de los materiales. De la información que podemos obtener con la caracterización tenemos:

- Evolución de la estructura del catalizador durante diferentes etapas.
- Información sobre sitios activos respecto a la síntesis de catalizadores.
- Información referente a la dispersión de fases activas, cuando esto es posible.

III.3.1 Absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica, es una técnica empleada para la determinación de concentraciones de diversos componentes en sistemas catalíticos. Esta técnica se rige bajo el siguiente principio. Primeramente, se tiene una fuente que contiene la sustancia a estudiar y puede dar energía a esa sustancia para que pueda emitir su radiación característica. De igual manera, se cuenta con un aparato dispersante para resolver la radiación emitida en las frecuencias que la componen y un detector con el que se mide la intensidad de la radiación en las distintas frecuencias.

Para espectroscopía de absorción, se escoge una fuente de radiación blanca, y se introduce la muestra a estudiar en el haz de luz transmitido. El detector mide la intensidad de luz transmitida a la frecuencia elegida.

Esta técnica presenta los siguientes fundamentos cuantitativos:

Absorbancia

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad \text{III.2}$$

en donde

A = Absorbancia

P₀ = Energía radiante incidente

P = Energía radiante que emite la muestra

Transmitancia

$$T = \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{III.3}$$

Y finalmente la función que integra en una ecuación la relación de concentración y energía de emisión, la Ley de Beer - Lambert que es la siguiente:

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = K b C \quad \text{III.4}$$

donde:

b [=] cm

C[=] gmol/lit, g/lit

A = a b C a = Coeficiente de absortividad

A = ε b C ε = Coeficiente de absortividad molar

Para las pruebas de absorción atómica empleamos un equipo (Varian SpectrAA), con la finalidad de determinar la cantidad de paladio depositada en los catalizadores.

III.3.2 Difracción de rayos X.

Un haz de rayos X que incide sobre un cristal, se difracta en cada plano de átomos presentes, en el cristal. El ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción. El espaciamiento interplanar *d* entre la difracción de dos rayos, se determina empleando la ecuación de Bragg, la cual es la ley fundamental de la cristalografía, y se indica a continuación:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad \text{III.5}$$

donde:

d_{hkl} = Distancia interplanar, Å

λ = Longitud de onda de la radiación

n = Número de orden de la reflexión.

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

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

Para la determinación del tamaño de un cristal se aplica la ecuación de Scherrer

$$\bar{D} = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta} \quad \text{III.6}$$

donde:

D = Tamaño de cristal en Å

K = Constante 0.9

λ = Longitud de onda = 1.5406 Å

β = $b_2 - b_1$;

b_2 es la distancia en grados 2θ , medida a media altura de la reflexión.

b_1 medida de referencia de la reflexión del oro = 0.11 grados

β en radianes.

Los estudios de DRX se realizaron en un difractor Siemens Kristalloflex, modelo D-500 equipado con radiación $\text{Cu K}\alpha$, en el rango 2θ de 4 a 70. Antes de efectuar el análisis de difracción, se requiere tener un tamaño de partícula del material no muy grande, así un tamaño de partícula que se ha tamizado hasta pasar la malla de 200 mesh es suficiente, pues las dimensiones de $1\mu\text{m}$ o menores favorecen ampliamente los requerimientos de medida de las partículas.

III.3.3 Espectroscopía UV-Visible.

Los átomos, las moléculas y las especies químicas son capaces de absorber, dispersar o emitir la radiación al interactuar con ella. La interpretación y cuantificación de estos efectos se realiza por medio de la espectroscopía. La absorción y la emisión de la radiación se relacionan con cambios en los estados energéticos de las especies químicas implicadas y como cada especie tiene estados de energía característicos, la espectroscopía se emplea para la identificación de diferentes especies.

La espectrometría de absorción posee aplicaciones cualitativas que dependen del hecho de que especies moleculares dadas absorben radiación únicamente en regiones específicas del espectro, en donde se tiene la energía requerida para que las moléculas alcancen un estado de excitación. La gráfica de absorción contra longitud de onda recibe el nombre de espectro de absorción de la especie molecular y se emplea como una identificación de la estructura.

El término espectroscopía UV-Visible, generalmente se refiere a los cambios en la energía de los electrones de valencia que ocurren en la región de 200 a 800 nm. Existe otra región a longitud de onda mas corta entre 10-200 nm. que también corresponde a estos cambios y se denomina “vacío ultravioleta”. Estas transiciones electrónicas comprenden en el caso de moléculas, el movimiento de cargas electrónicas. La región visible (380-800nm) es menos importante en la solución de problemas estructurales para compuestos orgánicos, debido a que este tipo de compuestos son incoloros.

Los catalizadores de paladio depositado en alúmina después de calcinación fueron caracterizados por reflectancia difusa empleando un espectrofotómetro (Varian Cary5E), empleando un rango de 200 a 800 nm. Para realizar las lecturas, se tomó como referencia al soporte (Al_2O_3). A su vez, en las mediciones del soporte se consideró un sólido blanco (PFTE).

CAPITULO IV

IV. RESULTADOS

IV.1 EFECTO DEL ESTADO DE OXIDACION INICIAL DEL PALADIO

Se realizaron las pruebas de HDS de tiofeno empleando catalizadores de paladio soportados en alúmina comercial ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), con una concentración de 2.8 átomos de Pd/nm² de soporte. Con objeto de obtener diferentes estados de oxidación en las fases activas, las muestras previamente calcinadas se trataron con mezclas de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ o H_2 . En el apéndice D se analizan por medio de cálculos termodinámicos las estructuras que podrían formarse después de que el catalizador calcinado se ha sometido a determinado tratamiento de activación. Así, se formarían según la termodinámica diferentes estructuras cuando empleamos $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$ o H_2 . En el desarrollo termodinámico del apéndice D se obtiene que en la atmósfera $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, el sulfuro que podría formarse predominantemente es PdS. Esto debido a la dificultad de formación del PdS_2 en presencia de H_2 . No obstante, no podría definirse si se forma Pd_4S por reducción de PdS o por formación directa en presencia de H_2S . Según los cálculos termodinámicos este Pd_4S sería muy difícil de reducir completamente hasta paladio metálico. En ausencia de H_2 (mezcla $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$) probablemente se podría formar algún sulfuro con estequiometría superior a $\text{S}/\text{Pd}=1$ como PdS_2 y quizá se favorecería menos la presencia de Pd_4S . Respecto al tratamiento con hidrógeno, la literatura señalaría la formación de paladio metálico.

Los valores de velocidad de reacción de los catalizadores a base de paladio se presentan en la figura 3 y se comparan con los valores que proporciona un catalizador comercial de referencia de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En esta figura se aprecia un decremento en la velocidad de reacción del catalizador comercial durante las primeras horas de reacción, debido probablemente a la estabilización inicial de la estructura del catalizador, en tamaño de partícula o estequiometría, sin poder diferenciar a priori. Después de las primeras 10 h de reacción, se alcanza un valor de velocidad de reacción prácticamente constante. De la misma manera, la actividad catalítica de los sólidos a base de paladio sulfurado/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

disminuye de manera similar a la del catalizador comercial, pero la disminución de actividad catalítica durante las primeras horas de reacción es menos pronunciada.

En cuanto al catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃ previamente reducido con una corriente de H₂, la curva correspondiente a la velocidad de reacción para el catalizador, desde un inicio presenta una actividad catalítica prácticamente constante y se mantiene hasta el final de la reacción, lo que indica que se forma una estructura de paladio muy estable rápidamente durante las primeras 3 h. Esto se explicaría en términos de una transformación estructural inmediata del catalizador originalmente reducido, realizada al principio de la prueba catalítica. En este período y desde temperaturas del orden de 250°C, probablemente ya se ha generado H₂S al desulfurar el tiofeno y por consiguiente, habría una rápida estabilización del catalizador en esta atmósfera de reacción (donde coexisten H₂ y H₂S). La caracterización fisicoquímica antes y después de reacción proporcionarán información sobre algún cambio de este tipo.

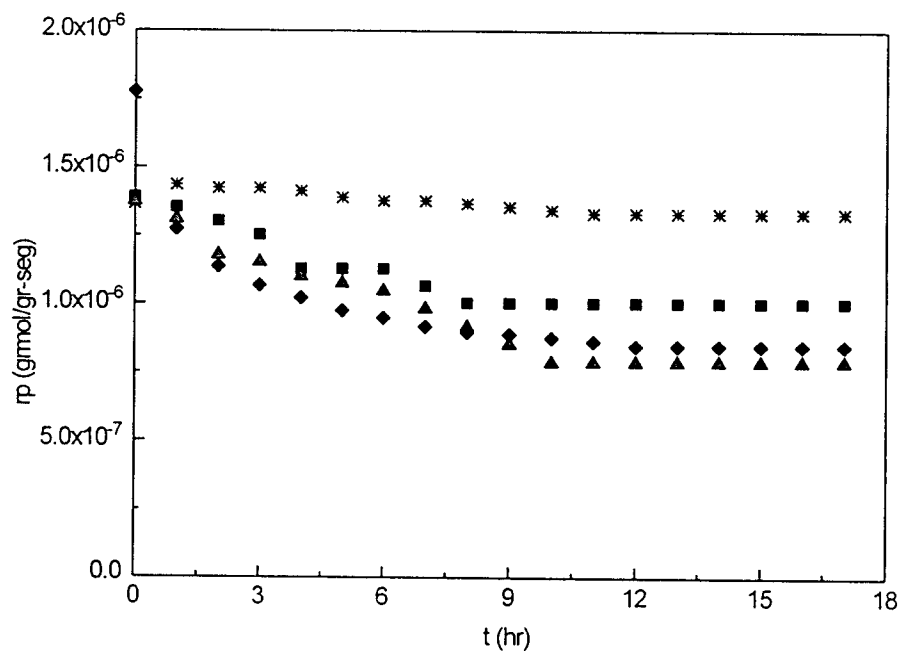


Figura 3. Evolución de la velocidad de reacción de HDS de tiofeno a 350°C con respecto al tiempo para diferentes tratamientos de activación: *Pd/ γ -Al₂O₃ (H₂), ■Pd/ γ -Al₂O₃ (N₂/H₂S), △Pd/ γ -Al₂O₃ (H₂/H₂S) y ◆NiMo/ γ -Al₂O₃ comercial

Con base en los resultados mostrados en la figura 3, la fase activa que presenta velocidades de reacción después de estabilización más altas es la de Pd/ γ -Al₂O₃ reducido. Las diferencias en resultados de velocidad de reacción que se aprecian en la figura 3, para los diferentes tratamientos se deberían principalmente, a dos razones: la primera, a la formación de especies con estequiometrías distintas durante la etapa de activación, con actividades diferentes como lo sugieren los diferentes resultados encontrados en la literatura [15-18]. En segundo termino, a diferencias en la dispersión de la fase activa.

En cuanto al tiempo que tardan en estabilizarse las posibles estructuras del catalizador durante la reacción, según los cálculos ilustrados en el apéndice D, cuando al catalizador en la etapa de activación, se le hace pasar una corriente de H₂/H₂S o N₂/H₂S, se encuentra la formación de estructuras como PdS o PdS₂ y cuando al catalizador se activa con una corriente de H₂ se observa la formación de paladio metálico. Las especies antes mencionadas, durante la reacción modificarían su estructura hacia la formación del Pd₄S, reportado por *Lacroix et al.* [17] como estable en las condiciones de la HDS. Cabe mencionar que el Pd⁰, alcanza casi inmediatamente la estabilización, como se observa en la figura 3 y en los cálculos se indica que la reducción de Pd₄S sería difícil nuevamente hacia Pd⁰.

Esto se confirma en la figura 4, donde se observa claramente que el catalizador de Pd/ γ -Al₂O₃ reducido presenta una velocidad de reacción por gramo de catalizador mayor después de 10h, respecto a la de los catalizadores sulfurados, ya que el valor de esta es aproximadamente el doble respecto de los demás catalizadores.

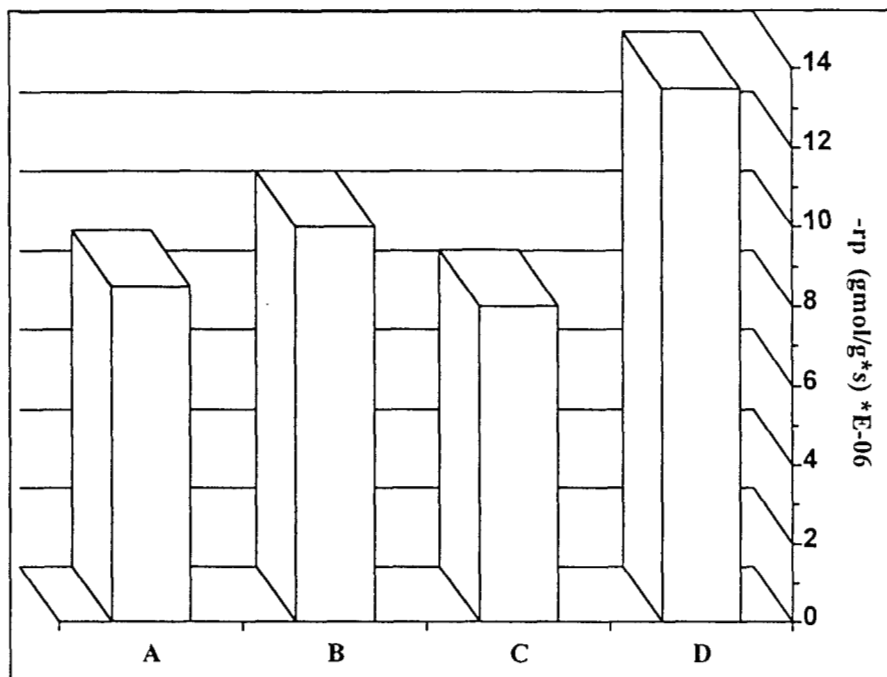


FIGURA 4. Comparación de velocidades en HDS de tiofeno para catalizadores a base de paladio después de 15 h de reacción. Temperatura de reacción 350°C. A) NiMo/γ-Al₂O₃; B) Pd/γ-Al₂O₃ sulfurado N₂/H₂S; C) Pd/γ-Al₂O₃ sulfurado H₂/H₂S; D) Pd/γ-Al₂O₃ reducido H₂.

En la figura 5 se reportan los rendimientos que presentan los diferentes catalizadores hacia n-butano, 2-butenotrans, 1-butenotrans, 2-butenocis. Se observa que el rendimiento de todos los catalizadores es preferentemente hacia productos de cuatro carbonos sin azufre, lo que nos indica que la reacción de hidrogenólisis de enlace C-S se efectúa en gran medida. No se detectó la presencia de THT, donde únicamente ocurre hidrogenación del ciclo tiofénico, como se ha reportado en otros sulfuros de metales preciosos [17, 26]. Lo anterior se puede asociar a la gran capacidad hidrogenante que presentaría el paladio como fase activa.

Al comparar los rendimientos para los catalizadores de Pd con los del catalizador comercial, se aprecia una mayor cantidad de n-butano para los primeros, con menor formación de 1-butenotrans, con respecto al catalizador NiMo. No obstante, a pesar de que estos rendimientos se comparan al mismo tiempo de reacción, habrá que considerar que las

evaluaciones se calcularon a diferentes conversiones. Lo anterior es debido a que se tomaron los valores característicos en la etapa de estabilización en la reacción de HDS de tiofeno después de 16h, en esta etapa la conversión para cada uno de los catalizadores de paladio resulta diferente. En el caso de que se reportaran conversiones iguales, la distribución de productos no presentaría variaciones significativas en rendimientos que sugieran diferentes trayectorias reaccionales.

Respecto a los isómeros buteno-1, buteno-2-trans y buteno-2-cis, la figura 5 indica proporciones entre estos similares pues prácticamente las reacciones de isomerización alcanzan el equilibrio tal como se reporta para otros sistemas y se confirma en los cálculos del apéndice E [31-32]. Se concluye de esta parte, que un catalizador de Pd es aproximadamente dos veces más activo en HDS de tiofeno que un catalizador de NiMo/ γ - Al_2O_3 , optimizado y en operación en refinería actualmente.

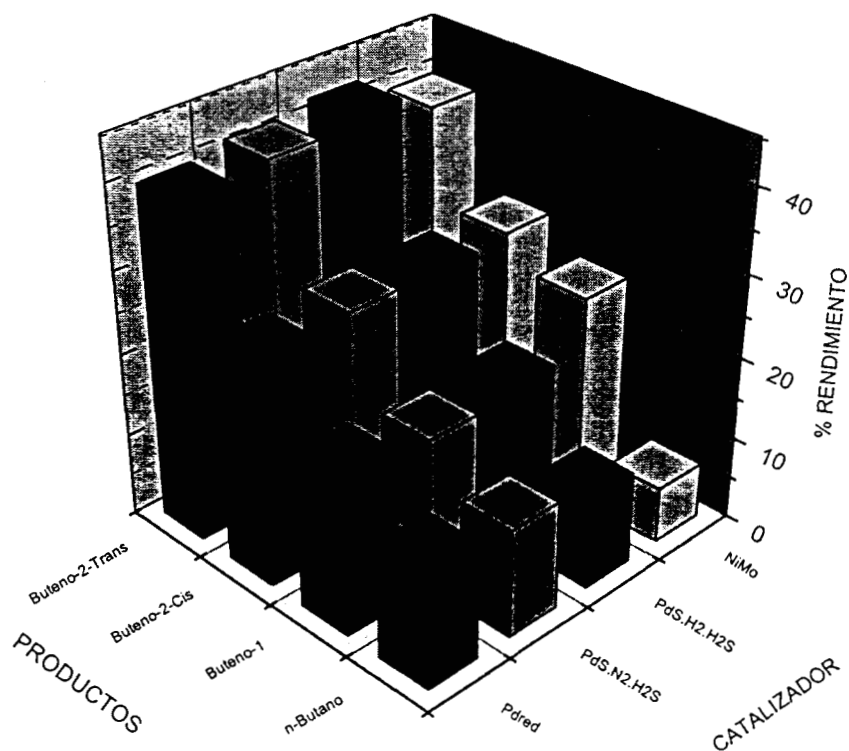


Figura 5. Comparación de rendimientos en HDS de tiofeno para catalizadores a base de Pd/ γ - Al_2O_3 . Productos de reacción: n-butano, buteno-1, buteno-2-cis y buteno-2-trans. Tipo de Catalizador: Pd/ Al_2O_3 reducido, PdS/ Al_2O_3 - $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$, PdS/ Al_2O_3 - $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, y NiMo/ Al_2O_3 .

IV.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE PALADIO

Una vez que encontramos el tratamiento de activación, el empleo de una corriente de H_2 conduciendo a la obtención de la velocidad de reacción más alta, el paso siguiente fue realizar pruebas de reacción variando la concentración del metal depositado en el soporte.

Cuando se utiliza paladio (figura 6a) a diferentes concentraciones la velocidad de reacción por gramo de catalizador se incrementa a medida que la concentración de paladio aumenta. En el rango de concentración estudiado (0.6 a 3.6 átomos de Pd/nm² de soporte), no se observa ningún punto de inflexión al igual que lo reportado con el sulfuro de molibdeno en la HDS de tiofeno a contenidos de metal análogos, lo cual sugiere una dispersión de tipo “monocapa”. Por otra parte, es posible que no existan efectos de sinterizado del metal significativos, ya que los valores de velocidad de reacción siguen incrementando a medida que la concentración del metal aumenta. Si existieran estos efectos, la velocidad de reacción por gramo del catalizador no aumentaría si no que se mantendría constante o inclusive disminuiría al incrementar la carga de paladio en el sólido.

Se realizaron pruebas catalíticas a diferentes concentraciones de MoS₂ con fines comparativos, para verificar en el laboratorio lo reportado en la literatura [33]. A medida que la concentración de molibdeno (figura 6b) se incrementa, no se observa un punto de inflexión a concentraciones menores de 3.6 átomos /nm², esto indica que no se ha rebasado la zona donde el sulfuro de molibdeno formaría algo similar a una “monocapa” (o por lo menos partículas dispersas sin arreglos tridimensionales) parecida a la reportada para metales soportados. Según la literatura, a concentraciones menores de 5.6 átomos se puede trabajar sin que se presente el problema en el cual el metal empieza a depositarse sobre sí mismo [33].

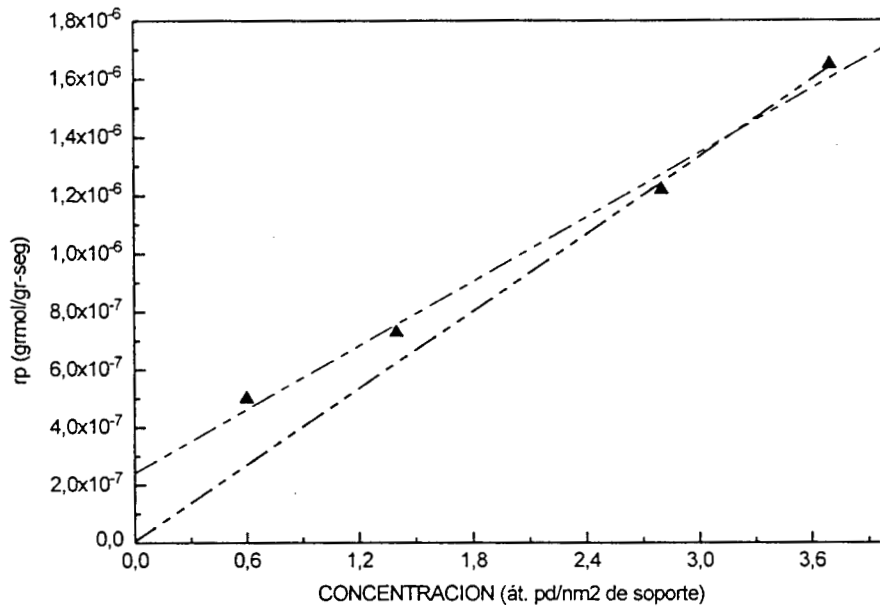


FIGURA 6a Velocidad de reacción de catalizadores a base de Pd/ γ -Al₂O₃ sintetizados a diferentes concentraciones de metal.

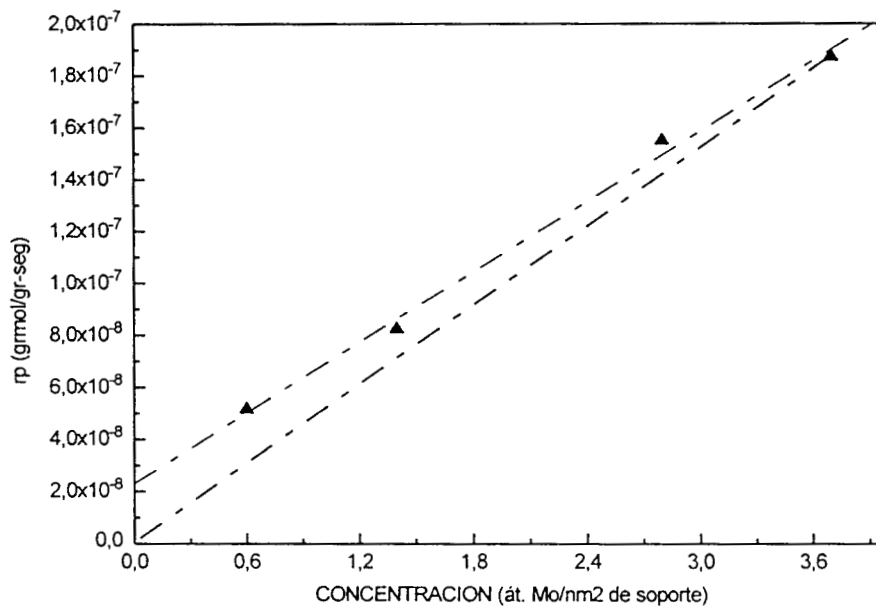


FIGURA 6b. Velocidad de reacción de catalizadores a base de Mo/ γ -Al₂O₃ sulfurado sintetizados a diferentes concentraciones de metal.

Al realizar la evaluación de la velocidad de reacción (Tabla 2), ahora por átomo de metal, a medida que la concentración en átomos es menor, después de 1.4 átomos la velocidad de reacción por átomo para ambos catalizadores alcanza un valor casi constante. De lo anterior se podría interpretar que el crecimiento del cristal de fase activa tanto de Mo como de Pd, provocaría un decremento en el número de los sitios activos y esto alcanzaría un valor constante a partir de 1.4 átomos/nm². La estimación de tamaños de partícula de fase activa podría dar información al respecto. Al realizar la comparación por átomo de metal, el catalizador de paladio resulta aproximadamente 10 veces más activo que el de molibdeno.

TABLA 2. Comparación de velocidades de reacción por átomo de metal empleando paladio y molibdeno en HDS de tiofeno

Metal	Concentración Át.Metal/nm²	Vel. Rxn grmol/gr.cat-seg	Vel. Rxn grmol/át. Met -seg	Vel. Rxn moléculas/át.Met-seg
Paladio	<i>0.3</i>	<i>4.4E-07</i>	<i>7.8E-27</i>	<i>4.7E-03</i>
Paladio	<i>0.6</i>	<i>5.0E-07</i>	<i>4.4E-27</i>	<i>2.6E-03</i>
Paladio	<i>1.4</i>	<i>7.30E-07</i>	<i>2.8E-27</i>	<i>1.7E-03</i>
Paladio	<i>2.8</i>	<i>12.20E-07</i>	<i>2.5E-27</i>	<i>1.5E-03</i>
Paladio	<i>3.6</i>	<i>16.50E-07</i>	<i>2.6E-27</i>	<i>1.6E-03</i>
Molibdeno	<i>0.6</i>	<i>5.1E-08</i>	<i>4.5E-28</i>	<i>2.7E-04</i>
Molibdeno	<i>1.4</i>	<i>8.2E-08</i>	<i>3.24E-28</i>	<i>1.9E-04</i>
Molibdeno	<i>2.8</i>	<i>1.57E-07</i>	<i>3.1E-28</i>	<i>1.8E-04</i>
Molibdeno	<i>3.6</i>	<i>1.8E-07</i>	<i>2.9E-28</i>	<i>1.8E-04</i>

Las distribuciones de productos de la HDS se presentan en la figura 7a para los catalizadores a diversas concentraciones de paladio. Se aprecia como la reacción de hidrogenación a n-butano se favorece al incrementar la concentración de Pd. Según estos resultados, al aumentar la concentración de Pd se generaría un número más alto de sitios

activos de hidrogenación de alquenos. Esta hidrogenación de alquenos, como ya se vio, es una reacción que esta en serie con la formación previa de butenos. Por otro lado, para el rango de conversión manejado (menor de 12%) se ha reportado que el rendimiento hacia butenos aumenta con la conversión, para catalizadores de NiMo o a base de metales preciosos [24]. En el caso de los catalizadores a base de paladio [figura 7b], las diferencias en rendimiento hacia n-butano no se deberían a efectos cinéticos relacionados con la conversión, sino a un aumento en la capacidad hidrogenante de los butenos con la concentración de paladio.

Cabe mencionar que la reacción de hidrogenólisis también se lleva acabo de buena manera. Así en las pruebas catalíticas realizadas siguiendo la secuencia de análisis de productos no se encontraron trazas de algún producto no deseado como lo es el tetrahidrotiofeno, que es producto de reacciones intermediarias.

La cantidad de los diferentes productos obtenidos de la HDS de tiofeno, no es función principal de la conversión como se observará mas adelante en la figura 7b. Lo que indicaría una velocidad de reacción de hidrogenación de alquenos mayor en la medida en que se aumenta la carga de paladio.

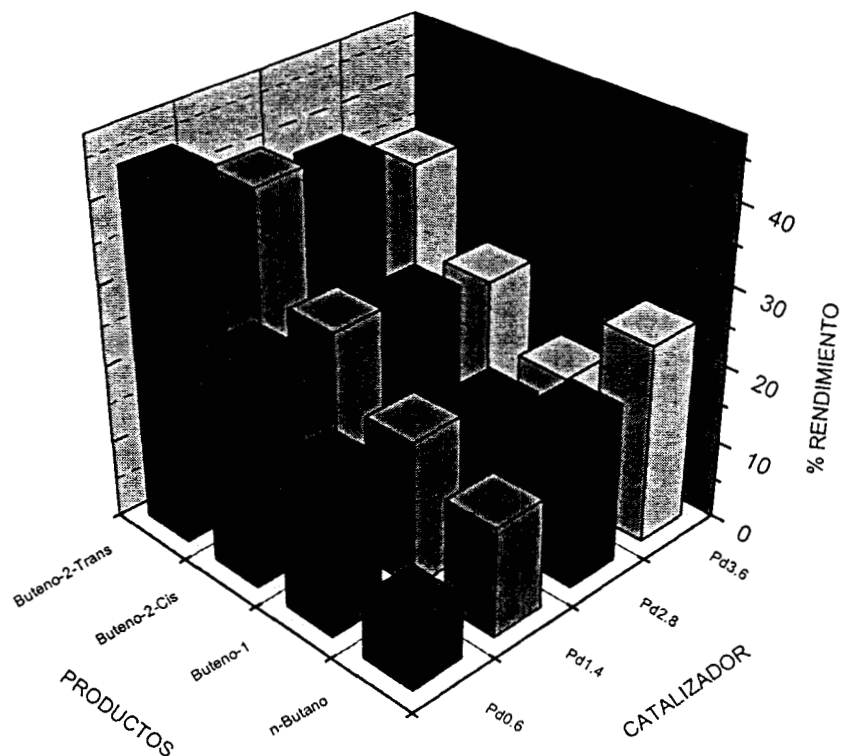


Figura 7a. Rendimiento hacia productos de cuatro carbonos empleando catalizadores de Pd/ γ -Al₂O₃ en su fase reducida variando su concentración. Productos de reacción: n-Butano, Buteno-1, Buteno-2-Cis y Buteno-2-trans. Tipo de catalizador: 0.6 át.Pd/nm², 1.4 át.Pd/nm², 2.8 át.Pd/nm², 3.6 át.Pd/nm².

En esta serie de reacciones no se observaron productos ligeros sino únicamente hidrocarburos de 4 carbonos, ya sea saturados o insaturados.

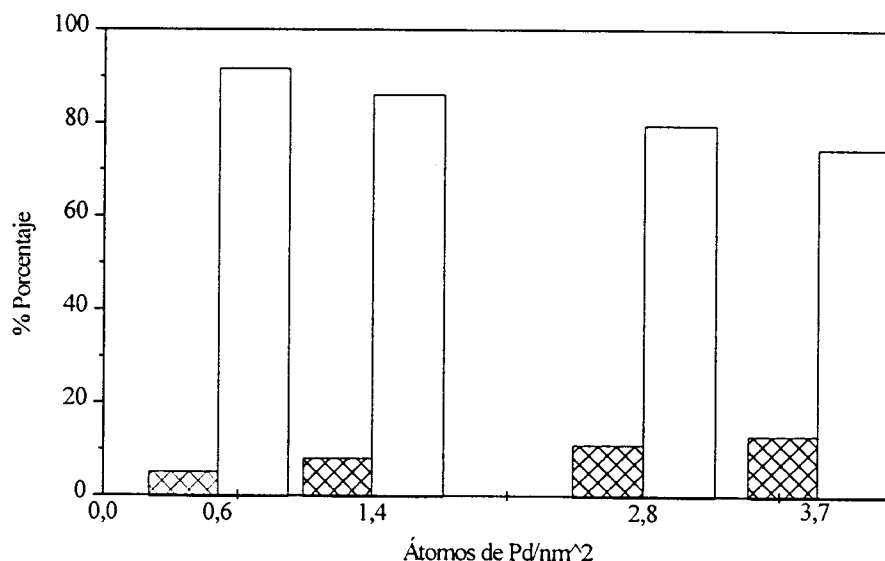


FIGURA 7b. Comparación de conversión y rendimiento hacia productos de cuatro carbonos insaturados (butenos). % rendimiento, XX % conversión.

IV.3 EFECTO DEL MOLIBDENO EN CATALIZADORES DE Pd-Mo

Se realizaron pruebas catalíticas empleando catalizadores bimetalicos a base de Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ y los resultados de velocidad de reacción obtenidos se muestran en la figura 8. Para la síntesis de estos sólidos se empleó impregnación simultánea, especificada en la parte experimental (3.1.1). En la figura 8a, se aprecia la manera en la cual incrementa la velocidad de reacción de los catalizadores co-impregnados sulfurados probados en HDS de tiofeno, cuando aumenta r ($r = 1$ cuando únicamente tenemos átomos de paladio, y cuando $r = 0$ únicamente existen átomos de molibdeno). La velocidad de reacción se incrementa, a medida que la concentración de paladio aumenta, generalmente con valores mayores al obtenido para molibdeno puro, aunque inferiores al reportado por paladio no promovido.

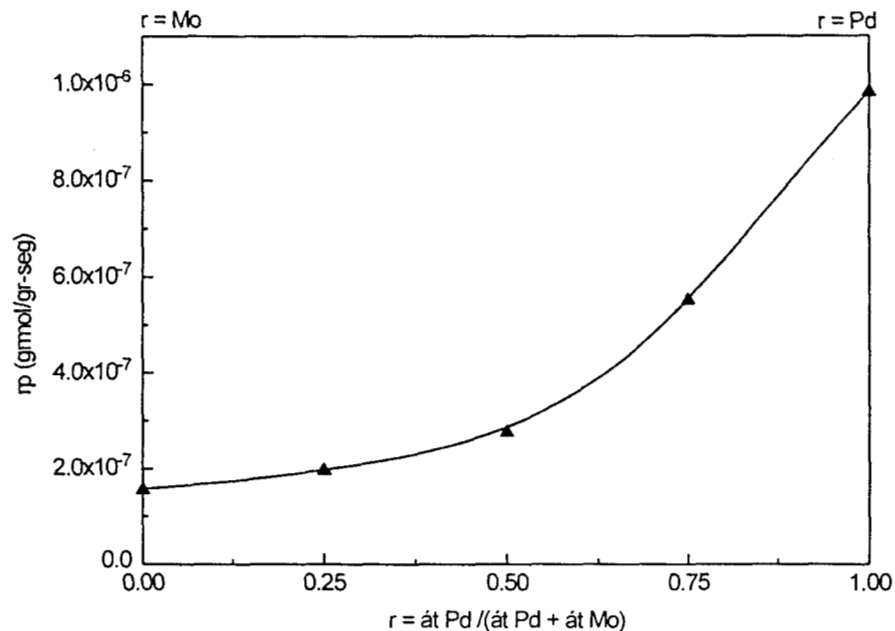


Figura 8a. Resultados de velocidad de reacción en HDS de tiofeno a 350°C empleando catalizadores Pd-Mo/ Al_2O_3 sulfurados, preparados por impregnación simultánea.

Por otro lado, la línea punteada trazada entre las velocidades observadas en los catalizadores puros indicaría la actividad catalítica teórica que se obtendría si al reemplazar el Mo por Pd en el catalizador (al aumentar r) no hubiera modificaciones en los sitios catalíticos del sólido. Esto implicaría que no existen interacciones importantes entre las fases soportadas [2].

En el caso del sistema Pd-Mo co-impregnado, todos los puntos para las velocidades de reacción medidas en los catalizadores se localizan bajo la línea punteada. Lo anterior muestra que no existe una interacción entre Mo y Pd que conduzca a catalizadores más activos.

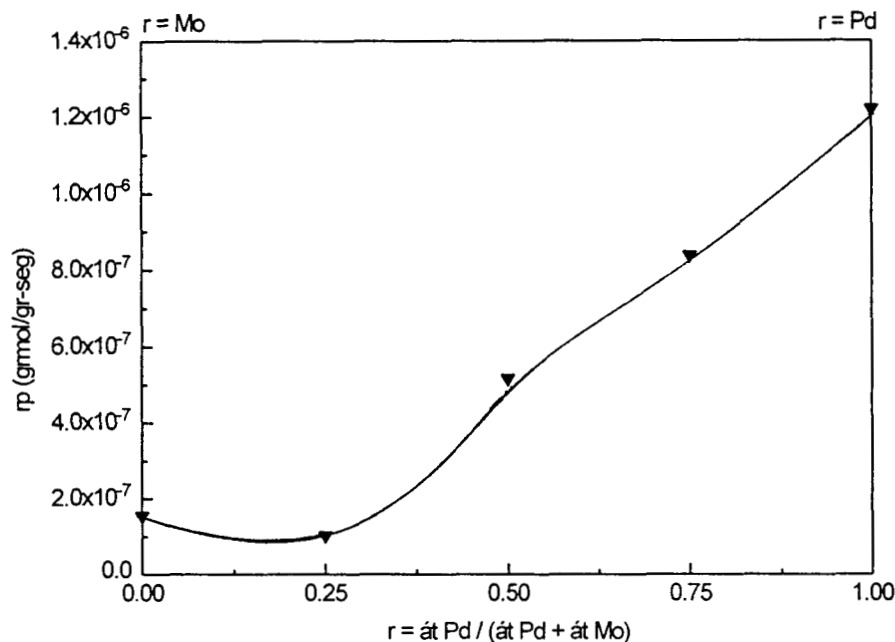


Figura 8b. Resultados de velocidad de reacción empleando catalizadores Pd-Mo/ Al_2O_3 . Reducidos, preparados por impregnación simultánea.

En la figura 8b se presenta la variación de velocidad de reacción de catalizadores a base de Pd-Mo soportados en alúmina, preparado por impregnación simultánea, previamente reducidos. En esta figura se observa un comportamiento similar al que presentan los sistemas bimetálicos sulfurados. La manera en la cual se incrementa la velocidad de reacción en HDS de tiofeno, depende al igual de la concentración del metal más activo que es el paladio. No obstante, para $r=0.25$, la velocidad de reacción por gramo, despliega un valor inferior al medido en molibdeno solo. Esto estaría asociado a que el sistema se redujo y no se sulfuró provocando quizá la formación de estructuras en el molibdeno menos reactivas en HDS. Al igual que en los catalizadores sulfurados, los valores de velocidad de reacción se sitúan bajo la línea punteada, sugiriendo la ausencia de efectos promotores.

En conclusión, no se apreció un efecto sinérgico, para los sistemas bimetálicos tratados con una corriente de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ ni para los tratados con una corriente de H_2 , sintetizados por impregnación simultánea. La causa principal por la cual no existe dicho efecto podría obedecer a que las propiedades tanto de hidrogenación como de hidrogenólisis del paladio

reportadas en la sección previa, pueden ser inhibidas por los átomos del Mo. Este efecto es debido al tamaño que presentan las partículas de molibdeno, que son mucho más grandes que las de paladio. Estos al combinarse en una mezcla simultáneamente se pierden o quedan ocultos bajo algunos iones de molibdeno lo que implica que estos iones de paladio no quedan expuestos de una forma decorativa como fase activa, según *Delmon* [2,22] y otros autores, La forma decorativa de un catalizador permite, que el metal que se quiere emplear como promotor se localice en las esquinas de la estructura formada, cuando se encuentra esta forma tiene un contacto mayor con el reactivo (alta dispersión), lo que permite formar un número mayor de sitios activos.

En otra serie de reacciones, para la cual se sintetizaron catalizadores bimetalicos de Pd-Mo empleando el método de impregnación sucesiva, con relaciones de concentración similares ($r=0.0, 0.125, 0.250, 0.375, 0.500, 0.750$ y 1.0), (3.1.1) se obtuvieron resultados diferentes. Los resultados obtenidos con este tipo de catalizadores se agrupan en la figura 9.

En la primera zona, se observa que los valores de velocidad de reacción se sitúan arriba de la línea trazada entre las velocidades de reacción de las fases activas puras, para r de $0.125, 0.25$ y 0.375 . La velocidad de reacción mostrada por el catalizador bimetalico con una relación $r=0.125$, que presenta un contenido en % peso de 1.17 y 7.0 , de paladio y molibdeno respectivamente, es siete veces más elevada que la velocidad de reacción mostrada por el molibdeno solo. Tomando como referencia el % peso del metal más activo (paladio) se observa que el catalizador bimetalico presenta buenos resultados en cuanto actividad catalítica y rendimiento, ya que los productos obtenidos son los deseados (hidrocarburos de cuatro carbonos exentos de azufre).

En la segunda zona, que va de la relación $r=0.50$ a 1.0 , los valores de velocidad de desaparición de tiofeno se localiza bajo la línea punteada, sugiriendo la ausencia de efecto promotor del paladio hacia el molibdeno (o viceversa). Por consiguiente, el incremento de

la velocidad de reacción se debe únicamente a que la concentración de metal activo es mayor, tal como se presentó en la figura 6.

Según lo discutido para las dos regiones, en la primera zona ocurriría un efecto de promoción del paladio pues la velocidad de reacción del sulfuro de molibdeno aumenta varias veces al agregar pequeñas cantidades de paladio. Debido a que el paladio se depositó después del molibdeno, es probable que este se haya dispersado mejor que en el caso de la co-impregnación, donde los resultados de velocidad de reacción indican ausencia de promoción.

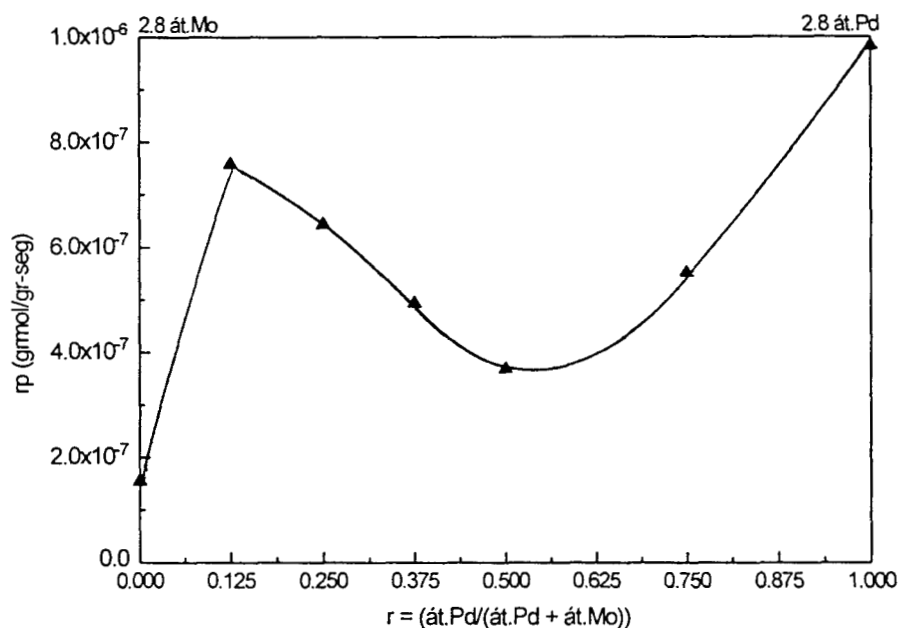


Figura 9. Resultados de velocidad de reacción del sistema bimetalítico Pd-Mo/ γ -Al₂O₃ empleando el método de impregnación sucesiva. Estos catalizadores fueron sulfurados con una corriente de H₂/H₂S.

El efecto de promoción consistiría en que el paladio se deposita de manera decorativa y generaría un mayor número de sitios catalíticos [21]. Por consiguiente, el paladio mejor disperso en asociación con el sulfuro de molibdeno genera resultados de velocidad de reacción más elevados que cuando se aplica el método de impregnación simultánea.

En la Figura 10 se muestran los rendimientos al emplear diferentes relaciones de Pd-Mo/ Al_2O_3 en su estado de oxidación sulfurado. El rendimiento hacia los diferentes productos de reacción prácticamente se mantiene constante. Por lo que esto nos permite decir que la mejor relación es la de 0.125, ya que con un contenido mínimo de Pd se obtiene la velocidad de reacción más alta y en cuanto al rendimiento proporciona los mismos valores que los sistemas que presentan un mayor contenido de paladio. En la figura 10 se observa que existe equilibrio en cuanto a la formación de los isómeros buteno-1, buteno-2-trans y buteno-2-cis, que se mantienen constantes para todas las pruebas catalíticas.

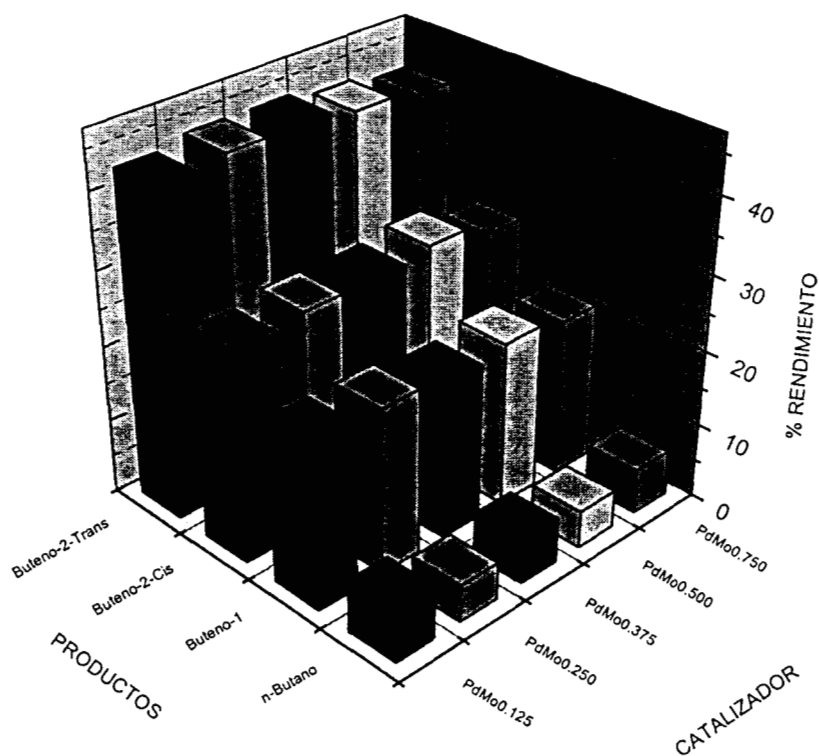


Figura 10. Rendimientos hacia productos de cuatro carbonos empleando catalizadores de Pd-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en su fase sulfurada, empleando una corriente $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ sintetizador por impregnación sucesiva. Productos de reacción: n-Butano, Buteno-1, Buteno-2-Cis y Buteno-2-trans. Tipo de catalizador: $r=0.125$, $r=0.250$, $r=0.375$, $r=0.500$, $r=0.750$.

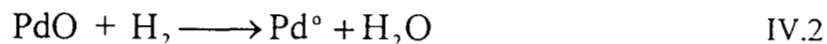
IV.4 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE PALADIO Y PALADIO-MOLIBDENO

A. Absorción atómica

Esta técnica fue realizada antes de que las muestras se emplearan en la prueba catalítica de HDS de tiofeno. Al aplicar la técnica de absorción atómica, se comprueba que la cantidad calculada de metal para depositarse en el soporte durante la síntesis de los catalizadores es la misma que la determinada por esta técnica. Se verificaron cantidades en % peso de paladio de 11, 8.7, 4.5, 2 y 1, que corresponden a las concentraciones de 3.6, 2.8, 1.4, 0.6 átomos de Pd/nm² de γ -Al₂O₃ respectivamente. Estos resultados permiten decir que los catalizadores se prepararon sin pérdida de paladio durante la síntesis.

B. Difracción de rayos X

En la figura 11 se presentan los patrones de difracción del catalizador con 2.8 átomos de Pd/nm² calcinado (figura 11A) y reducido con H₂ (figura 11B) antes de la reacción de HDS de tiofeno. Los difractogramas se compararon con fichas del índice JPCDS para identificar las posibles fases cristalográficas. En la muestra calcinada, se observan picos característicos del soporte γ -Al₂O₃, (tarjeta 10-425). Adicionalmente, se detecta la presencia del óxido de paladio con estequiometría PdO (tarjeta 41-1107). Para la muestra analizada después de reducción (11B), se observa la formación de paladio metálico Pd⁰ (tarjeta 5-681). Lo anterior sugiere que el PdO al tratarse con H₂, pasa completamente a un estado metálico mediante la reacción:



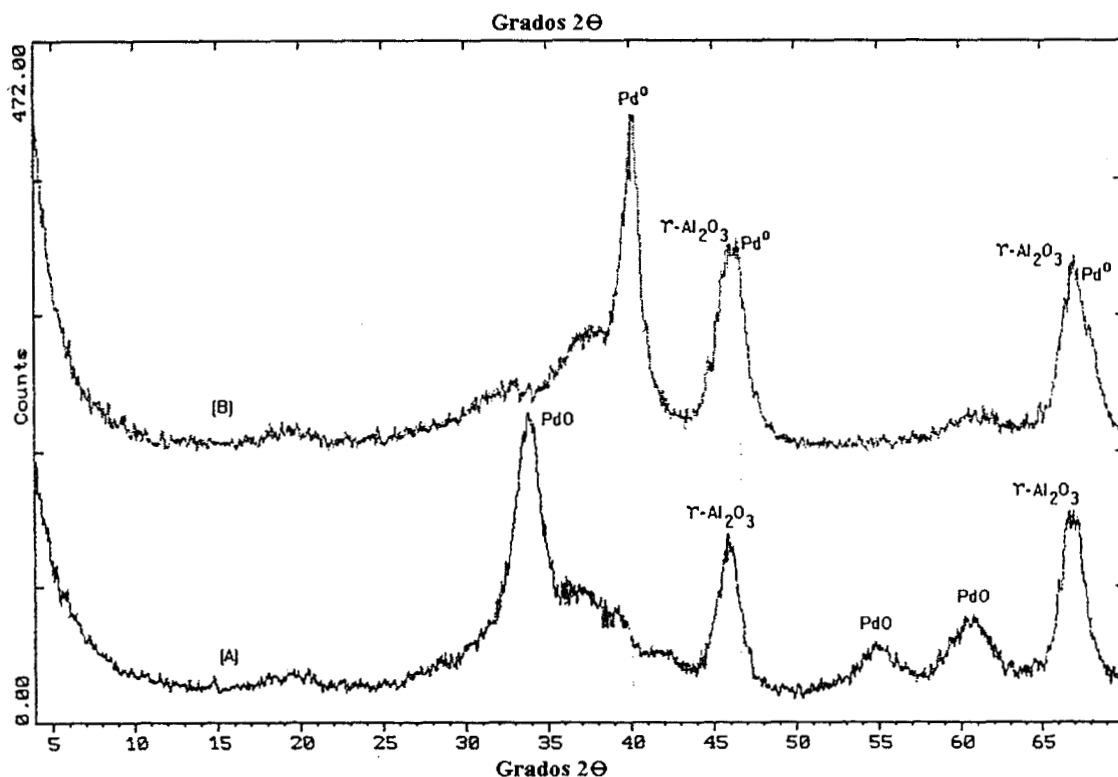


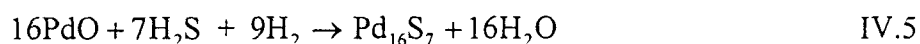
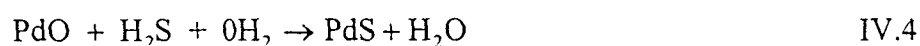
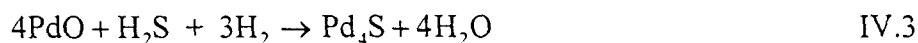
Figura 11. Patrones de difracción del catalizador de paladio con 2.8 átomos de metal/nm² de γ -Al₂O₃. A) Calcinado a 400°C y B) Calcinado y reducido con H₂ a 400°C.

Es importante mencionar que el hecho de observar picos de reflexiones tanto de PdO como de Pd⁰ significa en un principio una baja de dispersión del Pd, con cristales de la fase activa soportada superiores a 50 Å.

Tomado como referencia los patrones de difracción para la línea correspondiente a la reflexión (111) de Pd⁰, se determina el tamaño del cristalito de paladio antes de reacción, mediante la ecuación de Scherrer. En este caso se obtuvo un tamaño de cristal de 105 Å.

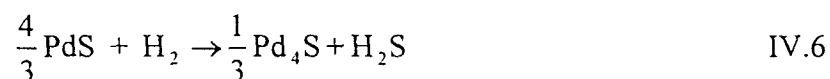
En la figura 12, se presentan los patrones de difracción de catalizadores de paladio calcinado sulfurado con H₂/H₂S antes de reacción (figura 12A) calcinado, sulfurado con H₂/H₂S después de reacción (figura 12B) y calcinado reducido después de reacción de HDS de tiofeno (figura 12C). En el difractograma 12A para la muestra sulfurada con H₂/H₂S se identifican mezclas de varios sulfuros: Pd₁₆S₇, Pd₄S y PdS, en proporciones que no se

pueden determinar. Estas estructuras cristalográficas se identificaron a partir de los ficheros JCPDS con los números de tarjeta 30-0884, 10-0335 y 25-1234, respectivamente. Partiendo de los resultados anteriores, se puede proponer entonces, que el PdO al ser activado con una corriente de H_2/H_2S , se transformaría según las reacciones:



En contraste, la muestra sulfurada analizada después de reacción (B) indica la presencia de sólo dos estequiometrías Pd_4S (tarjeta 10-0335) y $Pd_{16}S_7$ (tarjeta 30-0884) en ausencia de PdS, que se transformaría a una estructura menos rica en azufre.

A partir de los patrones de difracción, el análisis indica que durante la reacción de HDS de tiofeno el PdS en presencia de H_2 se transforma a Pd_4S , coincidiendo con los cálculos termodinámicos (Apéndice D). Aparentemente, el $Pd_{16}S_7$ no se reduciría con la reacción de HDS de tiofeno.



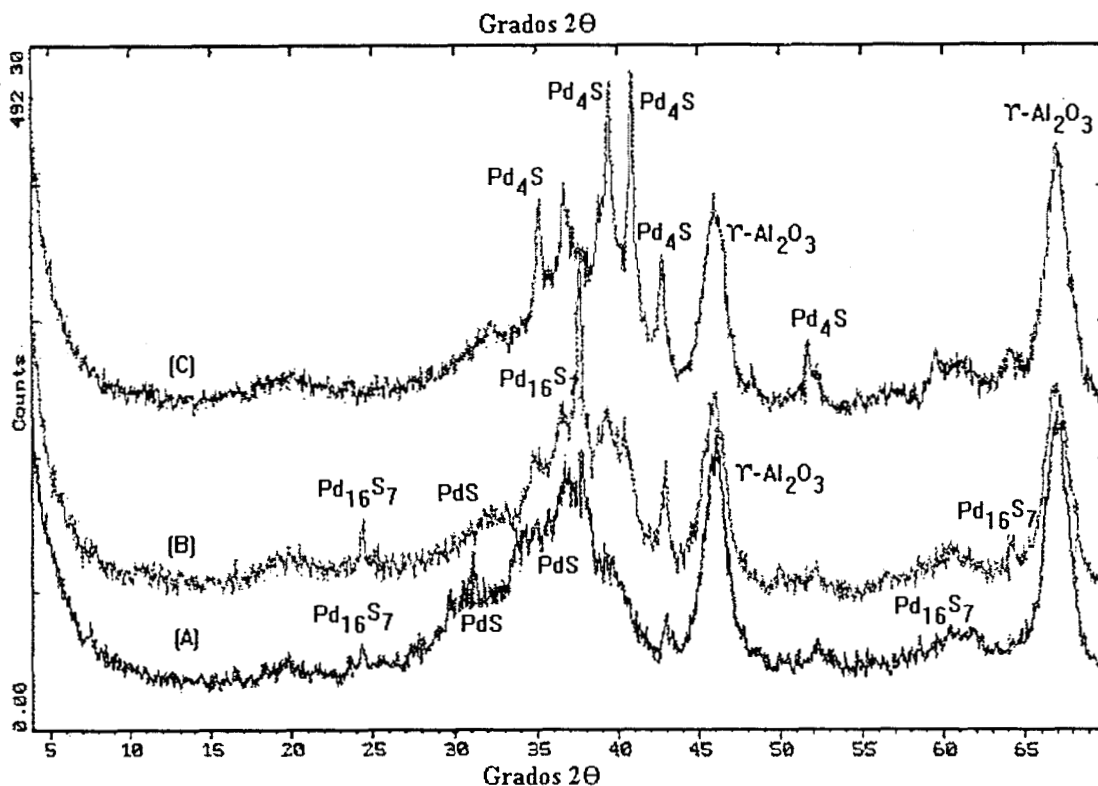


Figura 12. Patrones de difracción del catalizador de paladio con 2.8 átomos de metal/nm² de γ -Al₂O₃. A) Calcinado, sulfurado con H₂/H₂S antes de reacción, B) Calcinado, sulfurado con H₂/H₂S después de reacción de HDS de tiofeno y C) Calcinado, reducido con H₂ después de reacción de HDS de tiofeno.

Finalmente, la figura 12C, muestra el análisis del paladio reducido después de la reacción de HDS de tiofeno e indica la existencia de una sola estequiometría, Pd₄S (tarjeta 10-0335). Este cambio de estequiometría se obtiene siguiendo la reacción siguiente:



Respecto a lo anterior, en la Figura 3 se aprecia que este arreglo es muy estable y se obtiene durante las primeras tres horas de reacción. La especie de Pd₄S se observó en todos los catalizadores tanto reducidos o sulfurados, empleados en HDS de tiofeno.

Con base en los patrones de difracción observados en la figura 12C, se determina el tamaño del cristalito de paladio después de reacción. Considerando la ecuación de Scherrer

de manera similar a la determinación del tamaño de cristal antes de reacción, se toma una reflexión para el paladio, de tal forma que el tamaño de cristal alcanza 300 Å. Al realizar la comparación con el tamaño de cristal antes de reacción, encontramos que existe un efecto de sinterizado durante la reacción con lo que probablemente la caída inicial en la velocidad de reacción en HDS para los sistemas de paladio se debe a que durante las primeras horas de reacción las partículas de paladio se sinterizan.

Los difractogramas de rayos X obtenidos al sulfurar con N_2/H_2S indicarían presencia de la fase PdS_2 y PdS (Vysotskita), tal como lo reportan *Espinosa et al.*[34]. Después de reacción, aparte de Pd_3S se sabe que estos sulfuros de paladio también se tienen estequiometrías de otros sulfuros que aparentemente no se reducen [35].

De los resultados anteriores, es importante mencionar que el $Pd/\gamma-Al_2O_3$ reducido es aproximadamente 10 veces más activo que el Mo. Sin embargo, el tamaño de los cristales de paladio son menores que los de molibdeno, lo anterior indicaría, que si el tamaño de los cristales de paladio estuvieran mejor dispersos y un tamaño de cristal del orden de los de molibdeno, la actividad catalítica mostrada por el Pd se incrementaría mucho más, ya que existiría un mayor número de sitios activos.

C. Reflectancia Difusa, Espectroscopía de UV-Vis

Los resultados de la caracterización por reflectancia difusa (figura 13) para los catalizadores después de la calcinación confirman la formación de un óxido de paladio (PdO), sin embargo este no presenta una estructura tridimensional exacta. Lo anterior, indica que el óxido se encuentra en coordinación con el soporte. Se observa una banda que aparece a una longitud de onda baja (300 nm) típica de Pd^{+2} coordinado a Al_2O_3 , *Tardy et al.*[36], con respecto a la que se observa cuando tenemos un óxido sin coordinación con el soporte (banda mayor a 600 nm). En este espectro no se encuentran bandas residuales correspondientes a la sal precursora.

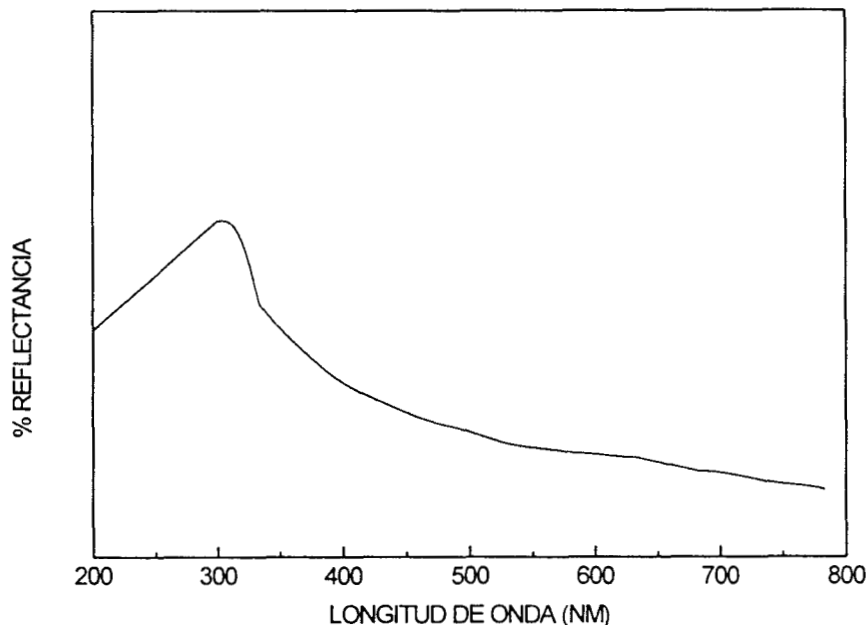


Figura 13. Espectro UV-Vis aplicando reflectancia difusa para PdO/ γ -Al₂O₃.

Se realizaron pruebas de reflectancia difusa para los diferentes sistemas bimetalicos de Pd-Mo/Al₂O₃. Dichos sistemas se sintetizaron empleando procedimientos diferentes, por impregnación simultánea o por impregnación sucesiva. Para el primer procedimiento, existe una banda bien definida 280 nm, que corresponde a la transferencia de carga O²⁻ a Mo⁶⁺, donde el molibdeno está coordinado octahédricamente [33]. A longitudes de onda mayores, se distingue apenas un mínimo entre 350 y 550nm, similar al observado en el sistema PdO. En este sistema se encuentran en contacto íntimo el paladio y molibdeno, pero se diferencian las bandas de cada metal, como se observa en la figura 14a.

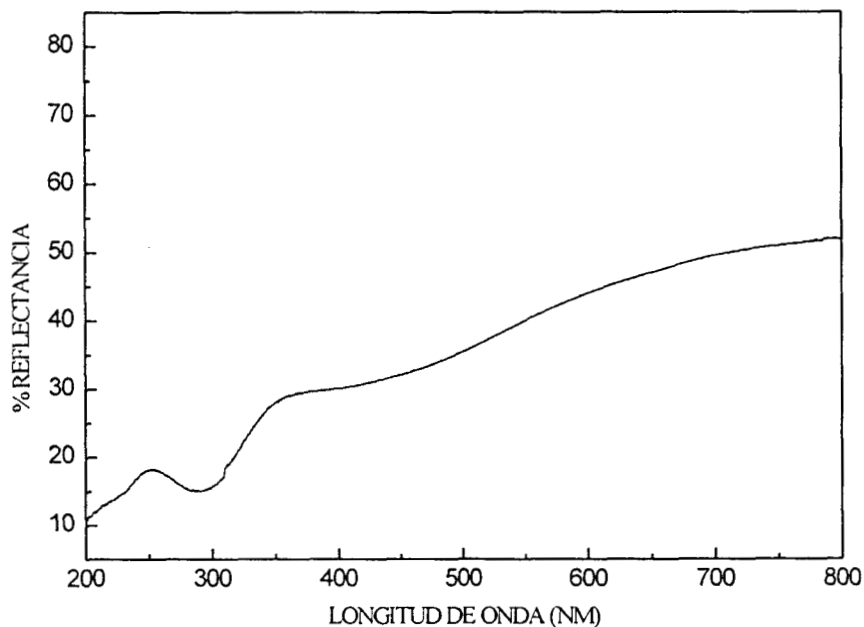


FIGURA 14a. Espectro Uv-Vis empleando reflectancia difusa, de un sistema bimetalico de Pd-Mo/ γ -Al₂O₃. Impregnación del catalizador simultánea.

Los resultados del sistema bimetalico sintetizado por impregnación sucesiva expresan efectos diferentes, pues aparece sólo una banda poco definida característica de molibdeno a 280 nm. Para este sistema, la interacción existente entre el molibdeno y el paladio difiere del método de co-impregnación. Para el sistema co-impregnado, no existiría una interacción electrónica muy íntima entre el molibdeno y el paladio, pues sus bandas se distinguen separadamente. En cuanto al sistema preparado por impregnación secuencial, es más probable que exista una interacción electrónica más fuerte del paladio y molibdeno.

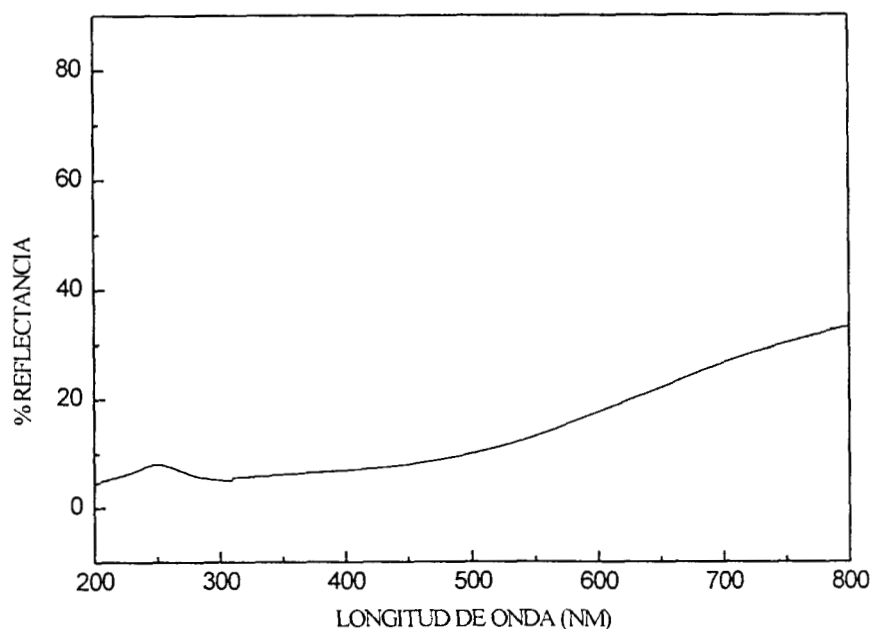


FIGURA 14b. Espectro Uv-Vis empleando reflectancia difusa de un sistema bimetalico de Pd-Mo/ γ -Al₂O₃. Impregnación de catalizador sucesiva

IV.5 DISCUSION GENERAL

En esta sección se intenta relacionar los resultados de la caracterización de catalizadores, fundamentalmente en cuanto a las diferentes especies estequiométricas que se generan al término de las etapas de activación con el comportamiento durante la reacción de HDS de tiofeno.

Inicialmente después de la calcinación se tiene paladio en su forma óxido PdO, coordinado con el soporte de γ -Al₂O₃ como lo señalan los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía UV. Con base en los resultados mostrados en la figura 3, se propone que al emplear diferentes mezclas para activación del PdO/ γ -Al₂O₃ ocurren efectos que dependen principalmente del tipo de mecanismo con el cual se generan diferentes especies estequiométricas.

Al emplear Pd metálico, obtenido por reducción de PdO con hidrógeno, se obtiene el catalizador más activo, formando después de la prueba catalítica una estructura Pd₄S. Con la fase activa sulfurada en presencia de una mezcla H₂/H₂S ocurren efectos distintos, pues al analizar dicha muestra se identifican las especies PdS, Pd₁₆S₇ y Pd₄S. Una vez que la reacción de HDS de tiofeno finaliza, se encontró que algunas especies sulfuradas no se reducen completamente, tal es el caso del Pd₁₆S₇. También se encontró Pd₄S aunque este provendría de la reducción de PdS. Adicionalmente, la especie Pd₄S podría asociarse a los mejores resultados observados en algunos sistemas. Probablemente, la ausencia de reducción del Pd₁₆S₇ conduce a especies inactivas en HDS, por lo que a tamaños de partículas análogos, originaría una velocidad de reacción menor que para el catalizador reducido.

Se ha determinado por difracción de rayos X, al término de la reacción de HDS de tiofeno que las muestras modifican su estequiometría y el tamaño de cristal. Cuando se determina el tamaño de cristal, se aprecia un efecto de sinterizado ya que inicialmente presenta una medida y al terminar la reacción presenta otra que es dos veces más alto. Lo anterior es fundamental para describir la disminución en la velocidad de reacción que ocurre durante el tiempo de reacción. Se ha mencionado que dicha disminución en la actividad catalítica de las muestras de paladio se mantiene hasta el momento en que se estabiliza la partícula, por difracción de rayos X se aprecia la estequiometría del Pd₄S.

El efecto descrito anteriormente ocurre al emplear las diferentes muestras de paladio tanto sulfuradas como reducidas. La diferencia entre estas es el tiempo en el que alcanza la estabilidad la nueva estructura cristalográfica formada. Aunado a lo anterior se aprecia que la fase que aporta los valores más elevados de actividad catalítica y la que se estabiliza más rápidamente es la de paladio reducido.

Al analizar las muestras de Pd/γ-Al₂O₃ en su estado de oxidación reducido a diferentes concentraciones se observa que ocurren efectos similares, en cuanto a tiempo de estabilización de la nueva fase cristalográfica que es Pd₄S. La disminución en la velocidad

de reacción que se presenta en las muestras se debe a un efecto de sinterizado como se aprecia para el Pd/ γ -Al₂O₃ con 2.8 átomos/nm².

Al realizar la comparación de este trabajo con los estudios realizados por *A. Vázquez et al.*[20], para sistemas Pd/SiO₂, se encontraron resultados semejantes en la determinación de la fase activa en HDS de tiofeno. Estos autores encontraron que la fase reducida presenta mejores resultados de actividad catalítica comparada con las muestras sulfuradas con una mezcla de H₂/H₂S a diferentes temperaturas. La diferencia entre los trabajos se aprecia en los rendimientos, ya que el carácter más ácido de la sílica genera un porcentaje más alto de componentes ligeros por el craqueo en las moléculas de la reacción.

Las pruebas realizadas para los sistemas bimetálicos Pd-Mo por diferentes métodos de impregnación, sugieren inicialmente que los sitios activos en el paladio puede ser bloqueado por los iones de molibdeno cuando se ha sintetizado mediante co-impregnación. La ausencia de un efecto sinérgico y la presencia de bandas características UV para el molibdeno sin interactuar con el paladio están en acuerdo con esta suposición.

Cuando se analiza el sistema bimetálico sintetizado por impregnación sucesiva, ocurre un efecto contrario, ya que el paladio se localiza de tal forma que se generan mayor número de sitios activos. En este método el paladio es el metal que se impregna al final. Siguiendo la teoría de Delmon [2, 22], el paladio sería la fase donadora y el molibdeno la fase aceptora, indicando que al depositarse el paladio modifica la calidad y cantidad de los sitios activos proporcionando un efecto sinérgico a bajas concentraciones de la fase activa (Pd). La buena dispersión que presenta el metal al depositarse en pequeñas cantidades genera un aumento en los resultados de velocidad de reacción. Sin embargo no habría para el sistema Pd-Mo la formación de una fase mixta Pd-Mo-S.

IV.6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Del trabajo realizado podemos concluir que la corriente de activación es crucial en las formación de diferentes estequiometrías de la fase activa. Para el paladio, se concluye que la mejor fase es la reducida, ya que en las pruebas catalíticas proporciona mejores resultados en comparación con las fases sulfuros, tanto de actividad catalítica como en rendimiento. El paladio es un metal que favorece la reacción de hidrogénolisis (rompimientos C-S) e hidrogenación de alquenos.

Se concluye de la misma manera que la fase PdO al tratarse con una corriente de H₂, se reduce completamente a Pd⁰ como se observa en los difractogramas de la figura 11 y en base a los resultados de velocidad de reacción, se transforma rápidamente a una fase activa Pd₄S. De manera similar las fases sulfuradas analizadas por difracción de rayos X antes de reacción permiten concluir que las estequiometrías no se reducen completamente una vez que finaliza la prueba catalítica, como Pd₁₆S₇.

Al combinarse el paladio con molibdeno concluimos que el método de síntesis de los catalizadores es de gran importancia. Depende de este, las interacciones que tomen los átomos de las fases activas, por los resultados obtenidos indican que el método de impregnación sucesiva es mejor que la impregnación simultánea.

En conclusión, se obtuvo un sistema a base de molibdeno, donde pequeñas cantidades de paladio ($r = 0.125$) provocan incrementos de actividad catalítica hidrodesulfurante del 500%, con respecto al sistema de molibdeno solo. Este incremento se explicaría en términos de un efecto sinérgico, en el que participarían el Pd y Mo por una activación de los reactivos de tipo “control a distancia”.

Perspectivas de trabajo

La caracterización de los sistemas se deberá complementar con la técnica de microscopía electrónica de transmisión, donde se obtendrá más información referente al tamaño de partícula del Pd, bajo diferentes tratamientos de reacción, antes y después de la prueba catalítica.

BIBLIOGRAFIA

1. SEP, SEDESOL, DDF, CFE, PEMEX y Gobierno del Estado de México. **Com. Metrop. para la Prev. y Control de la Contam. Amb. en el Valle de México, 1994.**
2. B. Delmon, **Actas XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España I(1992)1.**
3. B.C Gates, **Chemistry of catalytic Processes, Cap. 5, 1a. Edición., Mc.Graw Hill, N.Y. (1979).**
4. B. Girgis y B.C. Gates, **Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2021.**
5. B.C Gates, **Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York (1991).**
6. M.L. Vrinat, **Appl. Catal., 6 (1983) 137.**
7. M. Zdrzil, **Catal. Today, 3 (1988) 269.**
8. T. Decamp, **Tesis Doctoral, Universidad de Lyon, Francia (1992).**
9. M. J. Ledoux, M. Oliver and G. Agostini. **J. Catal. 102, (1986) 275.**
10. Z. Vil y M. Zdrzil, **J. Catal. 119 (1989)1.**
11. T.A. Pecoraro y R.R. Chianelli, **J. Catal., 67 (1981) 430.**
12. H. Kastelan, J. Toulhoat, Grimblot y J.P. Bonnelle, **Appl. Catal., 13 (1984) 127.**
13. F.J. Gil, **Actas XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato, México (1988) 9.**
14. J.F. Le Page, **"Appl. Heter. Catal.", De. Technip, Paris (1987).**
15. T.A Pecoraro and R.R. Chianelli, **J. Catal. 119(1989)1.**
16. M. Lacroix, C. Guillard, N. Boutarfa, M. Vrinat y M. Breysse, **J. Catal. 120 (1979)473.**
17. M. Lacroix, H. Marrakchi, C. Calais, M. Breysse y C. Forquy, **Heter. Catal. and Fine Chem. II Amsterdam (1991)277.**
18. R. Prins, J.P.R. Vissers, C.K. Groot, E.M. Van Oers, V.H.J. de Beer, **Bull. Soc. Chim. Belgica 93 (1984)813.**
19. A. B. Stiles, **Catalyst Manufacture: Laboratory and Comercial Preparations, Cap. 2-3, Dekker, N.Y. (1983).**

-
20. A. Vázquez, F. Pedraza y S. Fuentes, **Actas XII Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1990.**
 21. H. Topsøe y B. S. Clausen, **Appl. Catal. 25(1986) 273.**
 22. S. Giraldo, P. Grange y B. Delmon, **New Aspects of spillover Effect in Catal.(1993)345.**
 23. C. Geantet, S. Göbölös, J.A. de Los Reyes, M. Cattenot, M. Vrinat y M. Breyse, **Catal.Today, 10(1991)665.**
 24. S. Giraldo, P. Grange y B. Delmon, **Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Buenos Aires Argentina, 1(1996)1943.**
 25. X. S. Li, Z. S. Hou y Q. Xin, **New Aspects of spillover Effect in Catal.(1993)353.**
 26. J. A. de Los Reyes H. y M. Vrinat, **Appl. Catal. A: General, 103(1993)79.**
 27. R. Navarro, B. Pawelec, J.L. Fierro, P. Vasudevan, **Appl. Catal. 148 (1996) 23.**
 28. P. G. Belelli, L. W. Konopny, A. Juan, D. E. Damiani, **Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Buenos Aires Argentina, 1(1996)1361.**
 29. J.A. de Los Reyes, **Tesis Doctoral, Universidad de Lyon I (1991).**
 30. Smith, **Ingeniería de la Cinética Química, Cap 7-11 3ra Edición, McGraw Hill (1986).**
 31. H. C. Lee y J.B. Butt, **J. Catal., 49(1977)320.**
 32. J. Happel, M.A. Hnatow y R.J. Mezaki, **J. Chem. Eng. 16 (1971)206.**
 33. J.M. Jehng, F. D. Hardcastle, y I. E. Wachs, **J. Phys. Chem. 95 (1991) 8791**
 34. F. Espinosa y J. A. de Los Reyes H. , **Actas XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Buenos Aires Argentina 1 (1996)447.**
 35. I.R. Galindo, J.A. de Los Reyes, J.A. Montoya y T. Viveros **(en preparación).**
 36. M.Tardy y F.Bozon-Verduraz, **Compt. Rend. C., 280 (1975) 317.**

APENDICES

APENDICE A

A.I. DATOS DEL SOPORTE: ALUMINA COMERCIAL

TIPO	DC-2282 (γ - Al_2O_3)
LOTE	06-136
AREA SUPERFICIAL	193 m^2/gr .
VOLUMEN DE PORO	0.64 ml/gr .
TIPO DE SAL	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

A.II. CALCULOS PARA LA SINTESIS DE CATALIZADORES

Cálculos para sintetizar un catalizador con 2.8 át. Pd/ nm^2 de Al_2O_3

Tomamos como base de calculo 1 gr de Al_2O_3

1 gr de Al_2O_3 tiene 193 m^2 por lo que presenta $193 * 10^{18} \text{ nm}^2 = 1.93 * 10^{20} \text{ nm}^2$

Para una concentración de 2.8 át. Pd/ nm^2 de soporte se tienen las siguientes cantidades en átomos y grmol de Pd.

Para 2.8 át. Pd se tienen $5.404 * 10^{20}$ át. de Paladio, los cuales son equivalentes a $8.97227 * 10^{-4}$ grmol Pd.

Como el peso atómico de Pd es de 106.4 gr/grmol, entonces se tiene que la cantidad en gramos de Pd es igual a 0.09546 grs.

Partiendo de una sal que contiene el 40.2% en peso de Pd, entonces la cantidad de sal necesaria es igual a : 0.2374 grs. de PdNO_3 .

Para la síntesis de catalizadores a diferentes concentraciones es un procedimiento similar y los datos resultantes son:

Concentración en át. Pd/nm ²	Cantidad de PdNO ₃ grs	% peso de Pd
3.7	0.31380	11.2
2.8	0.23740	8.77
1.4	0.11873	4.56
0.6	0.05088	2.00

Para la síntesis de catalizadores bimetalicos se empleo la misma sal de paladio y una sal que contenía molibdeno ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) heptamolibdato de amonio, con un PM = 1235.86 gr/grmol.

Usando el factor gravimétrico encontramos que 100 grs. de sal contienen 53.78 gr de Mo.

Los catalizadores se prepararon sumando entre los dos metales una concentración total de 2.8 át./nm² para lo cual se realizaron diferentes relaciones (r) definida según la ecuación III.1.

$$r = \left[\frac{\text{at. de Pd}}{(\text{at. de Pd} + \text{at. de Mo})} \right] \quad \text{III.1}$$

TABLA 3. Relación del contenido de sales para la elaboración de catalizadores bimetalicos de paladio-molibdeno.

Relación r	Concentración átomos de Pd	Concentración átomos de Mo	Cantidad de PdNO ₃ grs.	Cantidad de (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄) grs.
0.125	0.35	2.45	0.02970	0.1400
0.250	0.70	2.10	0.05937	0.1200
0.375	1.05	1.75	0.08905	0.1000
0.500	1.40	1.40	0.11873	0.0800
0.750	2.10	0.70	0.17810	0.0400

APENDICE B

CROMATOGRAMAS DE PRODUCTOS EN HDS DE TIOFENO A 350°C.

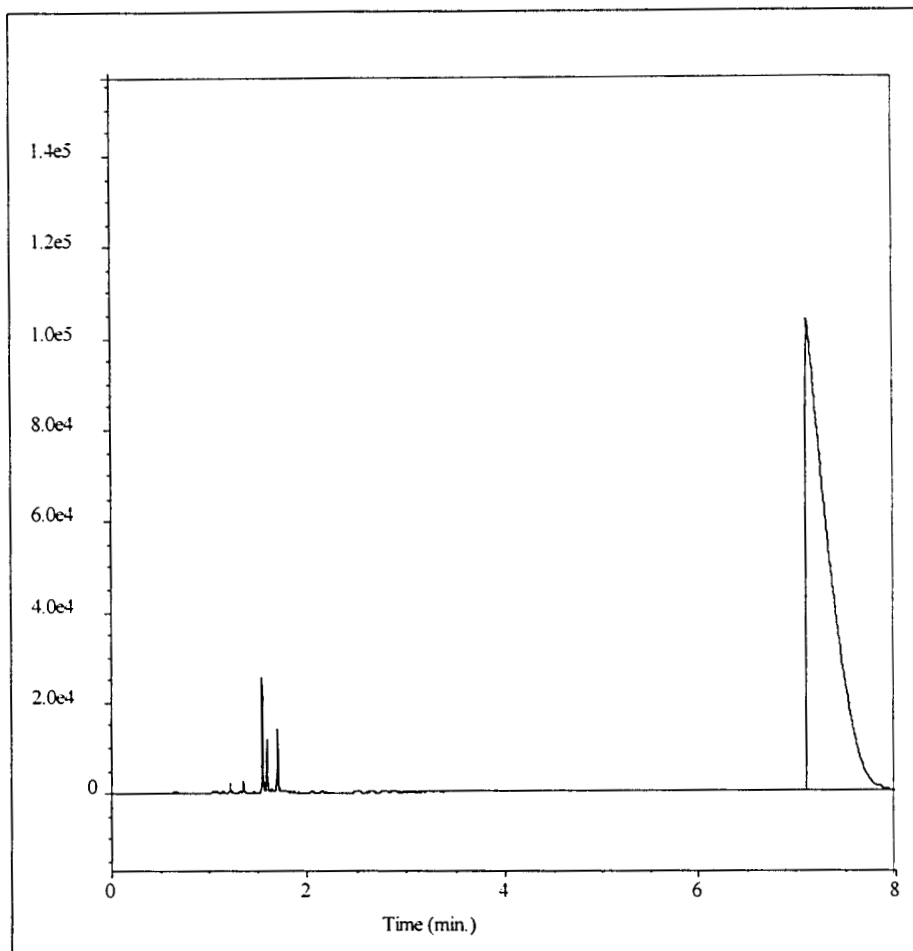


FIGURA 16. Productos de reacción obtenidos en HDS de tiofeno a 350°C.

En la figura 16 se observa la existencia de 4 productos obtenidos durante la reacción de HDS de tiofeno. La separación de dichos productos se realizó empleando una columna capilar de Na_2SO_4 con las siguientes características: longitud = 25m y diámetro de 0.53mm. Los productos que se identificaron durante la reacción fueron: n-butano, 2-trans-buteno, 1-buteno y 2-cis-buteno. Mas adelante en la tabla 3 se observan los tiempos de retención de los productos.

B.1 PRODUCTOS DE REACCION EN HDS DE TIOFENO 350°C

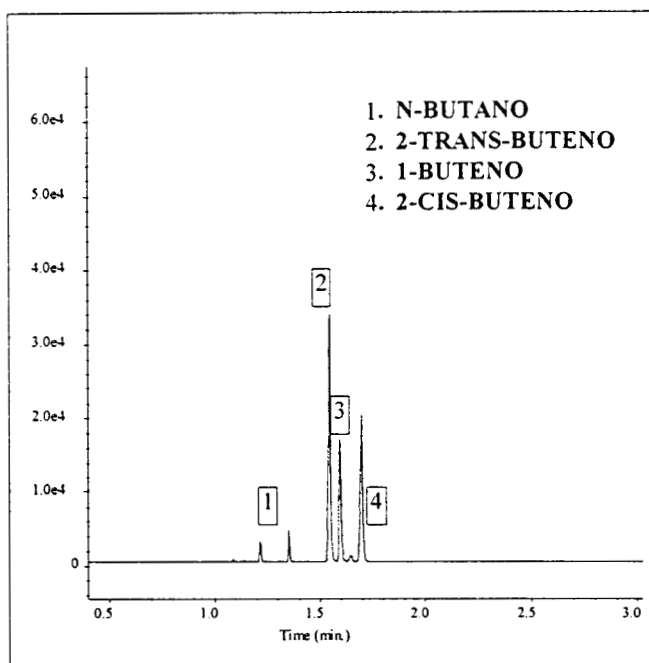


FIGURA 17. Separación de productos de reacción identificados según su tiempo de retención.

B.2 REACTIVO QUE NO REACCIONO EN HDS DE TIOFENO 350°C

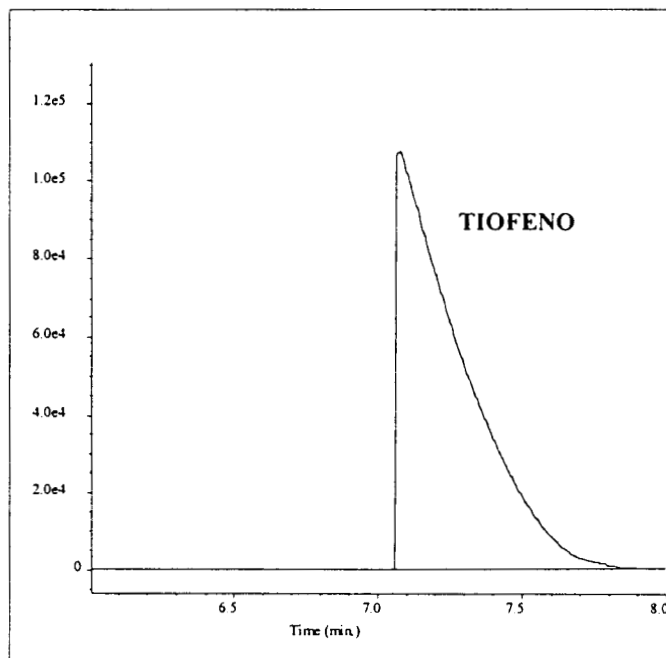


FIGURA 18. Tiofeno que no reacciona durante la reacción, identificado según su tiempo de retención

El tiempo de retención de cada componente corresponde a su punto de ebullición. El cromatógrafo empleado fue un HP 5890 serie II con un detector de ionización de flama.

B.3 TIEMPOS DE RETENCION DE REACTIVO Y PRODUCTOS GENERADOS EN HDS DE TIOFENO A 350°C

TABLA 4. Tiempo de retención de productos y reactivo en HDS de tiofeno a 350°C

Area Percent Report

Data File Name : C:\HPCHEM\1\DATA\GER\SIG10012.D
 Operator : GERARDO Page Number : 1
 Instrument : CROMATOGR Vial Number :
 Sample Name : CALIBRACION Injection Number : AUTOMATIC
 Run Time Bar Code: Sequence Line :
 Acquired on : 23 Jul 96 03:45 AM Instrument Method: HDSPLUS.MTH
 Report Created on: 23 Jul 96 03:53 AM Analysis Method : HDSPLUS.MTH

Sample Info : *REACCION HDS DE TIOFENO EMPLEANDO UN CATALIZADOR DE 2.8 ÁT DE Pd/Al₂O₃ ACTIVADO CON UNA CORRIENTE DE 4L/h DE H₂.*

Sig. 1 in C:\HPCHEM\1\DATA\GER\SIG10012.D

Pk#	Ret Time	Area	Height	Type	Width	Area%	Producto
1	1.367	67790	129635	HH S	0.029	2.7032	n-butano
2	1.547	121148	183065	HH S	0.011	4.8310	2-Trans-Buteno
3	1.596	53995	73900	HH S	0.022	2.1531	1-Buteno
4	1.692	81656	100092	HB S	0.037	3.2562	2-Cis-buteno
5	6.774	2183151	155073	BBAS	0.171	87.0565	Tiofeno S/Reac.

Total área = 2507740

Nota: Los productos que aparecen en la tabla anterior, son los que aparecen durante la reacción cuando se emplean catalizadores a base de paladio, ya sea sólo o en combinación con molibdeno.

APENDICE C

C.I. CALCULOS PARA LA VELOCIDAD DE REACCION

Al alcanzar el equilibrio físico líquido-vapor (Líqu-Vap), se tiene que la presión parcial de tiofeno es igual a la presión de vapor de tiofeno, en condiciones de soluciones ideales y gas ideal.

Para la determinación de la presión de vapor de tiofeno se tiene la ecuación de Antoine:

$$\log P^{\circ} = -\frac{1929.18}{T_{\text{sat}}^{\circ}\text{K}} + 8.3443 \quad \text{C.I.1}$$

donde $T_{\text{saturación}} = 0.5^{\circ}\text{C} = 273.65^{\circ}\text{K}$

Sustituyendo la temperatura de saturación en la ecuación C.I.1, obtenemos:

$$\log P^{\circ} = -\frac{1929.18}{273.65^{\circ}\text{K}} + 8.3443 = 1.2945$$

donde $P^{\circ} = 19.7 \text{ torr} = 0.0259 \text{ atm.}$

Para realizar el calculo de la fracción molar de tiofeno

$$P'_{\text{tiof}} = Y_{\text{tiof}} * P_{\text{Tot}} \quad \text{C.I.2}$$

$P_{\text{total del sistema}} = 585 \text{ mmHg}$
 0.7697 atm.

$$Y_{\text{tiof}} = \frac{P'_{\text{tiof}}}{P_{\text{Tot}}} = \frac{0.026 \text{ atm}}{0.7697 \text{ atm}} = 0.033 \quad \text{C.I.3}$$

$Y_{\text{tiof}} = 0.033$

C.2 Determinación del flujo molar total

Asumiendo gas ideal, a partir del flujo volumétrico a la entrada

$Q_0 = 4 \text{ lt/hr} = 66.67 \text{ ml/min} = 0.0667 \text{ lt/min}$, flujo total de hidrógeno.

$$F_{\text{Tot}} = \frac{P_{\text{Tot}} Q_0}{RT} \quad \text{C.I.4}$$

$$F_{\text{Tot}} = \left[\frac{0.7697 \text{ atm} * 0.0667 \frac{\text{lt}}{\text{min}}}{0.082 \frac{\text{lt-atm}}{\text{gmol}^{\circ}\text{K}} * 298.15^{\circ}\text{K}} \right] = 0.00209 \text{ gmol/min}$$

$$= 3.498 * 10^{-5} \text{ gmol/seg.}$$

C.3 Determinación del flujo molar de tiofeno

$$\text{Flujo de tiofeno} = Y_{\text{tiof}} * F_{\text{Tot}} = 0.033 * 0.0020 = 6.89 * 10^{-5} \text{ gmol/min} \quad \text{C.I.5}$$

$$1.149 * 10^{-6} \text{ gmol/seg.}$$

C.4 Determinación de la velocidad de reacción

Se considera inicialmente un modelo de reactor diferencial, ya que se trabajo a nivel de laboratorio. Partiendo de los valores anteriores y con el valor de la conversión la cual se determina mediante valores de área obtenidas en el análisis cromatográfico se tiene que:

$$X_A = \frac{(A_{\text{Tot}} - A_{\text{Tiof}})}{A_{\text{Tot}}} \quad \text{C.I.6}$$

Donde

X_A = Conversión del reactivo a productos

A_{Tot} = Área total de reactivo que no reacciona mas productos

A_{tiof} = Área de tiofeno sin reaccionar

$$r_A = \left[\frac{X_A * \text{flujo de tiofeno molar}}{\text{masa catalizador (grs)}} \right] [=] \frac{\text{gmol}}{\text{gr} - \text{seg}} \quad \text{C.I.7}$$

C.5 Cálculo de la k cinética de reacción

Cálculo de la concentración inicial de reactivo.

$$C_{AO} = \frac{P_{AO}}{RT} = \frac{0.026}{0.082 * 298} = 1.060 * 10^{-3} \frac{\text{gmol}}{\text{lt}} \quad \text{C.I.8}$$

$$-r_p = k' P_{\text{tiof}} = k' C_{\text{tiof}}$$

$$-r_p = k' C_{AO}(1-X_A) \quad \text{C.I.9}$$

Por lo que para obtener la k' de tiofeno, despejamos la k' de la ecuación C.I.9 y sustituimos valores obtenidos en las ecuaciones C.I.6, C.I.7 y C.I.8, para tener finalmente:

$$k' = \frac{-r_p}{C_{AO}(1-X_A)} \quad \text{C.I.10}$$

APENDICE D

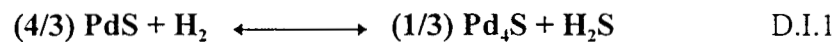
En el presente apéndice se observarán, las posibles estequiometrías que puede alcanzar el catalizador después de las etapas de activación (empleando H₂ y H₂S), así como después de la reacción. Se observa la facilidad de transformación de estequiometrías por los valores de las constantes cinéticas.

D.I. CALCULOS TERMODINAMICOS PARA EL SISTEMA Pd-S

En base a publicaciones anteriores calcular valores de equilibrio para las reacciones que pueden llevarse a cabo, teniéndose:

PRIMERA REACCION

Reducción de PdS hacia Pd₄S



$$T = 350^\circ\text{C} = 623^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = 12000 - (13.4) \cdot T = 3851.8 \text{ Cal/grmol} \quad \text{A Temperatura de reacción}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad \ln K_a = -(\Delta G^\circ / RT) \quad K_a = \text{EXP}[-\Delta G^\circ / RT]$$

$$K_a = \text{EXP} [- 3851.8 / (1.987 \cdot 623)] = \underline{0.0445}$$

A UNA TEMPERATURA MAYOR T= 400°C = 673°K

$$\Delta G^\circ = 12000 - (13.4) \cdot 673 = 3181.8 \text{ y la}$$

$$K_a = \text{EXP} [- 3181.8 / (1.987 \cdot 673)] = 0.0926$$

SEGUNDA REACCION

Reducción de Pd₄S a Pd metálico.



$$\Delta G^\circ = 9600 - (7.7 \cdot T) \quad T = 350^\circ\text{C} = 623^\circ\text{K}$$

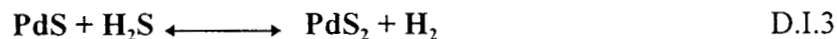
$$\Delta G^\circ = 9600 - (7.7 \cdot 623) = 4802.9 \text{ Cal/grmol} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad \text{y la}$$

$$K_a = \text{EXP}[-\Delta G^\circ / RT] \quad K_a = \text{EXP}[-4802.9 / (1.987 \cdot 623)] = \underline{0.0206}$$

$$\text{A } 400^\circ\text{C} = 473^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = 9600 - (7.7) \cdot 673 = 4417.9 \text{ Cal/grmol} \quad \text{y la} \quad \underline{K_a = 0.0367}$$

TERCERA REACCION



$$\Delta G^\circ = 30121.02 \text{ Cal/grmol} \quad \text{donde el valor de} \quad \underline{K_a = 2.7077 \cdot 10^{-11}}$$

En la termodinámica de la primera reacción se infiere que es difícil que el equilibrio de desplace hacia la derecha y esto se puede observar por el valor que presenta la K_a que es muy bajo. Es por eso que se favorece la formación de PdS y no la de Pd₄S. Similarmente en la segunda reacción observamos que es muy difícil que el Pd₄S pase a Pd^o, pero en sentido inverso la facilidad de formarse mucho mas sencilla. Para la tercera reacción observamos que en el sentido directo se dificulta la formación de PdS₂ al sulfurar PdS con H₂S. Pero al reducirlo en presencia de H₂ si se puede formar el compuesto de PdS.

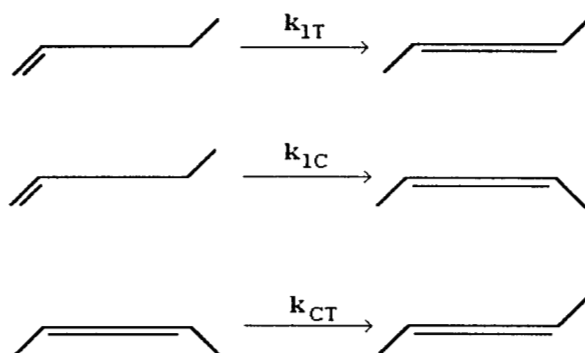
En el sentido contrario las tres reacciones se pueden realizar con una facilidad mayor y de estos nos damos cuenta al evaluar numéricamente la inversa de K_a de ambas reacciones, que para los tres casos sería mucho mas alto que la unidad ($K_a \gg 1$).

Si observamos las dos primeras ecuaciones podríamos decir que el Pd^0 al sulfurarse pasa a una estequiometría del tipo Pd_3S , pero simultáneamente en presencia de un exceso de H_2S podría pasar a un estado PdS donde se libera una gran cantidad de H_2 . Como un dato adicional las tres reacciones presentan una K_a mas elevada al aumentar la temperatura, debido a que el equilibrio termodinámico es función de la temperatura directamente. Creemos que esta ocurriendo este fenómeno debido a que se realizo una difracción de rayos X en donde se encontró que los picos resultantes describen la estequiometría de PdS . En base a los datos anteriores cuando se tiene Pd reducido la estructura que se presenta es de Pd^0 metálico; Cuando el Pd se sulfura con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, la estructura puede ser PdS y finalmente cuando se sulfura con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ las posibles estructuras son $\text{PdS} + \text{PdS}_2$.

APENDICE E

E.I EQUILIBRIO DE PRODUCTOS DE ISOMERIZACION (BUTENOS)

Considerando que la producción de isómeros de cuatro carbonos (butenos) siempre alcanza el equilibrio en su producción y tomando en cuenta, lo reportado por Butt et al [31] y Happel et al [32], se encontraron los siguientes parámetros de equilibrio para dichos isómeros en HDS de tiofeno a 350°C. Siguiendo las reacciones siguientes; k_{1T} reacción de 1-buteno a 2-trans-buteno, k_{1C} reacción de 1-buteno a 2-cis-buteno y k_{CT} reacción de transformación de 2-cis-buteno a 2-trans-buteno.



ΔH° [cal/mol]

ΔS° [cal/mol^oK]

Butt [250-313°C]	Happel [406-560°C]	Butt [250-313°C]	Happel [406-560°C]
-3040	-2960	-3.43	-3.20
-2460	-2540	-3.23	-3.01
-620	-620	-0.20	-0.20

El valor de las constantes de equilibrio para HDS de tiofeno a 350°C, para cada una de las reacciones son las siguientes:

Considerando que:

$$K = A \exp\left[\frac{-E_A}{RT}\right] \quad \text{E.I.1}$$

Siguiendo lo reportado por Butt et al, el valor de K_{IT} para $350^\circ\text{C} = 623^\circ\text{K}$ es igual a :

$$K = 1.4526 \exp\left[\frac{618.215}{1.987 * 623}\right] = 2.3923$$

el valor de K_{IC} para $350^\circ\text{C} = 623^\circ\text{K}$ es igual a :

$$K = .5682 \exp\left[\frac{1234.19}{1.987 * 623}\right] = 1.5399$$

el valor de K_{CT} para $350^\circ\text{C} = 623^\circ\text{K}$ es igual a :

$$K = 0.8731 \exp\left[\frac{660.78}{1.987 * 623}\right] = 1.489$$

k_{IT} reacción de 1-buteno a 2-trans-buteno = **2.3923**

k_{IC} reacción de 1-buteno a 2-cis-buteno = **1.5399**

k_{CT} reacción de 2-cis-buteno a 2-trans-buteno = **1.489**

Los valores de las constantes de equilibrio se comparan con los obtenidos a partir de la ecuación siguiente:

$$\text{Ln } K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \left[\frac{\Delta S^\circ}{R}\right] \quad \text{E.I.2}$$

Los valores de ΔH° [cal/mol] ΔS° [cal/mol°K] a 350°C son:

-3008	-3.34
-2492	-3.15
-620	-0.20

sustituyendo en la ecuación E.I.2 se obtienen los siguientes valores de constantes de equilibrio:

k_{IT} 2.39 k_{IC} 1.54 k_{CT} 1.49

Los valores obtenidos son proporcionales a los que presenta Butt.

APENDICE F

El material empleado para desarrollar el presente proyecto es el siguiente:

Equipo:

- A. Saturador de cristal pyrex
- B. Microrreactor de cristal en pyrex
- C. Cromatógrafo para gases 5890 serie II con interfaz para computadora
- D. Columna capilar de Na_2SO_4
- E. Detector de ionización de flama
- F. Controlador de temperatura
- G. Baño de enfriamiento
- H. Mantillas de calentamiento
- I. Reostatos
- J. PC. 486 a 50 Mhz
- K. Impresora Deskjet 520 HP

Los reactivos empleados son:

- A. Tiofeno
- B. Tetrahidrotiofeno
- C. Hidrocarburos ligeros
- D. Acetona
- E. Hidrógeno
- F. Hidróxido de sodio
- G. Helio (gas acarreador)

APENDICE G

Normas de seguridad

Debe tenerse el suficiente cuidado en el manejo de estas sustancias ya que son sumamente tóxicas y algunas cancerígenas como el tiofeno (es un aromático), se deben trabajar en su totalidad dentro de la cámara extractora, haciendo uso de material como guantes de látex, bata y mascarilla.

Deben tomarse en cuenta los flujos de los gases como el aire y el hidrógeno ya que forma una combinación explosiva.

Durante cada reacción se deben realizar las siguientes operaciones para tener la certeza de que el equipo esta en condiciones óptimas para trabajar:

1. Comprobar los flujos de gases en el equipo de reacción y el cromatógrafo
2. Comprobar que no existen fugas en alguna conexión
3. Verificar que el sistema de control de temperatura funcione correctamente
4. Revisar que el cromatógrafo funciona correctamente, realizando inyecciones automáticas para verificar el funcionamiento de las válvulas
5. Antes de iniciar el proceso comprobar que el programa en la computadora para el control automático del cromatógrafo ha sido cargado adecuadamente.
6. No calentar el cromatógrafo en ausencia de flujos de gases, para mantener los detectores en buen estado.