



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

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

Evaluación catalítica de Pt y NiMo soportados en arcilla  
modificada con Zr y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la  
hidrodesulfuración e hidrogenación de moléculas  
modelo representativas de fracciones del diesel

TESIS QUE PRESENTA:

**M. en IQ. JOSE ANTONIO COLIN LUNA**

PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

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

**JURADO:**

|                    |   |                |
|--------------------|---|----------------|
| <b>Presidente:</b> | <b>Dra. MARGARITA VINIEGRA RAMÍREZ</b>      | <b>UAM-Izt</b> |
| <b>Secretario:</b> | <b>Dr JOSE ANTONIO TOLEDO ANTONIO</b>       | <b>IMP</b>     |
| <b>VOCAL:</b>      | <b>Dr. NANCY MARTIN GUAREGUA</b>            | <b>UAM-Izt</b> |
| <b>VOCAL:</b>      | <b>Dr JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA</b> | <b>UAM-Izt</b> |
| <b>VOCAL:</b>      | <b>Dr. JAIME ESPINO VALENCIA</b>            | <b>UMSNH</b>   |

---

# Agradecimientos

---

 A mis Padres, a mis hermanos, en especial a Ricardo!!!

 A la UAM-IZT y UAM-AZC

 Al Dr. José Antonio de los Reyes Heredia por todas sus enseñanzas, su tiempo y su grandes valores humanos

 A la Dra. Sara Núñez Correa, M. en IQ. José Guadalupe Pacheco, Dr. Alfredo Guevara Lara, Dr. Gustavo Pérez (PPU01-02).

 A mis **grandes amigos** pocos pero los mejores:  
**Dra. Sara Núñez Correa.**  
**Dr. Jesús González Trejo.**  
**M en IQ. Carlos Tapia Medina.**

 A mis alumnos: Ing. Enrique Niembro, Ing. Azucena Cárdenas, Ing. Gutiérrez Trevilla Ana Wendoline, Ing. Rebeca Salazar Lara, M. en C. Saúl Ángel Cuevas, M. en C. Jessica González Bañuelos, Ing. Yolanda Hernández Arcos , Ing. Adriana Mendoza Santiago, Ing. Etel Maya Flores, Dra. Cristina Pérez Krap, Mtra. Rocío Vianey Martínez Aldana, Ing. Iliana Vanesa Cossio López, Ing. Laura Melina López Ramírez , Ing. Mario Alberto Millan Trejo, Dr. G. Lara-Cisneros, Mtro. Santos Hernández Gallardo.



M. En C. Ana Karina Medina Mendoza

- \* Por sus consejos técnicos.
- \* Por nuestras profundas discusiones académicas.
- \* Por su comprensión, paciencia
- \* Pero sobre todo por su gran AMOR . . . . .GRACIAS



A BOLITA por la alegría de tenerte . . . . . y aguantar todo el estrés contagiado!!!!

---

# Contenido

---

|                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| Contenido. . . . .               | <i>i</i>    |
| Indice de Figuras . . . . .      | <i>vii</i>  |
| Indice de Tablas. . . . .        | <i>xiii</i> |
| Símbolos y Abreviaturas. . . . . | <i>xiv</i>  |
| Resumen. . . . .                 | <i>xvi</i>  |

---

## PARTE I. ANTECEDENTES

---

|   |    |
|---|----|
| 1. Entorno contextual. . . . .  | 1  |
| 1.1 Panorama energético actual de combustibles fósiles<br>y problemática ambiental. . . . . | 1  |
| 1.2 Análisis de los crudos y combustibles en México. . . . .                                | 4  |
| 1.3 Reactividad de compuestos azufrados provenientes de cortes petroleros.. . . . .         | 8  |
| 1.4. Generalidades de los procesos de hidrotratamiento . . . . .                            | 11 |
| 1.4.1 Modelos estructurales de catalizadores sulfuros promovidos.. . . . .                  | 12 |
| 1.4.2 Hidrodesulfuración profunda y el proceso de doble etapa . . . . .                     | 14 |
| 1.5 Comentarios finales del capítulo. . . . .   | 16 |
| Referencias del Capítulo 1. . . . .   | 18 |
| <br>  |    |
| 2. Marco Teórico. . . . .   | 21 |
| 2.1 Aspectos termodinámicos de las reacciones de hidrotratamiento. . . . .                  | 21 |
| 2.1.1 Hidrodesulfuración de organoazufrados. . . . .  | 22 |

|  |    |
|--|----|
| 2.1.2 Hidrogenación de Aromáticos. . . . .   | 22 |
| 2.2 Aspectos cinéticos de las reacciones de Hidrotratamiento . . . . .                 | 24 |
| 2.2.1 Hidrodesulfuración de organoazufrados. . . . .                                   | 24 |
| 2.3 Generalidades de catalizadores sulfuros para el HDT. . . . .                       | 32 |
| 2.3.1 Catalizadores con base en sulfuros de molibdeno. . . . .                         | 32 |
| 2.3.2 Catalizadores sulfuros con base en otros metales de transición. . . . .          | 37 |
| 2.3.3 Catalizadores de sulfuros soportados en materiales diferentes a los de alúmina . | 39 |
| 2.4 Desarrollo de catalizadores para procesos de doble etapa. . . . .                  | 42 |
| 2.4.1 Soportes comúnmente empleados para catalizadores de segunda etapa. . . . .       | 43 |
| 2.4.2 Catalizadores de metales nobles base Pt para reactores de doble etapa. . . . .   | 44 |
| 2.4.3 Efectos del soporte en catalizadores de metales nobles . . . . .                 | 46 |
| 2.5 Arcillas pilareadas como soportes de catalizador de HDT. . . . .                   | 50 |
| 2.6 Conclusiones del capítulo. . . . .   | 52 |
| Referencias del Capítulo 2. . . . .  | 54 |

---

## PARTE II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

|   |    |
|---|----|
| 3. Planteamiento del Problema y Objetivos. . . . .  | 62 |
| 3.1 Planteamiento del problema. . . . .   | 62 |
| 3.2 Hipótesis. . . . .  | 63 |
| 3.3 Objetivo general. . . . .   | 63 |
| 3.3.1 Objetivos particulares. . . . .   | 64 |
| 4. Procedimientos Experimentales. . . . .   | 65 |
| 4.1 Sistemas catalíticos NiMo y Pt soportados en PILC-Zr y SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 65 |
| 4.2 Activación en presencia de H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S e H <sub>2</sub> . . . . .                            | 66 |
| 4.3 Determinación de propiedades texturales y estructurales. . . . .  | 67 |
| 4.3.1 Propiedades texturales. . . . .   | 67 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 4.3.2 | Análisis de difracción de rayos-X (DRX). . . . .   | 70 |
| 4.4   | Termodesorción de piridina seguida por espectroscopia de IR. . . . .                         | 73 |
| 4.4.1 | Fundamentos de la técnica de IR-Pyr. . . . .   | 74 |
| 4.5   | Determinación de carga superficial mediante mediciones de potencial Z. . . . .               | 76 |
| 4.5.1 | Origen de los efectos electrocinéticos. . . . .  | 76 |
| 4.6   | Reducción a temperatura programada (TPR). . . . .  | 77 |
| 4.6.1 | Principio de TPR. . . . .  | 77 |
| 4.7   | Microscopía electrónica de transmisión convencional. . . . .                                 | 78 |
| 4.8   | Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta<br>resolución (HRTEM) de Contraste Z. . . . . | 79 |
| 4.9   | Pruebas de reacción de HID de BP, HDS de DBT y 4,6 DMDBT. . . . .                            | 79 |
| 4.9.1 | Estimación de regímenes limitados por la difusión y por la reacción. . . . .                 | 81 |
| 4.9.2 | Cálculos cinéticos. . . . .  | 82 |
|       | Referencias del Capítulo 4. . . . .  | 83 |

## PARTE III. RESULTADOS

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 5.    | Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados<br>en PILC-Zr. . . . .   | 86 |
| 5.1   | Análisis textural : Fisisorción de N <sub>2</sub> . . . . .   | 86 |
| 5.1.1 | Área BET, volumen de poro, diámetro de poro e Isotermas de adsorción. . . . .   | 86 |
| 5.1.2 | Isotermas de adsorción-desorción, distribución de diámetro de poro. . . . .   | 87 |
| 5.1.3 | Difracción rayos-X. . . . .   | 90 |
| 5.1.4 | Análisis estructural: Difracción rayos-X de catalizadores sulfuro<br>MoS <sub>2</sub> /PILC-Zr y NiMoS/PILC-Zr. . . . . | 91 |
| 5.1.5 | Análisis estructural: Difracción rayos-X de catalizadores<br>reducidos Pt $\nu$ %/PILC-Zr. . . . .                      | 92 |
| 5.2   | Microscopía Electrónica de Transmisión convencional y HRTEM . . . . .   | 94 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.2.1 Microscopía electrónica convencional: Bentonita original y soporte PILC-Zr. . . . .   | 94  |
| 5.2.2 Imágenes HRTEM de catalizadores NiMoS/PILC-Zr . . . . .   | 95  |
| 5.2.3 Imágenes TEM de catalizadores Pt $\nu$ %/PILC-Zr. . . . .   | 98  |
| 5.2.4 Imágenes de HRTEM de contraste Z. . . . .   | 100 |
| 5.2.5 Resumen de tamaños de partícula promedio por TEM y HRTEM. . . . .   | 103 |
| 5.3 Reducción a temperatura programada (TPR) . . . . .  | 105 |
| 5.4 Determinación de carga superficial mediante mediciones de potencial Z . . . . .   | 107 |
| 5.5 Termodesorción de piridina seguida por espectroscopia de IR. . . . .  | 108 |
| Referencias del Capítulo 5. . . . .   | 112 |
| <br>  |     |
| 6. Caracterización de sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl. . . . .   | 116 |
| 6.1 Análisis textural y estructural: Fisisorción de N <sub>2</sub> y DRX del soporte y catalizadores en fase oxido. . . . .   | 116 |
| 6.1.1 Fisisorción de N <sub>2</sub> . Área BET, volumen de poro, diámetro de poro. . . . .  | 116 |
| 6.1.2 Isotermas de adsorción-desorción, distribución de diámetro de poro. . . . .   | 118 |
| 6.1.3 Difracción rayos-X. . . . .   | 120 |
| 6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión convencional. . . . .  | 123 |
| 6.3 Microscopía Electrónica de Alta Resolución de contraste Z. . . . .  | 126 |
| 6.4 Resumen de tamaños de partícula promedio por DRX, TEM y HRTEM) . . . . .  | 128 |
| 6.5 Reducción a temperatura programada (TPR) . . . . .  | 129 |
| 6.6 Determinación de carga superficial mediante mediciones de potencial Z. . . . .  | 131 |
| 6.7 Termodesorción de piridina seguida por espectroscopia de IR. . . . .  | 132 |
| Referencias del Capítulo 6 . . . . .  | 136 |
| <br>  |     |
| 7. Evaluación Catalítica. . . . .   | 138 |
| 7.1 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas Sulfuros: NiMoS/PILC-Zr, NiMoS/SiAl y NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 138 |
| 7.2 Hidrogenación de BP en presencia de catalizadores soportados en Sistemas Sulfuros: NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiMoS/PILC-Zr y NiMoS/SiAl . . . . .      | 143 |

---

|   |     |
|---|-----|
| 7.3 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas: PtS <sub>x</sub> w%/SiAl. . . . .               | 146 |
| 7.4 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas: PtS <sub>x</sub> w%/PILC-Zr. . . . .            | 148 |
| 7.5 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas reducidos: Pt <sub>w</sub> %/SiAl. . . . .       | 152 |
| 7.6 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas reducidos: Pt <sub>w</sub> %/PILC-Zr. . . . .    | 155 |
| 7.7 Hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas reducidos: Pt1/SiAl y Pt1/PILC-Zr. . . . . | 160 |
| Referencias del Capítulo 7. . . . .   | 164 |

---

## PARTE IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES

---

|  |     |
|--|-----|
| 8. Discusión general . . . . .   | 167 |
| 8.1 Propiedades texturales. . . . .  | 167 |
| 8.2 Propiedades estructurales y morfológicas de soportes y catalizadores de NiMo y Pt. . . . . | 169 |
| 8.3 Interacción y localización del metal sobre el soporte: TPR.y Potencial Z. . . . .          | 172 |
| 8.4 Propiedades Ácidas: IR-Pyr. . . . .  | 174 |
| 8.5 Evaluación catalítica. . . . .   | 175 |
| Referencias del Capítulo 8 . . . . .   | 180 |
| 9. Conclusiones y perspectivas. . . . .  | 183 |

---

## PARTE V. APÉNDICES

---

### APÉNDICE A. PROCESOS ALTERNATIVOS A LA HDS

|   |     |
|---|-----|
| A.1 Procesos Alternativos de remoción de azufre . . . . . | 185 |
|---|-----|

---

|  |     |
|--|-----|
| A.2 Cambio del punto de ebullición por alquilación. . . . .                  | 185 |
| A.3 Desulfuración Extractiva. . . . .  | 186 |
| A.4 Desulfuración via conversión y extracción . . . . .                      | 186 |
| A.5 Desulfuración por oxidación-extractiva fotoquímica. . . . .              | 186 |
| <i>i)</i> Desulfuración oxidativa-selectiva. . . . .                         | 187 |
| <i>ii)</i> Desulfurización por adsorción sobre un sorbente sólido . . . . .  | 187 |
| <br><b>APÉNDICE B. ACIDEZ SUPERFICIAL EN SÓLIDOS</b>                         |     |
| B.1 Teoría de la acidez en óxidos mixtos. . . . .                            | 189 |
| B.2 Sitios ácidos de óxidos. . . . .   | 189 |
| <i>i)</i> Óxidos simples. . . . .  | 191 |
| <i>ii)</i> Mezcla de óxidos. . . . .   | 191 |
| <i>iii)</i> Mallas moleculares. . . . .                                      | 192 |
| Referencias del Apéndice B. . . . .  | 193 |
| <br><b>APÉNDICE C. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISION</b>                |     |
| C.1 Microscopía electrónica de Transmisión. . . . .                          | 194 |
| <br><b>APÉNDICE D. ESPECTROS DE IR DE PIRIDINA A DIFERENTES TEMPERATURAS</b> |     |
| D.1 Espectros de IR de Pyr adsorbida a diferentes temperaturas. . . . .      | 198 |
| <br><b>APÉNDICE E. ESPECTROS DE ESPECTROMETRIA DE MASAS</b>                  |     |
| E.1 Fundamentos de la espectrometría de masas. . . . .                       | 201 |
| E.2 Procedimiento de análisis de Espectrometría de Masas. . . . .            | 203 |

## APÉNDICE F. PRODUCTOS DE REACCION

|   |     |
|---|-----|
| F.1 Hidrogenación de BP de catalizadores NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .   | 212 |
| F.2 Hidrosulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas:<br><i>PtS<sub>x</sub>n%/SiAl</i> . . . . .    | 212 |
| F.3 Hidrosulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas:<br><i>PtS<sub>x</sub>n%/PILC-Zr</i> . . . . . | 213 |

---

# Índice de Figuras

---

|   |    |
|---|----|
| 1.1 Distribución de la demanda mundial de combustibles fósiles en el 2005. . . . .  | 2  |
| 1.2 Contenido de S en crudos de petróleo antes de refinería en E.U. . . . .   | 4  |
| 1.3 Volúmenes de producción en miles de barriles por día A) Producción anual, B) Producción en 2008. . . . .  | 5  |
| 1.4 Principales combustibles producidos: A) Nova/Base, B) MAGNA, C) Premium, D) Diesel desulf., E) PEMEX diesel y F) Turbosina. . . . .   | 6  |
| 1.5 Producción de combustibles en el 2008. . . . .  | 6  |
| 1.6 Distribución de la capacidad de procesamiento de crudos en el 2008. . . . .   | 8  |
| 1.7 Análisis cualitativo de moléculas azufradas refractarias [6]. . . . .   | 10 |
| 1.8 Estructuras en las que el Ni (ó Co) puede estar presente en $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . . . . .   | 12 |
| 1.9 Proceso de doble etapa propuesto por Topsöe. . . . .  | 14 |
| <br>  |    |
| 2.1 HID de fenantreno empleando catalizadores de Pt, Pd, PtPd y sulfuros de CoMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10].. . . .   | 23 |
| 2.2 Rutas reaccionales en la HDS de DBT [11] . . . . .  | 24 |
| 2.3 Constantes de velocidad de etapas individuales en la HDS de DBT. $\kappa_{\text{DDS}}$ : a) C, b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $\kappa_{\text{HID}}$ : c) C, d) $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .      | 26 |
| 2.4 Constantes de velocidad de etapas individuales en la HDS de 4,6DMDBT. $\kappa_{\text{DDS}}$ : a) C, b) $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; $\kappa_{\text{HID}}$ : c) C, d) $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . . | 26 |
| 2.5 Rutas reaccional propuesta por Bataille et al. [14] . . . . .   | 27 |
| 2.6 Rutas reaccional propuesta por Ergorova et al. [16].. . . .   | 28 |

|  |    |
|--|----|
| 2.7 Rutas reaccionales propuestas para la HDS del 4,6DMDBT [17].. . . . .  | 29 |
| 2.8 Representación de una pila de láminas de MoS <sub>2</sub> A) indicando los sitios <i>rim-edge</i> ,<br>B) Estructuras orientadas a sitios de HID y de hidrogenólisis [30, 31] . . . . .  | 33 |
| 2.9 Morfología de catalizadores de A) MoS <sub>2</sub> sobre grafito y B) NiMoS en grafito [26, 32] . . . . .  | 34 |
| 2.10 Imágenes de STM de láminas simples de MoS <sub>2</sub> de geometría triangular A) tiofeno adsorbido a bajas temperaturas (200K < T < 240K), B) Tiofeno adsorbido sobre una partícula de MoS <sub>2</sub> pretratada con H <sub>2</sub> a 673 K [32, 34].. . . . . | 35 |
| 2.11 Imágenes de STM de láminas simples y modelos de bolas de A) Co–Mo– S y B) Ni – Mo – S sobre un sustrato de Au. [25, 26].. . . . .   | 36 |
| 2.12 Esquema de la orientación del MoS <sub>2</sub> sobre soportes de óxidos metálicos [44]. . . . .   | 40 |
| 2.13 Imágenes de TEM de A) MoS <sub>2</sub> soportado en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y B) MoS <sub>2</sub> soportado en TiO <sub>2</sub> .. . . .   | 41 |
| <br>   |    |
| 4.1 Las cuatro formas de histéresis de las isotermas de adsorción de nitrógeno. . . . .  | 69 |
| 4.2 Difracción de rayos-X por un cristal. . . . .  | 71 |
| <br>   |    |
| 5.1 Isotermas de adsorción-desorción de A) PILC-Zr, B) Pt0.5/PILC-Zr, C) Pt1.0/PILC-Zr, D) Pt4/PILC-Zr, E) Pt7/PILC-Zr, F) NiMo/PILC-Zr. . . . .   | 88 |
| 5.2 Distribución de tamaños de poro del soporte de A) PILC-Zr, B) Pt0.5/PILC-Zr, C) Pt1.0/PILC-Zr, D) Pt4/PILC-Zr, E) Pt7/PILC-Zr, F) NiMo/PILC-Zr.. . . . .   | 90 |
| 5.3 Patrones de DRX de A) arcilla original (bentonita) y B) PILC-Zr, C: Cristobalita, Q: Cuarzo. Flecha intermitente: Reflexiones principales de la montmorillonita. . . . .   | 90 |
| 5.4 Patrones de DRX de A) PILC-Zr y B) MoOX/PILC-Zr, C: Cristobalita, Q: Cuarzo, Mo: Reflexiones correspondientes al Mo. . . . .   | 91 |
| 5.5 Patrones de DRX de A) Pt05/PILC-Zr, B) Pt4/PILC-Zr, C) Pt7/PILC-Zr.C: Cristobalita, Q: Cuarzo, Flecha intermitente: Reflexiones de la montmorillonita, Flecha continua: Reflexiones del Pt . . . . .   | 93 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.6 Micrografía de A) bentonita sin intercambiar, B) PILC-Zr. . . . .   | 94  |
| 5.7 Imagen de HRTEM del catalizador MoS <sub>2</sub> /PILC-Zr. . . . .  | 95  |
| 5.8 Imagen de HRTEM del catalizador NiMoS/PILC-Zr. . . . .  | 95  |
| 5.9 Micrografía de A) bentonita sin pilarear, B) PILC-Zr, C) Pt0.5/PILC-Zr, D) Pt1/PILC-Z,<br>E) Pt4/PILC-Zr, F) Pt7/PILC-Zr. . . . .   | 98  |
| 5.10 Histograma de frecuencia de tamaños de partícula de A) Pt0.5/PILC-Zr, B) Pt1/PILC-Zr, C)<br>Pt4/PILC-Zr, D) Pt7/PILC-Zr.. . . .  | 99  |
| 5.11 Imágenes de HRTEM de contraste Z de Pt0.5/PILC-Zr A) 50 nm, B) 20 nm . . . . .   | 100 |
| 5.12 Imágenes de HRTEM de una partícula individual de Pt0.5/PILC con una orientación A) <i>d</i> (222),<br>B) <i>d</i> (220). . . . .   | 101 |
| 5.13 Imágenes de HRTEM de contraste Z de Pt1/PILC . . . . .   | 102 |
| 5.14 Imágenes de HRTEM de una partícula individual de <i>Pt1/PILC-Zr</i> en una orientación<br>A) <i>d</i> (220), B) <i>d</i> (222). . . . .  | 102 |
| 5.15 Perfiles de TPR del soporte A) PILC-Zr y catalizadores de Pt en fase óxido depositado: B)<br>Pt05/PILC- Zr, C) Pt1/PILC- Zr, D) Pt4/PILC- Zr, E) Pt7/PILC- Zr. . . . .                                   | 105 |
| 5.16 Potencial- Zeta como una función del pH en presencia de KNO <sub>3</sub> para A) Bentonita y<br>B) PILC-Zr. . . . .  | 107 |
| 5.17 Espectros de infrarrojo de Pyr desorbida a 573 K sobre catalizadores soportados en PILC-Zr:<br>A) PILC-Zr, B) Pt05/PILC-Zr, C) Pt1/PILC-Zr, D) Pt4/PILC-Zr, E) Pt7/PILC-Zr, F)<br>NiMo/PILC-Zr . . . . . | 108 |
| 5.18 Cantidad de sitios ácidos a 573 K para los catalizadores soportados en PILC-Zr . . . . .   | 110 |
| 6.1 Isoterma de adsorción-desorción de A) SiAl, B) Pt0.5/SiAl, C) Pt1.0/SiAl, D) Pt4/SiAl,<br>E) Pt7/SiAl, F) NiMo/SiAl . . . . .   | 118 |
| 6.2 Distribución de tamaños de poro del soporte y de catalizadores A) SiAl, B) Pt0.5/ SiAl, C)<br>Pt1/SiAl, D) Pt4/ SiAl, E) Pt7/ SiAl, F) NiMo/ SiAl. . . . .  | 120 |
| 6.3 Patrones de DRX de A) SiAl, B) Pt0.5/ SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl,<br>E) Pt7/ SiAl.. . . .   | 121 |
| 6.4 Patrones de DRX A) Pt0.5/ SiAl, B) Pt1/SiAl, C) Pt4/ SiAl, D) Pt7/ SiAl.. . . .   | 122 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.5 Micrografía de A) SiAl sin impregnar y de catalizadores reducidos B) Pt0.5/SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/SiAl. . . . .  | 123 |
| 6.5 (continuación) Micrografía de A) SiAl sin impregnar y de catalizadores reducidos, B) Pt0.5/SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/SiAl. . . . .                              | 124 |
| 6.6 Histogramas de tamaños de partícula para el catalizador A) Pt0.5/SiAl, B) Pt1/SiAl, C) Pt4/SiAl, D) Pt7/SiAl. . . . .  | 125 |
| 6.7 Imágenes de HRTEM de contraste Z de A) Pt0.5/SiAl, B) Pt1/SiAl. . . . .  | 126 |
| 6.8 Imágenes de HRTEM a altas ampliaciones de A) Pt0.5/SiAl, B) Pt1/SiAl. . . . .  | 127 |
| 6.9 Perfiles de TPR de catalizadores óxido de Pt sobre SiAl A) SiAl, B) Pt0.5/SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/SiAl. . . . .   | 130 |
| 6.10 Potencial- Zeta como una función del pH para SiAl en presencia de KNO <sub>3</sub> . . . . .  | 132 |
| 6.11 Espectros de infrarrojo de piridina desorbida a 573 K sobre catalizadores soportados en) SiAl, B) Pt0.5/SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/SiAl, F) NiMo/SiAl . . . . . | 133 |
| 6.12 Cantidad de sitios ácidos a 573 K para los catalizadores soportados en SiAl. . . . .  | 135 |
|  |     |
| 7.1 Constante de velocidad de reacción para un pseudo primer orden de soportes y catalizadores NiMoS, en la HDS de DBT. . . . .  | 139 |
| 7.2 Rendimiento contra conversión de NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2. . . . .                     | 139 |
| 7.3 Rendimiento contra conversión de NiMoS/PILC-Zr A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2. . . . .  | 140 |
| 7.4 Ruta reaccional propuesta para el catalizador NiMoS/PILC-Zr. . . . .   | 141 |
| 7.5 Rendimiento contra conversión de NiMoS/SiAl A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2. . . . .   | 141 |
| 7.6 Constante de velocidad de reacción para un pseudo primer orden de soportes y catalizadores NiMoS, en la HID de BP. . . . .   | 143 |
| 7.7 Rendimiento contra conversión de NiMoS/PILC-Zr A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2. . . . .  | 144 |

|   |     |
|---|-----|
| 7.8 Rendimiento contra conversión de NiMoS/SiAl A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2. . . . .  | 145 |
| 7.9 Constante de velocidad de reacción de soportes y catalizadores PtS <sub>x</sub> n%/SiAl y NiMoS/SiAl en la HDS de DBT. . . . .  | 146 |
| 7.10 Rendimiento contra conversión de Pt1S <sub>x</sub> /SiAl A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2. . . . .  | 147 |
| 7.11 Constante de velocidad de reacción de soportes y catalizadores PtS <sub>x</sub> n%/PILC-Zr y NiMoS/PILC-Zr en la HDS de DBT. . . . .   | 148 |
| 7.12 Rendimiento contra conversión de A) PtS <sub>x</sub> 1/PILC-Zr, B) PtS <sub>x</sub> 1/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2. . . . .  | 149 |
| 7.13 Rendimientos hacia productos de la HDS de DBT al 40% de conversión de catalizadores A) NiMoS/SiAl y PtS <sub>x</sub> /SiAl, B) NiMoS/PILC-Zr y PtS <sub>x</sub> /PILC-Zr . . . . .   | 150 |
| 7.14 Constantes de velocidad de reacción para soportes y catalizadores reducidos Ptn%/SiAl y NiMoS/SiAl en la HDS de DBT. . . . .   | 152 |
| 7.15 Rendimiento contra conversión de A)Pt05/SiAl, B) Pt05/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, C)Pt1/SiAl, D) Pt1/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, E)Pt4/SiAl, F) Pt4/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, G)Pt7/SiAl, H) Pt7/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2  | 153 |
| 7.15 (continuación) Rendimiento contra conversión de A)Pt05/SiAl, B) Pt05/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, C)Pt1/SiAl, D) Pt1/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, E)Pt4/SiAl, F) Pt4/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, G)Pt7/SiAl, H) Pt7/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2. . . . .                        | 154 |
| 7.16 Constantes de velocidad de reacción para un pseudo primer orden de soportes y catalizadores reducidos Ptn%/PILC-Zr y NiMoS/PILC-Zr en la HDS de DBT . . . . .  | 155 |
| 7.17 Rendimiento contra conversión de A)Pt0.5/PILC-Zr, B) Pt0.5/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, C)Pt1/PILC-Zr, D) Pt1/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, E)Pt4/PILC-Zr, F) Pt4/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, G)Pt7/PILC-Zr, H) Pt7/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2 . . . . .                | 156 |
| 7.17 (continuación) Rendimiento contra conversión de A)Pt0.5/PILC-Zr, B) Pt0.5/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, C)Pt1/PILC-Zr, D) Pt1/PILC-Zr a rendimientos por debajo del 0.2, E)Pt4/PILC-Zr, F) Pt4/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, G)Pt7/PILC-Zr, H) Pt7/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2. . . . . | 157 |
| 7.18 Rendimientos hacia productos de la HDS de DBT de catalizadores A) NiMoS/PILC-Zr y PtS <sub>x</sub> n%/PILC-Zr, B) Ptn%/PILC-Zr y NiMoS/PILC-Zr a un 40% de conversión . . . . .  | 158 |

---

|  |     |
|--|-----|
| 7.19 Constantes de velocidad de reacción para soportes y catalizadores reducidos Pt1/PILC-Zr, Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la HDS de 4,6DMDBT. . . . . | 160 |
| 7.20 Rendimiento contra conversión de A) Pt1/SiAl, B) Pt1/SiAl a rendimientos menores al 0.2. . . . .  | 161 |
| 7.21 Rendimiento contra conversión de A) Pt1/PILC-Zr, B) Pt1/PILC-Zr a rendimientos menores a 0.2. . . . .   | 162 |
|  |     |
| 8.1 Esquema comparativo de ordenamiento de partículas en catalizadores Ptw%/PILC-Zr y Ptw%/SiAl a contenidos de Pt de A) 0.5 %, B) 1%, C) 4%, D) 7%.. . . .    | 173 |
| 8.2 Modelo estructural mostrando las partículas de NiMoS/PILC-Zr. . . . .  | 176 |
| 8.3 Actividad por átomo de Pt de catalizadores Ptw%/SiAl, Ptw%/PILC-Zr. . . . .  | 178 |
| 8.4 Modelo de reacción de catalizadores A) NiMoS/PILC-Zr, B) Pt/PILC-Zr en la HDS de DBT y C) Pt/PILC-Zr en la HDS de 4,6DMDBT. . . . .                        | 179 |

---

# Índice de Tablas

---

|  |     |
|--|-----|
| 1.1 Estándares fijados por la Unión Europea. . . . .   | 3   |
| 1.2 Compuestos azufrados típicos en combustibles. . . . .  | 9   |
| 1.3 Resultados del HDT bajo el proceso Topsöe en una fracción de diesel. . . . .                                       | 15  |
| 2.1 Constantes de equilibrio para la HID de aromáticos en fase gas.. . . .   | 23  |
| 4.1 Propiedades de piridina como molécula sonda básicas: $pK_a$ 's y posición de sus bandas vibracionales [20].. . . . | 75  |
| 4.2 Moléculas de organosulfuros y correspondientes productos en la HDS o HID. . . . .                                  | 81  |
| 5.1 Propiedades texturales del soporte y catalizadores impregnados y calcinados a 723 K. . . . .                       | 87  |
| 5.2 Tamaños de partícula de $MoO_x/PILC-Zr$ . . . . .  | 92  |
| 5.3 Logitud promedio y número de apilamientos de láminas de $MoS_2$ . . . . .  | 97  |
| 5.4 Estimación estadística del tamaño de partícula ( nm ) . . . . .  | 100 |
| 5.5 Comparación de tamaños de partícula por diferentes técnicas. . . . .   | 103 |
| 5.6 Cantidad de sitios ácidos en PILC-Zr y catalizadores reducidos . . . . .   | 109 |
| 6.1 Propiedades texturales del soporte y catalizadores impregnados y calcinados a 723K. . . . .                        | 117 |
| 6.2 Estimación estadística del tamaño de partícula (nm). . . . .   | 125 |
| 6.2 Cantidad de sitios ácidos en SiAl y catalizadores reducidos y de NiMo en fase óxido . . . . .                      | 124 |
| 6.3 Tamaños de partícula promedio estimados por diferentes técnicas. . . . .   | 128 |
| 6.4 Cantidad de sitios ácidos en SiAl y catalizadores reducidos y de NiMo en fase óxido. . . . .                       | 134 |
| 8.1 Diámetros moleculares críticos de moléculas modelo en pruebas del HDT . . . . .                                    | 168 |

# Símbolos y Abreviaturas

| Abreviatura                | Nombre  |
|----------------------------|---|
| BCH                        | Biciclohexilo   |
| HYD46                      | Productos hidrogenados provenientes de HDS del 4,6dimetildibenzotiofeno                     |
| DDS46                      | Productos desulfurados provenientes de HDS del 4,6dimetildibenzotiofeno                     |
| BP                         | Bifenilo  |
| CHB                        | Ciclohexilbenceno   |
| CRACKING                   | Productos de hidrorrompimiento  |
| CUS                        | Sitios coordinadamente insaturados  |
| DBT                        | Dibenzotiofeno  |
| DHDBT                      | Decahidrodibenzotiofeno   |
| DTS                        | Ditolilsulfano  |
| FT                         | Feniltolueno  |
| HAAF-STEM                  | Microscopía de barrido de tunelaje de alto ángulo anular de campo oscuro                    |
| HDM                        | Hidrodemetalización   |
| HDN                        | Hidrogenitrogenación  |
| HDO                        | Hidrodeoxigenación  |
| HDS                        | Hidrodeshidrosulfuración  |
| HDT                        | Hidrotratamiento  |
| HHDBT                      | Hexahidrodibenzotiofeno   |
| HID                        | Hidrogenación   |
| HR                         | Hidrorrompimiento   |
| HRTEM                      | Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución                                   |
| IR-Pyr                     | Termodesorción de piridina seguida por espectroscopia de IR.                                |
| MCHT                       | 1-methyl-3-(3-methylcyclohexyl)benzene  |
| PILC-Zr                    | Soportes de arcilla intercambiada con cationes de circonio                                  |
| Pt <sub>x</sub> n%/PILC-Zr | Catalizadores de Pt soportados en PILC-Zr a diferentes contenidos de Pt tratados con azufre |
| Pt <sub>x</sub> n%/SiAl    | Catalizadores de Pt soportados en SiAl a diferentes contenidos de Pt tratados con azufre.   |
| Ptn%/PILC-Zr               | Catalizadores de Pt soportados en PILC-Zr a diferentes contenidos de Pt                     |
| Ptn%/SiAl                  | Catalizadores de Pt soportados en SiAl a diferentes contenidos de Pt                        |
| Pyr                        | Piridina como molécula sonda en pruebas de acidez   |
| SiAl                       | Soporte de SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                |
| STM                        | Microscopía de barrido de tunelaje  |
| TEM                        | Microscopía electrónica de transmisión convencional   |
| THDBT                      | Tetrahidrodibenzotiofeno  |
| TPR                        | Reducción a temperatura programada.   |
| JCPDS                      | Joint Committee on Powder Diffraction Standards   |
| 3 MDBT                     | 3 Metildibenzotiofeno   |

| Abreviatura | Nombre                             |
|-------------|------------------------------------|
| 3,3'DMBP    | 3,3' Dimetilbifenilo               |
| 3,7 DMDBT   | 3,7 Dimetildibenzotiofeno          |
| 4,6 DMDBT   | 4,6 Dimetildibenzotiofeno          |
| 4,6 DMHHDBT | 4,6 Dimetilhexahidrodibenzotiofeno |
| 4,6DMBP     | 4,6 Dimetilbifenilo                |

| Símbolo                           | Nombre  |
|-----------------------------------|---|
| $\bar{L}$                         | Longitud promedio de láminas de sulfuro                                   |
| $\bar{N}$                         | Número de apilamientos promedio   |
| $d'$                              | Distancia interplanar   |
| $D_p^*$                           | Tamaño de partícula promedio  |
| $D_{Pi}$                          | Tamaño de una partícula   |
| $e_{(002)}$                       | Espaciamiento basal (002) de láminas de MoS <sub>2</sub>                  |
| $K$                               | Constante de Scherrer   |
| $k$                               | Constante de velocidad de reacción para un pseudo primer orden            |
| $L_i$                             | Longitud de una partícula   |
| $n$                               | Orden de reflexión  |
| nC <sub>12</sub>                  | Normal dodecano   |
| nC <sub>16</sub>                  | Normal hexadecano   |
| $n_i$                             | Número de partículas con un tamaño determinado.                           |
| $N_i$                             | Número de apilamientos en una partícula de sulfuro de molibdeno.          |
| $X_{DBT \text{ o BP o } 46DMDBT}$ | Conversión de DBT o BP o 46DMDBT  |
| $\beta$                           | Ancho de la línea de difracción medida a la mitad de su máxima intensidad |
| $\beta_{inst.}$                   | Ancho de línea instrumental   |
| $\beta_{obs}$                     | Ancho de línea medida a la mitad de su máxima intensidad observada.       |
| $\lambda$                         | Longitud de onda.   |

---

# Resumen

---

Los actuales problemas ambientales son derivados en su mayor parte de la emisión de gases precursores de contaminantes provenientes de vehículos automotores. Por tanto, la industria de refinación del petróleo se enfrenta al reto de modificar sus procesos y mejorar sus sistemas de reacción con el fin de reducir el contenido de azufre y de aromáticos en carburantes como diesel y gasolina. Una solución a un corto plazo es el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos con una mayor actividad que los catalizadores comerciales de NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y selectividad hacia compuestos con cero contenido de hetero-átomos precursores de contaminantes (S, N, V, etc.) y que no alteren los índices de octano en gasolinas o de cetano en el diesel. Para alcanzar este propósito una opción consiste en catalizadores con fases activas de metales nobles como Pt, Pd, Ir o combinaciones de estos con propiedades catalíticas destacadas. No obstante, debido al azufre presente en las fracciones del diesel, este tipo de material se desactiva rápidamente bajo determinadas condiciones de proceso, por lo que se requiere de investigación acerca de estos catalizadores en reacciones de hidrotratamiento.

En el presente trabajo, se propone el estudio de sistemas de catalizadores basados en Pt soportados en dos materiales con base en sílice y alúmina: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un aluminosilicato laminar tipo arcilla modificado por la introducción de cationes de Zr. Estos materiales se seleccionaron en función de sus propiedades ácidas, texturales y estructurales, por lo que una arcilla pilareada con cationes de circonio (PILC-Zr) se empleó como soporte de acidez alta, mientras que el material usado como soporte moderadamente ácido fue SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, a una relación en peso Si/Al de 87/13 (SiAl). Adicionalmente se consideró  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte de referencia. Se determinó que la acidez de moderada a alta presente en estos catalizadores, provoca una diferencia en la actividad y selectividad, respecto a catalizadores comerciales de NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y que este efecto tiene que ver con la deficiencia de electrones del metal debido a la acidez del soporte, generando metales con una baja capacidad de formar enlaces con el azufre. Las muestras se caracterizaron por fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución,

quimisorción de piridina seguida por espectroscopía IR y reducción a temperatura programada. En un intento por determinar la conveniencia de estos materiales como soportes de catalizador en un proceso de hidrodesulfuración profunda de doble etapa, se sintetizaron catalizadores de Pt reducidos y bajo un tratamiento de sulfuración. Los catalizadores se probaron en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y en moléculas altamente refractarias como el 4,6-dimetildibenzotiofeno. En el caso de catalizadores de NiMoS el catalizador soportado en PILC-Zr presentó una actividad hidrogenante superior frente a catalizadores NiMoS/SiAl y NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este comportamiento es atribuible a los sitios Brønsted presentes en la PILC-Zr y a especies de NiMoS pequeñas bien dispersas en los poros del soporte. A través de los resultados de caracterización por microscopía electrónica de alta resolución, se detectó un efecto importante del tamaño de partícula derivado de las interacciones del soporte, atribuible a las propiedades superficiales del soporte y a la naturaleza química de las especies de impregnación presentes.

De acuerdo con estos resultados, la mayor contribución de este trabajo se centró en la comprensión de la función de la acidez superficial en sistemas catalíticos sulfuros y reducidos, así como el efecto de la morfología de las partículas en la actividad en reacciones de HDT. La integración de estos resultados derivó en un modelo estructural que esquematiza la HDS o la HID en estos catalizadores.

---

# PARTE I. ANTECEDENTES

---

# 1.

---

## Entorno Contextual

---

---

### *1.1 Panorama energético actual de los combustibles fósiles y problemática ambiental*

---

Actualmente, el tema de los recursos convencionales de energía ha cobrado una capital importancia a nivel mundial, sobre todo por su demanda y, en contraste, a su continua escasez. Fuentes de energía como el petróleo, el gas natural y el carbón representan, aún en este siglo, los principales combustibles para generar los satisfactores que requiere la sociedad [1-3]. Aún más, la economía mundial sigue dominada por combustibles fósiles. Para dar un ejemplo, el consumo de energía ha crecido rápidamente en países altamente industrializados tales como los países asiáticos p. ej. China, quien se ha colocado en el segundo consumidor más grande de petróleo después de E.U. Hasta la fecha, las reservas probadas de petróleo han seguido una tendencia de acuerdo a la producción. De esta manera, la relación reservas/producción (R/P) de petróleo se estima en 40 para los últimos 20 años. Esto significa que con la presente producción mundial, las reservas de petróleo conocidas hasta ahora se agotarán al menos hasta dentro de 40 años. Esto no incluye reservas aún no

explotadas y no incluye los cambios en consumo (por ejemplo el crecimiento económico-industrial en Asia) [1].

Por tanto, por varias décadas los combustibles fósiles provenientes del petróleo serán todavía insustituibles fuentes de energía en diversos sectores. Resulta interesante observar que el consumo a nivel mundial está orientado al empleo en automotores. En la figura 1.1, se muestra la distribución del consumo de estos combustibles fósiles [4]. Los datos más actuales corresponden al 2005 con un consumo 84,004.87 en miles de barriles diarios (MBD). Se observa que efectivamente combustibles como la gasolina y el diesel (conformado por el aceite combustible residuo y destilado), ocupan más del 60% de la demanda. Resulta notable la demanda del diesel, en más del 30%, debido en parte al desarrollo en máquinas a diesel con eficiencias mecánicas arriba del 40% y con un potencial de

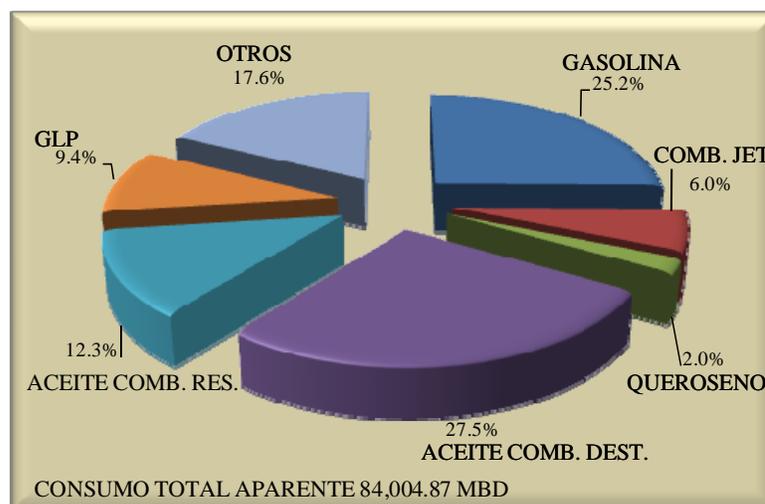


Fig. 1.1 Distribución de la demanda mundial de combustibles fósiles en el 2005.

mejora del 50%. Asimismo, las máquinas a diesel pueden optimizarse para dar bajas emisiones de partículas y bajos consumos de combustible. En otros sectores, sólo el gas licuado presenta una mayor demanda sobre el queroseno y el combustible para jet. Por lo tanto, lo anterior ha propiciado que la industria de la refinación modifique sus formas de operación, en parte para elevar la producción y sobre todo para restringirse a las nuevas legislaciones ambientales [5-9]. En este último aspecto, los severos límites en cuanto al contenido de azufre, benceno e intervalo de ebullición de gasolina y diesel han creado un cambio en los esquemas de flujo de las refinerías que hasta cierto punto, parecen más proveedoras de moléculas que innovadoras de productos finales. Así, un número de “reacciones ideales” se encuentran en estudio para cubrir la demanda. Estas incluyen la

isomerización de n-heptano a dimetil-pentano o triptentano, isomerización de parafinas y apertura del anillo (*ring opening*) con mínimo craqueo, así como también conversión de poliaromáticos a isoparafinas [8, 9].

El reto de las refinerías entonces, está orientado al elevar la producción y a la reducción de agentes contaminantes provenientes de la combustión de la gasolina y el diesel. Para ejemplificar el drástico cambio en los límites de contaminantes la tabla 1.1 muestra, los estándares fijados por la Unión Europea [3] entre 2000 y 2005. Para éste período mostrado se puede observar una disminución en contenidos de azufre casi el 70% respecto al año 2000 para gasolinas mientras que para el diesel es mayor al 80 %. Estas cantidades ofrecen un panorama de las medidas ambientales que están tomando los países industrializados.

Tabla 1.1 Estándares fijados por la Unión Europea

|                 |                          | 2000 | 2005 | Antes del 2000 |
|-----------------|--------------------------|------|------|----------------|
| Gasolina        |                          |      |      |                |
| Azufre          | ppm, max.                | 150  | 50   | 500            |
| Aromáticos      | vol.% max.               | 42   | 35   | n.r./40        |
| Olefinas        | vol.% max.               | 18   | 18   | n.r.           |
| Benceno         | vol.% max.               | 1    | 1    | 1/5            |
| Diesel          |                          |      |      |                |
| Azufre          | ppm, max.                | 350  | 50   | 500            |
| Densidad        | Kg/m <sup>3</sup> , max. | 845  | 845  | 860            |
| No. de Cetano   | Min.                     | 51   | 51   | 49             |
| T <sub>95</sub> | °C, max                  | 360  | 360  | 370            |

n.r. no restringido

Así, la tendencia a nivel mundial plantea una nueva reformulación de combustibles que evite el daño a los diversos ecosistemas de la tierra. En el caso de las gasolinas, el problema está dominado por la remoción de azufre de la nafta de FCC, el cual contribuye a mas o menos el 35% del pool de gasolina pero con un contenido de azufre del 90%. La reducción de azufre en gasolinas (de 330 a 30 ppm) deberá evitar la disminución del número de *octano*. El problema se complica por los altos contenidos de olefinas de la nafta de FCC la cual contribuye a un mejoramiento en el número de octano. En el caso del diesel, el problema de la reducción profunda del azufre de 500 a menos de 15 ppm, es más complicado debido en parte por efectos *inhibidores* de poliaromáticos y compuestos nitrogenados en la alimentación, así como también del H<sub>2</sub>S en el producto. En el caso del diesel, deberá estar constituido por parafinas lineales con un número de átomos de carbono en un intervalo de 10 a 20, aunque un número amplio de ramificaciones sería benéfico debido a sus propiedades congelantes. Desafortunadamente, como ya se mencionó, están presentes poli aromáticos provenientes de las

mezclas de cortes pesados en el *pool*. La incorporación de especies más hidrogenadas eliminará los componentes de más alto punto de ebullición, los cuales son precursores de partículas suspendidas (*PM10*, *PM* acrónimo del inglés *particulate matter*), problema actual en vehículos a diesel [7-9].

El problema de la remoción del azufre parece más serio, no sólo por los cada vez más bajos límites en cuanto al contenido de azufre en los productos finales de gasolina y diesel, sino también por la cada vez más alta concentración de organoazufrados en el crudo extraído. La figura 1.2 muestra datos recientes del contenido promedio de S en los crudos refinados en E.U.

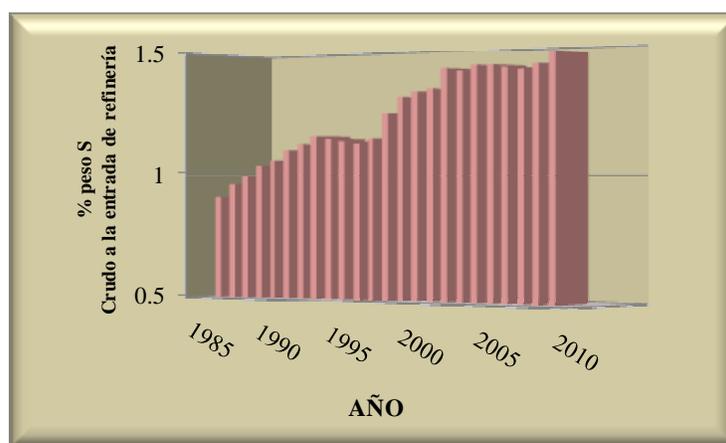


Fig. 1.2 Contenido de S en crudos de petróleo antes de refinación en E.U.

De esta manera los crudos extraídos de los E.U. tienden hacia contenidos de azufre más altos que aquellos obtenidos en el Este de Europa. Por ejemplo, en el 2000 las alimentaciones promedio de crudo a las refinerías contenía 1.35% peso de S, mientras la alimentación en una refinería Europea fue de 1% peso de azufre [10]. Para el caso particular de México el panorama no es nada alentador. La siguiente sección presenta una perspectiva general sobre este tema.

## 1.2 Análisis de los crudos y combustibles en México

De acuerdo al anuario estadístico 2009 de PEMEX [11], la producción de petróleo crudo en nuestro país fue de 2792 miles de barriles diarios (mbd) en el 2008, ocupando el 6° lugar a nivel mundial después de China, y primer lugar en Latinoamérica seguido de Canadá. Rusia ocupa el primer lugar a nivel mundial con el 13.4 % de la producción total mundial (72969 mbd), casi cuatro veces más que

la producción en México (4.0%), seguido de Arabia Saudita (12.4%) y EU (6.7%). Esto posiciona a nuestro país como uno de los principales productores de petróleo en América Latina como previamente se mencionó. Sin embargo, en cuanto a la capacidad de procesamiento PEMEX ocupa un 14° lugar con 1540 mbd casi cinco veces menos que Exxon Mobil (EU) o casi dos veces por abajo la capacidad de procesamiento incluso de PDVSA, debido probablemente a la dificultad de los crudos a procesar. De acuerdo al anuario se procesan tres tipos de crudos, principalmente: *olmeca*, *istmo* y *maya*. El crudo *maya*, es un petróleo crudo pesado con densidad de 22 °API y 3.3% de azufre en peso, el crudo *istmo* es un crudo ligero con densidad 33.6 °API y 1.3% de azufre, finalmente el *olmeca* es un crudo superligero con densidad de 39.3 °API y 0.8% de azufre en peso. La figura 1.3A y 1.3B, muestra la evolución de los volúmenes producidos de tales crudos y la producción total para el 2008 de cada uno de ellos, respectivamente. Los crudos mayormente extraídos son del tipo maya, es decir crudos pesados. De acuerdo a la figura 1.3A la producción de crudo maya presenta una evolución creciente y representa en promedio el 60% de la producción total de los crudos extraídos (figura 1.3B).

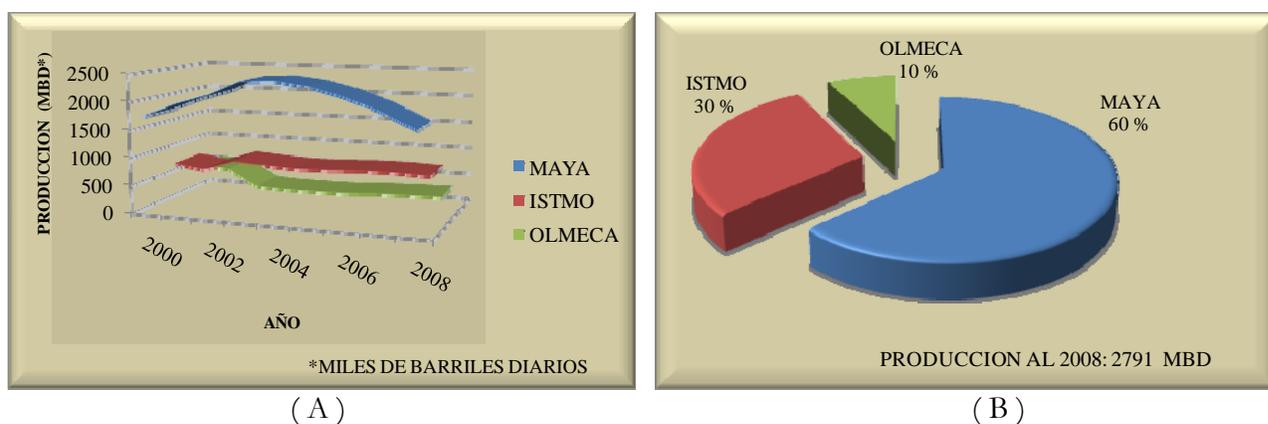


Fig. 1.3 Volúmenes de producción en miles de barriles por día A) Producción anual, B) Producción en 2008.

De igual forma los volúmenes de venta totales de exportación para el 2008, representó el 87% para el crudo maya arriba del olmeca e istmo. Esta es una consecuencia lógica al observar los resultados de producción de crudos. No obstante, el procesamiento de este tipo de hidrocarburo es mucho más complicado por la gran cantidad de compuestos organoazufrados que contiene, difíciles de remover. Por lo que PEMEX procesa diferentes combustibles con niveles bajos de S. En cuanto a gasolinas, la paraestatal procesa tres tipos de gasolinas Nova/base, con un alto contenido de plomo, PEMEX

Magna sin plomo y PEMEX Premium la cual no contiene plomo y tiene un mayor octanaje (92 octanos frente a 87 de Magna), dichas gasolinas se han ido ajustando a los estándares internacionales en cuanto a contenido de S, no obstante aún se tiene una concentración por arriba de la norma (> 250 ppm). Para el combustible diesel, se elaboran el diesel desulfurado y el PEMEX diesel, en estos combustibles el contenido de azufre es de 30 ppm aún elevado para las normas internacionales (< 15 ppm). En la figura 1.4 se presenta la producción de los combustibles mencionados, es evidente la reducción de la gasolina nova debido a que esta contenía un alto contenido de plomo (en forma del tetraetilo de plomo), resultando altamente nociva para el medio ambiente. En respuesta a las demandas ambientales, la paraestatal elabora una gasolina libre de plomo de bajo octanaje, que después mejoraría con la gasolina Premium, aunque definitivamente su producción es superada en mucho, por la gasolina Magna (figura 1.4). En cuanto al diesel, el panorama no es muy alentador, ya que de acuerdo a la figura 1.4, el diesel desulfurado no se produce desde el 2002, mientras que

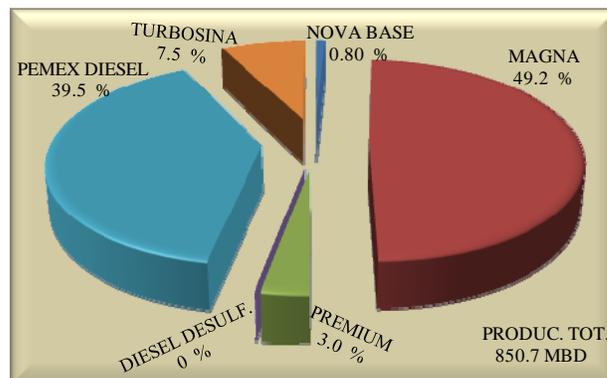
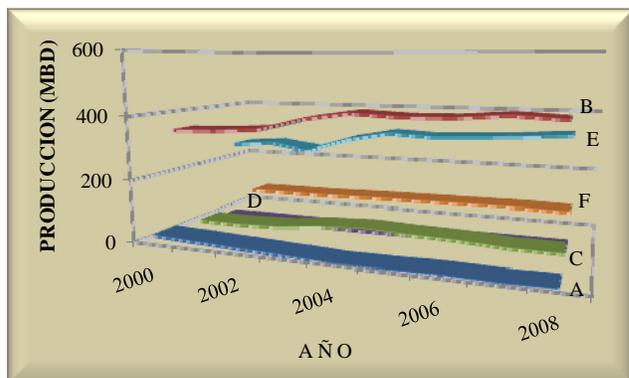


Fig. 1.4 Principales combustibles producidos: A) Nova/Base, B) MAGNA, C) Premium, D) Diesel desulf., E) PEMEX diesel y F) Turbosina.

Fig. 1.5 Producción de combustibles en el 2008.

PEMEX diesel presenta una mayor producción para cubrir la demanda y las exigencias ambientales; sin embargo, como se mencionó anteriormente, contiene más de 300 ppm de S, lo cual parecería una contradicción de la paraestatal en cuanto a protección ambiental. Aún más en la figura 1.5 se muestra la distribución de productos para el 2008, perfectamente se observa que la producción se enfoca en el PEMEX diesel y en la gasolina MAGNA más que en el diesel desulfurado o la gasolina premium.

Al parecer los datos anteriores mostrarían un desacuerdo de la paraestatal a sus compromisos de cuidado ambiental. Aparentemente no existe una razón para este comportamiento, pero es evidente

que podría estar relacionado con la complejidad de los procesos tecnológicos de elaboración de dichos combustibles.

Las gasolinas, por ejemplo, se obtienen por medio de varios procesos hasta alcanzar la calidad requerida o bien en el cumplimiento de las restricciones ambientales. Así, el *reformado* es un producto obtenido del proceso de *reformación catalítica* de naftas primarias hidratadas, del que se obtiene un alto contenido de aromáticos pero sin azufre y con un buen índice de octano; la *gasolina catalítica* (conocida en la industria como *gasolina de FCC*), resultado del proceso de desintegración catalítica de los destilados pesados obtenidos en plantas de destilación primaria de alto vacío (gasóleos pesados primarios, ligero y pesado de vacío), es de alta concentración de aromáticos, olefinas y azufre; *compuestos isomerizados* (generalmente isómeros de pentanos y hexanos), se obtienen de la conversión de la fracción ligera de la nafta primaria; este componente es parafínico y sin azufre; *alquilados*, productos obtenidos de conversión de olefinas (butilenos) y de isoparafinas (isobutano), de donde se producen parafinas ramificadas; de alto octano y con muy bajo contenido de azufre; los éteres (compuestos oxigenados como el MTBE y TAME), se producen a partir de las olefinas producidas en las FCC's, productos de alto octano y con muy bajo contenido de azufre; los *butanos*, son gases subproductos de varios procesos en las refinerías, los cuales se someten a fraccionamiento para separarlos del propano y el propileno, siendo la fuente principal el proceso de *desintegración catalítica*; son de alta concentración de olefinas y mediano contenido de azufre; las *naftas primarias hidrodesulfuradas*, son el producto obtenido al aplicar el proceso de *hidrotratamiento* (HDT, eliminación de *heteroátomos* en presencia de hidrógeno, tal como se describe en detalle más adelante), las naftas primarias que son usadas principalmente como alimentación del proceso de reformación de naftas, son productos con índice de octano bajo y nulo contenido de azufre.

Por otro lado, el diesel, obtenido en los inicios de la industria petrolera de las plantas de destilación atmosférica y de ahí enviado al consumidor, se mejora actualmente a través del *HDT*, específicamente por medio de la *hidrodesulfuración* (HDS). En este proceso, se someten los gasóleos primarios, gasóleos de vacío, productos de desintegración, así como los obtenidos en las plantas de *hidrodesintegración*. De acuerdo con esto, para ambos combustibles, el proceso importante para su mejoramiento es la HDS, proceso que cobraría una mayor importancia para alcanzar los estándares internacionales en cuanto al contenido de S en combustibles fósiles.

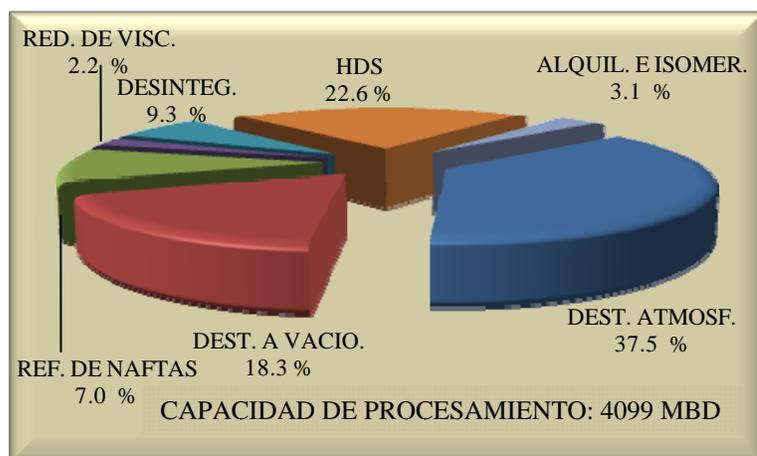


Fig. 1.6 Distribución de la capacidad de procesamiento de crudos en el 2008.

En efecto, de acuerdo a la figura 1.6, en el 2008 la capacidad de procesamiento para la *hidrodesulfuración* fue de casi 23% situando a este proceso entre los más importantes en el tratamiento de combustibles después de la destilación atmosférica [11].

En conclusión, en lo que respecta a México es todavía imperiosa la necesidad de mejorar los procesos ya instalados o bien de introducir nuevas tecnologías para perfeccionar la calidad del diesel y gasolina, si se quiere abatir los altos niveles de contaminantes que aún se manejan. Para alcanzar lo anterior, resulta evidente que los procesos de HDT – en especial la HDS y la HID-, requieren de una mayor consideración; sobre todo a la modificación del *componente catalítico*, como tratará de mostrarse en los capítulos siguientes. No obstante, debe considerarse que este proceso si bien hasta el momento adecuado, no es el único y en el apéndice A se ofrece una somera revisión de procesos alternativos, distintos al HDT muchos de ellos, incluso, aún en estudio.

### 1.3 Reactividad de compuestos azufrados provenientes de cortes petroleros

Como se pudo observar en las secciones anteriores, la remoción de precursores de contaminantes en los combustibles finales de diesel y gasolina se vuelve cada vez más complicada, sobre todo por el cada vez más alto contenido de azufre en los crudos del petróleo. En el caso del diesel el problema es más serio debido también a que el *aceite cíclico ligero (Light cycle oil)* proveniente del proceso FCC se encuentra en una alta proporción y posee también un alto contenido de compuestos refractarios de

azufre. De igual manera para la gasolina, la nafta de FCC es la principal fuente de la mezcla de gasolinas, sólo que cuenta con el 90% de azufre en el *pool* de gasolinas. Por tanto, es imperiosa la necesidad de incorporar procesos donde se elimine el azufre. No obstante, hasta este momento no se ha mencionado nada acerca del tipo de moléculas azufradas presentes en dichos combustibles lo cual es importante dado que algunas de ellas presentan una menor o mayor reactividad.

La gasolina, el diesel y combustibles para avión, se han analizado por diferentes técnicas para determinar las principales moléculas de organoazufre presentes [6-8], entre ellas la cromatografía de gases con detectores de quimioluminiscencia, de fotoionización de UV, espectroscopías de masas, etc. De acuerdo con estos análisis, se ha podido establecer que las principales moléculas presentes en las gasolinas son del tipo tiofénico (TP), mientras que en el diesel son dibenzotiofenos (DBT) y sus respectivos dialquilados; para combustibles de avión se encontraron compuestos del tipo benzotiofénicos (BTP) y dialquilados de BTP. La tabla 1.2 resume lo anterior.

Tabla 1.2 Compuestos azufrados típicos en combustibles[7].

| Combustible  | Corriente de refinería   | Compuestos de Azufre  |
|--|--|---|
| Gasolina (298 – 700 K)*                                      | Nafta de la destilación primaria; nafta de FCC, nafta del coquizador | Mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofeno y sus derivados alquilados   |
| Diesel (430 – 650 K)*  | Destilados medios; aceite cíclico ligero; aceite del coquizador      | Benzotiofenos alquilados; dibenzotiofenos (DBT); dibenzotiofenos alquilados.  |
| Combustibles para avión (400 – 570 K)*                       | Queroseno; nafta pesada; destilados medios                           | Mercaptanos, benzotiofenos, benzotiofenos alquilados  |
| Gasóleos (no combustibles para automóvil y gasóleos pesados) | Gasóleos pesados; gasóleo de vacío; residuos de destilado.           | Compuestos azufrados que contienen más de tres anillos poli-cíclicos, incluyendo DBT, benzonaftotiofenos (BNT), fenantro [4,5-b,c,d]tiofeno (PT) y sus derivados alquilados y naftotiofenos (NT). |

\* Intervalo en la temperatura de ebullición.

Desde la década de los setenta, el problema de la remoción de azufre de cortes petroleros ha resultado ser un tema extenso y de creciente interés [12-18]. En estos estudios se había detectado ya, que ciertas moléculas azufradas permanecían después de un proceso de HDS, aún a condiciones muy severas. Estos compuestos organoazufrados están presentes en casi todas las fracciones del petróleo crudo destilado y se ha determinado que las fracciones con punto de ebullición alto contienen relativamente más azufre con un consecuente peso molecular elevado. Por lo tanto, en los procesos de HDT deben considerarse un amplio espectro de compuestos conteniendo azufre desde el punto de vista de su reactividad. La reactividad de compuestos organoazufrados varía ampliamente dependiendo de su estructura y la localización del átomo de azufre. Las fracciones de bajo punto de

ebullición contienen principalmente compuestos orgánicos alifáticos: mercaptanos, sulfuros y disulfuros [7-8, 19-21]. Estos son muy reactivos en procesos convencionales de HDT y pueden removerse fácilmente del combustible. Para fracciones de punto de ebullición superior, tales como cortes pesados (*straight run*) de nafta, cortes pesados de diesel y nafta ligera de FCC, los compuestos organoazufrados son predominantemente compuestos con anillos tiofénicos. Estos compuestos incluyen tiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados alquilados; los cuales son menos reactivos que los mercaptanos y sulfuros para convertirse por HDT. Las mezclas más pesadas del pool de gasolina y diesel – fondos de nafta de FCC, nafta coquizada, FCC y diesel coquizado – contienen principalmente benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos (DBT) y alquildibenzotiofenos, así como también compuestos azufrados polinucleares, los compuestos son menos reactivos en la reacción de HDS. En la figura 1.7 se muestran los principales organoazufrados presentes en la gasolina, combustible para avión y el diesel. La reactividad en la HDS de las moléculas disminuye al incrementar el tamaño de las mismas de acuerdo al orden: mercaptanos > tiofeno > tiofenos alquilados > benzotiofenos > benzotiofenos alquilados > dibenzotiofenos > dibenzotiofenos alquilados sin sustituyentes en las posiciones 4 o 6 > dibenzotiofenos alquilados con

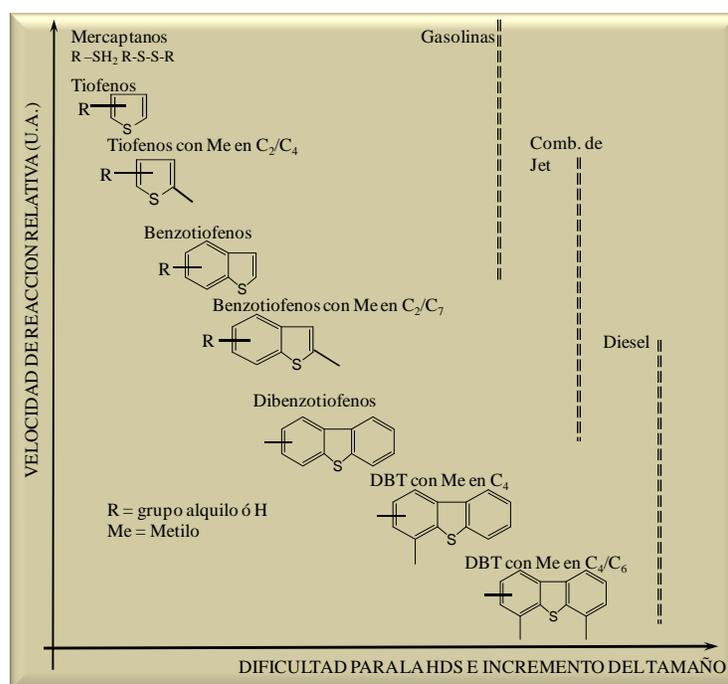


Fig. 1.7 Análisis cualitativo de moléculas azufradas refractarias [6].

sustituyentes alquilo en la posiciones 4 y 6. Por tanto, los compuestos de azufre más *refractarios* son los *dibenzotiofenos alquil sustituidos* con grupos cercanos al átomo de azufre. Dichos grupos alquilo son los responsables de crear impedimentos *estéricos* a la reacción de HDS [7, 8].

El otro problema en consecuencia, está vinculado con el incremento en la demanda de H<sub>2</sub> al tratar de remover organoazufrados cada vez más *refractarios*. Por lo que algunos procesos distintos al HDT, cobran mayor importancia debido al bajo ó nulo consumo de dicho reactivo. Sin embargo, muchos de ellos se encuentran aún en la etapa de investigación básica por lo que a un corto plazo los procesos de HDT siguen siendo los más viables para la eliminación de contaminantes. La siguiente sección describe dichos procesos.

---

#### 1.4 Generalidades de los procesos de hidrotratamiento

---

El proceso de HDT consiste en la reacción de cualquier fracción del petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador. Se emplea ampliamente en las refinerías para remover las impurezas indeseables tales como azufre, nitrógeno, moléculas insaturadas y metales [22, 23]. Se subdivide en *hidroconversión* e *hidropurificación*. La *hidroconversión* involucra un cambio profundo en las moléculas de hidrocarburo mientras que en la *hidropurificación* ocurren modificaciones menores en el esqueleto molecular promedio de los hidrocarburos en la alimentación. Estas últimas reacciones implican hidrogenólisis de moléculas conteniendo azufre (*hidrodesulfuración*, HDS), nitrógeno (*hidrodenitrogenación*, HDN), u oxígeno (*hidrodeoxigenación*, HDO) y moléculas de órganometales (*hidrodemetalización*, HDM), así como también para algunos componentes de olefinas insaturadas o componentes aromáticos (*hidrogenación*, HID). De igual manera la fragmentación de moléculas pesadas en moléculas aprovechables se lleva a cabo durante el *hidrorrompimiento* (HR). En todas estas operaciones se emplean catalizadores bi-metálicos sulfuros que asocian metales de los grupos VI (Mo, W) con metales del grupo VIII (Co, Ni) [17-24]. En la industria de la refinación se emplean alternativamente los sulfuros de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, aunque este último es más caro que el Mo, por lo que solamente se utiliza para condiciones severas de HDT, como el HR [22, 23]. Asimismo, debido a que catalizadores de NiMo son generalmente más activos para la eliminación de azufre por la ruta de HID indirecta son utilizados para la HID y la HDN, mientras que catalizadores CoMoS son más

activos por la ruta DDS, por lo que se prefieren en la HDS [25-27]. Estos catalizadores se han estudiado extensivamente en las reacciones de HDT, por lo que se han propuesto diversos modelos de las estructuras y de los sitios donde se lleva a cabo la reacción, es decir de los sitios activos [22, 23]. En la figura 1.8 se resume de manera esquemática las diferentes formas en las que el ion Ni (ó Co) puede estar presente como promotor del MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

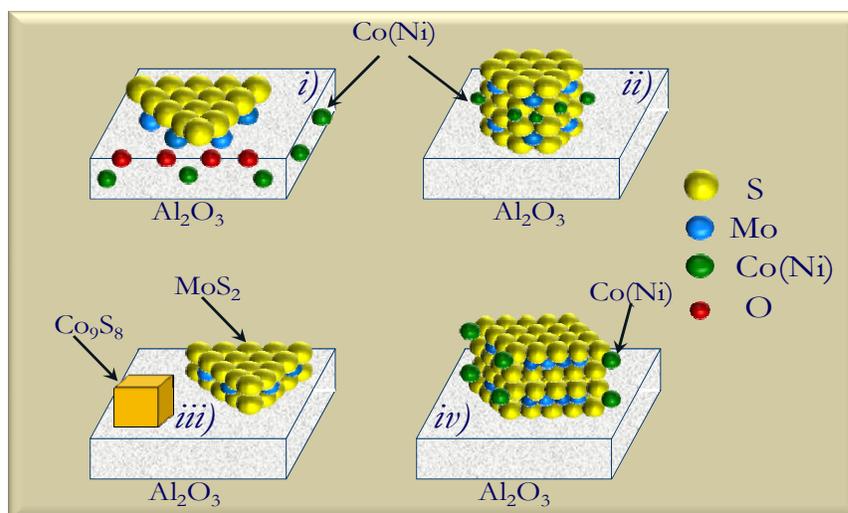


Fig. 1.8 Estructuras en las que el Ni (ó Co) puede estar presente en MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 1.4.1 Modelos estructurales de catalizadores sulfuros promovidos

Se han propuesto diversos modelos estructurales para conocer la relación entre la estructura y la actividad catalítica:

##### *i) Modelo de la monocapa*

En este modelo las especies de Mo se encuentran enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción ocurre vía puentes de oxígeno de los grupos OH superficiales. La incorporación de los iones Mo<sup>6+</sup> se compensa por una “cobertura” de iones O<sup>2-</sup> en la superficie de la monocapa. El Ni (o Co) está en posición tetraédrica en la superficie de la alúmina, reemplazando los iones Al<sup>3+</sup>. El efecto promotor del Ni(Co) resulta de un incremento de la estabilidad de la monocapa de Mo provocado por la presencia de cationes de aluminio reemplazados en la capa superficial adyacentes a la monocapa. Los iones sulfuro (S<sup>2-</sup>) reemplazan los iones oxígeno (O<sup>2-</sup>) por medio de la

sulfuración, y debido al gran tamaño de los iones de azufre, un máximo de solamente un ión de azufre por dos de oxígeno puede ser incorporado a la monocapa.

*ii) Modelo de intercalación (o pseudo-intercalación)*

Este modelo supone que sobre la alúmina se forma el MoS<sub>2</sub> y que este consiste de estructuras en forma de placas, cada una de las cuales comprime un plano de átomos de Mo (W) insertados entre dos planos hexagonales de átomos de azufre. Los iones de Ni (Co) ocupan posiciones de intercalación octaédricas entre los planos. Sin embargo, debido a que la intercalación del Ni y el Co en cristales ideales de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>) no es energéticamente posible, el modelo se modifica tal que la intercalación se restringe a las superficies de borde de la red de MoS<sub>2</sub> (WS<sub>2</sub>). Por lo que a este modelo se le ha llamado también el *Modelo de pseudo-intercalación*.

*iii) Modelo de contacto de sinergia*

Este modelo también se basa en la presencia de especies de MoS<sub>2</sub> y que el efecto promocional del Ni (Co) ocurre en la interfase entre las especies de MoS<sub>2</sub> y el Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> termodinámicamente favorecidas, esto es, un modelo de contacto de sinergia. La transferencia de electrones en la interfase explica este sinergismo de contacto entre las dos fases. Recientemente, Delmon et al. [22] modificaron este modelo, reconociendo que el contacto es entre la fase CoMoS y el Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> en lugar de MoS<sub>2</sub>. Esto sugiere que el *hidrógeno spillover* producido por Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> podrá activar, por control remoto, las especies CoMoS.

*iv) Modelo de decoración de borde (Modelo de la fase Ni(Co)MoS).*

Originalmente propuesto por Ratnasany et al. y después mejorado por Topsøe supone la presencia de una fase Ni(Co)MoS [22, 23, 25]. En un catalizador soportado en alúmina esta fase se encuentra presente como una lámina simple de S – Mo – S, con Ni (Co) presente en sitios de Mo. La fase CoMoS son estructuras parecidas al MoS<sub>2</sub> con átomos de promotor localizados en los bordes de sitios penta-coordinados (parecido a una geometría tetragonal piramidal) en los planos de borde (10 $\bar{1}$ 0) del MoS<sub>2</sub>. Candia et al. [22] encontraron que variando la temperatura de calcinación se encuentran al menos dos tipos de estructuras CoMoS: las estructuras *Co-Mo-S(I)*, las cuales tienen una fuerte interacción electrónica con el soporte pero de menor actividad catalítica que estructuras tipo *Co-Mo-S(II)*, de interacción débil. Diversos estudios han demostrado [7, 8, 25-26] que láminas simples de MoS<sub>2</sub> con Co en sus bordes son *Co-Mo-S(I)*, mientras que especies de MoS<sub>2</sub> en multiplacas con Co, excepto la base de la placa, son del tipo *Co-Mo-S(II)*.

1.4.2 Hidrodesulfuración profunda y el proceso de doble etapa

En general, se ha denominado *hidrodesulfurización profunda* del diesel [6-8, 26-35], a las operaciones de remoción de S que llevan a combustibles con contenidos de S entre 10 y 15 ppm, por lo que este proceso implica el tratamiento de moléculas azufradas cada vez menos reactivas tales como las que se revisaron en la sección 1.3. Varios autores [25-34], puntualizaron que el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6 dimetildibenzotiofeno son los compuestos más apropiados para investigaciones de candidatos de catalizador y mecanismos de reacción [28, 37-38]. En particular la pobre reactividad del 4,6 DMDBT, se atribuye a *efectos estéricos* sobre la adsorción [18-19]. No obstante, Ishihara et al. [34] empleando catalizadores de CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontraron que los calores de adsorción de dibenzotiofeno, 4metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno fueron de 50, 84 y 88 kJ/mol, respectivamente. Por tanto, según estos autores la baja reactividad no se debe a una inhibición de la adsorción del reactante, sino a *impedimentos estéricos* al rompimiento del enlace del azufre en los compuestos adsorbidos. Es por esta razón que los refinadores han implementado nuevos catalizadores o nuevos procesos para la eliminación de este tipo de moléculas.

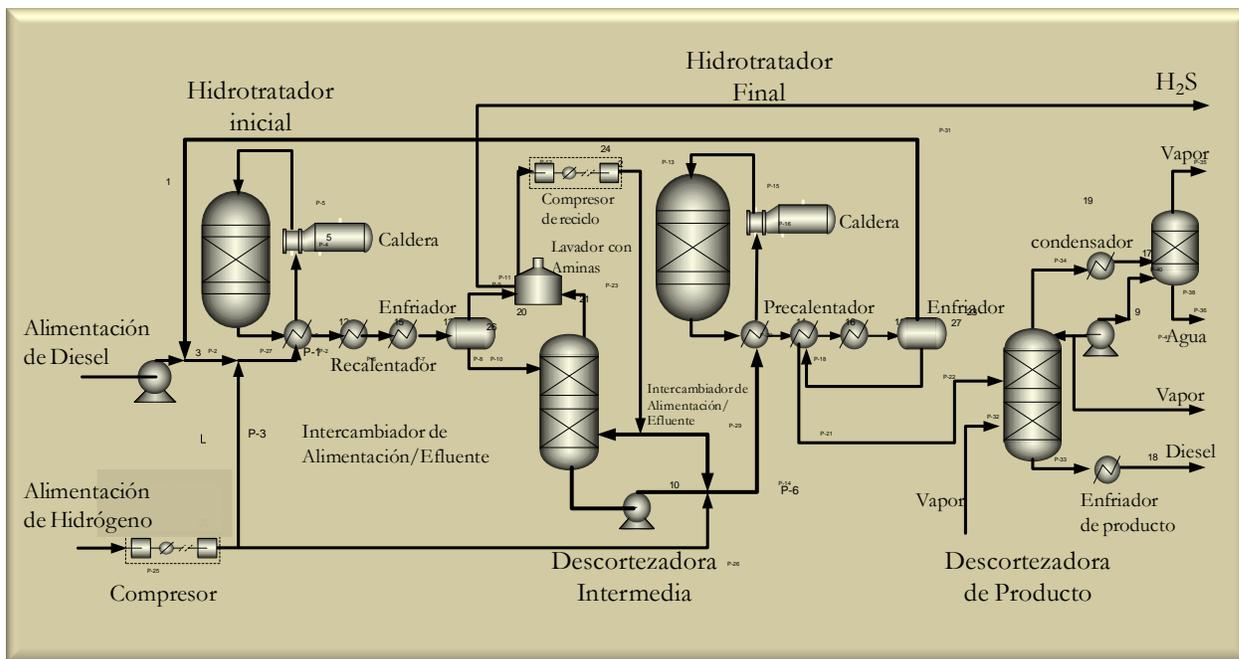


Fig. 1.9 Proceso de doble etapa propuesto por Topsøe.

Uno de estos procesos de *HDS profunda* es el de *doble etapa* [7-8, 23, 26-35]. Este proceso se caracteriza por utilizar un catalizador convencional NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la primera etapa y en la

segunda etapa un metal noble. El resultado es la de un combustible diesel con bajo contenido de organoazufrados pero también con un bajo contenido de aromáticos. Un ejemplo de este tipo de proceso es el propuesto por Töpsoe el cual se muestra en la figura 1.9 [30]. Este proceso consiste de cuatro secciones principales: un *HDT inicial*, *descortezadora intermedia*, *HDT final* y *descortezadora del producto*. En la sección de *HDT inicial*, los contenidos de azufre y nitrógeno se reducen a niveles que permitan al catalizador en el *HDT final* alcanzar el grado requerido para la saturación aromática. Parte de la conversión aromática se alcanza en esta sección, pero tal conversión se presenta de di o tri-aromáticos a monoaromáticos. La disposición del proceso es como el de una unidad convencional de HDT de diesel. El reactor normalmente alcanza una alta actividad catalítica empleando catalizadores de NiMoS. El efluente del reactor se enfría, el gas junto con el líquido se separa. El líquido va a la *descortezadora intermedia* donde el H<sub>2</sub>S disuelto y el amoníaco se eliminan usando vapor o hidrógeno reciclado. El *HDT final* utiliza un proceso similar al HDT inicial. La columna *descortezadora de producto* remueve al H<sub>2</sub>S disuelto en los gases y la pequeña cantidad de nafta formada en el proceso. El gas de salida del segundo reactor contiene solamente cantidades menores de H<sub>2</sub>S.

A través de este proceso se observa una mejora en tres números de cetano y éste dependerá del contenido de aromáticos en la alimentación. Algunas características de alimentación y del producto final de las fracciones tratadas por el proceso Töpsoe se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3 Resultados del HDT bajo el proceso Töpsoe en una fracción de diesel.

|                               | Alimentación | Productos |          |
|-------------------------------|--------------|-----------|----------|
|                               |              | 1a etapa  | 2a etapa |
| Densidad                      | 825          | 814       | 805      |
| S (ppm)                       | 3500         | 10        | <1       |
| N (ppm)                       | 20           | <1        | <1       |
| Aromáticos (% vol)            | 24           | 18        | 4        |
| Conv. de diesel (% vol)       | -            | 99        | 97       |
| Conv. de Nafta(180 °C-% vol.) | -            | 1         | 3        |
| Índice de cetano              | 49           | 52        | 55.5     |

Es importante mencionar que los tipos de catalizadores empleados en la segunda etapa pueden consistir de metales nobles depositados sobre zeolitas o silica-alúminas [29-34, 38-39]. Sin embargo, estos catalizadores muestran baja resistencia al azufre y al nitrógeno. Por esta razón, el desarrollo en la investigación de la *HDS profunda* ha involucrado, paulatinamente, no solamente condiciones de operación sino también el desarrollo de nuevos catalizadores que incluyan nuevas fases activas de metales nobles principalmente: Pt, Pd, Pt-Pd, Re, Ru o combinaciones con Mo [40-41] o con nuevos

materiales porosos, como los óxidos mixtos, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> u óxidos simples; ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> o bien arcillas pilareadas [42-46], capaces de remover también moléculas aromáticas. La discusión sobre tales estudios se reserva para el siguiente capítulo, debido a que su análisis y discusión es fundamental para el presente trabajo. Basta decir que los procesos de HID actuales para el tratamiento de combustibles como el diesel con concentraciones no reguladas de aromáticos deben contemplar la resistencia al envenenamiento por S y/o la remoción del mismo.

---

### 1.5 Comentarios finales del capítulo

---

De acuerdo con este capítulo el producir combustibles cada vez más limpios, libres de precursores de contaminantes, se torna cada vez más complejo, sobre todo por las estrictas regulaciones ambientales y los requerimientos de calidad del diesel ó gasolina. El problema radica también en los crudos extraídos, en la mayoría de los países productores de petróleo, son cada vez más pesados y con un contenido elevado de moléculas azufradas. Por lo que para cubrir la demanda, se requieren de procesos más efectivos que logren alcanzar niveles nulos de S o de compuestos aromáticos. El proceso de doble etapa, como el propuesto por Töpsøe, podría alcanzar niveles bajos de contaminantes en el diesel. Según este proceso a la salida de la primera etapa el contenido de S es inferior a las 20 ppm lo cual favorece a que el catalizador de la segunda no sea envenenado por S, y que los niveles de aromáticos sean reducidos por debajo de las 10 ppm, aunque también debido a la actividad *hidrogenante* del catalizador se podrían alcanzar niveles inferiores de S por debajo de las 5 ppm. Por tanto, si bien el catalizador convencional de fases sulfuros NiMo(W)-S (o CoMo(W)-S) empleado en la primera etapa, reduce el máximo contenido de S, resulta interesante estudiar el comportamiento del catalizador de metales nobles empleado en la segunda, dado que en esta etapa se tratan a las moléculas más *refractarias* como el 4,6 DMDBT.

Se debe aclarar hasta este punto que el término de *HDS profunda*, no se refiere entonces únicamente a la reducción de S en la primera ó segunda etapa, sino más bien al efecto combinado de ambas. El comportamiento de los catalizadores en cada una de esas etapas se sigue investigando, y quizá el más conocido dada su amplia utilidad en los comienzos del HDT son los catalizadores sulfuros. Sin embargo, dada la alta actividad y selectividad de catalizadores de metales nobles, el interés de varios

grupos de investigación en los procesos de HDT estará centrado en estos tipos de catalizadores, ya sea en el soporte ó en las fases activas depositadas.

Por tanto, en el siguiente capítulo se analizan y discuten las principales investigaciones sobre la HDS profunda. En una primera sección se profundiza en conceptos básicos del HDT, como su termodinámica y reactividad de moléculas, posteriormente se abordaran los nuevos desarrollos sobre el comportamiento de catalizadores de metales nobles y de los soportes empleados.

## Referencias del Capítulo 1.

- [1] “World oil Outlook”, [http://www.eia.doe.gov/oil\\_gas/petroleum/info\\_glance/petroleum.html](http://www.eia.doe.gov/oil_gas/petroleum/info_glance/petroleum.html), 2010.
- [2] “Crude Oil Input Qualities” [http://tonto.eia.doe.gov/dnav/pet/pet\\_pnp\\_crq\\_dc\\_u\\_nus\\_m.htm](http://tonto.eia.doe.gov/dnav/pet/pet_pnp_crq_dc_u_nus_m.htm), 2010.
- [3] “Communication from the commission to the european parliament and council. A Competitive Automotive Regulatory Framework for the 21st Century” [http://ec.europa.eu/prelex/detail\\_dossier\\_real.cfm?CL=en&DosID=195351](http://ec.europa.eu/prelex/detail_dossier_real.cfm?CL=en&DosID=195351), 2010.
- [4] “World Apparent Consumption of Refined Petroleum Products, 2005”, <http://www.eia.doe.gov/emeu/iea/pet.html>, 2010.
- [5] J. R. Rostrup Nielsen (2004), **Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis**, *Catal. Rev.* 46 (3-4)247-270.
- [6] C. Song, X. Ma (2003), **New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization**, *Appl. Catal. B: Environmental* 41, 207–238.
- [7] C. Song (2003), **An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel**, *Catal. Today* 86, 211–263.
- [8] I.V. Babich, J.A. Moulijn (2003), **Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review**, *Fuel* 82, 607–631
- [9] C. Marcilly (2003), **Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals**, *J. of Catal.* 216, 47–62.
- [10] “U.S. Sulfur Content (Weighted Average) of Crude Oil Input to Refineries (Percent)”, <http://tonto.eia.doe.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=PET&s=MCRS1US2&f=A>, 2010.
- [11] “ANUARIO ESTADISTICO PEMEX 2009”, <http://www.ri.pemex.com/index.cfm?action=content&sectionID=134&catID=12202>, 2010.
- [12] J.F. Lepage (1987), *Applied heterogeneous Catalysis*, Technip, París
- [13] C. N. Satterfield (1991), *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, 2nd ed., Mc Graw-Hill, U.S.
- [14] R. Galiasso; W. García; M. M. Ramírez de Agudelo; P. Andreu (1984), **Hydrotreatment of Cracked Light Gas Oil**, *Catal. Rev. Sci. and Eng.* 26(3) 445 – 480.
- [15] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit (1979), *Chemistry of catalytic processes*, Mc Graw-Hill, New York.
- [16] R. Prins; V. H. J. De Beer; G. A. Somorjai (1989), **Structure and Function of the Catalyst and the Promoter in Co—Mo Hydrodesulfurization Catalysts**, *Catal. Rev. Sci. and Eng.* 31(1) 1 – 41.

- [17] N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates (1979), **Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The relative reactivities**, *J. of Catal.* 57(3) 509-512.
- [18] M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, N. K. Nag, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart (1980), “**Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**”, *J. of Catal.* 61(2) 523-527.
- [19] M. J. Girgis, B.C. Gates (1991), **Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2021-2058.
- [20] M. J. Girgis, B. C. Gates (1994), **Catalytic Hydroprocessing of Simulated Heavy Coal Liquids. 1. Reactivities of Aromatic Hydrocarbons and Sulfur and Oxygen Heterocyclic Compounds**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1098-1106.
- [21] M. J. Girgis, B. C. Gates (1994), **Catalytic Hydroprocessing of Simulated Heavy Coal Liquids. 2. Reaction Networks of Aromatic Hydrocarbons and Sulfur and Oxygen Heterocyclic Compounds**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 2301-2313.
- [22] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth (1996), *Hydrotreatment Catalysis*, Springer-Verlag, Germany.
- [23] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian (1999), *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Wiley-VCH, Germany.
- [24] R. Chianelli (1984), **Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts**, *Catal. Rev.: Sci. and Eng.* 26(3)361 – 393.
- [25] H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P. L. Hansen, G. Hytoft, R. G. Egeberg, K. G. Knudsen (2005), **The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 107–108, 12–22.
- [26] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot, M. Lemaire (2003), **Deep desulfurization: reactions, catalysis and technological challenges**, *Catal. Today* 84, 129-138.
- [27] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat (2008), **Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 130, 3–13.
- [28] F. Bataille, J-L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire (2000), E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, **Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism**, *J. of Catal.* 191, 409–422.
- [29] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe (1999), **Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel**, *Appl. Catal. A: General* 189, 205–215.
- [30] B. H. Cooper, B. B. L. Donniss (1996), **Aromatic saturation of distillates: an overview**, *Appl. Catal. A: General* 137(2), 203-223
- [31] W. R. A. M. Robinson, J. A. R. van Veen, V. H. J. de Beer and R. A. van Santen (1999), **Development of deep hydrodesulfurization catalysts: II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene**, *Fuel Process. Tech.* 61(1-2) 103-116.
- [32] H. R. Reinhoudt, R. Troost, S. van Schalkwijk, A. D. van Langeveld, S. T. Sie, J. A. R. van Veen and J. A. Moulijn (1999), **Testing and characterisation of Pt/ASA for deep HDS reactions**, *Fuel Process. Tech.* 61(1-2) 117-131.
- [33] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro (2003), **Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization**, *Catal. Today* 86, 73–85.

- [34] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang (1993), **Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene**, *Appl. Catal. A: General* 97(1), L1-L9
- [35] H. R. Reinhoudt, R. Troost, A. D. van Langeveld, S. T. Sie, J. A. R. van Veen, J. A. Moulijn (1999), **Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils**, *Fuel Processing Technology* 61(1-2), 133-147.
- [36] H. Wang, R. Prins (2009), **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *J. of Catal.* 264, 31-43.
- [37] M. Egorova, R. Prins (2004), **Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *J. of Catal.* 224, 278-287.
- [38] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro (2000), **Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts**, *J. of Catal.* 189, 184-194
- [39] P. Castaño, B. Pawelec, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. M. Arandes (2008), **The Role of Zeolite Acidity in Coupled Toluene Hydrogenation and Ring Opening in One and Two Steps**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 665-671.
- [40] B. Pawelec, R. Navarro, J.L.G. Fierro, J. F. Cambra, F. Zugazaga, M. B. Güemez, P. L. Arias (1997), **Hydrodesulfurization over PdMo/HY zeolite catalysts**, *Fuel* 76(1) 61-71.
- [41] Z.R. Ismagilov, S.A. Yashnik, A.N. Startsev, A.I. Boronin, A.I. Stadnichenko, V.V. Kriventsov, S. Kasztelan, D. Guillaume, M. Makkee, J. A. Moulijn (2009), **Deep desulphurization of diesel fuels on bifunctional monolithic nanostructured Pt-zeolite catalysts**, *Catal. Today* 144, 235-250.
- [42] K. Ito, T. Tomino, M. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama, H. Miura (2003), **Sulfur tolerance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> in naphthalene hydrogenation in the presence of dimethyldisulfide**, *Appl. Catal. A: General* 249, 19-26.
- [43] H. Yasuda, T. Kameoka, T. Sato, N. Kijima, Y. Yoshimura (1999), **Sulfur-tolerant Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation**, *Appl. Catal. A: General* 185, L199-L201.
- [44] C-E Hédoire, C. Louis, A. Davidson, Michèle Breyse, F. Maugé and M. Vrinat (2003), **Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β-zeolites of various acidities**, *J. of Catal.* 220, 433-441.
- [45] K.A. Carrado, J.H. Kim, C.S. Song, N. Castagnola, C.L. Marshall, M.M. Schwartz (2006), **HDS and deep HDS activity of CoMoS-mesostructured clay catalysts**, *Catal. Today* 116, 478-484.
- [46] S. Dokjampa, T. Rirksomboon, S. Osuwan, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco (2007), **Comparative study of the hydrogenation of tetralin on supported Ni, Pt, and Pd catalysts**, *Catal. Today* 123, 218-223.
- [47] M. Sanati, B. Harrysson, M. Faghihi, B. Gevert, S. Jaras (2002), *Catalytic Hydrodearomatization*, James J Spivey (Ed), Catalysis 16, North Yorkshire, UK, The Royal Soc. of Chem.

# 2.

---

## Marco Teórico

---

Dentro de este capítulo se desarrollan algunos conceptos fundamentales del hidrotratamiento, en especial de la HDS profunda. Se analiza y discuten los trabajos principales acerca del desarrollo de materiales catalíticos aplicables a dichos procesos y finalmente se establecen las interrogantes que se quieren resolver en este trabajo.

---

### *2.1 Aspectos termodinámicos de las reacciones de hidrotratamiento*

---

En la mayoría de las reacciones de HDT una variación de la presión y/o la temperatura puede variar la conversión y la selectividad hacia productos, por lo que es importante conocer las diferencias en cuanto al comportamiento termodinámico de reacciones tales como la HDS y la HID. Se sabe que la mayoría de ellas son exotérmicas, no obstante en el caso de la HDS al parecer no hay limitaciones termodinámicas en la remoción de S, en contraste, la HID de aromáticos puede estar limitada por la termodinámica especialmente a altas temperaturas y bajas presiones de hidrógeno [1-4]. A continuación se describen algunos elementos importantes en la termodinámica de estas reacciones.

---

### 2.1.1 Hidrodesulfuración de organoazufrados

---

En general, la HDS de compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente irreversible bajo las condiciones de reacción que se emplean industrialmente (340 – 425 °C y 5.6 – 10.1 MPa)[4]. La literatura sobre datos termodinámicos para compuestos organosulfuros del tipo dibenzotiofenicos o dialquildibenzotiofenos está limitada. No obstante, Vrinat et al. [5, 6] reportó que la HDS de DBT para dar BP se ve favorecida a temperaturas cercanas a las empleadas en la industria y que esta es exotérmica ( $\Delta H^\circ = -46.0 \text{ kJ/mol}$ ). Estos resultados sugieren que la HDS de compuestos organoazufrados de alto peso molecular se vería también favorecida (*v. gr.* benzonaftotiofenos). No obstante, debido a que la remoción de azufre ocurre ya sea con o sin la HID del anillo heterocíclico, las rutas de HID pueden alterarse por la termodinámica, debido a que la HID de los anillos que contienen al azufre está limitada por el equilibrio a las temperaturas de HDS. Por ejemplo, la constante de equilibrio para la hidrogenación de tiofeno para dar tetrahidrotiofeno es menor a la unidad a temperaturas arriba de 620 K [6]. Por tanto, la remoción de azufre vía intermediarios de organoazufrados hidrogenados puede inhibirse a bajas presiones y altas temperaturas debido a las bajas concentraciones de equilibrio de estos intermediarios.

Mochida et al. [4,7] encontraron que en la HDS de DBT y de 4,6DMDBT, la ruta de hidrogenación está limitada termodinámicamente: ésta se favorece a bajas temperaturas, especialmente para el 4,6DMDBT. Según estos autores, la ruta preferencial entre la ruta de HID y la ruta de desulfuración directa (DDS) parece desplazarse termodinámicamente a bajas temperaturas por la sustitución del metilo.

Dada la importancia de las reacciones de HID y que estas suelen aparecer en la HDS, en la siguiente sección se hace una revisión de la termodinámica de HID de aromáticos.

---

### 2.1.2 Hidrogenación de aromáticos

---

Bajo condiciones de operación prácticas, las reacciones de HID de aromáticos son reversibles y exotérmicas con conversiones de equilibrio menores al 100% [2, 8-10]. Al aumentar la temperatura para alcanzar velocidades altas de otras reacciones da como resultado bajas conversiones de

equilibrio y, debido a que las reacciones de HID se acercan rápidamente al equilibrio, la conversión también es baja. Esto también se presenta en situaciones donde la presión es muy baja [2].

Tabla 2.1 Constantes de equilibrio para la HID de aromáticos en fase gas.

|  | log K |       |       | $\Delta H_{rxn}^0$<br>kJ/mol |
|--|-------|-------|-------|------------------------------|
|  | 570 K | 620 K | 670 K |                              |
| <i>naftaleno</i> + 2H <sub>2</sub> → <i>Tetralina</i>                | -1.13 | -2.03 | -2.80 | -125.6                       |
| <i>fenantreno</i> + 2H <sub>2</sub> → <i>9, 10-dihidrofenantreno</i> | -1.57 | -1.94 | -2.25 | -50.2                        |
| <i>Fluoreno</i> + 3H <sub>2</sub> → <i>cis-hexahidrofluoreno</i>     | -2.88 | -4.17 | -5.27 | -175.8                       |

En la literatura [2], se reportan las constantes de equilibrio para la hidrogenación de naftaleno, fenantreno y fluoreno. La tabla 2.1 muestra que estas constantes son mucho menores a la unidad a temperaturas por arriba de 610 K en alimentaciones pesadas. Esto sugeriría la operación a altas presiones de hidrógeno para elevar la conversión de aromáticos. Por ejemplo, un incremento en la presión parcial de hidrógeno de 1 a 4 MPa incrementa la conversión de equilibrio de naftaleno de 17 a 84% a una temperatura de 670 K [2].

Estos resultados también son consistentes con lo encontrado por Ishihara et al. [10]. En este trabajo se probaron catalizadores de CoMoS, Pt, Pd y PtPd en la HID de fenantreno (PHE) bajo una presión elevada (5 MPa) y temperaturas entre 470 – 670 K. De acuerdo a la figura 2.1 un aumento en la temperatura provocará un incremento en la conversión hasta alcanzar un máximo a una temperatura de 610 K. Estos resultados también indican que a la derecha del máximo la velocidad de equilibrio es controlada por la HID mientras que a la izquierda está controlada por la temperatura.

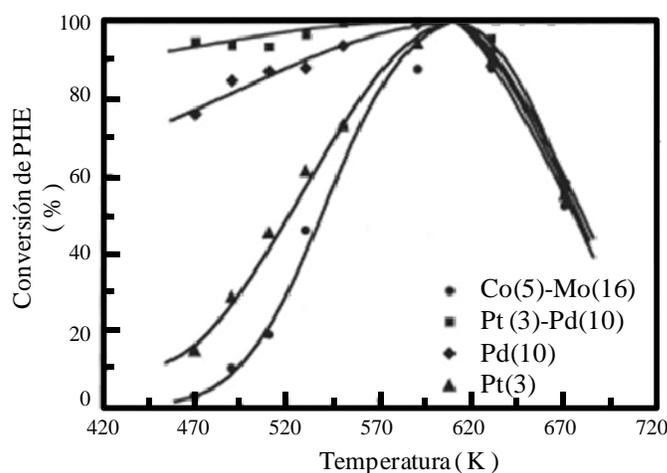


Fig. 2.1 HID de fenantreno empleando catalizadores de Pt, Pd, PtPd y sulfuros de CoMo soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[10].

Por tanto, se puede concluir que en reacciones de HID la mayor conversión se puede encontrar a temperaturas por debajo de las temperaturas comúnmente empleadas en la industria.

## 2.2 Aspectos cinéticos de las reacciones de hidrotratamiento.

### 2.2.1 Hidrodesulfuración de organoazufrados

En la literatura se reportan numerosos trabajos acerca de la cinética de reacciones de HDS desde moléculas altamente reactivas como el tiofeno hasta las menos reactivas como el DBT y el 4,6 DMDBT [2-8, 11-13].

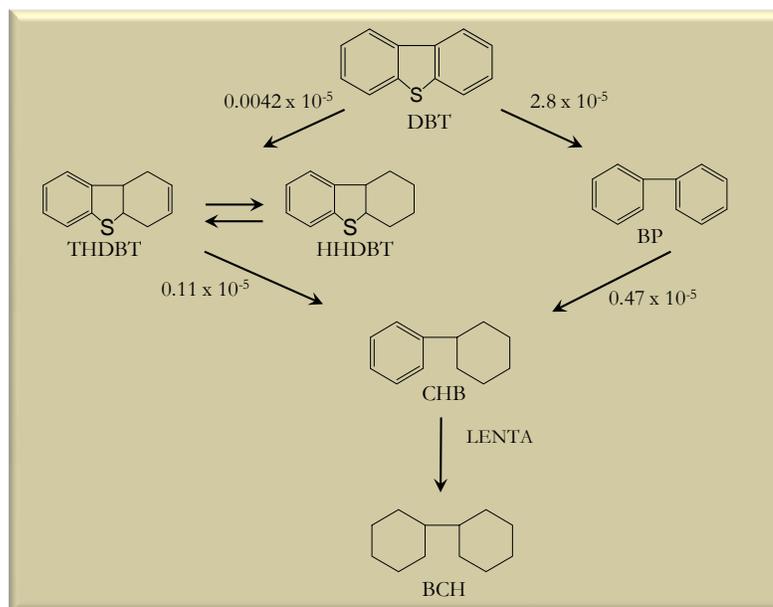


Fig. 2.2 Rutas reaccionales en la HDS de DBT [11]

El esquema reaccionante propuesto por Houalla et al. [11] es el más aceptado en la literatura para describir la cinética de HDS del DBT. Este modelo considera dos rutas paralelas: una ruta de DDS con BP como producto principal, y una ruta de HID previa a la desulfuración, con dos productos intermedios: el 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) o 1,2,3,4,10,11- hexahidrodibenzotiofeno

(HHDBT) los cuales son desulfurados posteriormente para formar ciclohexilbenceno (CHB) y en pequeñas cantidades el BCH. La figura 2.2 muestra las rutas de reacción mencionadas. En la misma figura se muestran las constantes de velocidad de reacción de las reacciones individuales para un pseudo primer orden en m<sup>3</sup>/kg<sub>cat</sub>seg determinadas a 573 K en presencia de un catalizador CoMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. Los resultados muestran que las rutas de desulfuración de DBT a BP y de THDBT o HHDBT a CHB son más rápidas que las rutas de hidrogenación de DBT a THDBT y de BP a CHB. Para este esquema reaccional, una ecuación de velocidad es la propuesta por Broderick y Gates [11], usando n-hexadecano como solvente con hidrógeno en un intervalo de temperaturas de 548 – 598 K y presiones de 3.4 – 16.2 MPa empleando un catalizador de CoMoS/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo a sus resultados, la ecuación de velocidad para la hidrogenólisis (ruta de DDS) está dada por la ecuación (2.1):

$$r_{DBT,\sigma} = \frac{k_{DBT,\sigma} K_{DBT} K_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{(1 + K_{DBT} C_{DBT} + K_{H_2S} C_{H_2S})^2 (1 + K_{H_2} C_{H_2})} \dots \dots \dots (2.1)$$

Esta ecuación corresponde a un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood e implica que la etapa de velocidad limitante es la reacción superficial entre el DBT y el hidrógeno molecularmente adsorbido, cada uno sobre un tipo de sitio; y que la adsorción del DBT y el sulfuro de hidrógeno, los cuales retardan la HDS, son adsorbidos completamente en un tipo de sitio catalítico. Para este modelo no se considera el BP como inhibidor.

Finalmente, empleando un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood, la ecuación de velocidad de hidrogenación del dibenzotiofeno, está dada por la ecuación (2.2):

$$r_{DBT,\pi} = \frac{k' K'_{DBT} K'_{H_2} C_{DBT} C_{H_2}}{1 + K'_{DBT} C_{DBT}} \dots \dots \dots (2.2)$$

Donde  $r_{DBT,\sigma}$  y  $r_{DBT,\pi}$ , son las velocidades de reacción en una adsorción  $\sigma$  y una adsorción  $\pi$ , respectivamente.

La diferencia en la forma de estas ecuaciones es congruente con la idea de que la hidrogenólisis y la hidrogenación del DBT proceden de manera separada sobre diferentes tipos de sitios catalíticos.

En otros trabajos Mochida et al. [7], compararon catalizadores de CoMoS soportados en C y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT y de 4,6DMDBT, a una presión de H<sub>2</sub> de 2.9 MPa en un reactor por lotes. Estos autores evaluaron las constantes de velocidad individuales para la ruta de reacción de desulfuración

directa ( $k_{\text{DDS}}$ ) y para la hidrogenación ( $k_{\text{HID}}$ ), los resultados aparecen en las figuras 2.3 y 2.4. De acuerdo a estas figuras, la HDS procede por ambas rutas (DDS e HID) independientemente del catalizador, pero dependen fuertemente de la temperatura y del tipo de organoazufrado. En el caso de la HDS de DBT es más importante la ruta de DDS que la ruta de HID. Por tanto, la ruta de HID de los anillos del DBT parece ser gobernada por limitaciones termodinámicas; mientras que para la HDS de 4,6 DMDBT, se observa que la reacción procede por una ruta de HID a bajas temperaturas (figura 2.4).

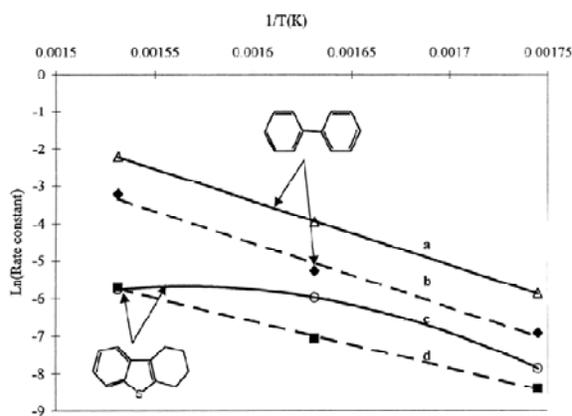


Fig. 2.3 Constantes de velocidad de etapas individuales en la HDS de DBT.  $k_{\text{DDS}}$ : a) C, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $k_{\text{HID}}$ : c) C, d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7].

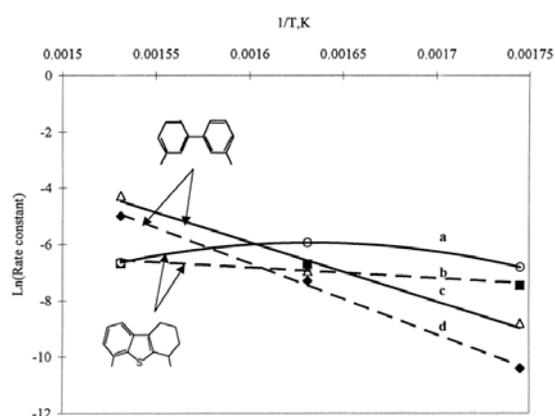


Fig. 2.4 Constantes de velocidad de etapas individuales en la HDS de 4,6DMDBT.  $k_{\text{DDS}}$ : a) C, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $k_{\text{HID}}$ : c) C, d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7].

Asimismo, estos autores sugieren que hay dos sitios diferentes para ambas reacciones bajo las mismas condiciones de reacción. Al parecer el H<sub>2</sub>S inhibe la ruta DDS pero la ruta de HID permanece casi inalterable.

Más recientemente, Bataille et al. [14, 15] y Ergorova et. al [16] analizaron el efecto de catalizadores promovidos de Ni y Co sobre la actividad de un catalizador de Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A través de estos trabajos propusieron dos esquemas de reacción, los cuales fortalecieron la existencia de dos tipos de sitios donde ocurre la HDS del DBT; además, la hipótesis sobre la presencia de intermediarios de reacción, como un elemento clave para explicar la función de los sitios catalíticos involucrados en la HDS.

La ruta reaccional propuesta por Bataille et al. [14] se muestra en la figura 2.5. De acuerdo con estos autores se descarta la posibilidad de hidrogenólisis directa, además de que el 4, 4'-dihidrodibenzotiofeno (4,4'DHDBT) es el intermediario común y el BP es el producto de cuatro reacciones consecutivas, dos hidrogenaciones, cada una seguida por eliminación. La ruta de HID

también consiste tanto de reacciones de eliminación como de HID, con dos etapas adicionales de hidrogenación al inicio. Por lo tanto, se consideran dos tipos de centros catalíticos: los sitios involucrados en las etapas de hidrogenación que están compuestos de una vacante asociada con un grupo SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido sobre un átomo de molibdeno. Los sitios involucrados en la ruta de desulfuración directa y particularmente en el rompimiento del enlace C-S estarían compuestos de dos vacantes asociadas con un anión de azufre.

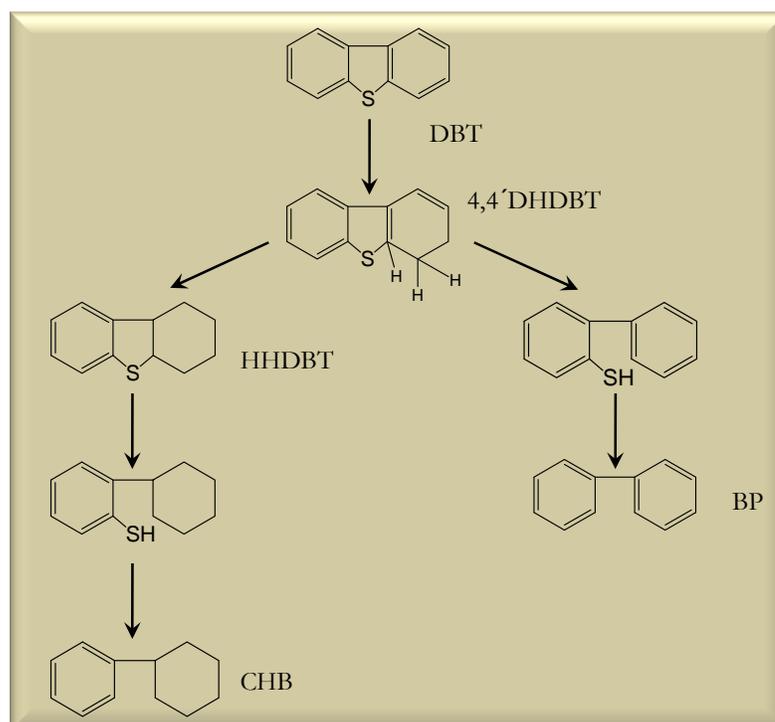


Fig. 2.5 Rutas reaccionales propuestas por Bataille et al. [14].

Por el contrario, Ergorova et al. [16] suponen que las dos rutas de HDS no tienen un intermediario común y que se determinan por la conformación de la molécula de DBT adsorbida. De acuerdo a sus resultados en catalizadores de CoMo y NiMo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la HDS de DBT ocurre a través de las reacciones 1, 2, 3 y 4, tal como se muestra en la figura 2.6. El hexahidro-intermediario se observó en cantidades pequeñas en presencia de CoMo y el NiMo. Sobre el catalizador de Mo, el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) se detectó en altas concentraciones así como el BCH. Según estos autores el BCH se formó por la hidrogenación de los intermediarios parcialmente hidrogenados a perhidrodibenzotiofenos (PHDBT) y por una desulfuración subsecuente. La HID de CHB es improbable debido a que la HID del segundo fenilo del anillo del BP es más difícil de hidrogenar que

el primero (reacción 7). No obstante, esto no ocurre con el CoMo y ocurre lentamente sobre el NiMo y Mo, por lo que proponen que la HDS de DBT en el catalizador de Mo ocurre a través de las reacciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6. Sobre los catalizadores NiMo y CoMo, la velocidad de hidrogenación del primer anillo fenilo es la etapa limitante en la ruta de HID, y la desulfuración de los intermediarios

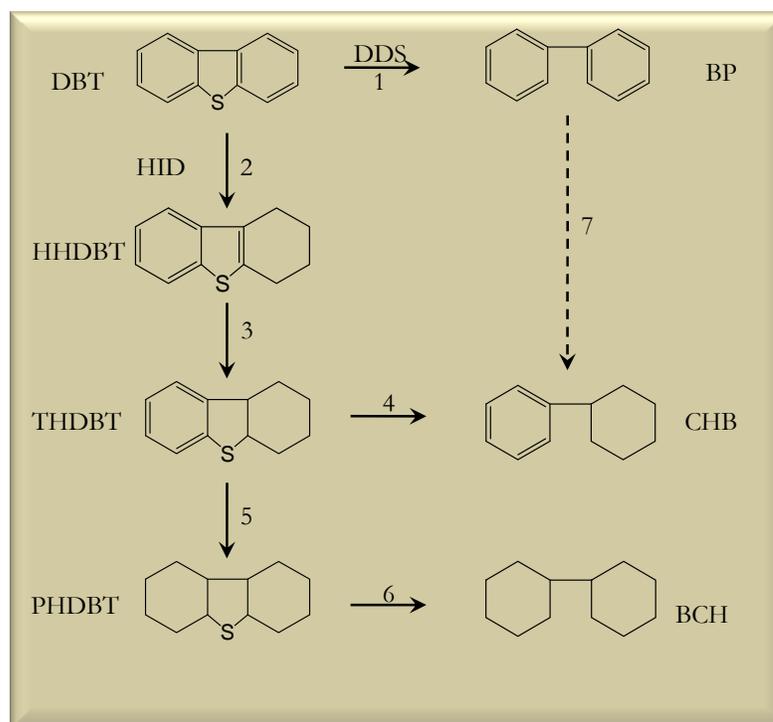


Fig. 2.6 Ruta reaccional propuesta por Ergorova et al. [16].

parcialmente hidrogenados es rápida, debido a que los rendimientos de estos intermediarios son muy bajos. Por lo tanto, no ocurre mayor HID de HHDBT a PHDBT. Sin embargo, estos autores aseguran que, la vida media de las moléculas parcialmente hidrogenadas es más grande sobre el catalizador de Mo. De esta manera, es posible la HID a PHDBT, seguida por desulfuración a BCH. En la reacción 7, la hidrogenación de BP a CHB, se observó en catalizadores de NiMo y Mo pero no en el catalizador de CoMo. Esto sugiere que los sitios activos que facilitan la HDS en los catalizadores de NiMo y Mo son diferentes de aquellos sobre el catalizador de CoMo.

Por tanto, estos autores suponen que las dos rutas de reacción en la HDS no tienen un intermediario común y están determinadas por la conformación de la molécula del DBT. La DDS ocurre a través de una adsorción  $\sigma$  del DBT a través del átomo de azufre y la HID procede a través de la adsorción

$\pi$  del reactante a través de la adsorción del sistema aromático. Esto requeriría de dos constantes de adsorción para las rutas de DDS e HID y que estas constantes serían diferentes.

De igual manera para la HDS de moléculas altamente refractarias tal como el 4,6 DMDBT, se han realizado innumerables estudios cinéticos para poder describir el mecanismo en esta reacción [3, 14-18]. En una revisión acerca de los catalizadores empleados en la HDS del 4,6DMDBT Bej et al. [17], resumen las principales rutas de reacción. De acuerdo con la figura 2.7, la HDS puede proceder a

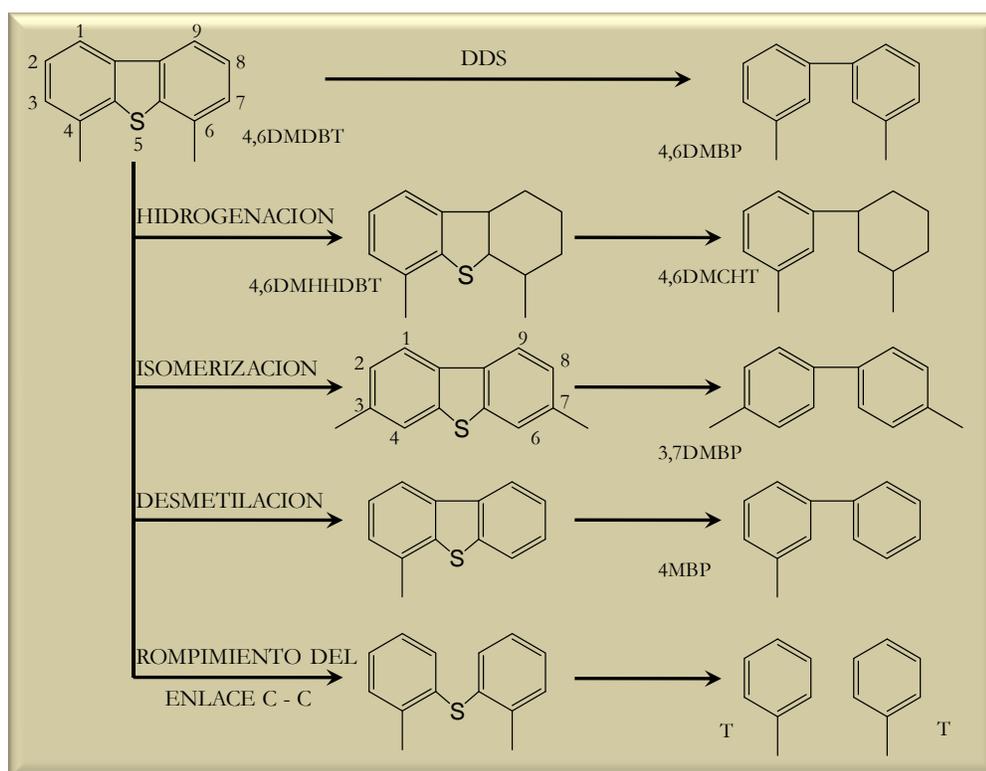


Fig. 2.7 Rutas reaccionales propuestas para la HDS del 4,6DMDBT [17].

través de una *ruta de DDS*, la cual como se sabe [3, 16, 19] es poco probable debido a los impedimentos estéricos de los grupos metilo adyacentes al átomo de azufre. La siguiente ruta es la de *hidrogenación* de uno de los anillos bencénicos, la cual imparte flexibilidad a los grupos metilo por lo que se reduce el impedimento estérico. Se puede también reducir el impedimento estérico desplazando estos grupos metilo de las posiciones 4,6 a las posiciones 3,7 o a las posiciones 2,8 a través de la *isomerización*. La siguiente ruta es la *desmetilación* de uno o ambos grupos metilo a través de una reacción de *desalquilación*. Finalmente, se ha propuesto también el *rompimiento* de un enlace sencillo C – C del anillo tiofénico como una manera de remoción del azufre.

De estas rutas de reacción, la ruta de hidrogenación parece ser la que ha recibido mayor atención [14-16, 18]. Nuevamente, Vrinat et al. [14] y Prins et al. [16, 18] empleando catalizadores convencionales de MoS, NiMoS y CoMoS soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propusieron de manera independiente una ruta de reacción para la HDS del 4,6DMDBT. Los primeros, sostienen que en presencia de catalizadores promovidos para la HDS del 4,6DMDBT pueden considerarse dos tipos de reacción para los dihidroisómeros: ya sea a través del rompimiento del enlace C-S o por una mayor hidrogenación de los productos tetrahidrogenados, a través de un intermediario común, como en el caso de la HDS de DBT (figura 2.5). No obstante, el rompimiento del enlace está limitado por los impedimentos estéricos de los metilos, por lo que a través de la ruta de DDS el rompimiento del enlace C-S es la etapa limitante. Estos autores observaron entonces que a través de los grupos alquilo se puede modificar la cinética de hidrogenación del sustrato y la estabilidad de los dihidroproductos, debido a que la hidrogenación de un enlace doble C = C con tres sustituyentes (RXC = CHR') es más difícil que la de un doble enlace con dos sustituyentes (RHC = CHR'). Por consiguiente, a través de estas observaciones se puede explicar el porqué de la mayor reactividad del DBT, especialmente en la ruta de DDS que el 4,6DMDBT. En contraste, Ergorova et al.[16], suponen que el mecanismo de la HDS de 4,6 DMDBT es similar a la del DBT (figura 2.6). En primer lugar, de acuerdo a sus experimentos, la ausencia de hexahidrointermediarios y perhidrointermediarios se debe a una rápida desulfuración. En segundo lugar, la hidrogenación de 3,3'-dimetilbifenil (3,3'DMBP) a metilciclohexiltolueno (MCHT, reacción 7 en la figura 2.6) no ocurre ya que la selectividad de DDS a 3,3'DMBP permanece inalterable. Finalmente, la hidrogenación de MCHT a 3,3'-dimetilbicyclohexil (3,3'DMBCH) es más difícil de alcanzar. Por lo tanto, solamente el 3,3'DMBCH puede ser el producto de la hidrogenación del 4,6DMTHDBT a 4,6-dimetilperhydrodibenzotiofeno (4,6-DMPHDBT, reacción 3 y 5 en la figura 2.6) seguida por desulfuración. En la HDS de 4,6DMDBT el tiempo de vida para el 4,6DMTHDBT es más largo, por lo tanto, puede ocurrir una mayor hidrogenación a 4,6DMPHDBT seguida por desulfuración. Por otro lado, entre mayor sea la cantidad de 3,3'DMBCH comparada a la del MCHT en los productos de reacción, indicaría que la hidrogenación de 4,6-dimetilhexahidrodibenzotiofeno (4,6DMHHDBT) ocurre más rápidamente que su desulfuración a MCHT. Estos autores establecen a su vez algunas diferencias respecto al tipo de catalizador. En presencia de catalizadores de NiMo, CoMo y Mo la desulfuración del 4,6DMDBT procede principalmente vía las reacciones 2, 3, 4, 5 y 6. Sobre el catalizador de Mo, la reacción procede principalmente vía las reacciones 2, 3, 5 y 6, debido a que el 3,3'DMBCH se observó como

el producto principal. Sobre catalizadores promovidos de Co- y Ni- las reacciones más importantes son las reacciones 2, 3 y 4. Finalmente, observaron que la presencia de H<sub>2</sub>S en la HDS de 4,6 DMDBT no afecta la actividad significativamente como en el caso del DBT. En el caso de inhibición por H<sub>2</sub>S ocurriría de igual manera por la ruta de DDS y por la ruta de HID por la remoción del S final de los tetrahidrointermediarios, lo cual sugiere que la desulfuración a través estas rutas ocurre sobre los mismos sitios activos y constituyen una vacante de S sobre la superficie catalítica. De igual manera debido a que la HID de 4,6DMDBT apenas se ve afectada por el H<sub>2</sub>S sugieren, que para la adsorción plana  $\pi$  de las moléculas de S, no se requieren las vacantes y que la hidrogenación puede ocurrir sobre la superficie, la cual está completamente cubierta con S. De esta manera, estos autores sugieren que el tetrahidrointermediario puede ser desulfurado solamente a través de la adsorción  $\sigma$  sobre los sitios activos después de ser desorbido de la superficie catalítica. Aunque se desconoce si el tetrahidrointermediario se desulfura por eliminación o por hidrogenólisis. Respecto a esto último, los autores aclaran que la eliminación solamente ocurre cuando el átomo de H del C en posición  $\beta$  está en la posición trans al átomo de S respecto al átomo de C en posición  $\alpha$ , la eliminación entonces, no sería posible para átomos de S en estructuras de anillo y, por tanto, la hidrógenolisis sería la responsable para el rompimiento del primer enlace C – S en el anillo tiofénico. Así, estos autores sugieren que los sitios activos de la DDS y los sitios en el que el S se remueve de los parcialmente hidrogenados son los mismos y constituyen vacantes de S sobre la superficie catalítica. De igual manera sugieren que las vacantes no se requieren para la adsorción plana  $\pi$  de las moléculas órgano azufradas y que la hidrogenación puede ocurrir sobre la superficie, la cual está completamente cubierta con S.

Hasta este punto, la literatura refiere que los mecanismos de la HDS de la mayoría de los organoazufrados se encuentran ya desarrollados. No obstante, existen variantes que dependen sobre todo de los sitios activos presentes en el catalizador. Dada la importancia de las especies activas en la HDT, en la siguiente sección, se presentan tanto estudios fundamentales como avanzados acerca del conocimiento de las propiedades estructurales de catalizadores convencionales que debido al *marco contextual* del presente trabajo, es necesario revisar, así como de nuevos soportes con propiedades texturales y fisicoquímicas adecuadas al HDT.

---

### 2.3 Generalidades de catalizadores sulfuros para el HDT

---

Los catalizadores convencionales de HDT tienen como componente básico al sulfuro de molibdeno (o tungsteno) promovido por cobalto (o níquel) y soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Co(Ni)Mo(W)S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mejorados con aditivos (v. gr. boro o fosforo) o con más de un promotor (v. gr., Ni-Co-MoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [1, 3]. Se han realizado trabajos experimentales [20-23] y teóricos, a través de la teoría de funcionales de la densidad (DFT de sus siglas en inglés) [24] por ejemplo, o bien incorporando técnicas novedosas de caracterización [25-28], para determinar los factores clave que influyen en la actividad y selectividad de este tipo de catalizadores. En otras palabras, se han propuesto descripciones sobre la naturaleza del sitio catalítico. En la siguiente sección, se señalan algunos trabajos relevantes acerca de la estructura de catalizadores de sulfuros empleados actualmente en el HDT, destacando a su vez el efecto del soporte sobre las fases activas. Asimismo, no se puede dejar de lado el estudio de catalizadores de metales nobles soportados, los cuales presentan *números turnovers* superiores a los catalizadores convencionales de NiMoS pero altamente propensos al envenenamiento por S, por lo que el conocimiento de los factores que influyen en su actividad se vuelve también importante sobre todo *en reactores de doble etapa* (sección 2.3.2).

---

#### 2.3.1 Catalizadores con base en sulfuros de molibdeno

---

Los catalizadores con base en el MoS<sub>2</sub> son los más empleados en la industria de la refinación del petróleo y presentan una estructura de prismas trigonales de S coordinado al Mo o al W. Los prismas trigonales están fuertemente enlazados bidimensionalmente en la forma de *sandwich* S – Mo – S que pueden estar apilados para formar cristales tridimensionales de diversos arreglos [29, 30]. A pesar de su amplio uso, hasta hace dos décadas se reconoció que ciertos *defectos estructurales* como los planos de borde, modifican las propiedades catalíticas de estructuras laminares de MoS<sub>2</sub>. Tales defectos están directamente asociados con vacantes de azufre como una parte esencial del sitio catalítico [30]. Por tanto, la reactividad de catalizadores de MoS<sub>2</sub> depende de planos de borde desordenados, los cuales son altamente activos, a diferencia de los planos basales que son inertes. La actividad total de catalizadores de MoS<sub>2</sub> no soportados depende del número de sitios presentes, y su selectividad, por la altura de los apilamientos de placas de MoS<sub>2</sub>. De acuerdo con esto, Daage y Chianelli [30]

propusieron el modelo de *Rim- Edge* (del inglés *canto y borde*), en este modelo los sitios *rim* son reactivos a las reacciones de hidrogenación y la ruptura del enlace C – S mientras que los sitios *edge* son activos solamente en la ruptura del C – S. La figura 2.8A y 2.8B muestra una representación de los sitios *rim-edges* de una pila de láminas de MoS<sub>2</sub>.

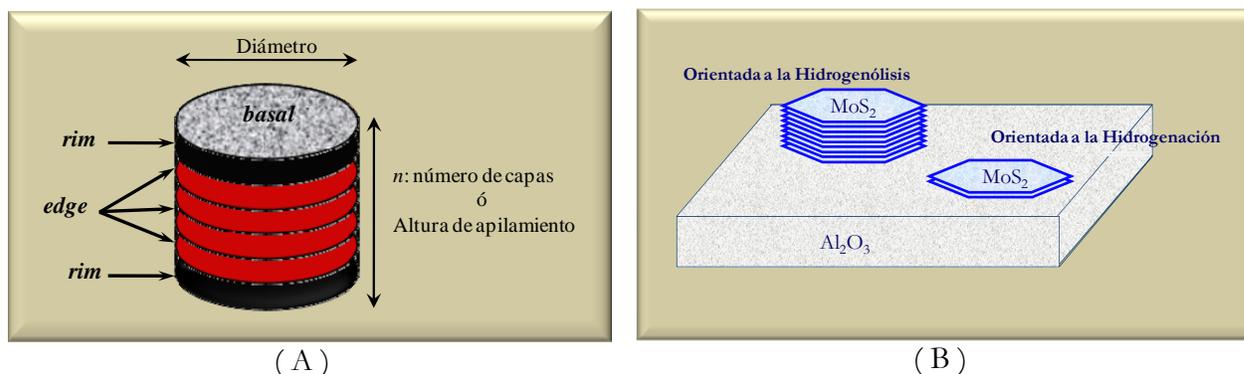


Fig. 2.8 Representación de una pila de láminas de MoS<sub>2</sub> A) indicando los sitios *rim-edge*, B) Estructuras orientadas a sitios de HID y de hidrogenólisis [30, 31].

Sin embargo, se debe aclarar que la teoría del *rim-edge* no incluye el efecto de la promoción sobre la actividad y la selectividad. Aparentemente, la relación diámetro a longitud de apilamiento afecta el comportamiento catalítico, independientemente de la presencia o ausencia de promotores de Co o Ni [30, 31]. De igual manera la interacción electrónica entre los *clusters* del MoS<sub>2</sub> y el soporte deberá considerarse causa de los efectos de la morfología del *cluster* sobre el comportamiento catalítico.

Para tratar de entender la estructura de catalizadores de MoS<sub>2</sub> se han empleado técnicas como Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (del acrónimo en inglés, HRTEM) y espectroscopía de absorción de rayos-X (del acrónimo en inglés, XAS). No obstante, el análisis morfológico de estos catalizadores está limitado por la estructura laminar altamente *anisotrópica* y por la interacción del soporte con la fase activa, la cual dificulta determinar la dispersión del catalizador. Asimismo, la habilidad para detectar las láminas depende de cómo estas últimas están enlazadas al soporte. A pesar de esto, la HRTEM es una de las técnicas que comúnmente se emplean para la estimación de longitudes y número de apilamientos.

Töpsoe et al. [26, 32, 33] revelaron la estructura de catalizadores de metales sulfuros simples y promovidos a través de Microscopía electrónica de transmisión de barrido de alto ángulo anular de campo oscuro (acrónimo del inglés HAADF-STEM), la cual se basa en el barrido de electrones a altos ángulos para crear una *imagen de contraste Z*. Estos autores obtuvieron imágenes de catalizadores

de MoS<sub>2</sub> y promovidos de NiMoS soportados en grafito, las cuales se muestran en la figura 2.9A y 2.9B, respectivamente. La figura 2.9A muestra un conjunto de aglomerados de formas regulares orientadas sobre una película de grafito casi perpendiculares a la línea de visión. La mayoría de dichas formas son de un triángulo truncado con ángulos en los vértices de ca. 120° los cuales son consistentes con los planos (10 $\bar{1}$ 0) y ( $\bar{1}$ 010) correspondientes a los bordes de Mo y S, respectivamente. Estos aglomerados de MoS<sub>2</sub> presentan tamaños de 1 a 100 nm y espesores de 5 a 10 nm. A través de las diferencias de intensidad de imagen se puede determinar también el número de láminas de S – Mo – S presentes en la superficie. De acuerdo con estos autores una intensidad alta de la imagen sería característica de estructuras en multicapas, por tanto concluyen que la mayoría de estas partículas son del tipo de láminas simples.

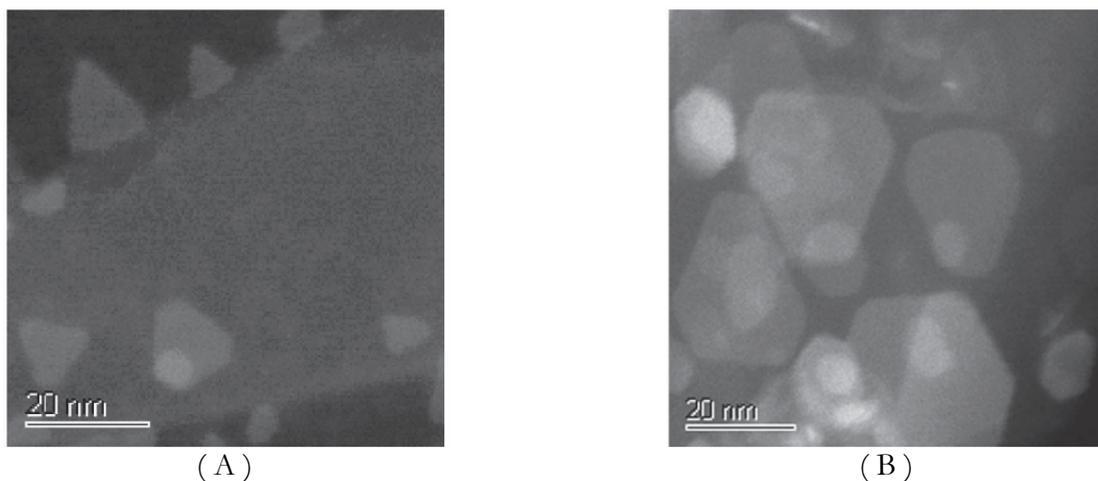


Fig. 2.9 Morfología de catalizadores de A) MoS<sub>2</sub> sobre grafito y B) NiMoS en grafito [26, 32].

Para catalizadores promovidos la figura 2.9B muestra, a diferencia de los catalizadores sin promover, morfologías de partículas triangulares notoriamente truncadas, tendientes a formar estructuras hexagonales. Esto coincide con lo encontrado en otros trabajos [25, 28] para aglomerados de Co – Mo – S a través de *microscopía de barrido de tunelaje* (del acrónimo en inglés, STM) y DFT, donde se detectó que las partículas de MoS<sub>2</sub> exponían más bordes ( $\bar{1}$ 010) del tipo S que bordes (10 $\bar{1}$ 0) tipo Mo. Estos resultados, según los autores, serían semejantes a los que encontrarían para catalizadores industriales soportados en alúmina, debido a la relativa baja interacción del grafito sobre las fases activas, lo que revelaría a su vez el potencial de esta técnica en el análisis de catalizadores sulfuros. Adicionalmente, el empleo de estas técnicas ha propiciado un conocimiento más detallado a nivel atómico de la estructura de las fases y de los sitios activos, incluso de un nuevo tipo de sitios, los

llamados sitios *brim* [ 25, 28, 32-34]. Contrario a los sitios activos en forma de vacantes de azufre o *sitios coordinadamente insaturados* (CUS), Töpsoe et al. [25] empleando STM junto con DFT, determinaron la presencia de *estados de borde electrónicos unidimensionales* que proporcionan a las regiones adyacentes a los bordes del MoS<sub>2</sub> un carácter metálico distinto, los cuales asignaron como sitios *brim*. Estos bordes metálicos, tendrían la habilidad de donar y aceptar electrones tal como los metales catalíticamente activos, a diferencia del plano basal de MoS<sub>2</sub> que es inactivo. La importancia de este tipo de sitios radica en que están involucrados en la reacción de hidrogenación, tal como mostraron estos autores al observar la interacción del tiofeno sobre partículas de MoS<sub>2</sub>. En la figura 2.10 se muestra una imagen de STM de moléculas de tiofeno adsorbidas cerca de los bordes del MoS<sub>2</sub>. Las

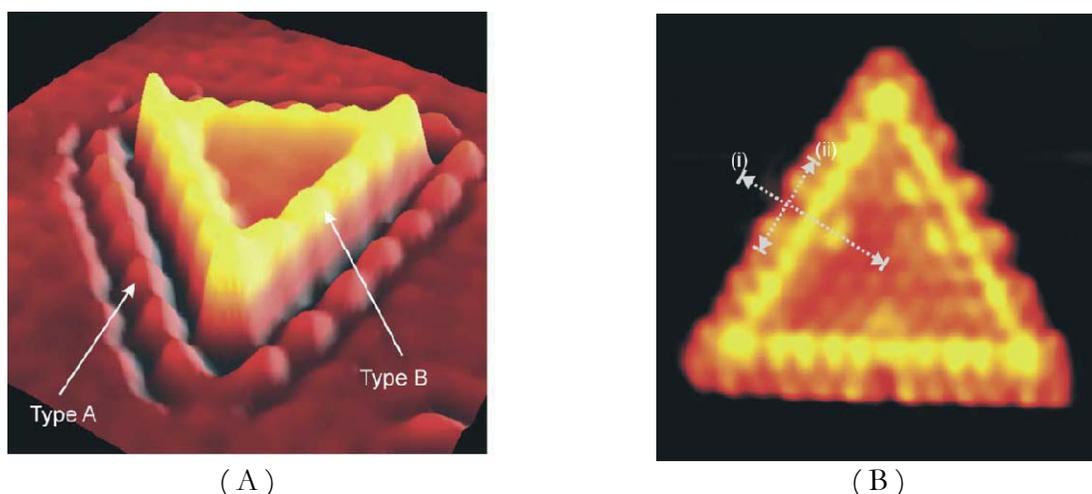


Fig. 2.10 Imágenes de STM de láminas simples de MoS<sub>2</sub> de geometría triangular A) tiofeno adsorbido a bajas temperaturas ( $200\text{K} < T < 240\text{K}$ ), B) Tiofeno adsorbido sobre una partícula de MoS<sub>2</sub> pretratada con H<sub>2</sub> a 673 K [32, 34].

moléculas de tiofeno adsorbidas se observan como grandes protuberancias (figura 2.10A), estas se encuentran en dos modos diferentes de adsorción: el tipo A donde el tiofeno se encuentra adsorbido sobre un sustrato de oro, decorando la periferia de la partícula y, el tipo B en lo alto de los bordes del MoS<sub>2</sub> (bordes de mayor intensidad, rodeando la partícula). En el primer tipo de adsorción, se observó que el tiofeno se encuentra enlazado débilmente y en el tipo B las moléculas de tiofeno están asociadas con los sitios *brim*; en otras palabras, parece estar involucrada una interacción directa con los sitios sobre el estado de borde metálico del Mo. Contrariamente a la suposición de que los bordes totalmente saturados no se enlazan al tiofeno, a temperaturas mayores ( $> 240\text{K}$ ) se observó que estas moléculas se encuentran débilmente adsorbidas.

Al tratar estas especies de MoS<sub>2</sub> con H atómico a 673 K se observó una fuerte quimisorción sobre los sitios *brim* después de la adsorción con tiofeno a 500 K, por lo que estos autores proponen que las especies adsorbidas están coordinadas en los bordes de Mo totalmente sulfurados, y que esas moléculas adsorbidas deben ser intermediarios de una reacción química que ocurre sobre los sitios *brim*. Estos intermediarios de reacción sólo se observan cuando las partículas se expusieron al átomo de hidrógeno, por lo que se propuso que los grupos S – H se forman durante la exposición de H y que estos juegan un rol importante en la reacción con tiofeno sobre los sitios *brim* metálicos. De igual manera, se determinó en este trabajo, que estos sitios *brim* pueden jugar un papel en las reacciones de hidrogenación y también en las reacciones de rompimiento S – C. Esto es contrario a la visión general de la literatura, ya que el rompimiento S – C puede ocurrir sin la participación de vacantes. Posterior a este trabajo, Topsøe et al. [25, 35] determinaron la estructura y coordinación en

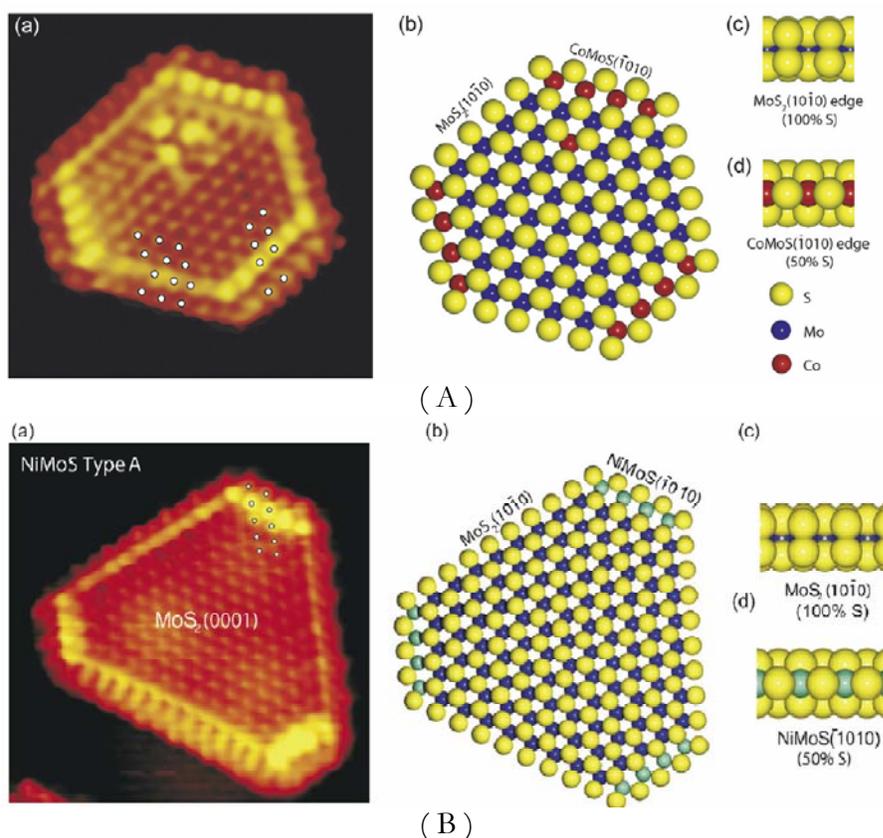


Fig. 2.11 Imágenes de STM de láminas simples y modelos de bolas de A) Co–Mo–S y B) Ni–Mo–S sobre un sustrato de Au. [25, 26].

catalizadores sulfuros promovidos. La figura 2.11 muestra imágenes de STM de partículas de Co–Mo–S y Ni–Mo–S de partículas soportadas en un sustrato de oro, adicionalmente se muestran

modelos de bolas de las estructuras formadas por dichas partículas con base en cálculos de DFT [25, 26]. Se puede observar de la figura 2.11 un cambio en la morfología respecto a la imagen del MoS<sub>2</sub> derivado de la preferencia de los promotores a ocupar ciertos sitios. De acuerdo con estos autores, existe una preferencia por la sustitución en los bordes de S ( $\bar{1}010$ ) que en bordes de Mo ( $10\bar{1}0$ ), los cuales bajo condiciones similares son los bordes expuestos en las partículas triangulares sin promover. En la figura 2.11A se muestra que la partícula de Co–Mo–S adopta una forma hexagonal truncada proveniente de los bordes de los triángulos de MoS<sub>2</sub>, estos se pueden identificar como bordes de Mo ( $10\bar{1}0$ ) y bordes de S ( $\bar{1}010$ ). Este último presenta una estructura *brim* muy brillante (figura 2.11A(a)) en la que se pueden distinguir algunas protuberancias. Por otro lado, la periodicidad de la red a lo largo de un distancia indica que los átomos de Co han reemplazado todos los átomos de Mo en los bordes de S por lo que se crea un borde de Co–Mo–S ( $\bar{1}010$ ) (figura 2.11A(b)).

Una imagen similar se tiene para estructuras de Ni–Mo–S cuya morfología es hexagonal truncada (figura 2.11B(a)), terminada en dos bordes: el borde sin promover Mo ( $10\bar{1}0$ ) y uno nuevo, el borde ( $\bar{1}010$ ) de Ni–Mo–S (figura 2.11B(b)). De acuerdo a los cálculos por DFT del borde ( $\bar{1}010$ ) de Ni–Mo–S éste está relacionado con dos tipos de *estados de borde*, un estado de borde metálico Ni–Mo–S que es similar a la del Co–Mo–S y el otro sin partículas de MoS<sub>2</sub>, según estos autores este tipo de estado de borde es el responsable de las diferencias de selectividad y actividad entre el Co–Mo–S y el Ni–Mo–S. Además, sugieren que el cambio en la estructura electrónica del sitio *brim* y la baja coordinación de S sobre los bordes de Ni–Mo–S puede ser una situación interesante que permitiría la adsorción de moléculas conteniendo azufre.

---

### 2.3.2 Catalizadores sulfuros con base en otros metales de transición

---

En uno de los estudios clásicos acerca de los catalizadores sulfuros de varios metales de transición, a través de una *curva tipo volcán*, Pecoraro y Chianelli [30, 36] establecieron que el efecto primario en la HDS del dibenzotiofeno (DBT) es puramente electrónico, y que estaría relacionado con la posición en la tabla periódica. A partir de catalizadores másicos, estos autores determinaron que los primeros renglones de los metales de transición (*i.e.* V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) son relativamente inactivos, pero el segundo (*i.e.* Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) y tercer renglón (*i.e.* Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au) mostraron un máximo de actividad al igual que los sulfuros de Ru y Os, respectivamente.

La correlación de las estructuras electrónicas con los datos catalíticos identifican tres factores electrónicos: el número de electrones en los orbitales altamente ocupados, la fuerza del enlace metal-sulfuro y el grado de covalencia en el enlace metal azufre. También encontraron que los materiales menos estables (Co, Cu, Ru, Re, Pt, Ni, Fe, Ir, Pd, Ag, Rh, Hg) requieren mayor contenido de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S en la síntesis y los metales más estables (W, Mo, Cd, Cr, Ta, Hf, Nb, Zr y V) requieren bajos contenidos de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, es decir se sulfhidran más rápidamente. Por otro lado, Quartararo et al. [37] y Hensen et al.[38], empleando catalizadores con base en sulfuros de metales preciosos soportados en  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en C, respectivamente, determinaron que el comportamiento de la *curva tipo volcán* es independiente de la naturaleza del soporte y del tipo de reactante. De acuerdo con Quartararo et al.[37], la tendencia de catalizadores sulfuros soportados se presenta incluso en la HID de ciclohexeno con actividades catalíticas altas en el orden RuS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ReS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No obstante, Hensen et al.[38], a diferencia de Pecoraro y Chianelli [30, 36], establecen que el origen de esas tendencias no pueden explicarse a través del *principio de Sabatier* y del *modelo de energía de enlace*, proponen que la fuerza del enlace metal-azufre en la superficie del metal sulfuro de transición depende del número de coordinación de los átomos de la superficie metálica. Además, de estas consideraciones teóricas, el principal interés en catalizadores sulfuros de metales de transición (Ru, Re, Pt, Ir, Pd, Ag, Rh) radica en el hecho de que estos catalizadores - en alimentaciones con bajos contenidos en S y N<sub>2</sub> - dan altas frecuencias “*turnover*” a una temperatura que es significativamente más baja que la necesaria para los sulfuros metálicos tradicionales, de manera tal que se puede operar a temperaturas donde las limitaciones termodinámicas no son severas [8, 36-38]. Sin embargo, algunos de estos sulfuros de metal noble presentan por un lado, una cierta dificultad a ser sulfhidrados tal es el caso por ejemplo del Ru y el Re [39, 40], esto ocasionaría tiempos largos en la activación del catalizador, lo cual no sería práctico en procesos de refinería. Por otro lado, al parecer las fases metálicas presentan mayor actividad y selectividad a reacciones de hidrogenación, lo cual los hace atractivos a reacciones de eliminación de aromáticos.

---

### 2.3.3 Catalizadores de sulfuros soportados en materiales diferentes a los de alúmina

---

En la actualidad, el desarrollo de catalizadores para el HDT incluye como un factor importante a las propiedades texturales, fisicoquímicas y electrónicas del soporte. Se ha determinado que la actividad catalítica y la selectividad son también dependientes del soporte ya que puede provocar una variación de la dispersión, morfología y posibles interacciones electrónicas con las fases activas [31, 41-50]. En particular, en el caso de catalizadores de metales sulfuros, el soporte puede acelerar o alentar el proceso de sulfuración y determinar el estado de dispersión final [41], etapa crucial para catalizadores de HDT. Es por esto que en la presente sección se analizan algunos efectos importantes de soportes estudiados, como posibles sustitutos del material comercial actual más usado.

El efecto del soporte ha sido un tema ampliamente desarrollado desde los noventa y cuyos avances aparecen condensados en los trabajos de Luck [41] y Breysse et al. [42]. Sin embargo, si bien el conocimiento de las sales precursoras, fuerzas de atracción electrostática superficiales o estudio del *punto isoeléctrico (IEP)*, textura y estructura de los soportes son materias importantes para la preparación de los catalizadores sulfuros, en estos trabajos iniciales no se tiene un conocimiento sobre los cambios morfológicos de la fase activa MoS<sub>2</sub> provocados por el soporte. La importancia de dichas variaciones radica en las modificaciones que provoca en la actividad en reacciones de HDT. Dada la creciente búsqueda de catalizadores más activos, el estudio de los efectos del promotor han conducido no sólo a la observación de la morfología sino también al tamaño y orientación de las especies de MoS<sub>2</sub> depositadas en los soportes. Las revisiones más actuales sobre este tema son las elaboradas por Breysse et al. [43] y Shimada et al. [31, 44]. El énfasis se centra en la modificación de la morfología del sulfuro, la existencia de enlaces con el soporte, el papel de los sitios ácidos y sobre todo de la preparación de óxidos simples tales como TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, mezclas de óxidos como TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuyas síntesis se desarrollaron debido a la baja área específica que presentaban como óxidos simples. El otro aspecto importante es también el efecto de la acidez de zeolitas como soportes de catalizadores de HDT, propiedad que según estos autores, propiciaría la ruta de isomerización en la HDS del 4,6 DMDBT transformándolo por tanto en un compuesto más reactivo. El inconveniente de estos soportes de zeolitas es la rápida desactivación que suelen presentar como catalizadores de HDT. Para evitar este efecto, estos autores proponen la modificación de las propiedades ácidas a través por ejemplo de mezclas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o desaluminización de las zeolitas. A este respecto Hédorie et al. [51] probaron catalizadores MoS<sub>2</sub>

soportados en zeolitas desaluminizadas en la HID de tetralina y determinaron que la acidez Brønsted de las zeolitas tiene una marcada influencia sobre la dispersión del sulfuro y las propiedades electrónicas de la fase activa. Estos autores concluyen que las propiedades del sulfuro se pueden cambiar al modificar las propiedades ácido base tal como en catalizadores basados en metales. No obstante, el desarrollo de estos trabajos aún es limitado a la fase de MoS<sub>2</sub> y no a los promovidos con Ni (o Co) empleados comúnmente en la industria, por tanto se requiere de un mayor estudio sobre las propiedades ácidas del soporte en catalizadores promovidos.

Adicional a lo anterior, la literatura [1, 25-28] refiere que la actividad catalítica de sistemas Ni-Mo-S depende de la morfología del MoS<sub>2</sub> sobre el soporte y como ya se había comentado, la estructura Ni-Mo-S es el modelo estructural más aceptado como el centro activo de catalizadores binarios basados en MoS<sub>2</sub>. Existen dos tipos de estructuras Ni-Mo-S[26]: la fase más activa y que presenta menor interacción con el soporte se denomina tipo II (Ni-Mo-S (II)), y la menos activa como el tipo I (Ni-Mo-S (I)); para soportes de alúmina, la estructura tipo I presenta un enlace con el soporte a través de ligandos Mo – O – Al generando menos apilamientos de partículas de MoS<sub>2</sub>, mientras que el tipo II presenta un número mayor de apilamientos y algunos enlaces con el soporte [1]. Aunque Mochida et al. [4] reportaron un efecto estérico en los bordes de la base de los apilamientos de la estructura Ni-Mo-S (II), por lo que es menos activa que las otras láminas del sulfuro. Por tanto, estos trabajos soportan un efecto importante de la morfología del sulfuro en la creación de especies

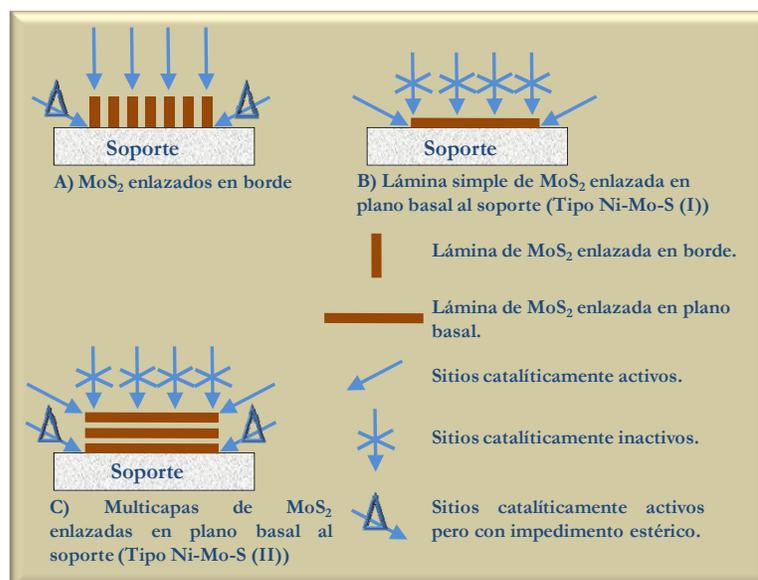


Fig. 2.12 Esquema de la orientación del MoS<sub>2</sub> sobre soportes de óxidos metálicos [44].

más activas. Es quizá el trabajo de Shimada et al. [32, 44] quien resume de manera detallada estos efectos en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, principalmente. De acuerdo a estos autores las partículas del MoS<sub>2</sub> no sólo se adhieren a la superficie del soporte a través de enlaces basales con el soporte (plano  $d(001)$ ) sino también a través de un enlace de borde (planos  $d(100)$  o  $d(110)$ ), por tanto además de la morfología la actividad de sistemas Ni-Mo-S depende también de la orientación. En la figura 2.12 se muestra una representación esquemática de las posibles orientaciones del MoS<sub>2</sub> en soportes, propuesta por Shimada et al. [31, 44]. De acuerdo con este esquema los sitios de borde que son perpendiculares al soporte o que se enlazan por el borde (figura 2.12A), poseen una interacción más débil que aquellas especies orientadas en planos basales (figura 2.12 B). Estos sitios de borde de partículas de MoS<sub>2</sub> enlazadas por los bordes, tienen menos impedimentos estéricos que los sitios de borde enlazados en el plano basal (figura 2.12B) o bien de sitios de borde con múltiples láminas enlazadas en la base (figura 2.12C). En las figs. 2.13A y 2.13B aparecen las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de MoS<sub>2</sub> soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> (anatasa) determinadas por Shimada et al. [44]. Según estos autores, la morfología y orientación de partículas de MoS<sub>2</sub> dependen de los arreglos atómicos superficiales de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. En particular para este último, encontraron partículas de MoS<sub>2</sub> enlazadas en los bordes de amplia longitud y formando múltiples apilamientos (figura 2.13B),

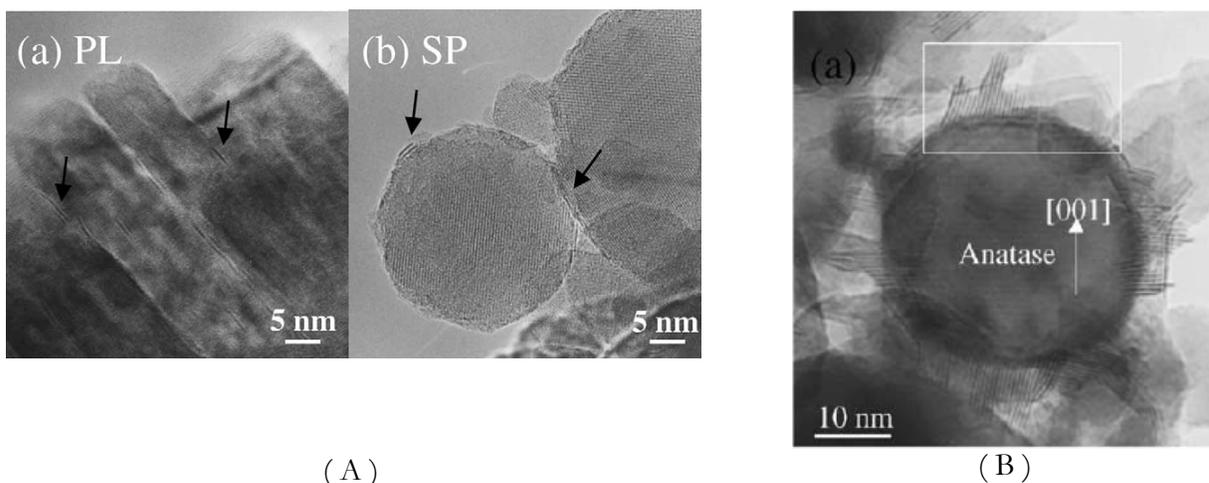


Fig. 2.13 Imágenes de TEM de A) MoS<sub>2</sub> soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B) MoS<sub>2</sub> soportado en TiO<sub>2</sub>.

atribuible a pequeñas interacciones entre el sulfuro y el soporte. En la actividad catalítica se determinó que los catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son consistentes con el modelo del *rim-edge*, por lo que partículas de MoS<sub>2</sub> con menos apilamientos son más activas en la HID y aquellas con alto apilamiento son más activas en la HDS. Asimismo, los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> presentaron

altas actividades intrínsecas tal como lo reportaron Breysse et al., Shimada et al., Ramírez et al. y Sakashita et al. [42-44], de acuerdo a estos autores, se debe al arreglo en multicapas del MoS<sub>2</sub>. No obstante, la baja área específica de este soporte, imposibilita su empleo como catalizadores de HDT. Finalmente, según estos autores, la orientación de las partículas del sulfuro más activas también se ve afectada con las temperaturas de sulfhidración, por lo que concluyen que este sería otro factor a considerar, y que por tanto, los efectos no serían exclusivos al soporte.

En conclusión en catalizadores sulfuros, el efecto principal del soporte está relacionado con la dispersión, orientación y morfología del MoS<sub>2</sub>, *i.e.* la formación de un número amplio de apilamientos y de sitios de borde propiciarían la formación de estructuras Ni-Mo-S más activas en catalizadores promovidos. De acuerdo con esto, es necesario que el soporte posea propiedades texturales adecuadas para dispersar la fase activa, aunque también de diámetros de poro amplios para el tratamiento de moléculas con diámetro cinético grande, comúnmente encontradas en reacciones de HDT. Por otro lado, las interacciones electrónicas entre el soporte y las fases activas influyen en la orientación y morfología de especies más activas, por lo que también es importante considerar tales interacciones de la superficie.

No obstante el grado de avance de los trabajos anteriormente presentados, aún no es clara la función de la acidez de los soportes, en cuanto si estos afectan a la fase activa o bien es una propiedad catalítica que modifica la transformación de moléculas orgánicas en reacciones de HDT. Es por tanto necesario el estudio de materiales con propiedades ácidas superficiales de acidez moderada con nula o poca desactivación por la deposición de coque. Una discusión acerca de las tendencias en el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos en el HDT con acidez moderada se presenta en la siguiente sección.

---

#### *2.4 Desarrollo de catalizadores para procesos de doble etapa*

---

Como se ha descrito anteriormente las severas restricciones ambientales en cuanto a combustibles fósiles propiciaron el desarrollo de nuevas reformulaciones o preparaciones en los catalizadores para el HDT con el fin de aproximarse a niveles de 0 ppm de S o menor al 10% vol. en el caso de compuestos aromáticos. La tendencia en el desarrollo de catalizadores para el proceso de *doble etapa*,

de acuerdo a la vasta literatura sobre el tema [40, 53-55], es la de implementar sistemas catalíticos que proporcionen una alta actividad para el tratamiento de moléculas con baja reactividad tal como el 4,6 DMDBT. En la primera etapa (*sección 1.4.2*, pag. 14) se emplea un catalizador convencional de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalizadores discutidos ya en las secciones anteriores; para la segunda etapa, se ha propuesto la utilización de un catalizador con carácter más hidrogenante pero que sea capaz de hacer reaccionar los compuestos azufrados más refractarios que todavía permanecen en la carga. En las siguientes secciones se revisarán los catalizadores empleados en la segunda etapa.

---

#### 2.4.1 Soportes comúnmente empleados para catalizadores de segunda etapa

---

Para alcanzar la transformación de aromáticos y de organoazufrados poco reactivos es necesario el empleo de materiales que no sólo permitan una alta dispersión de la fase activa, sino también que contribuyan a los efectos deseados en tales reacciones catalíticas. En este sentido materiales constituidos por mezclas de óxidos mixtos parecen poseer tanto propiedades texturales como ácidas adecuadas para reactores de doble etapa [40]. Entre algunos de los materiales candidatos para el desarrollo de nuevos catalizadores se encuentran la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las zeolitas [41, 47-62]. En el caso de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diversos investigadores han atribuido su alta actividad en la HDS a las propiedades ácidas de este soporte, específicamente a sus sitios moderadamente ácidos de naturaleza Brönsted [48, 50, 54-58] comparados a los de las zeolitas [48-51]. Tal acidez promovería la isomerización de los grupos alquilo presentes en el 4,6DMDBT suprimiendo así el impedimento estérico. Sin embargo, el inconveniente en ambos soportes es la mala dispersión de las fases activas de catalizadores promovidos de NiMoS además de que en las zeolitas su alta acidez Brönsted induce al rompimiento de moléculas y consecuente desactivación por ensuciamiento del catalizador [49, 51-53, 58-61]. En cuanto a la dispersión de las fases activas van Santen et. al [56] y Koranyi et al. [59] prepararon catalizadores de fases activas NiMo(W)S soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por medio de la técnica de impregnación secuencial, co-impregnación y usando ácido nitriloacético (NTA), como agente *quelante*. Estos catalizadores se compararon en la HDS de tres moléculas modelo DBT, 4-metildibenzotiofeno (4MDBT) y 4-etil-6-metildibenzotiofeno (4E6MDBT). Determinaron que en la HDS de DBT la actividad de catalizadores NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora cuando se incorpora el NTA en la impregnación, mientras que la actividad es superior en catalizadores de NiMoS/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

preparados por un método de co-impregnación simple en la HDS de 4E6MDBT y 4MDBT. De acuerdo con sus resultados la moderada acidez de los soportes de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propiciaría la ruta de hidrogenación, la cual involucra la hidrogenación de uno de los anillos, disminuyendo por tanto los impedimentos estéricos, tal como se señaló en la sección 2.2.1. Por otro lado, Koranyi et al. [59] encontró que catalizadores NiW(Mo)S preparados con NTA y soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan una mejor actividad en la HDS de tiofeno que catalizadores NiW(Mo)S soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con selectividades hacia productos de isomerización (iso-butano). Esta actividad estaría relacionada con los sitios ácidos Brønsted del catalizador de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por lo tanto, de acuerdo a estos resultados se requiere de una función hidrogenante en catalizadores ajustados a las condiciones de HDS de moléculas con impedimentos estéricos, por lo que no necesariamente un catalizador empleado en una HDS convencional es el más adecuado para reacciones de HDS profunda.

---

#### 2.4.2 Catalizadores de metales nobles base Pt para reactores de doble etapa

---

Dadas las excelentes propiedades hidrogenantes que exhiben el Pt y Pd [35, 37, 40], van Santen et al. [61], probaron catalizadores de metales nobles de Pt y Pd y sulfuros de NiW soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT, 4MDBT y 4E6MDBT. Estos autores encontraron que el catalizador NiWS/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una mejor actividad en la HDS de DBT, mientras que la actividad del catalizador de PtS<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue superior en la HDS de 4MDBT y 4E6MDBT e incluso dos veces más grande que un catalizador de PtS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque se detectó que la actividad del catalizador NiWS/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS del 4MDBT mejoró al emplear una SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con mayor acidez. Por otro lado, la actividad de catalizadores de Pt se vio más afectada en presencia de H<sub>2</sub>S en la alimentación (0.2% peso) que el catalizador de W. De acuerdo con estos autores un soporte más ácido estabilizaría la fase NiWS, en consecuencia se encontraría actividad mayor. Para catalizadores de Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observaron también propiedades hidrogenantes similares a las de su homólogo de Pt, no obstante presentaron una actividad menor a Pt en presencia de H<sub>2</sub>S en la alimentación. Estos resultados proporcionan una clave importante en el desarrollo de catalizadores para la HDS profunda, por un lado determinan la necesidad de emplear catalizadores con sitios ácidos que podrían transformar moléculas con impedimentos estéricos a través de reacciones típicas de catalizadores ácidos (*v. gr.* isomerización, alquilación, hidrorrompimiento etc.) y por otro, el incorporar

fases activas que puedan proporcionar una mayor actividad hidrogenante, tales como el Pt o Pd. Sin embargo, de acuerdo al trabajo de van Santen [61], esta propiedad hidrogenante es aprovechable mientras los contenidos de S sean bajos, por lo que sería conveniente emplear un catalizador sulfuro tal como el NiWS o el NiMoS en una primera etapa, para posteriormente tratar sólo los compuestos organoazufrados menos reactivos a través de una segunda etapa empleando un catalizador de metal noble tal como el Pt en el llamado *proceso de doble etapa*, revisado extensamente en el *capítulo 1*. Así mismo, es bien conocida en la literatura la capacidad hidrogenante de catalizadores de metales nobles [57, 61] por lo que podrían ser empleados como catalizadores de segunda etapa en su estado metálico más que en su estado sulfuro. Por ejemplo, Reinhoudt et al. [57] encontraron que catalizadores de Pt, Pd y PtPd reducidos soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentan una actividad dos veces mayor que catalizadores convencionales de CoMoS, NiMoS y NiWS soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de 4E6MDBT y un corte de gasóleo (SRGO, acrónimo del inglés *straig run gas oil*), como se esperaba esta actividad es más grande para catalizadores de PtPd reducidos (relación molar Pd/Pt = 2, 4) soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aún en una atmosfera de dimetildisulfuro. En particular, para la HDS de SRGO el catalizador de PtPd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una actividad *ca.* tres veces más grande que catalizadores de CoMoS, NiMoS y NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, incluso el catalizador monometálico de Pt es *ca.* dos veces más grande que los sulfuros. Según estos autores, debido a que el soporte de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no muestra actividad, el comportamiento de catalizadores de metales nobles reducidos se debe a una interacción metal-soporte tal como ocurre en zeolitas [62, 65]. Este comportamiento se atribuye a la presencia de aglomerados de metal noble *deficientes de electrones* en la vecindad de los sitios ácidos. Para catalizadores de PtPd además de las interacciones con el soporte, el comportamiento se atribuye a interacciones electrónicas entre los metales. Por lo que suponen que la relación molar Pd/Pt podría tener una influencia en la creación de sitios más tolerantes al S.

Estos trabajos muestran tres aspectos sobresalientes en el desarrollo de catalizadores para reactores de doble etapa. El primero de ellos es el empleo de catalizadores nobles metálicos en mezclas de hidrocarburos donde el contenido de S es bajo, gracias a un tratamiento previo mediante catalizadores sulfuros tradicionales de HDT. El segundo, se refiere al empleo de materiales de naturaleza ácida, aunque no es muy clara su función con la fase activa. Por último, el empleo de catalizadores bimetálicos de metales nobles soportados en tales superficies ácidas. La síntesis de nuevos catalizadores debe contemplar estos aspectos. Por tanto, aún quedan algunas interrogantes

relacionadas con la naturaleza y número de sitios ácidos; pero también en cuanto a la influencia de la morfología o estructura de las fases activas sobre la reacción, el tipo y número de sitios donde se lleva a cabo la reacción, etc. En la siguiente sección se hace una revisión acerca de estos tópicos. Primero se hace una discusión acerca de los efectos de los soportes actuales, así como su efecto sobre fases activas de mono y bimetálicos de Pt, Pd, más adelante se hará una breve revisión de otras fases activas y finalmente una revisión de otros soportes con propiedades interesantes para la HDS profunda.

#### *2.4.3 Efectos del soporte en catalizadores de metales nobles*

Por lo revisado anteriormente, una de las propiedades que debe poseer un catalizador de metal noble que alcance una alta actividad en la HDS profunda es la acidez superficial del soporte. Se sabe que soportes constituidos por mezclas de óxidos mixtos pueden poseer acidez superficial tales como las SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, arcillas o bien de mallas moleculares como las zeolitas, MCM's etc. [65]. De acuerdo a la hipótesis de Tanabe et al. [65] la acidez en un sólido de óxidos mixtos se debe a un exceso de carga negativa o positiva en la estructura modelo de un óxido binario. En el caso particular de una SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de zeolitas, la acidez se origina de la sustitución isomórfica de un Si<sup>4+</sup> por un Al<sup>3+</sup> en la red de silicio originando una acidez tipo *Brønsted*, si el sólido tiende a donar un protón, y *Lewis* si acepta un par de electrones, una revisión más detallada sobre la acidez superficial en sólidos se ofrece en el *apéndice B*. Existe un número amplio de trabajos que muestran la aplicación de sólidos ácidos en el HDT empleados como soportes de catalizador de metales nobles [61, 66-79]. Por lo que en una primera parte, el objetivo de esta sección será analizar los trabajos sobre materiales con acidez superficial para averiguar cómo están relacionados con la actividad y selectividad de catalizadores de metales como el Pt y el Pd en la HDT.

En trabajos recientes, Simon et al. [71, 72] confirmaron que la acidez es un factor importante en la HID de benceno en presencia de compuestos azufrados. Estos autores probaron catalizadores de Pt soportados en una mordenita intercambiada con cationes de Cs, Li, K, NH<sub>4</sub> a una relación Si/Al = 9.3 y 1% de Pt, en la HID de benceno. Determinaron que en presencia de 50 ppm de tiofeno a diferentes presiones de H<sub>2</sub>, deberá existir un balance entre la concentración de sitios ácidos Brønsted

y la disponibilidad de los sitios metálicos para alcanzar una alta actividad. Sugieren que para alcanzar dicha actividad, se requiere de átomos de Pt *deficientes de electrones* los cuales podrían ser una función lineal de la concentración de sitios ácidos.

De esta manera, como se comentó en la sección anterior la literatura señala a las zeolitas [65-78] y a las SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [65, 78-84] como materiales con propiedades texturales y fisicoquímicas interesantes al HDT. Por ejemplo, Sugioka et al. [65] probaron catalizadores de metales nobles en la HDS de tiofeno y determinaron que la actividad disminuye en el orden Pt/USY>Rh/USY>Pd/USY>CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >> Ru/USY con el mayor tiempo de vida para el catalizador de Pt/USY. Al comparar estos resultados frente a catalizadores de Ni, Co y Mo encuentran una actividad menor que la del catalizador CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia. Por lo que concluyen que las propiedades hidrogenantes de estos últimos no son suficientes y que la buena dispersión del Pt, así como los sitios ácidos Brönsted del soporte, los cuales actúan como sitios que promueven el rompimiento del enlace C-S, son necesarios en la HDS de tiofeno. Asimismo, estos autores encuentran que al combinar al Pt y Pd el catalizador muestra una actividad más alta que Pt/USY y CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto comportamiento se atribuyó a un incremento en la capacidad hidrogenante del Pd sobre el Pt. No obstante, no se explica cómo se da la interacción entre los metales, por lo que se podría suponer que la acidez del soporte podría jugar un papel importante en la reacción, tal como lo muestra Ishihara et al. [11] en la HDS de DBT empleando catalizadores de Pt, Pd y PtPd soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo con estos autores la actividad disminuye en el orden CoMoS  $\approx$  PtPd>Pt>Pd contrario a lo observado por Sugioka et al. [65] atribuible por tanto a diferencias en el soporte; no obstante, el efecto del metal hidrogenante adicional no es directo.

En otros estudios, cercanos a condiciones de procesos de *doble etapa* (ver capítulo 1, sección 1.4.2, pag. 14), que involucran la HID de compuestos aromáticos conteniendo compuestos organoazufrados poco reactivos, se ha observado que la combinación del Pd y Pt puede conferir una mayor actividad hidrogenante con la casi eliminación del compuesto órgano azufrado [66-68, 76-81]. El grupo de Fierro et al. [76, 80, 81] probaron catalizadores de Pt, Pd y PtPd soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y zeolita- $\beta$  ( $\beta$ Z), en la HID de naftaleno y tolueno en presencia de DBT. Determinaron una alta actividad hidrogenante y de HDS en catalizadores de Pt y que esta aumenta por un efecto de sinergia en bimetálicos de PtPd [76], lo cual no se detectó para bimetálicos de Pd con otros metales nobles *v.gr.* Cu, Ru [80]. Estos efectos se explicaron no sólo por el fuerte carácter ácido de los sólidos sino

también mediante un análisis empleando espectroscopía de adsorción de CO, que el Pt podría estar en un estado *deficiente de electrones* en formulación bimetálica, es decir que ocurriría una transferencia de electrones desde el Pt hacia el Pd, y que ese estado electrónico estaría relacionado a cambios en el tamaño de partícula. Por otro lado, se determinó que dentro de la estructura de  $\beta$ Z la proximidad de partículas metálicas y sitios ácidos se favorece el hidrógeno *spill-over* desde el metal a los sitios ácidos, por tanto el *turnover frequency* (TOF) en la HID de tolueno es más grande que aquellos de otras moléculas como el DBT y naftaleno. Estos resultados coinciden con los encontrados por Corma et al. [85] en catalizadores de Pt soportados en SiAl, zeolitas, aluminas y MCM modificadas con Al en la HID de naftaleno y diesel. Dichos autores encontraron que la zeolita presenta la mejor actividad aún a pesar de que esta tiene partículas muy grandes, una baja área metálica y por tanto peor dispersión que catalizadores de Pt/MSA (silica-alúmina comercial). Lo cual los llevó a suponer que dicha actividad se debe a que existen pequeños *clusters* de Pt localizados en las supercajas de las zeolitas y que están sujetos a interacciones con los sitios Brönsted para formar partículas de Pt *deficientes de electrones*. Por otro lado, proponen que los altos valores TOF a temperaturas bajas de reacción (< 546 K) provienen de una contribución a la velocidad global de HID del hidrógeno *spill-over* desde el metal al anillo aromático adsorbido sobre los sitios ácidos del soporte. Por lo tanto, estos autores concluyen que no sólo la acidez sino también factores como la dispersión, el estado metálico y la localización de las partículas metálicas, que dependerán de la geometría del soporte, podrían contribuir a las velocidades de hidrogenación observadas.

Relacionado con lo anterior, Yoshimura et al. [67, 69, 78] investigaron también el efecto del tamaño de partícula en la HID de aromáticos en presencia de organosulfuros. De acuerdo a un trabajo reciente [69], estos autores determinaron los tamaños de partícula de catalizadores monometálicos de Pt y Pd soportados en una zeolita USY, a diferentes cargas de metal (1.2 - 3.0 % peso) bajo un pretratamiento en una atmósfera de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Encontraron que la tolerancia a formar enlaces de S, para ambos metales, depende fuertemente del tamaño de partícula. En este caso al aumentar el tamaño de partícula (> 5nm) la sulfuración es más rápida en Pd que en Pt, y a tamaños de partícula pequeño (< 2 nm) ambos metales presentan una mayor tolerancia al S. En otros resultados Prins et al. [87] en la HDS de 4,6DMDBT, utilizaron catalizadores reducidos de Pt, Pd y PtPd soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coinciden, por un lado en que el efecto de la acidez del soporte es dominante en la actividad, mientras que partículas de metal de tamaño pequeño, además de poseer

un mayor carácter deficiente de electrones, estarían involucradas en la selectividad hacia productos. Por ejemplo, al comparar dos catalizadores de Pt(1.9% peso)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(0.45 % peso)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaños de partícula de 6.1 y 3.5 nm, respectivamente, encontraron que la selectividad hacia productos de una DDS (3,3'DMBP) es más lenta en el primero que en el catalizador con un tamaño de partícula menor. De acuerdo con Prins et al. [87], partículas de tamaño grande tienen menos sitios de borde y de pliegues pero más sitios en planos de bajo índice, lo cual desfavorece la hidrogenólisis y favorece las reacciones de hidrogenación debido a que la ruta de DDS necesita la adsorción  $\sigma$  sobre un sitio activo a través del átomo de S del reactante, mientras que la ruta de HID en la HDS de 4,6DMDBT ocurre por una adsorción  $\pi$  de la molécula sobre varios átomos metálicos. Por tanto, los catalizadores con tamaños de partícula grande presentan una alta selectividad hacia la HID que partículas con tamaño pequeño, debido a que la HID requiere de grandes conjuntos de partículas de sitios activos, tales como terrazas, para la adsorción  $\pi$  de los reactantes, lo cual se mejora por el crecimiento de partícula.

Estos últimos trabajos, presentan un avance concreto en cuanto al conocimiento de los efectos de acidez y el tamaño de partícula de catalizadores metálicos empleados en reacciones de HDT. Por un lado, la acidez proporcionaría un número mayor de especies metálicas *deficientes de electrones* necesarias para inhibir la adsorción del S, dicha *deficiencia* aumenta al disminuir el tamaño de partícula; por otro lado, este tamaño de partícula modificaría la selectividad hacia productos debido a la generación de *defectos estructurales* de grupos de partículas, en este caso catalizadores con partículas grandes de Pt tendrán una mayor selectividad hacia la hidrogenación que hacia la hidrogenólisis del enlace C-S. Por lo que, para reacciones en una segunda etapa, convendrían catalizadores de metales nobles con partículas pequeñas bien dispersas, las cuales tendrían una mayor resistencia al S con una mayor selectividad a la eliminación de heteroátomos. Para alcanzar un tamaño de partícula pequeño, de acuerdo a lo revisado en las secciones anteriores, dependerá por un lado del método de síntesis empleado, así como también de las sales precursoras; por otro lado, el tamaño y también la morfología dependerán fuertemente de la naturaleza del soporte. En el caso de zeolitas por ejemplo, de acuerdo a los trabajos discutidos, presentan excelentes propiedades ácidas que inhiben el envenenamiento por S; poseen tamaños de partículas pequeños limitados por las cavidades de la zeolita y pueden propiciar la generación de H<sub>2</sub> *spill-over* que al parecer favorecería la alta actividad hidrogenante en reacciones de HID; sin embargo, su diámetro de poro pequeño limitaría la

transformación de moléculas de diámetro cinético grande, tal como los diaquildibenzotiofenos o de aromáticos de múltiples anillos, además de que su elevada acidez tipo Brönsted propiciaría una rápida desactivación de estos catalizadores debido a la deposición de coque proveniente del hidrorrompimiento de tales hidrocarburos. Es por tanto necesario del desarrollo de nuevos materiales con propiedades texturales y de acidez parecida a las encontradas para zeolitas o al de las SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero con una mayor actividad y selectividad a compuestos todavía aprovechables para fracciones del diesel. En la siguiente sección se presenta una revisión de un alumino-silicato cuyas propiedades ácidas y texturales pueden modularse a través de la incorporación de un catión a su estructura. Las llamadas arcillas pilareadas son materiales laminares cuyas propiedades dependen del tipo de catión que se incorpore a su estructura laminar [88-91]. Diversos trabajos [92-105] describen sus excelentes propiedades como soporte de catalizador en el hidrotratamiento, por lo que podría ser un buen candidato como soporte de catalizador en procesos de doble etapa. La siguiente sección describe los trabajos recientes acerca de este material.

---

### *2.5 Arcillas pilareadas como soportes de catalizador de HDT*

---

En lo que concierne a la investigación sobre nuevos soportes, las arcillas naturales y pilareadas han recibido bastante atención debido a que estos materiales poseen alta área superficial, propiedades ácidas, térmicas y de esfuerzo mecánico, además de que se pueden insertar varios elementos tales como Al, Zr, Cr en su estructura [88-91]. Las arcillas pilareadas son un material arcilloso al que se le han removido sus cationes de balance por una especie oligomérica mediante un intercambio iónico. La hidratación o complejación del catión intercalado provoca el hinchamiento de la estructura laminar, sin embargo hay una densidad óptima de carga para un hinchamiento óptimo. Si la carga es muy pequeña ( $< 0.5$  meq/g), la hidratación o la energía de complejación es más baja que la energía de adhesión entre las placas. Si la carga es muy grande ( $\geq 3$  meq/g), la atracción electrostática entre los planos negativos y el plano medio donde se encuentran los cationes intercambiables, es más grande que la fuerza de hinchamiento [92]. Este valor óptimo depende de la naturaleza del catión pilareante pero una vez intercalado entre las láminas de la arcilla, se fija por calcinación y provoca un aumento del espacio interlaminar, alcanzando valores entre 1.36 – 3.2 nm dependiendo del diámetro atómico del catión pilareante [88, 90]. Se ha encontrado que arcillas pilareadas de aluminio (PILC-Al)

y arcillas pilareadas de Zr presentan propiedades de acidez moderada a fuerte, alta área superficial ( $> 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ) estabilidad térmica arriba de los 970 K y distribución de tamaños de poro apropiado para el tratamiento de moléculas de diámetro cinético amplio como las tratadas en el HDT [93–104]. Por ejemplo, Carrado et al. [96, 97] y Hossain et al. [98] se han enfocado sobre la inclusión de especies de Co [97, 98] o de sulfuro de cromo [99] en la estructura de la PILC debido a las altas actividades en la HDS de DBT y en la HDS de tiofeno, respectivamente; no obstante, estos autores no reportan resultados acerca de catalizadores industriales de Mo. Algunos trabajos están dedicados a catalizadores de Ni soportados en PILC-Al [100-102] con una actividad comparable a catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de tiofeno [98] o una alta actividad de HID, atribuible a una débil interacción metal soporte [101]. Respecto a catalizadores de Mo soportados en PILC, Galvan et al. [103] hallaron una actividad significativa en la HDS de un gasóleo atmosférico empleando catalizadores de NiMo soportados en PILC-Zr comparada a catalizadores de NiMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; no obstante, es difícil obtener conclusiones acerca de las correlaciones entre la estructura de los sólidos y sus actividades catalíticas, debido a la complejidad del hidrocarburo tratado.

Se han desarrollado investigaciones acerca de los métodos de impregnación sobre estos soportes, sobre todo debido a posibles interacciones con las fases activas. Por ejemplo, Salerno et al. [104, 105] encontraron diferencias en la actividad de catalizadores de NiMoS/PILC-Al sintetizados por co-impregnación frente a los preparados por un método secuencial. En este caso la impregnación simultánea del Ni favorece la dispersión del Mo por lo que este último se encuentra más accesible a formar especies en interacción Ni–Mo–O después de la hidrólisis parcial del Mo, estas especies se consideran precursoras de especies Ni–Mo–S, provocando así la alta actividad en catalizadores sintetizados por el método secuencial. De acuerdo con estos autores, la PILC con cationes de Al en sus láminas es adecuada en las reacciones de HDN, especialmente debido a la acidez que presentan estos catalizadores. Por otro lado, recomiendan un control sobre la acidez del soporte para evitar la desactivación de los catalizadores debido al coque formado por el rompimiento de moléculas. Sin embargo, en ese trabajo no se tiene un análisis del número y tipos de sitios ácidos sobre esos soportes.

En trabajos similares sobre el HDT, empleando catalizadores de NiMo soportados en PILC's, Colín-Luna [107] sintetizó soportes de arcillas modificadas con cationes de Al (PILC-Al) y de Zr (PILC-Zr) como soportes de catalizador de MoS<sub>2</sub> y NiMoS en la HID de naftaleno. De acuerdo a sus resultados, ambos soportes presentan propiedades texturales ( $S_{\text{BET}} > 250 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $d_p > 3 \text{ nm}$ ) por arriba

de lo encontrado en alúminas comerciales, por ejemplo. No obstante, la actividad en la HID de naftaleno es superior en catalizadores de MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en PILC-Zr que en PILC-Al, sugiriendo un efecto importante del catión intercalado. La alta actividad de catalizadores de MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en PILC-Zr frente al catalizador soportado en PILC-Al, sugiere una alta dispersión de estas partículas y que entre las láminas de la PILC-Zr existirán partículas pequeñas de MoS<sub>2</sub> bien dispersas en fuerte interacción con el pilar de ZrO<sub>2</sub>, tal como se ha reportado en otros trabajos de catalizadores de MoS<sub>2</sub> soportados en ZrO<sub>2</sub> [108]. Por otro lado, en cuanto a productos se detectaron compuestos de hidrorrompimiento sugiriendo la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted, los cuales también podrían ser los causantes de la alta actividad de estos catalizadores.

Estos resultados muestran, que la PILC-Zr empleada como soporte de fases activas de MoS<sub>2</sub> y de NiMoS, presenta propiedades interesantes al HDT a diferencia de catalizadores soportados sobre PILC-Al. De acuerdo a la literatura [101-107], al parecer la síntesis de la PILC con cationes de Zr es relativamente más sencilla que la de la PILC-Al, debido sobre todo a la dificultad de obtener al oligómero de Al<sub>13</sub>. Esto sin considerar también que las arcillas expandidas con cationes de circonio poseen altos espaciamientos interlaminares [114] y una alta estabilidad térmica [93], lo cual hace de estos soportes materiales interesantes al HDT.

Existen pocos estudios en cuanto al empleo de este soporte como catalizador para reactores de doble etapa, por lo que dadas sus propiedades texturales y ácidas se abre una gran oportunidad para la investigación de este soporte como catalizador de metales nobles. Algunas publicaciones están referidas a la investigación en reacciones de desaromatización [102, 109] y de hidrocrqueo [100, 110-112], donde se requiere también de una alta tio-tolerancia.

---

## 2.6 Conclusiones del capítulo

---

Por tanto según el consenso en la literatura la acidez y el tamaño de partícula son factores importantes en el diseño de catalizadores para la HDS profunda. En el caso de la acidez, esta propiciaría una *deficiencia de electrones* en el metal evitando así la formación de enlaces con el azufre. De acuerdo a lo revisado en estas secciones los sitios Brønsted participarían en la formación de especies *deficientes de electrones*. Sin embargo, no se aclara como se da esa interacción de la fase activa con el soporte. Por otro lado, se requiere de una acidez moderada para alcanzar una actividad y selectividad

favorables al HDT, por lo que la exploración de otros materiales se hace necesaria. Por tanto algunas contribuciones que se pretenden en este trabajo serían las siguientes:

En primer lugar, el explorar otro tipo de material con acidez moderada diferente a las zeolitas y a las SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, abriría la posibilidad de comprender el comportamiento de sistemas catalíticos empleados en la HDS profunda. En este sentido un sistema poco estudiado, pero con un alto potencial como soporte de catalizador, lo constituyen las arcillas modificadas con cationes entre sus láminas. En particular, los cationes de Zr incorporados a la estructura de la arcilla destacan de entre otros debido a la facilidad en su preparación además de que éste catión le proporciona al nuevo material propiedades texturales y de acidez excepcionales, las cuales parecen ser adecuadas para reacciones de HDS profunda. Por tanto, se espera proporcionar información acerca de su actividad, selectividad y funcionalidad en reacciones de HDT. Por otro lado, el poseer propiedades cercanas a materiales a base de zeolitas, acercaría a un entendimiento de la partícula metálica y las interacciones con el soporte, para establecer posibles efectos de la morfología y tamaño en las reacciones de HDS. Asimismo, se podrían establecer las diferencias en las rutas reaccionales de catalizadores NiMoS/PILC-Zr en relación con sistemas conocidos como NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NiMoS/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, el interés de este trabajo estará focalizado a describir el comportamiento de la PILC-Zr como soporte de catalizador base Pt en reacciones de HDS e HID comparado a sistemas más estudiados como la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta descripción podría ser concretada con la propuesta de un modelo estructural para ambos sistemas, apegado a las evidencias experimentales.

En el siguiente capítulo se define de manera más concreta el Planteamiento del problema.

## Referencias del Capítulo 2.

- [1] H. Töpsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth (1996), *Hydrotreatment Catalysis*, Springer-Verlag, Germany.
- [2] M. J. Girgis, B.C. Gates (1991), **Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2021-2058.
- [3] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian (1999), *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Wiley-VCH, Germany.
- [4] D. D. Whitehurst, T. I. Mochida (1998), **Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds**, *Adv. in Catalysis* 42, 345-471
- [5] V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat (1995), **Effect of experimental parameters on the relative reactivity of dibenzothiophene and 4-methyldibenzothiophene**, *Appl. Catal. A: General* 131(1, 12), 143-157
- [6] M. L. Vrinat (1983), **The Kinetics of the Hydrodesulfurization Process: A Review**, *Appl. Catal.* 6, 137-158.
- [7] H. Farag, I. Mochida, K. Sakanishi (2000), **Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts**, *Appl. Catal. A: General* 194-195, 147-157
- [8] B. H. Cooper, B. B. L. Donniss (1996), **Aromatic saturation of distillates: an overview**, *Appl. Catal. A: General* 137(2), 203-223
- [9] M. Sanati, B. Harrysson, M Faghihi, B. Gevert, S. Jaras (2002), *Catalytic Hydrodearomatization*, *Catalysis* 16, The Royal Society of Chemistry, 1-42.
- [10] W. Qian, Y. Yoda, Y. Hirai, A. Ishihara and T. Kabe (1999), **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene phenantrene on alumina-supported Pt and Pd catalysts**, *Appl. Catalysis A: General* 184(1, 2), 81-88.
- [11] Houalla, M.; Nag, N. K.; Sapre, A. V.; Broderick, D. H.; Gates, B. C. (1978), **Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Reaction Network**, *AICHE J.* 24, 1015-1021.
- [12] Vanrysselberghe V., Froment G. F. (1996) **Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Reaction Network and Kinetics**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3311-3318.

- [13] Wang Y., Sun Z., Wang A., Ruan L., Lu M., Ren J., Li X., Li C., Hu Y., Yao P. (2004) **Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided CoMo/MCM-41**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2324-2329.
- [14] F. Bataille, J-L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire (2000), E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, **Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism**, *J. of Catal.* 191, 409-422.
- [15] F. Bataille, J-L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, (2001) **Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts**, *Catal. Letters* 71(3-4), 139-145.
- [16] M. Ergorova, R. Prins (2004), **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**, *J. of Catal.* 225, 417-427.
- [17] Bej S. K., Maity S. K., Turaga U. T. (2004), **Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies**, *Energy & Fuels* 18(5), 1227 - 1237 (y referencias ahí citadas).
- [18] H. Wang, R. Prins (2009), **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *J. of Catal.* 264, 31-43.
- [19] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang (1993), **Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene**, *Appl. Catal. A: General* 97(1, 8), L1-L9
- [20] M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez (2005), **New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts**, *Catal. Today* 107-108, 570-577.
- [21] M. Breyse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Perot (2001), **New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts**, *Catal. Today* 66, 15-22
- [22] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire (2003), **Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges**, *Catal. Today* 84, 129-138
- [23] J. Grimblot (1998), **Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS<sub>2</sub> supported hydroprocessing catalysts**, *Catal. Today* 41, 111-128
- [24] A Logadottir, P. G. Moses, B. Hinnemann, N.Y. Topsøe, K. G. Knudsen, H. Topsøe, J.K. Nørskov (2006), **A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H<sub>2</sub>S on MoS<sub>2</sub>-based catalysts**, *Catal. Today* 111, 44-51
- [25] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe (2008), **Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects**, *Catal. Today* 130, 86-96
- [26] M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe (2007), **The morphology of MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Co-Mo-S, Ni-Mo-S and Ni-W-S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-STEM**, *Catal. Today* 123, 31-36
- [27] N.Y. Topsøe (2006), **In situ FTIR: A versatile tool for the study of industrial catalysts**, *Catal. Today* 113, 58-64

- [28] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen y H. Topsøe, y F. Besenbacher (2001), **Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts**, *J. of Catalysis* 197, 1–5
- [29] M. Daage and R.R. Chianelli (1994), **Structure-Function relations in Molybdenum sulfide catalysts: The “Rim-Edge” model**, *J. of Catal.* 149, 414–427.
- [30] R. R. Chianelli, M. H. Siadati, M. Perez De la Rosa, G. Berhault, J. P. Wilcoxon, R. Bearden, B. L. Abrams (2006), **Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials**, *Catal. Rev.* 48, 1–41.
- [31] H. Shimada (2003), **Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance**, *Catal. Today* 86(1-4), 17–29.
- [32] H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P. L. Hansen, G. Hytoft, R. G. Egeberg, K. G. Knudsen (2005), **The papel of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 107–108, 12–22
- [33] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov (2007), **The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> catalysts at realistic conditions: A density functional study**, *J. of Catalysis* 248, 188–203.
- [34] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, (2004) **Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS<sub>2</sub> nanoclusters revealed by scanning tunneling microscopy**, *J. of Catalysis* 224, 94–106.
- [35] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, (2007) **Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts**, *J. of Catalysis* 249, 220–233.
- [36] T. A. Pecoraro and R. R. Chianelli (1981), **Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides**, *J. Catal.* 67, 430–445
- [37] J. Quartararo, S. Mignard, and S. Kasztelan (2000), **Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Alumina-Supported Transition Metal Sulfides**, *J. of Catal.* 192, 307–315
- [38] E. J. M. Hensen, H. J. A. Brans, G. M. H. J. Lardinois, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and R. A. van Santen (2000), **Periodic Trends in Hydrotreating Catalysis: Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported 4d Transition Metal Sulfides**, *J. of Catal.* 192, 98–107.
- [39] J. A. De los Reyes-Heredia, (2007) **Ruthenium sulfide supported on alumina as hydrotreating catalyst**, *Appl. Catal. A: Gen.* 322, 106–112
- [40] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, (2008) **Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 130, 3–13.
- [41] F. Luck, (1991) **A review of supports effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts**, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100, 781–800.
- [42] M. Breyse, J.L. Portefaix and M. Vrinat, (1991) **Support effects on hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 10, 489–505.
- [43] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, (2003) **Overview of support effects in hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 86, 5–16.
- [44] Y. Araki, K. Honna and H. Shimada, (2002) **Formation and Catalytic Properties of Edge-Bonded Molybdenum Sulfide Catalysts on TiO<sub>2</sub>**, *J. of Catalysis* 207, 361–370.

- [45] J. Ramírez, F. Sánchez-Minero, (2008) **Support effects in the hydrotreatment of model molecules**, *Catal. Today* 130, 267–271.
- [46] Y. Sakashita and T. Yoneda, (1999) **Orientation of MoS<sub>2</sub> Clusters Supported on Two Kinds of  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Crystal Surfaces with Different Indices**, *J. of Catalysis* 185, 487–495.
- [47] Y. Okamoto, T. Kubota, (2003) **A model catalyst approach to the effects of the support on Co–Mo hydrodesulfurization catalysts**, *Catal. Today* 86, 31–43.
- [48] E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, (2003) **Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications**, *Catal. Today* 86, 87–109.
- [49] G. Pérot, (2003) **Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization**, *Catal. Today* 86, 111–128.
- [50] G. Murali Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, Manoj Kumar, S.K. Maity, (2003) **Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review**, *Catal. Today* 86, 45–60.
- [51] C.-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, Michèle Breysse, F. Maugé and M. Vrinat, (2003) **Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on  $\beta$ -zeolites of various acidities**, *J. of Catalysis* 220, 433–441.
- [52] C. Song, (2003) **An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel**, *Catal. Today* 86, 211–263.
- [53] C. Song, X. Ma, (2003) **New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization**, *Appl. Catal. B: Environmental* 41, 207–238.
- [54] I.V. Babich, J.A. Moulijn, (2003) **Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review**, *Fuel* 82, 607–631.
- [55] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, J.F. Cambra, P.L. Arias, (1996) **Deep hydrodesulfurization of DBT and diesel fuel on supported Pt and Ir catalysts**, *Applied Catalysis A: General* 137, 269–286.
- [56] W.R.A.M. Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, (1999) **Development of deep hydrodesulfurization catalysts I. CoMo and NiMo catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene**, *Fuel Process. Technology* 61, 89 - 101.
- [57] H.R. Reinhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, (1999) **Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurization of gas oils**, *Fuel Process. Technology* 61, 133–147.
- [58] A. Ishihara, K. Shirouchi, T. Kabe (1993) **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by silica-alumina supported anionic molybdenum carbonyl-complexes**, *Chem. Lett.* (4), 589–592.
- [59] T. I. Koranyi, M. Dobrovolszky, T. Koltai, K. Matusek, Z. Paál, P. Tétényi, (1999) **Preparation and characterization of candidate catalysts for deep hydrodesulfurization of gasoils. Sulfidation and acidity characteristics of supported Ni/W and Ni/Mo catalysts**, *Fuel Process. Technology* 61, 55–71.
- [60] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, (2003) **Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulfurization**, *Catal. Today* 86, 73–85.
- [61] W.R.A.M. Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, (1999) **Development of deep hydrodesulfurization catalysts II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene**, *Fuel Process. Technology* 61, 103 - 116.

- [62] A. Stanislaus, B.H. Cooper, (1994) **Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review**, *Catal. Rev.* 36(1), 75 – 123.
- [63] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, (1999) **Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s**, *Appl. Catal. A: General* 188, 3–35.
- [64] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, (1989) *New solid acid and bases*, Studies in surface science and catalysis, Edts. B. Delmon and J.T. Yates vol. 51, Kodansha, Tokyo, Elsevier.
- [65] M. Sugioka, F. Sado, Y. Matsumoto, N. Maesaki, (1996) **New hydrodesulfurization catalysts: noble metals supported on USY zeolite**, *Catal. Today* 29, 255-259.
- [66] B.A. Williams, S.M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, (1999) **The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites**, *Appl. Catalysis A: Gen* 177, 161-175.
- [67] H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, (1999) **Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation**, *Catal. Today* 50, 63-71.
- [68] L.L.Bihan, Y. Yoshimura, (2002) **Control of hydrodesulfurization and hydrodearomatization properties over bimetallic Pd-Pt catalysts supported on Yb-modified USY zeolite**, *Fuel* 81, 491-494.
- [69] T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, N. Matsubayashi, M.Toba, Y. Yoshimura, (2005) **Effect of noble metal particle size on the sulfur tolerance of monometallic Pd and Pt catalysts supported on high-silica USY zeolite**, *Appl. Catalysis A: General* 286(2), 249–257.
- [70] C. Song, A.D. Schmitz, (1997) **Zeolite-supported Pd and Pt Catalysts for Low – Temperature Hydrogenation of naphthalene in the absence and presence of benzothiophene**, *Energy and Fuels* 11, 656-661.
- [71] L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher, (2002) **Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation?** *Catal. Today* 73, 105–112.
- [72] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2001) **Sulfur-Tolerant Pt-Supported Zeolite Catalysts for Benzene Hydrogenation I. Influence of the Support**, *J. of Catalysis* 201, 60–69 (2001).
- [73] O. Cairon, K. Thomas, A. Chambellan, T. Chevreau, (2003) **Acid-catalysed benzene hydroconversion using various zeolites: Brønsted acidity, hydrogenation and side-reactions**, *Appl. Catalysis A: General* 238, 167–183.
- [74] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2000) **In Situ XANES of Pt/Mordenite during benzene Hydrogenation in the Presence of thiophene**, *J. Phys. Chem. B* 104, 11644-11649.
- [75] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2001) **Sulfur-Tolerant Pt-Supported Catalysts for Benzene Hydrogenation II. Influence of Cation Exchange Level for Pt/MOR-Based Catalysts**, *Journal of Catal.* 203, 434–442.
- [76] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, (2002) **Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts**, *Appl. Catalysis A: Gen.* 225, 223–237.
- [77] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, (2000) **Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts**, *J. of Catalysis* 189, 184–194.

- [78] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka, (2007) **Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd–Pt catalysts used for hydrotreatment**, *Appl. Catalysis A: Gen.* 322, 152–171.
- [79] K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet, and J.-P. Gilson, (2002) **Hydrogenation of Toluene over Supported Pt and Pd Catalysts: Influence of Structural Factors on the Sulfur Tolerance**, *J. of Catalysis* 212, 63–75.
- [80] B. Pawelec, P.L. Barrio, J.F. Cambra, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, (2003) **Hydrodesulfurization and hydrogenation of model compounds on silica-alumina supporter bimetallic systems**, *Fuel* 82, 501-509.
- [81] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, (2004) **Modification of the Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts thioresistance by the addition of a second metal (Pt, Ru, and Ni)**, *Catal. Communications* 5, 173–178
- [82] P. Castaño, A. Gutiérrez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A.T. Aguayo, J.M. Arandes, (2007) **Effect of the support on the kinetic and deactivation performance of Pt/support catalysts during coupled hydrogenation and ring-opening of pyrolysis gasoline**, *Appl. Catal. A: General* 333, 161–171.
- [83] C.P. Hwang, C.T. Yeh, (1999) **Platinum-Oxide Species Formed on Progressive Oxidation of Platinum Crystallites Supported on Silica and Silica–Alumina**, *J. of Catalysis* 182, 48–55.
- [84] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, (2003) **Aromatics hydrogenation on silica–alumina supported palladium–nickel catalysts**, *Appl. Catalysis A: General* 242, 17–30.
- [85] A. Corma, A. Martínez and V. Martínez-Soria, (1997) **Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts**, *J. of Catal* 169, 480–489.
- [86] A. Röthlisberger, R. Prins, (2005) **Intermediates in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene over Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *J. of Catalysis* 235, 229–240.
- [87] A. Niquille- Röthlisberger, R. Prins, (2007) **Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt–Pd catalysts supported on amorphous silica–alumina**, *Catal. Today* 123, 198–207.
- [88] A. Gil, L. M. Gandía, (2000), **Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays**, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, 42(1-2), 145–212.
- [89] G. Centi, S. Perathoner, (2008), **Catalysts by layered materials: A review**, *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 3-15.
- [90] F. Figueras, (1989), **Pillared Clays as Catalysts**, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 30, 457.
- [91] E.M. Farfán-Torres, E. Sham, P. Grange, (1992), **Pillared clays : preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite**, *Catal. Today* 15, 515.
- [92] D.E.W. Vaughan, (1988) **Pillared clays - A Historical Perspective**, *Catal. Today* 2, 187-198
- [93] J.A. Colín L., (1997), **Hidrotratamiento de compuestos aromáticos con catalizadores Ni-Mo-S soportados en arcillas pilareadas con cationes de Al y Zr**, Tesis de Maestría, UAM-Izt.
- [94] J.G. Pacheco, J.A. Colín, J.A. de los Reyes and G.A. Fuentes, (1996) **Caracterización de sistemas de molibdeno y níquel soportados en arcillas piláreadas**, Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, ed. DGP-UNC, Argentina, 961 – 965..
- [95] M.F. Wilson, P. Charland, E. Yamaguchi, T. Suzuki, (1994), **Applications of Pillared and Delaminated Interlayered Clays as Supports for hydrotreating Catalysts**, *Symposium on Advances*, in: Hydrotreatment Catalysts, Washington, D.C., 21–26 August.

- [96] K.A. Carrado, L. Xu, C.L. Marsahll, D.Wei, S. Seifert, C.A.A. Bloomquist, (2000), **Mesoporous synthetic Clays: Synthesis, Characterizational use as HDS Catalysts**, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129, 417.
- [97] K.A. Carrado, J.H. Kim, C.S. Song, N. Castagnola, C.L. Marshall, M.M. Schwartz, (2006), **HDS and deep HDS activity of CoMoS-mesostructured clay catalysts**, *Catal. Today* 116, 478–484.
- [98] M.M. Hossain, M.A. Al-Saleh, M.A. Shalabi, T. Kimura, T. Inui, (2004), **Thiophene hydrodesulfurization over noble metal modified Co-clay catalysts**, *Appl. Catal. A: General* 274, 43–48.
- [99] M. Sychev, V.H.J. (San) de Beer, A. Kodentsov, E.M. van Oers, R.A. van Santen, (1997), **Chromia- and Chromium Sulfide-Pillared Clays: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity for Thiophene Hydrodesulfurization**, *J. Catal.* 168, 245.
- [100] R. Hernández-Huesca, J. Mérida-Robles, P.Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, (2001), **Hydrogenation and Ring-Opening of Tetralin on Ni and NiMo Supported on Alumina-Pillared  $\alpha$ -Zirconium Phosphate Catalysts. A Thiotolerance Study**, *J. of Catalysis* 203, 122–132
- [101] J.T. Klopogge, W.J.J. Welters, E. Booy, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, J.W. Geus, J.B.H. Jansen, (1993), **Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization**, *Appl. Catal. A Gen.* 97, 77.
- [102] A. Louloudi, N. Papayannakos, (2000), **Hydrogenation of benzene on Ni/Al-pillared montmorillonite catalysts**, *Appl. Catal. A Gen.* 204, 167.
- [103] C.E. Ramos-Galvan, G. Sandoval-Robles, A. Castillo-Mares, J.M. Dominguez, (1997), **Comparison of catalytic properties of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with NiMo supported on Al-, Ti-pillared clays in HDS of residual oils**, *Appl. Catal. A Gen.* 150, 37.
- [104] P. Salerno, S. Mendioroz, A. López Agudo, (2003), **Al-pillared montmorillonite-based Mo catalysts: effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity**, *Appl. Clay Sci.* 23, 287.
- [105] P. Salerno, S. Mendioroz, A. López-Agudo, (2004), **Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation**, *Appl. Catal. A Gen.* 259, 17.
- [106] J.T. Klopogge, E. Booy, J.B.H. Jansen, J.W. Geus, (1994), **Synthesis of Al-pillared beidellite and its catalytic activity in the hydroconversion of n-heptane**, *Catal. Lett.* 29, 293.
- [107] J. A. Colín Luna, (1997) **Hidrotratamiento de compuestos aromáticos con catalizadores Ni-Mo-S soportados en arcillas pilareadas con cationes de Al y Zr**, Tesis de Maestría, UAM-Izt.
- [108] D. Hamon, (1989) **Preparation par la Methode des Sels Fondus de Supports a base de Zircono**, Tesis de Doctorado, Francia, Universite Claude Bernard-LyonI,
- [109] W. Q. Liua, L. Zhao, G.D. Sun, E.Z. Min., (1999) **Saturation of aromatics and aromatization of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> hydrocarbons over metal loaded pillared clay catalysts**, *Catal. Tod.* 51, 135-140.
- [110] M.E. Gyftopoulou, M. Millan, A.V. Bridgwater, D. Dugwell, R. Kandiyoti, J.A. Hriljac, (2005) **Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels**, *Appl. Catal. A: Gen.* 282, 205–214.

- [111] F. González, C. Pesquera, I Benito, E. Herrero, C. Poncio, S. Casuscelli, (1999) **Pillared clays: catalytic evaluation in heavy oil cracking using a microactivity test**, *Appl. Catal. A: Gen.* 181, 71 – 76.
- [112] H. Yang, C. Fairbridge, J. Hill, Z. Ring, (2004) **Comparison of hydrogenation and mild hydrocracking activities of Pt-supported catalysts**, *Catal. Today (93–95)*, 457–465.
- [113] N. Martín, F. Melo, (2006) **Mild hydrotreating over NiMo/sepiolite catalyst**, *React.Kinet.Catal.Lett.* 88(1), 35–41.
- [114] A. Corma, (1997) **From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis**, *Chem. Rev.* 97, 2373-2419.

---

## PARTE II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

---

# 3.

---

## Planteamiento del Problema y Objetivos

---

---

### *3.1 Planteamiento del problema y Objetivos*

---

De acuerdo a lo revisado en el capítulo anterior, la industria petrolera se enfrenta al reto de obtener combustibles de mayor calidad considerando el entorno ambiental; en otras palabras, disminuir el contenido de azufre hasta un 0.05 % en peso y de aromáticos hasta un 10 % en vol.; sin afectar el número de cetano para el diesel y el número de octano para las gasolinas. Como se revisó anteriormente, se requiere del desarrollo de catalizadores con alta capacidad hidrogenante y con propiedades hidrosulfurantes importantes para procesos de doble etapa. Derivado de este imperativo, surge la necesidad de abordar los factores que están involucrados en este tipo de reacciones, donde no ha quedado clara la relación entre: la actividad y selectividad de catalizadores NiMoS y de Pt reducidos con propiedades como la acidez y naturaleza de los sitios ácidos, el tamaño de partícula, la funcionalidad de los catalizadores y la descripción estructural de las fases activas, temas aún no agotados. Por consiguiente, en este trabajo se propone profundizar en el estudio de catalizadores soportados con fases activas de metales nobles, sulfuros o reducidos, sobre soportes ácidos a moderadamente ácidos.

### *3.2 Hipótesis*

---

1. Dadas las propiedades texturales y de acidez las arcillas modificadas con Zr podrían adaptarse como soportes de catalizador de fases activas NiMoS en reacciones de HDT.
2. Las propiedades ácidas de una arcilla modificada con Zr empleada como soporte de catalizadores de Pt presentarán una mayor actividad y selectividad que catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS profunda de moléculas modelo.
3. NiMo ó Pt depositados en las arcillas modificadas con Zr podrían poseer propiedades hidrogenantes en reacciones de HDT y de HDS profunda, semejantes a las reportadas en la literatura para soportes con propiedades ácidas similares.
4. Los catalizadores de Pt reducidos soportados en la arcilla modificada con Zr presenta una mayor actividad en la HDS de moléculas modelo que catalizadores de Pt tratados con S.
5. En el estado reducido catalizadores con base en Pt soportados en la arcilla modificada con Zr presentaran una mayor actividad que catalizadores de Pt soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reacciones de HDS profunda.
6. En catalizadores de Pt reducidos soportados en materiales tipo SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y arcilla modificada con Zr las partículas de Pt presentaran una transferencia de carga debido a la acidez del soporte y estos se encontraran depositados preferencialmente sobre sitios protónicos o sitios Brönsted.

### *3.3 Objetivo General*

---

Evaluar las propiedades catalíticas en reacciones de hidrotratamiento de materiales de Pt y NiMo soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y arcillas pilareadas con circonio y explicar este comportamiento en términos de sus efectos con las fases activas.

## Planteamiento del Problema y Objetivos

---

### *3.3.1 Objetivos Particulares*

---

1. Determinar el comportamiento de catalizadores sulfuros con NiMo soportados en arcillas modificadas con Zr y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. Establecer el efecto del soporte en catalizadores de Pt depositados en arcillas pilareadas con Zr y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación, considerando sistemas NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia.
- 3.- Determinar el efecto del tamaño de partícula en catalizadores de Pt depositados en arcillas pilareadas con Zr y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación, considerando sistemas NiMoS de referencia.
- 4.- Establecer un modelo estructural de catalizadores de NiMoS y de Pt depositados en arcillas pilareadas con Zr y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en reacciones de HDS de DBT y 4,6 DMDBT.

# 4.

---

## Procedimientos Experimentales.

---

---

### *4.1 Sistemas catalíticos NiMo y Pt soportados en PILC-Zr y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

---

A continuación se describe el procedimiento de síntesis del soporte y del catalizador, las técnicas de análisis son comentadas indicando el procedimiento y condiciones de preparación de las muestras de análisis. Además se señalan algunas consideraciones teóricas y experimentales para el mejor análisis e interpretación de los resultados.

En primer lugar se sintetizó una arcilla pilareada (PILC) con cationes de circonio empleando una montmorillonita sintética de Sigma-Aldrich del tipo sódica con un área BET de 32 m<sup>2</sup>/g y capacidad de intercambio catiónico de 130 meq/100g de arcilla [1]. Previo a la síntesis se preparó el oligómero de circonio con una solución 0.1 M de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (Strem Chemicals), a una temperatura de 313 K bajo agitación vigorosa y constante por 24 h. Simultáneamente, la bentonita se expandió en una mezcla de agua-acetona a temperatura ambiente y agitación vigorosa por 30 min. Después de este tiempo, se agregó la solución pilareante conservando una proporción de 2 meq de Zr/g de arcilla, según método ya reportado [2-5]. El sistema arcilla solución pilareante se agitó vigorosamente por 2 h a 313 K y se dejó reposar por un día. Finalmente, la mezcla preparada se filtró a vacío y se lavó con agua destilada hasta eliminar cloruros, para posteriormente esparcirla en un recipiente. Se dejó secar a temperatura ambiente y una atmósfera de aire estático durante 24 h. Una vez seca se retiró del

recipiente y se pasó por un tamiz a 150 mesh. La arcilla tamizada se secó a 393 K por una hora y calcinó a 673 K por 4 h, con velocidad de calentamiento de 0.5 K/min. El material así sintetizado se le denominó PILC-Zr.

Para los catalizadores de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se empleó un sólido comercial de la marca Ketjen Akzo con una  $S_{BET}$  de ca. 600 m<sup>2</sup>/g,  $V_p$  de ca. 0.6 cm<sup>3</sup>/g y una relación Si/Al en peso de 6.6. A este soporte en lo siguiente se le denominará SiAl.

En la síntesis de los catalizadores de Pt se empleó H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich) como sal precursora y se incorporó al soporte mediante el método de impregnación incipiente o de llenado de poro. El procedimiento consistió en un secado del soporte de PILC-Zr o SiAl previo a la impregnación a 393 K por 1h y un posterior enfriamiento en un recipiente desecante hasta temperatura ambiente. Una vez enfriado, el soporte se agregó a una solución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O a contenidos nominales de Pt de 0.5, 1, 4 y 7% peso y volumen de solución equivalente al de la saturación de poros. Estos contenidos se eligieron para propiciar diferentes tamaños de partícula. Los precursores así preparados se secaron a 393 K durante 1 h y calcinaron a 673 K por 2 h a una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Adicionalmente, se preparó un catalizador de referencia al 1% de Pt soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dia Catalysts and Chemicals Limited, área superficial = 190 m<sup>2</sup>/g) denominado Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Al mismo tiempo se prepararon catalizadores de NiMo soportados en PILC-Zr y SiAl por el método de impregnación incipiente usando una solución acuosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·6H<sub>2</sub>O (J.T. Baker Analyzed) y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Nakarai Chemicals, LTD) en una impregnación secuencial a un contenido nominal de 2.8 átomos of Mo/nm<sup>2</sup> y relación atómica Ni/(Ni+Mo) = 0.3. Después de esto, las muestras se añejaron por 24 h a la temperatura ambiente, se secaron a 390 K por 1 h y calcinaron a 670 K con una velocidad de calentamiento de 0.5 K/min. Se preparó adicionalmente un catalizador de referencia soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo el mismo procedimiento descrito anteriormente, tal como se ha referido en diversos trabajos de HDT [3-9].

---

#### 4.2 Activación en presencia de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>

---

Los materiales de Pt soportados se activaron en una corriente de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S (10 % vol., Praxair) o bajo una corriente de H<sub>2</sub> (99.9%, Praxair), los cuales se denominaron como PtS<sub>x</sub> y Pt, respectivamente. Los materiales se sometieron a una temperatura de 673 K por 1 h a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo gaseoso de 10 L/h. Posteriormente, se enfriaron a temperatura ambiente al tiempo que se purgan mediante un flujo de N<sub>2</sub>, por 0.5 h.

Los catalizadores se designan por Pt $n$ %/SiAl o Pt $n$ %/PILC- Zr para los catalizadores reducidos, mientras que los tratados con azufre se identifican por PtS<sub>x</sub> $n$ %/SiAl o PtS<sub>x</sub> $n$ %/PILC-Zr donde  $n$ % es el contenido en peso del metal noble. Para los catalizadores de NiMo en fase sulfuro se señalan como NiMoS/SiAl y NiMoS/PILC-Zr.

---

#### 4.3 Determinación de propiedades texturales y estructurales

---

En esta sección se describen las técnicas empleadas para la determinación de propiedades texturales tales como S<sub>BET</sub>, V<sub>p</sub> y D<sub>p</sub>; así como también de la estructura de los soportes y catalizadores.

---

##### 4.3.1 Propiedades Texturales

---

Para este trabajo la técnica de fisisorción de nitrógeno se empleó para determinar el área específica (S<sub>BET</sub>) de los soportes y catalizadores en un amplio intervalo de presiones relativas, por medio de un equipo Quantachrome modelo Autosorb XL. Las muestras se desgasificaron previamente a 473 K por 12 h. La S<sub>BET</sub> y porosidad de las muestras calcinadas se evaluaron de las isothermas de adsorción – desorción a 77 K. Las S<sub>BET</sub> se determinaron a presiones relativas P/P<sub>0</sub> entre 0 y 0.25, en todos los casos los coeficientes de correlación fueron más altos que 0.98. Por otro lado, los volúmenes de poro se evaluaron a P/P<sub>0</sub> = 0.998 suponiendo que todos los poros se llenan por condensación a esa presión relativa. Finalmente, la distribución de diámetros de poro se determinaron por medio del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) del lazo de desorción de las isothermas experimentales.

La determinación de propiedades texturales como el  $S_{\text{BET}}$  de materiales porosos, es uno de los análisis esenciales en el campo de la catálisis heterogénea. Esto se debe a que las reacciones heterogéneas se llevan a cabo en la superficie de un catalizador, por lo cual la velocidad de formación de un producto es una función del área superficial disponible de dicho material y de aquí se sigue que la mayor superficie disponible proporcionará la mayor cantidad de reactante convertido a producto por unidad de tiempo y unidad de masa de catalizador. Las excepciones a este principio son aquellas reacciones catalíticas en las cuales la velocidad de conversión está limitada por el transporte de masa de reactantes desde la fase gas al sólido. No obstante, si los poros del material catalítico o soporte son amplios no impiden el paso de reactantes o productos y si la superficie interna es también energéticamente homogénea, entonces la velocidad de conversión de reactantes a productos es directamente proporcional al área superficial específica. Es evidente que otros factores inherentes al sistema catalítico (v.gr. fase activa, propiedades fisicoquímicas del catalizador, interacción sólido soporte, etc) pueden modificar también la velocidad de una reacción; por tanto, la medición de las propiedades texturales (volumen de poro ( $V_p$ ), diámetro de poro ( $d_p$ ) y distribuciones de volumen y diámetro de poro) representan una primera aproximación de lo que se puede esperar de un material catalítico. En la mayoría de materiales sólidos porosos, el área específica se obtiene por medio de la ecuación de BET (Brunhauer, Emmet y Teller), suponiendo una adsorción en multicapas y los principales métodos para determinar las propiedades texturales son: el método volumétrico, el gravimétrico y el dinámico, los cuales se han descrito ampliamente en la literatura [10-14]. En esta sección no se pretende desarrollar estos métodos dada la extensa información en la literatura. No obstante, dado que la estructura porosa es importante en la velocidad de reacción y en consecuencia de la actividad en un catalizador, es necesario establecer los cuatro tipos de histéresis que resultan de la desorción del sorbato. Para mejor referencia en la figura 4.1, aparecen las cuatro formas de histéresis para la adsorción-desorción de nitrógeno según la clasificación de la IUPAC [14].

#### *a) Histéresis tipo H1 y H2*

Estos tipos de histéresis son característicos de sólidos con canales casi cilíndricos o formadas por agregados (consolidados) o aglomerados (sin consolidar) de partículas esféricas. En ambos casos se puede tener un tamaño o forma uniforme (tipo H1) o un tamaño y forma no uniforme (H2). La histéresis usualmente se atribuye a diferentes tamaños de boca de poro y cuerpos de poro (este es el caso de poros con forma cuello de botella) o a un diferente comportamiento diferente en adsorción y

desorción en poros casi cilíndricos. En poros tipo cuello de botella la condensación toma lugar en cada sección a la presión relativa provista por la ley de Kelvin (el líquido formado a baja presión en la boca del poro suministra el vapor para la adsorción y condensación en el cuerpo poroso) pero la evaporación del cuerpo poroso no puede ocurrir hasta que la boca del poro permanece lleno. En el caso de poros cilíndricos el menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférico durante la evaporación. A esta clase pertenecen principalmente los materiales mesoporosos.

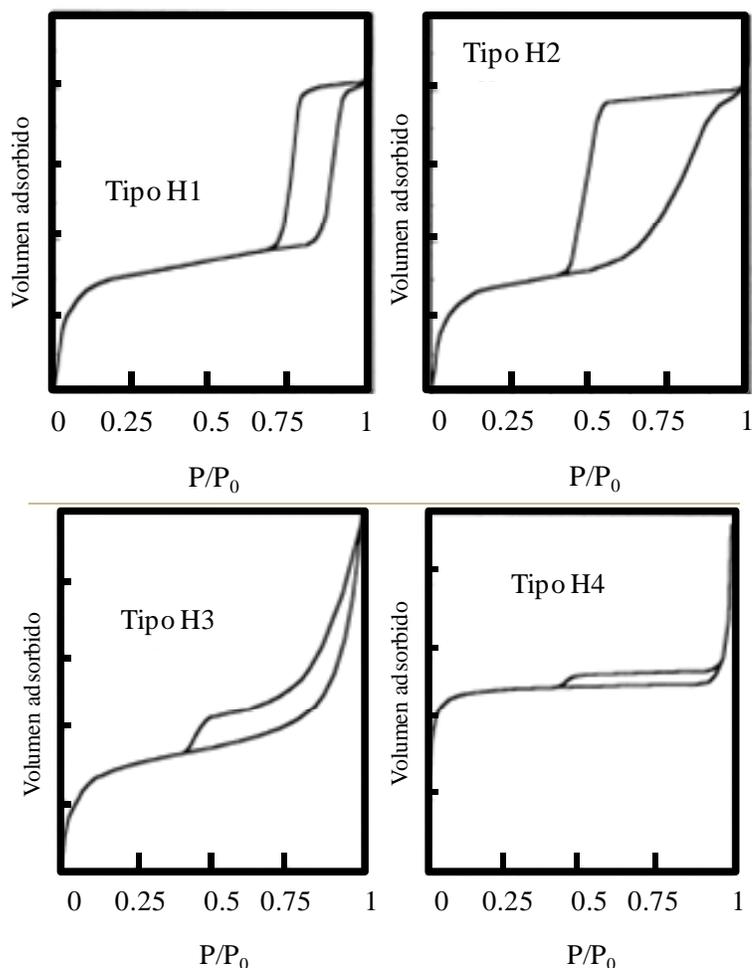


Fig. 4.1 Las cuatro formas de histéresis de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

#### b) Histéresis tipo H3 y H4

Estos tipos de histéresis se encuentran comunmente en sólidos consistentes de agregados o aglomerados de partículas formando poros tipo cuña, con tamaños uniformes (tipo H4) o no uniforme (tipo H3). La histéresis se debe comunmente a diferentes comportamientos en adsorción-

desorción. Por ejemplo, en poros formados por placas paralelas el menisco es plano durante la adsorción (la condensación) no se lleva lugar a cualquier presión relativa; mientras que durante la desorción el menisco es cilíndrico, ejemplos típicos de esta clase son los carbones y zeolitas.

*c) Ausencia de histéresis*

En algunos casos corresponden a poros cilíndricos, formas cónicas, y en forma de cuña. En el caso de poros de catalizadores por ser irregulares sólo se pueden observar sólidos con lazos de histéresis muy reducidos, tales como los del tipo H4 (figura 4.1).

---

#### 4.3.2 Análisis de Difracción de rayos-X (DRX)

---

Los catalizadores en la fase reducida se analizaron por medio de DRX en un equipo Siemens Kristalloflex acoplado a un tubo de rayos-X radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), velocidad de escaneo 0.03°/s el cual opera a 35 kV y 20 mA. Se empleó la técnica de polvos y las muestras orientadas se depositaron sobre un portamuestras de vidrio.

El tamaño de cristal promedio de Pt mayor a 2 nm se estimó mediante la ecuación de Scherrer usando el ancho angular completo a una intensidad media de la reflexión principal  $d(111)$  [15-16]. Una descripción de la DRX se da a continuación.

En términos generales, los rayos-X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos, el intervalo de longitudes de onda de los rayos-X comprende la región de 0.05 nm a 0.25 nm [15-19]. La radiación se produce en un tubo de rayos-X el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. A través de estos electrodos se aplica un voltaje alto (ca. 30 kV), llevando a los electrones al ánodo o *blanco*, chocando en consecuencia a una velocidad alta. Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tiene lugar a interferencias (tanto *constructivas* como *destructivas*) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción. La difracción es, por tanto, un

fenómeno de dispersión y no involucra alguna clase de interacción entre rayos-X y átomos. A través de esta técnica se pueden encontrar propiedades estructurales tales como:

- i) *Determinación de parámetros cristalográficos.* Dimensiones de celda unitaria y simetría de red, coordenadas atómicas y parámetros térmicos, sustitución isomorfa en sitios de red, porosidad intra-red (zeolitas, materiales microporosos).
- ii) *Determinación de características física-morfológicas.* Tamaño de cristalito, cristalinidad, deformación de red (defectos de apilamiento, dislocaciones, microapilamiento), orientación preferida de los cristalitos (textura).
- iii) *Identificación y cuantificación de fases cristalinas.*

a) *Ley de Bragg*

La figura 4.2 muestra la difracción sobre un cristal, en este caso sus átomos se arreglan en un conjunto de planos  $A, B, C, \dots$  normales al plano de la hoja y espaciados una distancia  $d'$ . Sobre este cristal incide un haz de rayos-X monocromático a un ángulo  $\theta$  de longitud de onda  $\lambda$  perfectamente paralelo, llamado el ángulo de Bragg,  $n$  es el orden de reflexión y para valores fijos de  $\lambda$  y  $d'$ , habrá varios ángulos de incidencia  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$  en el que la difracción puede ocurrir, en este caso

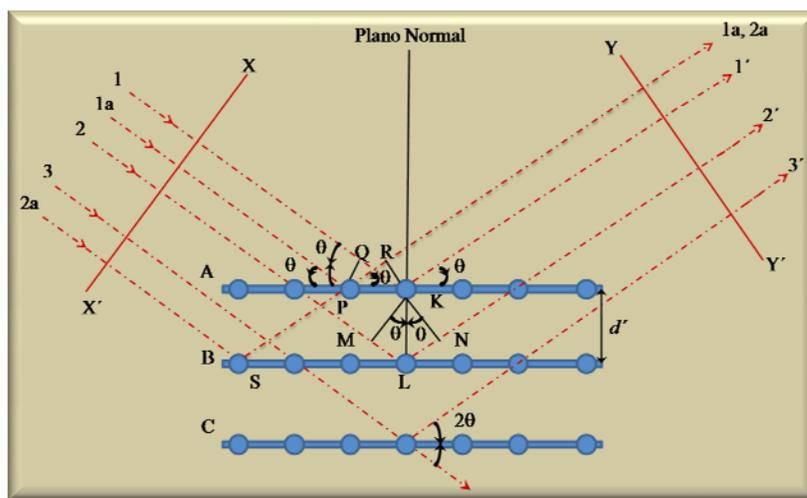


Fig. 4.2 Difracción de rayos-X por un cristal.

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

En un patrón de difracción de una red cristalina se genera un número de reflexiones, cada una de ellas asociada a un plano de red (identificado por los *índices de Miller*  $h, k, l$ ) y ocurriendo en una

posición angular ( $2\theta$ ) dependiendo del espaciamiento interplanar relativo  $d(hkl)$  y de la longitud de onda de rayos-X ( $\lambda$ ), tal como se define en la bien conocida ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

b) *Ecuación de Scherrer. Estimación de tamaños de partícula*

En 1918, P. Scherrer demostró que cuando la radiación monocromática paralela cae sobre una masa de cristales aleatoriamente orientados, el as difractado se ensancha cuando el tamaño de partícula es pequeño. La forma o amplitud del perfil de intensidad de rayos-X depende del tamaño del espécimen. Por ejemplo, un cristal pequeño da un pico ancho, pero el pico es afilado cuando se incrementa el tamaño del espécimen. Basados en estas características, se puede evaluar el tamaño del espécimen analizando el ancho total a la mitad de la máxima reflexión de Bragg. De acuerdo con esto el tamaño de cristalito  $D_p$  es igual a:

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

Está ecuación se aplica a especímenes en polvo y se conoce como ecuación de *Scherrer* [15, 16]. Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos incidentes;  $D_p$ , es la dimensión lineal de la partícula;  $\theta$ , el ángulo de Bragg;  $\beta$ , es el ancho de la línea de difracción medida a la mitad de su máxima intensidad, expresada en radianes, y  $K$  representa el factor de corrección para tomar en cuenta la forma del espécimen o también conocida como la constante de Scherrer; toma valores de 0.9, si el ancho se mide a la mitad de la altura máxima, y 1.05 si el ancho se obtiene dividiendo el área integrada entre la altura del pico.

Por otro lado, todas las líneas de difracción tienen un ancho medible, aún cuando el tamaño de cristal excede 100 nm, debido a causas tales como la divergencia del haz incidente y al *ancho de la fuente de los rayos-X*. Sin embargo, el ancho  $\beta$ , en la ecuación ( 4.2 ) se refiere, al ancho extra, o ensanchamiento, debido sólo al efecto del tamaño de partícula. En otras palabras,  $\beta$  es cero cuando el tamaño de partícula excede 100 nm. Por lo tanto, el problema es determinar  $\beta$  del ancho medido de la línea de difracción observada  $\beta_{obs}$ . Si se supone que la forma de las líneas son Gaussianas, entonces los cuadrados de los factores que contribuyen a la anchura son aditivos. De esta manera si

$\beta_{inst.}$  es el ancho de línea instrumental y  $\beta_{obs.}$  el ancho observado, el ancho de línea debido al tamaño de partícula está dado por:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2 \quad (4.3)$$

$\beta_{inst}$  se obtiene por un procedimiento de calibración usando un material consistente de cristales perfectos grandes. A menudo se emplean polvos de NaCl y cuarzo ( $100 \text{ nm} < D_p < 1000 \text{ nm}$ ) o bien de oro ( $\beta_{inst} = 0.11^\circ$ )[16].

La técnica es aplicable a cristallitos metálicos de tamaños entre 3 – 50 nm. Debajo de 3 nm la línea es muy ancha y tiende a desaparecer, aunque con técnicas modernas el límite inferior se puede reducir a 2 nm. Por arriba de 50 nm el cambio en la forma del pico es pequeño y el método por lo tanto no es adecuado. Para un catalizador conteniendo fases metálicas, es posible que el soporte pueda distorsionar el perfil de la línea de difracción. Esto ocurre aunque el soporte no presente una reflexión de Bragg en la región de la línea en cuestión, provocando que la línea sea sobrepuesta. En este caso, deberán evitarse líneas de red bidimensionales. Estos resultan de cristales en los cuales el orden en una dimensión se ha perdido. Algunos ejemplos se encuentran en redes laminares de hidróxidos metálicos, negros de humo y arcillas. Estas líneas pueden reconocerse porque tienen una terminación angosta a bajos ángulos, pero una terminación gradual en intensidad a altos ángulos.

---

#### 4.4 Termodesorción de piridina seguida por espectroscopía de IR

---

La naturaleza y cantidad de sitios Brönsted y Lewis se determinaron por medio de desorción a temperatura programada de piridina (Pyr) quimisorbida, seguida mediante espectroscopía de IR (IR-Pyr) usando un aparato Spectrum One FT-IR (Perkin-Elmer Inc.) equipado con ventanas de KBr. Para el análisis se prepararon placas circulares (diámetro de 1.2 cm, y una masa entre 10-15 mg/cm<sup>2</sup>) de los soportes y catalizadores en su fase reducida, mediante el prensado de los mismos, aplicando una presión entre 7–10 ton/m<sup>2</sup>. Posteriormente, las muestras se colocaron en una celda de vidrio pyrex y equipada con ventanas de CaF<sub>2</sub>. Las muestras previamente reducidas se sometieron a vacío hasta alcanzar una presión de 10<sup>-4</sup> Pa seguida por activación a 623 K. Después de este tratamiento, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, entonces con la celda herméticamente cerrada ca. 70  $\mu$ L de

piridina se admitió a través del sistema, permitiendo su adsorción durante 15 min hasta saturar la muestra. A esa temperatura, la piridina se desgasificó por otros 15 min mediante vacío, para remover el exceso de piridina. Finalmente, las muestras se trataron desde 423 K hasta 723 K y el espectro de IR se registró in situ a una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>, usando una velocidad de barrido de 2 cm/s hasta 100 barridos. En todos los casos los sitios de piridina protonada (sitios ácidos Brönsted, ca. 1540 cm<sup>-1</sup>) y los cationes coordinadamente insaturados (sitios ácidos Lewis, ca. 1450 cm<sup>-1</sup>) [20-23] se cuantificaron usando los coeficientes de extinción estimados por Emeis [21].

---

#### 4.4.1 Fundamentos de la técnica de IR-Pyr

---

##### a) Generalidades

La técnica de quimisorción o termodesorción de una molécula modelo (*ácida o básica*) es ampliamente usada y reconocida para la cuantificación de sitios ácidos (o básicos) Brönsted y Lewis. Es una técnica *espectroscópica de detección* de centros superficiales ácido-básicos y se basa en la observación de las perturbaciones experimentadas por *moléculas de prueba* cuando éstas se absorben sobre la superficie de un sólido.

Los sitios ácidos de Lewis, se consideran como cationes coordinadamente insaturados expuestos en la superficie de óxidos iónicos, por lo que una molécula básica puede, consecuentemente, interactuar con estos sitios para formar un enlace de coordinación, completando así o incrementando la coordinación global en la superficie del catión. Cuanto más fuerte sea el poder de polarización del catión ácido de Lewis (relación carga a radio iónico) y la fuerza básica del adsorbato, más fuerte es la interacción Lewis. Sobre esta interacción, los electrones fluyen desde las moléculas básicas hacia la superficie catalítica. Esta perturbación electrónica, así como la reducción de la simetría molecular, derivados de este contacto, son las causas de una perturbación de vibración del adsorbato. En la mayoría de los casos, la perturbación vibracional solamente consiste en cambios de las frecuencias vibracionales, entre más pronunciadas, más fuerte es la interacción, en otras palabras, la fuerza de los sitios Lewis es la más grande de los sitios superficiales. En consecuencia, el cambio de la posición de algunas bandas muy sensibles del adsorbato durante la adsorción se pueden tomar como medidas de la fuerza ácida de Lewis de todos los sitios superficiales.

b) Piridina adsorbida como molécula de prueba para sitios ácidos

A pesar de su toxicidad, mal olor, alta volatilidad y solubilidad en grasas y hules, dando lugar a la contaminación por vapores, la piridina es la molécula de prueba básica más empleada para la caracterización de acidez superficial [20, 22]. La adsorción de piridina sobre superficies catalíticas puede dar lugar al menos a cuatro especies adsorbidas, mostradas en la figura 4.3.

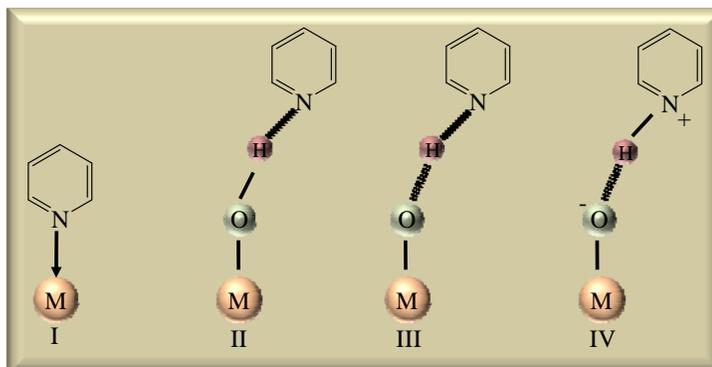


Fig. 4.3 Especies de piridina quimisorbida en una superficie ácida [20].

La especie I es el producto de la interacción de piridina coordinada con centros ácidos de Lewis M catiónicos. En el espectro, estos sitios corresponderían a las bandas a 1623 y 1455 cm<sup>-1</sup>. Las especies II y III son moléculas de piridina interactuando vía la unión de H con los grupos ácidos hidroxilo superficiales débiles del catalizador, los cuales corresponden a las bandas en 1597 y 1466 cm<sup>-1</sup>. La especie IV está asociada a la transferencia total protónica desde la superficie del grupo OH ácido de Brønsted a la molécula básica, para esta especie las bandas están situadas en 1639, 1547 y 1492 cm<sup>-1</sup>, estos son los modos más intensos de cationes piridino. De acuerdo con estas asignaciones, la desgasificación a 373 K provoca la desaparición de las bandas a 1597 y 1446 cm<sup>-1</sup> (debido a la piridina enlazada al H), las otras especies se encuentran fuertemente enlazadas por lo que no son perturbadas.

La tabla 4.1 resume los principales modos vibracionales de la piridina así como sus posiciones en el espectro.

Tabla 4.1 Propiedades de piridina como molécula sonda básicas: pK<sub>a</sub>'s y posición de sus bandas vibracionales [20].

| Base     | Formula                         | Acido conjugado                               | pK <sub>a</sub> | Afinidad protónica <sup>1</sup> | Bandas Sensibles (base) |                       | Banda diagnóstica (acido) |                       |
|----------|---------------------------------|---|-----------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
|          |                                 |   |                 |                                 | Acidez Lewis            |                       | Acidez Brønsted           |                       |
|          |                                 |   |                 |                                 | Modo                    | Posición <sup>2</sup> | Modo                      | Posición <sup>2</sup> |
| Piridina | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sup>+</sup> | 5.2             | 912                             | v8a                     | 1632-1580             | v8a                       | ~ 1640                |
|          |                                 |   |                 |                                 | v19b                    | 1455-1438             | v19b                      | ~ 1540                |
|          |                                 |   |                 |                                 | v1(anillo)              | 1020-990              |                           |                       |

<sup>1</sup> kcal/mol, <sup>2</sup> cm<sup>-1</sup>

El modo *8a* y *19b* (ambos involucrados en las vibraciones en el plano del anillo C<sub>6</sub>) son los más usados en los estudios de IR para evaluar la fuerza de los sitios ácidos de Lewis.

Finalmente, cabría mencionar que el uso de la piridina se justifica también debido a su estabilidad química sobre superficies de óxido. La transformación a *α-piridona* sobre alúmina y a *dipiridilo* sobre óxidos de tierras raras de álcali fuertemente activadas y sobre óxidos oxidizantes solamente ocurren a altas temperaturas.

---

#### *4.5 Determinación de carga superficial mediante mediciones de potencial Z*

---

El potencial-zeta (PZ) de los soportes se midió por medio de un equipo de electroforesis Zeta-Plus (Brookhaven Inst. corp.). Para el análisis se prepararon suspensiones conteniendo 0.1g de muestra en una solución 0.1 M de KNO<sub>3</sub>. El punto isoeléctrico (*de su acrónimo en inglés*, IEP) se obtuvo por la medición del potencial-zeta a diferentes valores de pH empleando HNO<sub>3</sub> o NH<sub>4</sub>OH a una concentración 1 M para ajustar el pH de acuerdo a métodos bien establecidos en la literatura [24-25].

---

##### *4.5.1 Origen de los efectos electrocinéticos*

---

Cuando dos fases se colocan en contacto desarrollan una diferencia de potencial entre ellos. Si una de las fases es un líquido polar, como el agua, sus moléculas dipolares tenderán a orientarse en una dirección particular en la interfase y esta generará una diferencia de potencial. Si hay iones o electrones en exceso en una o ambas fases, o grupos inorgánicos presentes, habrá una tendencia de las cargas eléctricas a distribuirse por sí mismas de manera no uniforme a la interfase. La región entre dos fases adyacentes está siempre marcada por una separación de cargas eléctricas así que cerca a o sobre la superficie de la fase I hay un exceso de carga de un signo y el balance de carga se distribuye de alguna manera a través de las regiones superficiales adyacentes de la fase II. Si aplicamos un campo eléctrico en el líquido entonces estas partículas cargadas se moverán hacia el polo positivo o negativo del campo aplicado. La dirección que seleccionen es un claro indicativo del signo de la carga que poseen. La velocidad con la que se trasladan es proporcional a la magnitud de la carga. Por lo

que por lo general se necesitará medir la dirección y la velocidad de las partículas bajo la influencia de un campo eléctrico conocido y entonces calcular la movilidad y el potencial Z de esta información.

La determinación del potencial Z se ha vuelto una herramienta útil en catálisis dado que a través del conocimiento del IEP de una superficie, podríamos emplear un método conveniente en la impregnación para alcanzar por un lado altas dispersiones, y por otro evitar o lograr altas interacciones entre el soporte y la fase activa.

---

#### *4.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)*

---

Los experimentos de TPR se desarrollaron en un reactor de lecho fijo de cuarzo en un equipo semiautomático TPD/TPR marca ISRI conectado a una computadora. Los perfiles de TPR se obtuvieron empleando una mezcla reductora compuesta de 10 % vol. de H<sub>2</sub> en Ar (Praxair, 99.996%) y un flujo de 30 ml/min empleando ca. 20 mg de la muestra. La temperatura de la muestra se elevó desde la temperatura ambiente hasta 1073 K a una velocidad constante de 10 K/min. Finalmente, la velocidad de consumo de hidrógeno de las muestras se monitoreó por medio de un detector de conductividad térmica (TCD).

---

##### *4.6.1 Principio de TPR*

---

La reducción a temperatura programada es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. Por lo general el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de un catalizador. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H<sub>2</sub> sobre la muestra en las condiciones de temperatura programadas. Esta técnica permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico. Los datos obtenidos permiten entender el comportamiento catalítico ya que éste es consecuencia de las características superficiales y éstas dependen de las propiedades del óxido precursor del metal [26-28].

#### 4.7 Microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución

##### a) Microscopía electrónica de transmisión convencional

Se obtuvieron imágenes de Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) usando un microscopio electrónico Carl Zeiss, modelo LEO-910 con un voltaje de aceleración de 120 kV con una resolución de 0.35 nm punto a punto y un goniómetro de entrada lateral. Las muestras reducidas se disolvieron previamente en alcohol isopropílico y dispersadas por ultrasonido para posteriormente depositarlas en rejillas de carbón cubiertas de cobre. Se obtuvieron también patrones de difracción para asegurar las fases metálicas sobre una zona arbitraria del catalizador [29].

Se estimaron los tamaños de partícula promedio por medio de la revisión de alrededor de 100 micrografías sobre zonas donde se obtuvieron patrones de difracción de anillos correspondientes a platino reducido. Adicionalmente se calculó la media, mediana y moda de los datos, por comparación se estimó también el tamaño de partícula por medio de la ecuación estadística [16]:

$$D_P^* = \frac{\sum_i n_i D_{Pi}^3}{\sum_i n_i D_{Pi}^2} \quad (4.4)$$

Donde  $D_P^*$  es el diámetro partícula promedio y  $n_i$  es el número de partículas con un tamaño  $D_{Pi}$ .

##### b) Microscopía electrónica de alta resolución

Para los catalizadores sulfuros de NiMoS además del análisis por medio de TEM, se obtuvieron imágenes a altas ampliaciones usando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo JEOL 4000EX operado a 400 kV con un límite de resolución de 0.17 nm. Las muestras se disolvieron previamente en alcohol isopropílico y se dispersaron por ultrasonido para al final depositarlas en rejillas de Cu recubiertas con C.

Se estimó la longitud ( $\bar{L}$ ) y el número de apilamientos promedio ( $\bar{N}$ ) de las láminas del MoS<sub>2</sub> visualizadas en las imágenes de HRTEM mediante el conteo estadístico de alrededor de 100 partículas y calculados empleando el promedio aritmético ponderado dado por las ecuaciones [16]:

$$\bar{L} = \frac{\sum_i n_i L_i}{\sum_i n_i} \quad (4.5)$$

$$\bar{N} = \frac{\sum_i n_i N_i}{\sum_i n_i} \quad (4.6)$$

donde  $n_i$  es el número de partículas con longitud  $L_i$  y  $N_i$  es el número de apilamientos de esas partículas del sulfuro.

---

#### *4.8 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta resolución (HRTEM) de Contraste Z*

---

Se empleó HRTEM de contraste Z para obtener imágenes directas de la superficie del catalizador. La técnica de contraste Z se basa en la difracción de electrones en un campo obscuro de los materiales con mayor peso atómico, por lo que puede detectarse rápidamente y con toda seguridad las especies metálicas sobre el soporte. El análisis se llevó a cabo en un microscopio JEOL 2010 con una resolución de 1.9 Å y a 200 kV. Previamente al análisis, las muestras se prepararon por molienda en un mortero de ágata para suspender el polvo después en alcohol isopropílico. La suspensión se dispersa con ayuda de un equipo de ultrasonido y se agrega una gota de la suspensión sobre una rejilla de cobre de 300 mesh (previamente recubierta con una película de colodión y carbón amorfo evaporado). Finalmente, se dejó secar la rejilla con una lámpara de Luz blanca. Se obtuvo un número considerable de imágenes para realizar un conteo de tamaños de partícula a ampliaciones de 100 a menos de 5 nm. Adicionalmente, sobre muestras de tamaño inferior a 5 nm se obtuvieron los patrones de difracción de electrones por medio de una simulación empleando la transformada rápida de Fourier (FFT, de sus siglas en inglés) para determinar los planos  $d$  más intensos característicos del metal [29].

---

#### *4.9 Pruebas de reacción de HID de BP, HDS de DBT y 4,6 DMDBT*

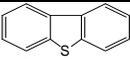
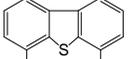
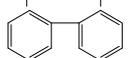
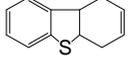
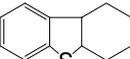
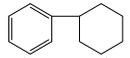
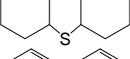
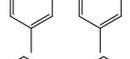
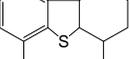
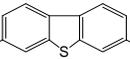
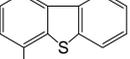
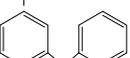
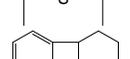
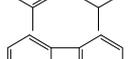
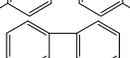
---

En todas las reacciones se empleó un reactor por lotes de 300 cm<sup>3</sup> (Parr 4562) bajo las siguientes condiciones de operación: una presión de hidrógeno de 5.5 MPa, temperatura de reacción de 593 K y una agitación de 1000 rpm. Se usó una masa catalítica de ca. 0.2 g de catalizadores tratados con azufre o reducidos (PtS<sub>x</sub>n% o Ptn%) diluidos en 0.1 L de solvente: n-hexadecano (nC<sub>16</sub>) para la HDS de DBT o dodecano (nC<sub>12</sub>) en la HDS de 4,6DMDBT. Las masas de reactivo empleadas

dependieron de la reacción en particular. Para la HID de BP (Aldrich) se preparó una solución conteniendo 0.25 g de BP en 0.1 L de nC<sub>16</sub> para esta reacción se usó 600 ppm de S como CS<sub>2</sub> (Aldrich) cuando se emplearon catalizadores de Pt $\mu$ %. En las reacciones de HDS de DBT y de 4,6 DMDBT se empleó una masa de ca. 0.3 g y ca. 0.25 g, respectivamente; empleando como disolventes nC<sub>16</sub> para el primero y nC<sub>12</sub> para el segundo. Inicialmente, el reactor conteniendo la mezcla de reacción se calentó en una atmosfera de nitrógeno hasta que la temperatura de reacción se alcanzó, después de esto se purgo y el hidrógeno se introdujo hasta mantener la presión requerida. En este momento, la reacción inició y la mezcla reactante se agitó (1000 rpm). Previo a la reacción, se desarrollaron experimentos para determinar las condiciones apropiadas y dispositivos experimentales para evitar el control por transferencia de masa ya sea por difusión intrapartícula o interfacial, según trabajos ya publicados [2-3, 30-32]. De igual forma, la introducción de hidrógeno al reactor se realizó de forma tal que se aseguró que la transferencia de hidrógeno desde la fase gas a la fase líquida no fuera la etapa controlante. Los productos líquidos se colectaron cada 15 min durante los 45 primeros minutos, cada 30 min durante 1.5 h después y cada hora hasta completar 8 h de reacción. Las muestras se analizaron en un cromatografo de gases (Perkin-Elmer, Autosystem XL) equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar (metilfenil silicona). Se obtuvieron como productos de reacción de la HID ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH), principalmente; mientras que en la HDS de DBT se obtuvieron ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH) y bifenil (BP) además de productos intermediarios como tetrahydro-dibenzotiofeno (THDBT) y hexahydro-dibenzotiofeno (HHDBT). En la HDS de 4,6-DMDBT se obtuvo 3,3- dimetilbifenil (3,3 DMBP) como producto de la ruta de DDS y 4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahydrodibenzotiofeno (4,6 DMTHDBT), 4,6-dimetil-hexahydro-dibenzotiofeno (4,6-DM-HH-DBT) 1-metil-3-(2-metilfenil)ciclohexano (el cual será referido como metilciclohexiltolueno, MCHT) y 3,3-dimetilbiciclohexil (DMBCH) como productos de la ruta de la HID. Cabe señalar que en casi todas las reacciones se detectaron productos de hidrorrompimiento (CRACKING).

En la tabla 4.2 se proporcionan los nombres, estructuras y abreviaturas empleadas para las moléculas referidas a lo largo de este trabajo, aunque la mayoría de ellas se detectaron como reactivos o productos de reacción, cabe mencionar que algunas de ellas son sólo para su identificación dentro de ésta tesis.

Tabla 4.2 Moléculas de organosulfuros y correspondientes productos en la HDS o HID

| Nombre                                 | Estructura   | Abreviatura |
|--|--|-------------|
| Dibenzotiofeno                         |    | DBT         |
| 4, 6 Dimetildibenzotiofeno             |    | 4, 6 DMDBT  |
| Bifenilo                               |    | BP          |
| Tetrahidrodibenzotiofeno               |    | THDBT       |
| Hexahidrodibenzotiofeno                |    | HHDBT       |
| Ciclohexilbenceno                      |    | CHB         |
| Biciclohexilo                          |    | BCH         |
| Decahidrodibenzotiofeno                |    | DHDBT       |
| 4, 6 Dimetilbifenilo                   |    | 4,6DMBP     |
| 4, 6 Dimetilhexahidrodibenzotiofeno    |   | 4,6 DMHHDBT |
| 3, 7 Dimetildibenzotiofeno             |  | 3,7 DMDBT   |
| 3 Metildibenzotiofeno                  |  | 3 MDBT      |
| Ditolilsulfano                         |  | DTS         |
| 1-methyl-3-(3-methylcyclohexyl)benzene |  | MCHT        |
| 3, 3' Dimetilbifenilo                  |  | 3, 3' DMBP  |
| Feniltolueno                           |  | FT          |

#### 4.9.1 Estimación de regímenes limitados por la difusión y por la reacción

En la evaluación de la actividad de un catalizador es necesario hacer la discriminación entre dos mecanismos: *la difusión y la reacción*. Las etapas que se desarrollan en una reacción química heterogénea está bien establecida en la literatura y un breve análisis se presenta a continuación [33-36]. En una secuencia de reacción heterogénea, la transferencia de masa de reactivos primero se realiza desde el

seno del fluido hacia la superficie externa de la partícula. Después, los reactivos se difunden de la superficie externa hacia el interior a través de los poros de la partícula, en tanto que la reacción sólo se lleva a cabo sobre la superficie catalítica de los poros. En catálisis el interés es desarrollar un catalizador con una actividad alta, para determinarla es necesario evaluar la *cinética intrínseca*, esto implica que los efectos del transporte de masa deberán ser más pequeños que la reacción en la superficie. Las reacciones de HDT se llevan a cabo en sistemas tri-fásicos sobre catalizadores extruídos o en polvos, todos los fenómenos de transporte a través de las fases y entre ellos deberá ser considerada teóricamente, por ejemplo, las limitaciones en la interfase e intrapartícula gas-líquido, gas-sólido y líquido-sólido. Si el reactor es un tanque agitado y opera idealmente, la macromezcla dentro del reactor es perfecta y ambas fases gas-líquido son homogéneas, así que se puede asumir que las limitaciones intrafase se pueden despreciar. Esto es muy importante para la HDT, algunas diferencias en estudios actuales sobre los parámetros cinéticos de la HDS se explican por diferencias en la adsorción gas-sólido y líquido-sólido. Respecto al transporte intrapartícula, éste está ligado a formas, tamaños y estructuras internas del catalizador y no depende ni del comportamiento del reactor, ni de los flujos en fase gas o líquida, contrario al transporte extrapartícula.

#### 4.9.2 Cálculos cinéticos

La actividad catalítica, evaluada a través de la constante de velocidad de reacción, se calculó suponiendo un pseudo primer orden referido al DBT (4,6DMDBT o BP), suposición razonable debido a las condiciones usadas en estos experimentos, como el gran exceso de H<sub>2</sub> empleado [30-32]. La constante de velocidad se estimó a partir de un balance de masa sobre el DBT, cuya forma integrada se muestra en la *ecuación (4.7)*:

$$k = -\frac{\ln(1-X_{DBT})}{tm_{cat}} V_{rs} \quad (4.7)$$

Donde  $k$  es una constante de velocidad de reacción en m<sup>3</sup>/kg<sub>cat</sub>s [31], calculada por ajuste lineal a través del método de mínimos cuadrados,  $m_{cat}$  es el peso del catalizador (kg),  $t$  es el tiempo (s),  $V_{rs}$  es la mezcla de volumen reaccionante (m<sup>3</sup>) y  $X_{DBT}$  es la conversión de DBT [32]. En todos los casos el coeficiente de correlación fue superior a 0.98.

## Referencias del Capítulo 4.

- [1] <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?sid=24856869&viewopt=PubChem>, (2010)
- [2] J.G. Pacheco, J.A. Colín, J.A. de los Reyes, S.A. Gómez y G.A. Fuentes (1995), **Hydrogenation and Hydrodesulfurization properties of MoS<sub>2</sub> catalysts supported on Zr and Al pillared clays**, *IV International Conference on Advanced Materials, Symposium on Environmental Catalysis*, Cancun.
- [3] J.G. Pacheco, J.A. Colín, J.A. de los Reyes and G.A. Fuentes, (1996) **Caracterización de sistemas de molibdeno y níquel soportados en arcillas piláreadas**, *Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, ed. DGP-UNC, Argentina, 961 – 965.
- [4] J.A. Colín L., (1997), **Hidrotratamiento de compuestos aromáticos con catalizadores Ni-Mo-S soportados en arcillas pilareadas con cationes de Al y Zr**, Tesis de Maestría, UAM-Izt.
- [5] E.M. Farfan-Torres, E. Sham, P. Grange, (1992) **Pillared clays : preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite**, *Catal. Today* 15 (3-4), 515-526.
- [6] M.J. Girgis, B.C. Gates(1991), **Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2021
- [7] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, H.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kewart (1980), *J. Catal.* 61, 523.
- [8] F. Bataille, J-L. Lemberton, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire (2000), E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, **Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism**, *J. of Catal.* 191, 409–422.
- [9] E. Altamirano, J. A. de los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat (2005), **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene: Gallium effect over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfided catalysts**, *J. of Catal.* 235, 403–412.
- [10] S. J. Gregg, K.S.W. Sing (1982), *Adsorption, Surface and Porosity*, Academic Press, London.
- [11] J.M. Thomas, W.J. Thomas (1997), *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysts*, VCH, Germany.
- [12] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli (1998), **Surface área and pore texture of catalysts**, *Catal. Today* 41, 207-219.
- [13] S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier(1998), **Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis**, *Appl. Catal. A: General* 174(1-2) 137-146.

- [14] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska (1985), **Reporting Physisorption data for gas/solid systems**, *Pure & Appl. Chem.* 57(4),603-619.
- [15] B.D Cullity (2001), *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley, USA
- [16] J.R. Anderson, K.C. Pratt (1985), *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, Australia.
- [17] G. Perego (1998), **Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques**, *Catal. Today* 41, 251-259
- [18] D.A. Skoog, F.J. Holler, T. A. Nieman (2001), *Principios de análisis instrumental*, Mc Graw-Hill, USA.
- [19] G. Cao (2004), *Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties and applications*, Imperial College Press, Singapore.
- [20] Busca G., **Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts** (1998), *Catal. Today* 41, 191-206.
- [21] Emeis C.A. (1993), **Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts**, *J. of Catal.* 141, 347-354.
- [22] Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H. (1989), *New solid acids and bases. Their catalytic properties*, Studies in Surfaces science and Catalysis vol. 51, Elsevier, Kodanska, Tokio.
- [23] Fang J., Yongdan L.(2009), **A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule**, *Catal. Today* 145(1-2), 101-107.
- [24] R.J. Hunter, (1981)*Zeta potential in colloid science principles and applications*, Great Britain, Academic Press.
- [25] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes, (2010) **Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 323(1-2), 1-6
- [26] S. Yuvaraj, T-H. Chang, C-T. Yeh, (2004) **Segregation of platinum from mordenite channels on calcination and reduction pretreatments**, *J. of Catal.* 221, 466-473.
- [27] Chin-Pei Hwang, Chuin-Tih Yeh, (1996) **Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina**, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 112, 295-302.
- [28] Nicholas W. Hurst; Stephen J. Gentry; Alan Jones; Brian D. McNicol, (1982) **Temperature Programmed Reduction**, *Catal. Rev.: Sci. and Eng.* 24(2), 233 – 309
- [29] D.B. Williams, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, New York, Plenum Press, 1996.
- [30] V. Meille, E. Schultz, M. Lemaire and M. Vrinat, (1997) **Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Kinetics and Mechanism**, *J. Catal.* 170, 29-36.
- [31] G. Laredo, J.A. De los Reyes, J.L. Cano y J. Castillo, (2001) **Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene**, *Appl. Catal. A: General* 207, 103-112.
- [32] T.Halachev, J.A. de los Reyes, C. Araujo, L. Dimitrov y G. Córdoba, *Stud. in Surf. Sc. and Catal.*, 127 (1999) 401.
- [33] H.S. Fogler (2006) *Elements of Chemical reaction engineering*, 4<sup>a</sup> Ed., Prentice Hall, EU.

- [34] I. Pitault, P. Fongarlanda, M. Mitrovica, Didier Ronzea, Michel Forissiera (2004). **Choice of laboratory scale reactors for HDT kinetic studies or catalyst tests**, *Catal. Today* 98, 31–42.
- [35] S. K. Bej (2002). **Performance Evaluation of Hydroprocessing Catalysts A Review of Experimental Techniques**, *Energy & Fuels* 16, 774-784.
- [36] St. Walter, St. Malmberg, B. Schmidt, M.A. Liauw (2005). **Mass transfer limitations in microchannel reactors**, *Catal. Today* 110, 15–25.

---

## PARTE III. RESULTADOS

---

# 5.

---

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

---

---

### *5.1 Análisis textural : Fisisorción de N<sub>2</sub>*

---

A continuación se muestran los resultados del análisis textural por fisisorción de N<sub>2</sub> del soporte y de las muestras impregnadas de NiMo/PILC-Zr y Pt $\nu$ %/PILC-Zr en su fase óxido.

---

#### *5.1.1 Área BET, volumen de poro, diámetro de poro e Isotermas de adsorción*

---

Los resultados de área específica ( $S_{BET}$ ), diámetro de poro ( $d_p$ ) y volumen de poro ( $V_p$ ) obtenidos a través del análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> para el soporte PILC-Zr y de las muestras impregnadas y calcinadas se agrupan en la tabla 5.1. En dicha tabla, se muestra también la carga nominal en porcentaje peso de Pt y NiMo empleada en este trabajo. De acuerdo con esta tabla, el soporte de arcilla pilareda con cationes de circonio presenta un área de 240 m<sup>2</sup>/g, casi ocho veces más grande que la arcilla original (32 m<sup>2</sup>/g). Esto es un indicativo de la modificación del espacio interlamilar por la incorporación del catión tal como se ha descrito ya en otros trabajos [1-6]. Al comparar este resultado con una  $\gamma$ -Alumina comercial (Dia Catalysts and Chemicals,  $S_{BET} = 190$  m<sup>2</sup>/g,

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

$V_p = 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $d_p = 5 \text{ nm}$ ) el  $S_{\text{BET}}$  de la PILC-Zr resulta ser mayor, no así para su volumen poroso y

Tabla 5.1 Propiedades texturales del soporte y catalizadores impregnados y calcinados a 723 K.

|                  | $w\%$<br>(% peso) | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $V_p$<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) | $d_p$<br>(nm) |
|------------------|-------------------|---|-------------------------------------|---------------|
| Arcilla original | -                 | 32  | 0.16                                | 0.50          |
| PILC-Zr          | -                 | 240.0   | 0.25                                | 3.93          |
| NiMo/PILC-Zr     | 8                 | 158.1   | 0.17                                | 4.30          |
| Pt0.5/PILC-Zr    | 0.5               | 217.1   | 0.21                                | 4.04          |
| Pt1/PILC-Zr      | 1                 | 212.6   | 0.21                                | 3.89          |
| Pt4/PILC-Zr      | 4                 | 215.2   | 0.21                                | 3.94          |
| Pt7/PILC-Zr      | 7                 | 214.6   | 0.19                                | 3.70          |

diámetro de poro. Por otro lado, para el soporte impregnado con las fases activas de NiMo y a diferentes contenidos de Pt en su fase óxido, se observa una disminución de  $S_{\text{BET}}$  de los materiales catalíticos. Esta disminución es superior al 30% para el catalizador bimetálico de NiMo (NiMo/PILC-Zr), atribuible al contenido de metales (12% en peso, 9% para Mo y 3% Ni). Por el contrario, los catalizadores con base en Pt (Pt $w\%$ /PILC-Zr) presentaron una disminución de  $S_{\text{BET}}$  inferior al 10% respecto al soporte para contenidos de Pt de 0.5, 1, 4 y 7 % en peso, valor inferior al encontrado para los catalizadores de NiMo. Asimismo, el volumen poroso ( $V_p$ ) y el diámetro de poro ( $d_p$ ) presentaron diferencias del 15 y 8 % respecto al soporte, respectivamente. No obstante, estos valores son cercanos a  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  para el  $V_p$  y 4 nm para el  $d_p$ , por lo que se podría considerar que estas propiedades permanecen inalterables en el proceso de impregnación.

### 5.1.2 Isotermas de adsorción-desorción, distribución de diámetro de poro

En las figuras 5.1A a la 5.1F aparecen las isotermas de adsorción-desorción del soporte y catalizadores de Pt. En dichas figuras se señalan tres regiones características de los materiales de arcilla. La figura 5.1 A muestra la isoterma de adsorción-desorción típica de la PILC-Zr, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [6-10] corresponde al tipo II de una adsorción libre en monocapa y multicapa. A bajas presiones relativas la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas es el proceso dominante que refiere a microporos (región I), mientras que a altas presiones relativas toma lugar una adsorción en mono y multicapas, lo cual indica que el espesor del adsorbato se incrementa progresivamente hasta que se alcanza la condensación, fenómeno que se presenta comúnmente en materiales meso a macroporosos. El punto B (designado así por la IUPAC) al comienzo de la sección

Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

casi lineal de la isoterma (región II), es a menudo indicativo de la etapa en la que se completa la monocapa y comienza la adsorción en multicapas (región II y III). Por otro lado, la histéresis que aparece en el rango de multicapas está asociada con condensación capilar en estructuras mesoporosas (región II). De acuerdo con la IUPAC la histéresis que presenta la PILC-Zr (figura 5.1 A) son del

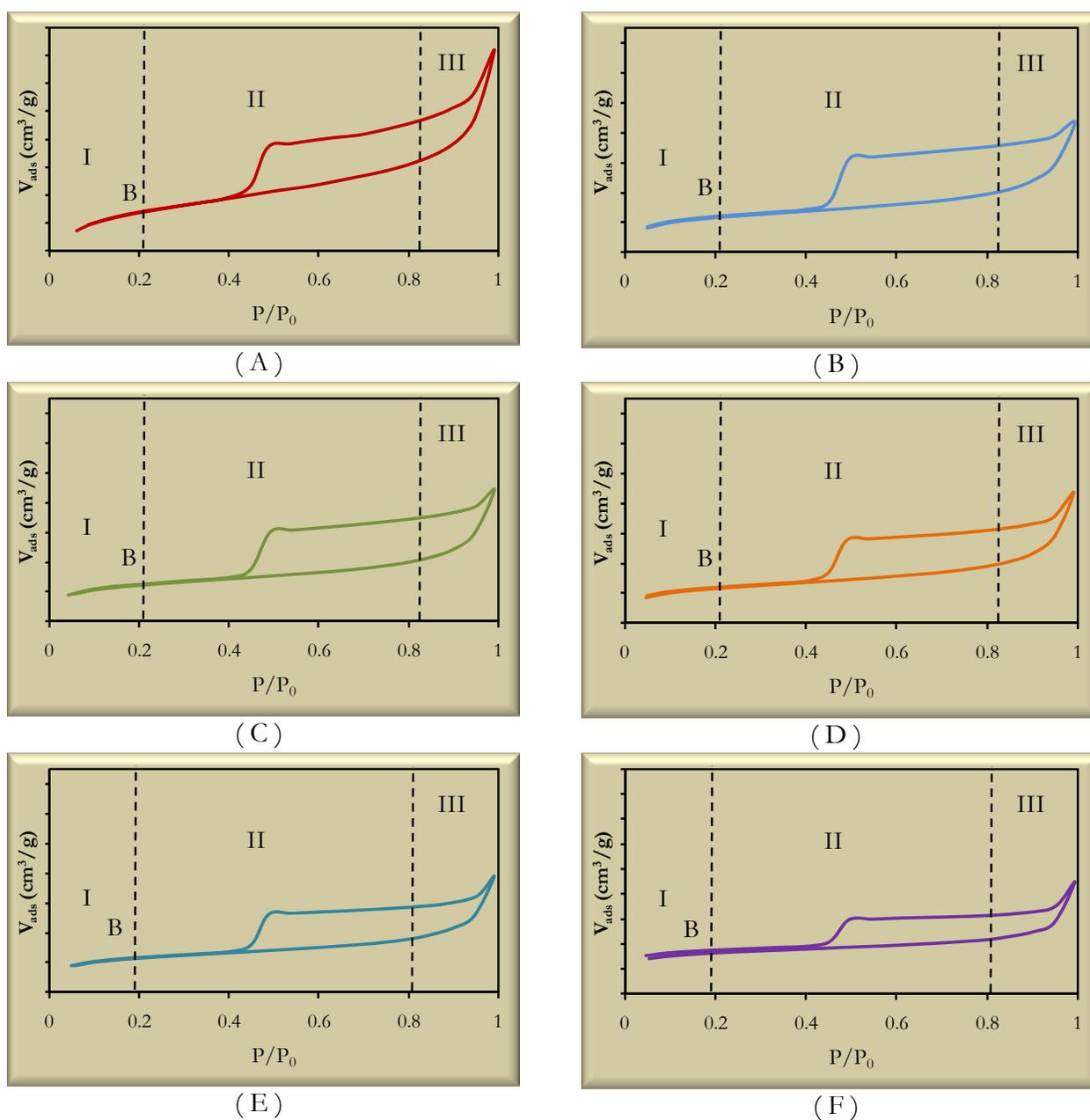


Fig. 5.1 Isothermas de adsorción-desorción de A) PILC-Zr, B) Pt0.5/PILC-Zr, C) Pt1.0/PILC-Zr, D) Pt4/PILC-Zr, E) Pt7/PILC-Zr, F) NiMo/PILC-Zr

tipo H3, característicos de *aglomerados* de partículas que forman placas dando lugar a poros en forma de cuñas ó de placas paralelas, comunes a materiales tipo esmectita intercambiada con cationes entre sus láminas. Finalmente, la región inclinada del lazo de desorción que une a los puntos de adsorción (región II, en ca.  $P/P_0$  igual a 0.42) corresponde a una diferencia en mecanismos entre los procesos de condensación y evaporación que ocurre en poros de cuellos estrechos y cuerpos anchos (referidos como *botella de tinta*) [7,8]. En la figura 5.1B a la F se muestran las isothermas de los catalizadores Pt0.5/PILC-Zr, Pt1/PILC-Zr, Pt4/PILC-Zr, Pt7/PILC-Zr y NiMo/PILC-Zr respectivamente, las cuales presentan isothermas y lazos de histéresis similares a la PILC-Zr sin impregnar. Sin embargo, al incorporar los metales se puede observar una disminución en la pendiente de la curva correspondiente a la región de la monocapa (región I) comparada a la de la PILC-Zr. Para el caso de los catalizadores de Pt dicho cambio es pequeño tal como lo muestran los resultados de  $S_{BET}$  de la tabla 5.1, comentada anteriormente donde la disminución de  $S_{BET}$  no fue mayor al 10%. En contraste, la isoterma correspondiente a catalizadores NiMo/PILC-Zr (figura 5.1) en la región I presenta una pendiente mucho menor comparada a la de la PILC-Zr original para una  $S_{BET}$  por debajo de los 160 m<sup>2</sup>/g. Estos resultados sugieren que la presencia del Ni y el Mo altera significativamente las propiedades texturales de la PILC-Zr tal como ya se ha reportado en algunos trabajos [6,7,11], mientras que para Pt soportado en PILC-Zr las propiedades texturales permanecen casi inalterables contrario a lo que se ha publicado en sistemas de arcilla pilareada. Gandía y col. [12,13], por ejemplo, encontraron una disminución de ca. 30% de  $S_{BET}$  al impregnar con Pt (2.3 % peso) a diferentes tipos de arcilla (hectorita, montmorillonita y saponita) pilareadas con cationes de Al<sup>13+</sup> respecto al área específica de las correspondientes PILC's (180 m<sup>2</sup>/g <  $S_{BET}$  < 220 m<sup>2</sup>/g). Estos resultados muestran una diferencia significativa de las propiedades texturales a contenidos de Pt en el intervalo empleado en este trabajo (0.5 a 7% en peso), lo cual a su vez, indica por tanto, un efecto del tipo de catión empleado como pilar de la arcilla, como ya se ha observado en otros trabajos [11-13].

Respecto a la distribución de tamaños de poro estimados a través del análisis numérico de los datos de adsorción usando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [7,8], la figura 5.2 muestra que catalizadores de Pt y NiMo soportados sobre PILC-Zr muestran una distribución homogénea de diámetros de poro centrada en ca. 4.0 nm tal como se había comentado anteriormente. Estos resultados indican que la PILC-Zr presenta un tamaño de poro amplio y que no es alterado significativamente por la incorporación de Pt y del NiMo. Por lo que estos catalizadores pueden ser adecuados para el tratamiento de moléculas con diámetro cinético amplio.

Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

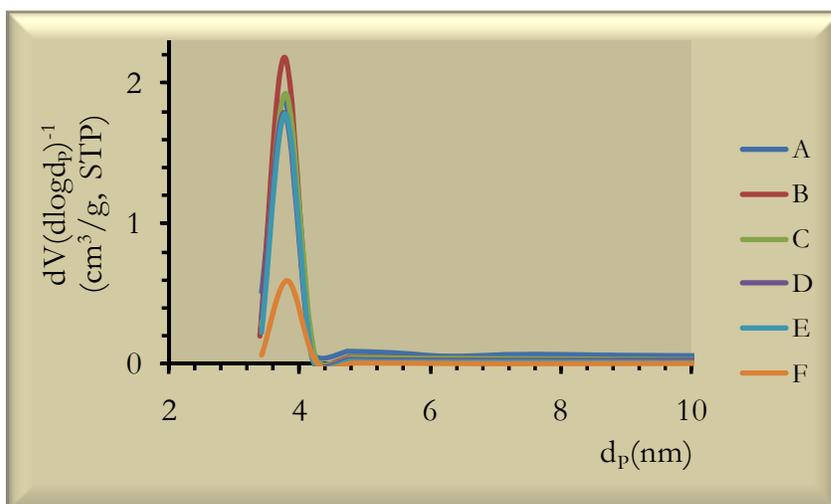


Fig. 5.2 Distribución de tamaños de poro del soporte de A) PILC-Zr, B) Pt0.5/PILC-Zr, C) Pt1.0/PILC-Zr, D) Pt4/PILC-Zr, E) Pt7/PILC-Zr, F) NiMo/PILC-Zr.

5.1.3 Análisis estructural: Difracción rayos-X del soporte PILC-Zr

Los resultados de DRX del soporte de arcilla antes y después de la intercalación con cationes de circonio aparecen en la figura 5.3. El espectro correspondiente, a la arcilla original (figura 5.3A),

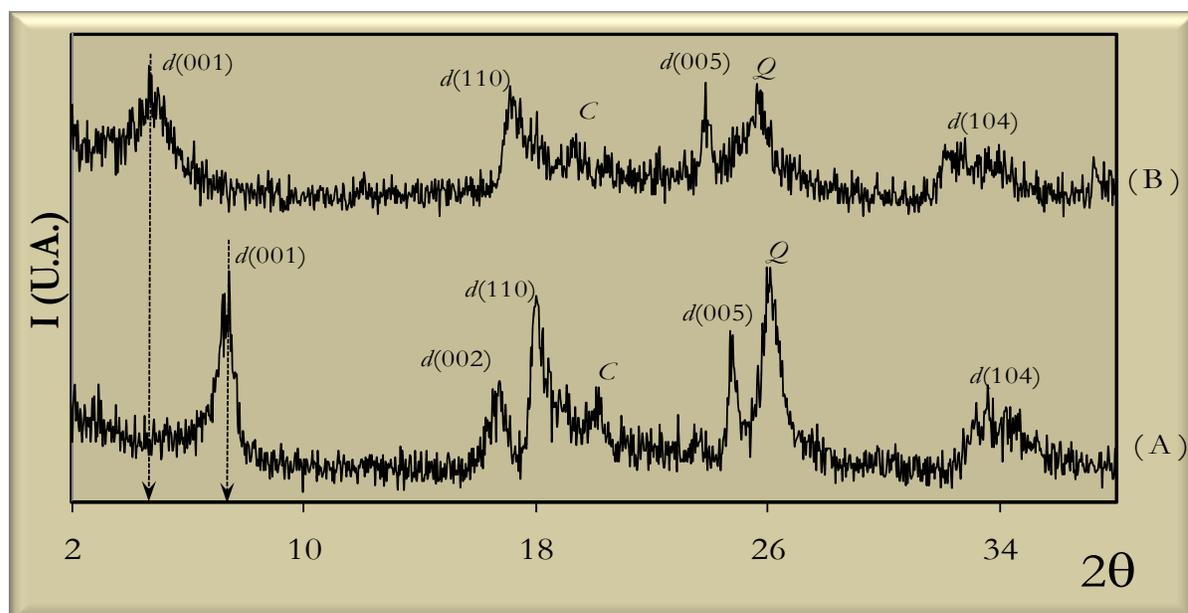


Fig. 5.3 Patrones de DRX de A) arcilla original (bentonita) y B) PILC-Zr, C: Cristobalita, Q: Cuarzo. Flecha intermitente: Reflexiones principales de la montmorillonita.

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

muestra las reflexiones basales en las posiciones  $2\theta$  igual ca. 7.3, 16.5, 18.0 y 24.7 ° que de acuerdo a la ficha cristalográfica JCPDS 02-0037 corresponden a los planos  $d(001)$ ,  $d(002)$ ,  $d(110)$  y  $d(005)$ , respectivamente, característicos de este material. Asimismo en el espectro, aparecen impurezas de cristobalita y cuarzo en las posiciones  $2\theta$  igual a ca. 20.1 y 26.0°, respectivamente, lo cuales son menos intensos después de la incorporación del catión de Zr. En efecto, después de la intercalación, un corrimiento del plano  $d(001)$  en la posición  $2\theta$  igual a 4.8° indica que el catión de Zr se incorporó a las láminas de la arcilla, ocasionando un espaciamiento interlaminar igual a 1.8 nm 2 veces mayor que el material original (ca. 0.9 nm), lo cual coincide con otros trabajos similares de arcilla [3-5]. Una ventaja de la intercalación es el aumento en el tamaño de poro y de propiedades texturales como el  $V_p$  y el área BET, tal como se detectó a través de la fisisorción de N<sub>2</sub> analizada en la sección anterior, lo cual hace de estos materiales atractivos a reacciones de moléculas de diámetro cinético amplio.

5.1.4 *Análisis estructural: Difracción rayos-X de catalizadores sulfuro*  
*MoS<sub>2</sub>/PILC-Zr y NiMoS/PILC-Zr*

En la figura 5.4 se muestran los patrones de DRX del soporte PILC-Zr y del catalizador de MoO<sub>x</sub>/PILC-Zr en su fase óxido. De acuerdo con la figura 5.4B se puede observar la reflexión basal

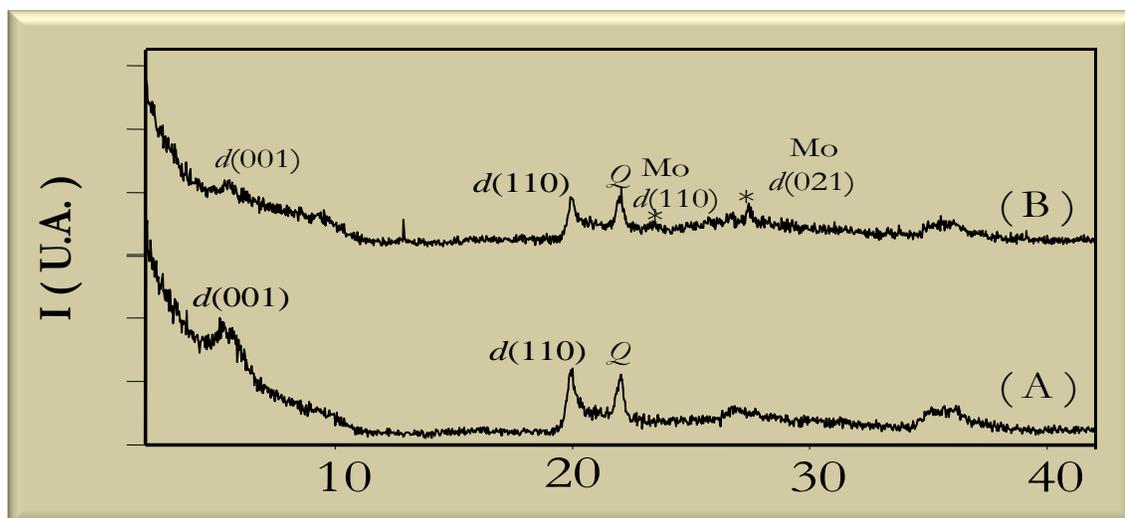


Fig. 5.4 Patrones de DRX de A) PILC-Zr y B) MoO<sub>x</sub>/PILC-Zr, C: Cristobalita, Q: Cuarzo, Mo: Reflexiones correspondientes al Mo.

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

$d(001)$  característica de la PILC-Zr y las reflexiones  $d(110)$  y  $d(021)$  correspondientes al Mo en su fase óxido en  $2\theta$  igual a  $23.5^\circ$  y  $27.4^\circ$ , respectivamente. Al comparar el pico principal  $d(001)$  de la PILC-Zr con el correspondiente del catalizador MoO<sub>x</sub>/PILC-Zr, se puede observar que el pico de este último es poco intenso y muy amplio, correspondiente a arreglos estructurales conocidos en la literatura como “arreglo de naipes” [4, 12-13], por tanto no se conserva la estructura de la PILC-Zr después de la impregnación con Mo. Al incorporar Ni en el catalizador MoO<sub>x</sub>/PILC-Zr se encontró un pico de la reflexión principal más amplio y poco intenso que el de la figura 5.4B lo cual indica un desorden en la estructura de la PILC-Zr. Estos resultados indican sólo una pérdida de cristalinidad de la PILC-Zr, no obstante se debe observar que una estructura tipo “arreglo de naipes” provoca una mesoporosidad en la estructura, lo cual puede ser aprovechable para el tratamiento de moléculas grandes o con impedimentos estéricos. Finalmente, la tabla 5.2 muestra los tamaños de partícula de MoO<sub>x</sub>/PILC-Zr estimadas por la ecn. 4.2. De acuerdo con estos resultados se tienen tamaños de partícula muy amplios sobre la superficie del soporte, los cuales son fácilmente detectables por esta técnica. Estos resultados correspondientes a la fase óxido pueden ofrecer una idea de los tamaños de partícula de fases activas en el estado sulfuro, tal como se determinará más adelante a través de microscopía electrónica de transmisión.

Tabla 5.2 Tamaños de partícula de MoO<sub>x</sub>/PILC-Zr

|         | D <sub>p</sub> (nm) |       |
|---------|---------------------|-------|
|         | (110)               | (021) |
| PILC-Zr | 145.6               | 284.6 |

De acuerdo con estos resultados, por un lado la estructura de la PILC-Zr sufre una deslaminación después de impregnar con las sales de Mo que a su vez sería aprovechable para la creación de una mayor mesoporosidad; por otro lado, debido a los tamaños de partícula encontrados se puede deducir una interacción metal soporte débil. Un efecto similar se encontró para el caso de catalizadores de Pt soportados sobre PILC-Zr mostrados en la siguiente sección.

### 5.1.5 Análisis estructural: Difracción rayos-X de catalizadores reducidos Ptn%/PILC-Zr

En cuanto a los catalizadores de Pt reducidos sobre PILC-Zr las figuras 5.5A a 5.5C muestran los espectros de DRX para los catalizadores Pt05/PILC-Zr, Pt4/PILC-Zr y Pt7/PILC-Zr en el intervalo

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

de 4° a 70° de 2θ donde se pueden encontrar las reflexiones principales de la arcilla y del Pt. En estos espectros las flechas intermitentes señalan las reflexiones correspondientes a la arcilla mientras que las flechas continuas indican las reflexiones del Pt en las posiciones 39.8°, 46.2° y 67.4° correspondientes a los planos  $d(111)$ ,  $d(200)$  y  $d(220)$ . En este sentido, para la PILC-Zr se observa una disminución en el halo de difracción principal  $d(001)$  lo cual revela una pérdida de cristalinidad originada por la incorporación del Pt y debido a la subsecuente reducción del metal. No obstante, estos cambios no modifican las propiedades texturales de la PILC-Zr tal como se revisó en la *sección 5.1.1*.

Por otro lado, respecto al Pt, se seleccionaron tres catalizadores representativos de bajo y alto contenido de Pt: Pt05/PILC-Zr, Pt4/PILC-Zr y Pt7/PILC-Zr, los espectros correspondientes se muestran en la figura 5.5. De acuerdo con esta figura, la intensidad de los halos de difracción correspondientes al Pt aumentan con el contenido de este metal. De esta manera para el catalizador Pt05/PILC-Zr (figura 5.5A) tales halos no son observados mientras que para el catalizador Pt4/PILC-Zr apenas son perceptibles. Para el catalizador Pt7/PILC-Zr las reflexiones  $d(111)$ ,  $d(200)$  y  $d(220)$  presentan halos de difracción de baja intensidad y ensanchados, los cuales se encuentran

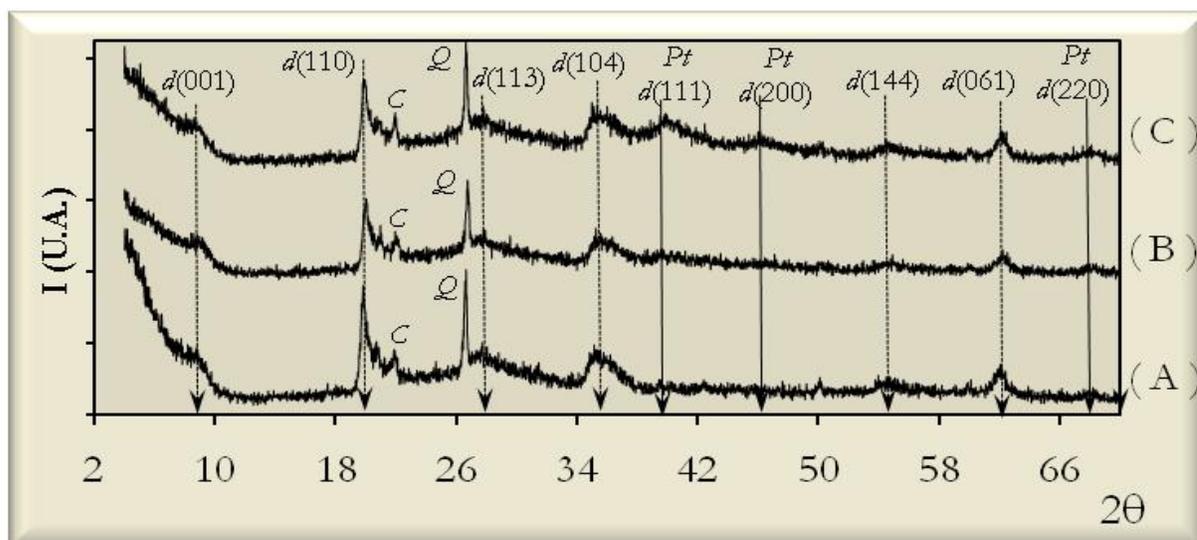


Fig. 5.5 Patrones de DRX de A) Pt05/PILC-Zr, B) Pt4/PILC-Zr, C) Pt7/PILC-Zr. C: Cristobalita, Q: Cuarzo, Flecha intermitente: Reflexiones de la montmorillonita, Flecha continua: Reflexiones del Pt.

solapados, es decir, con una correspondiente reflexión angosta que indica la presencia de cristales grandes de Pt. Esta mezcla de reflexiones es característica de partículas cristalinas de tamaño heterogéneo. Sin embargo, debido a la baja intensidad de estos picos y a la amplitud de los mismos

una estimación del tamaño de partícula empleando la ecuación de Scherrer no es recomendable, por tanto para la estimación del tamaño de partícula, se requieren de otras técnicas. Las secciones 5.2.3 a la 5.2.5 muestran los resultados del análisis empleando TEM y HRTEM.

## 5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión convencional y HRTEM

Se determinó la morfología y tamaño de partícula de las fases activas de los catalizadores y el soporte PILC-Zr, los catalizadores sulfuros NiMoS/PILC-Zr y los reducidos de Pt<sup>0</sup>/PILC-Zr por medio de TEM convencional y de HRTEM.

### 5.2.1 Microscopía electrónica convencional: Bentonita original y soporte PILC-Zr

En el caso del soporte las figuras 5.6A y 5.6B muestran las imágenes de TEM de la bentonita original y la PILC-Zr, respectivamente. De acuerdo a la figura 5.6A, las diferencias de contraste forman la

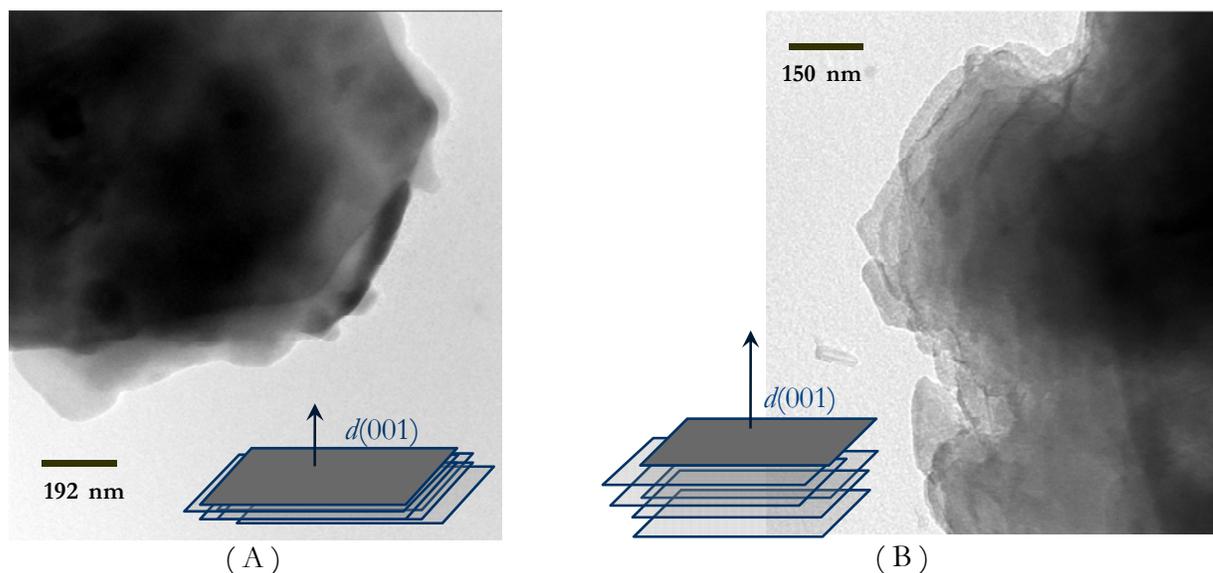


Fig. 5.6 Micrografía de A) bentonita sin intercambiar, B) PILC-Zr.

morfología de este material. A esta ampliación se puede apreciar un arreglo regular típico de estructuras laminares bidimensionales ordenadas como *hojas de papel apiladas* en la dirección  $d(001)$

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

(ver en el inserto). Una estructura similar se observa cuando el catión de circonio se incorporó a la arcilla tal como se muestra en la figura 5.6B. La imagen correspondiente a la PILC-Zr, muestra un borde donde se observa un arreglo de *hojas de papel apiladas* que a diferencia de la bentonita sin intercambiar, la separación entre las hojas parece ser mayor. Esta imagen podría ser un indicativo adicional a los resultados de DRX de que la intercalación de los cationes de Zr se efectuó satisfactoriamente. Sin embargo, este resultado no es tan contundente como el proporcionado por DRX. Estos resultados permiten diferenciar la morfología de los soportes y de las fases activas, por lo que son importantes para el análisis de los resultados en las secciones siguientes.

### 5.2.2 Imágenes HRTEM de catalizadores NiMoS/PILC-Zr

Los catalizadores sulfuros de NiMoS/PILC-Zr se analizaron por medio de HRTEM para determinar la morfología, tamaño y número de apilamientos de las láminas de MoS<sub>2</sub>. Para establecer una comparación de las especies depositadas del catalizador promovido, se realizó en primer lugar un análisis sobre un MoS<sub>2</sub>/PILC-Zr; la figura 5.7 muestra la imagen de éste catalizador. La diferencia de

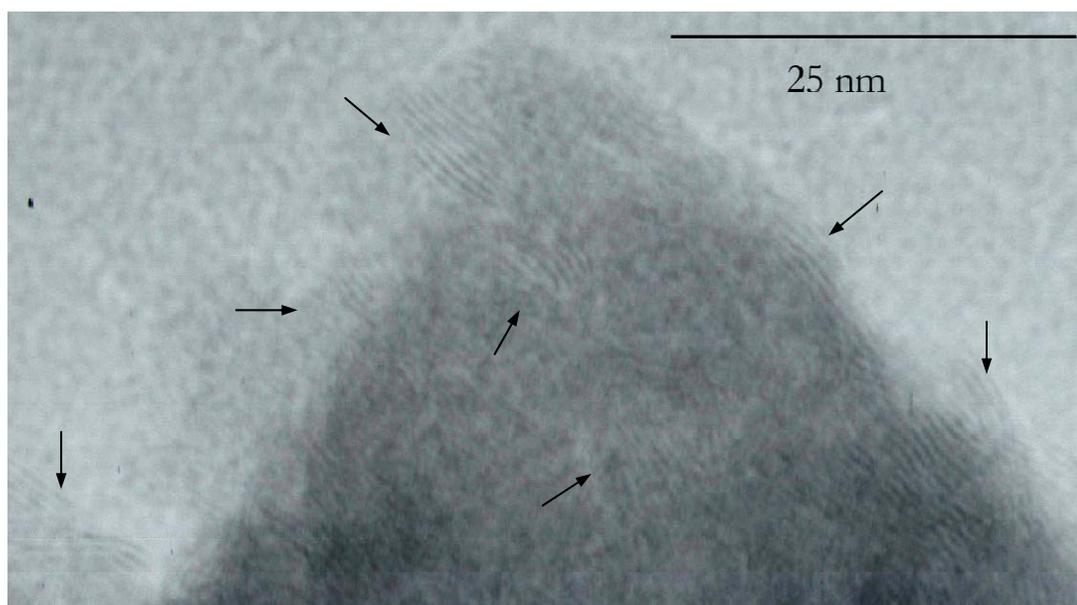


Fig. 5.7 Imagen de HRTEM del catalizador MoS<sub>2</sub>/PILC-Zr

contraste masa-espesor permite observar la diferencia entre el soporte y una serie de franjas oscuras alargadas correspondientes a láminas de MoS<sub>2</sub>, enlazadas por los bordes [14]. De acuerdo a esta

figura dichas láminas de MoS<sub>2</sub> se encuentran sobre la superficie de PILC-Zr formando apilamientos con un número mayor de tres y longitudes grandes comparadas a catalizadores de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportados en la literatura [14, 15]. Al realizar un análisis estadístico sobre 100 partículas del sulfuro se estimó una longitud promedio de las láminas ( $\bar{L}$ ) igual a  $6.0 \pm 2.0$  nm, un número de apilamientos promedio ( $\bar{N}$ ) igual a 4 y espaciamiento promedio entre planos basales  $d(002)$  ( $\bar{e}_{(002)}$ ) de  $0.61 \pm 0.05$  nm, éste último característico de láminas de MoS<sub>2</sub> [15-17].

Para el catalizador promovido NiMoS/PILC-Zr la figura 5.8 muestra una serie de franjas oscuras concentradas en una región sobre la superficie de PILC-Zr, correspondiente a láminas de MoS<sub>2</sub>. Al comparar estas imágenes con el catalizador MoS<sub>2</sub>/PILC-Zr, se puede observar que la longitud de las

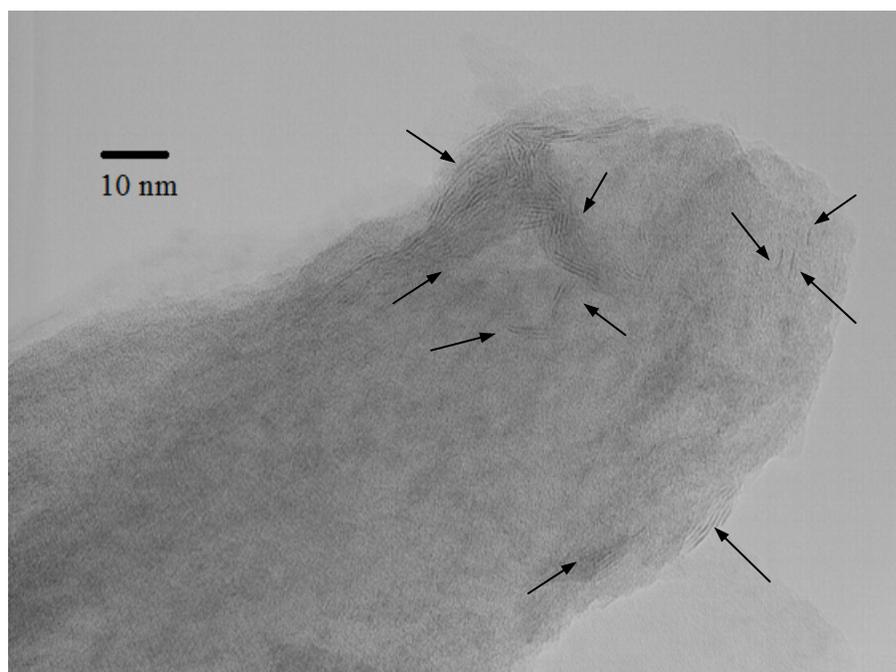


Fig. 5.8 Imagen de HRTEM del catalizador NiMoS/PILC-Zr

mismas disminuye cuando el promotor Ni se incorpora a las láminas del sulfuro. Después de un análisis estadístico sobre 100 partículas, se determinó que  $\bar{L}$  es igual a  $5.2 \pm 1.5$  nm. Asimismo, se encontró que  $\bar{N}$  es igual a 3 menor al encontrado para el catalizador MoS<sub>2</sub>/PILC-Zr. Recientemente Song et al. [15] encontraron un resultado similar en las láminas del sulfuro al incorporar Ni en catalizadores másicos promovidos. Sin embargo, el número de apilamientos resultó ser mayor para el catalizador promovido, contrario a lo encontrado en el catalizador NiMoS/PILC-Zr. Asimismo, Payen et al. [16] y Pratt et al. [17, 18] encontraron un aumento en las láminas del sulfuro, una

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

disminución en el número de apilamientos y una buena dispersión sobre el soporte al incorporar al Ni, esto último atribuible al soporte de alúmina. Sin embargo, de acuerdo al consenso en la literatura [14 - 22] son más importantes los efectos del soporte en el tamaño y dispersión de las fases activas más que el promotor en sí mismo, tal como ya se revisó en el *capítulo 2* para el caso de materiales con acidez superficial [20 - 22]. De acuerdo con los resultados presentados aquí, es lo que ocurre con el catalizador NiMoS/PILC-Zr.

En un trabajo reciente Solís et al. [22] analizaron el efecto del soporte en catalizadores NiMoS soportados en mezclas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y zeolitas protónicas modificadas con sodio. Según estos autores, un aumento en los sitios ácidos Brönsted generaría un incremento en la proporción de especies de Mo octaédricamente coordinadas y, en consecuencia, un incremento en el tamaño de las láminas de MoS<sub>2</sub>, lo cual origina a su vez una baja dispersión de las fases activas. Por tanto, la acidez superficial proporcionaría el desarrollo de especies de MoS<sub>2</sub> grandes, lo cual coincide con lo observado en el caso del catalizador NiMoS/PILC-Zr. No obstante, contrario a los materiales de zeolita analizados por Solís et al. [22] el número de apilamientos resultó ser menor en el catalizador NiMoS/PILC-Zr después de incorporar al promotor, comportamiento similar al encontrado en catalizadores másicos. Por tanto, las propiedades ácidas del soporte influyen tanto en la morfología de la fase activa así como en el número de apilamientos de las láminas del sulfuro. Efecto importante en reacciones de hidrotratamiento, tal como se analizó en el *capítulo 2*.

A manera de resumen y para un mejor análisis de estos resultados, la tabla 5.3 recapitula la longitud promedio de las láminas, el número de apilamientos promedio y el espaciado entre planos basales para ambos catalizadores. Respecto a este último, la tabla 5.3 muestra que el  $\bar{e}_{(002)}$  del catalizador NiMoS/PILC-Zr es mayor que el del MoS<sub>2</sub>/PILC-Zr; sin embargo, la diferencia en este espaciado basal no es mayor al diámetro atómico del Ni (0.2486 nm [23]). De acuerdo a lo anterior, el Ni se encuentra en los planos de borde del MoS<sub>2</sub> correspondiente al *modelo de decoración de borde* descrito en el capítulo 1 (*sección 1.4.1, pag. 13*)

Tabla 5.3 Longitud promedio y número de apilamientos de láminas de MoS<sub>2</sub>.

|                           | $\bar{L}$<br>(nm) | $\bar{N}$ | $\bar{e}_{(002)}$<br>(nm) |
|---------------------------|-------------------|-----------|---------------------------|
| MoS <sub>2</sub> /PILC-Zr | 6.0 ± 2.0         | 4         | 0.61 ± 0.05               |
| NiMoS/PILC-Zr             | 5.2 ± 1.5         | 3         | 0.77 ± 0.09               |

5.2.3 Imágenes TEM de catalizadores Pt $n$ %/PILC-Zr

Las muestras de Pt $n$ %/PILC-Zr a varias cargas de metal se muestran en las figuras 5.9A a 5.9D. A estas ampliificaciones, se puede apreciar una baja densidad de partículas de platino formando en algunos casos aglomerados. A altos contenidos de Pt (4 y 7% peso), este comportamiento es más evidente debido a que se detectaron aglomerados de mayor tamaño (*clusters*). No obstante, no se descarta que a estos contenidos se puedan localizar partículas de Pt de tamaño menor sobre las láminas de la PILC-Zr. En este sentido, se estimó la tendencia del tamaño de partícula a través del

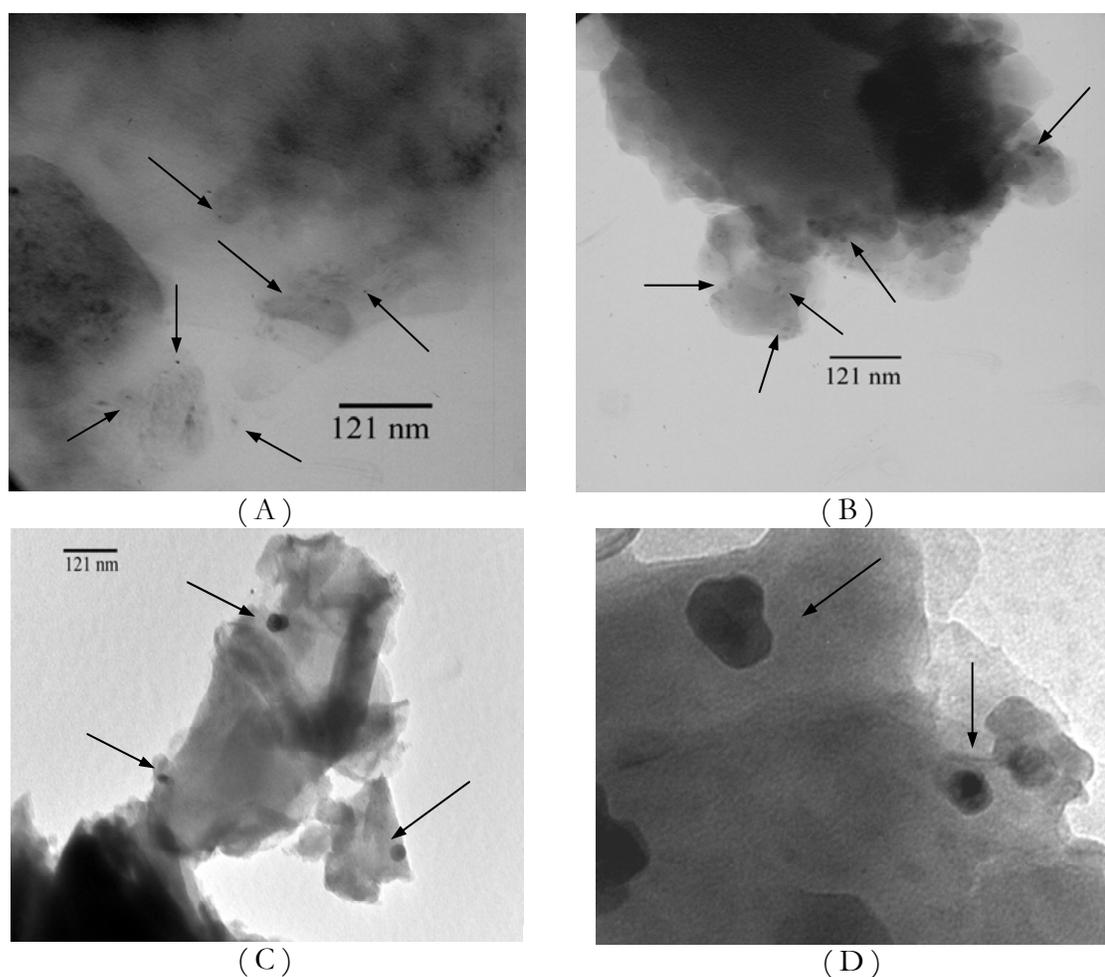


Fig. 5.9 Micrografía de A) bentonita sin pilarear, B) PILC-Zr, C) Pt0.5/PILC-Zr, D) Pt1/PILC-Zr, E) Pt4/PILC-Zr, F) Pt7/PILC-Zr.

conteo sobre ca. 300 partículas, los histogramas de este análisis se muestran en las figuras 5.10A-5.10D para los catalizadores de Pt $n$ %/PILC-Zr. La figura 5.10A presenta una distribución de tamaño de partícula amplio entre 1 y 10 nm para el catalizador de Pt0.5/PILC-Zr con una tendencia central

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

de 3 nm, aunque se encontraron también partículas con tamaños mayores a 10 nm con una frecuencia menor al 3%. Para el catalizador Pt1/PILC-Zr se observan distribuciones entre 1 y 15 nm con una tendencia central en 4 nm, para este catalizador se encontraron también un número reducido de partículas de tamaño superior a 20 nm. A contenidos de Pt del 4 y 7 % se encontraron tamaños de

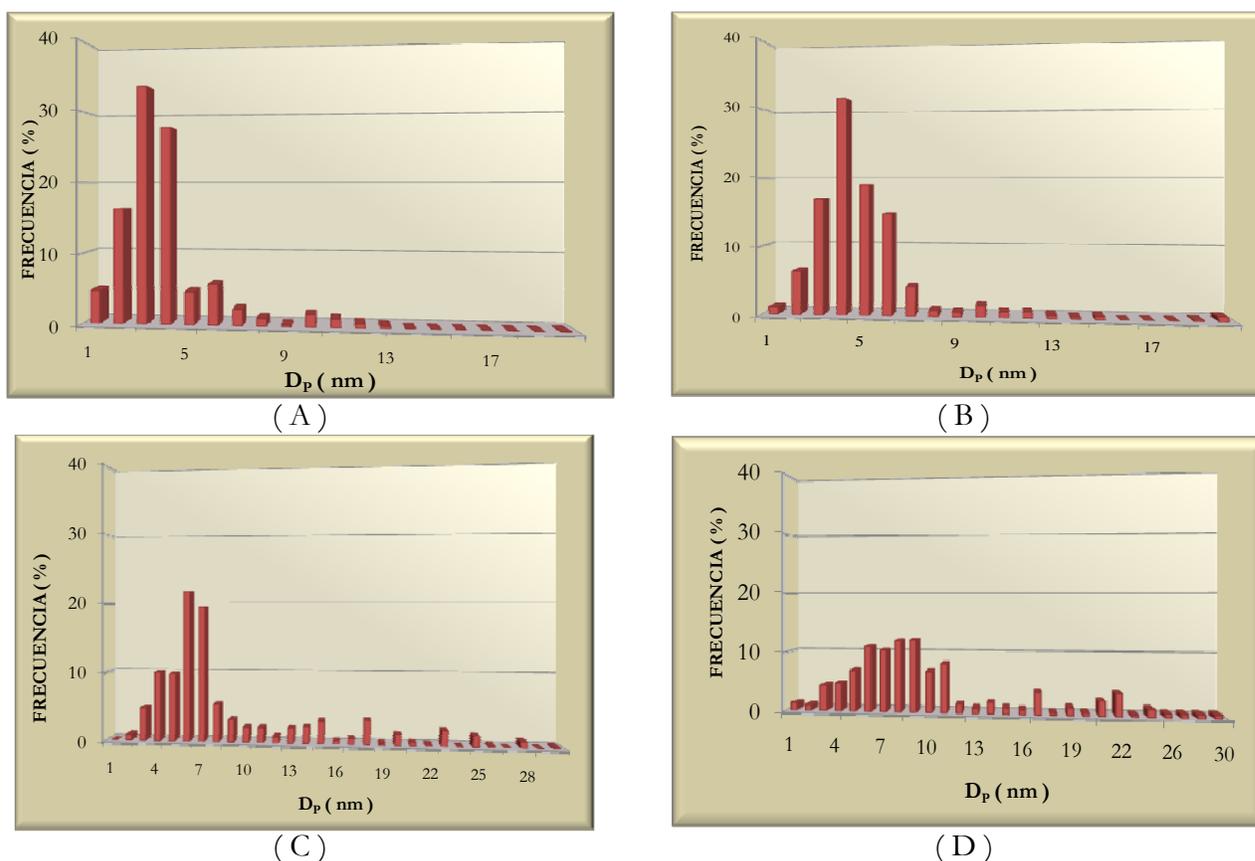


Fig. 5.10 Histograma de frecuencia de tamaños de partícula de A) Pt0.5/PILC-Zr, B) Pt1/PILC-Zr, C) Pt4/PILC-Zr, D) Pt7/PILC-Zr.

partícula heterogéneos y mayores a 20nm. Por ejemplo, para el catalizador de Pt4/PILC-Zr la distribución de tamaños de partícula se presenta en un intervalo entre 2 y 30 nm con una tendencia central en 6 nm con tamaños de partículas mayores a 20 nm, aunque para estos últimos la frecuencia es menor al 2%. Un resultado similar se encontró para el catalizador de Pt7/PILC-Zr con una distribución entre 2 y 20 nm, tendencia central en ca. 9 nm y partículas de tamaño mayor a 25 nm, aunque con una frecuencia menor al 3%.

Por comparación se calculó la media, mediana y moda, además se estimó el tamaño de partícula a través de la ecuación (4.4). La tabla 5.4 muestra estos resultados.

Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

Tabla 5.4 Estimación estadística del tamaño de partícula ( nm )

| Catalizador   | Media | Mediana | Moda | D* <sub>p</sub> |
|---------------|-------|---------|------|-----------------|
| Pt0.5/PILC-Zr | 7.5   | 7.5     | 3.0  | 6.3             |
| Pt1/PILC-Zr   | 9.4   | 9.0     | 4.0  | 8.2             |
| Pt4/PILC-Zr   | 14.8  | 14.5    | 6.0  | 16.3            |
| Pt7/ PILC-Zr  | 15.0  | 14.8    | 9.0  | 17.2            |

De acuerdo a esta tabla la tendencia central (moda) proporciona los valores de tamaño de partícula más pequeños comparados a los de la media, mediana y al promedio geométrico ponderado proporcionado por la ecuación 4.4. Sin embargo, debido a que esta última considera la frecuencia de los tamaños de partícula, será un valor más aproximado que los estimados por las medidas de tendencia central.

5.2.4 Imágenes de HRTEM de contraste Z

Para una mejor estimación de los tamaños de partícula y determinar las propiedades geométricas de partículas depositadas a bajos contenidos, se realizó un análisis empleando HRTEM de contraste Z en los catalizadores de Pt depositados sobre PILC-Zr a contenidos de metal de 0.5 y 1% peso.

a) Micrografías HRTEM del catalizador Pt0.5/PILC-Zr.

En las figuras 5.11A y 5.11B se muestran las imágenes del catalizador reducido a 0.5% peso de Pt a

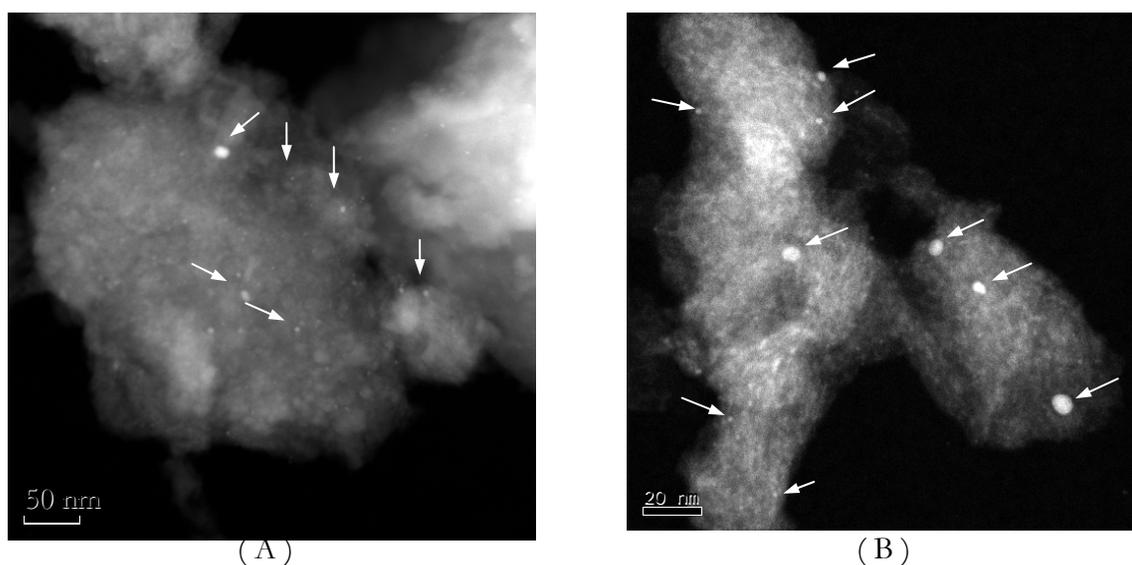


Fig. 5.11 Imágenes de HRTEM de contraste Z de Pt0.5/PILC-Zr A) 50 nm, B) 20 nm.

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

amplificaciones de 50 y 20 nm, respectivamente, obtenidas por medio de contraste Z. De acuerdo con esta técnica las especies de mayor masa atómica contrastarán con mayor intensidad que especies de menor masa atómica, en este sentido las partículas más brillantes corresponden a partículas de Pt o cúmulos de las mismas. Por ejemplo, en la figura 5.11A a una amplificación de 50 nm se pueden observar partículas con un tamaño mayor a 10 nm distribuidas de manera irregular sobre la superficie del soporte, aunque en algunas zonas aparecen también partículas menores a 4 nm. Este mismo comportamiento se puede observar en la figura 5.11B con una menor densidad de partículas de tamaño mayor a 8 nm.

En las figuras 5.12A y 5.12B aparecen las imágenes de HRTEM de partículas individuales de Pt reducidas mostrando los patrones de difracción obtenidos a través de la transformada rápida de Fourier (FFT). En el caso de la figura 5.12A se muestra una partícula con un tamaño de 3.414 nm y espaciamiento de red experimental de 0.115 nm correspondiente al plano  $d(222)$ , según la ficha

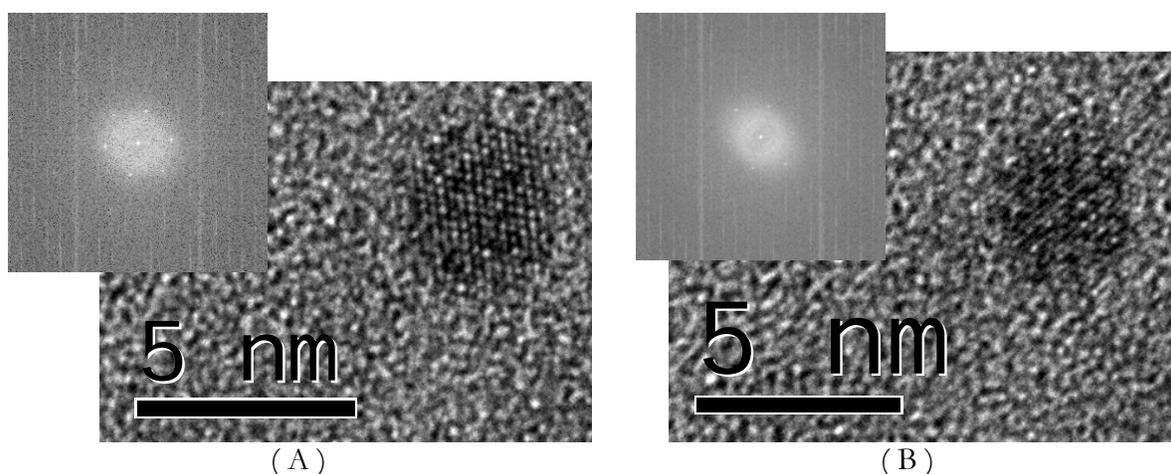


Fig. 5.12 Imágenes de HRTEM de una partícula individual de Pt<sub>0.5</sub>/PILC con una orientación A)  $d(222)$ , B)  $d(220)$ .

crystalográfica 04-0802JCPDS. La figura 5.12B presenta una partícula con un tamaño de 3.674 nm y espaciamiento de red de 0.144 nm, según la ficha JCPDS es próximo al valor teórico de 0.1387 nm que corresponde al plano  $d(220)$ , lo cual demuestra que la partícula de Pt reducida se encuentra preferencialmente en una estructura cristalina cúbica centrada en cara (*fcc*).

*b) Micrografías HRTEM del catalizador Pt1/PILC-Zr.*

A continuación se muestran las micrografías de HRTEM del catalizador reducido Pt1/PILC-Zr. Las figuras 5.13A a 5.13B a amplificaciones de 50 y 20 nm, respectivamente, muestran la morfología, tamaño y densidad de partículas de Pt sobre la PILC-Zr. A este contenido de Pt se puede observar

una mayor densidad de partículas del metal que a contenidos de 0.5% peso, aunque también en algunas regiones se observa formación de aglomerados, con tamaños de partícula entre 3 y 15 nm lo

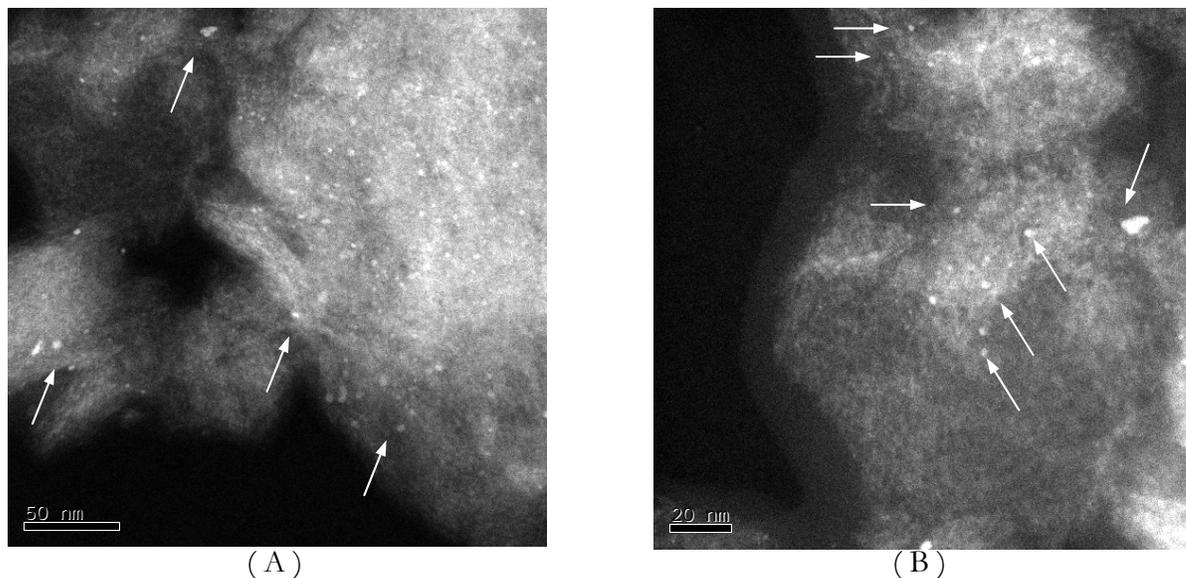


Fig. 5.13 Imágenes de HRTEM de contraste Z de Pt1/PILC.

cual coincide con lo reportado en la figura 5.10. Así como en el caso del catalizador Pt0.5/PILC-Zr, se corroboró la presencia del Pt a través de imágenes de HRTEM aplicando FFT sobre regiones de partículas de Pt con ordenamiento cristalino *fix*. Los resultados se muestran en las figuras 5.14A y 5.14B.

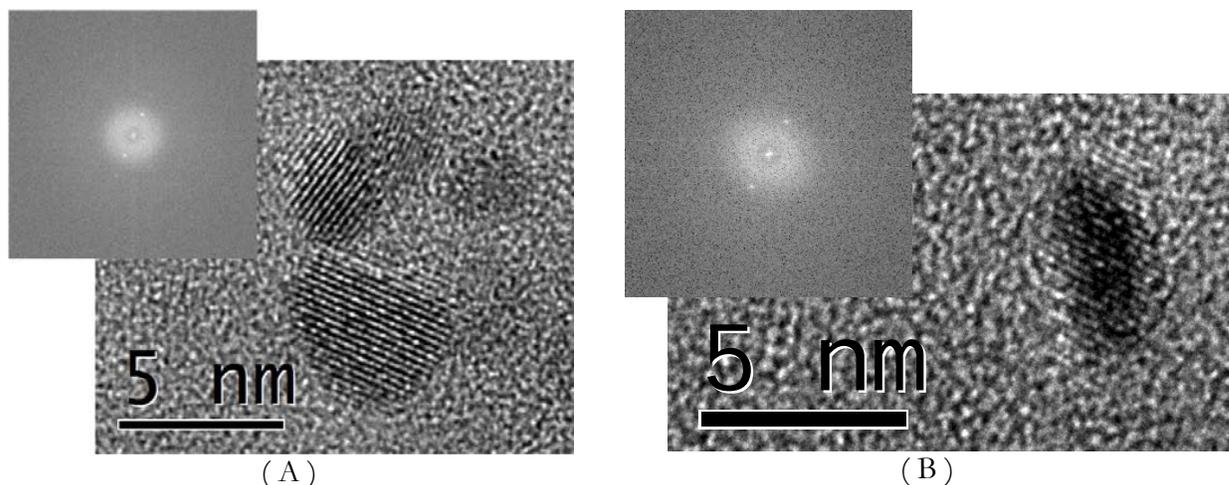


Fig. 5.14 Imágenes de HRTEM de una partícula individual de Pt1/PILC-Zr en una orientación A)  $d(220)$ , B)  $d(222)$ .

En la figura 5.14A aparecen un grupo de partículas que de acuerdo a la transformada rápida de Fourier (inserto) presentan un ordenamiento cristalino. Esta partícula presentó un tamaño de 5.3 nm

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

y espaciamiento de red de 0.139 nm correspondiente a la reflexión  $d(220)$ . De lado derecho la figura 5.14B muestra la imagen de una partícula individual cuya longitud mayor es de 4.9 nm y espaciamiento de red de 0.115 nm correspondiente a la reflexión basal  $d(222)$ . Estos resultados coinciden con la tarjeta JCPDS 04-0802 para Pt en una estructura cúbica cuyas reflexiones principales aparecen en  $2\theta$  igual 39.7, 46.2, 67.4, 81.3, 85.7°.

### 5.2.5 Resumen de tamaños de partícula promedio por TEM y HRTEM

En la tabla 5.5 se muestran los tamaños de partícula de catalizadores Pt $w\%$ /PILC-Zr estimados por la ecuación 4.3 (sección 4.7) por medio de los conteos realizados sobre las imágenes de TEM y HRTEM.

Tabla 5.5 Comparación de tamaños de partícula por diferentes técnicas

| CATALIZADOR   | TEM<br>(nm) | HRTEM<br>(nm) |
|---------------|-------------|---------------|
| Pt0.5/PILC-Zr | 6.3 ± 0.5   | 5.2 ± 2.4     |
| Pt1/PILC-Zr   | 8.2 ± 1.0   | 7.6 ± 1.7     |
| Pt4/PILC-Zr   | 16.3 ± 1.9  | -             |
| Pt7/PILC-Zr   | 17.2 ± 1.6  | -             |

En la primera columna, se observan los tamaños de partícula para los catalizadores a contenidos de Pt de 0.5, 1, 4 y 7% peso observados por las imágenes de TEM. De acuerdo con estos resultados, el contenido de Pt se relaciona de manera directa con el tamaño de partícula, tal como se esperaba. En la segunda columna, por comparación con HRTEM, se observan los tamaños de partícula para contenidos de 0.5 y 1% peso, lo cuales presentan una desviación respecto a TEM menor del 15%, lo cual indicaría que a bajos contenidos de Pt de catalizadores soportados en PILC-Zr el tamaño estimado por TEM es aún confiable

De acuerdo a los valores anteriores, estos resultados indican que el metal está formando partículas de tamaño grande sobre la PILC-Zr, resultado distinto a otros tipos de materiales ácidos como las zeolitas o bien mordenitas [24-27]. En especial en el caso de las zeolitas se han determinado tamaños de partícula inferiores a los reportados en la tabla 5.5 [25, 26]. No obstante, la mayoría de estos resultados se obtuvieron empleando quimisorción de H<sub>2</sub>, la cual a diferencia de TEM no sólo cuantifica a las partículas que se encuentran en la superficie, sino también las que se encuentran dentro de la estructura del soporte. Corma et al. [27] por ejemplo, empleando quimisorción de H<sub>2</sub>

determinó una baja dispersión de Pt sobre catalizadores de Pt/USY, este resultado lo atribuyó a una distribución bimodal de tamaños de partícula en este soporte, por lo que sobre la superficie se encontrarían grandes agregados de Pt mientras que partículas de tamaño pequeño se encontrarían en las cavidades de la zeolita. Por lo que dada la estructura de la PILC-Zr, no sería extraño localizar partículas de Pt de tamaño pequeño en el espacio interlaminar, no observadas por medio de TEM. Esto podría corroborarse por medio de otras técnicas de análisis, por ejemplo TPR.

### 5.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducibilidad, distribución de las diferentes especies metálicas de Pt y el grado de interacción metal-soporte, pueden ser revelados a través de la reducción de las especies metálicas empleando la técnica de TPR. La figura 5.15 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt $\nu$ %/PILC-Zr a contenidos de Pt de 0.5, 1, 4 y 7% peso, figura 5.15B-5.15E, respectivamente y, como una referencia, se muestra el perfil del soporte sin impregnar. De acuerdo con la figura 5.15A, el soporte presenta

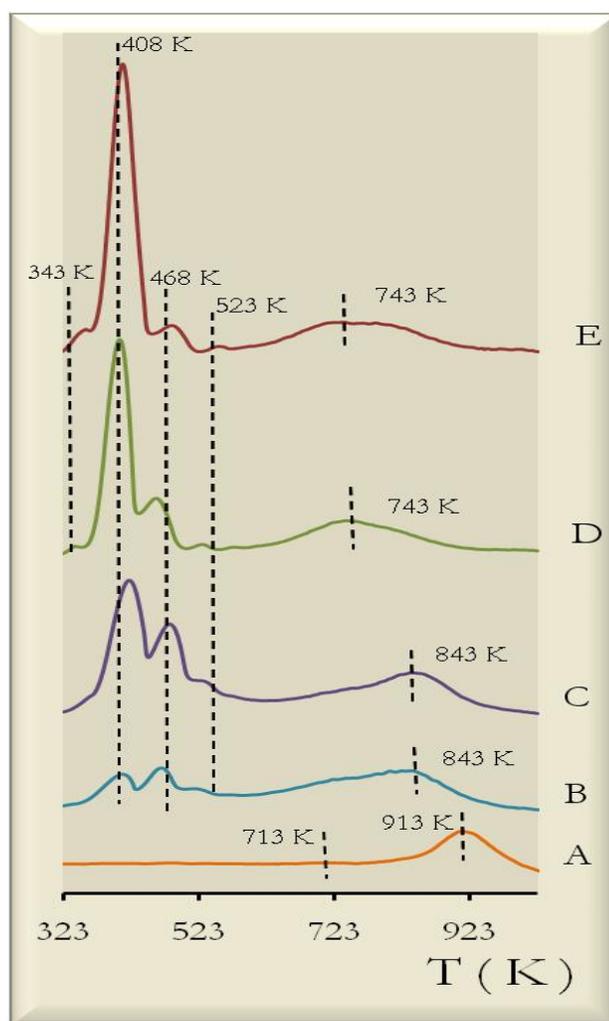


Fig. 5.15 Perfiles de TPR del soporte A) PILC-Zr y catalizadores de Pt en fase óxido depositado: B) Pt0.5/PILC-Zr, C) Pt1/PILC-Zr, D) Pt4/PILC-Zr, E) Pt7/PILC-Zr.

dos procesos de reducción, uno de ellos centrado a 713 K y otro más intenso a 913 K, los cuales de acuerdo a la literatura [28-31] corresponden a interacciones del ZrO<sub>2</sub> con el H<sub>2</sub> diferentes a la

reducción del metal dado su único estado de valencia. Para los catalizadores de Pt $w$ %/PILC-Zr se detectaron 4 procesos de reducción bien definidos a los siguientes intervalos de temperatura: el primero, de 328-353 K, no detectable a contenidos menores del 1 % peso; el segundo de 353-433 K, el tercero de 433 – 503 K y el cuarto de 503 – 553 K (figuras 5.15B-5.15E). De acuerdo con la figura 5.15 estos perfiles son más intensos conforme aumenta el contenido de Pt, por lo que estos procesos de reducción corresponden a especies similares de Pt sobre el soporte. Además, de acuerdo a la literatura [32-33], al ser estos picos simétricos podrían ser asignados individualmente a especies distintas de Pt. Por tanto, el primer y segundo pico, centrados en 343 K y 408 K, respectivamente, se asignan a la reducción de especies grandes de PtO [31, 34-35] y de PtO<sub>2</sub> [35, 36], respectivamente, localizadas en la superficie externa de la PILC-Zr; mientras que el tercero (468 K) corresponde a la reducción de especies pequeñas de PtO<sub>2</sub> [34] localizadas entre las láminas de la PILC-Zr, tal como se ha observado en materiales de zeolita [31, 34], y el cuarto pico (523 K) a la reducción de especies pequeñas de PtO o iones de Pt<sup>2+</sup> [36, 39] localizados también entre las láminas de la PILC-Zr. Asimismo, en la literatura [31, 37] se ha reportado que este último perfil de TPR puede incluir especies superficiales de oxiclорuros de la forma PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> o Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. Es importante observar que un quinto proceso de reducción se lleva a cabo en un intervalo amplio de temperaturas entre 473 K y 973 K, el cual correspondería a diferentes especies de Pt. A contenidos de 0.5 y 1% en peso de Pt estos picos están localizados a 843 K (perfiles de reducción B y C), mientras que a contenidos de 4 y 7% a 743 K (perfiles de reducción D y E). Por tanto, debido al corrimiento de estos picos a temperaturas menores el Pt estaría catalizando estos procesos de reducción. Por otro lado, de acuerdo a la literatura [34, 37], este pico amplio y asimétrico corresponde a la reducción de especies pequeñas de iones de Pt<sup>4+</sup> y de Pt<sup>2+</sup>, este último formando iones coordinados a grupos silanoles del tipo (Pt – (O – Si ≡)<sub>y</sub><sup>2-y</sup> o bien especies de oxiclорuros. De acuerdo a lo anterior, estos resultados coinciden con la distribución heterogénea de tamaños de partícula observada en TEM o HRTEM.; y por otro lado, la baja temperatura de reducción indicaría una baja interacción metal-soporte, por lo que no resultaría extraño la formación de partículas grandes de Pt las cuales de acuerdo con TEM están localizadas principalmente en la superficie del soporte. No obstante, no se descarta que entre las láminas de la PILC-Zr se encuentren depositadas partículas pequeñas tal como se ha observado en zeolitas [34-35].

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

En conclusión, el amplio número de picos observados por esta técnica confirma los resultados encontrados a través de TEM en cuanto a la dispersión heterogénea de las fases activas, debido principalmente a la débil interacción metal-soporte, como se apuntó anteriormente.

En un intento por explicar las interacciones de la fase activa con el soporte, la siguiente sección presenta los resultados de electroforesis sobre el punto de carga cero (potencial Z) del soporte de PILC-Zr.

#### 5.4 Determinación de carga superficial mediante mediciones de potencial Z

Se ha discutido extensamente en la literatura [38-44], que la interacción entre la fase activa y el soporte, podría estar relacionada con las propiedades superficiales de carga del soporte a través de su punto isoeléctrico (IEP, de sus siglas en inglés *iso-electric point*). Con el fin de determinar la carga superficial del soporte se realizó un análisis de carga de la arcilla con pilares de cationes de circonio por medio de la medición del potencial Z (PZ), el resultado se comparó a la carga superficial de la bentonita original. La figura 5.16 muestra que el PZ de los soportes cambia con un incremento del pH de la solución. En esta figura, el IEP de la bentonita se da a un valor de pH ca. 1 mientras que el IEP de la PILC-Zr es igual a 1.9 unidades de pH, ligeramente mayor que la bentonita sin

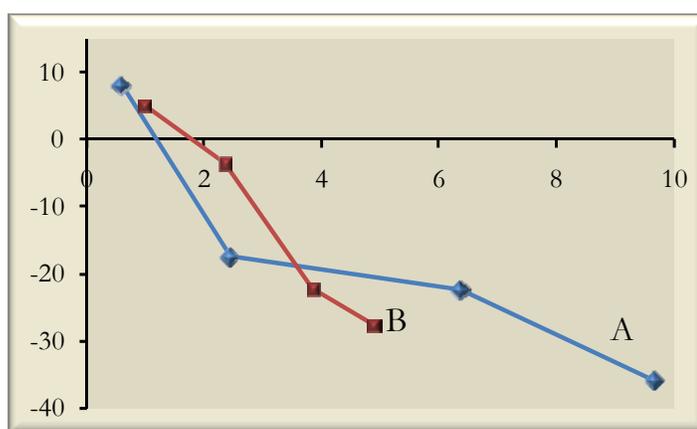


Fig. 5.16 Potencial- Zeta como una función del pH en presencia de KNO<sub>3</sub> para A) Bentonita y B) PILC-Zr.

expandir, probablemente debido al catión intercalado, estos resultados coinciden con lo reportado por otros autores en materiales de caolín [32]. De acuerdo a la literatura [38-39, 45], la sal precursora de platino (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) muestra un estado iónico en solución acuosa en la etapa de impregnación de

PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>, en este estado electrónico el Pt podría experimentar una fuerte interacción con el soporte a condición de que la carga superficial sea positiva. No obstante, el pH de la solución de impregnación tiene un valor entre 2 y 3, por lo que de acuerdo con los resultados de potencial Z se encontraría una carga superficial negativa provocando repulsiones electrostáticas de las especies iónicas de la sal precursora. Estos resultados comprobarían que debido a las propiedades fisicoquímicas del soporte existiría una baja interacción metal-soporte lo que provocaría la formación de grandes aglomerados de partículas, tal como se determinó por TEM, HRTEM y TPR. Las implicaciones de estos efectos serán analizados más adelante en la actividad catalítica en el capítulo 7.

### 5.5 Termodesorción de piridina seguida por espectroscopia de IR

La figura 5.17 muestra los espectros en la región del infrarrojo para la piridina adsorbida en los experimentos de termodesorción a una temperatura cercana a la de reacción, los espectros correspondientes a un intervalo amplio de temperaturas de desorción se muestran en el *apéndice D*. Dicha figura muestra las bandas correspondientes a sitios Brönsted (1540 cm<sup>-1</sup>) y Lewis (1450 cm<sup>-1</sup>)

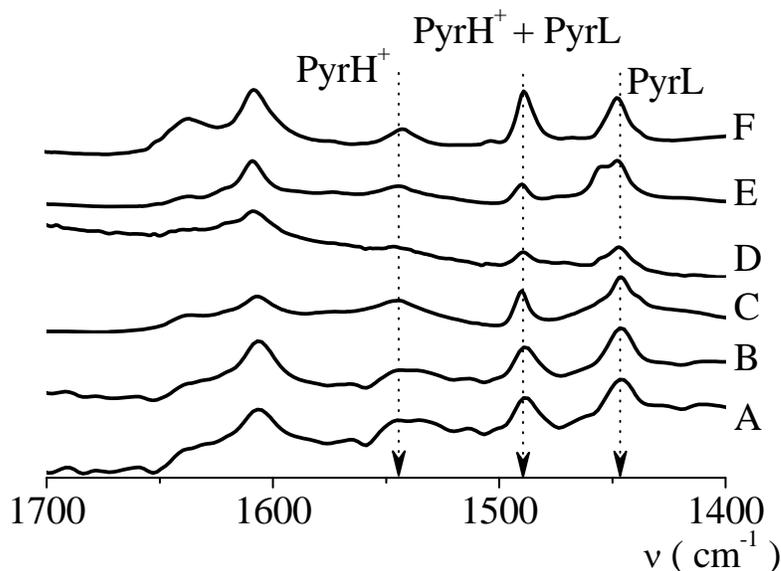


Fig. 5.17 Espectros de infrarrojo de Pyr desorbida a 573 K sobre catalizadores soportados en PILC-Zr: A) PILC-Zr, B) Pt05/PILC-Zr, C) Pt1/PILC-Zr, D) Pt4/PILC-Zr, E) Pt7/PILC-Zr, F) NiMo/PILC-Zr.

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

de la PILC-Zr así como de las muestras catalíticas a una temperatura de desorción de 573 K. De acuerdo con esta figura, se presentan cambios en la intensidad de las bandas al aumentar el contenido de Pt, debido a las diferencias en la cantidad de Pyr quimisorbida por los materiales analizados. Los resultados cuantitativos se muestran en la tabla 5.6 a temperaturas de desorción entre 473 y 673 K obtenidos de las absorbancias integradas correspondientes a sitios Brönsted (1540 cm<sup>-1</sup>) y Lewis (1450 cm<sup>-1</sup>) empleando los coeficientes de extinción molar calculados por Emeis [46], tal como se describió en el capítulo 4. De acuerdo con estos resultados, la PILC-Zr presenta una naturaleza predominantemente ácida tipo Brönsted durante todo el intervalo de temperatura analizado, por lo que se podría considerar que estos sitios son fuertes. Por ejemplo, se observa que la disminución en la cantidad de sitios Brönsted y Lewis es ca. 35% para las temperaturas de 473 y 573 K mientras que para 673 K esta disminución no supera el 10% respecto al soporte original. En el caso del catalizador NiMo/PILC-Zr se observa una cantidad mayor de sitios Lewis que de sitios Brönsted para todo el intervalo de temperaturas a diferencia del soporte, e indica una modificación en la acidez del soporte al incorporar los metales. Para los catalizadores de Pt $\nu$ %/PILC-Zr el efecto es similar, sin embargo

Tabla 5.6 Cantidad de sitios ácidos en PILC-Zr y catalizadores reducidos.

|               | Acidez ( $\mu\text{mol pyr/g catal.}$ ) |       |       |       |       |       |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
|               | Brönsted                                |       |       | Lewis |       |       |
|               | 473 K                                   | 573 K | 673 K | 473 K | 573 K | 673 K |
| PILC-Zr       | 161                                     | 103   | 46    | 103   | 64    | 41    |
| NiMo/PILC-Zr  | 47                                      | 30    | 13    | 143   | 94    | 50    |
| Pt0.5/PILC-Zr | 122                                     | 72    | 26    | 141   | 85    | 56    |
| Pt1/PILC-Zr   | 95                                      | 48    | 35    | 88    | 61    | 43    |
| Pt4/PILC-Zr   | 23                                      | 12    | 0     | 39    | 18    | 0     |
| Pt7/PILC-Zr   | 65                                      | 31    | 0     | 66    | 37    | 0     |

existen algunas diferencias entre estos materiales a diferentes cargas de metal. Por ejemplo, con catalizadores de Pt0.5/PILC-Zr y Pt1/PILC-Zr se observa un incremento de sitios Lewis 20% superior a los sitios Brönsted para todo el intervalo de temperaturas. A cargas mayores (Pt4/PILC-Zr y Pt7/PILC-Zr) la cantidad de sitios Brönsted y Lewis es comparable. En particular para el catalizador de Pt7/PILC-Zr la relación Brönsted/Lewis es cercana a la unidad a las temperaturas de desorción de 473 y 573 K. Asimismo, a estas cargas de Pt, bajo temperaturas altas de desorción, se observa que ambos catalizadores pierden su carácter ácido.

De acuerdo con estos resultados esta disminución en sitios Brönsted podría asociarse a ocupaciones preferenciales de los metales sobre la superficie del catalizador, como se ha mencionado ya en otros

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en PILC-Zr.

trabajos [47, 48]. Para visualizar lo anterior, la figura 5.18 muestra la cantidad de sitios Brönsted y Lewis del soporte PILC-Zr y los catalizadores reducidos a 573 K. Se puede observar que para los catalizadores de NiMo/PILC-Zr y de Pt $w\%$ /PILC-Zr la cantidad de sitios ácidos Brönsted es menor que la del soporte. En el caso del catalizador NiMo/PILC-Zr esta disminución es del 80% respecto al soporte, debido probablemente al crecimiento de los precursores oxidados sobre el soporte. En contraste, la cantidad de sitios Lewis para este catalizador aumentó en un 30 % más que los sitios Lewis en PILC-Zr, este comportamiento no podría interpretarse como una generación de sitios Lewis sino más bien como la ubicación preferencial de las fases activas sobre los Brönsted. Un comportamiento similar se observa en los catalizadores de Pt $w\%$ /PILC-Zr. De la figura 5.18 se puede observar que la cantidad de sitios Brönsted disminuye conforme el contenido de Pt aumenta, lo cual está en acuerdo con la hipótesis de que el metal ocuparía preferencialmente los sitios Brönsted. Según la figura 5.18 el catalizador de Pt7/PILC-Zr no sigue el comportamiento observado para contenidos menores, esto se debe a la presencia de especies de PtCl<sub>x</sub> provenientes de la sal

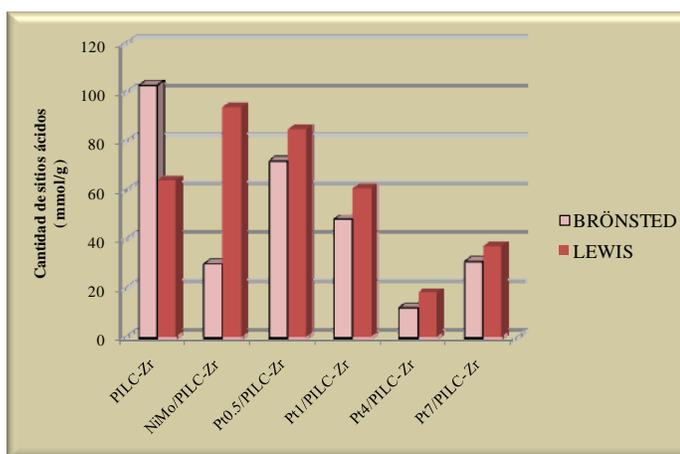


Fig. 5.18 Cantidad de sitios ácidos a 573 K para los catalizadores soportados en PILC-Zr.

precursora y que están presentes todavía después de calcinación y reducción, originando la diferencia de acidez con el catalizador de Pt4/PILC-Zr. No obstante, se puede observar que el número de sitios Brönsted es menor al de los sitios Lewis, por lo que podría suponerse también que aglomerados de partículas de Pt están ocupando más sitios Brönsted que sitios Lewis. Por tanto, estos resultados están en correspondencia con el tamaño de partícula de Pt observado con TEM y HRTEM de las secciones anteriores. Por lo que también estos resultados contribuirían a reforzar lo mencionado en la literatura en relación a los sitios Brönsted sobre las partículas del metal noble [47-48], según la cual

los sitios Brönsted generarían una deficiencia de electrones del metal noble, sin embargo la mayoría de los autores sólo hacen referencia de que el metal debe estar cercano al sitio Brönsted, los resultados de acidez, por tanto, serían un indicativo de que el metal se encuentra sobre este sitio.

---

## Referencias del Capítulo 5

---

- [1] A. Gil, L. M. Gandía, (2000), **Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays**, *Catal. Rev—Sci. Eng.*, 42(1-2), 145–212.
- [2] G. Centi, S. Perathoner, (2008), **Catalysts by layered materials: A review**, *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 3-15.
- [3] F. Figueras, (1989), **Pillared Clays as Catalysts**, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 30, 457.
- [4] E.M. Farfán-Torres, E. Sham, P. Grange, (1992), **Pillared clays : preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite**, *Catal. Today* 15, 515.
- [5] J.A. Colín L., (1997), **Hidrotratamiento de compuestos aromáticos con catalizadores Ni-Mo-S soportados en arcillas pilareadas con cationes de Al y Zr**, Tesis de Maestría, UAM-Izt.
- [6] J.A. Colín L., J.A. De los Reyes, J.G. Pacheco, G.A. Fuentes, (1996), **Caracterización de sistemas de molibdeno y níquel soportados en arcillas piláreadas**, Actas del XV Simp. Iberoam, de Catálisis, Córdoba, Argentina, vol. 2 961.
- [7] S. J. Grez, K.S.W. Sing, (1982) *Adsorption Surface and Porosity*, London, Academic Press.
- [8] J.M. Thomas, W.J. Thomas, (1997) *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysts*, Germany, VCH.
- [9] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, (1998) **Surface area and pore texture of catalysts**, *Catal. Today* 41, 207-219.
- [10] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, (1985) **Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, *Pure & Appl. Chem.* 57(4), 603-619.
- [11] C. E. Ramos-Galvan, G. Sandoval-Robles, A. Castillo-Mares and J. M. Domínguez, (1997) **Comparison of catalytic properties of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with NiMo supported on Al-, Ti-pillared clays in HDS of residual oils**, *Appl. Catal. A: General* 150(1-2), 37-52.
- [12] A. Gil, L. M. Gandía, M. A. Vicente, (2000) **Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays**, *Catal. Rev—Sci. Eng.* 42(1-2), 145–212.
- [13] A. Gil, M.A. Vicente, J.-F. Lambert, L.M. Gandía, (2001) **Platinum catalysts supported on Al-pillared clays Application to the catalytic combustion of acetone and methyl-ethyl-ketone**, *Catal. Today* 68, 41.
- [14] R. R. Chianelli, M. H. Siadati, M. P. De la Rosa, (2006) **Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials**, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 48,1–41.

- [15] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, (1994) **Morphology Study of MOS<sub>2</sub>- and WS<sub>2</sub>-Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy**, *J. of Catal.* 147(1), 123-132.
- [16] B. Yoosuk, J. H. Kim, C. Song, C. Ngamcharussrivichai, P. Prasassarakich (2008), **Highly active MoS<sub>2</sub>, CoMoS<sub>2</sub> and NiMoS<sub>2</sub> unsupported catalysts prepared by hydrothermal synthesis for hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene**, *Catal. Today* 130, 14–23.
- [17] J. V. Sanders, K. C. Pratt, (1981) **The relationship of structure and activity of NiMo sulfides to composition of the precursor oxides**, *J. of Catal.* 67(2), 331-347.
- [18] K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, (1990) **Morphology and activity of MoS<sub>2</sub> on various supports: Genesis of the active phase**, *J. of Catal.* 124(2), 416-432.
- [19] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G Pérot, M. Lemaire (2003), **Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges**, *Catal. Today* 84, 129–138.
- [20] C.-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, Michèle Breyse, F. Maugé and M. Vrinat, (2003) **Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β-zeolites of various acidities**, *J. of Catalysis* 220, 433–441.
- [21] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, (2008) **Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 130, 3–13.
- [22] D. Solís, A. López Agudo, J. Ramírez, T. Klimova, (2006) **Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes on bifunctional NiMo catalysts supported on zeolite–alumina composites**, *Catal. Today* 116(4), 469-477.
- [23] D. R. Askeland, P. P. Phulé, (2004) *Ciencia e Ingeniería de los materiales (4ª ed.)*, México, D.F., Thomson.
- [24] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2001) **Sulfur-Tolerant Pt-Supported Zeolite Catalysts for Benzene Hydrogenation I. Influence of the Support**, *J. of Catal.* 201, 60–69 (2001).
- [25] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2001) **Sulfur-Tolerant Pt-Supported Catalysts for Benzene Hydrogenation II. Influence of Cation Exchange Level for Pt/MOR-Based Catalysts**, *Journal of Catal.* 203, 434–442.
- [26] T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, N. Matsubayashi, M.Toba, Y. Yoshimura, (2005) **Effect of noble metal particle size on the sulfur tolerance of monometallic Pd and Pt catalysts supported on high-silica USY zeolite**, *Appl. Catalysis A: General* 286(2), 249–257.
- [27] A. Corma, A. Martínez and V. Martínez-Soria, (1997) **Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts**, *J. of Catal.* 169, 480–489.
- [28] J. M. Pigos, C. J. Brooks, G. Jacobs, B. H. Davis, (2007) **Low temperature water-gas shift: Characterization of Pt-based ZrO<sub>2</sub> catalyst promoted with Na discovered by combinatorial methods**, *Appl. Catal. A: General* 328, 14–26.
- [29] G. R. Rao, (1997) **Influence of metal particles on the reduction properties of ceria-based materials studied by TPR**, *Bull. Mater. Sci.* 22(2), 89-94.
- [30] E. Rodríguez-Castellón, J. Mérida-Robles, L. Díaz, P. Maireles-Torres, D. J. Jones, J. Rozière, A. Jiménez-López, (2004) **Hydrogenation and ring opening of tetralin on noble**

- metalsupported on zirconium doped mesoporous silica catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 260, 9–18.
- [31] M.C. Carrión, B.R. Manzano, F.A. Jalón, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón b, A. Jiménez-López, (2005) **Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over Pt and Pt–Pd supported on mesoporous solids: influence of the metallic precursor**, *Appl. Catal. A: Gen.* 288, 34–42.
- [32] T. Rades, C. Pak, M. Polisset-Thfoin, R. Ryoo, J. Fraissard, (1994) **Characterization of bimetallic NaY-supported Pt-Pd catalyst by EXAFS, TEM and TPR**, *Catal. Letters* 29, 91 – 103.
- [33] M. S. Tzou, B. K. Teo, W. M. H. Sachtler, (1988) **Formation of Pt Particles in Y-Type Zeolites. The Influence of Coexchanged Metal Cation**, *J. of Catal.* 113, 220-235
- [34] R. Roldán, A. M. Beale, M. Sánchez-Sánchez, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. P. Gómez, G. Sankar, (2008) **Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization**, *J. of Catal.* 254, 12–26.
- [35] S. Yuvaraj, T-H. Chang, C-T. Yeh, (2004) **Segregation of platinum from mordenite channels on calcination and reduction pretreatments**, *J. of Catal.* 221, 466–473.
- [36] Chin-Pei Hwang, Chuin-Tih Yeh, (1996) **Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina**, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 112, 295-302.
- [37] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, y R. Mariscal, J. L. G. Fierro, (2000) **Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts**, *J. of Catal.* 189, 184–194.
- [38] J. W. Bae, I. G. Kim, J. S. Lee, K. H. Lee, E. J. Jang, (2003) **Hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: effects of platinum particle size on product distribution**, *Appl. Catal. A: Gen.* 240, 129–142.
- [39] N. Santhanam, T.A. Conforti, W. Spieker, J.R. Regalbuto, (1994) **Nature of metal catalyst precursors adsorbed onto oxide supports**, *Catal. Today* 21, 141-156.
- [40] C. Perego, P. Villa, (1997) **Catalysts Preparation Methods**, *Catal. Today* 34, 281-305.
- [41] F. Pinna, (1998) **Supported metal catalysts preparation**, *Catal. Today* 41, 129-137.
- [42] R. D. Gonzalez, H. Miura, (1994) **Preparation of SiO<sub>2</sub>- and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Supported Clusters of Pt Group Metals**, *Catal. Rev.: Sci. and Eng.* 36(1), 145 – 177.
- [43] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes, (2010) **Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 323(1-2), 1-6.
- [44] J. D. Miller, J. Nalaskowski, B. Abdul, H. Du, (2007) **Surface Characteristics of Kaolinite and Other Selected Two Layer Silicate Minerals**, *The Canadian Journal of Chem. Eng.* 85, 617-624.
- [45] Th. Mang, B. Breitscheidel, P. Polanek, H. Knözinger, (1993) **Adsorption of platinum complexes on silica and Preparation of non-uniform metal distributions support pellets**, *Appl. Catal. A* 106, 239-258.
- [46] Emeis C.A., (1993) **Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts**, *J. of Catal.* 141, 347-354.
- [47] Chou P., Vannice M.A., (1987) **Benzene hydrogenation over supported and unsupported palladium : II. Reaction model**, *J. Catal.* 107, 140 – 153.

- [48] Simon L.J., van Ommen J.G., Jentys A., Lercher J.A., (2002) **Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation: Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation?**, *Catal. Today* 73, 105 – 112.
- [49] H. Guo, Y. Sun, R. Prins, (2008) **Hydrosulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SBA-15, and HZSM-5**, *Catal. Today* 130(1), 249-253.

# 6.

---

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl

---

---

### *6.1 Análisis textural y estructural: Fisisorción de N<sub>2</sub> y DRX del soporte y catalizadores en fase óxido*

---

El presente capítulo muestra los resultados de las diversas técnicas de caracterización empleadas para los sistemas soportados de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

#### *6.1.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>, Área BET, volumen de poro, diámetro de poro*

---

De igual manera al capítulo 5, se determinaron las propiedades texturales del soporte de SiAl y de los catalizadores de Pt y NiMo. Los resultados de  $S_{\text{BET}}$ ,  $d_p$  y  $V_p$  obtenidos por medio del análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> se agrupan en la tabla 6.1. La segunda columna de la tabla muestra la carga nominal en porcentaje en peso empleada en este trabajo. De acuerdo con dicha tabla, los resultados muestran que el soporte de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una relación en peso 80/20 presenta un  $S_{\text{BET}}$  arriba de los 630 m<sup>2</sup>/g valor típico de estos materiales según la literatura [1-4] y superior a la de una  $\gamma$ -Alumina comercial (Dia Catalysts and Chemicals,  $S_{\text{BET}} = 190$  m<sup>2</sup>/g,  $V_p = 0.6$  cm<sup>3</sup>/g,  $d_p = 5$  nm). Por otro lado, para el soporte impregnado con las fases activas de NiMo y a diferentes contenidos de Pt, se observa una

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

disminución del  $S_{\text{BET}}$  después de calcinación. Esta disminución es superior al 45% para el catalizador bimetalico de NiMo (NiMo/SiAl), atribuible a la deposición de los metales en la superficie lo que ocasionaría la obstrucción de una parte de los poros sobre todo de aquellos de diámetro pequeño. En contraste, los catalizadores base Pt (Pt $w$ %/SiAl) presentaron cambios del área específica menores al 45% que los encontrados para el catalizador de NiMo. A contenidos menores al 1% de Pt la

Tabla 6.1 Propiedades texturales del soporte y catalizadores impregnados y calcinados a 723 K.

|            | $w$ %<br>(% peso) | $S_{\text{BET}}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | $V_{\text{p}}$<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $d_{\text{p}}$<br>(nm) |
|------------|-------------------|---|--|------------------------|
| SiAl       | -                 | 639                                     | 0.73                                   | 4.8                    |
| NiMo/SiAl  | 8                 | 342                                     | 0.43                                   | 4.3                    |
| Pt0.5/SiAl | 0.5               | 633                                     | 0.61                                   | 4.3                    |
| Pt1/SiAl   | 1                 | 608                                     | 0.71                                   | 4.3                    |
| Pt4/SiAl   | 4                 | 523                                     | 0.64                                   | 4.3                    |
| Pt7/SiAl   | 7                 | 502                                     | 0.57                                   | 3.8                    |

disminución del  $S_{\text{BET}}$  es cercana al 1% y para cargas elevadas (> 4 % peso) ligeramente mayor al 20%, por lo que a cualquier contenido de Pt el  $S_{\text{BET}}$  de estos catalizadores es mayor que los del NiMo. Asimismo, la tabla 6.1 muestra que el  $V_{\text{p}}$  y  $d_{\text{p}}$  del soporte de SiAl son iguales a 0.73 cm<sup>3</sup>/g y de 4.8 nm, respectivamente. De manera similar que el  $S_{\text{BET}}$  se detectaron variaciones en el  $V_{\text{p}}$  y  $d_{\text{p}}$  en los catalizadores preparados. De acuerdo a la tabla 6.1, el catalizador NiMo/SiAl presenta una disminución del volumen de poro cercano al 40% respecto al del soporte, mientras que su  $d_{\text{p}}$  presenta una reducción ligeramente mayor al 10%. Estos resultados indican que los metales obstruyen la superficie porosa, como ya se había comentado. No obstante, los valores de estas propiedades texturales aún son adecuadas para el tratamiento de moléculas de diámetro cinético amplio como las encontradas en las reacciones del HDT. Para los materiales de Pt $w$ %/SiAl se presentan ligeros cambios en el  $V_{\text{p}}$  y  $d_{\text{p}}$  en función del contenido de Pt respecto al catalizador NiMo/SiAl. Para contenidos de Pt entre 0.5 y 4% en peso la disminución en el volumen poroso es de ca. 16% y el diámetro de poro permanece sin cambios a esas cargas. No así para el caso del Pt7/SiAl, que presenta una disminución del  $V_{\text{p}}$  y  $d_{\text{p}}$  ligeramente mayor al 20% respecto al soporte, por lo que se esperaría localizar aglomerados de partículas de Pt de mayor tamaño sobre este soporte, esto se describirá más adelante mediante el empleo de DRX (secc. 6.1.3) y TEM (secc. 6.4).

6.1.2 Isotermas de adsorción-desorción, distribución de diámetro de poro

En las figuras 6.1A a la 6.1F aparecen las isotermas de adsorción-desorción del soporte y catalizadores de Pt, en dichas figuras se señalan tres regiones características de estos materiales los cuales se describen a continuación. En la figura 6.1A se puede observar la isoterma de adsorción-

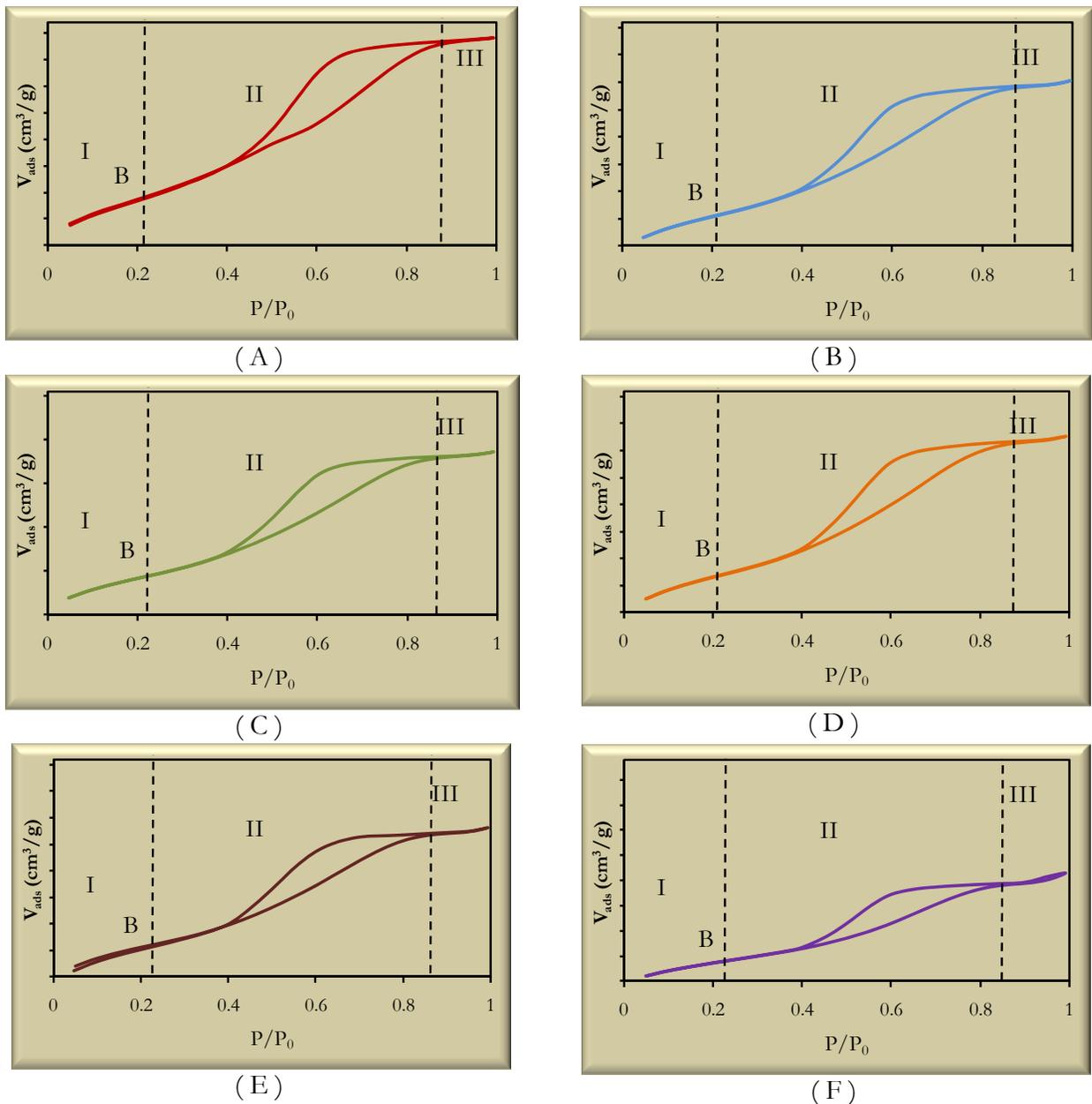


Fig. 6.1 Isoterma de adsorción-desorción de A) SiAl, B) Pt0.5/SiAl, C) Pt1.0/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/SiAl, F) NiMo/SiAl

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

desorción típica de la SiAl, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [5 - 8] corresponderían al tipo IV. La característica principal de la isoterma del tipo IV es su lazo de histéresis, el cual está asociado con la condensación capilar que tiene lugar en los mesoporos (región II), y una adsorción limitada a presiones relativas ( $P/P_0$ ) altas (región III). La parte inicial de la isoterma (región I) se atribuye a una adsorción en monocapas-multicapas debido a que sigue la misma ruta a la parte correspondiente de la isoterma del tipo II (comúnmente asociada a adsorbentes no-porosos o macroporosos).

Por otro lado, la histéresis que aparece en el intervalo de multicapas está asociada con condensación capilar en estructuras mesoporosas (región II y III) los cuales a su vez corresponden a una amplia variedad de formas de estructuras porosas. De acuerdo con la IUPAC [8] la histéresis que presenta la SiAl (figura 6.1 A) es del tipo H2, característico de sólidos consistentes de partículas entrecruzadas formando canales casi cilíndricos o por *agregados* (conjunto de partículas que son poco coherentes) o de *aglomerados* (ensamble de partículas unidas rígidamente) de partículas esferoidales, los poros pueden ser de tamaño y forma no uniformes. Este tipo de histéresis usualmente se atribuye a diferentes tamaños de *boca* estrechos y *cuerpo* de poro amplio (como es el caso de poros en forma de *tintero*) o a diferentes comportamientos en la adsorción-desorción a través de poros casi cilíndricos. En los poros tipo *tintero* la condensación toma lugar en cada sección a la presión relativa provista por la Ley de Kelvin (el líquido formado a baja presión en la boca del poro suministra el vapor para la adsorción y la condensación en el cuerpo del poro), pero la evaporación desde el cuerpo del poro no ocurre hasta que la boca del poro esté saturada. Este tipo de isoterma es común en adsorbentes mesoporosos.

En la figura 6.1B a la 6.1F se muestran las isotermas de los catalizadores Pt0.5/SiAl, Pt1/SiAl, Pt4/SiAl, Pt7/SiAl y NiMo/SiAl las cuales presentan una isoterma y lazo de histéresis similar a la SiAl sin impregnar. Al incorporar los metales, se detectaron cambios en la pendiente de la curva correspondiente a la región de la monocapa (región I) comparada a la del soporte de SiAl. Para el caso de los catalizadores de Pt dicho cambio es pequeño tal como lo muestran los resultados de  $S_{\text{BET}}$  de la tabla 6.1, comentada anteriormente. En contraste, la isoterma correspondiente a catalizadores NiMo/SiAl (figura 6.1F) presenta una pendiente mucho menor comparada a la de la isoterma de SiAl y con los sistemas Pt $n$ %/SiAl, por lo que las propiedades texturales permanecen casi inalterables.

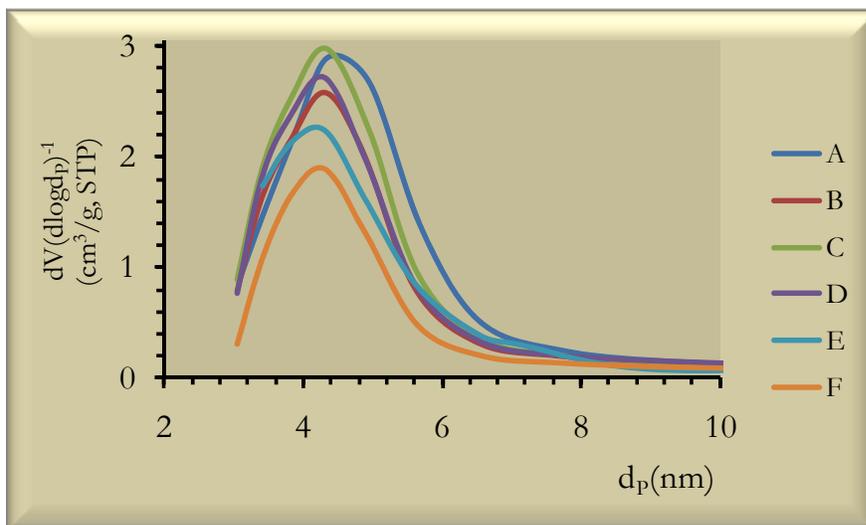


Fig. 6.2 Distribución de tamaños de poro del soporte y de catalizadores A) SiAl, B) Pt0.5/ SiAl, C) Pt1/ SiAl, D) Pt4/ SiAl, E) Pt7/ SiAl, F) NiMo/ SiAl.

Respecto a la distribución de tamaños de poro estimados a través del análisis numérico de los datos de adsorción usando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [7], la figura 6.2 muestra que catalizadores de Pt y NiMo soportados sobre SiAl muestran una distribución homogénea de diámetros de poro entre 4.0 nm y 5.0 nm tal como se había comentado anteriormente.

### 6.1.3 Difracción rayos-X

Los patrones de DRX del soporte y los materiales reducidos de Pt $w\%$ /SiAl se muestran en la figura 6.3. Como se esperaba en el soporte de SiAl (figura 6.3A) presenta un halo ancho y poco intenso centrado en  $2\theta = 24^\circ$ , característico de materiales microcristalinos en especial de sílice. En contraste los materiales reducidos (figura 6.3B a 6.3E), además del pico del soporte, presentan tres reflexiones basales bien definidas a  $2\theta = 39.8^\circ, 46.2^\circ$  y  $67.4^\circ$ , correspondientes a espaciamentos basales  $d$  de Pt en los planos (111), (200) y (220) característicos del Pt reducido (04-0802JCPDS). Se puede observar en la figura 6.3, que la intensidad de los picos se incrementa con el contenido de Pt. Esta disposición de los picos correspondientes al Pt permite la determinación del tamaño de cristalito de Pt a través de la ecuación de Scherrer (*ecn 4.2, pag. 72.*). De acuerdo a lo revisado en el capítulo 4, para estimar el tamaño de cristalito, se requiere del ancho del pico a media altura medido en radianes de la reflexión

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

basal principal. Para el Pt se tomo la reflexión principal en  $2\theta = 39.8^\circ$  correspondiente al plano  $d(111)$  para los catalizadores a diferentes cargas de Pt. La figura 6.4 muestra las ampliificaciones de los picos correspondientes a los planos  $d(111)$  para los catalizadores reducidos de Pt0.5/SiAl, Pt1.0/SiAl, Pt4/SiAl y Pt7/SiAl, a través de estos patrones se estimó el ancho a media de altura de los picos para

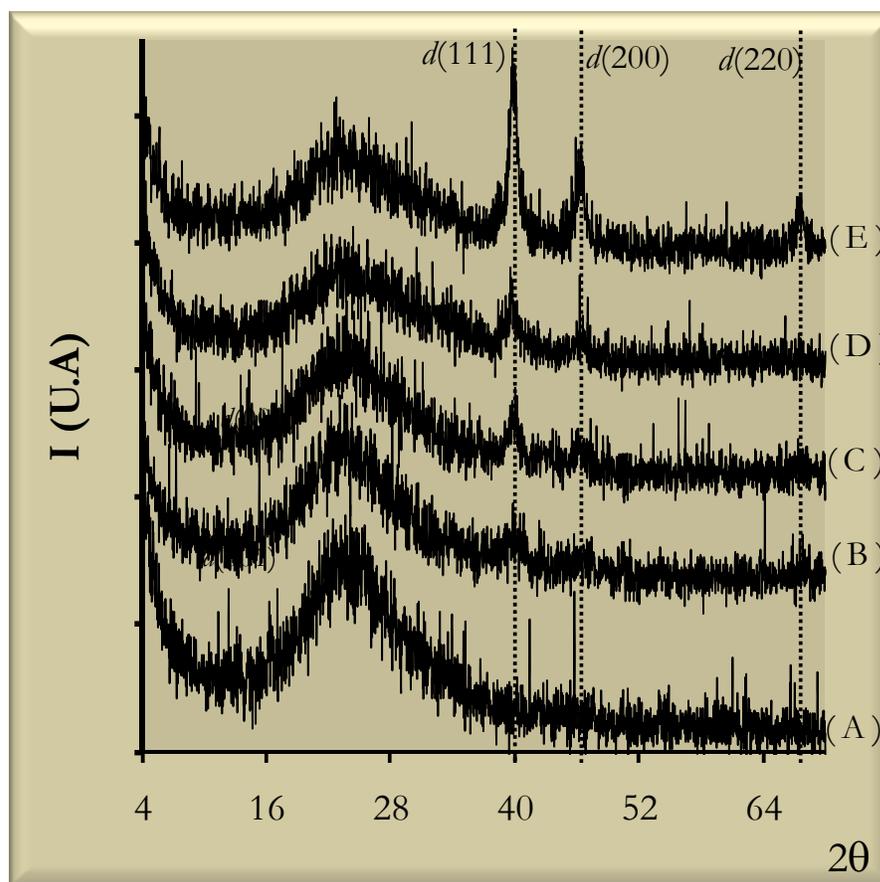


Fig. 6.3 Patrones de DRX de A) SiAl, B) Pt0.5/ SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/ SiAl.

determinar el tamaño de cristalito. Para el catalizador de Pt0.5/SiAl, no se estimó el tamaño de cristalito debido a la baja intensidad del halo de difracción. Como se muestra en la figura 6.4A, la reflexión principal  $d(111)$  presenta un halo poco intenso y muy amplio, característico de cristalitos de tamaño pequeño, pero no cuantificables a través de la ecuación de Scherrer. Para los catalizadores de Pt1/SiAl y Pt4/SiAl (figura 6.4B y 6.4C) se muestran espectros con reflexiones basales angostas y muy intensas lo suficiente para estimar un tamaño de cristalito a través del ancho a media altura. Mediante el empleo de la ecuación de Scherrer los tamaños de cristalito para el catalizador Pt1/SiAl y Pt4/SiAl son de 5 y 13 nm, respectivamente; estas magnitudes indican la formación de aglomerados

Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

a altos contenidos de Pt. En efecto, para el catalizador Pt7/SiAl, se muestran dos picos agudos bien definidos con una intensidad mayor que los catalizadores a contenidos de Pt menor, y que corresponden a las reflexiones basales  $d(111)$  y  $d(200)$  a posiciones de  $2\theta = 39.8^\circ$  y  $46.2^\circ$ , respectivamente. De acuerdo con la ecuación de Scherrer (*ec. 4.2*) el tamaño de partícula es de 25 nm, para el pico principal, confirmando la presencia de cristalitas formando aglomerados de Pt a estos contenidos de metal.

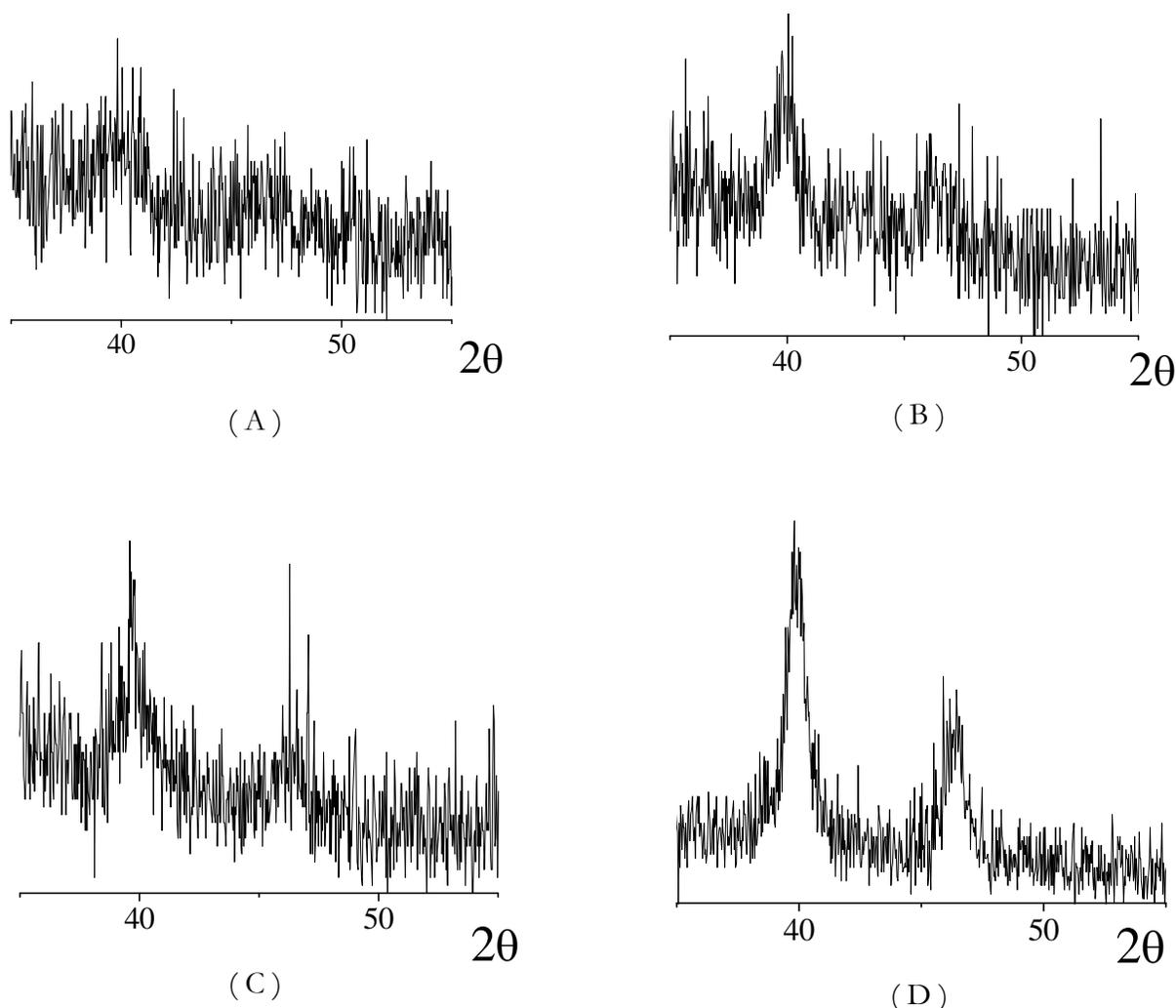


Fig. 6.4 Patrones de DRX A) Pt0.5/ SiAl, B) Pt1/SiAl, C) Pt4/ SiAl, D) Pt7/ SiAl.

### 6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión convencional

Las micrografías de campo claro de TEM obtenidas de los catalizadores en su fase reducida se muestran en las figuras 6.5A – 6.5E. La imagen de TEM de la SiAl se muestra en la figura 6.5A, diferencias de contraste forman la morfología de este material. A estas ampliificaciones se puede apreciar que el soporte de SiAl no presenta un arreglo cristalino como en el caso de la PILC-Zr, y que concuerda con lo ya discutido en el apartado de DRX.

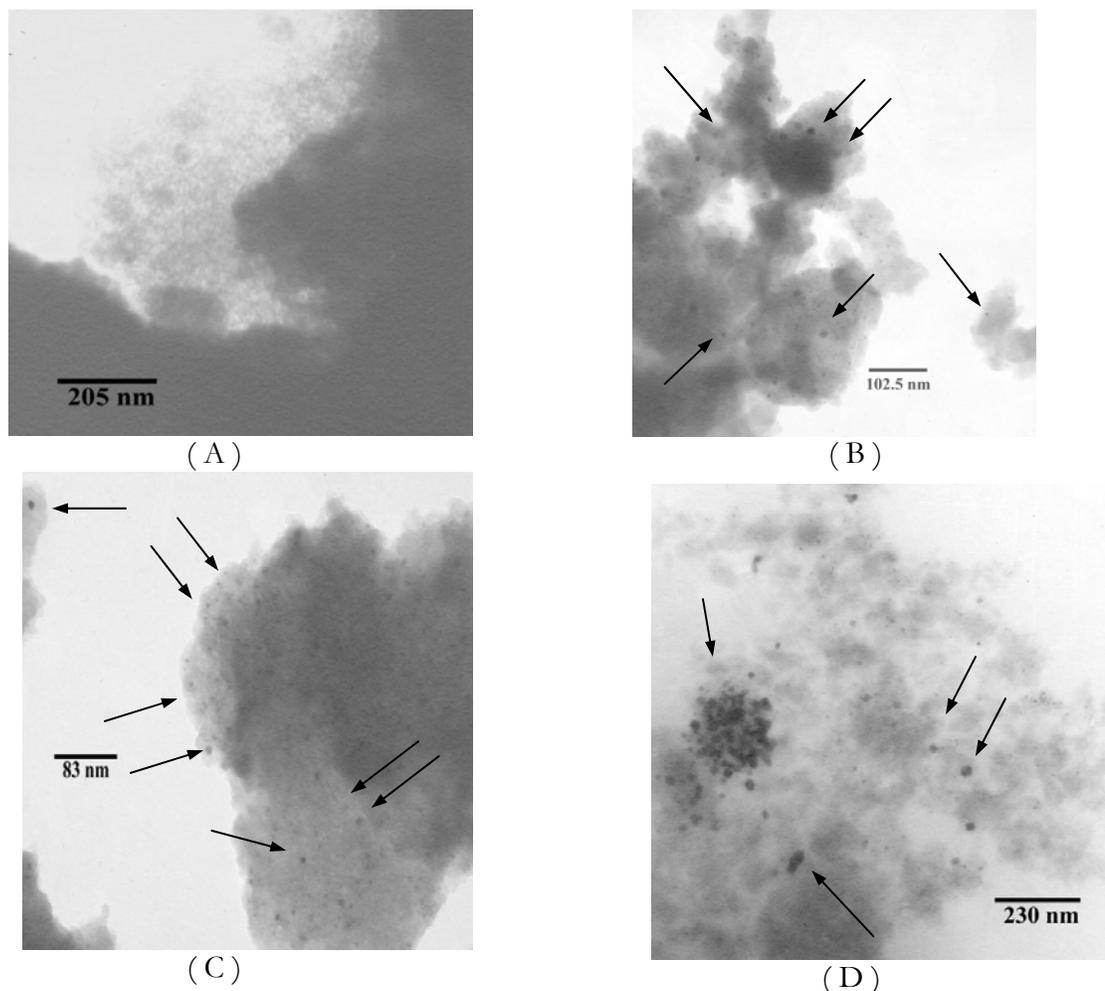
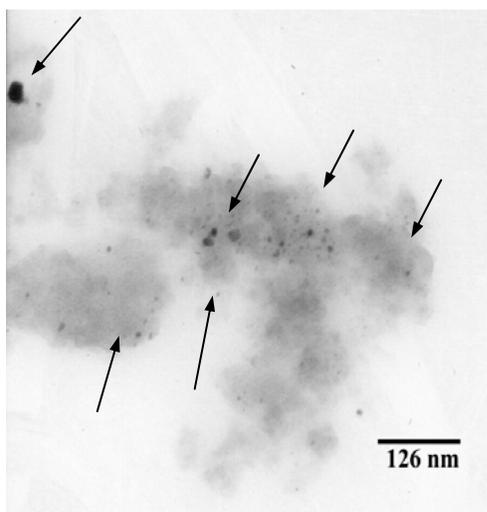


Fig. 6.5 Micrografía de A) SiAl sin impregnar y de catalizadores reducidos, B) Pt0.5/SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/SiAl (ver figura siguiente).

Las muestras de Pt $w$ %/SiAl a varias cargas de metal se muestran en las figuras 6.5B - 6.5E. A estas ampliificaciones se pueden apreciar partículas de platino dispersas sobre el soporte formando en algunos casos aglomerados. A bajos contenidos de Pt (0.5 y 1% peso, figuras 6.5B y 6.5C) se observa una mayor densidad de partículas de Pt con un algunas partículas formando aglomerados. A

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

contenidos de Pt mayor (4 y 7% peso, figuras 6.5D-6.5E) la formación de aglomerados es más evidente. Por ejemplo, el catalizador de Pt4/SiAl presenta regiones donde las partículas forman agregados de tamaño grande, este resultado también es similar para el catalizador de Pt7/SiAl.



(E)

Fig. 6.5 (continuación) E) Pt7/SiAl.

Para determinar el tamaño de partícula sobre este soporte, se construyeron los histogramas correspondientes a la distribución de tamaños de partículas encontrados sobre los catalizadores reducidos de Pt $w$ %/SiAl por medio del conteo sobre ca. 300 partículas, los histogramas de frecuencia de este análisis se muestran en las figuras 6.6A-6.6D. De acuerdo con estas figuras los catalizadores Pt0.5/SiAl y Pt1.0/SiAl presentan una amplia distribución de tamaños que van de 1 a 15 nm aproximadamente. Para el Pt0.5/SiAl la tendencia central es hacia tamaños de partícula de ca. 2 nm mientras que para el Pt1/SiAl de 3 nm. Para los catalizadores de Pt4/SiAl y Pt7/SiAl se observa un número mayor de aglomerados de partículas con un tamaño por arriba de los 20 nm, no obstante la tendencia en ambos catalizadores es hacia un tamaño de partícula de ca. 5 nm. Este resultado indica que sobre la SiAl se tiene una interacción metal soporte fuerte, de forma tal que sobre la superficie se tienen partículas pequeñas y bien dispersas. Este resultado se comprueba con otras técnicas de análisis como HRTEM y TPR las cuales se discuten más adelante.

Dada la amplitud de los datos sobre el tamaño de partícula, se hace necesario realizar un análisis estadístico para la mejor estimación del tamaño de partícula. En este sentido la tabla 6.2 muestra los resultados de estimar la media, mediana y moda de los tamaños de partícula que aparecen en las

Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

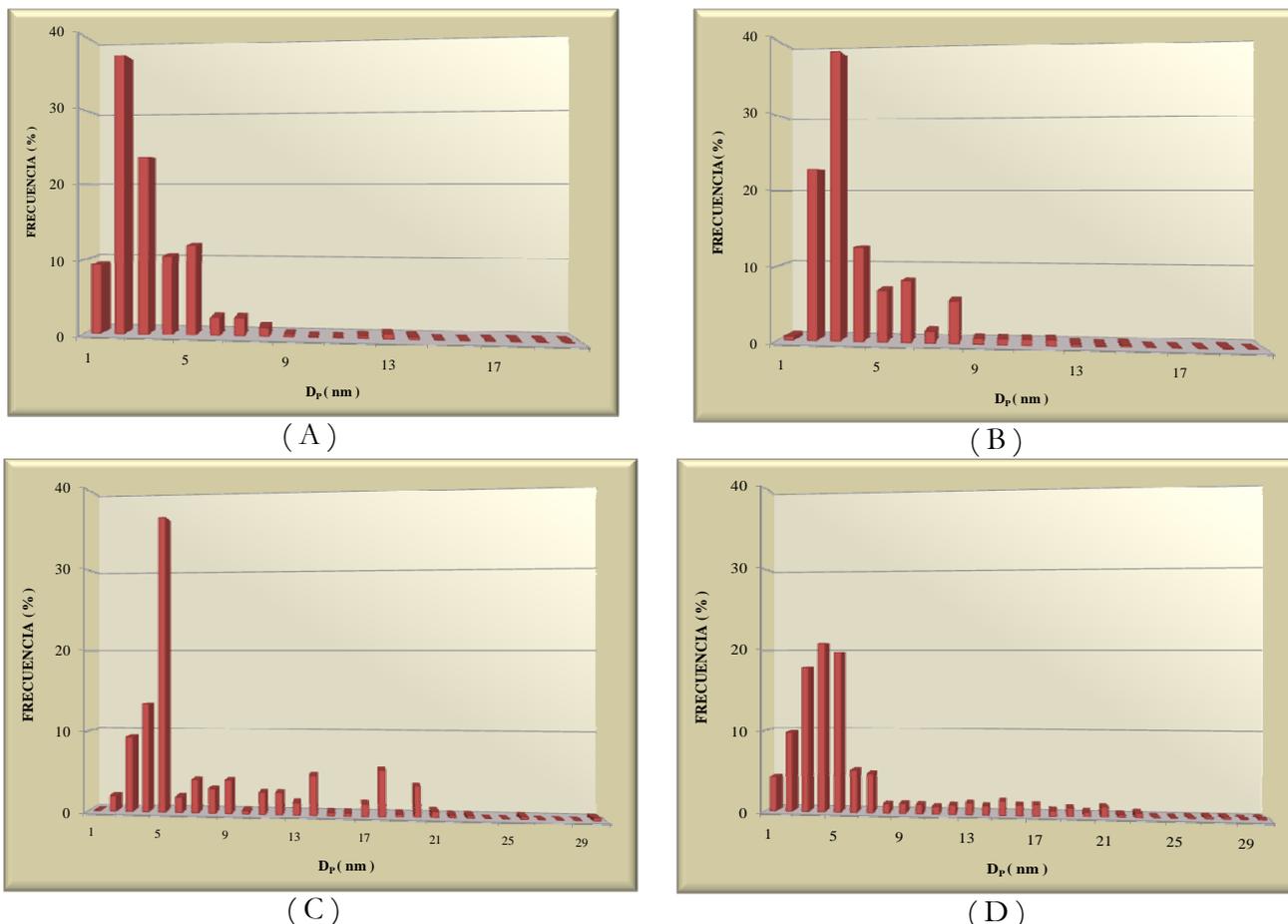


Fig. 6.6 Histogramas de tamaños de partícula para el catalizador A) Pt0.5/SiAl, B) Pt1/SiAl, C) Pt4/SiAl, D) Pt7/SiAl.

figuras 6.6A a 6.6B. Adicionalmente en la tabla aparece la estimación del tamaño de partícula determinado por el promedio geométrico ponderado dado por la ecuación 4.3.

Tabla 6.2 Estimación estadística del tamaño de partícula (nm).

| Catalizador | Media | Mediana | Moda | D* <sub>p</sub> |
|-------------|-------|---------|------|-----------------|
| Pt0.5/SiAl  | 7.0   | 6.5     | 2.0  | 5.9             |
| Pt1/SiAl    | 8.7   | 8.5     | 3.0  | 7.0             |
| Pt4/SiAl    | 13.8  | 13.5    | 5.0  | 15.5            |
| Pt7/SiAl    | 15.5  | 15.5    | 4.0  | 16.0            |

De acuerdo con estos resultados, la moda diverge bastante de los estimados por las otras mediciones de tendencia central, incluso a un contenido de 7% de Pt se tiene un tamaño menor que el encontrado al 4% de Pt. En contraste, los resultados determinados para la media, mediana y el estimado por la ecuación 4.3 son muy cercanos entre sí, por lo que estos representarían las mejores

estimaciones para el tamaño de partícula. No obstante, la ponderación de los datos dada por la ecuación 4.3 se puede esperar una mejor estimación.

### 6.3 Microscopía Electrónica de Alta Resolución de contraste Z

Como se señaló en capítulos anteriores, para tener una mejor aproximación del tamaño de partícula, además de observar la morfología de las partículas a bajos contenidos de Pt, se analizaron los catalizadores de Pt<sub>0.5</sub>/SiAl y Pt<sub>1</sub>/SiAl a través de HRTEM de contraste Z. En las figuras 6.7A y 6.7B, aparecen las imágenes a altas ampliaciones de los catalizadores de Pt<sub>0.5</sub>/SiAl y Pt<sub>1</sub>/SiAl, respectivamente. Según la imagen de la figura 6.7A se pueden observar partículas de tamaño pequeño. Después de un análisis estadístico del tamaño de partícula se estimó que la tendencia corresponde a un tamaño de 4 nm. Para el catalizador de Pt<sub>1</sub>/SiAl en la figura 6.7B se puede observar un número amplio de partículas pequeñas inferiores a 3 nm bien dispersas sobre el soporte de SiAl, aunque también se pueden observar partículas de un tamaño cercano a 10 nm. Al realizar un análisis estadístico se determinó una tendencia a tamaños de partícula igual a 6 nm.

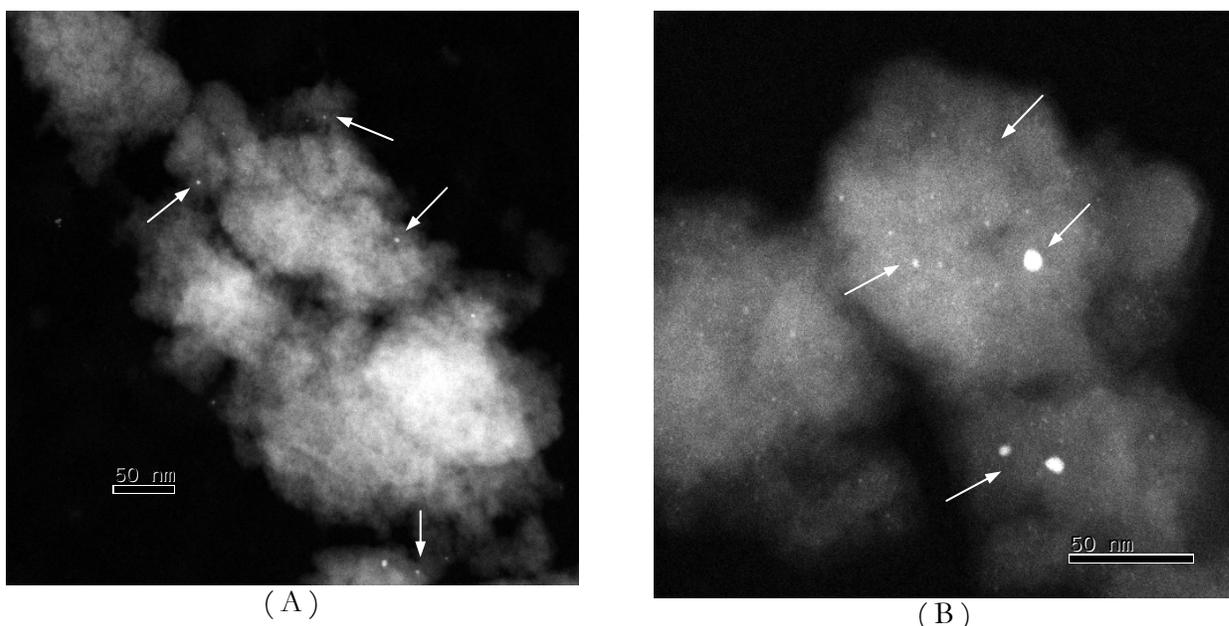


Fig. 6.7 Imágenes de HRTEM de contraste Z de A) Pt<sub>0.5</sub>/SiAl, B) Pt<sub>1</sub>/SiAl.

En las figuras 6.8A y 6.8B aparecen las imágenes a altas ampliaciones de partículas de Pt sobre el catalizador, en el inserto se muestra el patrón de difracción correspondiente a la simulación por FFT.

La figura 6.8A muestra una partícula individual de Pt con un tamaño de 3 nm y distancia interplanar

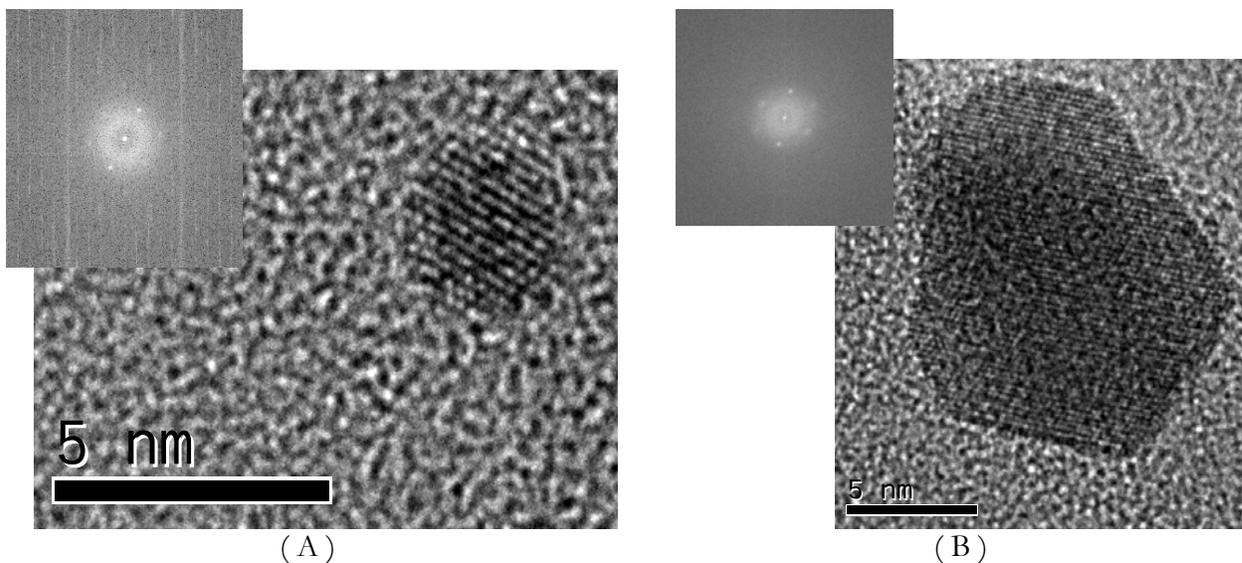


Fig. 6.8 Imágenes de HRTEM a altas ampliaciones de A) Pt<sub>0.5</sub>/SiAl, B) Pt<sub>1</sub>/SiAl.

de 0.201 nm cercano al valor de 0.226 nm de la reflexión basal  $d(111)$  que es la más intensa y que correspondería a una estructura cúbica (tarjetaJCPDS04-0802). Para el catalizador de Pt<sub>1</sub>/SiAl como era de esperarse, se encuentran partículas de mayor tamaño. En la figura 6.8B se muestra una partícula de 13.7 nm casi 7 veces más grande que las partículas detectadas para el catalizador Pt<sub>0.5</sub>/SiAl. En el inserto de la figura se muestra la FFT indicando la presencia de una fase cristalina de Pt. Se debe señalar que el tamaño de esta partícula no es representativo de las partículas encontradas en otras imágenes, sin embargo, resulta interesante debido a que ésta presenta una morfología de una estructura hexagonal truncada, la cual sugiere que el Pt podría encontrarse en un arreglo distinto al de una cúbica y el cual dependería del número de átomos presentes en la partícula, tal como se ha establecido en la literatura [9]. Para determinar lo anterior, se requeriría del número de átomos presentes y de la simulación de posibles estructuras sobre el soporte, lo cual por ahora está fuera del alcance de esta tesis. No obstante, se determinó que la distancia interplanar es de 0.144 nm cercano al valor de 0.138 nm el cual corresponde al pico de difracción  $d(220)$ , que de acuerdo a resultado la estructura presenta un arreglo cúbico (tarjetaJCPDS04-0802).

#### 6.4 Resumen de tamaños de partícula promedio por DRX, TEM y HRTEM

En la tabla 6.3 se muestran los tamaños de partícula de catalizadores de Pt $w$ %/SiAl estimados por el promedio geométrico ponderado de la ecuación 4.3. Para estos catalizadores, además de la estimación por medio de TEM y HRTEM se muestran los resultados del tamaño de partícula obtenidos por el ancho del pico a media altura de los espectros de DRX correspondientes al pico de Pt en la posición  $2\theta$  igual a  $39.8^\circ$  (secc. 6.1.3) y procesados en la ecuación de Scherrer (ecn. 4.2, pag. 72)

Tabla 6.3 Tamaños de partícula promedio estimados por diferentes técnicas.

| CATALIZADOR | DXR<br>(nm, ecn. 4.3) | TEM<br>(nm)    | HRTEM<br>(nm) |
|-------------|-----------------------|----------------|---------------|
| Pt0.5/SiAl  | n.d.                  | $5.9 \pm 0.7$  | $4.6 \pm 1.3$ |
| Pt1/SiAl    | $5.0 \pm 0.1$         | $7.0 \pm 0.6$  | $6.0 \pm 2.3$ |
| Pt4/SiAl    | $13.0 \pm 0.1$        | $15.5 \pm 5.2$ | n.e.          |
| Pt7/SiAl    | $25.0 \pm 0.1$        | $16.0 \pm 1.6$ | n.e.          |

La primera columna, presenta los tamaños de partícula de los catalizadores a contenidos mayores al 1%. En este caso no se determinó el tamaño de cristalito para el catalizador Pt0.5/SiAl dado que presenta un halo de difracción amplio y poco intenso característico de partículas con tamaños inferiores a 3 nm y donde la ecuación de Scherrer no es recomendable (capítulo 4, secc. 4.3.2, pag. 72). No obstante para contenidos mayores al 1% se determinó un tamaño de partícula en relación directa con el contenido de Pt, tal como se esperaba. Esta misma tendencia se observa en los resultados obtenidos para TEM y HRTEM en la segunda y tercera columnas, respectivamente. Es evidente de la tabla 6.3 que existen desviaciones bastante elevadas del tamaño de partícula estimadas por medio de estas técnicas y la mejor aproximación dependerá de varios factores. Por ejemplo, para DRX la literatura [10] comenta que la ecuación Scherrer es válida para la estimación de partículas mayores a 3 nm pero menores a 50 nm, esto sugeriría una buena estimación del tamaño de partícula para contenidos de Pt mayores al 1% solamente. En el caso de TEM se podría hacer una comparación a los contenidos de Pt establecidos (0.5 al 7%), sin embargo este es dependiente del número de partículas a analizar. En la misma situación se encontraría el análisis realizado por HRTEM, no obstante debido a las altas magnificaciones de los análisis se podría obtener un resultado más preciso de las mediciones. De acuerdo con esto, al parecer el resultado más aceptable sería el proporcionado a través de TEM, por lo que sería más adecuado para obtener conclusiones sobre una misma base. Finalmente, estos resultados establecen diferencias en los tamaños de partícula para los soportes empleados, tal como se esperaba. Para el caso de catalizadores soportados sobre SiAl el tamaño de

partícula es menor que el encontrado en PILC-Zr, esto indicaría diferencias en las interacciones entre el metal y estos soportes. En las siguientes secciones se emplea TPR y potencial Z para explicar tales interacciones con el soporte, tal como se realizó para los catalizadores soportados en PILC-Zr.

### 6.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

De acuerdo a lo revisado en las secciones anteriores, se hace necesario determinar la interacción del metal-soporte, la reducibilidad y la distribución de las diferentes especies metálicas de Pt, los cuales como en el caso del soporte de arcilla puede ser revelado a través de la reducción del metal por medio de la técnica de TPR. La figura 6.9 muestra los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt $w\%$ /SiAl a los contenidos de 0.5, 1, 4 y 7% peso, figuras 6.9B-6.9E, respectivamente; adicionalmente, como una referencia, se muestra el perfil del soporte sin impregnar (figura 6.9A). Éste último presenta un proceso de reducción, centrado a 923 K, el cual de acuerdo a la literatura [11-12] está asociado con una reducción de impurezas en fase óxido presentes en el soporte. Dada la intensidad del pico sería interesante analizar tales impurezas, sin embargo aparecen a una temperatura por arriba de la de reacción por lo que pueden descartarse, tal como se describe en la literatura [12]. Para los catalizadores, se pueden observar diferencias en la intensidad de los perfiles con el contenido de Pt (figura 6.9B-6.9E) así como el número de ellos para cada perfil. A bajos contenidos de Pt el catalizador Pt0.5/SiAl (figura 6.11A) presenta dos procesos de reducción; el primer pico amplio y poco intenso en el intervalo de 433 - 493 K y un segundo en el intervalo de 563 - 973 K donde estarían presentes varios procesos de reducción. El proceso centrado en 463 K está asignado a especies pequeñas de PtO<sub>2</sub> [13], el segundo centrado en 843 K corresponde a diferentes especies de Pt. De acuerdo a la literatura [11, 13], este pico amplio corresponde a la reducción de especies pequeñas de iones de Pt<sup>4+</sup> y de Pt<sup>2+</sup>, éste último formando iones coordinados a grupos silanoles del tipo (Pt - (O - Si  $\equiv$ )<sub>y</sub><sup>2-y</sup> o bien especies de oxicluros (PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>) provenientes de la sal precursora y en fuerte interacción con el soporte. Para el catalizador Pt1/SiAl se presentan tres procesos, el primero en el intervalo de 353 - 443 K, el segundo de 443 - 513 K y el tercero de 563 - 973 K asociado a varios procesos de reducción. El primer proceso de reducción centrado en 423 K es un pico asimétrico donde se tendrían especies de PtO<sub>2</sub> y PtO de gran tamaño, tal como se asignó a la PILC-

Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

Zr y no observado para el Pt05/SiAl, el segundo a 463 K está asignado a la reducción de especies pequeñas de PtO<sub>2</sub> localizado en los poros de la SiAl. El tercer proceso de reducción (823 K)

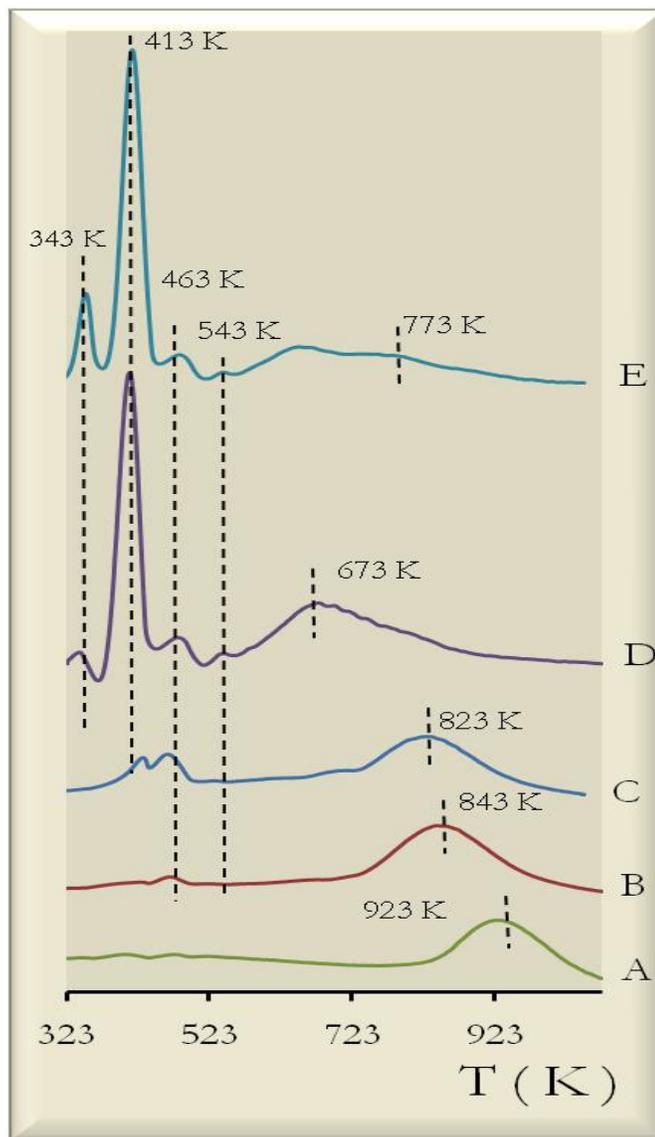


Fig. 6.9 Perfiles de TPR de catalizadores óxido de Pt sobre SiAl A) SiAl, B) Pt05/ SiAl, C) Pt1/ SiAl, D) Pt4/ SiAl, E) Pt7/ SiAl

corresponde también a especies en fuerte interacción con el soporte como en el caso del Pt0.5/SiAl, de acuerdo a la literatura [12, 14], este pico amplio y asimétrico corresponde a la reducción de especies pequeñas de iones de Pt<sup>4+</sup> y de Pt<sup>2+</sup>, éste último formando iones coordinados a grupos silanoles del tipo (Pt – (O – Si ≡)<sub>y</sub><sup>2-y</sup> ó bien especies de oxiclорuros. Finalmente, a cargas mayores al 1% de Pt se detectaron cinco procesos de reducción para los catalizadores Pt4/SiAl y Pt7/SiAl,

correspondientes a especies similares de Pt para ambos catalizadores. De acuerdo con la figura 6.9, el primer y segundo pico, centrados en 343 y 413 K respectivamente, están asignados a la reducción de especies grandes de PtO y de PtO<sub>2</sub>, mientras que el pico a 463 K está asignado a la reducción de especies pequeñas de PtO<sub>2</sub> localizados en los poros del soporte, el cuarto pico centrado a 543 K corresponde a la reducción de especies pequeñas de PtO o iones de Pt<sup>2+</sup> [15, 16], en la literatura [12, 17] se ha reportado que este último perfil de TPR puede incluir especies superficiales de oxicluros de la forma PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> o Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>; mientras que el quinto proceso (673 K), como en el caso de los catalizadores a cargas menores corresponde a especies en fuerte interacción con el soporte, los cuales como se mencionó anteriormente corresponden a la reducción de especies pequeñas de iones de Pt<sup>4+</sup> y de Pt<sup>2+</sup>, este último formando iones coordinados a grupos silanoles del tipo (Pt – (O – Si ≡)<sub>y</sub><sup>2-y</sup> o bien especies de oxicluros. Estos resultados coinciden con la distribución heterogénea de tamaños de partícula observada en TEM o HRTEM. Al comparar estos resultados con los de la PILC-Zr debido a que no existen grandes diferencias en las temperaturas de reducción, no es de extrañar algunas similitudes en las especies depositadas en estos soportes, tal como se observó por ejemplo con los tamaños de partícula estimados por TEM. Sin embargo, las partículas de Pt depositadas en PILC-Zr presentaron un tamaño de partícula mayor que las partículas de Pt depositados en SiAl, por lo que sugiere una interacción metal soporte-mayor en este último.

En un intento por explicar estas diferencias se determinó el punto isoeléctrico (PIE) para estos soportes.

---

### 6.6 Determinación de carga superficial mediante mediciones de potencial Z.

---

Como en el caso de las arcillas podemos determinar el punto isoeléctrico de la SiAl para establecer las interacciones del soporte con la fase activa durante la impregnación [18-22]. Con el fin de determinar la carga superficial del soporte se realizó un análisis de carga de SiAl por medio de la medición del potencial Z (PZ). La figura 6.10 muestra que el PIE de la SiAl sería de 3.7 de pH. En la literatura [13, 15, 23], se menciona que la especie iónica PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> se forma durante la impregnación del H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. En ese estado electrónico, el Pt podría sufrir una fuerte interacción con el soporte a condición de que la carga en la superficie fuera positiva. Los resultados del PIE, indican que se presentará una carga positiva para la SiAl a un pH por debajo de 4. La solución de impregnación

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

tiene un pH entre 2 y 3, por tanto se esperaría una fuerte interacción del Pt con la superficie del soporte, esto explica los ligeros cambios del tamaño partícula de Pt sobre la SiAl. Esto coincide con lo encontrado en TEM, HRTEM y TPR.

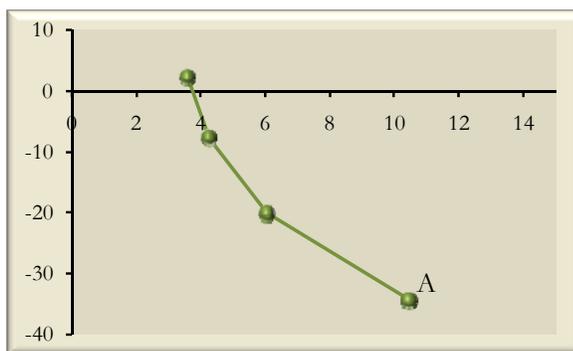


Fig. 6.10 Potencial- Zeta como una función del pH para SiAl en presencia de KNO<sub>3</sub>.

Estos resultados permitirían explicar el comportamiento catalítico de estos materiales, por lo que más adelante en el capítulo 7 se seguirán comentando.

### 6.7 Termodesorción de piridina seguida por espectroscopia de IR.

La figura 6.11 muestra los espectros de IR de piridina quimisorbida de la SiAl (figura 6.11A) así como de las muestras catalíticas reducidas (figura 6.11 B a la 6.11F) a una temperatura de desorción de 573 K. De acuerdo con esta figura se distinguen principalmente cuatro bandas a números de onda de ca. 1620, 1545, 1490 y 1450 cm<sup>-1</sup>. Las bandas de 1620 y 1450 cm<sup>-1</sup> se asignan a modos vibracionales de piridina molecularmente coordinada sobre cationes de Al<sup>3+</sup>, actuando como sitios ácidos de Lewis (PyrL), mientras que las bandas a 1545 y 1490 corresponden a los modos vibracionales del ión piridinio que involucra la transferencia del protón desde el hidroxilo superficial al adsorbato actuando como un sitio ácido de Brønsted (PyrH<sup>+</sup>) [1, 24-27], tal como se describió en el capítulo 4. No obstante, la literatura refiere que las bandas a 1545 y 1450 cm<sup>-1</sup> son suficientes para la identificación y cuantificación de sitios Brønsted y Lewis [24, 27], respectivamente. Al considerar estas dos bandas se puede observar en las figuras 6.11A - 6.11F que la intensidad de estas bandas depende de la carga y el tipo de metal. En el caso de catalizadores de Pt $\nu$ %/SiAl (figura 6.11B – 6.11E) la intensidad de la banda correspondiente a los sitios Brønsted (1545 cm<sup>-1</sup>) disminuye al

Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

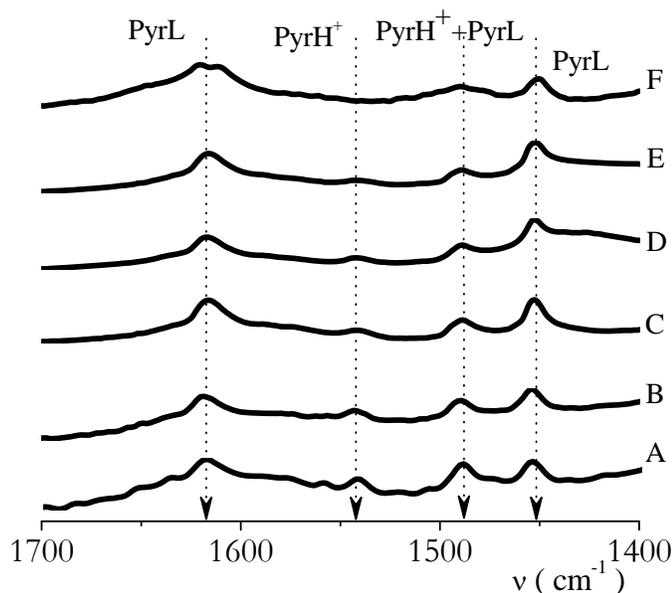


Fig. 6.11 Espectros de infrarrojo de piridina desorbida a 573 K sobre catalizadores soportados en A) SiAl, B) Pt05/SiAl, C) Pt1/SiAl, D) Pt4/SiAl, E) Pt7/SiAl, F) NiMo/SiAl.

aumentar el contenido de Pt mientras que la banda correspondiente a los sitios Lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) aparentemente permanece sin cambio. A diferencia de estos catalizadores en el catalizador de NiMo/SiAl, no se detectó la banda correspondiente a sitios Brönsted a dicha temperatura de desorción. Estos resultados muestran, como se apuntó arriba, que la naturaleza ácida de estos catalizadores depende de la carga y tipo de metal y, que según la intensidad de la banda correspondiente a la piridina coordinada, los sitios presentan en general una naturaleza ácida tipo Lewis. La tabla 6.4 muestra la cantidad de sitios  $\text{PyrH}^+$  y  $\text{PyrL}$ , obtenida a partir de las absorbancias integradas de cada banda empleando los coeficientes de extinción molar ( $1.67\text{ cm}/\mu\text{mol}$  para la banda a  $1545\text{ cm}^{-1}$  y  $2.22\text{ cm}/\mu\text{mol}$  para la banda a  $1455\text{ cm}^{-1}$ ) reportados en la literatura [27, 28]. En dicha tabla, se muestra la concentración de piridina quimisorbida por gramo de catalizador expresada en  $\mu\text{mol}$  para un intervalo de temperatura de 473 K a 673 K. Para la SiAl se observa una disminución en la cantidad de sitios Brönsted y Lewis al aumentar la temperatura de desorción, en el caso de sitios  $\text{PyrH}^+$ , esta disminución es de ca. 80% respecto a la temperatura de 473 K mientras que la concentración de sitios Lewis sufre una disminución de menos del 60%. Sin embargo, se puede observar que la cantidad de sitios Lewis es casi el doble que la de los sitios Brönsted, aún altas temperaturas de desorción (673 K), por lo que puede considerarse que presenta sitios ácidos fuertes y

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

en gran medida del tipo Lewis. Para los catalizadores, el NiMo/SiAl presenta un bajo contenido

Tabla 6.4 Cantidad de sitios ácidos en SiAl y catalizadores reducidos y de NiMo en fase óxido.

|            | Acidez ( $\mu\text{mol}$ piridina/g catalizador) |       |       |       |       |       |
|------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
|            | Brönsted   |       |       | Lewis |       |       |
|            | 473 K  | 573 K | 673 K | 473 K | 573 K | 673 K |
| SiAl       | 180  | 64    | 32    | 190   | 98    | 70    |
| NiMo/SiAl  | 15   | 0     | 0     | 87    | 22    | 0     |
| Pt0.5/SiAl | 115  | 55    | 20    | 67    | 62    | 28    |
| Pt1/SiAl   | 80   | 39    | 24    | 68    | 44    | 54    |
| Pt4/SiAl   | 76   | 35    | 0     | 65    | 56    | 70    |
| Pt7/SiAl   | 64   | 33    | 0     | 80    | 65    | 0     |

de sitios ácidos Brönsted y Lewis, a temperaturas por arriba de los 473 K los sitios Lewis disminuyen en un 80% mientras que a esas temperaturas los sitios Brönsted desaparecen. Esta caída de acidez, respecto al soporte, se debe a la deposición de las fases activas sobre la superficie del soporte cubriendo gran parte de los sitios. En contraste, para los catalizadores de Pt $n\%$ /SiAl la cantidad de sitios Brönsted y Lewis, así como la fuerza de los sitios es mayor que para catalizadores NiMo/SiAl. A bajas cargas de metal noble, 0.5% y 1% de Pt, presentan tanto sitios Brönsted y Lewis incluso a la temperatura de 673 K. A cargas mayores del 1 % de Pt dichos sitios sólo son cuantificables a temperaturas por debajo de 573 K con una tendencia mayoritaria hacia sitios Lewis. A esta temperatura a contenidos de Pt mayores de 0.5% también se puede observar una disminución de los sitios Brönsted, sin embargo esta permanece constante a contenidos entre 1 y 7%. Esta diferencia entre sitios Brönsted y Lewis se origina de la deposición preferencial del metal sobre un tipo de sitio, en este caso sobre los sitios Brönsted, más que a la fuerza de estos sitios sobre el catalizador. La figura 6.12 muestra este comportamiento. En dicha figura, se presenta la concentración de sitios ácidos Brönsted y Lewis a la temperatura de 573 K para los catalizadores de NiMo/SiAl y de Pt $n\%$ /SiAl, así como del soporte. Como se había comentado el catalizador de NiMo/SiAl presenta una reducción drástica de su acidez con respecto al soporte, mientras que para los catalizadores de Pt $n\%$ /SiAl, una disminución tanto en cantidad de sitios Brönsted y Lewis ocurre con el contenido de Pt. De acuerdo con la figura 6.12, para el catalizador Pt0.5/SiAl esta reducción es de ca. 30% para los sitios Brönsted mientras que para los sitios Lewis esta reducción es del 60%, respecto al soporte de SiAl. Para el catalizador Pt1/SiAl esta reducción de sitios es del 50% para los sitios Brönsted y del 75% para los sitios Lewis, una reducción mayor respecto a lo encontrado para el catalizador

## Sistemas catalíticos NiMo, Pt soportados en SiAl.

Pt0.5/SiAl. En contraste, para los catalizadores a contenidos de 4 y 7% esta tendencia es diferente.

Para estos contenidos de Pt, se observa una reducción de sitios Brönsted del 60% respecto

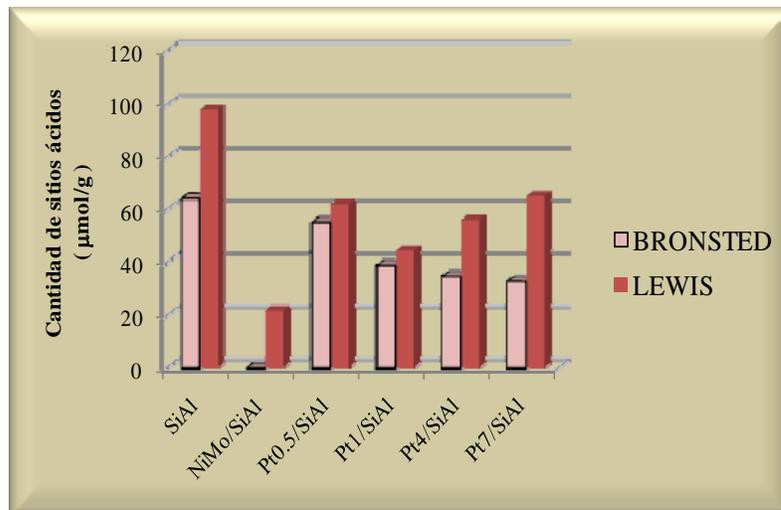


Fig. 6.12 Cantidad de sitios ácidos a 573 K para los catalizadores soportados en SiAl.

al soporte, y que es igual para ambos catalizadores. Por otro lado, para estos catalizadores, los sitios Lewis presentan un ligero incremento de ca. 7% respecto al catalizador Pt0.5/SiAl. Este repentino incremento en la acidez puede ser causado por especies de ClO<sub>6</sub><sup>-</sup> provenientes de la sal precursora (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, capítulo 4, secc. 4.1) y que por tanto no es inherente a las propiedades del soporte. No obstante estas diferencias, se puede observar una disminución en la cantidad de sitios Brönsted en relación directa con el contenido de metal, por tanto esta reducción de sitios indica que el metal está localizado en sitios preferenciales, en particular sobre los sitios Brönsted. De acuerdo con esto las partículas de Pt alcanzan a cubrir un mayor número de sitios Brönsted, por lo que un efecto importante del tamaño partícula está relacionado con la acidez en estos catalizadores, tal como se determinó por TEM y TPR en las secciones anteriores.

## Referencias del Capítulo 6

- [1] H.A. Benesi, B.H.C. Winkvist, (1987) **Surface Acidity of solid catalysts**, *Adv. in Catal.* 27, 97 – 182.
- [2] P. Berteau, B. Delmon, J.L. Dallons, A. V. Gysel, (1991) **Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction**, *Appl. Catal.* 70, 307-323.
- [3] He, F., X. -D He, and Y. Li. (2007) **The synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels**, *J. of Func. Mater.* 38 (6), 938-941
- [4] O. Mekasuwandumrong, P. Tantichuwet, C. Chaisuk, and P. Praserthdam. (2008) **Impact of concentration and Si doping on the properties and phase transformation behavior of nanocrystalline alumina prepared via solvothermal synthesis**, *Mater. Chem. and Physics* 107 (2-3), 208-214
- [5] S. J. Grez, K.S.W. Sing, (1982) *Adsorption, Surface and Porosity*, Academic Press, London,.
- [6] J.M. Thomas, W.J. Thomas, (1997) *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysts*, VCH, Germany,
- [7] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, (1998) **Surface area and pore texture of catalysts**, *Catal. Today* 41, 207 - 219
- [8] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, (1985) **Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**, *Pure & Appl. Chem.* 57(4), 603-619.
- [9] C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani (eds.), (2006) *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [10] J.R. Anderson, K.C. Pratt (1985), *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, Australia.
- [11] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, (2003) **Aromatics hydrogenation on silica-alumina supported palladium-nickel catalysts**, *Appl. Catal. A: Gen* 242, 17–30.
- [12] R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, (2000) **Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts**, *J. of Catal.* 189, 184–194.
- [13] S. Yuvaraj, T-H. Chang, C-T. Yeh, (2004) **Segregation of platinum from mordenite channels on calcination and reduction pretreatments**, *J. of Catal.* 221, 466–473.
- [14] R. Roldán, A. M. Beale, M. Sánchez-Sánchez, F. J. Romero-Salguero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. P. Gómez, G. Sankar, (2008) **Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization**, *J. of Catal.* 254, 12–26.

- [15] Chin-Pei Hwang, Chuin-Tih Yeh, (1996) **Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina**, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 112, 295-302.
- [16] N. Santhanam, T.A. Conforti, W. Spieker, J.R. Regalbuto, (1994) **Nature of metal catalyst precursors adsorbed onto oxide supports**, *Catal. Today* 21, 141-156.
- [17] M.C. Carrión, B.R. Manzano, F.A. Jalón, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón b, A. Jiménez-López, (2005) **Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over Pt and Pt-Pd supported on mesoporous solids: influence of the metallic precursor**, *Appl. Catal. A: Gen.* 288, 34-42.
- [18] J. W. Bae, I. G. Kim, J. S. Lee, K. H. Lee, E. J. Jang, (2003) **Hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: effects of platinum particle size on product distribution**, *Appl. Catal. A: Gen.* 240, 129-142.
- [19] C. Perego, P. Villa, (1997) **Catalysts Preparation Methods**, *Catal. Today* 34, 281-305.
- [20] F. Pinna, (1998) **Supported metal catalysts preparation**, *Catal. Today* 41, 129-137.
- [21] R. D. Gonzalez, H. Miura, (1994) **Preparation of SiO<sub>2</sub>- and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Supported Clusters of Pt Group Metals**, *Catal. Rev.: Sci. and Eng.* 36(1), 145 - 177.
- [22] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes, (2010) **Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 323(1-2), 1-6.
- [23] Th. Mang, B. Breitscheidel, P. Polanek, H. Knözinger, (1993) **Adsorption of platinum complexes on silica and Preparation of non-uniform metal distributions support pellets**, *Appl. Catal. A* 106, 239-258.
- [24] G. Busca, (1998) **Spectroscopic characterization of acid properties of metal oxide catalysts**, *Catalysis Today* 41, 191-206.
- [25] M. C. Kung, H.H. Kung, (1985) **IR Studies of NH<sub>3</sub>, pyridine, CO, and NO adsorbed on transition metal oxides**, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 27(3), 425-460.
- [26] B. Imelik, J.C. Vedrine eds., (1994) *Catalysts Characterization. Physical Techniques for Solid Materials*, New York, USA, Plenum Press,
- [27] C.A. Emeis, (1993) **Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts**, *J. of Catalysts* 141, 347-354.
- [28] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, (1989) *New solid acids and bases Their catalytic properties*, *Stud. In Surf. Sci. and Catalysis* 51, editors B. Belmon, J.T. Yates, Elsevier Sci. Publisher.

# 7.

---

## Evaluación Catalítica.

---

En este capítulo se muestran los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores reducidos  $Pt_{w\%}/SiAl$ ,  $Pt_{w\%}/PILC-Zr$ , además de los tratados con azufre  $PtS_{xw\%}/SiAl$ ,  $PtS_{xw\%}/PILC-Zr$  y los sulfuros de  $NiMoS/PILC-Zr$  y  $NiMoS/SiAl$  empleados en las reacciones de HDS y HID de moléculas modelo como el DBT, 4,6 DMDBT y BP.

---

### *7.1 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas Sulfuros: $NiMoS/PILC-Zr$ , $NiMoS/SiAl$ y $NiMoS/Al_2O_3$*

---

La figura 7.1 muestra los resultados de actividad en la HDS de DBT, expresada en términos de la constante de reacción para un pseudo-primer orden para catalizadores sulfuros  $NiMo/PILC-Zr$  y  $NiMo/SiAl$ , así como de los soportes. Como referencia, se empleó un catalizador convencional de  $NiMo$  soportado en  $Al_2O_3$ . En los soportes, se puede observar que la  $PILC-Zr$  presenta una actividad menor que la del catalizador  $NiMoS/Al_2O_3$ , mientras que en la  $SiAl$  no mostró transformación alguna hacia productos de reacción. La actividad de la  $PILC-Zr$  se asocia a las propiedades provenientes del catión intercalado tales como la acidez, dado que la arcilla original no presentó actividad para esta reacción (no mostrada aquí).

Para catalizadores, la figura 7.1 muestra que el catalizador NiMoS/PILC-Zr presentó una actividad mayor que la del catalizador NiMoS/SiAl y ligeramente superior al NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tal como se describe en el capítulo 5, la PILC-Zr presenta un área específica y diámetros de poro adecuados al tratamiento de moléculas de diámetro cinético grande, comparables incluso a las encontradas para la SiAl. Por lo que la actividad de los catalizadores sobre PILC-Zr son atribuibles a las propiedades de acidez de éste soporte.

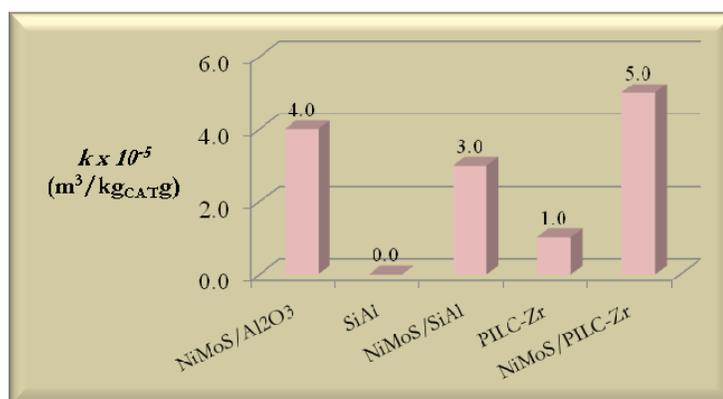


Fig. 7.1 Constante de velocidad de reacción para un pseudo primer orden de soportes y catalizadores NiMoS, en la HDS de DBT.

Al igual que la actividad se observan algunas diferencias en los rendimientos hacia productos de reacción entre estos catalizadores. Las figuras 7.2 a 7.4 muestran los rendimientos de los catalizadores NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoS/PILC-Zr y NiMoS/SiAl en la HDS de DBT a las condiciones especificadas en el capítulo 4.

La figura 7.2A muestra los rendimientos de un catalizador NiMo soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado en

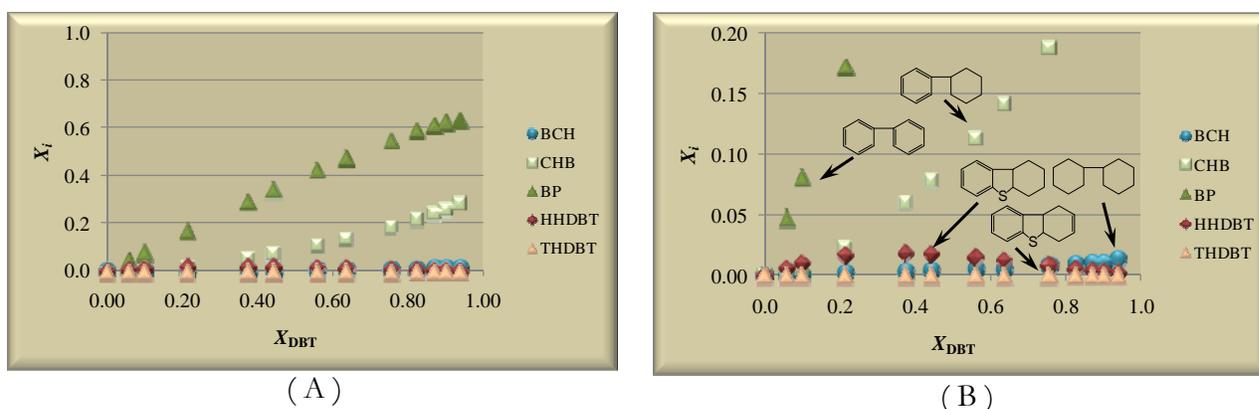


Fig. 7.2 Rendimiento contra conversión de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2.

el laboratorio. De acuerdo con esta figura, el BP es el producto principal seguido del CHB, los cuales aumentan conforme lo hace la conversión. La figura 7.2B muestra la evolución de los productos a rendimientos por debajo de 0.2, a esta escala se observa que el catalizador NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propicia la formación de compuestos de HID (HHDBT, como compuesto principal) en una ruta de HID en competencia con una DDS. No obstante, dado el bajo rendimiento del HHDBT la reacción procede principalmente por la ruta de DDS en acuerdo con lo reportado en la literatura [1-4].

En el caso del catalizador NiMoS/PILC-Zr la figura 7.3A muestra que los rendimientos principales corresponden a compuestos desulfurados (BP), parcialmente hidrogenados (CHB y THDBT), completamente hidrogenados (BCH y HHDBT) y en una alta proporción a compuestos de CRACKING (rendimiento de ca. 0.8 a una conversión de 0.98). A través del análisis de espectrofotometría de masas (ver *Apéndice E*) se determinó que estos compuestos provenientes del HR podrían ser alquilados monoaromáticos (tolueno, benceno) y nafténicos (ciclohexano), moléculas aún relevantes para fracciones del diesel.

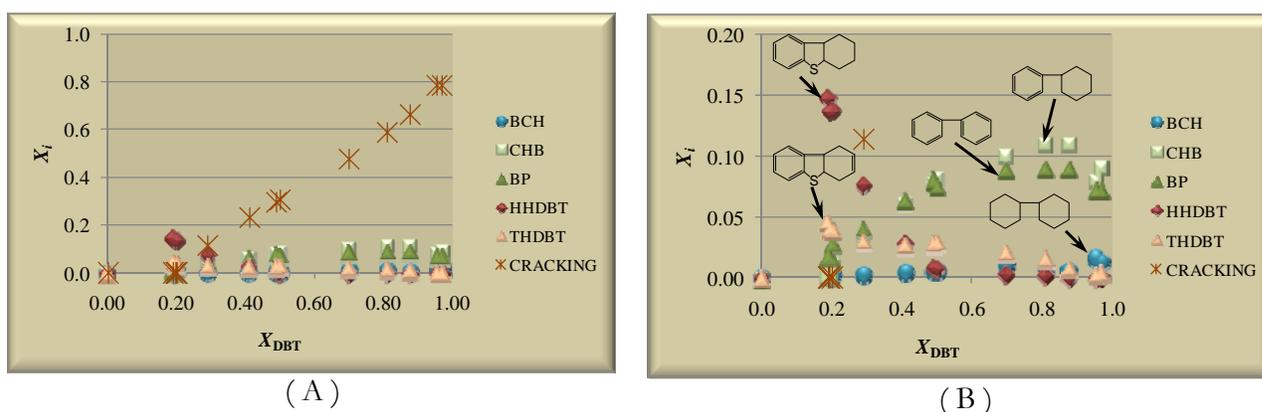


Fig. 7.3 Rendimiento contra conversión de NiMoS/PILC-Zr A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2.

En la figura 7.3B se muestra a una escala mayor la evolución de los productos. De acuerdo con esta figura es notable que a conversiones menores a 0.3, se obtengan HHDBT y THDBT principalmente, compuestos intermedios de la ruta de HID, los cuales a una conversión de 0.2, alcanzan un rendimiento máximo de ca. 0.15 y 0.05, respectivamente. Por arriba de dicha conversión se observa que los rendimientos de los intermedios disminuye conforme aumentan los rendimientos del BP, CHB y en una menor proporción BCH. Es evidente que estos dos últimos provienen mayoritariamente de los compuestos intermedios mientras que el BP se forma por la ruta de DDS. Asimismo en la figura 7.3B se observa que a conversiones entre 0.1 y 0.6 el CHB proviene de los

intermediarios y a conversiones mayores éste proviene también de la HID del BP ya formado. A una conversión mayor a 0.85 los rendimientos del CHB y el BP disminuyen, mientras que para el BCH se observa un ligero incremento, aunque este no es mayor a 0.02. La disminución en el rendimiento del BP sugiere que éste se transforma tanto a CHB y BCH así como también a productos de CRACKING en una ruta reaccional distinta a la encontrada en otros trabajos [1-3] en sistemas convencionales de NiMoS soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un esquema de la reacción propuesto se muestra en la figura 7.4, los números en paréntesis indican el orden en que ocurre la reacción.

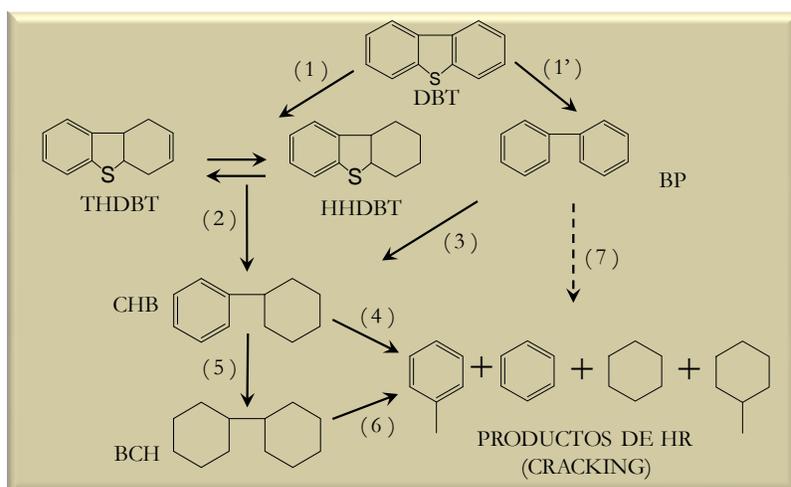


Fig. 7.4 Ruta reaccional propuesta para el catalizador NiMoS/PILC-Zr

Por otro lado, la figura 7.5A muestra que el catalizador de NiMoS/SiAl, alcanzó una conversión cercana a 0.8 con BP, CRACKING y CHB como productos principales y productos de HID como BCH y THDBT, pero no se detectó HHDBT. La figura 7.4B muestra a una escala mayor la evolución de estos productos. De acuerdo con esta figura, el BP aumenta linealmente con la

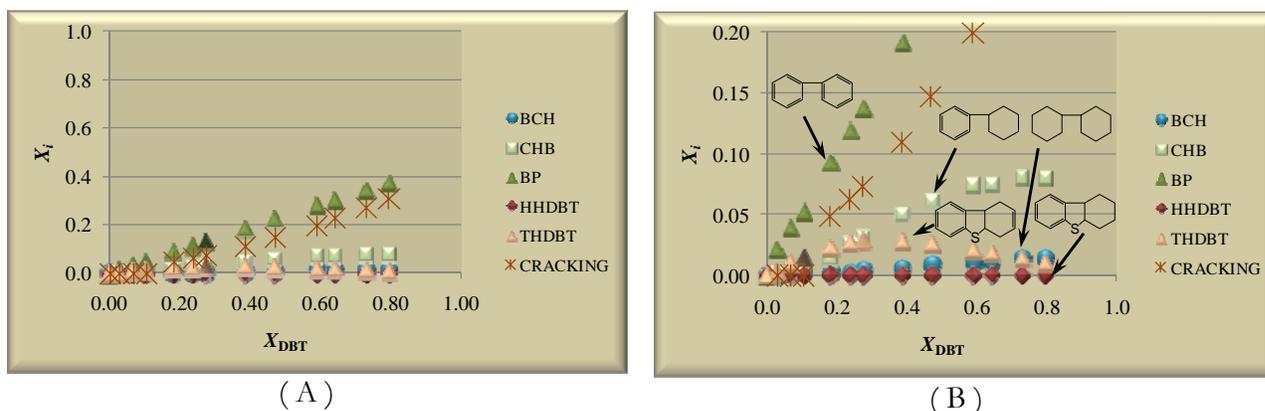


Fig. 7.5 Rendimiento contra conversión de NiMoS/SiAl A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2.

conversión, indicando que la ruta de reacción principal es la DDS. Asimismo en la figura 7.5B se observa que a conversiones por debajo de 0.35 el THDBT participa en la formación del CHB, el cual se forma conforme desaparece el intermediario, comportamiento que podría influir también en la transformación al BCH. No obstante, en la ausencia del HHDBT y dado el bajo rendimiento de THDBT la reacción procedería por una ruta de DDS en forma similar al catalizador NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y contrario al comportamiento presentado por el NiMoS/PILC-Zr. En efecto, se puede observar que la transformación al CHB proviene del BP formado de la HDS directa y que su bajo rendimiento se debe a la formación de CRACKING. Por tanto, estos resultados sugieren que este catalizador promueve la DDS en forma similar al comportamiento observado en el catalizador soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, la acidez Brönsted/Lewis favorece el HR de moléculas, las cuales son semejantes a las encontradas para la PILC-Zr (ver *Apéndice E*).

De acuerdo a lo anterior, el catalizador NiMoS/PILC-Zr presentó un comportamiento hacia la ruta de HID, diferente al catalizador de NiMoS/SiAl y al de referencia de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los cuales presentan una vía preferencial hacia la ruta de DDS. Este comportamiento puede ser atribuible a diferencias de acidez en estos catalizadores. De acuerdo a las figuras 5.18 (*pag. 110*) y 6.12 (*pag. 135*) a una temperatura de desorción de 573 K los catalizadores soportados en PILC-Zr poseen una acidez Brönsted mayor que los catalizadores soportados en SiAl (33 y 0  $\mu\text{mol/g}_{\text{CAT}}$ , respectivamente), esta acidez sería la causante de la transformación hacia productos de HR. Este comportamiento coincide con otros soportes que poseen una acidez superficial. Por ejemplo Hédorie et al. [5, 6] determinaron que la HID de tetralina se mejora en presencia de catalizadores sulfuros NiW soportados en zeolitas- $\beta$  debido a la acidez superficial tipo Brönsted del soporte. De acuerdo a estos autores, los sitios Brönsted propician una deficiencia de electrones en el MoS<sub>2</sub> tal como ocurre en catalizadores metálicos, esta deficiencia sería la responsable de la actividad en el catalizador de NiMoS/PILC-Zr. Por otro lado, como se observó en el *capítulo 5*, la acidez tipo Brönsted del soporte PILC-Zr estaría relacionada con el catión intercalado, por lo que habría un efecto electrónico del catión de Zr con la fase MoS<sub>x</sub>, efecto reportado en otros trabajos empleando ZrO<sub>2</sub> como soporte [7].

Con la finalidad de entender las propiedades hidrogenantes de este catalizador se determinó el comportamiento del mismo en la HID de BP a condiciones similares de desulfuración, en este caso para evitar competencia entre sitios se empleó CS<sub>2</sub> como fuente de S, tal como se describió en el *capítulo 4*.

## 7.2 Hidrogenación de BP en presencia de catalizadores soportados en Sistemas Sulfuros: NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoS/PILC-Zr y NiMoS/SiAl

En la figura 7.6 se muestran los resultados de la HID de BP de catalizadores de NiMoS soportados en PILC-Zr, SiAl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a las condiciones descritas en el capítulo 4. En esta figura se puede observar que el catalizador NiMoS/PILC-Zr presento una actividad 4 veces más grande que los catalizadores NiMoS/SiAl y NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por tanto, existe un efecto importante del soporte, tal como se ha reportado en la literatura [6, 8-9].

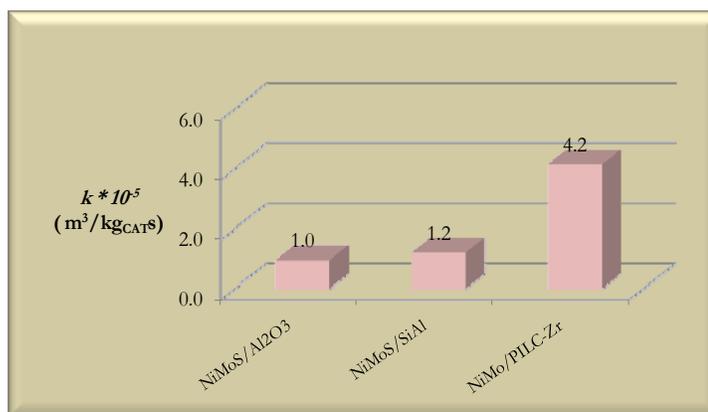


Fig. 7.6 Constante de velocidad de reacción para un pseudo primer orden de soportes y catalizadores NiMoS, en la HID de BP.

Conforme a lo revisado en el capítulo 5 y 6, en el caso de catalizadores NiMoS/PILC-Zr esta actividad se puede explicar a partir de la acidez del soporte que, en acuerdo a la literatura [5, 6], generaría especies de MoS<sub>2</sub> de carácter metálico los cuales podrían propiciar una mayor HID según lo reportado por Topsøe et al. [10-13]. Por otro lado también, estos resultados hacen suponer un comportamiento adicional debido al pilar intercalado, ya reportado por Hamon et al. [7] en sistemas de ZrO<sub>2</sub>. De acuerdo a estos autores, los enlaces con el soporte serían del tipo Mo-S-Zr en lugar de Mo-O-Zr, lo que generaría interacciones metal soporte menos fuertes generando un mayor número de especies MoS<sub>2</sub>. [7]. Por tanto, si bien los resultados de TEM muestran partículas de NiMoS grandes (> 5 nm, sección 5.2.2 pag. 95) es posible, de acuerdo a la reacción, que partículas pequeñas de NiMoS se encuentren en el interior del espacio interlamilar en fuerte interacción con el Zr.

Se observaron algunas diferencias en los rendimientos de la HID de BP empleando estos catalizadores. Para el catalizador NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la conversión es cercana a 0.5 y procede en una ruta de HID simple hacia el CHB ( $X_i < 0.5$ ) acompañado de trazas de BCH ( $X_i < 0.01$ ) y sin formación

de CRACKING como era de esperarse. Estos resultados son considerados predecibles para este catalizador por lo que la evolución hacia productos aparece en el *Apéndice F*. No obstante, es importante señalar que estos resultados muestran la dificultad que presenta este catalizador para hidrogenar el BP hasta transformarlo a BCH lo cual coincide con lo observado en la HDS de DBT. Por otro lado, las figuras 7.7 a 7.8 muestran los rendimientos contra conversión de los sistemas catalíticos NiMoS/PILC-Zr y NiMoS/SiAl. Para el catalizador NiMoS/PILC-Zr la figura 7.7 muestra que a una presión de 5.5 MPa y temperatura de 593 K se alcanzó una conversión completa del BP a productos de CHB y de CRACKING, acompañados por trazas de BCH ( $X_i < 0.01$ ). La figura 7.7B muestra a una escala mayor la evolución de estos compuestos. De acuerdo con esta figura, el rendimiento del CHB y CRACKING aumentan con la conversión hasta un valor de 0.6. Por arriba de esta conversión los productos de CRACKING continúan aumentando mientras que el CHB disminuye, lo cual sugiere que la acidez de estos catalizadores propician el rompimiento del BP y del CHB, en productos como benceno y tolueno, detectados por espectrometría de masas (ver *Apéndice E*). Resulta interesante observar que el bajo rendimiento del BCH en esta reacción podría deberse a reacciones de HR debido a un efecto importante de los sitios ácidos Brönsted en este

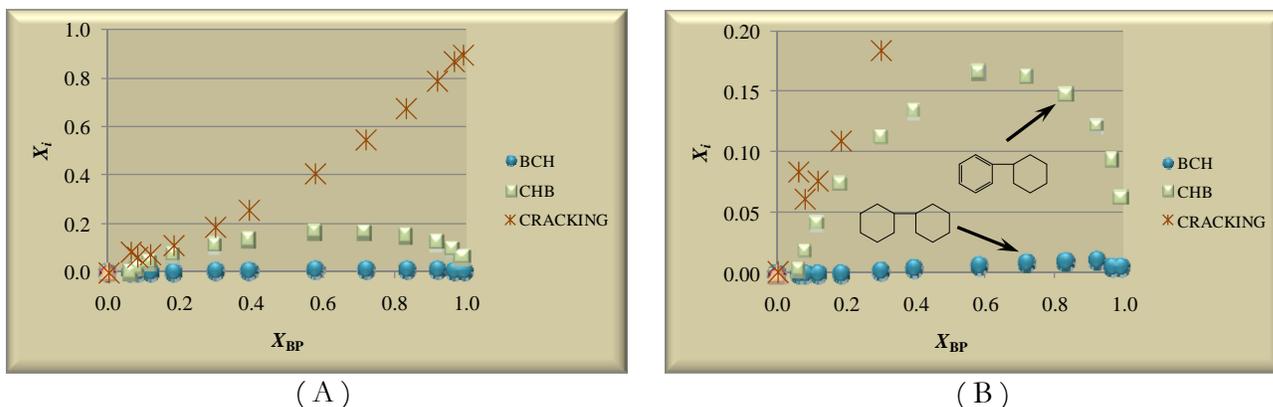


Fig. 7.7 Rendimiento contra conversión de NiMoS/PILC-Zr A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2.

catalizador. Estos resultados coinciden con lo revisado en catalizadores de MoS<sub>2</sub> soportado en zeolitas [5, 14, 15], como ya se explicó.

En la figura 7.8 se muestran los rendimientos y conversión de la HID del BP empleando el catalizador NiMoS/SiAl. Se puede observar en la figura 7.8A que la conversión alcanzada es superior al catalizador de referencia ( $X_{DBT} < 0.5$ ) pero inferior al catalizador NiMoS/PILC-Zr ( $X_{DBT} = 1.0$ ) con CHB, CRACKING y BCH como productos de reacción. Según la figura 7.8B al aumentar la

conversión el rendimiento de los productos se incrementa en el orden CRACKING > CHB >> BCH distribución similar a la del NiMoS/PILC-Zr, no obstante los rendimientos son mayores en este último. Estos bajos rendimientos encontrados para la SiAl, podría deberse a una rápida desactivación del catalizador debido a la formación de coque, a diferencia de lo encontrado para la PILC-Zr.

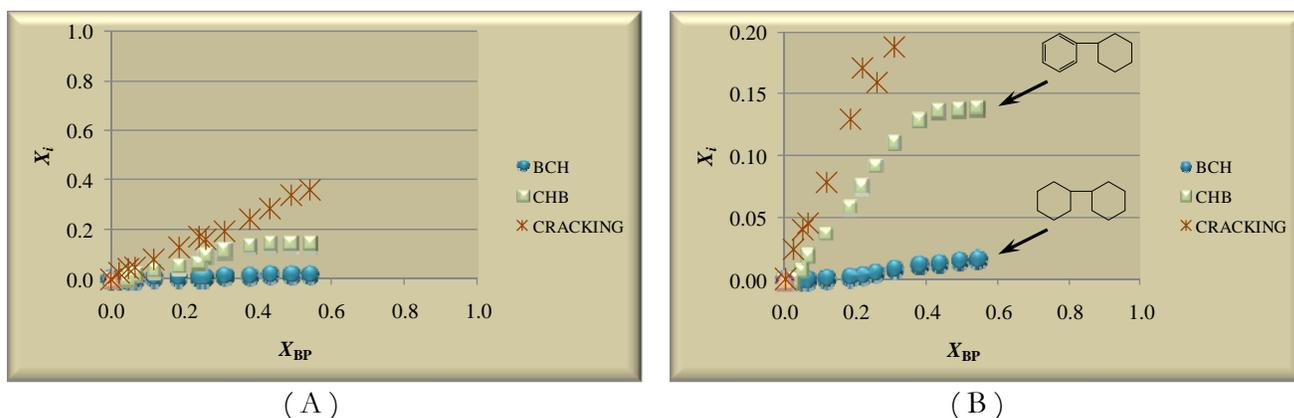


Fig. 7.8 Rendimiento contra conversión de NiMoS/SiAl A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2.

Los resultados anteriores muestran la excelente capacidad de los catalizadores NiMoS/PILC-Zr y NiMoS/SiAl a reacciones de HDS y de HID, en particular el primero presenta buenas propiedades hidrogenantes debido a sus propiedades ácidas, tal como ya se comentó.

Estos resultados, pondrían de manifiesto el potencial uso de catalizadores de PILC-Z como soportes en reacciones de HDT en una segunda etapa. Por otro lado, como se mencionó en el capítulo 2, catalizadores de metales nobles, tal como el Pt o el PtPd soportados presentan una mayor actividad que convencionales de NiMoS debido a que los metales presentan una mayor transformación de moléculas por átomo de metal (*turnover frequencies*) y principalmente a las propiedades ácidas del soporte. Por lo que la mayoría de los trabajos han enfocado sus esfuerzos en determinar la relación con la acidez. En este sentido hasta el momento no existe un consenso claro, y no podría ser resuelto sobre todo en catalizadores bimetalicos, tales como sistemas de PtPd [16-20]. Existe también una interrogante respecto a la facilidad con la que el Pt es contaminado por la presencia de S, debido a que en recientes estudios (capítulo 2) el tamaño de partícula de metal podría ser un factor importante en la formación de enlaces metal noble-S [18, 21]. Para resolver algunas de estas interrogantes, se determinó la actividad y selectividad de catalizadores monometálicos de Pt soportados en SiAl y

PILC-Zr, tanto en sistemas bajo un tratamiento con azufre como los activados por un proceso de reducción. La siguiente sección presenta estos resultados.

### 7.3 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas: PtS<sub>x</sub> w%/ SiAl

En la figura 7.9 se muestra la constante de velocidad de reacción para un pseudo primer orden a contenidos de 1, 4, y 7 % peso de Pt, los cuales se comparan al soporte y a convencionales de NiMoS soportados en SiAl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es claro que los catalizadores de PtS<sub>x</sub> presentaron una actividad más

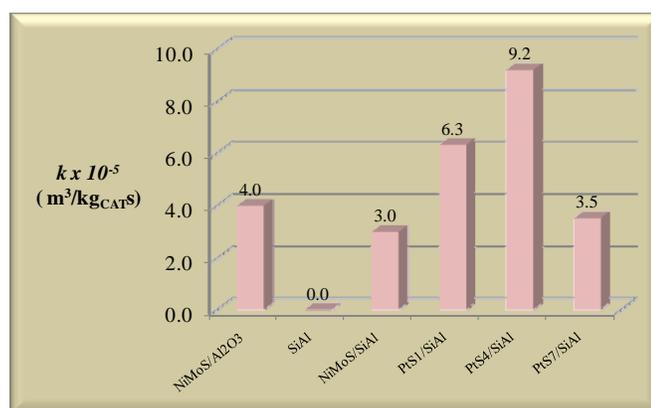


Fig. 7.9 Constante de velocidad de reacción de soportes y catalizadores PtS<sub>x</sub>w%/SiAl y NiMoS/SiAl en la HDS de DBT.

alta que catalizadores de NiMoS, incluso a un contenido de Pt de 0.5% peso (no mostrado aquí), y que la actividad es una función del contenido de Pt. De acuerdo a estos resultados la mayor actividad se alcanzó para el catalizador PtS<sub>4</sub>/SiAl y esta decae para contenidos del 7% peso. Al parecer la formación de aglomerados de Pt grandes ( $D_p^* > 16 \text{ nm}$ , sección 6.4, pag. 128) poco activos y poco dispersos sobre el soporte o bien debido a una desactivación por ensuciamiento por coque son los causantes de este comportamiento.

Por otro lado, en cuanto a la magnitud de la actividad, estos resultados muestran una diferencia considerable respecto a los catalizadores de NiMoS. Para estos catalizadores la distribución de productos presentó también cambios importantes respecto a los catalizadores de NiMoS, no así con respecto al contenido de Pt. De esta manera la figura 7.10 muestra los rendimientos contra conversión de la HDS de DBT empleando el catalizador de PtS<sub>1</sub>/SiAl, resultados que pueden ser

extrapolados a catalizadores con un mayor contenido de Pt. No obstante, los resultados para catalizadores con contenidos de Pt mayores al 1% son organizados para su consulta en el *Apéndice F*. En la figura 7.10A se puede observar el comportamiento del catalizador Pt1S<sub>x</sub>/SiAl en la HDS de DBT. Según la figura se alcanzaron conversiones cercanas a 1 con rendimientos hacia productos de reacción debajo de 0.6. Los productos principales son BP, CHB, BCH, THDBT y productos del HR (CRACKING), similares a los detectados en NiMoS/SiAl de acuerdo a lo encontrado en los espectros de masas (*Apéndice E*). En la figura 7.10B se puede observar que desde conversiones bajas la distribución de productos procede en una ruta de DDS profunda con BP como producto principal seguido del CHB. A estas conversiones se observó que el rendimiento a productos de CRACKING es menor que el encontrado para el catalizador NiMoS/SiAl, aunque con productos similares a éste último, tales como hexano, benceno y algún aromático alquilado proveniente del CHB. En efecto, a una conversión por arriba de 0.6 se puede observar una disminución del CHB mientras que los

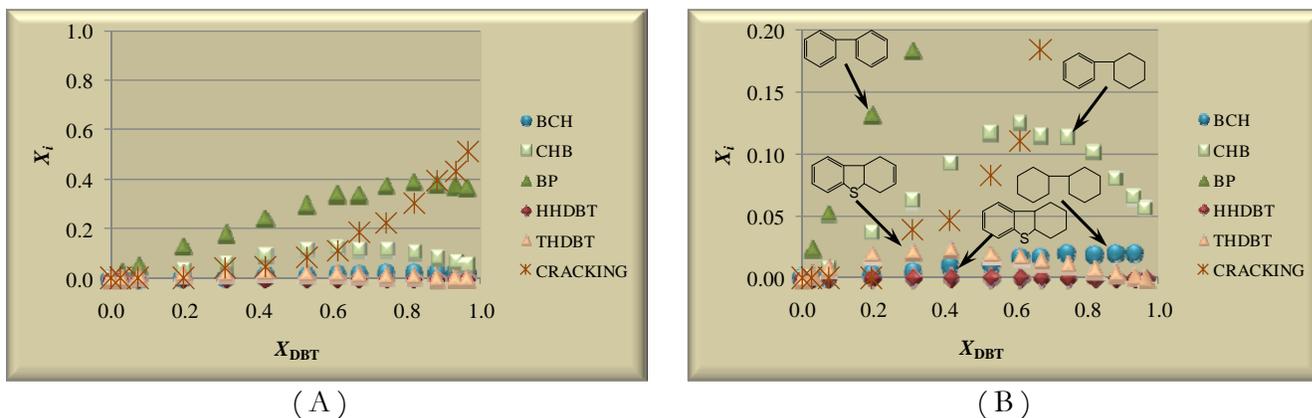


Fig. 7.10 Rendimiento contra conversión de Pt1S<sub>x</sub>/SiAl A) Escala 1:1, B) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2.

productos de CRACKING aumentan. Lo cual indicaría que una gran parte de los productos de CRACKING serían formados por el rompimiento del CHB. Por otro lado, se detectaron en una mínima cantidad THDBT (<0.01) y HHDBT (~ 0) proveniente de una ruta de hidrogenación directa, sin embargo poco influyen en la ruta de reacción por lo que preferencialmente la reacción ocurre en una ruta de desulfuración directa tal como se ha descrito en la literatura (*figura 2.2, sección 2.2.1, pag. 24*).

#### 7.4 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas: $\text{PtS}_x\text{w}\%$ /PILC-Zr

La figura 7.11 muestra los resultados de actividad de catalizadores  $\text{PtS}_x\text{w}\%$ /PILC-Zr en la HDS de DBT frente a catalizadores de fases convencionales de NiMoS soportados en PILC-Zr y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

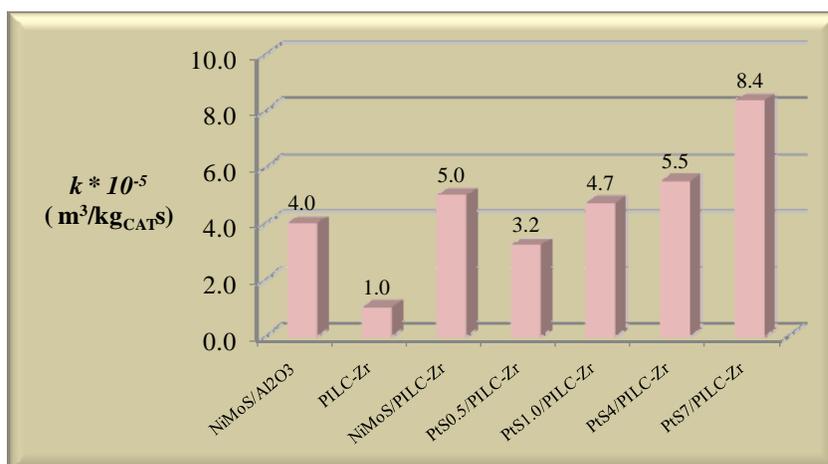


Fig. 7.11 Constante de velocidad de reacción de soportes y catalizadores  $\text{PtS}_x\text{w}\%$ /PILC-Zr y NiMoS/PILC-Zr en la HDS de DBT.

Para catalizadores de Pt tratados con S, se observa un aumento de la actividad con el contenido de éste metal. En particular el  $\text{PtS}_7$ /PILC-Zr presentó la mejor actividad que catalizadores a un contenido de metal menor, incluso que los catalizadores de NiMoS/PILC-Zr y al de referencia de NiMoS/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . De acuerdo con estos resultados los catalizadores  $\text{PtS}_1$ /PILC-Zr y  $\text{PtS}_4$ /PILC-Zr presentan una actividad comparable a catalizadores de NiMoS, lo cual no se observa para el catalizador  $\text{PtS}_{0.5}$ /PILC-Zr. La explicación de esta actividad, por tanto, está dada en términos del contenido metal.

Por otro lado, tal como se comentó en la *sección 7.3*, los sistemas catalíticos de  $\text{PtS}_x\text{w}\%$ /SiAl presentan una actividad mayor que catalizadores  $\text{PtS}_x\text{w}\%$ /PILC-Zr a contenidos por debajo del 4% de Pt. Sin embargo, una caída de la actividad se observa al 7% de Pt, lo cual no se presenta sobre la PILC-Zr. Este resultado indica que no sólo efectos de dispersión o de tamaño de partícula podrían mejorar la actividad del catalizador, para los catalizadores sobre PILC-Zr es evidente que sus propiedades físicoquímicas, así como un efecto electrónico del catión, influyen fuertemente sobre la actividad.

En cuanto a los rendimientos de productos, se observó una semejanza en la distribución de los mismos a diferentes contenidos de Pt, por lo que sólo se muestran aquí los resultados para el catalizador PtS<sub>x</sub>1/PILC-Zr, organizando los resultados de catalizadores PtS<sub>x</sub>05/PILC-Zr, PtS<sub>x</sub>4/PILC-Zr y PtS<sub>x</sub>7/PILC-Zr en el *Apéndice F*.

De acuerdo con la figura 7.12, se observan como productos principales CRACKING, BP, CHB, BCH y trazas de THDBT en una ruta reaccional donde se presenta una competencia entre la DDS y la HID, no exclusivo a este contenido de Pt (ver *Apéndice F*). Asimismo, a una escala mayor la figura 7.12B muestra que la reacción procede primero en una DDS para producir BP, a continuación éste se hidrogena a CHB y en una posterior hidrogenación a BCH, estos últimos susceptibles de sufrir reacciones de HR para producir CRACKING. En efecto, sólo a conversiones por arriba de 0.2, cuando se han formado CHB y BCH, se detecta la formación de CRACKING, por ejemplo en particular a una conversión de 0.3 el  $X_{CRACKING}$  es poco mayor a 0.1, confirmando lo anterior. Sin embargo, es importante observar que al aumentar el rendimiento a BP aumenta la formación a CHB y BCH, recordando lo visto en catalizadores de NiMoS/PILC-Zr donde la ruta de HID domina.

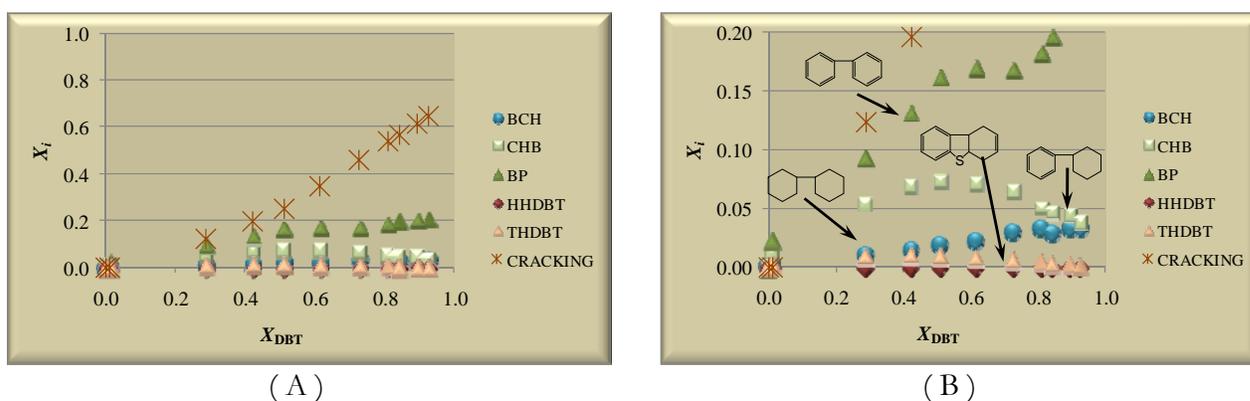


Fig. 7.12 Rendimiento contra conversión de PtS<sub>x</sub>1/PILC-Zr A) Escala 1:1, B) A rendimientos por debajo de 0.2.

Por tanto, la evolución de estos productos guarda similitud con lo observado en el catalizador NiMoS/PILC-Zr. Para ambos catalizadores se presenta una competencia entre la ruta de DDS y la HID; no obstante, para el catalizador PtS<sub>x</sub>1/PILC-Zr la ruta dominante es la DDS contrario al catalizador de NiMoS. En este caso la figura 7.4 (*sección 7.1*) mostraría también la ruta reaccional para catalizadores de Pt $n\%$ /PILC-Zr tomando en cuenta que la reacción preferencial se lleva a cabo a través de la ruta (1'), (3), (5), (4) y (6), contrario a la ruta (1) - (1'), (2), (3), (4)-(5), (6) y (7) correspondiente a la del catalizador NiMoS/PILC-Zr.

Otro aspecto importante es que estos resultados sugieren, por un lado, que en estos catalizadores se presentan dos mecanismos distintos, como era de esperarse de dos fases activas diferentes, y por otro lado que la PILC-Zr presenta una función altamente hidrogenante que sólo se ve alterada por el tipo de metal depositado. Dicha función hidrogenante es más evidente al comparar los resultados entre catalizadores de soportes de SiAl y PILC-Zr, tal como se muestra a continuación.

La figura 7.13A y 7.13B muestran las proporciones expresadas en porcentaje de productos de reacción de la HDS de DBT de catalizadores NiMoS y de Pt soportados en SiAl así como los correspondientes soportados en PILC-Zr, respectivamente, para una conversión del 40% y comparados con un catalizador de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo a la figura 7.13A los catalizadores NiMoS/SiAl y PtS<sub>x</sub>n%/SiAl a diferencia del de alúmina, presentan productos de CRACKING además de productos de una DDS (BP) y de una HID (CHB y BCH), por lo que para estos catalizadores la reacción procede por una DDS tal como se apuntó anteriormente. Asimismo, la figura 7.13A muestra que el catalizador NiMoS/SiAl presenta una proporción de compuestos de CRACKING ligeramente mayor que la observada para catalizadores PtS<sub>x</sub>n%/SiAl, mientras que la proporción a compuestos de DDS, de HID y de HR permanecen invariables con el contenido de Pt.

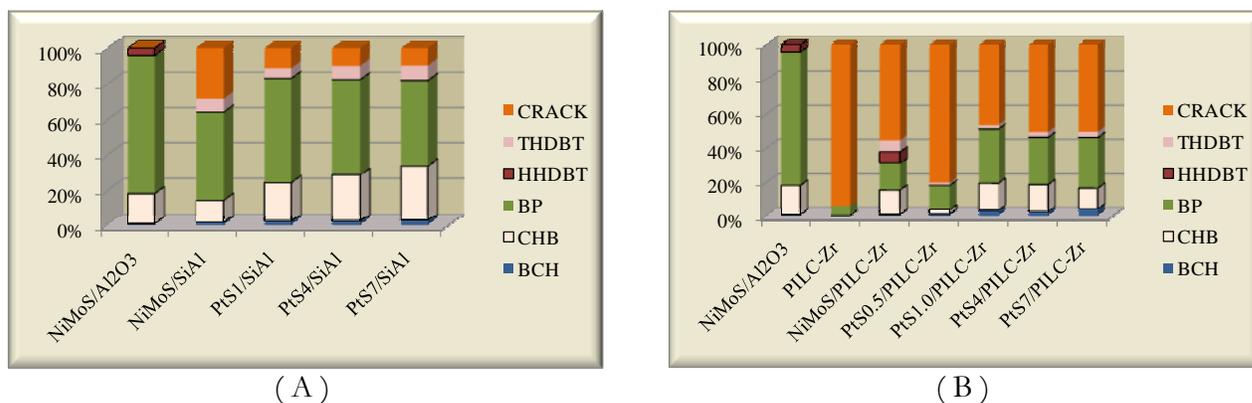


Fig. 7.13 Rendimientos hacia productos de la HDS de DBT al 40% de conversión de catalizadores A) NiMoS/SiAl y PtS<sub>x</sub>/SiAl, B) NiMoS/PILC-Zr y PtS<sub>x</sub>/ PILC-Zr.

Para los catalizadores soportados en PILC-Zr (figura 7.13B), se observa una mayor proporción de compuestos de HID y CRACKING que en el catalizador NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido al fuerte carácter ácido de la PILC-Zr. Este comportamiento es bastante evidente por ejemplo para el soporte PILC-Zr tratado con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. Asimismo, en la figura 7.13B el catalizador de NiMoS/PILC-Zr presenta una proporción mayor de compuestos de HID (HHDBT, THDBT, CHB y BCH) que los catalizadores de Pt<sub>n</sub>%/PILC-Zr., los cuales presentan una ligera proporción hacia compuestos de una DDS,

mayor que el de NiMoS. En cuanto a las mismas fases activas, a diferentes contenidos de Pt, se observa que el catalizador PtS<sub>x</sub>05/PILC-Zr presenta una mayor proporción de compuestos de CRACKING a diferencia de los catalizadores a un contenido mayor. Por arriba del 0.5% de Pt la cantidad de compuestos de CRACKING permanece casi constante, según se muestra en la figura 7.13B; sin embargo, un ligero aumento en los compuestos provenientes de una HID se observó con el contenido de Pt (ver *Apéndice F*).

Finalmente, de acuerdo con las figuras 7.13A y 7.13B la diferencia en compuestos de CRACKING resulta ser mayor para los catalizadores de NiMoS y de Pt soportados en PILC-Zr que los correspondientes catalizadores soportados en SiAl. Por tanto, dado que la transformación a compuestos CRACKING proviene de la hidrogenación del BP y del CHB, en acuerdo con el esquema de reacción propuesto para estos catalizadores (figura 7.4, *sección 7.1*), los catalizadores soportados en PILC-Zr presentan propiedades hidrogenantes que pueden aprovecharse en reactores de *doble etapa*. En otras palabras, por medio de los catalizadores soportados en PILC-Zr podrían obtenerse productos de alto valor, que a diferencia de lo productos obtenidos por catalizadores soportados en SiAl no requerirían de etapas posteriores para eliminar compuestos aromáticos como el BP o el CHB.

A pesar de estos resultados, tal como se mencionó en el *capítulo 2*, la literatura [19-22] refiere que catalizadores de metales nobles en su fase reducida presentan una mejor actividad y selectividad hacia compuestos de hidrogenación, en este sentido se compararon la actividad y selectividad de catalizadores de metales nobles reducidos soportados en SiAl y PILC-Zr en la HDS de DBT. Las siguientes secciones muestran estas comparaciones.

### 7.5 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas reducidos: Pt $w$ %/SiAl

En la figura 7.14 se muestra la actividad en la HDS de DBT de catalizadores de Pt $w$ %/SiAl en su fase reducida comparados a catalizadores sulfuros NiMoS/SiAl y NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se puede observar

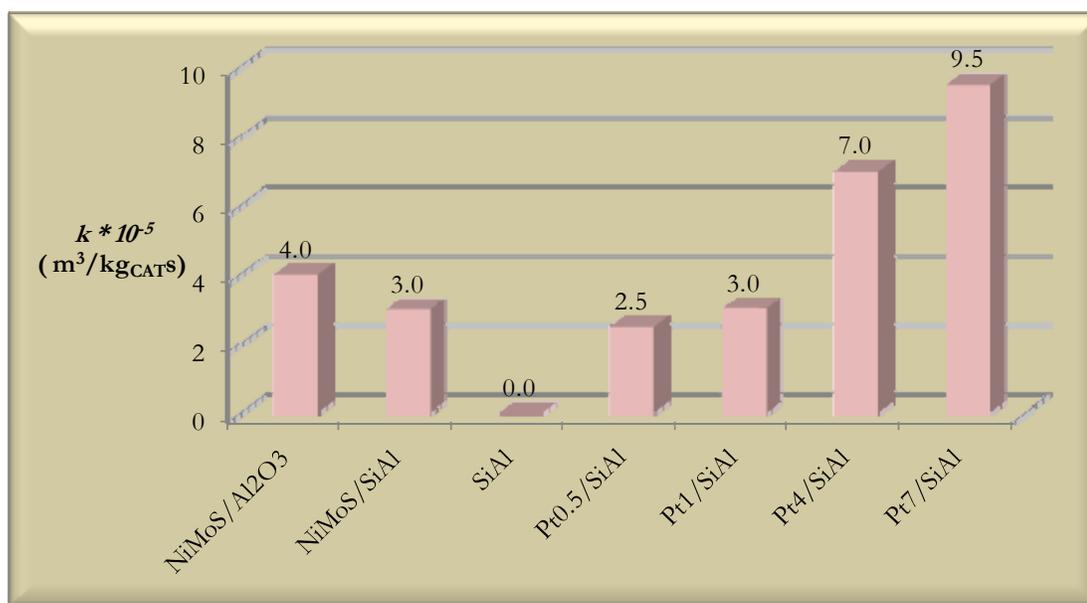


Fig. 7.14 Constantes de velocidad de reacción para soportes y catalizadores reducidos Pt $w$ %/SiAl y NiMoS/SiAl en la HDS de DBT.

que la actividad para catalizadores reducidos con contenidos de Pt por arriba del 4% es mayor a la del catalizador NiMoS/SiAl e incluso que el de referencia NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contrario a la actividad presentada por los catalizadores de Pt05/SiAl y Pt1/SiAl la cual es comparable a los sulfuros soportados en SiAl y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Resultados no esperados dado que a contenidos de Pt por debajo del 1% presentaron partículas de Pt de tamaño pequeño ( $D_p^* = 4.6$  nm y 6.0 nm, respectivamente, *tabla 6.3, pag. 127*) altamente densas sobre la superficie (ver *sección 6.2, pag. 123*) y por tanto más activas, distinto a lo encontrado para catalizadores a contenidos mayores al 4% ( $D_p^* = 15.5$  nm y 16.0 nm, respectivamente, *tabla 6.3, pag. 127*) de baja densidad formando aglomerados. No obstante, estos resultados sugieren que en los catalizadores Pt4/SiAl y Pt7/SiAl se encuentra una alta proporción de especies de Pt de tamaño pequeño que a un contenido de Pt menor, esta suposición es razonable dado el tamaño de partícula heterogéneo encontrado a través de TEM (*fig. 6.6, pag. 25*) y la fuerte interacción metal-soporte determinadas por TPR (*sección 6.5, pag. 129*) y potencial Z (*sección 6.6, pag. 131*). Por otro lado, la actividad de estos catalizadores resultó ser menor que en catalizadores de Pt

tratados con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S, salvo en el caso del catalizador PtS<sub>x</sub>7/SiAl. Por tanto, estas diferencias de actividad se explican por un lado, a una influencia del tamaño de Pt y, por el otro, al tipo de especie formada durante el tratamiento de activación.

Para una mayor comprensión de estos efectos se presenta la evolución de productos de reacción en la HDS de DBT empleando estos catalizadores. Las figuras 7.15A a 7.15H muestran los

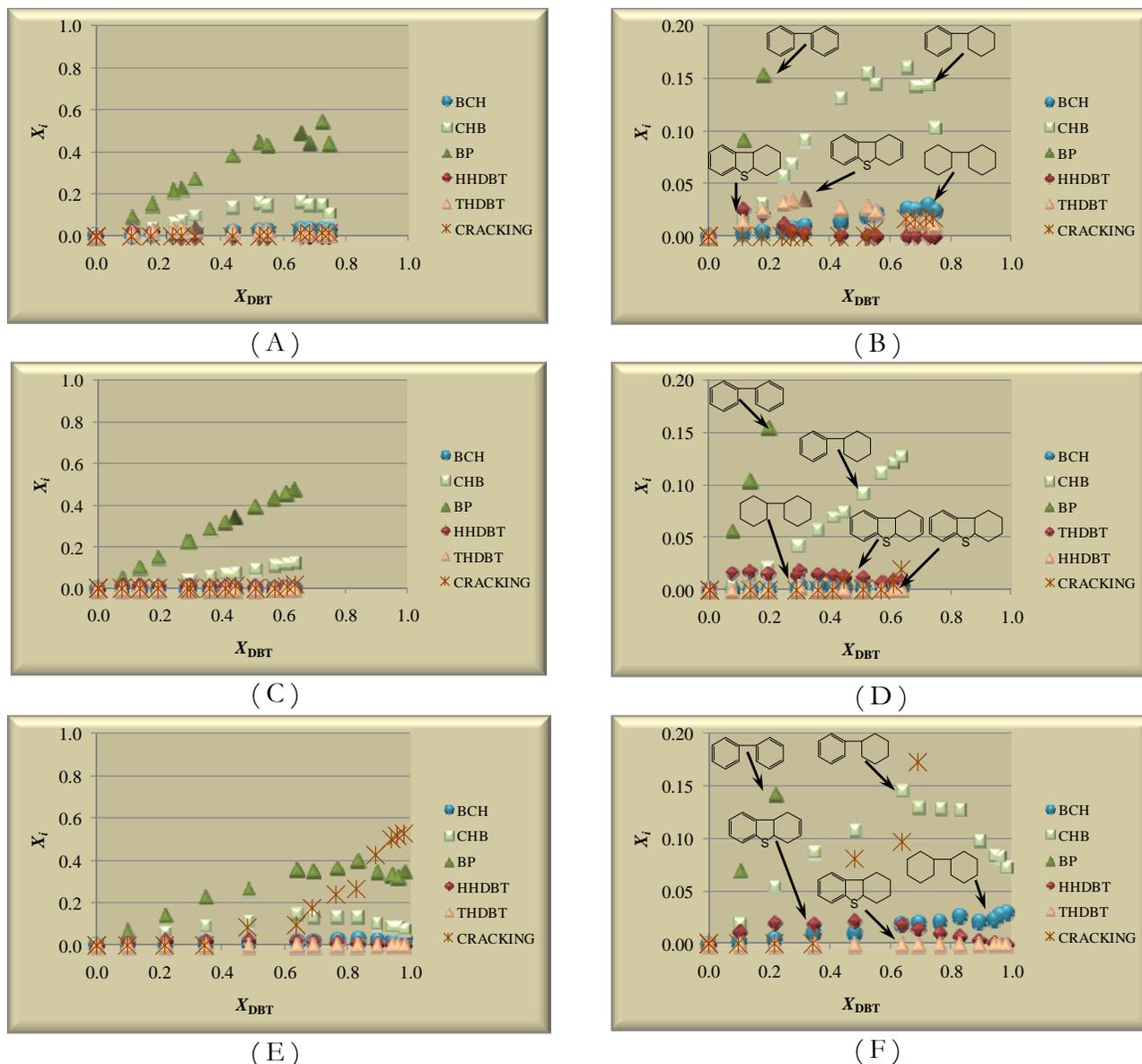


Fig. 7.15 Rendimiento contra conversión de A)Pt05/SiAl escala 1:1, B) Pt05/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, C)Pt1/SiAl escala 1:1, D) Pt1/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, E)Pt4/SiAl escala 1:1, F) Pt4/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, G)Pt7/SiAl escala 1:1, H) Pt7/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2

rendimientos de los productos obtenidos. De acuerdo a estas figuras la reacción procede en una ruta de DDS con BP como producto principal seguido por el CHB y el BCH. Se observan también productos de la HID especialmente HHDBT, contrario a los sulfuros donde el compuesto hidrogenado es el THDBT. Sin embargo, la mayor proporción del compuesto hidrogenado (BCH) proviene de la hidrogenación subsecuente del BP, similar a lo encontrado en catalizadores sulfuros.

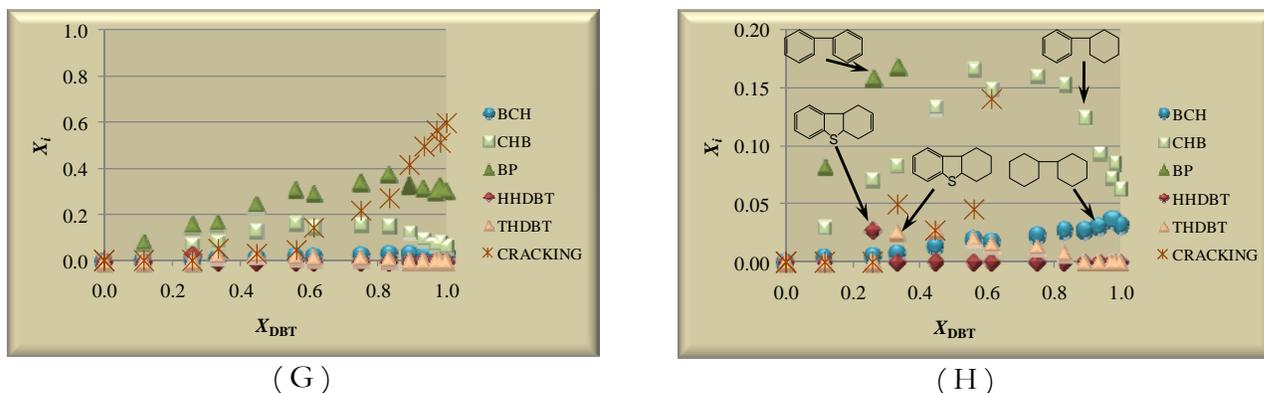


Fig. 7.15 (continuación) Rendimiento contra conversión de A)Pt05/SiAl escala 1:1, B) Pt05/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, C)Pt1/SiAl escala 1:1, D) Pt1/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, E)Pt4/SiAl escala 1:1, F) Pt4/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, G)Pt7/SiAl escala 1:1, H) Pt7/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2

Por otro lado, es notable el incremento en la cantidad de compuestos de CRACKING y de hidrogenación (CHB; BCH e intermediarios HHDBT y THDBT) con el contenido de Pt. Por tanto, si bien estos resultados indican que la reacción procede en una ruta de DDS al parecer un aumento en el tamaño de partícula produce una mayor cantidad de compuestos de HID susceptibles de transformación a compuestos de CRACKING. Esto coincide con lo encontrado por Prins et al. en la HDS de dialquildibenzotiofenos [23-24]. De acuerdo a sus resultados un aumento en el tamaño de partícula propicia la formación de sitios tipo *terrazza* donde se puede llevar a cabo una adsorción tipo  $\pi$  de la molécula orgánica hidrogenándola. Esto es congruente con los tamaños de partícula determinados en el capítulo 6 (sección 6.4, pag. 128) y al parecer los sitios Brönsted (sección 6.7, pag. 134) no cubiertos por grandes partículas de Pt, alcanzan a transformar parte de los compuestos hidrogenados a compuestos de CRACKING.

Estos resultados se compararon frente a catalizadores de Pt reducidos soportados en PILC-Zr, lo cuales presentaron una mayor acidez tipo Brönsted, por lo que se esperaría una mayor cantidad de productos de CRACKING provenientes de un reacción de HR, la siguiente sección presenta estos resultados.

### 7.6 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas reducidos: Pt $w$ %/PILC-Zr

La figura 7.16 muestra que los resultados de actividad de catalizadores reducidos Pt $w$ %/PILC-Zr empleados en la HDS de DBT presentan una actividad creciente con el contenido de Pt, y son comparables al catalizador NiMoS/PILC-Zr a contenidos de Pt de 4 y 7% peso. Para iguales contenidos de Pt la actividad resultó ser menor que catalizadores sulfuros de PtS $xw$ %/PILC-Zr. No obstante, estos catalizadores muestran resultados interesantes en el rendimiento hacia productos.

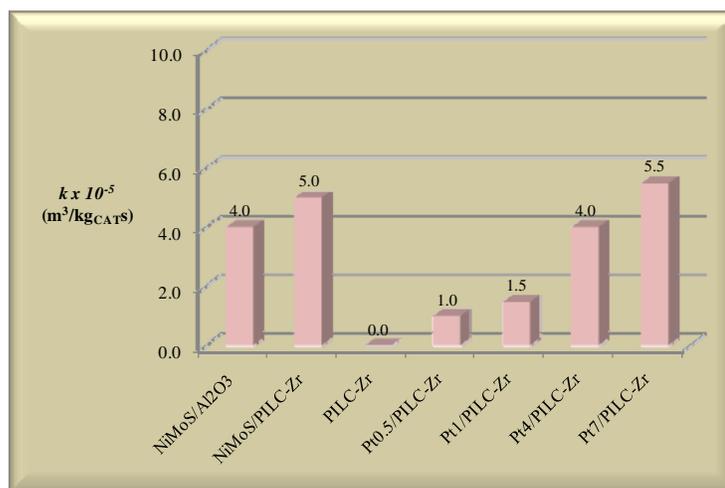


Fig. 7.16 Constantes de velocidad de reacción para un pseudo primer orden de soportes y catalizadores reducidos Pt $w$ %/PILC-Zr y NiMoS/ PILC-Zr en la HDS de DBT.

Las figuras 7.17A a 7.17H muestran los rendimientos de los productos de reacción en la HDS de DBT de catalizadores Pt $w$ %/PILC-Zr. De acuerdo con estos resultados, la reacción procede por una ruta de DDS con BP como producto principal seguido por CHB y BCH, aunque también se detectó la formación de productos provenientes de una ruta de HID (THDBT y HHDBT). Asimismo se puede observar que tanto productos de DDS (BP) como de HID (CHB, BCH) aumentan con el contenido de Pt, excepto no obstante, los compuestos de CRACKING que se mantienen constantes a contenidos de Pt por arriba del 1% peso. En efecto, para el catalizador Pt05/PILC-Zr la figura 7.17A muestra que los productos principales son BP y productos de CRACKING, seguidos de los productos intermedios (THDBT y HHDBT) y productos de HID (CHB y BCH) por debajo de un  $X_i$  de 0.005. A una escala mayor la figura 7.17B confirma esta distribución de productos, la cual indica que la reacción procede mediante una DDS hacia el BP en competencia con una HID hacia

los intermediarios, la ausencia de estos sugiere una rápida transformación hacia el CHB formado

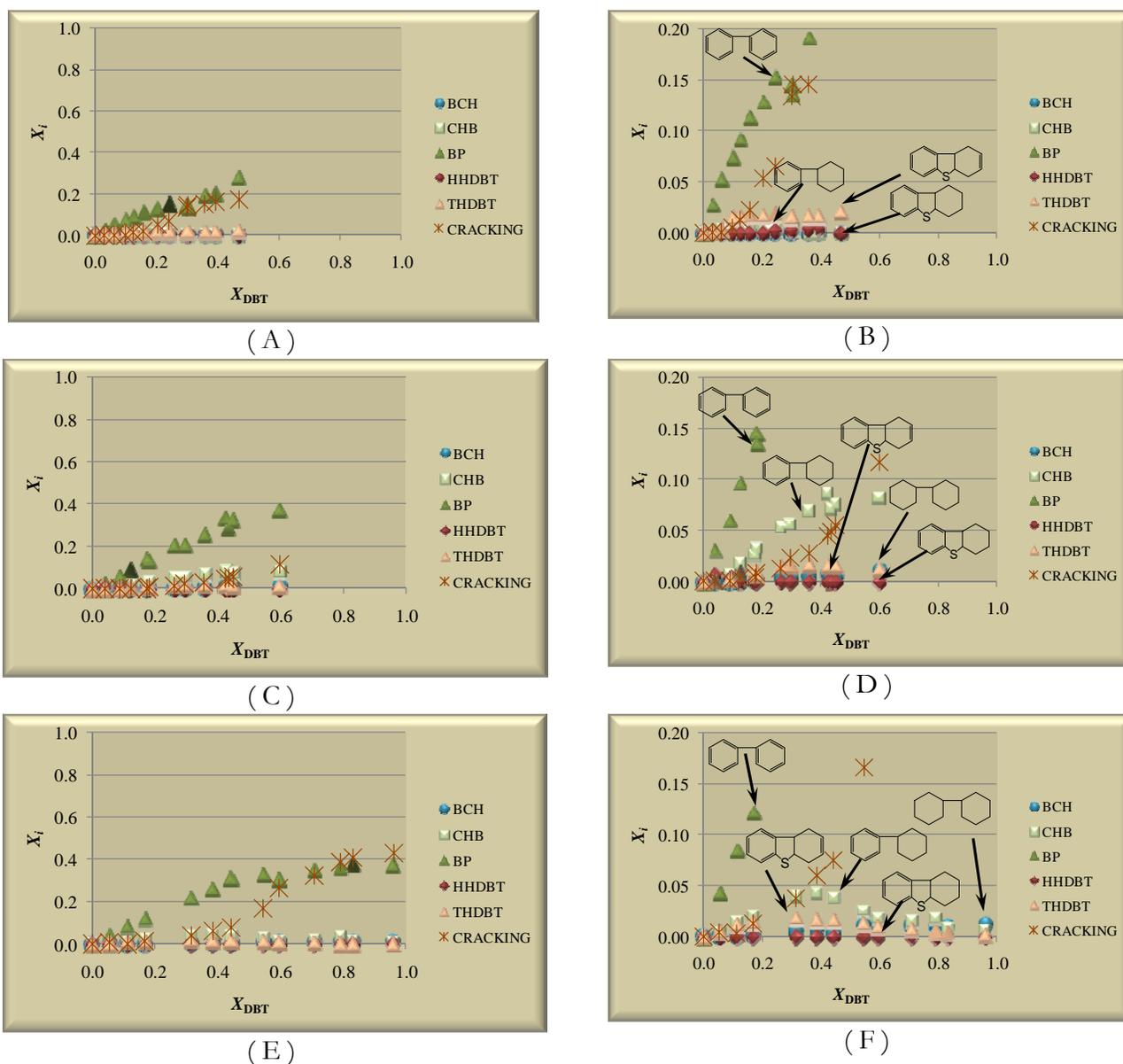


Fig. 7.17 Rendimiento contra conversión de A)Pt0.5/PILC-Zr escala 1:1, B) Pt0.5/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, C)Pt1/PILC-Zr escala 1:1, D) Pt1/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, E)Pt4/PILC-Zr escala 1:1, F) Pt4/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, G)Pt7/PILC-Zr escala 1:1, H) Pt7/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2

también por la HID de BP, así mismo el bajo rendimiento encontrado para el CHB sugiere una rápida transformación hacia el BCH y finalmente hacia compuestos de CRACKING. Este comportamiento se intensifica a contenidos de Pt mayores a 0.5%, excepto para el BP y CRACKING que se mantienen constantes a contenidos del 4 y 7%. Por ejemplo, en el caso del

catalizador Pt7/PILC-Zr se puede observar que después de 8h de reacción se alcanza una conversión total del DBT, el  $X_i$  del BP es de 0.4 igual que para el catalizador Pt4/PILC-Zr e inferior para Pt0.5/PILC-Zr y Pt1/PILC-Zr; el CHB alcanza un  $X_i$  igual a 0.2 superior al encontrado para catalizadores por debajo del 4%; en el caso del BCH se encontró un  $X_i$  cercano a 0.05 mayor al encontrado a contenidos de Pt menor al 7%.

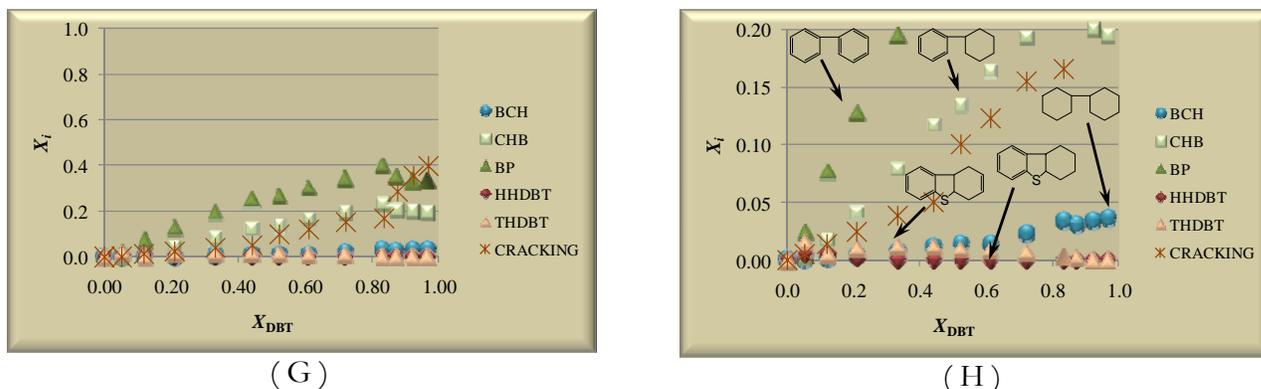


Fig. 7.17 (continuación) Rendimiento contra conversión de A)Pt0.5/PILC-Zr escala 1:1, B) Pt0.5/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, C)Pt1/PILC-Zr escala 1:1, D) Pt1/PILC-Zr a rendimientos por debajo del 0.2, E)Pt4/PILC-Zr escala 1:1, F) Pt4/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2, G)Pt7/PILC-Zr escala 1:1, H) Pt7/PILC-Zr a rendimientos por debajo de 0.2

De acuerdo a estos resultados la reacción procede a través de una DDS en competencia con una HID de compuestos intermediarios, éstos últimos en transformación rápida en una ruta  $\text{CHB} \rightarrow \text{BCH}$  en paralelo con compuestos de CRACKING provenientes de una reacción de HR. Esta transformación rápida a compuestos de HID confirma la alta capacidad hidrogenante de estos catalizadores tal como se había comentado para el caso de catalizadores de NiMoS/PILC-Zr y los tratados con PtS<sub>x</sub>/PILC-Zr. Por tanto, la reacción procede conforme al esquema reaccional propuesto en la figura 7.4. En este caso la reacción ocurre en una ruta (1')-(1), (2), (3), (4)-(5) y (6), similar a lo encontrado para el catalizador NiMoS/PILC-Zr.

Este comportamiento se puede explicar, por dos factores principales: el primero, por el sitio metálico, y el segundo, por la acidez tipo Brönsted de la PILC-Zr. Respecto al sitio metálico, es claro de los resultados anteriores, que al aumentar el contenido de Pt, y en consecuencia el tamaño de partícula (sección 5.2.5, pag. 103), se presenta un aumento en el rendimiento fraccional de los compuestos de HID (CHB y BCH, principalmente) provenientes del BP. Esto es contrario a la idea de que las reacciones de HID son insensibles a la estructura [25-26]. Sin embargo, en un trabajo reciente Prins et al. [24, 25] determinaron que para la hidrogenación se requieren de grandes

aglomerados de sitios activos, formando *dislocaciones extendidas* tipo *terrazas*, para la adsorción  $\pi$  de los reactantes, lo cual se mejora con el tamaño de partícula. Esto coincide con lo observado para los catalizadores de Pt $w$ %/PILC-Zr.

Respecto a la acidez, en el capítulo 5 (*sección 5.5, fig. 5.18, pag. 110*) se encontró una disminución de los sitios Brönsted al aumentar el contenido de Pt., este efecto se atribuyó a que grandes aglomerados de partículas cubren preferencialmente dichos sitios. De acuerdo a la literatura, los sitios Brönsted podrían crear una deficiencia de electrones resistentes al S propiciando una alta actividad [26-30], lo anterior es congruente con lo encontrado para catalizadores de Pt $w$ %/PILC-Zr. De esta manera, conforme a lo observado en las figuras 7.17A – 7.17H, los sitios Brönsted disponibles transforman a moléculas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas (BCH y CHB, respectivamente), las cuales son más susceptibles a formar compuestos de CRACKING.

Para una visualización más sencilla de lo anterior, en la figura 7.18A se agruparon los rendimientos fraccionales obtenidos en la HDS de DBT mediante catalizadores Pt $w$ %/PILC-Zr para una conversión fraccional de 0.4. Adicionalmente, por comparación, en la figura 7.18B se muestran los rendimientos para los catalizadores de Pt $w$ %/SiAl. Respecto a la figura 7.18A, se puede observar que

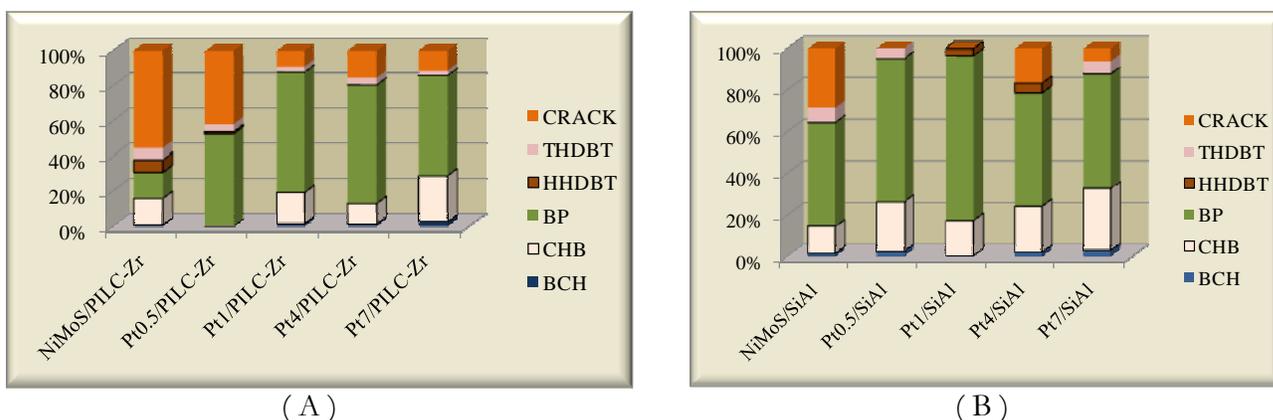


Fig. 7.18 Rendimientos hacia productos de la HDS de DBT de catalizadores A) NiMoS/PILC-Zr y Pt $S_xw$ %/PILC-Zr, B) Pt $w$ %/PILC-Zr y NiMoS/PILC-Zr a una conversión fraccional de 0.4.

el catalizador NiMoS/PILC-Zr presenta una distribución de productos distinta a la encontrada para catalizadores de Pt. De acuerdo a esta figura, NiMoS/PILC-Zr presenta una alta proporción de compuestos de CRACKING lo cual se explica a partir de los sitios Brönsted disponibles y a la alta capacidad hidrogenante de este catalizador. En el caso de catalizadores de Pt soportados en PILC-Zr se puede observar una mayor proporción hacia BP comparado a lo obtenido para el catalizador NiMoS/PILC-Zr, y que esta proporción de BP disminuye conforme el contenido de Pt aumenta. De

igual manera, se observa un aumento con el contenido de Pt del CHB y BCH, acompañados de trazas de HHDBT y THDBT, mientras que la proporción a compuestos de CRACKING permanece invariable a contenidos de Pt mayores al 1%. Estos resultados sólo se pueden explicar a partir de sitios metálicos hidrogenantes generados por un aumento en el tamaño de partícula, y de sitios Brönsted expuestos en la vecindad de la partícula metálica.

Por otro lado, un efecto similar se encontró para los catalizadores NiMoS y Pt soportados en SiAl. Como se puede observar en la figura 7.18B, tanto el catalizador NiMoS como los de Pt presentan una distribución de productos similar, donde el BP es el compuesto mayoritario. Asimismo, se puede observar que los compuestos de HID como el CHB y el BCH aumentan con el contenido de Pt, por lo que como en el caso de los catalizadores Pt<sup>w</sup>%/PILC-Zr, se presenta también un efecto del tamaño de partícula. No obstante, el bajo contenido de productos de CRACKING hace suponer que los efectos de acidez no son tan importantes como en el caso de catalizadores sobre PILC-Zr lo cual está en acuerdo con lo observado en el capítulo 6 (sección 6.7, pag. 132).

Finalmente, de estos resultados se puede observar que los catalizadores de NiMoS/PILC-Zr y de Pt<sup>w</sup>%/PILC-Zr, presentan una mayor cantidad de compuestos hidrogenados tales como CHB, BCH, HHDBT y THDBT que los catalizadores correspondientes soportados en SiAl, los cuales muestran una mayor proporción hacia BP. Es evidente también que para catalizadores soportados en PILC-Zr la cantidad de compuestos de CRACKING es mayor que la encontrada en catalizadores soportados en SiAl; no obstante, el resultado no es del todo adverso considerando que estos productos de CRACKING son compuestos nafténicos, alquil nafténicos y algunos arenos monolaquilados, tales como los mostrados en la figura 7.4. Dichos compuestos son todavía moléculas aprovechables para la obtención de combustibles. En conclusión, los catalizadores NiMoS/PILC-Zr y de Pt<sup>w</sup>%/PILC-Zr presentan propiedades catalíticas desulfurantes e hidrogenantes que pueden ser adaptadas para el tratamiento de moléculas en reacciones de *HDS profunda*.

De esta manera, tal como se revisó en el capítulo I y II (secciones 1.4.2 y 2.2.1) en las reacciones de *HDS profunda* intervienen moléculas poco reactivas y donde, se ha determinado [31-35], que la ruta principal para su transformación es la ruta de HID. Por lo tanto catalizadores de Pt sobre PILC-Zr y SiAl serían buenos candidatos a estas reacciones. En este sentido, la siguiente sección muestra los resultados exploratorios de la HDS del 4,6DMDBT mediante el empleo de catalizadores de Pt soportados en PILC-Zr y SiAl.

### 7.7 Hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas reducidos: Pt1/SiAl y Pt1/PILC-Zr

Para esta reacción se eligieron catalizadores con un contenido de Pt del 1% económicamente permisible para procesos industriales. La figura 7.19 muestra las constantes de velocidad de reacción para un pseudo primer orden de los catalizadores Pt1/SiAl y Pt1/PILC-Zr en la HDS de 4,6DMDBT, comparados a un catalizador de referencia de Pt1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y expresados en mol de 4,6DMDBT transformados por unidad de superficie de catalizador (m<sup>2</sup>) y unidad de tiempo (s). De acuerdo a la figura, se puede observar que la actividad para estos catalizadores esta en el orden: Pt1/SiAl > Pt1/PILC-Zr > Pt1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado puede ser atribuible a la alta densidad de partículas de Pt de tamaño pequeño sobre el soporte de la SiAl (sección 6.4, pag. 128) a diferencia del catalizador de Pt1/PILC-Zr y el de referencia sobre alúmina. No obstante, el catalizador de

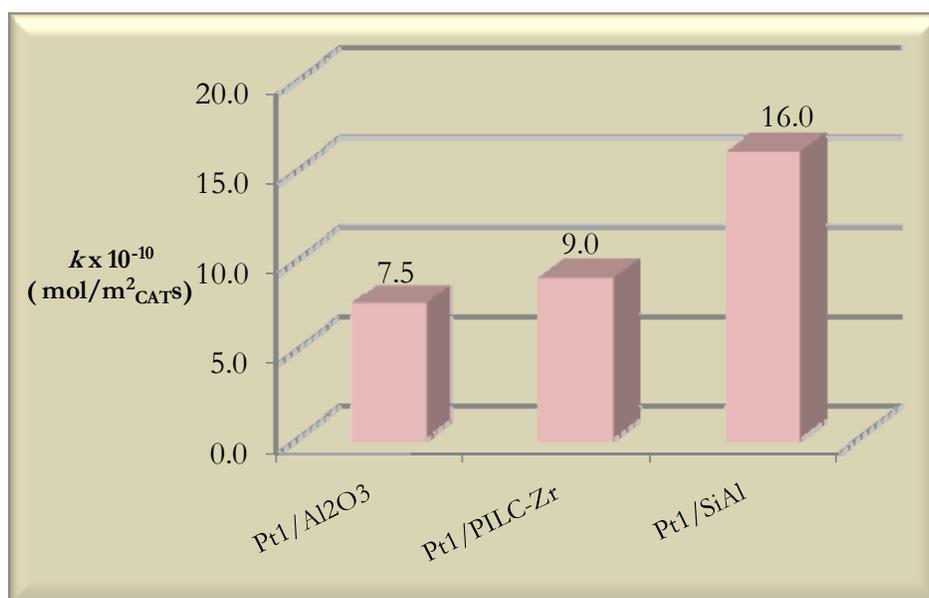


Fig. 7.19 Constantes de velocidad de reacción para soportes y catalizadores reducidos Pt1/PILC-Zr, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de 4,6DMDBT.

Pt1/PILC-Zr presenta una actividad superior a la del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en este caso atribuible a sus propiedades hidrogenantes y a la acidez superficial tipo Brönsted de la PILC-Zr (sección 5.5, pag. 108). Un análisis de la evolución de sus productos podría proporcionar una mayor información acerca del comportamiento de estos catalizadores. En las figuras 7.20 – 7.21 se muestran los rendimientos contra conversión de los productos de reacción de los catalizadores Pt1/SiAl y Pt1/PILC-Zr en la HDS del 4,6DMDBT. En esta reacción se obtuvieron principalmente

3,3DMBCH, 3,3 DMCHB, 3,3DMBP, 4,6 HHDMDBT, 4,6 THDMDBT, CRACKING los cuales aparecen en la figura 7.20, por simplificación del análisis el 3,3DMBCH y 3,3 DMCHB se integraron en compuestos de hidrogenación (HYD46) y al 3,3DMBP como productos de desulfuración (DDS46). De acuerdo a la figura 7.20A, se puede observar una mayor cantidad de productos de CRACKING seguido por productos de HYD46, lo cual sugiere una ruta de hidrogenación directa. Esta premisa puede ser verificada mediante el análisis de la evolución completa de esta reacción. En la figura 7.20B, se puede observar que el 4,6THDMDBT y el 4,6HHDMDBT están presentes desde el inicio de la reacción los cuales alcanzan un máximo a una conversión de 0.7. Este resultado indicaría que parte de los compuestos de HYD46 provienen de estos intermediarios. En el caso de

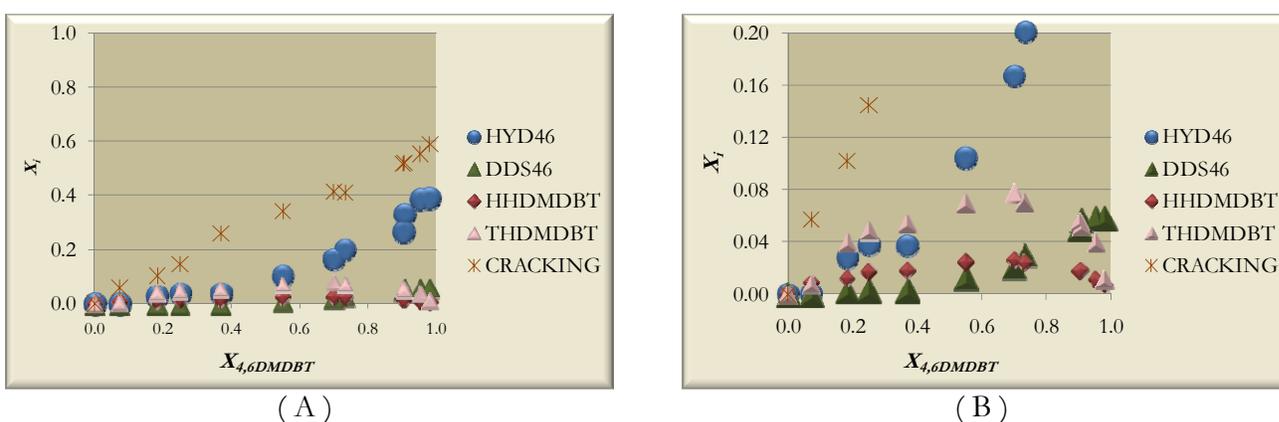


Fig. 7.20 Rendimiento contra conversión de A) Pt1/SiAl, B) Pt1/SiAl a rendimientos menores al 0.2.

los compuestos de DDS46 se observa que éste es significativo hasta conversiones mayores a 0.6, por tanto, esto significa que la formación de compuestos de HYD46 proviene más de una ruta de HID que de una ruta de DDS, resultado inesperado para este catalizador que hasta el momento había presentado una ruta preferencial por la ruta de DDS. No obstante, este resultado coincide con las rutas reaccionales propuestas en la literatura y revisados en el capítulo 2 [22 – 24, 31-33]. De acuerdo con esto, la ruta de DDS sería más complicada que la ruta de hidrogenación, debido a los impedimentos estéricos de los metilos adyacentes al átomo de S, esto dejaría sólo la posibilidad para que preferencialmente las moléculas del 4,6DMDBT presenten una adsorción  $\pi$  y los anillos aromáticos sean hidrogenados en el sitio metálico, al parecer el tamaño de partícula de Pt del catalizador Pt1/SiAl (6.0 nm, sección 6.4, pag. 128) es adecuado para la formación de intermediarios hidrogenados más fáciles de hidrodesulfurar.

Para el catalizador Pt1/PILC-Zr, la figura 7.21 muestra la distribución de productos en la HDS del 4,6DMDBT. De acuerdo con la figura 7.30A, en 8h de reacción se alcanzó una conversión cercana a 0.7, inferior que en el caso del Pt/SiAl, con una distribución hacia productos de CRACKING, HYD46 y DDS46, productos todavía aprovechables para la transformación de combustibles (Apendice E). Al analizar la figura 7.30B, se puede observar que a bajas conversiones ( $< 0.2$ ) se presentan

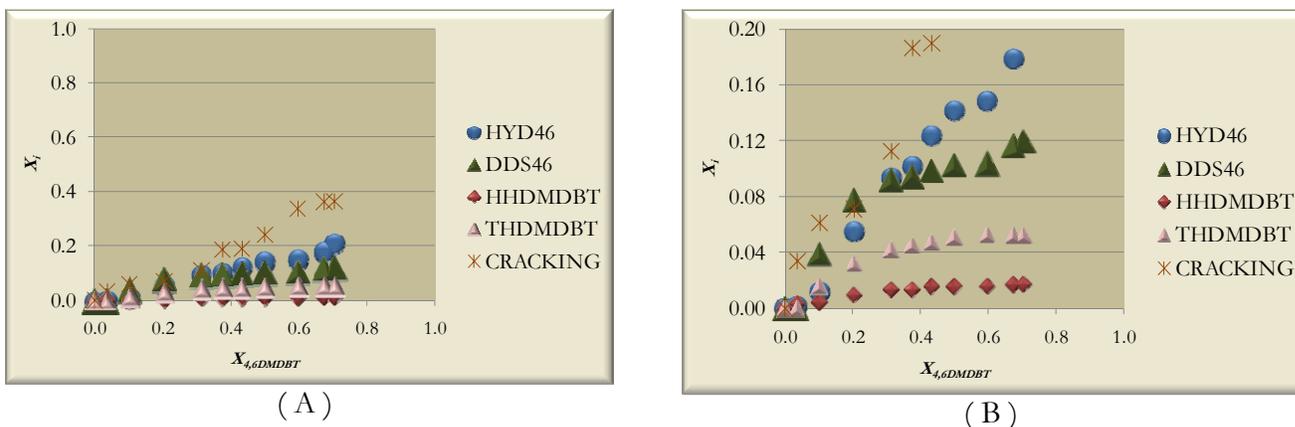


Fig. 7.21 Rendimiento contra conversión de A) Pt1/PILC-Zr, B) Pt1/PILC-Zr a rendimientos menores a 0.2.

productos de CRACKING los cuales podrían provenir de compuestos intermediarios como 4,6THDMDT y 4,6HHDMDT, aunque también a estas conversiones se tiene la presencia de compuestos de DDS46. A conversiones mayores a 0.2 se observa que el rendimiento de los compuestos de DDS46 comienza a disminuir conforme los compuestos de HYD46 aumentan progresivamente hasta un rendimiento menor a 0.2. Este comportamiento también resulta inesperado dados los resultados encontrados en la HDS de DBT y en la HID de BP. No obstante, se pueden explicar como sigue: En primer lugar, para conversiones menores a 0.2, la transformación a compuestos de DDS46 puede ser posible a condición de que se eviten los impedimentos estéricos, la acidez tipo Brönsted presente en este catalizador generaría las condiciones para que una isomerización de los metilos hacia las posiciones 3 y 7 se lleve a cabo, como se ha observado en catalizadores del tipo zeolita [14, 16-18, 30-32]. En segundo lugar, a conversiones por arriba de 0.2 la formación de compuestos de HYD46 es debido a la transformación de los compuestos de DDS46, lo cual coincide con lo observado en las secciones 7.1, 7.2, 7.4 y 7.6 respecto a la alta función hidrogenante de este catalizador. Por tanto, al parecer los sitios ácidos Brönsted, así como el sitio metálico interactúan en la transformación de esta molécula.

A través de estos resultados se podría establecer un modelo estructural de cómo se encontraría la fase activa y de cómo se llevaría a cabo la reacción en éste tipo de materiales.

En el siguiente capítulo se discuten estos resultados.

---

## Referencias del Capítulo 7

---

- [1] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth (1996), *Hydrotreatment Catalysis*, Springer-Verlag, Germany.
- [2] F. Bataille, J-L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire (2000), E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, **Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism**, *J. of Catal.* 191, 409–422.
- [3] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G Pérot, M. Lemaire (2003), **Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges**, *Catal. Today* 84, 129–138.
- [4] M. Ergorova, R. Prins (2004), **Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *J. of Catal.* 224, 278–287.
- [5] C.-E. Hèdoire, C. Louis, A. Davidson, Michèle Breyse, F. Maugé and M. Vrinat, (2003) **Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on  $\beta$ -zeolites of various acidities**, *J. of Catalysis* 220, 433–441.
- [6] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, (2008) **Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 130, 3–13.
- [7] D. Hamon, M. Vrinat, M. Breyse, B. Durand, F. Mosoni, T. des Courieres, (1991) , *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100, 933.
- [8] M. Breyse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Perot (2001), **New aspects of catalytic functions on sulfide catalysts**, *Catal. Today* 66, 15–22
- [9] M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G Pérot, M. Lemaire (2003), **Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges**, *Catal. Today* 84, 129–138
- [10] A Logadottir, P. G. Moses, B. Hinnemann, N.Y. Topsøe, K. G. Knudsen, H. Topsøe, J.K. Nørskov (2006), **A density functional study of inhibition of the HDS hydrogenation pathway by pyridine, benzene, and H<sub>2</sub>S on MoS<sub>2</sub>-based catalysts**, *Catal. Today* 111, 44–51
- [11] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe (2008), **Recent STM, DFT and HAADF-**

- STEM studies of sulfide-based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects**, *Catal. Today* 130, 86–96
- [12] M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe (2007), **The morphology of MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Co–Mo–S, Ni–Mo–S and Ni–W–S nanoclusters in hydrodesulfurization catalysts revealed by HAADF-STEM**, *Catal. Today* 123, 31–36
- [13] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov (2007), **The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS<sub>2</sub> catalysts at realistic conditions: A density functional study**, *J. of Catalysis* 248, 188–203.
- [14] M. J. Vissenberg, P. W. de Bont, W. Gruijters, V. H. J. de Beer, A. M. van der Kraany, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, (2000) **Zeolite Y-Supported Cobalt Sulfide Hydrotreating Catalysts III. Prevention of Protolysis and the Effect of Protons on the HDS Activity**, *J. of Catal.* 189, 209–220.
- [15] R.A. Dalla Betta, M. Boudart, (1973) in: H. Hightower (Ed.), *Proc. 5th Int. Cong. on Catalysis*, North Holland, Amsterdam, p. 1329.
- [16] H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, (1999) **Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation**, *Catal. Today* 50, 63–71.
- [17] L.L.Bihan, Y. Yoshimura, (2002) **Control of hydrodesulfurization and hydrodearomatization properties over bimetallic Pd-Pt catalysts supported on Yb-modified USY zeolite**, *Fuel* 81, 491–494.
- [18] T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K. K. Bando, N. Matsubayashi, M.Toba, Y. Yoshimura, (2005) **Effect of noble metal particle size on the sulfur tolerance of monometallic Pd and Pt catalysts supported on high-silica USY zeolite**, *Appl. Catalysis A: General* 286(2), 249–257.
- [19] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, (2002) **Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts**, *Appl. Catalysis A: Gen.* 225, 223–237.
- [20] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, (2000) **Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts**, *J. of Catalysis* 189, 184–194.
- [21] A. Corma, A. Martínez and V. Martínez-Soria, (1997) **Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts**, *J. of Catal* 169, 480–489.
- [22] W.R.A.M Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, (1999) **Development of deep hydrodesulfurization catalysts II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene**, *Fuel Process. Technology* 61, 103 - 116.
- [23] A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins, (2006) **Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts**, *J. of Catal.* 242, 207–216.
- [24] A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins, (2007) **Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts supported on amorphous silica-alumina**, *Catal. Today* 123, 198–207.
- [25] M. Sanati, B. Harrysson, M Faghihi, B. Gevert, S. Jaras (2002), *Catalytic Hydrodearomatization*, *Catalysis* 16, The Royal Society of Chemistry, 1–42.
- [26] Shawn D. L., Vannice M.A., (1993) **Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt catalysts I Benzene Hydrogenation**, *J. of Catal.* 143, 539–553.

- [27] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, (1999) **Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s**, *Appl. Catal. A: General* 188, 3–35.
- [28] L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher, (2002) **Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation?** *Catal. Today* 73, 105–112.
- [29] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2001) **Sulfur-Tolerant Pt-Supported Zeolite Catalysts for Benzene Hydrogenation I. Influence of the Support**, *J. of Catalysis* 201, 60–69 (2001).
- [30] O. Cairon, K. Thomas, A. Chambellan, T. Chevreau, (2003) **Acid-catalysed benzene hydroconversion using various zeolites: Brønsted acidity, hydrogenation and side-reactions**, *Appl. Catalysis A: General* 238, 167–183.
- [31] F. Bataille, J-L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire (2000), E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, **Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism**, *J. of Catal.* 191, 409–422.
- [32] F. Bataille, J-L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, (2001) **Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts**, *Catal. Letters* 71(3-4), 139-145.
- [33] M. Ergorova, R. Prins (2004), **Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *J. of Catal.* 224, 278–287.
- [34] Bej S. K., Maity S. K., Turaga U. T. (2004), **Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies**, *Energy & Fuels* 18(5), 1227 – 1237 (y referencias ahí citadas).
- [35] H. Wang, R. Prins (2009), **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, *J. of Catal.* 264, 31–43.

---

## PARTE IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES

---

# 8.

---

## Discusión General

---

A continuación se realiza una síntesis de tres puntos importantes considerados en este trabajo como son el efecto del soporte, la influencia del contenido de Pt y las diferencias en actividad/selectividad de catalizadores de Pt y los sulfuros de NiMo en reacciones de HDS/HID.

---

### *8.1 Propiedades Texturales*

---

En reacciones catalíticas de HDT donde se tienen sulfuros soportados en sólidos porosos, es un principio fundamental considerar que el *soporte*, posea una superficie amplia donde la fase activa pueda dispersarse y, de esta manera, se encuentren expuestos un mayor número de *sitios activos* [1-4]. Asimismo, es importante también considerar otras *propiedades texturales* como el  $V_p$  y el  $d_p$ , sobre todo debido al tipo de moléculas de tamaño grande presentes en las cargas para producir diesel, según lo revisado en el capítulo 2 (*sección 2.2.1*). En la literatura se han determinado algunos *diámetros moleculares críticos* ( $d_c$ ) de las moléculas modelo estudiadas en reacciones del HDT, la tabla 8.1 muestra estos valores; asimismo, por comparación se muestran datos de otras moléculas orgánicas.

Tabla 8.1 Diámetros moleculares críticos de moléculas modelo en pruebas del HDT.

| Molécula                             | $d_c$<br>(nm) | Referencias |
|--------------------------------------|---------------|-------------|
| Tiofeno (T)                          | 0.53          | [4]         |
| Benzotiofeno (BT)                    | 0.60          | [5]         |
| Dibenzotiofeno (DBT)                 | 0.80          | [5] y [6]   |
| 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6DMDBT) | 0.63          | [7]         |
| Benceno (B)                          | 0.67          | [4]         |
| Tolueno (T)                          | 0.67          | [4]         |

En la tabla se muestra que el DBT y el 4,6 DMDBT presentan el mayor  $d_c$ , por lo que habría que esperar algún tipo de impedimento debido a materiales microporosos, tal como se ha reportado para materiales tales como zeolitas[8-10]. De acuerdo a los resultados en las *secciones 5.1.2 y 6.1.2 (pags. 87,90 y 117, 120, respectivamente)*, el soporte PILC-Zr y los correspondientes catalizadores NiMoS/PILC-Zr y de Pt $\eta$ %/PILC-Zr, presentan un diámetro de poro  $d_p$  entre 3.7 y 4 nm. Asimismo, para el soporte de SiAl y sus catalizadores NiMoS/SiAl y de Pt $\eta$ %/SiAl, los correspondientes  $d_p$  se encuentran entre 3.8 y 4.8 nm. Por lo que para ambos materiales presentan un valor de ca. 10 veces más grande que los  $d_c$  de la tabla 8.1. Por tanto, se determinó que los catalizadores NiMoS/PILC-Zr y de Pt $\eta$ %/PILC-Zr así como los de NiMoS/SiAl y de Pt $\eta$ %/SiAl presentan tamaños de poro adecuados para el tratamiento de moléculas como el DBT o el 4,6DMDBT. Este resultado es importante para el caso de los catalizadores soportados en PILC-Zr debido a que estos también pueden presentar  $d_p$  del orden de microporos (< 2nm) inaccesibles o muy estrechos para las moléculas organoazufradas. En acuerdo con las figuras. 5.1A – 5.1F (*pags. 87 - 90*) para los catalizadores soportados sobre PILC-Zr, la región I de las figuras correspondería a la superficie microporosa del catalizador, sin embargo la pendiente de esta curva es prácticamente igual a cero, por lo que la microporosidad es despreciable comparada a la estructura mesoporosa ( región II a III ). En efecto, tal como ya se señaló, la figura 5.2 (*pag. 90*) muestra mayoritariamente una distribución de tamaños de poro centrada en 4 nm valor correspondiente al orden de mesoporos. Es evidente que las propiedades texturales ( $S_{BET}$ ,  $V_p$  y  $d_p$ ) no son el único factor para alcanzar una alta actividad, la dispersión, morfología y tamaño de las fases activas influyen también en ese propósito, pero estas últimas dependen de las propiedades fisicoquímicas de los soportes. Las siguientes secciones establecen estos efectos.

## 8.2 Propiedades Estructurales y Morfológicas de soportes y catalizadores de NiMo y Pt

Se ha publicado en la literatura [11-13] que son varios los efectos del soporte sobre la fase activa, entre otros se pueden mencionar diferencias en las propiedades electrónicas, reacciones bifuncionales debido a la presencia de sitios ácidos y diferencias en la morfología de las fases activas, considerando la alúmina como referencia en la mayoría de los casos [12]. En cuanto a la morfología de fases activas, poco se ha estudiado en soportes tipo PILC-Zr sobre sus efectos en NiMo o bien metales nobles como Pt. En esta sección se discuten los resultados de caracterización sobre la estructura y morfología de las fases activas sobre la PILC-Zr, presentados en el *capítulo 5*. De igual manera se estudian las diferencias estructurales y morfológicas de estas fases activas con el soporte de SiAl analizado en el *capítulo 6*.

### *i) Soporte de PILC-Zr y catalizadores de fases soportadas de NiMoS y Pt.*

La estructura laminar de las arcillas puede ser detectada por DRX mediante la reflexión basal característica  $d(001)$ , el corrimiento de este pico principal hacia ángulos pequeños es un indicativo del hinchamiento de la estructura laminar [14-18]. Así, cuando la arcilla intercambia sus cationes de balance por cationes de diámetro atómico amplio este pico se desplaza hacia la izquierda y su posición a esos ángulos de difracción son considerados para indicar que el pilareo se ha efectuado, y estimar el espacio entre láminas construido en este proceso. En la figura 5.3 se observa el cambio estructural de la arcilla cuando experimenta dicho proceso. De acuerdo con los resultados estimados a partir de la ley de Bragg (*ecn. 4.1, secc. 4.3.2*) y el ángulo de difracción del pico principal en dicha figura, el espaciamiento interlaminar correspondiente es igual a 1.8 nm, dos veces más grande que el espacio interlaminar de la arcilla original. No obstante, este espaciamiento representa la distancia entre dos láminas incluyendo una de ellas. De esta manera, la altura entre láminas se obtiene substrayendo el espesor correspondiente de una hoja de esmectita (0.96 nm [14]) al valor registrado. Por tanto, la distancia interlaminar es igual a 0.84 nm espacio aprovechable para la adsorción de moléculas de tamaño grande. Por otro lado, el ensanchamiento de este pico y su baja intensidad indica que la arcilla sufrió cambios estructurales durante el proceso de pilareo. Se ha reportado [14, 16-18] que este rearrreglo es causado por la acidez de la solución pilareante durante el proceso de pilareo [17] y corresponde a estructuras laminares en orientaciones irregulares que la literatura ha dado en llamar estructura de “*naipes*” [16, 18]. Este resultado, lejos de ser adverso, favorece la

creación de una mesoporosidad adicional debido a los rearrreglos de estas láminas lo cual coincide con lo observado en los resultados de fisisorción de N<sub>2</sub>.

Asímismo, de acuerdo a la figura 5.4 la incorporación del Mo en la PILC-Zr causó también reducción del pico principal en los catalizadores calcinados antes de sulfuración. Este efecto podría deberse no sólo a partículas de Mo depositadas en la superficie sino también debido a partículas de MoO<sub>x</sub> entre la láminas de la PILC-Zr limitadas por el espacio interlaminar ocasionando tensiones dentro de la estructura y llevando a un rearrreglo de la misma. En efecto, de acuerdo a la tabla 5.2 sobre la superficie de la PILC-Zr se tendrían partículas de óxido de tamaño grande proporcionales al tamaño de partículas en la fase sulfuro. Este resultado se verificó para los catalizadores sulfuros mediante la estimación de los tamaños de partícula en las imágenes de HRTEM, como la de la figura 5.8. De acuerdo al análisis estadístico se encontraron partículas con un tamaño igual a  $6.0 \pm 2$  nm, tamaño significativamente menor que aquellos encontrados de los resultados de DRX de las muestras calcinadas y con un número de apilamientos mayor a 4. De igual manera para el catalizador sulfuro promovido con Ni se encontró un tamaño de partícula de  $5.2 \pm 1.5$  nm, un valor 15% menor respecto a las partículas del MoS<sub>2</sub>, asimismo el número de apilamientos es igual a 3. Por tanto, estos resultados muestran un efecto importante del soporte sobre las fases activas, tal como se ha reportado en otros sistemas con propiedades ácidas como las zeolitas o bien alúmina [10-12]. Así mismo la longitud de las láminas y el número de apilamientos son importantes debido a los efectos que pueden producir en la actividad y selectividad en reacciones de HDT tal como lo ha reportado Vrinat et al. [21], los cuales se discutirán más adelante en la sección de actividad y selectividad.

Por otro lado, en el caso de catalizadores Pt $w\%$ /PILC-Zr, en las figura 5.10A-5-10D se observaron imágenes de TEM de Pt $w\%$ /PILC-Zr con una baja densidad de partículas de Pt sobre la superficie del catalizador con tamaños de partícula en relación directa con el contenido de Pt. Así, se encontró que para los contenidos de Pt observados el tamaño de partícula aumentó en el orden Pt0.5/PILC-Zr > Pt1/PILC-Zr > Pt4/PILC-Zr > Pt7/PILC-Zr, sin embargo la densidad de partículas de Pt es baja, debido probablemente a un tipo de efecto con el soporte el cual podría ser revelado mediante otra técnicas de caracterización como TPR, la cual se analizará en la *sección 8.3*.

*ii) Soporte de SiAl y catalizadores de fases de Pt*

Los catalizadores de Pt soportados en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron propiedades estructurales notoriamente diferentes a los catalizadores de Pt soportados en PILC-Zr.

En cuanto a los catalizadores de Pt en su fase reducida presentaron, además del halo característico del soporte, la reflexiones cristalinas del Pt  $d(111)$ ,  $d(200)$  y  $d(220)$  las cuales son más pronunciadas conforme el contenido de Pt aumenta. Por medio del ancho a media altura de estos picos y empleando la *ecn. 4.2* (*pag. 72*), se determinó el tamaño de partícula de estos catalizadores a contenidos de Pt mayores al 0.5 % debido a las restricciones de la ecuación de Scherrer. A contenidos de Pt de 1, 4 y 7% se pudo determinar un tamaño de partícula igual a 5, 13 y 25 nm respectivamente. No obstante, de acuerdo a las imágenes de TEM (figura 6.5A-6.5E, *sección 6.2, pags. 123 y 124*) a contenidos por debajo del 1% se encontró un mayor densidad de partículas mientras que por arriba de estos contenidos estas se encuentran formando aglomerados con una baja densidad de partículas (ver p. ej. figuras 6.5D y 6.5E). A contenidos por debajo del 1% los resultados por HRTEM confirmaron tanto los tamaños de partícula como la densidad de las mismas, según lo observado en la tabla 6.3 (*sección 6.4, pag. 128*). Adicionalmente, las imágenes de HRTEM (figuras 6.8A y 6.8B, *pag. 127*) permitieron observar una morfología distinta a la de una cúbica, que posiblemente corresponde a arreglos de átomos de Pt en un arreglo icosaédrico tal como se ha encontrado en partículas de tamaño nanométrico [23]. Esto último es interesante debido a que en este tipo de estructuras se encontrarían diversos planos o sitios donde se podrían llevar a cabo diferentes reacciones, y que podrían explicar el comportamiento de esos catalizadores tal como se ha establecido en la literatura [23-24], no obstante esto requeriría de un estudio más profundo acerca de la estructura de estas partículas, el cual se dejaría como un trabajo a futuro.

De estos resultados se puede concluir, que las partículas de Pt depositadas en PILC-Zr presentan tamaños de partícula más grande que catalizadores de Pt $w$ %/SiAl, este resultado sugiere una interacción metal-soporte mayor en la SiAl que en la PILC-Zr. Como una aproximación, para establecer estas interacciones se realizó un análisis por TPR para ambos tipos de catalizador, adicionalmente se determinó el punto isoeléctrico por medio de la medición del potencial Z de los soportes de SiAl y de PILC-Zr, los resultados se analizaron en el *capítulo 5 y 6*, y se discuten en la siguiente sección

### *8.3 Interacción y localización del metal sobre el soporte: TPR, y Potencial Z*

De acuerdo a los resultados de TPR observados en las figuras 5.15 (*pag. 105*) y 6.9 (*pag. 130*), los catalizadores Pt $n$ %/PILC-Zr y Pt $n$ %/SiAl, respectivamente, presentaron procesos de reducción a temperaturas de magnitud semejante. Sin embargo, se pueden observar diferencias en intensidad y número de picos en estos catalizadores. Para la PILC-Zr a un contenido de 0.5 y 1 % peso de Pt, los perfiles B y C, respectivamente, presentan tres procesos de reducción: a 408 K, asignados a partículas de PtO y PtO<sub>2</sub> grandes localizadas en la superficie; a 468 K, asignados a especies pequeñas de PtO<sub>2</sub> dentro del espacio interlaminar y a 523 K a especies pequeñas de PtO o Pt<sup>2+</sup> entre las láminas de la PILC-Zr. Para los correspondientes catalizadores soportados en SiAl estos tres procesos de reducción se observaron para el catalizador Pt1/SiAl a temperaturas de 413, 463 y 543 K (perfil B, figura 6.9); mientras que para el catalizador Pt0.5/SiAl (perfil A, figura 6.9) se detectó un solo pico de reducción a 463 K correspondiente a especies de PtO<sub>2</sub> pequeños localizados en los poros de la SiAl, aunque a una intensidad menor que los correspondientes a catalizadores soportados en PILC-Zr para ambos contenidos de Pt. Estos resultados indican que sobre la PILC-Zr se presenta un número mayor de partículas de tamaño mayor que en catalizadores soportados en SiAl. Por lo tanto, debido a que el fenómeno de crecimiento de partícula está asociado a las interacciones con el soporte, se puede concluir que en la SiAl existe una mayor interacción con el Pt que en la PILC-Zr, propiciando la formación de partículas de Pt de tamaño pequeño en la SiAl, tal como se observó por TEM y DRX del capítulo 6.

Para contenidos del 4 y 7% peso de Pt los catalizadores PILC-Zr (perfiles D y E de la figura 5.15, *sección 5.3, pag. 105*) presentaron 4 picos principales a temperaturas de: 343 K y 408 K, asignados a especies grandes de PtO y PtO<sub>2</sub> sobre la superficie, respectivamente; a 468 K y 523 K, correspondientes a especies pequeñas de PtO<sub>2</sub> y de PtO o Pt<sup>2+</sup> localizadas dentro de las láminas de la PILC-Zr. Estos picos también se observaron en catalizadores de Pt soportados en SiAl a una temperatura de 343, 413, 463 y 543 K, aunque a una intensidad mayor que los catalizadores correspondientes soportados en PILC-Zr. En efecto, para los catalizadores al 4% y 7% de Pt soportados en SiAl los perfiles D y E de la figura 6.9 presentan un proceso de reducción a 343 K más intenso que los asignados a la PILC-Zr (perfiles D y E de la figura 5.15). La intensidad del pico a la temperatura de 343 K en SiAl indica que las partículas de tamaño mayor se encuentran preferencialmente sobre la superficie, mientras que en la PILC-Zr la baja intensidad de los picos

indica que las especies grandes no son fácilmente reducibles debido a que estas estarían ubicadas en las cavidades mesoporosas provenientes de la deslaminación de la PILC-Zr. Este efecto se esquematiza en la figura 8.1.

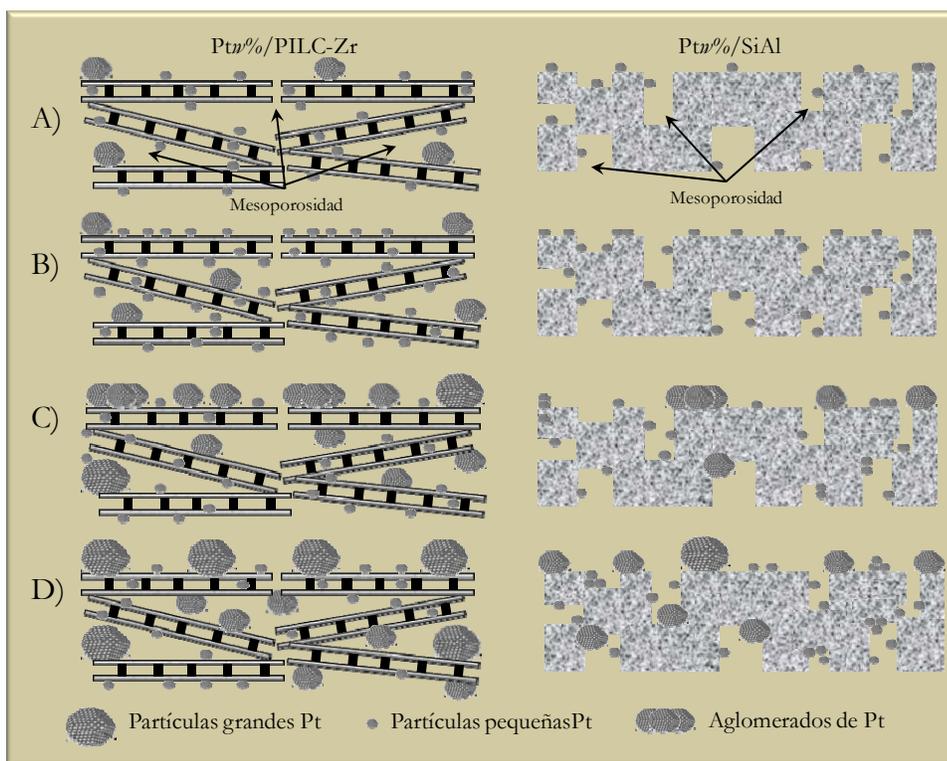


Fig. 8.1 Esquema comparativo de ordenamiento de partículas en catalizadores PtW%/PILC-Zr y PtW%/SiAl a contenidos de Pt de A) 0.5 %, B) 1%, C) 4%, D) 7%.

Por tanto, estos resultados indican una mayor interacción del Pt sobre la SiAl que sobre la PILC-Zr. Estos resultados coinciden con el análisis de los resultados de potencial Z analizados en las secciones 5.4 y 6.6 (secciones 5.4 y 6.6, pags. 107, 132). A través de este análisis se determinó que la PILC-Zr presenta un IEP igual a 1.9 unidades de pH esto significa que en ambientes de impregnación por debajo de este valor la superficie de la PILC-Zr presentaría una carga positiva mientras que a pH's por arriba de ese valor la superficie presentaría una carga negativa. Por tanto, debido a que la solución impregnante presenta un pH entre 2 y 3, la especie en solución de PtCl<sub>6</sub><sup>-</sup> estaría sometida a repulsiones en la superficie de la PILC-Zr ocasionando la aglomeración con otras partículas por lo que después de la calcinación se encontrarían partículas de tamaño mayor, tal como las encontradas en TEM. Por el contrario, el soporte de SiAl presentó un IEP igual a 3.7 unidades de pH, para este valor la especie iónica presentaría una atracción electrostática con la superficie del soporte por lo que

después de calcinación es probable encontrar especies de Pt de tamaño menor que en el caso de la PILC-Zr. Estos resultados explican por un lado las diferencias en los tamaños de partículas del Pt, y por otro lado, sugieren que para el caso del soporte PILC-Zr la sal precursora empleada no sería la más adecuada.

En cuanto a la localización de estas partículas, los resultados de TPR indican que a procesos de reducción a temperaturas por debajo de 473 K se tienen partículas de tamaño grande expuestas en la superficie del soporte, mientras que a procesos de reducción a temperaturas elevadas sugieren la presencia de partículas de Pt pequeñas localizadas en el interior de las láminas de la PILC-Zr, por ejemplo, mientras que en el caso de la SiAl estas partículas se encuentran sobre la superficie porosa. Este resultado podría ser importante desde el punto de vista de la actividad catalítica, la cual se discutirá en la *sección 8.5*.

---

#### *8.4 Propiedades Ácidas: IR-Pyr*

---

Diversos autores [25-31] señalan que en el caso de catalizadores para reacciones de HDS profunda de metales nobles como el Pt, la acidez del soporte es un factor clave para evitar el envenenamiento por azufre. De acuerdo con esto, el soporte generaría una *deficiencia de electrones* en el metal noble próximo a la vecindad de los sitios Brönsted [25-26, 31]. No obstante, no se ha precisado la ubicación de estas partículas metálicas sobre la superficie del soporte. De acuerdo a los resultados de IR-Pyr analizados en los capítulos 5 y 6 (*pag. 110 y 135*), la figura 5.18 muestra que la PILC-Zr presentó mayoritariamente sitios de acidez Brönsted mientras que en el caso del catalizador NiMo/PILC-Zr, presentó una reducción de sitios Brönsted del 80% respecto al soporte, y en caso de los catalizadores de Pt presentaron una reducción progresiva conforme se aumentó el contenido de Pt. Según los resultados del tamaño de partícula estimados por TEM se podría inferir que esta disminución en sitios Brönsted se origina de una deposición preferencial del metal sobre estos sitios, la extensión de las partículas de metal reducirían el número de estos sitios. No obstante, un resultado diferente se observó a un contenido de Pt igual al 7% peso, en este caso se observó un ligero aumento tanto de sitios Brönsted y Lewis respecto al catalizador al 4% peso de Pt, este resultado podría explicarse en términos de especies de Cl<sup>-</sup> aún presentes en el catalizador después de reducción. En efecto, de acuerdo a los resultados de TPR para las perfiles correspondientes al 4 y 7% en peso se

observa un proceso térmico muy amplio entre 473 y 973 K centrado en 743 K, de acuerdo a la literatura [28] este proceso térmico corresponde a especies de oxiclорuros en fuerte interacción con el soporte. Por tanto, si se considera que la temperatura de reducción para estos catalizadores fue de 623 K es posible que estos oxiclорuros pudieran influir en el tipo de acidez de estos catalizadores. En el caso del catalizador al 7% este resultado sería más evidente que en el catalizador al 4% de Pt debido a la diferencia en el contenido de Pt. Por otro lado, para catalizadores soportados en SiAl, de acuerdo a la figura 6.12 (*pag. 135*) para el catalizador NiMo/SiAl se observó una reducción de los sitios Brönsted de casi el 100% respecto al soporte, mientras que en los catalizadores de Pt se observó una disminución progresiva de los sitios Brönsted conforme aumenta la cantidad de Pt. Sin embargo, a contenidos del 4% y 7% de Pt se observó un comportamiento distinto. Nuevamente este comportamiento podría explicarse en términos de los resultados de TPR. Según la figura 6.9 (*pag. 130*) para los catalizadores de Pt4/SiAl y Pt7/SiAl, se presenta un proceso de reducción entre 473 y 973 K, centrado en 673 y 773 K, respectivamente. Estos perfiles de reducción corresponden a especies de oxiclорuros que podrían modificar el comportamiento de acidez de este material, tal como se observó en el caso de los catalizadores soportados en PILC-Zr.

Por tanto, estos resultados constituirían un avance importante en cuanto al conocimiento de la influencia de la acidez sobre la fase activa, ya que indicarían una deposición preferencial del metal sobre cierto tipo de sitios, en este caso los sitios Brönsted, lo cual complementaría lo establecido por otros autores [25-29].

### 8.5 Evaluación catalítica

Los resultados analizados en el *capítulo 7* muestran que los catalizadores NiMoS/PILC-Zr, NiMoS/SiAl, así como los reducidos Pt $w$ %/PILC-Zr y Pt $w$ %/SiAl presentan propiedades catalíticas interesantes a la HDS profunda. En las siguientes secciones se discuten estos experimentos.

#### *a) Catalizadores sulfuros de NiMo soportados en PILC-Zr y SiAl*

De acuerdo a los resultados del *capítulo 7* la actividad en la HDS de DBT de catalizadores soportados en SiAl, PILC-Zr y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, disminuye en el orden NiMoS/PILC-Zr > NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiMoS/SiAl > PILC-Zr >> SiAl. Estos resultados indican dos aspectos relevantes: es notorio un

efecto del soporte y el soporte PILC-Zr por sí mismo en la HDS de DBT. Respecto a la PILC-Zr es evidente que la reacción se favorece por la presencia del catión de Zr intercalado, lo cual no resulta extraño si se considera que este metal es muy estable por lo que se sulfhidrará fácilmente bajo las condiciones de sulfuración aplicadas (*capítulo 4, pag. 67*) tal como ya se ha descrito en los trabajos clásicos de Chianelli et al. [6, 32-33]. Por otro lado, la acidez del soporte permite la generación de especies metálicas *deficientes de electrones* son resistentes a las moléculas de S y favorecen las reacciones de HID y de catalizadores soportados, lo cual es evidente dados los productos de la reacción, por lo que se puede señalar que los catalizadores soportados en PILC-Zr exhiben propiedades hidrogenantes. En contraste el catalizador de referencia de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una ruta de DDS, tal como se ha reportado en otros trabajos [34-35]. Esta misma ruta se observa también para catalizadores NiMoS/SiAl y en particular, la baja conversión alcanzada podría suponer una desactivación del catalizador debido a los productos de craqueo. Para el catalizador NiMoS/PILC-Zr la figura 7.4 (*pag. 141*), presenta una ruta distinta a lo observado en catalizadores de NiMoS soportado en SiAl y en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado se explicaría en términos de la acidez del soporte, tal como se ha observado en catalizadores de acidez superficial tales como zeolitas [9, 11]. Por otro lado, los resultados del tamaño de partícula obtenidos por DRX y TEM (*figs. 5.4, 5.7-5.8, pags. 91, 95 y 96, respectivamente*) sugieren que existirá una baja interacción entre la fase activa y la superficie externa de

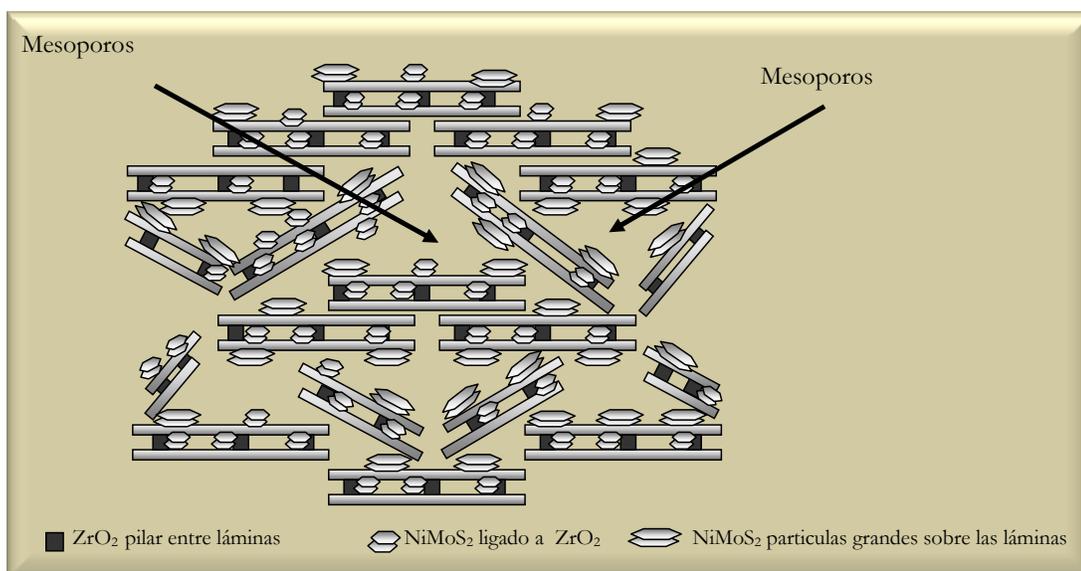


Fig. 8.2 Modelo estructural mostrando las partículas de NiMoS/PILC-Zr.

tetraedros de SiO<sub>2</sub>, comparada con la fuerte interacción reportada para catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10, 12]. No obstante, dada la gran actividad alcanzada, estas grandes partículas podrían estar depositadas en la superficie externa, mientras partículas pequeñas estarían depositadas dentro de las láminas cerca de los pilares de Zr. Estos resultados podrían esquematizarse por el modelo proporcionado por la figura 8.2. De acuerdo al esquema, el organoazufra reactivo reaccionaría en la superficie externa y en las cavidades mesoporosas donde se encuentran partículas pequeñas del MoS<sub>2</sub> más activas. Asimismo, de acuerdo al esquema existirán partículas pequeñas de MoS<sub>2</sub> en interacción con el pilar de Zr, evidentemente en una proporción más pequeña dado el espacio interlaminar. Este resultado se infiere de los resultados de reacción, no obstante esto deberá verificarse y se deja como un trabajo a futuro.

*b) Catalizadores reducidos de Pt soportados en PILC-Zr y SiAl*

De acuerdo a lo revisado en el capítulo 7, la actividad observada para catalizadores de Pt $w\%$ /PILC-Zr resultó ser menor que catalizadores de Pt $w\%$ /SiAl. Sin embargo, la selectividad que presentan los catalizadores de Pt soportados en PILC-Zr lo hacen atractivo a reacciones de apertura de anillos o bien a reacciones de HR. Este comportamiento, como se demostró a través de los análisis desarrollados en el capítulo 5, se debe al sitio metálico y a las propiedades ácidas de carácter Brønsted del soporte PILC-Zr. Tal como se determinó en el capítulo 5 y 6, los catalizadores de Pt/PILC-Zr presentaron un tamaño de partícula mayor que catalizadores de Pt/SiAl. Prins et al. [38] encontró resultados similares en catalizadores de Pt soportados en una SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos autores explicaron la alta selectividad de estos catalizadores hacia una ruta de HID por medio de *defectos estructurales* que pueden presentar grandes partículas de Pt depositadas en el soporte. De acuerdo con esto la hidrogenación requeriría de grandes cúmulos de sitios activos, tales como *terrazas*, para la adsorción  $\pi$  de los reactantes, esta adsorción mejora de manera proporcional con tamaño de partícula. Por lo que se concluye que estas reacciones son fuertemente dependientes de la estructura [1-2, 39]. En efecto en la figura 8.3A-8.3B, se muestra la actividad de catalizadores Pt $w\%$ /SiAl y Pt $w\%$ /PILC-Zr por átomo de metal (*turnover frequency*) contra el  $D_p^*$  del Pt estimado de acuerdo a lo analizado en el capítulo 5 y 6 (*sección 5.2.5 y 6.4, pags. 103 y 128, respectivamente*). De acuerdo con esta figura se puede observar una disminución de la actividad por átomo de metal con el tamaño de partícula. Esta diferencia de actividad es muy grande a contenidos de Pt por debajo del 1% que a contenidos

mayores al 4%. Estos resultados coinciden por tanto con lo encontrado con el rendimiento de los productos.

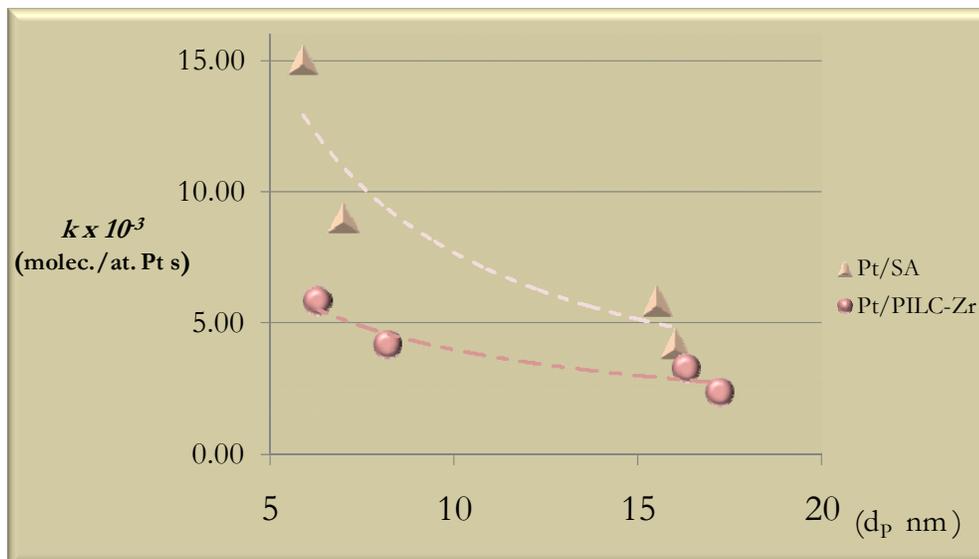


Fig. 8.3 Actividad por átomo de Pt de catalizadores Pt $w\%$ /SiAl, Pt $w\%$ /PILC-Zr

### c) Modelos de reacción

Finalmente, de acuerdo a todo lo anteriormente expuesto se puede proponer un modelo de reacción para los catalizadores NiMoS/PILC-Zr y de Pt/PILC-Zr en la HDS de moléculas de DBT y 4,6DMDBT.

#### i) Catalizador NiMoS/PILC-Zr en la HDS de DBT

De acuerdo a la figura 8.4A, la reacción se lleva a cabo mediante una competencia de una DDS y principalmente una hidrogenación del organoazufrado en bordes del MoS<sub>2</sub> de carácter metálico. Los compuestos intermediarios son desulfurados y transformados e hidrogenados a CHB el cual puede provenir también del compuesto de la DDS (BP). El CHB se hidrogena en competencia con un HR para formar BCH o CRACKING en sitios ácidos. En el caso del BCH puede también ser susceptible de reacciones de HR.

#### ii) Catalizadores Pt $w\%$ /PILC-Zr en la HDS de DBT

De acuerdo a la figura 8.4B, la reacción se lleva a cabo mediante una competencia de una DDS e HID, no obstante de acuerdo a lo visto en reacción (capítulo 7) domina la DDS. Por tanto, la reacción procede en una DDS para formar BP, una vez formado este se hidrogena sobre sitios metálicos tipo

*terrazza* para formar CHB y BCH, el rompimiento de se lleva a cabo sobre ese mismo sitio para formar CRACKING.

*iii) Catalizadores Pt1/PILC-Zr en la HDS de 4,6DMDBT*

De acuerdo a la figura 8.4C, la reacción procede mediante una isomerización del compuesto refractario sobre sitios ácidos del soporte, la desulfuración ocurre con una adsorción  $\sigma$  de la molécula organoazufrada y la hidrogenación sobre terrazas de partículas metálicas, finalmente el HR se lleva a cabo sobre sitios ácidos.

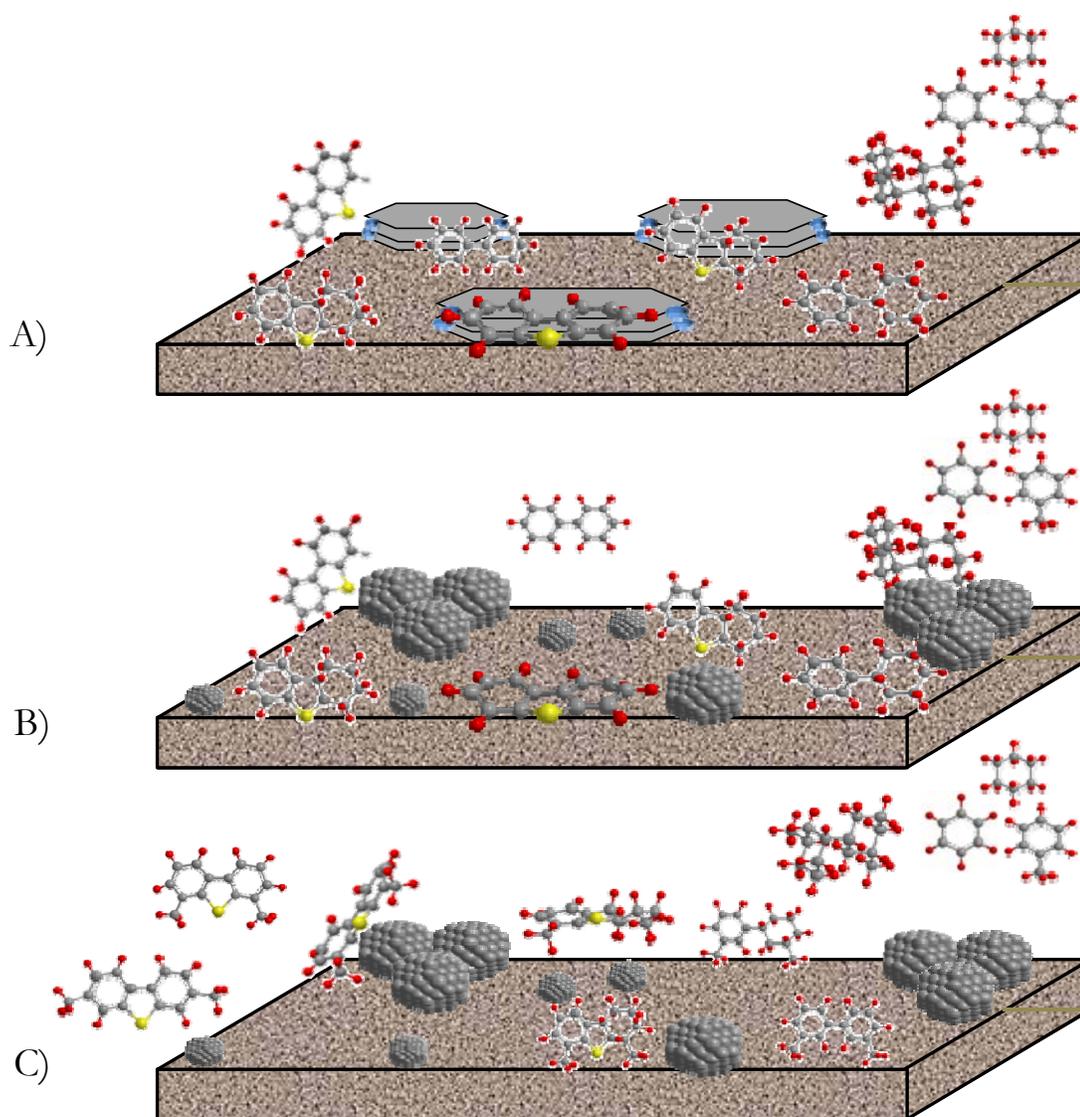


Fig. 8.4 Modelo de reacción de catalizadores A) NiMoS/PILC-Zr, B) Pt/PILC-Zr en la HDS de DBT y C) Pt/PILC-Zr en la HDS de 4,6DMDBT.

---

## Referencias del Capitulo 8.

---

- [1] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, (2007) *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Germany, Wiley-VCH, 2nd Ed.
- [2] C. N. Satterfield, (1991) *Heterogeneous catalysis in industrial practice*, México, Mc Graw-Hill, 2nd Ed.
- [3] J.M. Thomas, W.J. Thomas, (1997) *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Germany, Wiley-VCH, 2nd Ed.
- [4] [http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech\\_Bulletins/AL\\_143/Molecular\\_Sieves.html](http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Aldrich/Tech_Bulletins/AL_143/Molecular_Sieves.html)
- [5] L. D. Rollmann, P. A. Howley, D. N. Mazzone, H. K. C. Timken, (1995) **Model Compounds for Light Cycle Oil Conversion**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3970-3973.
- [6] M. Daage and R.R. Chianelli (1994), **Structure-Function relations in Molybdenum sulfide catalysts: The “Rim-Edge” model**, *J. of Catal.* 149, 414-427.
- [7] H.-J. Jeon, C. H. Ko, S. H. Kim, J.-N. Kim, (2009) **Removal of Refractory Sulfur Compounds in Diesel Using Activated Carbon with Controlled Porosity**, *Energy & Fuels* 23, 2537–2543.
- [8] E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, (2003) **Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications**, *Catal. Today* 86, 87–109.
- [9] G. Pérot, (2003) **Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization**, *Catal. Today* 86, 111–128.
- [10] M Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, (2003) **Overview of support effects in hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 86, 5–16.
- [11] C.-E. Hédoire, C. Louis, A. Davidson, M. Breyse, F. Maugé and M. Vrinat, (2003) **Support effect in hydrotreating catalysts: hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on  $\beta$ -zeolites of various acidities**, *J. of Catal.* 220, 433–441.
- [12] M. Breyse, Ch. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat., (2008) **Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts**, *Catal. Today* 130, 3–13.

- [13] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, (1999) **Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s**, *Appl. Catal. A: General* 188, 3–35.
- [14] A. Gil, L. M. Gandía, (2000), **Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays**, *Catal. Rev.—Sci. Eng.*, 42(1-2), 145–212.
- [15] G. Centi, S. Perathoner, (2008), **Catalysts by layered materials: A review**, *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 3-15.
- [16] F. Figueras, (1989), **Pillared Clays as Catalysts**, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 30, 457.
- [17] E.M. Farfán-Torres, E. Sham, P. Grange, (1992), **Pillared clays : preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite**, *Catal. Today* 15, 515.
- [18] A. Corma, (1997) **From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis**, *Chem. Rev.* 97, 2373-2419.
- [19] P. Salerno, S. Mendioroz, A. López Agudo, (2003), **Al-pillared montmorillonite-based Mo catalysts: effect of the impregnation conditions on their structure and hydrotreating activity**, *Appl. Clay Sci.* 23, 287.
- [20] P. Salerno, S. Mendioroz, A. López-Agudo, (2004), **Al-pillared montmorillonite-based NiMo catalysts for HDS and HDN of gas oil: influence of the method and order of Mo and Ni impregnation**, *Appl. Catal. A Gen.* 259, 17.
- [21] M. Vrinat, R. Bicaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez, (2005) **New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts**, *Catal. Today* 107-108, 570-577.
- [22] C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani (eds.), (2006) *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [23] M. Sanati, B. Harrysson, M Faghihi, B. Gevert, S. Jaras (2002), *Catalytic Hydrodearomatization*, *Catalysis* 16, The Royal Society of Chemistry, 1-42.
- [24] G. C. Bond, (2005) *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, USA, Springer Science.
- [25] L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys, J.A. Lercher, (2002) **Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation?** *Catal. Today* 73, 105–112.
- [26] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2001) **Sulfur-Tolerant Pt-Supported Zeolite Catalysts for Benzene Hydrogenation I. Influence of the Support**, *J. of Catalysis* 201, 60–69 (2001).
- [27] L. J. Simon, J. G. van Ommen, A. Jentys, J. A. Lercher, (2001) **Sulfur-Tolerant Pt-Supported Catalysts for Benzene Hydrogenation II. Influence of Cation Exchange Level for Pt/MOR-Based Catalysts**, *Journal of Catal.* 203, 434–442.
- [28] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, (2003) **Silica–alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization**, *Catal. Today* 86, 73–85.
- [29] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, (2002) **Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts**, *Appl. Catalysis A: Gen.* 225, 223–237.
- [30] A. Corma, A. Martínez and V. Martínez-Soria, (1997) Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts, *J. of Catal* 169, 480–489.
- [31] A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, (1999) **Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s**, *Appl. Catal. A: General* 188, 3–35.

- [32] R.R. Chianelli, M.H. Siadati, M.P. De la Rosa, (2006) **Catalytic Properties of Single Layers of Transition Metal sulfide Catalytic Materials**, *Cataly. Rev.* 48, 1–41.
- [33] R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, (2009) **Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application**, *Catal. Tod.* 147, 275–286
- [34] V. Lamure-Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. (1995) **Effect of experimental parameters on the relative reactivity of dibenzothiophene and 4-methyldibenzothiophene**, *Appl. Catal. A: Gen.* 131, 143-157.
- [35] F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, L. E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, (2000) **Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism**, *J. of Catal.* 191, 409–422.
- [36] H. Shimada (2003), **Morphology and orientation of MoS<sub>2</sub> clusters on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> supports and their effect on catalytic performance**, *Catal. Today* 86(1-4), 17-29.
- [37] F. Luck, (1991) **A review of supports effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts**, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100, 781-800.
- [38] A. Niquille- Röthlisberger, R. Prins, (2007) **Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts supported on amorphous silica-alumina**, *Catal. Today* 123, 198–207.
- [39] M. Boudart, (1986) **Classical Catalytic Kinetics: A Placebo or the Real Thing?**, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25, 656-658.

# 9.

---

## Conclusiones y Perspectivas.

---

Se evaluaron las propiedades catalíticas de fases activas de NiMoS y de Pt reducidos soportados en arcilla modificada con Zr y de soportes de SiAl en reacciones de HDS de DBT, BP y 4,6DMDBT. En particular para los catalizadores de NiMoS y de Pt soportados en PILC-Zr, presentaron una selectividad hacia compuestos de hidrogenación y de hidrorrompimiento de moléculas potencialmente útiles para su transformación a combustibles. Estas propiedades se atribuyen a las propiedades ácidas tipo Brønsted de la PILC-Zr y la fase activa depositada. Para el catalizador NiMoS/PILC-Zr se determinó que el sulfuro se encuentra sobre la superficie de la PILC-Zr formando partículas de longitud mayor a 5 nm, en interacción con los sitios ácidos. La alta actividad de estos catalizadores hace suponer que en el sulfuro se generen sitios deficientes de electrones, tal como se ha reportado para el caso de metales. Asimismo, la alta actividad de estos catalizadores sugiere que existan partículas de MoS<sub>2</sub> pequeñas en fuerte interacción con el catión pilareante como se ha sugerido en otros trabajos de soportes a base de Zr. Con respecto al catalizador de Pt, se observó que la actividad así como la selectividad son fuertemente dependientes del tamaño de partícula. Para este catalizador se detectaron fuerzas de repulsión en la etapa de impregnación lo cual ocasionan un tamaño de partícula mayor a 15 nm. No obstante, a tamaños de partícula mayor se observó una mayor selectividad hacia compuestos de hidrogenación sin aumento sustancial de los compuestos de hidrorrompimiento, lo cual está en acuerdo con la literatura, en este caso la hidrogenación se llevaría a cabo en una adsorción plana  $\pi$  sobre *defectos estructurales* tipo *terrazas*. Los resultados de HRTEM de Pt/PILC-Zr muestra que existen ciertos planos expuestos donde se llevaría a cabo dicha reacción. Por otro lado, se pudo demostrar que el metal noble puede estar localizado sobre sitios Brønsted toda vez que al aumentar el contenido de Pt el número de sitios disminuye. Este resultado constituye un avance en el conocimiento de catalizadores de HDS profunda ya que muestra que se requiere de un número óptimo de sitios Brønsted para una transformación hacia compuestos de hidrogenación o bien a reacciones de apertura de anillo.

Así mismo, basados en los resultados de caracterización y de evaluación catalítica, se construyó un modelo descriptivo del metal noble sobre el soporte de PILC-Zr.

Finalmente, el tema de catalizadores de metales nobles soportados en PILC-Zr empleados en el HDT, es todavía un tema joven por lo que es indudable el número de trabajos a futuro que se pueden derivar de este. En primer lugar es necesario mejorar la dispersión (*densidad de partículas metálicas*) explorando otros métodos de impregnación o bien empleando otro tipo de sales precursoras. Se requiere de la profundización en el estudio de planos expuestos. En este sentido, técnicas como la HRTEM y DRX con refinación de estructuras podrían proporcionar información suficiente para completar el modelo estructural. Por otro lado, el empleo de catalizadores bimetálicos Pt-Pd sobre PILC-Zr sería otro tema abierto en la búsqueda de catalizadores de HDS profunda. Por último, es importante también mencionar dada su alta actividad de hidrorrompimiento, que podrían ser catalizadores prometedores para su empleo en reacciones del *mild hidrocracking*.

---

## PARTE V. APÉNDICES

---

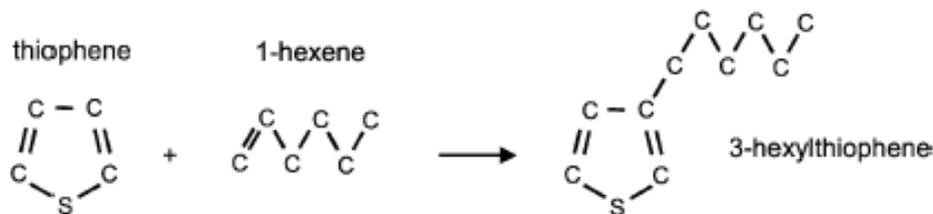
## PROCESOS ALTERNATIVOS A LA HDS

### A.1 Procesos Alternativos de remoción de azufre.

Se han venido desarrollando diferentes procesos en donde no interviene el hidrogeno, y se han considerado atractivos pues alcanzan altos niveles de remoción de S, ya sea modificando el punto de ebullición del compuesto azufrado, separándolos por extracción o adsorción y descomposición vía oxidación selectiva. A continuación se proporciona una breve descripción de dichos procesos.

### A.2 Desplazamiento del punto de ebullición por alquilación.

Los compuestos organoazufrados se pueden remover de las fracciones ligeras por destilación y se pueden concentrar en la parte pesada de las corrientes de refinería a condición de que la temperatura de ebullición de los compuestos organoazufrados se desplace a un valor más alto. Este proceso se emplea principalmente en Inglaterra para la remoción de compuestos azufrados provenientes de corrientes de la gasolina de FCC, a través de la alquilación olefínica de azufrados tiofénicos (OATS, de sus siglas en ingles: *olefinic alquilation of thiophenic sulfur*). Como su nombre lo indica, el proceso emplea la alquilación de compuestos tiofénicos presentes en la corriente:



El resultado es un incremento en el punto de ebullición del organosulfuro formado, por lo que puede ser más fácil separarlo de la gasolina principal por destilación. Los compuestos de alto punto de ebullición producido pueden ser mezclados dentro del *pool* de diesel y desulfurado por un proceso de hidrotratamiento convencional ya que el número de octano no es importante para el diesel. La eficiencia del proceso OATS puede ser limitado por procesos de competencia: alquilación de hidrocarburos aromáticos y polimerización de olefinas. Afortunadamente, bajo las condiciones empleadas la alquilación de los compuestos azufrados ocurre más rápidamente que aquella de los compuestos aromáticos. Una de las desventajas del proceso OATS es que los compuestos de azufre alquilados requieren condiciones de hidrotratamiento más severo para ser eliminados.

### *A.3 Desulfuración Extractiva.*

La desulfuración extractiva se basa en el hecho de que los compuestos organoazufrados son más solubles que los hidrocarburos en un solvente apropiado. El proceso general de flujo consiste en un tanque mezclador, los compuestos de azufre son transferidos desde el combustible hacia el solvente debido a su alta solubilidad en el mismo. Posteriormente, la mezcla solvente/combustible se alimenta dentro de un separador en el que los hidrocarburos son separados del solvente. La corriente de hidrocarburo desulfurado se usa como un componente a ser mezclado dentro del producto final o como un alimento para otras transformaciones. Los compuestos organoazufrados son separados por destilación y el solvente es reciclado. Las características más atractivas de la desulfuración extractiva son: la aplicabilidad a baja temperatura y baja presión, el tanque de mezclado puede ser operado a condiciones ambientales, y que el proceso no cambia la estructura química del combustible. La eficiencia de la desulfuración extractiva esta principalmente limitada por la solubilidad de los compuestos orgánicos en el solvente, puede ser mejorada eligiendo un solvente apropiado tomando en cuenta la naturaleza de los compuestos azufrados a ser removidos. Lo anterior se consigue preparando un *cocktail* de solventes tales como acetona-etanol o una mezcla de tetraetilenglicol – metoxitriglicol. La preparación de este cocktail es difícil e intrínsecamente no es eficiente debido a que la composición depende fuertemente del espectro de los compuestos organoazufrados presentes en la corriente de la alimentación.

### *A.4 Desulfuración vía conversión y extracción*

La tecnología de conversión-extracción (CED) es relativamente reciente (desde 1996). Antes de la extracción líquido-líquido, el combustible se mezcla con un oxidante (ácido peroxoacético). La oxidación requiere una cantidad estequiométrica del oxidante y procede a temperaturas debajo de 100 °C y presión atmosférica. A escala laboratorio un corte de diesel con 4200 ppm de S fue reducido a 10 ppm de S. Otras características fueron también perfeccionadas como número de cetano, gravedad específica, y contenido de aromáticos. Una manera de mejorar la factibilidad económica de esta tecnología es reduciendo el costo del oxidante. De igual manera, deberán probarse un cocktail de solventes así como una composición apropiada.

### *A.5 Desulfuración por oxidación-extractiva fotoquímica*

Este método combina las reacciones fotoquímicas con la extracción de los compuestos organoazufrados dentro de un solvente acuoso soluble. Los hidrocarburos conteniendo azufre son suspendidos en un solvente acuoso e irradiado por UV o luz visible en un foto reactor especialmente diseñado, de forma similar que en el caso de la oxidación de compuestos azufrados. Los compuestos polares formados son rechazados por la fase no-polar y son concentrados en el solvente. La reacción fotoquímica se lleva a cabo en presencia de un *fotosensibilizador*: 9, 10-dicianoantraceno (DCA). El solvente más empleado es el acetonitrilo. Después de la foto-oxidación, las fases del solvente y el hidrocarburo son separadas, como en la desulfuración extractiva.

Además, el proceso de recuperación de aromáticos, del fotosensibilizador y el hidrocarburo desulfurado desde el solvente deberá contemplar el rendimiento del producto y la eficiencia económica. Los aromáticos son recuperados por extracción líquido-líquido usando solventes parafínicos ligeros y son subsecuentemente mezclados dentro de la corriente de combustible desulfurado. El DCA se remueve por adsorción, empleando sílica gel como un adsorbente y puede ser regresado al proceso por desorción con una solución acuosa de acetonitrilo. Todos estos procesos son comunes en una refinería (aunque no todos los componentes químicos) pueden ser fácilmente integrados dentro de la refinería y no requieren equipo o condiciones especiales. El contenido de S de un gasóleo ligero comercial puede disminuirse hasta 50 ppm. Sin embargo, actualmente la desulfuración por foto-oxidación extractiva está bastante alejada de aplicarse en la industria. El solvente tiene que ser cuidadosamente seleccionado desde el punto de vista de la solubilidad de los compuestos azufrados y del rechazo del aromático. La combinación solvente – fotosensibilizador tiene que ser optimizada para incrementar la velocidad de los compuestos organoazufrados a la foto-transformación.

#### *i) 1.5.5 Desulfuración oxidativa-selectiva*

Consiste de dos etapas principales: oxidación de compuestos azufrados y subsecuente purificación. Para la separación de los compuestos oxido-azufrados puede utilizarse la destilación, la adsorción o bien la descomposición térmica. Se cree que el empleo de la destilación sería más factible, pues en principio la oxidación de compuestos azufrados a sulfoxidos o sulfonas incrementa su temperatura de ebullición. La posibilidad de oxidación selectiva de corrientes de hidrocarburos con diferentes agentes oxidantes (peróxidos, perácidos, oxígeno molecular y aire) seguida por descomposición térmica de los compuestos oxido-azufrados se ha descrito desde hace 30 años. Verificando la factibilidad termodinámica de la oxidación selectiva de tiofeno y benzotiofeno suponiendo la formación de SO<sub>2</sub> e hidrocarburos usando aire como un oxidante, parece factible dentro de un intervalo relevante para una refinería (típicamente de 200 – 400 °C). Deberá notarse que debido a la estequiometría de la reacción, se requiere del hidrógeno molecular o enlazado. De otra manera, las reacciones resultantes en la eliminación de azufre se acompañaran por la formación de compuestos insaturados que pueden llevar a la polimerización no deseada o formación de coque. Puede considerarse agua como una fuente posible de hidrógeno, tomando en cuenta la disponibilidad y su seguridad. Para hacer este proceso eficiente, deberán identificarse catalizadores con alta selectividad para la oxidación.

#### *ii) Desulfuración por adsorción sobre un sorbente sólido.*

La desulfuración por adsorción (*ADS*, de sus siglas en inglés) se basa en la habilidad de un sorbente sólido para adsorber selectivamente compuestos organoazufrados de corrientes de refinería. Puede ser dividida en dos grupos: *desulfurización adsortiva* y *desulfurización adsortiva-reactiva*. La *desulfurización adsortiva* se basa en la

adsorción física de compuestos organoazufrados sobre la superficie del sorbente sólido. La regeneración del sorbente se realiza por desgasificación del solvente gastado con un desorbente, resultando en una alta concentración del organosulfuro. La *desulfuración por adsorción reactiva* emplea la interacción química del compuesto organosulfuro y el sorbente. El azufre se fija en el sorbente, usualmente como azufre, y el hidrocarburo limpio de azufre se libera a través de la corriente. La regeneración del sorbente gastado resulta en la eliminación de azufre como H<sub>2</sub>S, S o SO<sub>x</sub> dependiendo del proceso aplicado. La eficiencia dependerá de las propiedades del sorbente: su capacidad de adsorción, durabilidad y regenerabilidad.

Muchos de los anteriores procesos son ya aplicados o casi listos para su aplicación industrial. Sin embargo, algunos de ellos poseen todavía algunos retos científicos los cuales deberán ser direccionados.

## ACIDEZ SUPERFICIAL EN SÓLIDOS

### B.1 Teoría de la acidez en óxidos mixtos

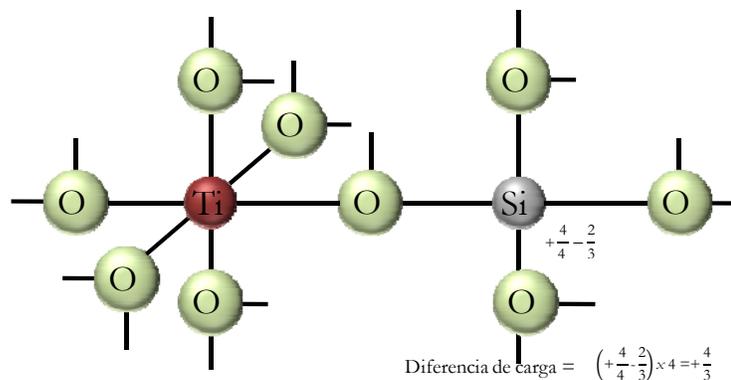
De acuerdo a la hipótesis de Tanabe [1], la generación de acidez es propiciada por un exceso de carga negativa o positiva en el modelo estructural de un óxido binario. Esta hipótesis predice cuales combinaciones de óxidos en la tabla periódica generará acidez y de qué tipo (Brönsted o Lewis), además de que provee información acerca de la estructura de los sitios ácidos. El modelo estructural se puede describir de acuerdo a los siguientes postulados.

- i)* El número de coordinación de un elemento positivo de un metal de un óxido, C1, y el segundo metal óxido, C2, se conserva cuando se mezclan
- ii)* El número de coordinación de un elemento negativo (oxígeno) de un componente óxido mayoritario se conserva para todos los oxígenos del óxido binario.

Por ejemplo, en la figura B1 se muestran las estructuras del  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , donde  $\text{TiO}_2$  es el componente óxido de mayor proporción, y la del  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  donde la  $\text{SiO}_2$  es el componente óxido en mayor proporción. En esta figura los números de coordinación de los elementos positivos en los componentes del óxido simple permanecen de 4 para el Si y 6 para el Ti cuando se mezclan, mientras las valencias de los elementos negativos deberán ser de 3 y 2 respectivamente, de acuerdo a los postulados anteriores. En el caso de la figura B1*a*, las cuatro cargas positivas del átomo de silicio se distribuyen a cuatro enlaces, en otras palabras una carga positiva se distribuye a cada enlace, mientras las dos cargas negativas del átomo de oxígeno se distribuyen a tres enlaces, es decir  $-2/3$  de una valencia unitaria que se distribuye a cada enlace. La diferencia en la carga para un enlace es  $+1 - 2/3 = +1/3$ , y para todos los enlaces la valencia unitaria de  $+1/3 \times 4 = +4/3$ . En este caso, la acidez Lewis aparece sobre la presencia de un exceso de carga positiva. En la figura B1*b*, cuatro cargas positivas del átomo de Ti se distribuyen a seis enlaces, en otras palabras  $+4/6$  de una valencia unitaria para cada enlace, mientras dos cargas negativas del oxígeno se distribuyen a dos enlaces, en otras palabras, una carga negativa a cada enlace. La diferencia de carga para cada enlace es  $+4/6 - 1 =$

-1/3, y para todos los enlaces la unidad de valencia de  $-1/3 \times 6 = -2$ . En este caso aparece la acidez Brönsted, debido a que dos protones se asocian con seis oxígenos para mantener una neutralidad eléctrica. En cualquier caso, se espera que el TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> muestre una propiedad ácida debido al exceso de una carga positiva o negativa.

a)



b)

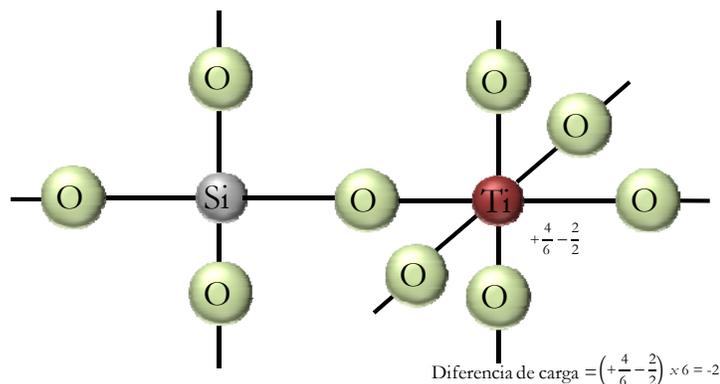


Fig. B.1 Modelos estructurales de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> a) TiO<sub>2</sub> en mayor proporción, b) SiO<sub>2</sub> en mayor proporción.

Respecto a la fuerza ácida de óxidos binarios, la mayor fuerza ácida se encuentra al aumentar el promedio algebraico de las electronegatividades, en otras palabras la electronegatividad controla la fuerza ácida. Cuanto más electronegativo sea un elemento, será capaz de adquirir una carga negativa, lo que dará lugar a una base conjugada más estable y a un ácido fuerte.

## B.2 Sitios ácidos de óxidos

Los sitios ácidos y básicos sobre la superficie de un óxido son la consecuencia directa de la terminación del *bulk* y la exposición de cationes metálicos (sitios ácidos Lewis) o átomos de oxígeno (sitios básicos Lewis/Brönsted). Alternativamente, la energía libre superficial podría reducirse por la

terminación de planos superficiales con grupos hidróxilo. En otras palabras la química superficial de óxidos con altas áreas superficiales será dominada por sus defectos superficiales [1, 4].

#### i) Óxidos simples

Se puede esperar que para óxidos conteniendo sólo un tipo de catión metálico, se presenten sitios Brönsted y Lewis dependiendo de la diferencia en el radio iónico entre el catión del metal y el oxígeno y sobre la reducibilidad del óxido. La concentración de los grupos hidróxilo (sitios ácidos Brönsted) la cual se genera por la adsorción disociativa de agua dependerá fuertemente de las condiciones de preparación y el tratamiento térmico del óxido. Estos grupos hidróxilo son de débiles a moderadamente ácidos y forman enlaces de hidrógeno débiles con moléculas adsorbidas. Como una guía simple para estimar la fuerza ácida se puede proponer que un grupo hidróxilo será el más ácido, el más covalente será el enlace oxígeno-metal del *bulk*. Se esperaría que para un óxido dado la concentración de sitios ácidos Brönsted y Lewis se incrementará con el área superficial específica, debido a que la concentración de defectos por área superficial también se incrementará. Se espera un incremento en la concentración de sitios para un área específica dada con el incremento del ratio catiónico del metal y con el incremento de la reducibilidad del óxido. Esto se debe al incremento en accesibilidad de los cationes metálicos con el aumento del radio (por ej. El Si<sup>4+</sup> no es accesible en silicatos debido a su radio pequeño y la coordinación tetraédrica con cuatro oxígenos).

#### ii) Mezcla de óxidos

En adición a los factores que llevan a la generación de sitios ácidos sobre la superficie de óxidos simples, la presencia de cationes con valencias diferentes llevará a vacancias de oxígeno próximas a cationes de valencia inferior o a la generación de grupos hidróxilo ácidos de Brönsted para compensación de carga. Mientras que las propiedades en *bulk* de los óxidos mezclados será determinada por el equilibrio de la electronegatividad de los elementos involucrados, la fuerza de los sitios ácidos puede cambiar dramáticamente de acuerdo a la accesibilidad de los diferentes sitios ácidos Lewis (p. ej. la valencia superior e inferior de cationes de Mg<sup>2+</sup> en mezclas de óxidos de silica-magnesia llevan a una repentina aparición de sitios ácidos de Lewis relativamente fuerte, cuando se adicionan pequeñas cantidades de magnesia). La sustitución de cationes de metálicos de valencia inferior en p. ej. silicatos y fosfatos, también llevan a la generación de sitios ácidos Brönsted.

*iii)* Mallas moleculares

A diferencia de los óxidos mixtos, las mallas moleculares tienen en su mayoría los sitios ácidos localizados dentro de la estructura cristalina microporosa y no en la superficie terminal de los cristalitas individuales. De esta manera, los sitios ácidos son una parte integral de la estructura de la malla molecular. Los mejores ejemplos son las zeolitas, donde la incorporación de Al<sup>3+</sup> en una matriz de sílice requiere de la adición de un protón o un catión metálico para balancear la carga. Los sitios ácidos se pueden generar por varias razones: a) Calentamiento para llevar a la desintegración parcial de la red de zeolita y la formación de partículas de óxidos metálicos a subnanoescala dentro de los canales material microporoso, b) Los cationes metálicos intercambiables asociados con el aluminio tetraédricamente coordinado actúa como sitios ácidos Lewis, c) Grandes y por tanto, accesibles cationes di o trivalentes, p. ej. Co, Mg, Cr son incorporados en la red, d) Hidrólisis reversible de enlaces metal-oxígeno permite el acceso de moléculas polares a los cationes metálicos.

---

## Referencias del Apéndice B

---

- [1] Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H. (1989), *New solid acids and bases. Their catalytic properties*, Studies in Surface Science and Catalysis vol. 51, Elsevier, Kodansha, Tokio.
- [2] Busca G., **Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts** (1998), *Catal. Today* 41, 191-206.
- [3] Emeis C.A. (1993), **Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts**, *J. of Catal.* 141, 347-354.
- [4] Lercher J. A., Gründling Ch., Eder-Mirth G. (1996) **Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules**, *Catal. Today* 27, 353-376.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISION

### C.1 Microscopía electrónica de Transmisión

Históricamente, los microscopios electrónicos de transmisión (TEM, acrónimo del inglés *Transmission Electron Microscopy*) fueron concebidos debido a la limitada resolución en los microscopios de luz, la cual a su vez está limitada por la longitud de onda de la luz visible. En otras palabras debido a que los electrones son más pequeños que los átomos, sería posible, al menos teóricamente, construir un microscopio que pudiera *ver* detalles abajo del nivel atómico. No obstante, el ojo humano no es sensible a los electrones. Si un haz de electrones fuera direccionado al ojo, los electrones dañarían las células de la retina, ocasionando ceguera. De esta manera una parte integral de cualquier microscopio es su visión de pantalla, la cual traslada intensidad electrónica a la intensidad de la luz, y la cuya imagen se observará o registrará fotográficamente.

Los electrones tienen una longitud de onda asociada dada por  $\lambda[\text{Å}] = (150/V)^{1/2}$ , donde  $V$  es el potencial de aceleración en volts. De esta manera, pueden ser utilizados en experimentos de difracción aunque posean longitudes de onda más corta que los rayos-X (para 10 kV,  $\lambda = 0.387 \text{ Å}$ ) por lo que interactuaran más fuertemente con los átomos (para 100 kV la trayectoria libre media será solamente algunas milésimas de angstroms). Este tipo de interacciones lleva a diferentes señales que se pueden usar para propósitos analíticos. Las señales más comunes producidas cuando un haz de electrones interactúa con una muestra delgada se muestran en la figura C1. Hay tres tipos de electrones transmitidos: 1) Electrones sin dispersar, 2) Electrones elásticamente dispersados (o difractados) y 3) Electrones dispersados inelásticamente. Potencialmente, se pueden usar para hacer una imagen de la muestra, los más comúnmente usados son los del tipo 1 o imagen de campo brillante y tipo 2 o imagen de campo oscuro.

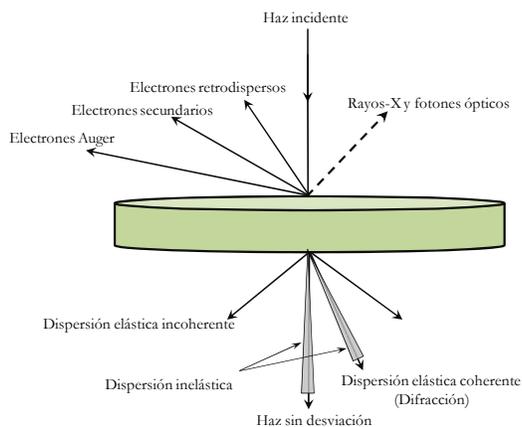


Fig. C1 Interacciones entre electrones y la muestra.

Hay también tres tipos de señales electrónicas emitidas desde la superficie expuesta del espécimen al haz incidente: 1) Electrones retrodispersos, los cuales tienen una energía cercana a aquella de los electrones incidentes, 2) Electrones secundarios de baja energía (50 eV) los cuales han experimentado procesos aleatorios de pérdida de multienergía y 3) Electrones Auger producidos por la de-excitación de átomos. Todas estas señales pueden ser usadas para formar imágenes.

La formación de imágenes en un TEM convencional es muy similar a aquel en un microscopio óptico. De acuerdo a la figura C2, la columna correspondiente a TEM indica: 1) El cañón de electrones, la cual puede ser de un filamento de tungsteno calentado a 2500 °C o un cátodo de LaB<sub>6</sub> calentado a

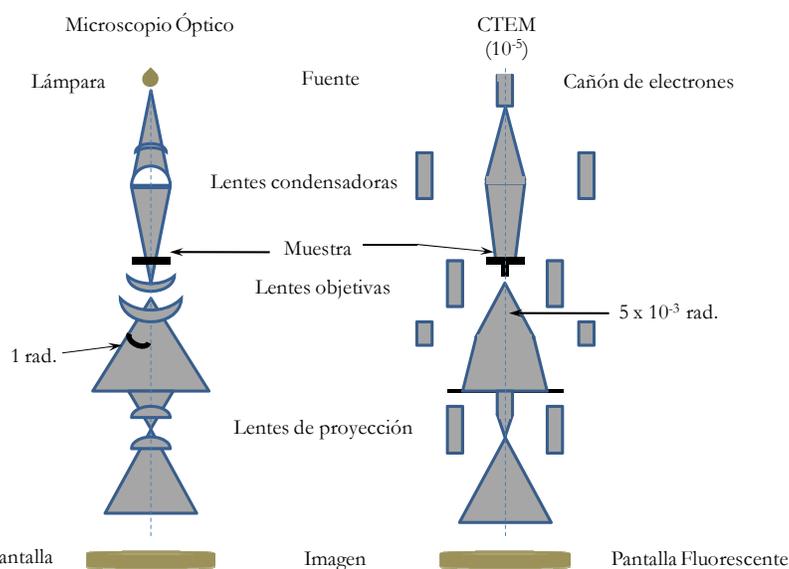


Fig. C2 Comparación entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico de transmisión.

1600 °C dando una intensidad diez veces más alta. El voltaje de aceleración es comúnmente de 100 – 200 kV aunque existen equipos que pueden operarse a voltajes superiores; 2) El sistema de lentes condensadoras proporciona una imagen sin ampliación de la fuente de electrones sobre la muestra; 3) Las lentes objetivas proporcionan una imagen ampliada (típicamente x 100) de la muestra sobre la imagen plana; 4) Un sistema de proyección de lentes dará ampliaciones de 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> de la imagen intermedia sobre una pantalla fluorescente. La ampliación total esta entre 10<sup>4</sup>-10<sup>6</sup>.

La muestra deberá ser lo suficientemente delgada (p. ej. Menos que 100 nm para un haz de 100 kV) para transmitir el haz de electrones. El límite de resolución en la ausencia de lentes de aberración es  $0.61\lambda/\alpha$ , donde  $\alpha$  es el ángulo de apertura del haz determinado por la apertura objetiva. Los lentes de astigmatismo pueden corregirse por bobinas adicionales. La aberración limitante es la aberración esférica, la cual provoca que el haz de electrones se enfoque en diferentes planos de imagen para diferentes ángulos  $\alpha$  de apertura. La aberración es proporcional a  $C_s\alpha^3$ , donde  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférica y el límite de resolución esta dado por  $C_s\alpha^3 + 0.61\lambda/\alpha$ . Para un ángulo de apertura óptima, esta suma es mínima y el límite de resolución es  $\tau_{\min} = C_s^{1/4}\lambda^{3/4}$ . Con  $C_s = 1\text{mm}$ ,  $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$  (100 kV),  $\alpha = 5.5 \text{ mrad}$  y  $\tau_{\min} = 4.7 \text{ \AA}$ . Este valor es muy conservador; tomando en cuenta que la distribución radial de la intensidad,  $\tau_{\min}$  se encuentra entre 2 y 3  $\text{\AA}$ .

Así mismo la figura C2 muestra que las lentes objetivas son las encargadas de formar la imagen. Como la muestra está bajo una iluminación paralela, los electrones sin dispersar se enfocan sobre el eje de las lentes en el plano focal posterior. Los electrones dispersados son también llevados a través del plano focal posterior por lo tanto el patrón de difracción completo se forma en este plano. La imagen del patrón de difracción sobre la pantalla fluorescente se puede obtener por el enfoque de las lentes proyectoras sobre el plano focal posterior. Después de pasar a través del plano focal posterior, las ondas dispersas y sin dispersar se combinan para formar una imagen en el plano de imagen. La imagen se puede producir por el enfoque sobre de las lentes de proyección sobre el plano de imagen. Es importante notar que dos sucesivas transformadas de Fourier toman lugar en el microscopio: objeto (espacio real) → patrón de difracción (espacio recíproco) → imagen (espacio real).

El contraste de la imagen se forma debido a la dispersión del haz incidente sobre la muestra. Así el contraste en el equipo de TEM se verá a diferentes niveles de luz verde la cual viene de la pantalla. Sobre la fotografía, el contraste se ve a diferentes niveles de grises y el ojo humano puede percibir

más o menos 16 de estos. Se debe tener cuidado de no confundir contraste con intensidad. Se puede tener fuerte o débil contraste pero no de un brillante u oscuro contraste. El término brillante y oscuro se refiere a la densidad (número/unidad de área) de electrones incidiendo la pantalla/detector, y la subsecuente emisión de luz visible. La onda del electrón puede cambiar su amplitud y su fase conforme atraviesa la muestra y ambos tipos de cambio pueden afectar el contraste de la imagen. A su vez en el contraste de amplitud existen dos tipos el contraste masa espesor y el contraste por difracción.

El contraste masa-espesor proviene de la dispersión elástica incoherente de electrones (dispersión de Rutherford). La sección transversal para la dispersión de Rutherford es una función fuerte del número atómico, en otras palabras de la masa o de la densidad, así como también del espesor de la muestra. La dispersión de Rutherford en muestras delgadas alcanza su punto máximo. Por tanto, se se forma una imagen con dispersión de electrones a bajos ángulos ( $< 5^\circ$ ), el contraste masa espesor domina (pero compite con el contraste de difracción de Bragg). Sin embargo, a altos ángulos ( $> 5^\circ$ ), donde la dispersión coherente es despreciable, se puede obtener baja intensidad de haces dispersados incoherentemente. La intensidad de estos haces depende de el número atómico ( $Z$ ) solamente. De esta manera se puede obtener también el llamado contraste  $Z$ . El contraste  $Z$  es el nombre dado a una técnica de imagen de alta resolución, representa el límite del contraste masa-espesor donde la dispersión detectable proviene de átomos simples o una columna de átomos.

La difracción de Bragg, se controla por la estructura del cristal y la orientación de la muestra. Se puede usar esta difracción para crear contraste en imágenes de TEM. El contraste de difracción es una forma simple de contraste de amplitud debido a que la dispersión ocurre a ángulos de Bragg especiales. A diferencia del contraste masa-espesor el contraste por difracción es generado por la dispersión elástica coherente. Sin embargo, para conseguir un fuerte contraste por difracción se requiere de una inclinación de la muestra a condiciones de doble haz, en el cual solamente un haz difracta fuertemente.

## ESPECTROS DE IR DE PIRIDINA A DIFERENTES TEMPERATURAS

D.1 Espectros de IR de Pyr adsorbida a diferentes temperaturas.

a) Catalizadores de NiMo y Pt soportados en PILC-Zr

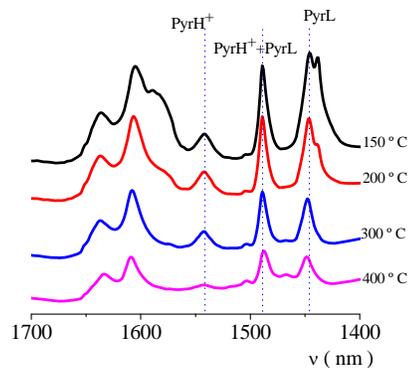


Fig. D1 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores NiMo/PILC-Zr.

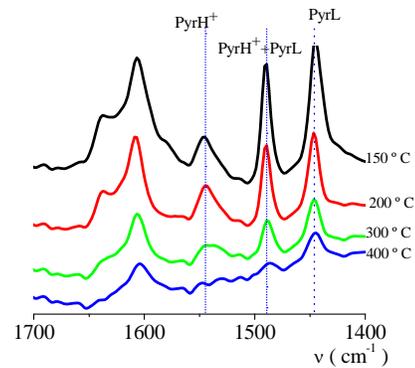


Fig. D2 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt05/PILC-Zr.

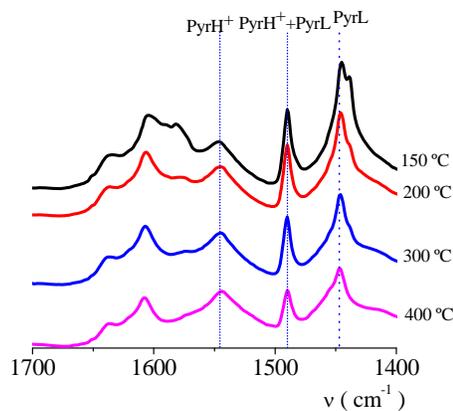


Fig. D3 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt1/PILC-Zr.

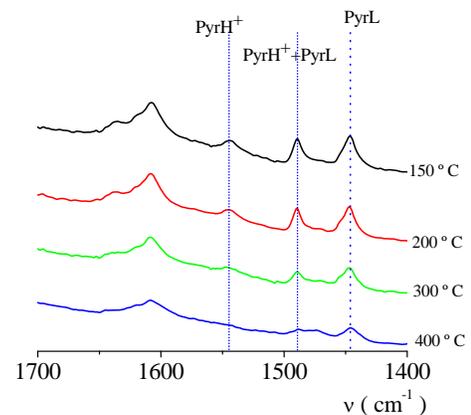


Fig. D4 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt4/PILC-Zr.

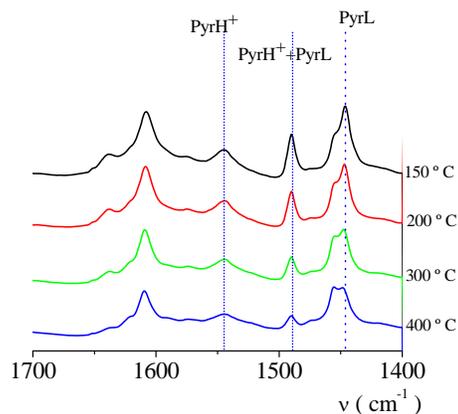


Fig. D4 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt7/PILC-Zr.

b) Catalizadores de NiMo y Pt soportados en SiAl

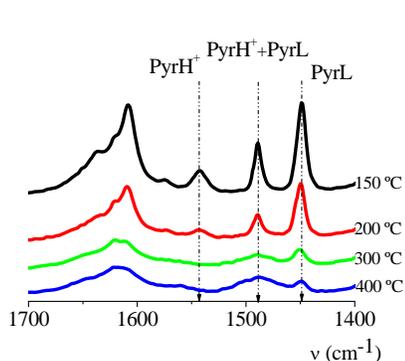


Fig. D4 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores NiMo/SiAl.

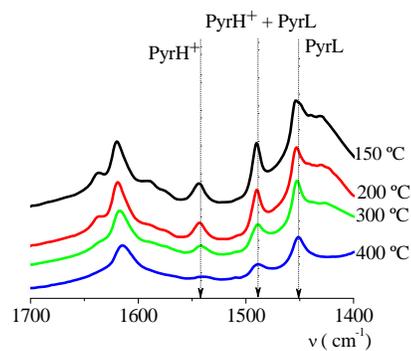


Fig. D4 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt0.5/SiAl.

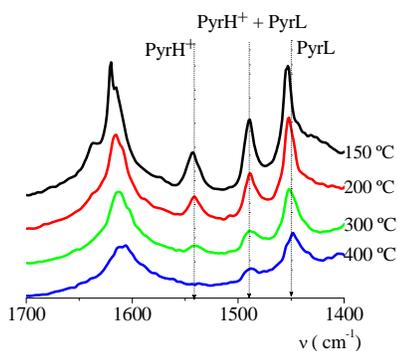


Fig. D4 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt1/SiAl.

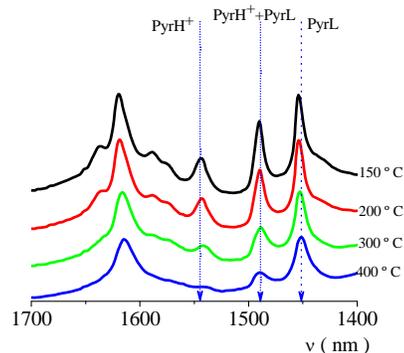


Fig. D4 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt4/SiAl.

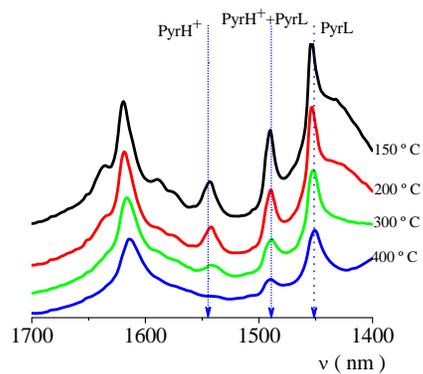


Fig. D4 Espectros de IR de Pyr adsorbida de catalizadores Pt7/SiAl.

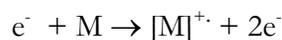
## ESPECTROS DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

### E.1 Fundamentos de la espectrometría de masas

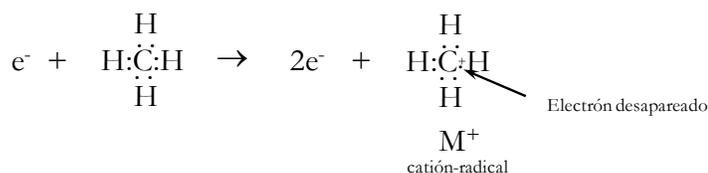
La espectrometría de masa es única entre los métodos de análisis moleculares tales como espectroscopía de IR, UV o NMR ya que permite la discriminación de masa vía ionización molecular. En este punto se debe aclarar que la *espectrometría* es diferente a la *espectroscopía*. En la espectroscopía está implicada la absorción (o emisión) de luz en un intervalo de longitudes de onda. En la espectrometría de masas no se utiliza luz. En el espectrómetro de masas, se hace incidir electrones u otras partículas de alta energía sobre la muestra, lo que hace que se rompan las moléculas; se miden las masas de los fragmentos y esta información se utiliza para reconstruir la molécula.

El espectro de masas es el gráfico que se obtiene a partir del espectrómetro de masas, representando la relación *masa/carga* en el eje *x* y la proporción relativa de cada tipo de ión en el eje *y*. Se utilizan varias técnicas para *fragmentar* o *ionizar las moléculas* y para separar los iones de acuerdo con sus masas, entre ellas la *ionización por impacto de electrones* para formar los iones y la *deflexión o desviación magnética* para separar los iones.

En la *ionización por impacto de electrones*, se bombardea la muestra con un flujo de electrones acelerados de alta energía. Cuando incide un electrón sobre una molécula se puede ionizar desprendiendo un electrón adicional.



Cuando una molécula pierde un electrón, adquiere una carga positiva y un electrón sin aparear, por lo tanto, el ión es un catión-radical. Por ejemplo en el caso de la ionización del metano producida por el impacto de un electrón:



Además de ionizar las moléculas, el impacto de un electrón de alta energía puede romperlas. Este proceso de fragmentación da lugar a una mezcla de iones característicos. El catión radical correspondiente a la masa de la molécula original se conoce como ión molecular, M<sup>+</sup>. Los iones de masas moleculares más pequeñas se denominan *fragmentos*.

Una vez que la ionización y la fragmentación han producido una mezcla de iones, estos iones se separan y se detectan. La figura E1 muestra el espectrómetro de masas más común en el cual se separan los iones por deflexión magnética.

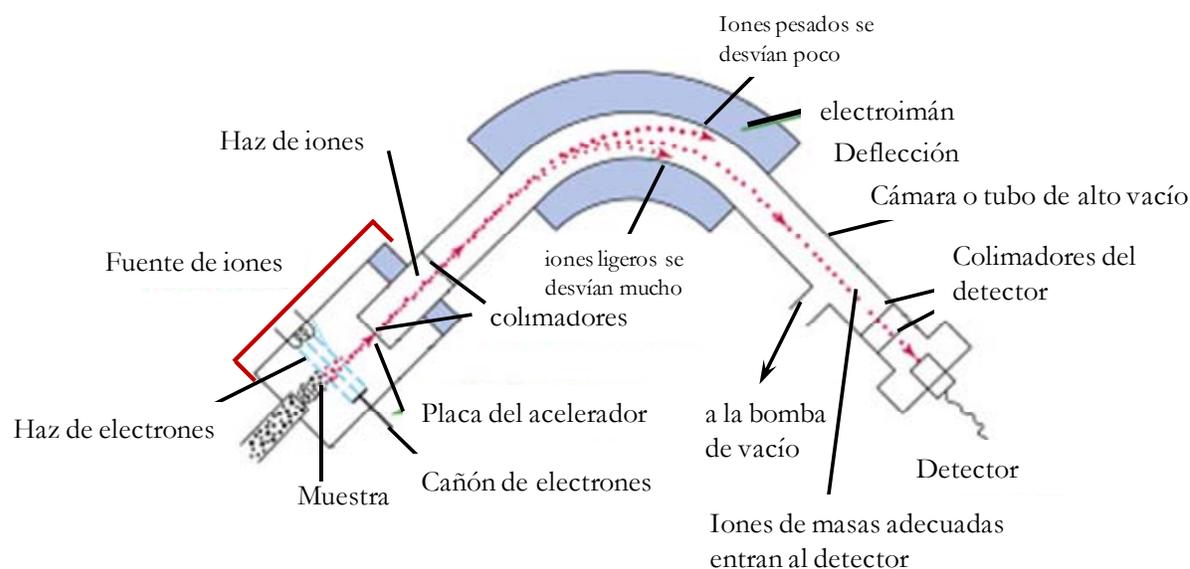


Fig. E1 Diagrama de un espectrómetro de masas.

Después de la ionización, los iones cargados positivamente son atraídos por la placa del acelerador cargada negativamente, que tiene un colimador (orificio estrecho) para permitir que pasen algunos iones a través de ella. El flujo de iones entra en una cámara o tubo (en el que se ha hecho un alto vacío), con una porción curvada colocada entre los polos del imán. Cuando una partícula cargada pasa a través del campo magnético, sobre la partícula actúa una fuerza que hace que se desvíe su trayectoria. La trayectoria del ión más pesado se desvía menos que la de un ión ligero.

El radio de curvatura exacto de la trayectoria de un ión depende de la relación masa-carga, simbolizada por  $m/z$ . En esta expresión,  $m$  es la masa del ión y  $z$  es la carga en unidades de carga electrónica. La mayoría de los iones tiene una carga de +1, por lo que su desviación tendrá un radio de curvatura que dependerá de sólo de su masa.

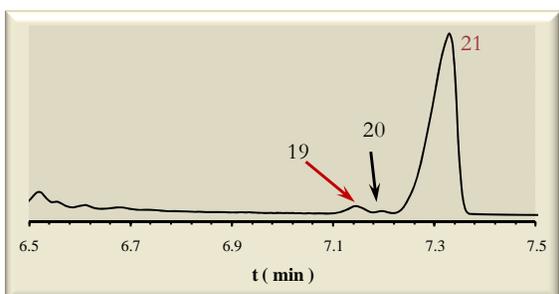
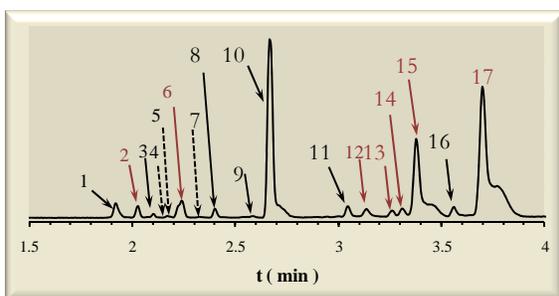
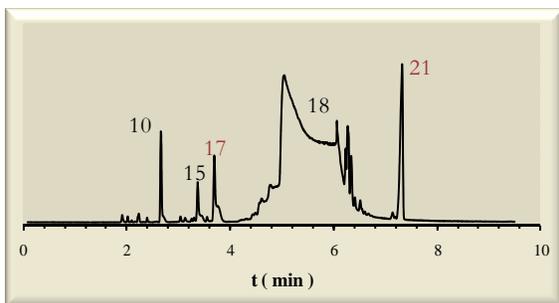
Al final del tubo de alto vacío hay otra ranura o colimador, seguida de un detector de iones conectado a un amplificador. Para un campo magnético determinado, sólo los iones de una masa concreta se desviarán de forma que puedan pasar a través de la ranura y entrar en el detector. La señal del detector es proporcional al número de iones que inciden en él. Mediante la variación del campo magnético, el espectrómetro explora todas las posiciones de masas de iones y registra un gráfico del número de iones correspondientes a cada  $m/z$ .

El espectrómetro de masas generalmente registra el espectro en forma de gráfico de barras o como una tabla de abundancias relativas. En la representación del espectro de masas, todas las masas están redondeadas al número entero más próximo. Los picos tienen asignadas abundancias en forma de porcentaje respecto al pico más intenso, llamado pico base, el cual no necesariamente corresponde al ión molecular, simplemente es el pico más intenso.

## E.2 Procedimiento de análisis de Espectrometría de Masas

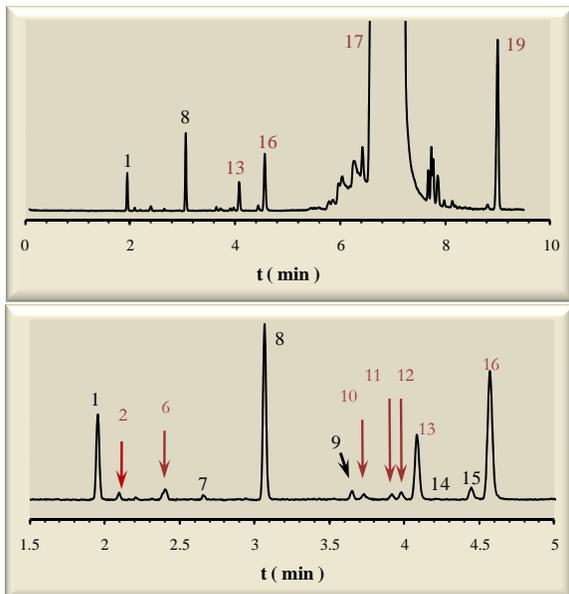
- \* Se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con columna capilar de fase estacionaria fenilmetilsilicona (ECONOCAP EC-5 de Alltech) bajo condiciones similares al análisis de productos después de reacción (método conocido).
- \* Las muestras analizadas corresponden a catalizadores de Pt/SiAl y Pt/PILC-Zr con contenidos de 1, 5.5 y 7% en peso de Pt .
- \* Se analizaron 10 muestras de productos de reacción de HDS de DBT, 3 muestras de HID de BP y 5 muestras de HDS de 46DMDBT.
- \* Los productos detectados corresponden a una corrida al inicio, una intermedia y otra al final de la reacción.
- \* La identificación de los productos se realizó por comparación con patrones de la librería que posee el equipo y por comparación de sus correspondientes pesos moleculares.
- \* Para una mejor visualización de los picos de productos se dividieron los cromatogramas en tres intervalos de tiempo.
- \* Sólo se muestran los cromatogramas con picos representativos de los productos reportados y detectables al masas. Para los análisis se emplearon 0.2 mL de muestra

Catalizadores Pt/PILC-Zr, HDS de DBT



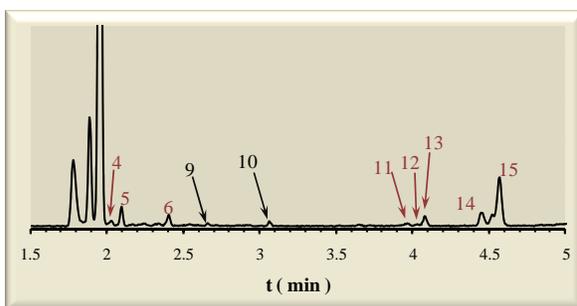
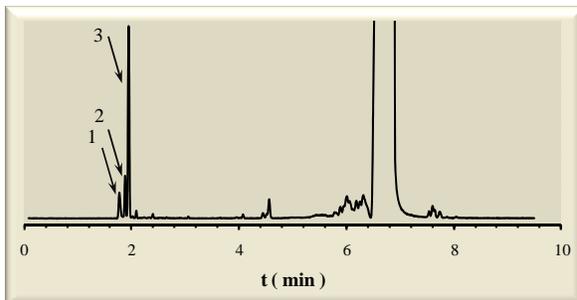
| No | t (min) | COMP. PROBABLE                              |  |  |
|----|---------|---|--|--|
| 1  | 1.919   | ACETONA                                     |  |  |
| 2  | 2.024   | TOLUENO                                     |  |  |
| 3  | 2.104   | NONANO                                      |  |  |
| 4  | 2.166   | -   |  |  |
| 5  | 2.172   | -   |  |  |
| 6  | 2.234   | $\alpha$ -METILESTIRENO                     |  |  |
| 7  | 2.321   | -   |  |  |
| 8  | 2.408   | UNDECANO                                    |  |  |
| 9  | 2.581   | TETRADECANO                                 |  |  |
| 10 | 2.668   | DODECANO                                    |  |  |
| 11 | 3.051   | TRIDECANO                                   |  |  |
| 12 | 3.144   | BCH   |  |  |
| 13 | 3.268   | BENCILCICLOPENTANO, BENCIL 2-CICLOHEXILETIL |  |  |
| 14 | 3.305   | 1,1 BCH                                     |  |  |
| 15 | 3.373   | CHB   |  |  |
| 16 | 3.559   | TETRADECANO                                 |  |  |
| 17 | 3.701   | BP  |  |  |
| 18 | 5.62    | HEXADECANO                                  |  |  |
| 19 | 7.149   | TETRAHIDRODBT                               |  |  |
| 20 | 7.199   | C16   |  |  |
| 21 | 7.316   | DBT   |  |  |

Catalizadores Pt/PILC-Zr



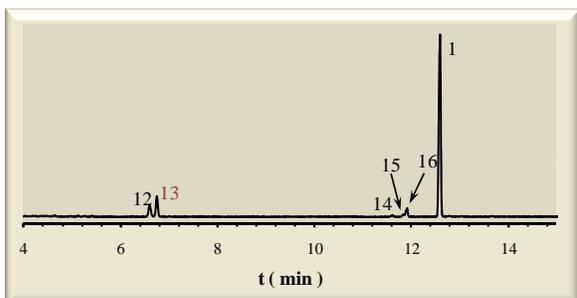
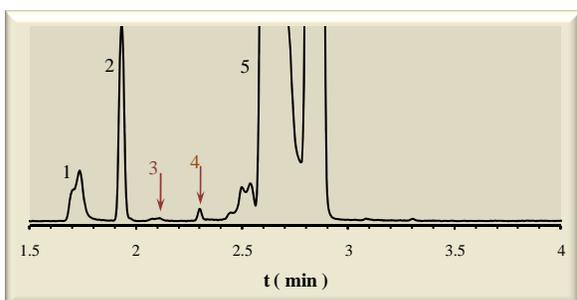
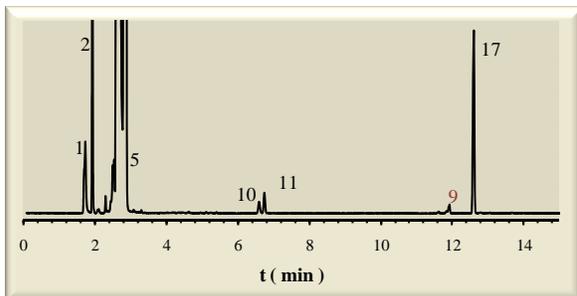
| No | t (min) | COMP. PROBABLE                              |  |  |  |
|----|---------|---|--|--|--|
| 1  | 1.950   | ACETONA                                     |  |  |  |
| 2  | 2.092   | TOLUENO                                     |  |  |  |
| 3  | 2.160   | -   |  |  |  |
| 4  | 2.210   | -   |  |  |  |
| 5  | 2.302   | -   |  |  |  |
| 6  | 2.395   | a-METILESTIRENO                             |  |  |  |
| 7  | 2.655   | UNDECANO                                    |  |  |  |
| 8  | 3.070   | DODECANO                                    |  |  |  |
| 9  | 3.657   | TETRADECANO                                 |  |  |  |
| 10 | 3.726   | CICLOHEXANO                                 |  |  |  |
| 11 | 3.912   | BENCILCICLOPENTANO, BENCIL 2-CICLOHEXILETIL |  |  |  |
| 12 | 3.982   | 1,1 BCH                                     |  |  |  |
| 13 | 4.079   | CHB   |  |  |  |
| 14 | 4.221   | -   |  |  |  |
| 15 | 4.440   | TETRADECANO                                 |  |  |  |
| 16 | 4.574   | BP  |  |  |  |
| 17 | 6.617   | HEXADECANO                                  |  |  |  |
| 18 | 8.821   | TETRAHIDRODBT                               |  |  |  |
| 19 | 9.019   | DBT   |  |  |  |
| 20 | 9.390   | C16   |  |  |  |

Catalizadores Pt/PILC-Zr, HID de BP



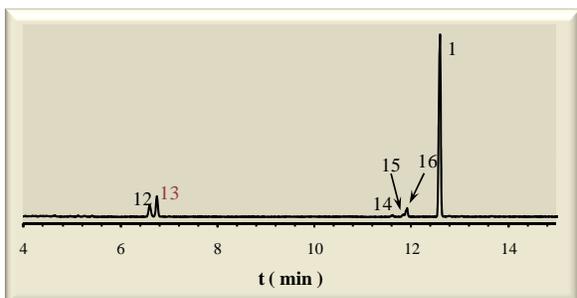
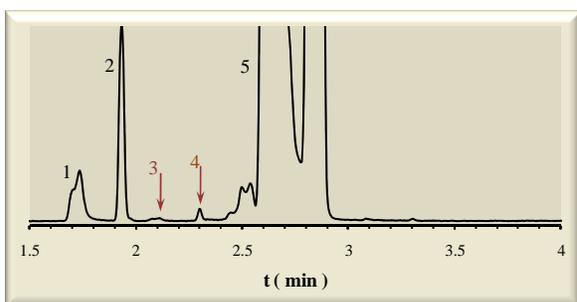
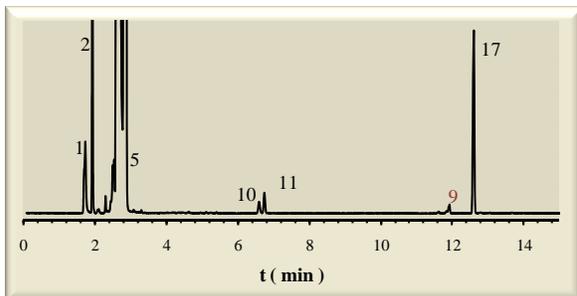
| No | t (min) | COMP. PROBABLE          |
|----|---------|-------------------------|
| 1  | 1.776   | ACETONA                 |
| 2  | 1.881   | ACETONA                 |
| 3  | 1.949   | ACETONA                 |
| 4  | 2.018   | TOLUENO                 |
| 5  | 2.098   | TOLUENO                 |
| 6  | 2.247   | $\alpha$ -METILESTIRENO |
| 7  | 2.655   | UNDECANO                |
| 8  | 3.058   | DODECANO                |
| 9  | 3.961   | 1,1 BCH                 |
| 10 | 4.079   | CHB                     |
| 11 | 4.023   | CHB                     |
| 12 | 4.444   | TETRADECANO             |
| 13 | 4.574   | BP                      |
| 14 | 6.704   | HEXADECANO              |

Catalizadores Pt/PILC-Zr, HDS de 46DMDBT



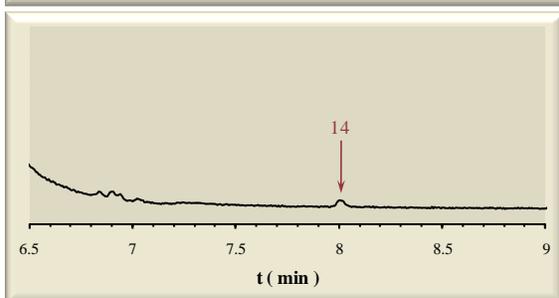
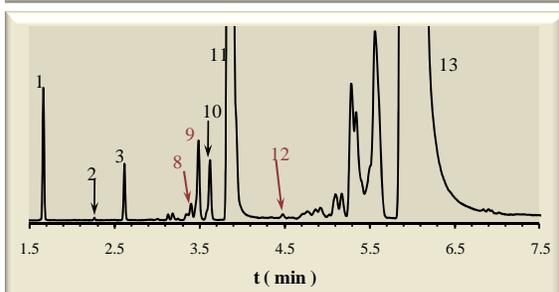
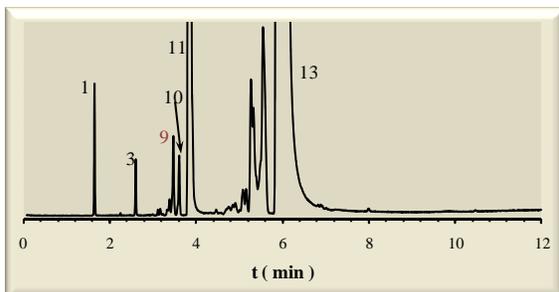
| No | t (min) | COMP. PROBABLE          |
|----|---------|-------------------------|
| 1  | 1.739   | ACETONA                 |
| 2  | 1.943   | ACETONA                 |
| 3  | 2.117   | $\alpha$ -METILESTIRENO |
| 4  | 2.290   | $\alpha$ -METILESTIRENO |
| 5  | 2.680   | DODECANO                |
| 6  | 3.082   | -                       |
| 7  | 3.305   | -                       |
| 8  | 4.636   | -                       |
| 9  | 5.125   | -                       |
| 10 | 5.249   | -                       |
| 11 | 5.416   | 5,4 DITIAHEXANO         |
| 12 | 6.592   | HEXADECANO              |
| 13 | 6.741   | 3,3- DMBP               |
| 14 | 11.631  | 4, METIL DBT            |
| 15 | 11.841  | 4,6 HHDBT               |
| 16 | 11.916  | 4,6 THDBT               |
| 17 | 12.597  | 4,6DMDBT                |

Catalizadores Pt/PILC-Zr, HDS de 46DMDBT



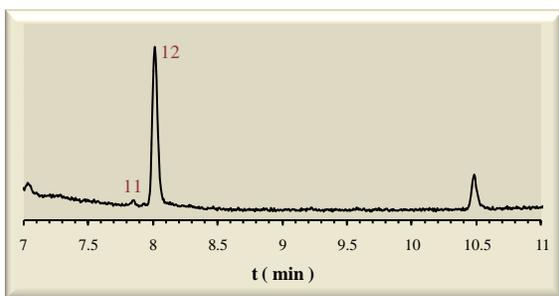
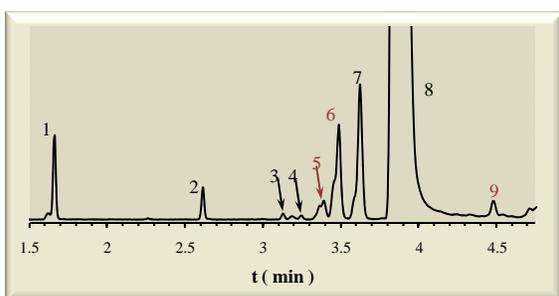
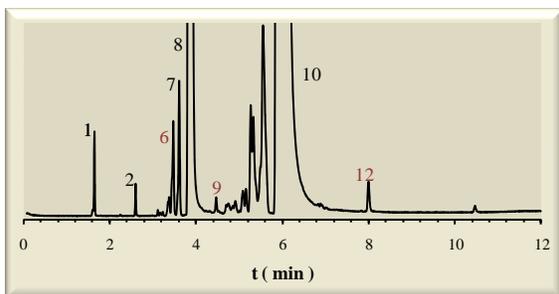
| No | t (min) | COMP. PROBABLE          |
|----|---------|-------------------------|
| 1  | 1.739   | ACETONA                 |
| 2  | 1.943   | ACETONA                 |
| 3  | 2.117   | $\alpha$ -METILESTIRENO |
| 4  | 2.290   | $\alpha$ -METILESTIRENO |
| 5  | 2.680   | DODECANO                |
| 6  | 3.082   | -                       |
| 7  | 3.305   | -                       |
| 8  | 4.636   | -                       |
| 9  | 5.125   | -                       |
| 10 | 5.249   | -                       |
| 11 | 5.416   | 5,4 DITIAHEXANO         |
| 12 | 6.592   | HEXADECANO              |
| 13 | 6.741   | 3,3- DMBP               |
| 14 | 11.631  | 4, METIL DBT            |
| 15 | 11.841  | 4,6 HHDBT               |
| 16 | 11.916  | 4,6 THDBT               |
| 17 | 12.597  | 4,6DMDBT                |

Catalizadores Pt/SiAl, HDS de DBT



| No | t (min) | COMP. PROBABLE       |
|----|---------|----------------------|
| 1  | 1.665   | ACETONA              |
| 2  | 2.265   | -                    |
| 3  | 2.612   | DODECANO             |
| 4  | 3.014   | -                    |
| 5  | 3.132   | TRIDECANO            |
| 6  | 3.187   | CICLOHEXANO          |
| 7  | 3.348   | 3-METIL-BUTILBENCENO |
| 8  | 3.386   | BCH                  |
| 9  | 3.491   | CHB                  |
| 10 | 3.621   | TRIDECANO            |
| 11 | 3.868   | TETRADECANO          |
| 12 | 4.475   | BP                   |
| 13 | 6.351   | HEXADECANO           |
| 14 | 8.01    | DBT                  |

Catalizadores Pt/SiAl, HDS de DBT



| No | t (min) | COMP. PROBABLE |
|----|---------|----------------|
| 1  | 1.659   | ACETONA        |
| 2  | 2.612   | DODECANO       |
| 3  | 3.120   | TRIDECANO      |
| 4  | 3.250   | TETRADECANO    |
| 5  | 3.386   | BCH            |
| 6  | 3.491   | CHB            |
| 7  | 3.633   | TRIDECANO      |
| 8  | 3.893   | TETRADECANO    |
| 9  | 4.469   | BP             |
| 10 | 6.351   | HEXADECANO     |
| 11 | 7.997   | DBT            |

## COMENTARIOS.

- \* Para ambos catalizadores se detectaron productos de rompimiento del C<sub>16</sub>. Los productos principales fueron: C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub> y C<sub>14</sub>.
- \* En los productos de la HDS de DBT además de BP, CHB y BCH se detectaron: TOLUENO y  $\alpha$ -metil-estireno, productos provenientes de la HID del BP.
- \* En la HID de BP además de CHB y BP se detectaron TOLUENO y  $\alpha$ -metil-estireno.
- \* Aunque los resultados de masas indican la presencia de tales compuestos se investiga que Tolueno y  $\alpha$ -metilestireno sean productos química y termodinamicamente posibles.

# APÉNDICE F

## F.1 Hidrogenación de BP de catalizadores NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la figura F1 se muestra los resultados de la HID de BP empleando el catalizador NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acuerdo a la figura F1a, la conversión que se alcanza con este catalizador es menor a 0.5 y procede en la ruta de una hidrogenación parcial sobre uno de los anillos del BP para formar CHB.

En la figura F1b se muestra que el rendimiento del CHB es mayor a 0.1, 4 veces más grande que para el BCH. Según estos resultados es evidente la dificultad que presenta hidrogenar el BP para transformarlo a BCH lo cual coincide con lo observado en la HDS de DBT para este catalizador.

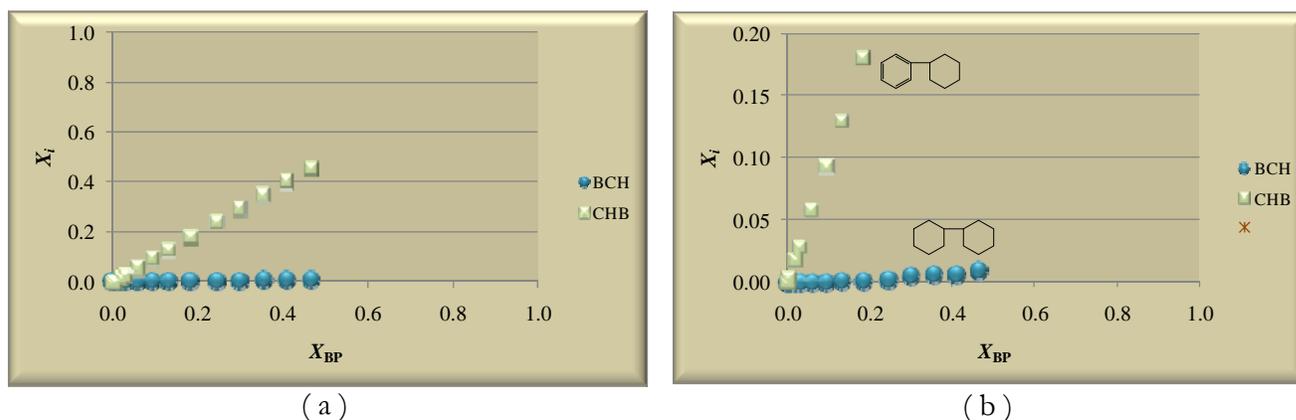


Fig. F1 Rendimiento contra conversión de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) Escala 1:1, b) Amplificación a rendimientos fraccionales menores a 0.2.

## F.2 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas: PtS<sub>x</sub> n%/SiAl

Se observan pocas diferencias en las figs. F2a a F2d, en cuanto a la ruta reaccional en estos catalizadores. No obstante, en el caso del catalizador PtS<sub>x</sub>7/SiAl sólo se llega a un valor de 0.7 de conversión, este resultado refleja la baja actividad de este catalizador. Así mismo, dicha actividad no puede atribuirse a una desactivación por depósitos de coque, debido a que para esta reacción se obtuvo incluso una menor cantidad de productos de CRACKING, por tanto estos resultados están asociados a la aglomeración de partículas de Pt sobre la superficie del soporte, tal como se revisó en el capítulo 6.

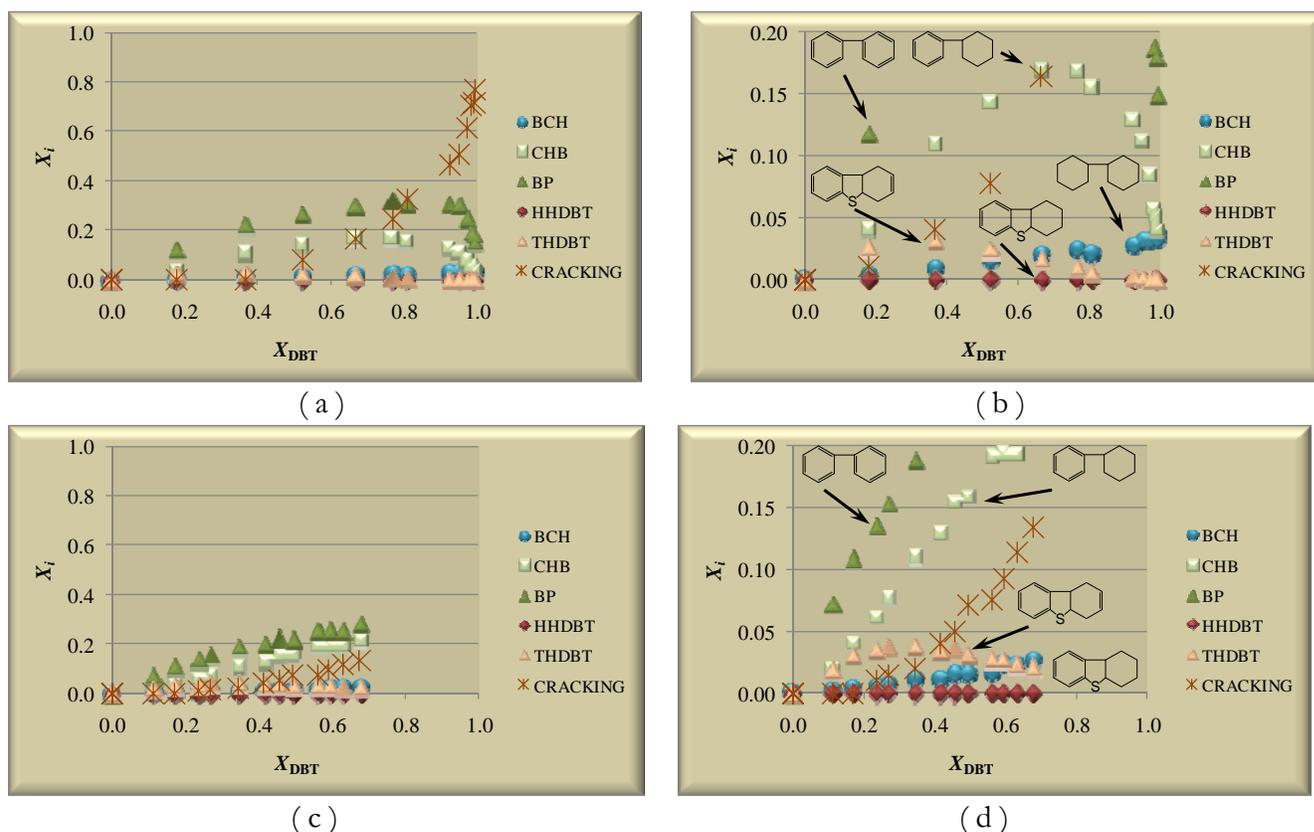


Fig. F2 Rendimiento contra conversión de a) PtS<sub>x</sub>4/SiAl, b) PtS<sub>x</sub>4/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2, c) PtS<sub>x</sub>7/SiAl, d) PtS<sub>x</sub>7/SiAl a rendimientos por debajo del 0.2

### F.3 Hidrodesulfuración de DBT en presencia de catalizadores soportados en Sistemas: PtS<sub>x</sub>w%/PILC-Zr

De acuerdo a las figuras F3a –F3b, F4a –F4b, F5a –F5b, los rendimientos hacia productos aumentan con la cantidad de Pt, a excepción de los compuestos de CRACKING quienes presentan una cantidad constante hasta el catalizador de PtS<sub>x</sub>7/PILC-Zr. Por tanto, de acuerdo con estos resultados la reacción procede mayormente en una ruta de desulfuración directa contrario a lo observado con el catalizador NiMoS/PILC-Zr. Sin embargo, como ya se había mencionado, se observa un creciente aumento de compuestos de hidrogenación CHB, BCH y THDBT con el contenido de Pt, por lo que estos catalizadores conservan las excelentes propiedades observadas en el catalizador de NiMoS/PILC-Zr.

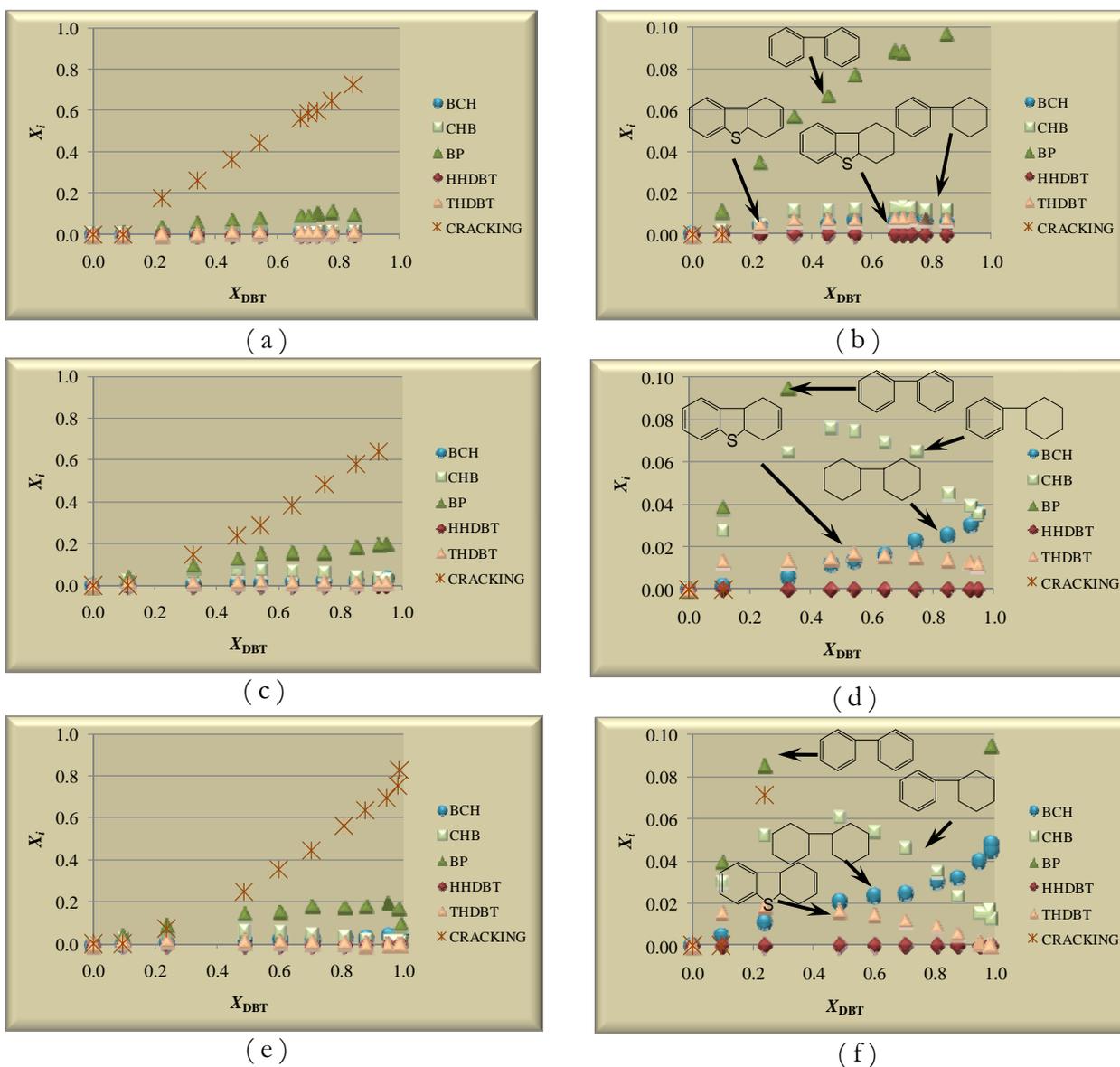


Fig. F5 Rendimiento contra conversión de a) PtS<sub>x</sub>05/PILC-Zr, b) PtS<sub>x</sub>05/PILC-Zr a rendimientos por debajo del 0.1, c) PtS<sub>x</sub>4/PILC-Zr, d) PtS<sub>x</sub>4/PILC-Zr a rendimientos por debajo del 0.1, e) PtS<sub>x</sub>7/PILC-Zr, d) PtS<sub>x</sub>7/ PILC-Zr a rendimientos por debajo del 0.1.