

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

ANÁLISIS DE LA HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS ORGANOAZUFRADOS
CON CATALIZADORES DE Pt SOPORTADO EN ZEOLITAS (HFAU, HMOR Y
HMF1). EFECTO DE LA DIMENSIÓN DE PORO Y MOLÉCULA REACTIVA

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I. Q. JOSÉ ROBERTO CONTRERAS BÁRBARA



TUTORA: DRA. LENA RUIZ AZUARA AÑO: 2005

m. 344709



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A la Dra. Lena Ruiz Azuara por la dirección de la tesis.

Al Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís por las discusiones exhaustivas de los resultados experimentales.

Al Dr. Rogelio Cuevas García por la asesoría en el manejo de los equipos de la UNICAT (Unidad de Investigación en Catálisis) y su disponibilidad para discutir los conceptos teóricos de catálisis heterogénea.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por la realización de los experimentos de espectroscopía infrarroja (FTIR).

A la Q. I. Cecilia Salcedo Luna por la realización de los DRX.

A Iván Puente Lee por los análisis de los EDS/SEM y HRTEM.

A la I.Q. Perla Castillo Villalón por los experimentos de TPR (no presentados en la tesis).

A la L. C. Argelia Gutiérrez Alejandre por la adquisición de los recursos y reactivos usados en la tesis.

A todo el Staff de la UNICAT (Unidad de Investigación en Catálisis).

Al H. Jurado integrado por el Dr. Jesús Manuel Salmón Salazar, Dr. Ricardo Gómez Romero, Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís, Dr. Juan Manuel Aceves Hernández y a la M. en C. María Asunción Castellanos Román por la revisión, sugerencias y comentarios para el mejoramiento del presente trabajo.

A CONACYT, registro No. 159343, por la beca para realizar estos estudios de posgrado.

A los Proyectos DGAPA PAPIIT IN112802 y DGAPA PAPIIT IN103599.

A los Proyectos IMP-FIES-UNAM.

A mis Padres y hermanos

Contenido

Abreviaturas.....	4
Abstract.....	7
Resumen.....	9
Introducción.....	11
Hipótesis.....	15
Objetivo.....	15
Capítulo 1. Antecedentes.....	17
1. Zeolitas.....	17
1.1. Construcción de las estructuras zeolíticas.....	17
1.2. Definiciones básicas empleadas en las zeolitas.....	20
1.3. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas.....	23
1.3.1. Acidez en las zeolitas.....	23
1.3.2. Generación de los sitios protónicos.....	24
1.3.3. Fuerza ácida de las zeolitas.....	25
1.4. Clasificaciones de las zeolitas.....	27
1.4.1. Clasificación por el número de anillos de oxígeno.....	27
1.4.2. Clasificación en base a la direccionalidad de los poros.....	27
1.4.3. Clasificación en base a la relación Si/Al.....	27
1.4.4. Clasificación en base a la forma de los cristales zeolíticos.....	27
1.5. Selectividad de forma.....	28
1.5.1. Selectividad de forma del reactivo.....	28
1.5.2. Selectividad de forma del producto.....	29
1.5.3. Selectividad de forma del estado de transición.....	29
1.5.4. Selectividad de forma en la boca de los poros.....	30
1.5.5. Selectividad de forma por exclusión.....	31
1.6. Características de las zeolitas usadas en ésta tesis.....	32
1.6.1. Zeolita MFI (HMF1).....	32
1.6.2. Posiciones catiónicas de la zeolita HMF1.....	33
1.6.3. Zeolita MOR (HMOR).....	35
1.6.4. Posiciones catiónicas en la zeolita HMOR.....	37
1.6.5. Zeolita FAU (HFAU).....	39
1.6.6. Posiciones catiónicas en la zeolita HFAU.....	40
1.7. Catalizadores de Pt/zeolita. Selectividad de forma por exclusión y efecto del hidrógeno disociado “spillover”.....	42
1.7.1. “Spillover” de hidrógeno.....	44
1.8. Hidrogenación.....	46
1.9. Algunas propiedades de los compuestos organoazufrados.....	48
1.9.1. Fuerza de enlace C-S y C-C.....	48
1.9.2. Propiedades electrónicas.....	48
1.9.2.1. Densidad electrónica.....	48
1.9.2.2. Orden de enlace.....	49
1.9.3. Dimensiones moleculares de los compuestos organoazufrados (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno).....	50
1.10. Reacciones de los compuestos organoazufrados (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno).....	51
1.10.1. Reacciones del tiofeno en condiciones de hidrodesulfuración.....	51
1.10.2. Reacciones del tiofeno en condiciones de hidrogenación.....	51

1.10.3. Reacciones del benzotiofeno en condiciones de hidrodesulfuración.....	52
1.10.4. Reacciones del benzotiofeno en condiciones de hidrogenación.....	52
1.10.5. Reacciones del dibenzotiofeno en condiciones de hidrodesulfuración.....	53
1.10.6. Reacciones del dibenzotiofeno en condiciones de hidrogenación.....	53
1.10.7. Reacciones de los compuestos organoazufrados usando catalizadores de metales nobles y Ni-Mo/zeolitas.....	54
1.11. Variables en la preparación de catalizadores de platino soportado en zeolitas.....	56
1.11.1. Intercambio iónico.....	56
1.11.2. Calcinación de [Pt(NH ₃) ₄]/zeolita con oxígeno.....	58
1.11.3. Reducción de PtO _x /zeolita.....	60
Capítulo 2. Parte experimental.....	62
2.1. Características de las tres zeolitas obtenidas de Zeolyst (HMFI, HMOR y HFAU)....	62
2.1.1. Procedimiento de la depositación del platino en las zeolitas.....	62
2.1.2. Calcinación.....	63
Capítulo 3. Técnicas de caracterización y actividad catalítica.....	65
3.1. Cuantificación de platino mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	65
3.2. Difracción de rayos X (DRX).....	65
3.3. Determinación de propiedades texturales (fisisorción de nitrógeno líquido a 77 K)....	66
3.4. Espectroscopía en la región del infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). 66	
Análisis de los grupos hidroxilo (OHs).....	
3.5. Determinación de la morfología y tamaño de los cristales zeolíticos por microscopia electrónica de barrido (SEM), antes y después de depositar el platino.....	66
3.6. Determinación del tamaño de los cúmulos de platino metálico por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	66
3.7. Actividad catalítica.....	66
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	70
4.1. Cuantificación de platino mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	70
4.2. Difracción de rayos X (DRX).....	70
4.3. Determinación de propiedades texturales (fisisorción de nitrógeno líquido a 77 K)....	73
4.3.1. Isotermas de adsorción-desorción.....	73
4.4. Espectroscopía en la región del infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). 77	
Análisis de los grupos hidroxilo (OHs).....	77
4.5. Determinación de la morfología y tamaño de los cristales zeolíticos por microscopia electrónica de barrido (SEM), antes y después de depositar el platino.....	80
4.6. Determinación del tamaño de los cúmulos de platino metálico por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	84
4.7. Actividad catalítica.....	87
4.7.1. Resultados de las conversiones de los compuestos organoazufrados.....	87
4.7.2. Resultados de los rendimientos a organoazufrados hidrogenados (tetrahidrodibenzotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrotiofeno).....	90
4.7.2.1. Rendimiento a tetrahidrodibenzotiofeno en la hidrogenación del dibenzotiofeno.....	90
4.7.2.2. Rendimiento a dihidrobenzotiofeno en la hidrogenación del benzotiofeno..	92
4.7.2.3. Rendimiento a tetrahidrotiofeno en la hidrogenación del tiofeno.....	94
4.7.3. Estabilidad de los productos hidrogenados vs. tiempo de reacción.....	96
4.7.4. Conversiones y rendimientos de los compuestos organoazufrados sobre las zeolitas sin platino.....	99
4.7.5. Conversión del disolvente (hexadecano).....	101
4.8. Discusión general.....	102

Capítulo 5. Conclusiones.....	106
Bibliografía.....	108
Anexo A1. Cromatogramas e identificación de productos de reacción.....	114
Anexo A1.1. Análisis detallado e identificación de los productos de dibenzotiofeno	115
Anexo A1.2. Ejemplo del cálculo de moles.....	116
Anexo A2. Identificación de los compuestos organoazufrados.....	117
Anexo A2.1. Cromatogramas del tiofeno y el tetrahidrotiofeno.....	117
Anexo A2.2. Cromatogramas del benzotiofeno y el dihidrobenzotiofeno.....	118
Anexo A2.3. Cromatogramas del dibenzotiofeno y el tetrahidrodibenzotiofeno.....	119
Anexo A3. Cromatogramas del benzotiofeno y del dihidrobenzotiofeno (reacciones con las zeolitas sin platino).....	120
Anexo A4. Difractogramas de las zeolitas usadas en éste trabajo y sus comparaciones con las zeolitas de la Asociación Internacional de Zeolitas.....	121
Anexo A4.1. Difractograma de la zeolita HMF1 usada en éste trabajo y su comparación con la zeolita MFI de la Asociación Internacional de Zeolitas.....	121
Anexo A4.2. Datos cristalográficos de la zeolita MFI de la Asociación Internacional de Zeolitas.....	122
Anexo A4.3. Difractograma de la zeolita HMOR usada en éste trabajo y su comparación con la zeolita MOR de la Asociación Internacional de Zeolitas.....	123
Anexo A4.4. Datos cristalográficos de la zeolita MOR de la Asociación Internacional de Zeolitas.....	124
Anexo A4.5. Difractograma de la zeolita HFAU usada en éste trabajo y su comparación con la zeolita FAU de la Asociación Internacional de Zeolitas.....	125
Anexo A4.6. Datos cristalográficos de la zeolita FAU de la Asociación Internacional de Zeolitas.....	126

Abreviaturas

Å	Amstrong
Al	Símbolo químico del aluminio
Al-OH	OH de alúmina extrared
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
ASTM D 5758-95	Método para determinar cristalinidad de la zeolita MFI
ASTM D 3906-97	Método para determinar cristalinidad de la zeolita FAU
A _T	área total
At. Al/g-Z	átomos de aluminio por gramo de Zeolita
At. libres Al/g- Z	Átomos libres de aluminio por gramo de zeolita
A _μ	área microporosa
B	Butano
Be	Benceno
1-B	1-buteno
2-B	2-buteno
BCH	Biciclohexilo
BF	Bifenilo
BT	Benzotiofeno
BFS	Sulfuro de bifenilo
C	Símbolo químico del carbono
°C	Grados Celsius
C ⁺	Catión con carga 1+
C ²⁺	Catión con carga 2+
C ³⁺	Catión con carga 3+
C ⁴⁺	Catión con carga 4+
CaA	Zeolita A en su forma básica
Cat.	Catalizador
CBV-3024E	Nombre comercial de la zeolita HMF1 dado por Zeolyst Int.
CBV-21A	Nombre comercial de la zeolita HMOR dado por Zeolyst Int.
CBV-720	Nombre comercial de la zeolita HFAU dado por Zeolyst Int.
CaX	Zeolita X en su forma básica
CH	Ciclohexano
CIT-5 y UTD-1	Zeolitas de poro extragrande
Cmcm	Grupo espacial a la que pertenece la estructura zeolítica HMOR
C _N	Número de carbonos de cada molécula
Co-Mo-S/ Al ₂ O ₃	Catalizador Co y Mo sulfurado soportado en alúmina
DBT	Dibenzotiofeno
DHBT	Dihidrobenzotiofeno
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
EST	Estireno
ETB	Etilbenceno
ETCH	Etilciclohexano
FCH	Fenilciclohexano

Fd-3m	Grupo espacial a la que pertenece la estructura zeolítica HFAU
FID	Detector de ionización de flama
FR	Factor de respuesta de los hidrocarburos obtenidos en el FID
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier
g	Gramos
h	Horas
H	Símbolo químico del hidrógeno
H ₂	Hidrógeno molecular
H ₂ /HC	Relación hidrógeno hidrocarburo
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ PtCl ₆	Ácido hexacloroplatínico
HDC	Hidrocraqueo, hidrodesintegración o rompimiento
HDS	Hidrodesulfuración
HFAU	Zeolita Y o faujasita en su forma ácida
HHDBT	Hexahidrodibenzotiofeno
HF	Alta frecuencia
HID	Hidrogenación
HMFI	Zeolita conocida como Mobil Five o ZSM-5 en su forma ácida
HMOR	Zeolita Mordenita en su forma ácida
H _N	Número de hidrógenos en cada molécula de hidrocarburo
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
H _{sp}	Hidrógeno Spillover (H [*] , H ₃ ⁺ , H ⁺ o H ⁻)
IP	Indicador de presión
k	Constante de la ecuación de Sevcik con valor de 0.83905
kPa	Kilo Pascales
LF	Baja frecuencia
MeOH	Metanol
Método BET	Método de Brunauer, Emmett y Teller para medir áreas específicas
Método t-plot	Método t-plot para determinar volumen microporoso
min	Minutos
mg	Miligramos
MPa	Mega Pascales
4-MR	Anillo de 4 miembros
6-MR	Anillo de 6 miembros
8-MR	Anillo de 8 miembros
12-MR	Anillo de 12 miembros
(NH ₃)	ligante amino
NH ₃ (g)	Amoniac gaseoso
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
NH ₄ ⁺ -Zeolita	Zeolita en su forma amoniacal
NH ₄ ⁺ -MFI	Forma amoniacal de la zeolita MFI
NH ₄ ⁺ -MOR	Forma amoniacal de la zeolita MOR
NaHY	Zeolita Y parcialmente ácida
Ni/zeolita	Níquel incorporado en cualquier zeolita
Ni-Mo-S/Al ₂ O ₃	Catalizador Ni y Mo sulfurado soportado en alúmina

Ni-W-S/ Al ₂ O ₃	Catalizador Ni y W sulfurado soportado en alúmina
n_f	moles de reactivo finales
n_i	moles de reactivo iniciales
n_p	moles de producto deseado
OHs	Grupos hidroxilo
PP	Poros principal
PBU	Unidad de construcción primaria
PFPD	Detector fotométrico de flama pulsada
P/P ₀	Presión relativa
Pd/HMFI	Paladio incorporado en la zeolita HMFI
Pnma	Grupo espacial a la que pertenece la estructura zeolítica HMFI
Pt/HMFI	Catalizador de platino metálico incorporado en la zeolita HMFI
Pt/HMOR	Catalizador de platino metálico incorporado en la zeolita HMOR
Pt/HFAU	Catalizador de platino metálico incorporado en la zeolita HFAU
[Pt(NH ₃) ₄]/zeolita	Tetraaminoplatino incorporada en la zeolita
PtO _x /zeolita	Óxido de platino incorporado en la zeolita
Pt/KA	Platino incorporado en la zeolita A en su forma básica
[Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	Nitrato de tetraaminoplatino
Pt(acac) ₂	Acetilacetato de platino
[Pt(H ₂ O) ₄] ²⁺	Catión tetraacuoplatino
[Pt(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	Catión diacuodiaminoplatino
R	Rendimiento
Rh/HMFI	Rodio incorporado en la zeolita HMFI
Ru/Y	Rutenio depositado en la zeolita Y
Ru/HMFI	Rutenio incorporado en la zeolita HMFI
s	Segundos
SBU	Unidad de construcción secundaria
SEM	Microscopia electrónica de barrido
Si	Símbolo químico del silicio
Si-OH	Grupos silanol
Si-OH-Al	OH puenteado considerado ácido de Brønsted-Lowry
SiO ₂	Cuarzo
SiO ₄	Tetraedro formado por un silicio y cuatro oxígenos
Si/Al	Relación atómica de Si:Al
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Relación sílice: alúmina
SO ₃	Trióxido de azufre
SO ₂	Dióxido de azufre
SO _x	Óxidos de azufre
T	Tiofeno
THT	Tetrahidrotiofeno (tiofano)
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
μm	Micrómetros
μmol	micromoles
WHSV	Masa de reactivo que pasa por cantidad de masa de catalizador por h
X	Conversión

Resumen

Los combustibles fósiles usados (diesel y gasolina) contienen compuestos contaminantes de azufre (mercaptanos y aromáticos organoazufrados), estos compuestos son los responsables de las emisiones de óxidos de azufre (SO_x) causantes de la lluvia ácida. Los SO_x también son responsables de problemas respiratorios en los humanos. Otros efectos de no menor importancia son: el envenenamiento de los catalizadores de reformación y el envenenamiento de los convertidores catalíticos en los vehículos.

Al proceso existente para eliminar el azufre en los diferentes cortes del petróleo se le conoce como hidrodesulfuración y consiste en la reacción de los compuestos organoazufrados en atmósfera de hidrógeno sobre una superficie catalítica constituida de sulfuros de níquel-molibdeno soportados en alúmina.

Se conoce que la hidrodesulfuración de compuestos de azufre previamente hidrogenados, es mucho más rápida comparada con la hidrodesulfuración directa (los valores de las constantes de velocidad son del orden de 3300 vs 100 s⁻¹.g-cat.⁻¹ respectivamente).

Los catalizadores de hidrodesulfuración usados actualmente (Ni-Mo-S, Ni-W-S y Co-Mo-S soportados en alúmina) son eficientes a condiciones de alta presión y temperatura, en donde la hidrogenación resulta desfavorecida termodinámicamente, dado que la hidrogenación de aromáticos es exotérmica. Para lograr concentraciones de compuestos de azufre cercanas a cero en el proceso de hidrodesulfuración se puede pensar en la posibilidad de realizar el proceso en dos etapas; una a baja temperatura, en la que se hidrogenan los compuestos de azufre y otra de alta temperatura, en la que se hidrodesulfuran rápidamente los compuestos azufrados hidrogenados previamente. La hidrogenación a baja temperatura es posible mediante el uso de metales nobles, como el platino metálico. Sin embargo, los compuestos organoazufrados crean un nuevo problema que es el envenenamiento del metal noble; lo que genera la necesidad de "protegerlo".

En este trabajo se propone que al ubicar al metal noble (en este caso particular Pt⁰) en el interior de los canales microporosos zeolíticos inaccesibles a los reactantes organoazufrados voluminosos, pero si accesibles al hidrógeno molecular, éste último podrá activarse (disociarse), migrar en todo el sistema poroso mediante el fenómeno conocido como "spillover" y llevar a cabo la hidrogenación de los compuestos organoazufrados. El uso de zeolitas tiene además la ventaja de que su alta acidez mejora la resistencia del Pt⁰ al envenenamiento por azufre.

Con el fin de probar la propuesta anterior y cumplir los objetivos planteados en ésta tesis, se prepararon y caracterizaron catalizadores de Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU. Con los catalizadores preparados se realizó la transformación de compuestos organoazufrados, tiofeno, benzotiofeno y

dibenzotiofeno. Los resultados se analizaron con base en las diferencias de tamaños de poros zeolíticos y tamaños moleculares de los organoazufrados.

Los resultados revelan que la conversión total de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno cambia de acuerdo con el tamaño de los poros de los catalizadores zeolíticos (Pt/HMFI < Pt/HMOR < Pt/HFAU). Por otro lado, la presencia de compuestos hidrogenados como tetrahidrotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrodibenzotiofeno en los productos de las tres moléculas azufradas, indica que se lleva a cabo la hidrogenación de las mismas. El hecho de que el rendimiento de los productos hidrogenados (tetrahidrotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrodibenzotiofeno) se mantenga estable en el tiempo de reacción indica que por lo menos una fracción de la función hidrogenante logró protegerse del envenenamiento por azufre.

Una comparación de los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores muestra que con el catalizador Pt/HMOR se obtienen los más altos rendimientos de productos hidrogenados, tetrahidrotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrodibenzotiofeno. Este resultado parece deberse en parte a que la estructura microporosa de la zeolita HMOR presenta una mayor proporción de canales laterales, donde se ubica una alta fracción de las partículas de platino metálico.

Abstract

The fossil fuels (diesel and gasoline) contain pollutants such as sulfur (mercaptans and organosulfur aromatics), those sulfur containing compounds are responsible of SO_x emissions that contribute to air pollution and acid rain. Moreover, sulfur is a poison of Pt-based reforming catalysts and catalytic converters. In humans, exposure to SO_x induces bronchoconstriction in both healthy and asthmatic subjects.

Today, the industrial process used to remove the sulfur from oil fractions is called hydrodesulfurization (HDS); it involves the reaction of the sulfur-containing compounds with hydrogen over a catalytic surface constituted of Ni-Mo-S/alumina to yield sulfur-free hydrocarbons and hydrogen sulfide. It is well-known that the hydrodesulfurization of partially hydrogenated organosulfur compounds is much faster than direct hydrodesulfurization (rate constants are about 3300 and 100 s⁻¹.g-cat.⁻¹ respectively).

The present hydrodesulfurization catalysts (Ni-Mo-S, Ni-W-S and Co-Mo-S support on alumina) become efficient only at high pressures and temperatures (~800 psi, ~320 °C), where the hydrogenation becomes thermodynamically limited, because the hydrogenation of aromatic compounds is exothermic and is therefore thermodynamically favored at lower temperature.

To achieve concentrations of sulfur close to zero on the hydrodesulfurization process, we propose a two-stages process; the first at low temperature, in which the organosulfur compounds are partially hydrogenated, and the second stage, at high temperature, in which the hydrodesulfurization is carried out quickly. The hydrogenation at low temperature is possible using noble metals like metallic platinum. However, the organosulfur compounds create a new problem; the poisoning of the noble metal; and this fact creates the necessity of "protect" the noble metal.

In this work it is proposed locating the noble metal (in our case Pt⁰) inside of the small pores of zeolites, which will be inaccessible to the voluminous organosulfur compound, but accessible to molecular hydrogen, which will be activated and transported through all the porous system by the phenomenon known as hydrogen "spillover". Besides, the use of zeolites has the advantage that their high acidity enhances the sulfur resistance of Pt⁰.

To corroborate the previous proposal and fulfill the objectives of this thesis, Pt/HMFI, Pt/HMOR and Pt/HFAU catalysts were prepared and characterized. With them, the transformation of sulfur containing compounds (thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene) was carried out. The results were analyzed in terms of the differences in pore sizes of the catalysts and molecular sizes of the sulfur containing compounds. The data reveals that the overall conversion of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene changes according to the pore size of the different catalysts

(Pt/HMFI <Pt/HMOR <Pt/HFAU). The presence of hydrogenated sulfur containing compounds such as tetrahydrothiophene, dihydrobenzothiophene and tetrahydrodibenzothiophene in the products, indicates that the hydrogenation was carried out. The fact that the yields of tetrahydrothiophene, dihydrobenzothiophene and tetrahydrodibenzothiophene remain stable with time on stream indicates that at least a fraction of Pt⁰ was protected from sulfur poisoning. The comparison of the results obtained with the different catalysts shows that Pt/HMOR has much higher yields of hydrogenated sulfur compounds (tetrahydrothiophene, dihydrobenzothiophene and tetrahydrodibenzothiophene) than Pt/HMFI and Pt/HFAU. This result seems to be in part due to the fact that the microporous structure of HMOR has a larger proportion of small lateral channels (side-pocket) than HMFI and HFAU, where a high fraction of platinum metal clusters are located.

Introducción

En la actualidad, la principal aplicación de la catálisis heterogénea está dirigida a la protección ambiental. La contaminación atmosférica en áreas urbanas es la principal preocupación por las emisiones tóxicas de las industrias y los vehículos. Las Leyes de protección ambiental demandan el uso de combustibles limpios con bajo contenido de azufre en el diesel y en la gasolina (10 ppm de S).

Los compuestos organoazufrados, tiofenos, benzotiofenos dibenzotiofenos y sus respectivos alquilados, presentes en los combustibles fósiles, en la combustión generan óxidos de azufre ($\text{SO}_x = \text{SO}_2, \text{SO}_3$) los cuales no únicamente contribuyen a la lluvia ácida, sino que también envenenan los convertidores catalíticos. En los humanos producen problemas respiratorios

En la búsqueda de combustibles limpios, los procesos en el hidrotreamiento son la hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrodemetalización y la hidrodearomatización.

La hidrodesulfuración catalítica consiste en la reacción de compuestos orgánicos azufrados con hidrógeno sobre una superficie catalítica para formar hidrocarburos y H_2S .

Existen dos rutas básicas en el proceso de la HDS de las moléculas aromáticas organoazufradas:

- a) Desulfuración directa.
- b) Hidrogenación previa y remoción posterior de azufre.

Resulta que el producto de la ruta de hidrogenación se desulfura más fácilmente en comparación del compuesto original. Como explicación de este fenómeno se utiliza el siguiente argumento: cuando uno de los anillos aromático es hidrogenado, el anillo de ciclohexilo formado, se desvía del plano (es decir forma un pliegue) con respecto al anillo remanente; disminuyendo el efecto estérico. Otro factor, a tomar en cuenta, es la disminución del carácter aromático y el incremento de la densidad electrónica del átomo de azufre del compuesto refractario.

A continuación se presenta la figura 1 [1], en donde se reportan las constantes de velocidad de hidrodesulfuración del compuesto hidrogenado. Los valores indican que el coeficiente cinético de la hidrodesulfuración del compuesto hidrogenado (THDBT) es treinta veces mayor que la constante de velocidad de la hidrodesulfuración directa del compuesto original (DBT).

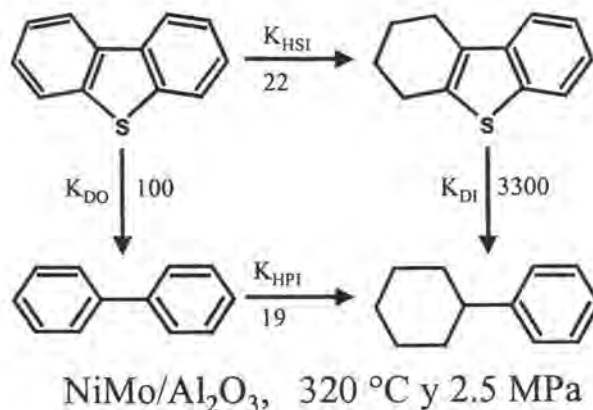


Figura 1. Esquema de reacción para el DBT, donde K_{DO} ; constante de velocidad de la hidrodesulfuración directa, K_{HSI} ; constante de velocidad de la hidrogenación, K_{DI} ; constante de velocidad de hidrodesulfuración del compuesto hidrogenado, K_{HPI} ; constante de velocidad de la hidrogenación del bifenilo. Todas las K s tienen unidades de: $s^{-1} \cdot g \text{ cat.}^{-1}$ [1].

Entonces una vía para aumentar la HDS global se puede presentar si se hidrogena el respectivo compuesto organoazufrado.

Otros estudios que avalan éste argumento son los experimentos hechos por Singhal y Espino [2, 3] quienes compararon las reacciones de DBT y THDBT a 325 °C y 3.1 MPa. Estas reacciones se realizaron con catalizadores comerciales de CoMo/ γ -Al₂O₃. Las conversiones alcanzaron el 85 % para el DBT y de 100 % para el THDBT.

Estudios experimentales para benzotiofeno a dihidrobenzotiofeno, realizados por Furimsky y Amberg [4] obtuvieron el 20 % de desulfurización para el dihidrobenzotiofeno contra 3 % de desulfurización para el benzotiofeno, esto fue realizado alimentando micropulsos de reactantes en corriente de H₂, cercano a presión atmosférica y 373 °C con 50 mg de catalizador.

Pruebas realizadas por Moravek y Kraus [5] sobre la hidrodesulfuración de tetrahidrotiofeno y tiofeno, mostraron que la conversión del tetrahidrotiofeno fue más alta que la del tiofeno (tabla 1).

Tabla 1. Comparación de las conversiones de tetrahidrotiofeno y tiofeno [5].

Compuesto	Pulso (μmol)	Cat.	mg cat.	T (°C)	P (kPa)	$\mu\text{mol/s}^{-1}$	Conv.(%)
tetrahidrotiofeno	5.45	NiW/Al ₂ O ₃	37	260	1.84	0.61	9.9
tiofeno	6.30	NiW/Al ₂ O ₃	41	260	8.5	2.84	0.23

Los catalizadores comerciales actuales (Ni-Mo-S, Ni-W-S y Co-Mo-S soportados en alúmina) son eficientes sólo a altas presiones y altas temperaturas en donde la hidrogenación resulta

desfavorecida termodinámicamente, dado que la hidrogenación de aromáticos es exotérmica, resulta favorecida a baja temperatura [6]. Un ejemplo de esta aseveración se presenta en la figura 2. Se recomienda entonces, que si se quiere mejorar la ruta de hidrogenación es necesario trabajar a bajas temperaturas ($< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

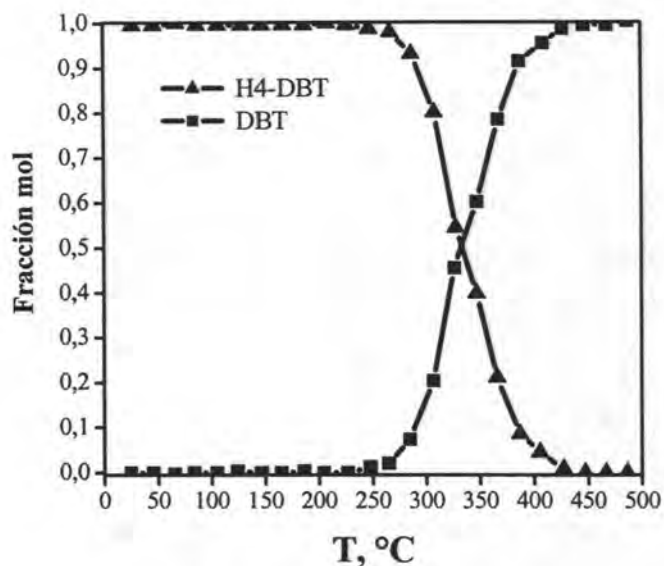


Figura 2. Equilibrio termodinámico como fracción mol para la hidrogenación del DBT a tetrahidrodibenzotiofeno [6].

Con la información disponible se puede afirmar que la hidrogenación a baja temperatura solamente es posible mediante el uso de metales nobles [7].

Sin embargo, no se debe descartar que en el proceso de hidrogenación a baja temperatura, posiblemente se produzca HDS de los compuestos organoazufrados, si esto sucede se presenta la generación de H_2S . Con la formación de este compuesto se presenta un nuevo problema; la desactivación del catalizador metálico. De ahí la necesidad de “proteger” al metal noble.

Se ha publicado que los metales nobles soportados en zeolitas, dadas las propiedades selectividad de forma (por exclusión) y acidez, pueden mejorar la resistencia al envenenamiento por azufre [8, 9, 10]. A su vez, el depósito de platino en cavidades inaccesibles para reactivos voluminosos, es un buen proveedor de hidrogeno activado “spillover” [11, 12].

Para adentrarnos de lleno al problema, es necesario hacer una descripción de los conceptos que se van a usar en toda la tesis. En el capítulo 1 se hace una revisión general de las zeolitas; unidades de construcción; propiedades fisicoquímicas y conceptos de selectividad de forma. Se revisan las estructuras de las zeolitas usadas en ésta tesis. Se define el concepto “spillover” de hidrógeno. Se

revisan las propiedades de los metales existentes para la hidrogenación. Se resumen algunas propiedades y reactividades de los compuestos organoazufrados, finalmente, se revisan las variables en la preparación del platino en zeolitas.

En el capítulo 2, se detalla el procedimiento de la preparación de catalizadores por la técnica de intercambio iónico y los procedimientos de la calcinación.

En el capítulo 3, se hace mención de las técnicas de caracterización primeramente para determinar cambios en algunas propiedades de las zeolitas después de depositar el platino; esto es haciendo comparaciones de los difractogramas de rayos X (DRX). Se determina la morfología de cristales zeolíticos por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Se analiza la población de los grupos hidroxilo (OHs) con la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), antes y después de depositar el platino. La determinación de los cúmulos de platino metálico se hace mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión con alta resolución (HRTEM). Finalmente, se presentan las evaluaciones catalíticas y los métodos para identificar los productos de reacción.

En el capítulo 4, se presentan los resultados y se hace la discusión de los mismos. Se analizan las conversiones y rendimientos de los productos hidrogenados en base a los tamaños de los poros de las zeolitas. En el caso de la hidrogenación, se revisa la estabilidad de los productos hidrogenados contra el tiempo de reacción. Se analizan y discuten las demás funcionalidades catalíticas que ocurren (hidrodesulfuración e hidrocrackeo). Adicionalmente se muestran los resultados de las conversiones de los organoazufrados en las zeolitas originales sin platino. Finalmente se presentan las conversiones del disolvente (hexadecano).

En el capítulo 5 se resumen las conclusiones alcanzadas en ésta tesis.

En los anexos se muestran ejemplos del análisis por cromatografía de gases. Se presenta un reporte de los resultados de la reacción dibenzotiofeno/hexadecano con el catalizador Pt/HMOR, se da un ejemplo de un cromatograma típico de los productos de reacción del dibenzotiofeno/hexadecano sobre el catalizador Pt/HMOR y la identificación de los mismos, se ejemplifica el cálculo de moles usando factores de respuesta teóricos (FID). Además se muestran los cromatogramas para la identificación de los compuestos hidrogenados organoazufrados obtenidos en un cromatógrafo de gases equipado con un detector específico de compuestos de azufre (PFPD). Finalmente se comparan los patrones de difracción de rayos X de las zeolitas usadas en éste trabajo con los patrones de difracción reportados de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

Hipótesis

En la transformación de compuestos organoazufrados por medio de catalizadores metal/zeolita es posible llevar a cabo la hidrogenación de moléculas organoazufradas como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno a baja temperatura, mediante la utilización de catalizadores Pt/zeolita en los cuales una fracción de Pt⁰ localizado en cavidades pequeñas no accesibles a los compuestos de azufre pero si al hidrógeno; estará protegida del envenenamiento por los compuestos organoazufrados y puede proveer de hidrógeno activado, mediante el mecanismo de “spillover”.

Objetivo

Llevar a cabo la transformación de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno utilizando catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU. Además mediante el análisis de los productos de reacción, establecer los tipos de funcionalidad catalítica que se presentan (hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesintegración, etc.). En el caso de la hidrogenación, analizar si la propiedad hidrogenante se mantiene a lo largo del tiempo de reacción.

Se analizará el efecto que sobre la distribución de productos tienen el tamaño de la molécula organoazufrada y el tamaño de los poros de la zeolita.

Para conseguir el objetivo, se prepararon y caracterizaron catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU, y se evaluaron sus propiedades en la transformación de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno.

Hipótesis

En la transformación de compuestos organoazufrados por medio de catalizadores metal/zeolita es posible llevar a cabo la hidrogenación de moléculas organoazufradas como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno a baja temperatura, mediante la utilización de catalizadores Pt/zeolita en los cuales una fracción de Pt⁰ localizado en cavidades pequeñas no accesibles a los compuestos de azufre pero sí al hidrógeno; estará protegida del envenenamiento por los compuestos organoazufrados y puede proveer de hidrógeno activado, mediante el mecanismo de “spillover”.

Objetivo

Llevar a cabo la transformación de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno utilizando catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU. Además mediante el análisis de los productos de reacción, establecer los tipos de funcionalidad catalítica que se presentan (hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesintegración, etc.). En el caso de la hidrogenación, analizar si la propiedad hidrogenante se mantiene a lo largo del tiempo de reacción.

Se analizará el efecto que sobre la distribución de productos tienen el tamaño de la molécula organoazufrada y el tamaño de los poros de la zeolita.

Para conseguir el objetivo, se prepararon y caracterizaron catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU, y se evaluaron sus propiedades en la transformación de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno.

Capítulo 1.

Antecedentes

Capítulo 1. Antecedentes

1. Zeolitas

Las zeolitas se encuentran en la naturaleza y se conocen por lo menos desde hace 250 años como minerales. Ejemplos de ellos son la faujasita, mordenita, ofretita, ferrierita, erionita y chabazita. Las formas de abundancia natural tienen un valor muy limitado; debido a que tienen impurezas indeseables y su composición química varía. El interés en catálisis está centrado en las zeolitas sintéticas.

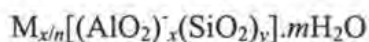
Las zeolitas fueron descritas por primera vez por el Sueco Axel Cronstedt en 1756, encontró que al calentar cierto material, liberaba agua, el cual lo llamó zeolita, del griego **Zeo** = hervir y **litos** = piedra [13].

McBain en 1932 introdujo el término tamices o mallas moleculares para denominar a las zeolitas, por la capacidad de admitir a las moléculas difundirse al interior de los poros o discriminar moléculas de diámetros mayores al diámetro de los poros [14].

De acuerdo a la definición dada por Smith [15], una zeolita es un aluminosilicato con una estructura bien definida, conteniendo cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua, todas ellas tienen libertad de movimiento, permitiendo intercambio iónico y deshidratación reversible.

Las zeolitas son materiales sólidos cristalinos ordenados con una microporosidad bien definida, que pertenecen a una clase de aluminosilicatos cristalinos, basados en un esqueleto estructural aniónico rígido con canales y cavidades bien definidas [13].

Estructuralmente, la fórmula general de su composición es:



Donde los cationes M con carga n neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato, $(x+y)$ es el número de tetraedros por celda unitaria, y/x es la relación silicio/aluminio (n_{Si}/n_{Al}), m representa el grado de hidratación.

1.1. Construcción de las estructuras zeolíticas

La unidad de construcción primaria (PBU por sus siglas en Inglés) de una estructura zeolítica, es un tetraedro de 4 átomos de oxígeno rodeando a un átomo de silicio o aluminio (átomos-T) como se representa en la figura 3 (A). En la literatura [16], se dan más representaciones usando modelos con esferas de empaquetamiento, figura 3 (B) o tetraedros sólidos poliedrales, figura 3 (C). Los puentes de oxígeno no son lineales como se ve en la figura 4. Los tetraedros están interconectados en los vértices, por los átomos de oxígeno para generar construcciones secundarias (SBU) llamadas anillos, que a su vez están interconectadas para construir una gran variedad de poliedros y que

finalmente forman estructuras extendidas infinitamente para tener la estructura cristalina de la zeolita.

La flexibilidad de los enlaces Si-O-Si de la zeolita explica el hecho de que más de 200 estructuras han sido determinadas y reportadas.

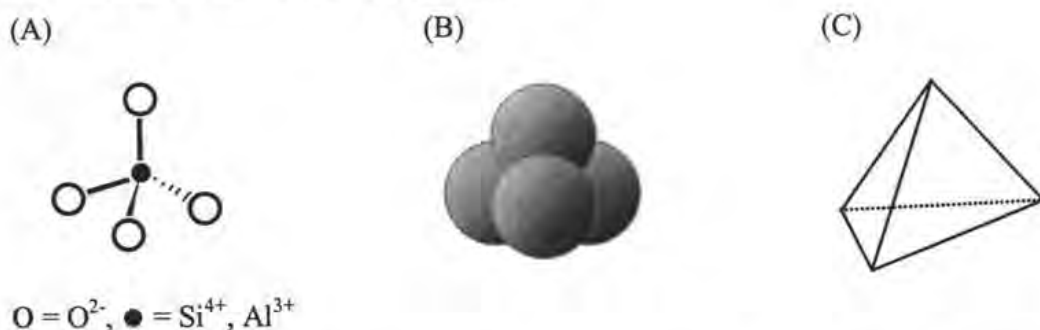


Figura 3. Diferentes representaciones de la coordinación del oxígeno con aluminio y/o silicio, fórmula estructural (A), con esferas de empaquetamiento (B) y tetraedro sólido en el modelo poliedral (C) [16].

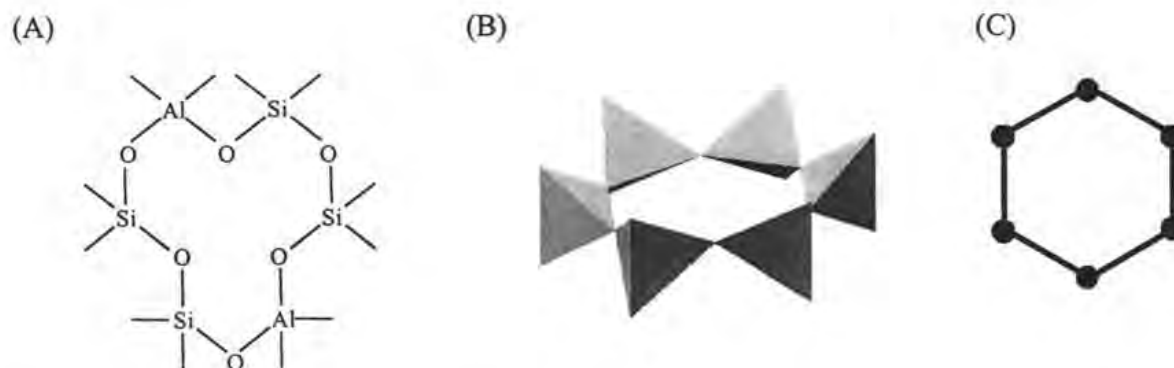


Figura 4. Estructura originada por la unión de varios tetraedros, la unión de estos no es lineal (A). Representación con tetraedros sólidos (B). Versión abreviada del mismo anillo (C).

Meier [17] fue el primero en clasificar las unidades de construcción secundarias (SBU), según él, estas unidades se ensamblan durante la cristalización (ver figura 5). Estas unidades se clasifican como anillos simples de 4 miembros (4-MR), anillos de 6 miembros (6-MR), anillos de 8 miembros (8-MR), cubo, prisma hexagonal, combinación 4 + 1, combinación 5 + 1, y combinación 4 + 4 + 1. Estas unidades de construcción secundarias son suficientes para la construcción de una estructura zeolítica.

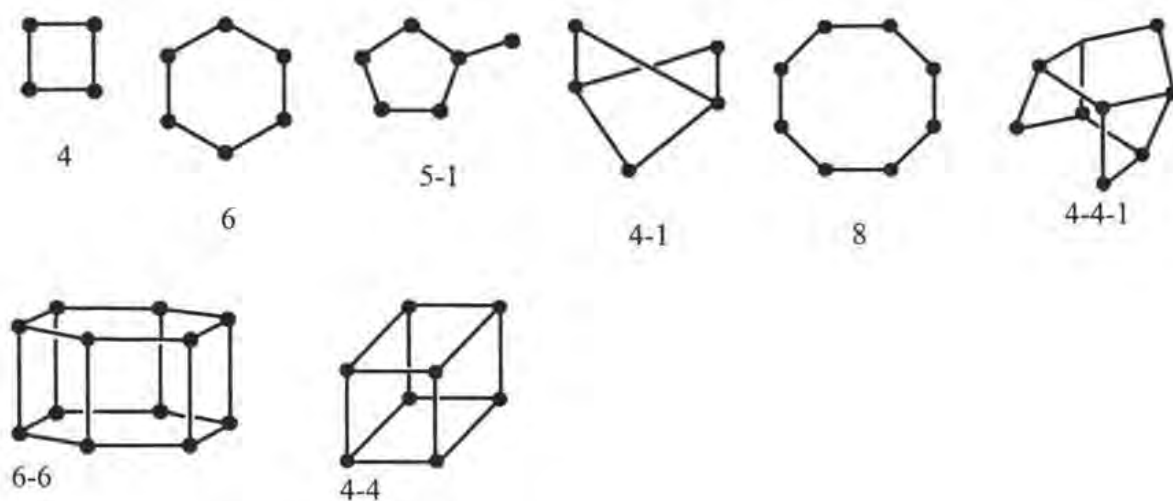


Figura 5. Unidades de construcción secundarias (SBU). Los átomos-T se localizan en las intersecciones de las líneas. El código es de lo más simple: 4-4 es un cubo o seis anillos de 4 miembros (4^6). La unidad 6-6 contiene dos anillos de 6 miembros o 6 anillos de 4 miembros. La unidad 4-1 contiene dos anillos de 4 miembros y la unidad 4-4-1 contiene dos anillos 5 miembros tanto como 2 anillos de 4 miembros [17].

1.2. Definiciones básicas empleadas en las zeolitas

Para evitar confusiones en el lenguaje empleado en las zeolitas es necesario definir algunos términos.

Publicaciones recientes han aceptado el uso del término “poro” en las zeolitas [18]. Se le considera “poro” a los espacios vacíos que existen entre los átomos enlazados, por lo menos deben tener diámetros libres de 2.5 Å [19, 20]. Para hacer más simple la definición, el término poro cubre el rango de 2.5 – 500 Å. No confundir al poro con los espacios intersticiales (espacios libres < 2.4 Å). En la figura 6 se esquematiza el cristal de la zeolita HMFI en donde se ejemplifican los poros (microporos), las bocas o entradas de los poros ubicadas en la superficie externa los cristales zeolíticos [21].

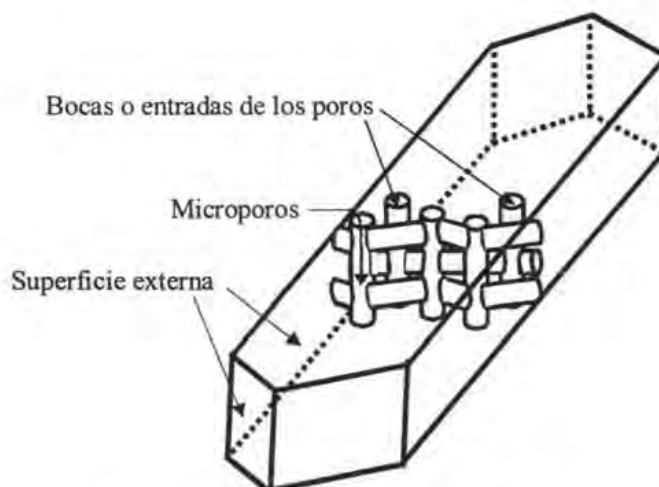


Figura 6. Esquema del cristal de la zeolita HMFI, en donde se ejemplifican las bocas o entradas de los microporos [21].

De acuerdo a las recomendaciones de la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), se asigna un código de tres letras; en este caso para la faujasita (zeolita Y) es **FAU**; para la mordenita **MOR**; para la ZSM-5 es **MFI**. Basándonos en estas reglas, en toda la tesis al código de tres letras se le agregó el prefijo **H** para denotar una zeolita ácida.

Ventanas

Los anillos que definen las caras del poro de un poliedro, se denominan como ventanas.

Jaulas

Un poro poliedral cuyas ventanas son extremadamente pequeñas para ser penetradas por especies más grandes que el H₂O son llamadas jaulas. Un ejemplo es el poliedro de la zeolita A (ver figura 7). También se le conoce como jaula β o unidad de sodalita.

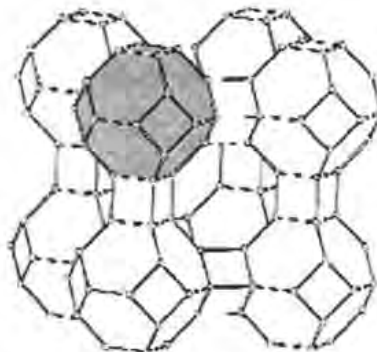


Figura 7. Estructura de la zeolita A en donde se ejemplifica la jaula con color oscuro (gris) [18].

Cavidades

Un poro poliedral que tiene por lo menos una cara definida por un anillo suficiente para ser penetrado, se le llama cavidad, ejemplificada en la figura 8. A ésta cavidad también se le conoce como gran cavidad , superjaula o jaula α .

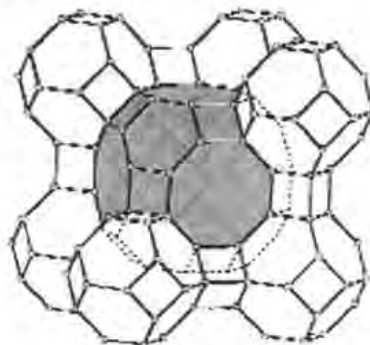


Figura 8. Estructura de la zeolita A en donde se ejemplifica la gran cavidad o superjaula (color gris) [18].

Canales

Un poro que está infinitamente extendido en una dimensión y suficientemente grande para permitir la difusión de especies, a lo largo de un eje, se le llama canal. Los canales pueden intersectarse para formar canales bi o tridimensionales (figura 9).

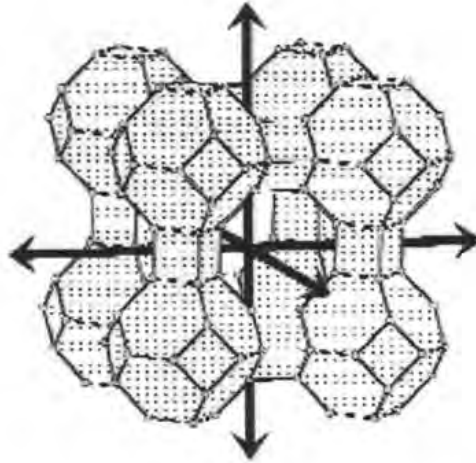


Figura 9. Estructura de la zeolita A en donde se muestran los canales y se ejemplifica con las flechas negras [18].

Apertura efectiva de canal

La apertura efectiva de un canal, es una característica fundamental de materiales microporosos y mesoporosos, que describen la accesibilidad del sistema poroso. Por ejemplo el canal tridimensional de la zeolita A tiene poros abiertos de 8 anillos con un diámetro libre de 0.41 nm (4.1 Å) en las tres direcciones, como el ejemplo mostrado en la figura 10.

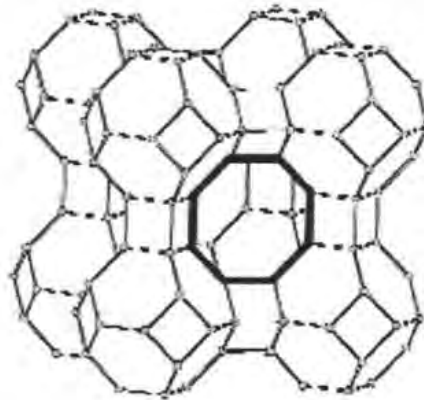
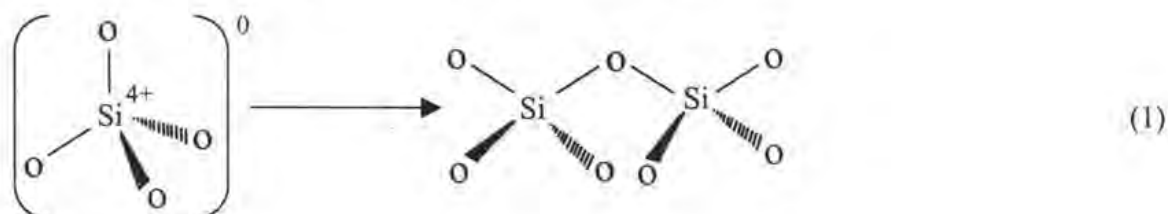


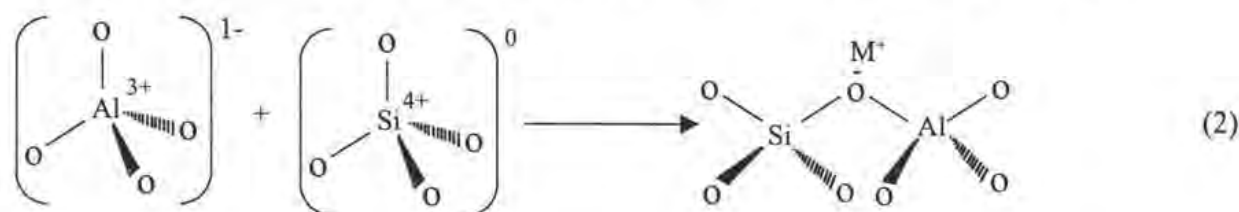
Figura 10. Estructura de la zeolita A en donde se muestra la apertura efectiva de canal [18].

1.3. Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas

Para entender las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas es necesario empezar describiendo la química de la estructura. El silicio generalmente forma enlaces con 4 átomos de oxígeno con geometría tetraédrica. Una unidad de SiO_4 en una estructura de SiO_2 es neutra, donde un oxígeno puente comparte densidad electrónica con otro tetraedro [14]. Así, una unidad estructural de SiO_2 no contiene ninguna carga como se muestra en la ecuación (1).



Si el aluminio está tetraédricamente coordinado a 4 átomos de oxígeno en una estructura, la carga neta es -1 , donde el aluminio tiene carga de $+3$. Cuando los tetraedros de aluminio y silicio se enlazan, se forma la estructura de un aluminosilicato, hay una carga negativa asociada con cada átomo de aluminio y ésta es balanceada por un ión positivo para preservar la neutralidad eléctrica, ecuación (2). Los cationes típicos son metales alcalinos ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ y H^+).

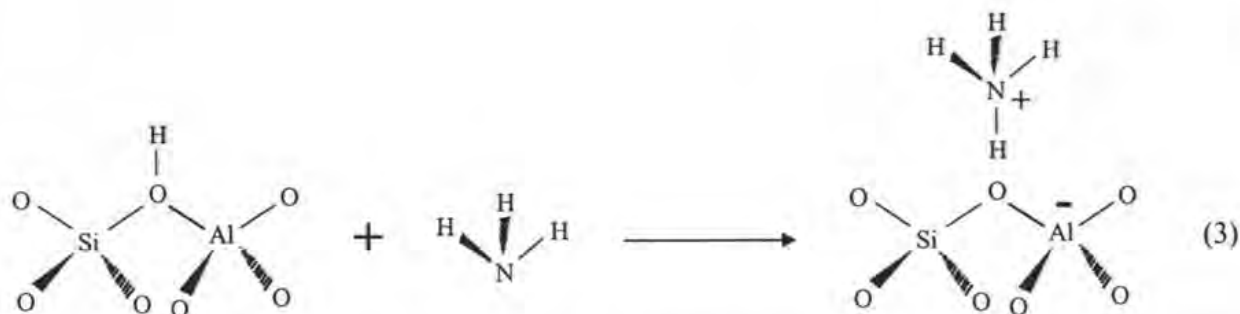


1.3.1. Acidez en las zeolitas

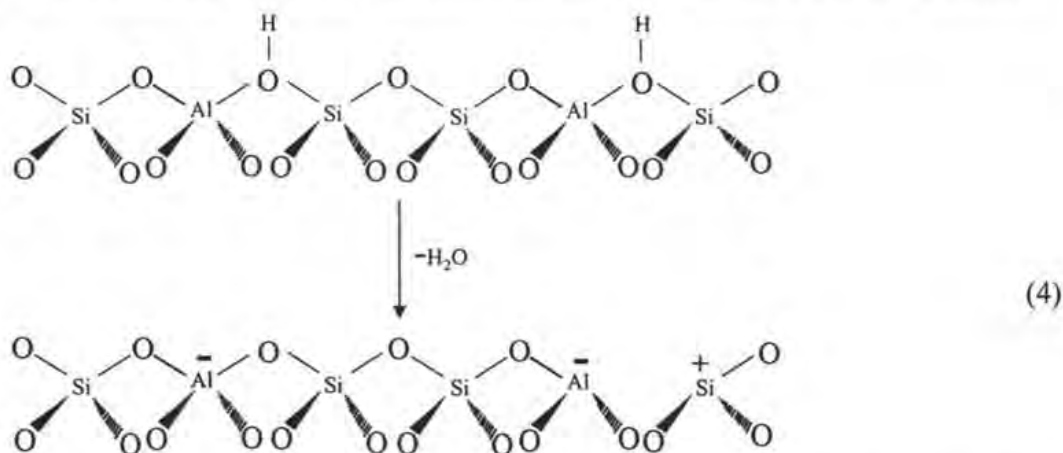
Originalmente las zeolitas se sintetizan en la forma sódica. Generalmente en catálisis heterogénea, la forma útil es la forma protónica (ácida) [22].

Muchos de los conceptos ácido-base desarrollados para la química de soluciones son aplicados a los sólidos ácidos y básicos [22]. Las interpretaciones se hacen en función de los términos:

a). Sitios ácidos de Brønsted-Lowry. En las zeolitas los grupos hidroxilo puenteados (Si-OH-Al) se les conoce como sitios ácidos de Brønsted-Lowry por la capacidad de transferir el protón del hidroxilo a una molécula adsorbida como por ejemplo: en la ecuación (3) se muestra la adsorción de amoníaco (NH_3) y el ion amonio (NH_4^+), el amoníaco es protonado por el sitio ácido de Brønsted-Lowry, produce el ión amonio, con el ión formado se forma de nueva cuenta un enlace con la estructura aniónica de la zeolita.



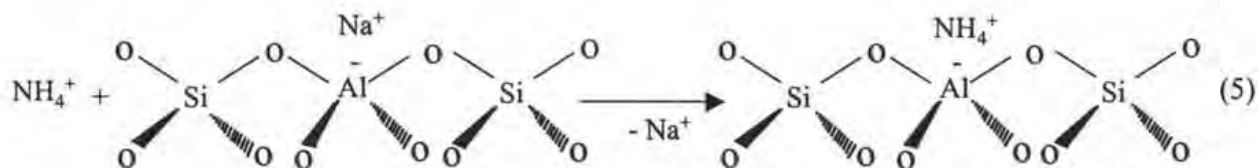
b). Sitios ácidos de Lewis. Se forman por la deshidroxilación de los sitios ácidos de Brønsted-Lowry, como se describe en la ecuación (4) y el Al en la red tiene la capacidad de aceptar un par electrónico desde una molécula adsorbida para formar un enlace coordinativo con la superficie.

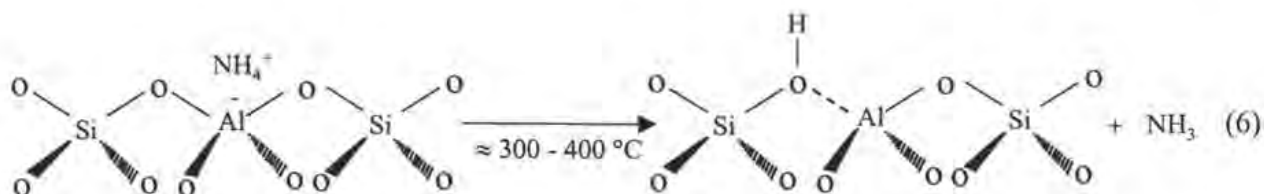


En catálisis heterogénea el interés está centrado en la naturaleza de los sitios activos, la densidad de los sitios y su distribución.

1.3.2. Generación de los sitios protónicos

Los protones son introducidos en la estructura a través de intercambio iónico, y la descomposición térmica de la forma NH_4^+ -Zeolita. Las ecuaciones (5) y (6) que se muestran abajo son en ausencia de oxígeno.





Barrer [23] fue el primero en describir la preparación de la forma H^+ de las zeolitas por degradación oxidativa, ecuación (7), de la forma amoniacal de las zeolitas. La presencia de oxígeno en la descomposición térmica produce, nitrógeno y agua como productos adicionales. Argumentó que las zeolitas protónicas son efectivamente aluminosilicatos cristalinos ácidos.



1.3.3. Fuerza ácida de las zeolitas

La fuerza ácida se incrementa al aumentar la relación Si/Al como se ve en la figura 11, es decir bajando el contenido de Al en la estructura genera un aumento en la fuerza de enlace Si-O del puente Si-OH-Al y disminuye la fuerza de enlace OH, esto genera aumento de la fuerza ácida. La figura 11 muestra la tendencia de la acidez al modificar el contenido de aluminio.

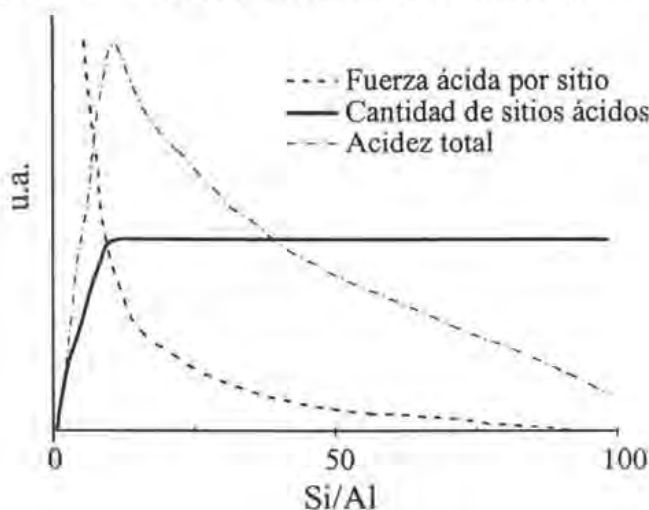


Figura 11. Esquema de la acidez como función de la relación Si/Al en las zeolitas.

La figura 11 es válida solamente cuando uno compara diferentes muestras de una misma zeolita con relaciones Si/Al diferentes.

La teoría del vecino más cercano, “next-nearest-neighbor”, (NNN por sus siglas en inglés) predice que la fuerza ácida intrínseca de un sitio ácido es dependiente del número de átomos de

aluminio vecinos, esto quiere decir que entre más lejos se encuentre un átomo de aluminio de otro en la red zeolítica, la fuerza del sitio ácido aumenta.

La densidad de los sitios ácidos se determina por espectroscopía infrarroja, con o sin adsorción de una base como la piridina, pero este método requiere el conocimiento de coeficientes de extinción confiables los cuales son difíciles de determinar. Un método alternativo es la medición total de los sitios ácidos por titulación con una base gaseosa como el amoníaco.

La figura 12 detalla el efecto de la relación Si/Al para cuatro diferentes zeolitas con respecto a la frecuencia de los hidroxilos considerados protónicos [24]. La fuerza ácida se incrementa con el aumento de la relación Si/Al. Bajando el contenido de Al en la estructura se genera un aumento en la fuerza de enlace Si-O del puente Si-OH-Al y se disminuye la fuerza de enlace OH.

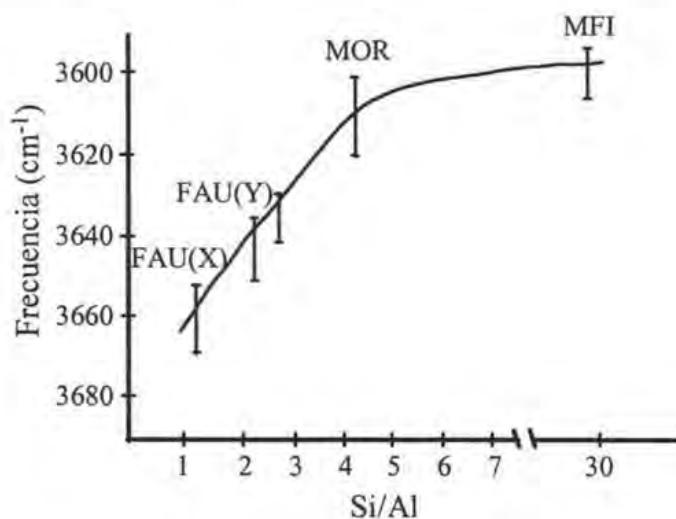


Figura 12. Posición de las bandas de infrarrojo correspondientes a los grupos hidroxilo ácidos de una serie de zeolitas con diferentes relaciones Si/Al [24].

De ésta figura se puede concluir que la banda de 3660 cm^{-1} de la zeolita X (Si/Al de 1.25) se desplaza hasta 3610 cm^{-1} para la mordenita (Si/Al de 4.5). El incremento de la relación Si/Al tiene un efecto menor. Para la MFI con una relación Si/Al de 30 la banda es observada a 3605 cm^{-1} . Cabe mencionar que este comportamiento es para zeolitas sin modificar (no desaluminizadas)

Es importante conocer la localización de los sitios ácidos para determinar su abundancia en sitios externos de los cristales o dentro de las cavidades y canales. De ello depende el conocimiento de que sitios serán accesibles para las moléculas reactantes voluminosos y que sitios serán inaccesibles.

1.4. Clasificaciones de las zeolitas

Se han reportado diversos tipos de clasificaciones con la finalidad de agrupar de alguna manera a las zeolitas.

1.4.1. Clasificación por el número de anillos de oxígeno

Esta es una clasificación muy simple que se basa en el número de anillos de oxígeno [25].

Zeolitas de poro medio (anillos de 10 miembros, $\approx 5.5 \text{ \AA}$) MFI y MEL.

Zeolitas de poro grande (anillos de 12 miembros, $\approx 7 \text{ \AA}$) FAU, BEA y MOR.

Zeolitas de poro extragrande (anillos de 14 miembros, $\approx 10 \text{ \AA}$) únicamente se conocen dos: CIT-5 y UTD-1.

1.4.2. Clasificación en base a la direccionalidad de los poros

Las estructuras zeolíticas pueden tener poros orientados en una dirección (1D), dos direcciones (2D) o tres direcciones (3D) [26] como se muestra en la figura 13.

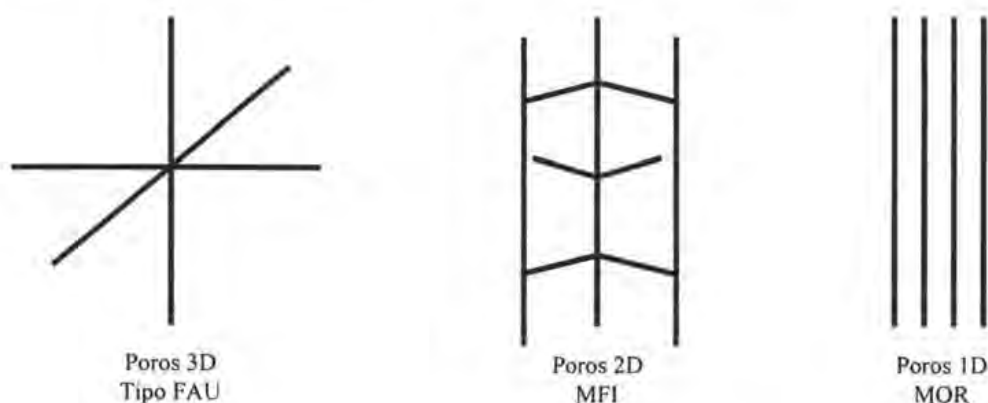


Figura 13. Direccionalidad de las zeolitas: FAU, MFI y MOR [26].

1.4.3. Clasificación en base a la relación Si/Al

Usualmente se da una clasificación en tres clases [27].

Zeolitas con relaciones bajas de Si/Al (<5).

Zeolitas con relaciones intermedias de Si/Al ($5 - 10$).

Zeolitas con altas relaciones Si/Al (>10).

1.4.4. Clasificación en base a la forma de los cristales zeolíticos

La última clasificación es en base a la morfología de los cristales zeolíticos [28];

Los cristales fibrosos tienen canales con dirección única.

Los cristales laminares, los canales tienen dos direcciones, dispuestas en los planos.

Los cristales cúbicos, tienen tres direcciones los canales.

1.5. Selectividad de forma

Las zeolitas presentan selectividad específica en algunas reacciones debido a sus propiedades microporosas. Está aceptado que la mayoría de los sitios activos está localizado en los poros de las zeolitas.

Típicamente están involucradas cinco etapas fundamentales en las reacciones en fase gaseosa, cuando se usan zeolitas como catalizadores [29]:

- a). Difusión de las moléculas de la fase gaseosa hacia los poros de la zeolita.
- b). Adsorción de las moléculas en los sitios activos.
- c). Conversión de los reactivos hacia productos.
- d). Desorción de los productos desde los sitios activos.
- e). Difusión de los productos hacia la fase gas.

La catálisis por selectividad de forma es la función del tamizado molecular en acción durante una reacción catalítica que distingue al producto, reactivo y especie en estado de transición, en términos de tamaños relativos de las moléculas y del espacio poroso donde la reacción ocurre.

La selectividad de forma de las zeolitas para una reacción específica involucra los pasos, a), c) y d). Basados en diferentes etapas controlantes, la selectividad de forma observada se ha clasificado en tres tipos:

1. Selectividad de forma del reactivo.
2. Selectividad de forma del producto
3. Selectividad de forma del estado de transición.

1.5.1. Selectividad de forma del reactivo

Es la conversión selectiva de ciertas moléculas reactantes donde hay otros tipos de moléculas en la alimentación pero que su tamaño es más grande que la abertura del poro y este no le permite difundirse, como se ilustra en la figura 14. En este contexto, este tipo de selectividad depende de las características difusionales intra-poro. Ejemplo clásico de la selectividad de reactivo es la deshidratación de alcoholes en zeolitas CaA y CaX.

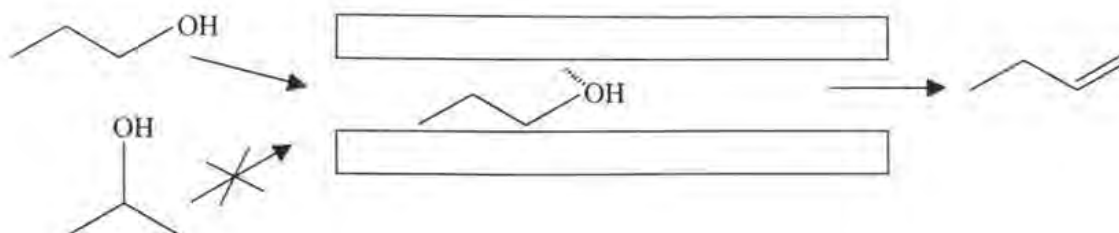


Figura 14. Esquema de la selectividad de forma del reactivo en la deshidratación de alcohol [29]

1.5.2. Selectividad de forma del producto

Se refiere a la formación selectiva de ciertos productos, donde otros productos potencialmente son favorecidos termodinámicamente, pero son limitados por la difusión desortiva del poro. La formación selectiva de ciertos productos ocurre cuando las moléculas de tamaño pequeño pueden fácilmente difundirse fuera del poro y aparecer como productos finales. La figura 15 muestra un ejemplo de la metilación de tolueno con metanol en la zeolita MFI, produce preferencialmente el p-xileno.

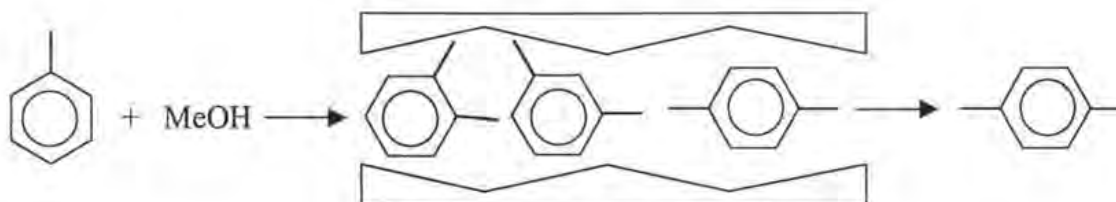


Figura 15. Esquema de la selectividad de forma de producto en la metilación de tolueno [29].

1.5.3. Selectividad de forma del estado de transición

Ocurre cuando las reacciones se llevan a cabo dentro de un microporo confinado o canal, la geometría del poro alrededor del sitio activo puede imponer restricción estérica sobre el estado de transición.

La figura 16 esquematiza la desproporción de m-xileno a 1,2,4-trimetilbenceno, pero la formación de 1,3,5-trimetilbenceno es inhibida dentro de los canales de la zeolita HMOR. Se ha mencionado que las posiciones de los grupos alquil en las especies de los estados de transición conducen a la formación de 1,2,4-trimetilbenceno.

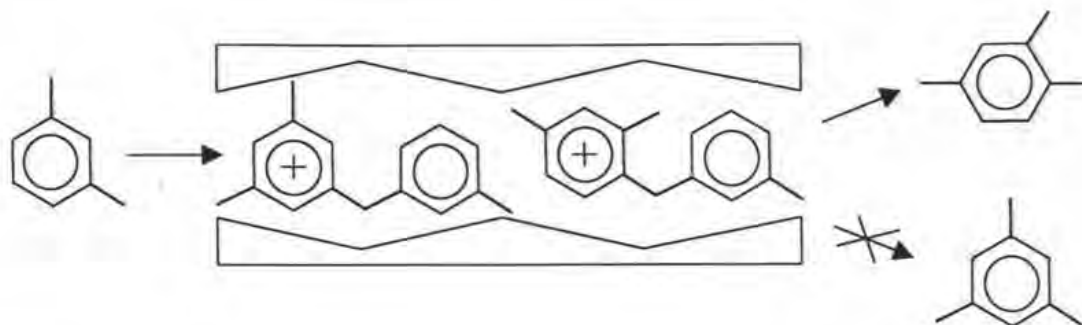


Figura 16. Esquema de la selectividad de forma del estado de transición en la desproporción de m-xileno [29].

1.5.4. Selectividad de forma en la boca de los poros

Martens [30] sugirió la existencia de bocas (entradas) en los poros y el rol que juegan en la catálisis, el cual consiste en una adsorción específica en la boca del poro a la altura de la frontera del cristal, esto se ilustra a continuación en la figura 17.

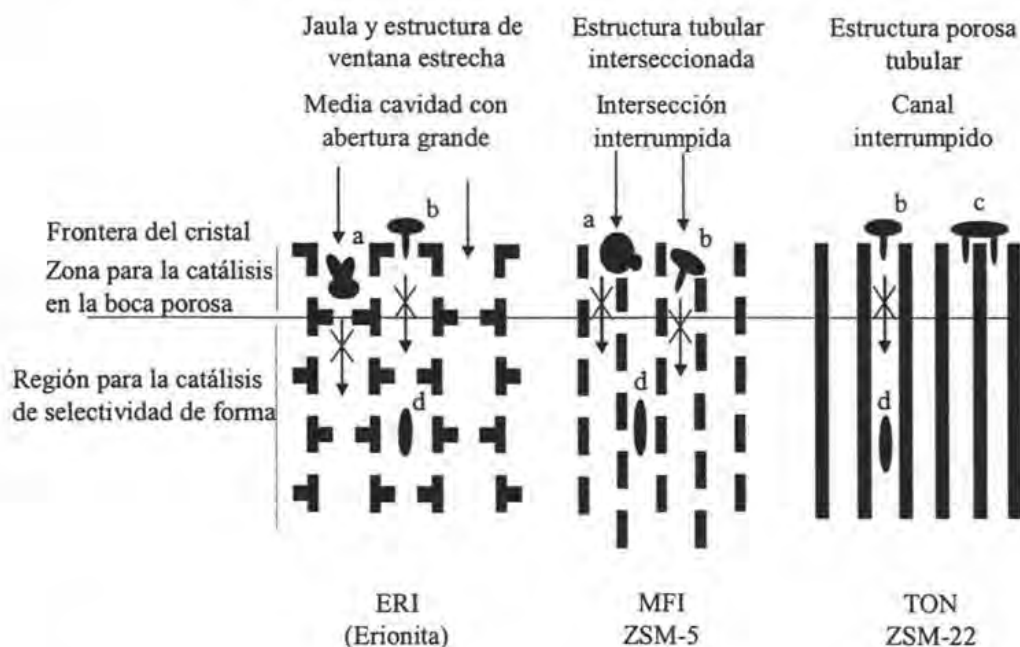


Figura 17. Esquemas de los ambientes de selectividad de forma en diferentes tipos de estructuras zeolíticas: a) las moléculas grandes tienen acceso a las cavidades interrumpidas e intersecciones de los canales donde se lleva a cabo la catálisis de las bocas o entradas de los poros; b) moléculas que se atorán en las estructuras porosas; c) las moléculas son convertidas en las bocas o entradas de los poros; d) las moléculas reaccionan en los ambientes de selectividad de forma intracristalina [30].

1.5.5. Selectividad de forma por exclusión

Recientemente introducido por Song [8, 9, 10], aplicado para dos sistemas de poros interconectados (poro grande y poro pequeño), en donde las moléculas penetran en el poro grande pero no logran difundirse en el poro pequeño. En ésta tesis nos hemos basado en este tipo de selectividad y se detalla más adelante.

Algunas propiedades características que hacen versátiles a las zeolitas para ser usadas como catalizadores.

1. Comparadas con los aluminosilicatos amorfos, el área interna de las zeolitas es alta y térmicamente estable.
2. Los poros están bien definidos y de dimensiones moleculares, el tamaño de poros está muy bien determinado por la estructura cristalográfica de la zeolita.
3. La accesibilidad de la estructura zeolítica se puede cambiar por intercambio iónico o impregnación con ciertas sales metálicas.
4. Los átomos no reticulares pueden ser removidos por técnicas de intercambio iónico.
5. Los átomos-T, de la retícula son altamente accesibles, su naturaleza determina la actividad catalítica.
6. La composición química de la retícula es dependiente de las condiciones de síntesis. Para muchas estructuras la relación Si/Al puede ser variada en un amplio intervalo.
7. La composición química de la retícula se puede cambiar por la aplicación de varias técnicas de desaluminación.
8. La actividad catalítica de la superficie de la zeolita se puede modificar por tratamiento químico.
9. Los componentes catalíticos tienen un efecto especial en la actividad del material, tal como la función hidrogenante/deshidrogenante.

1.6. Características de las zeolitas usadas en ésta tesis

1.6.1. Zeolita MFI (HMFI)

Estos materiales fueron sintetizados a mediados de los 70s, por los Científicos de la Mobil Oil Corp. El nombre genérico “pentasil” se ha dado para designar estos sólidos [31].

Las unidades de construcción secundarias (SBU) de la familia pentasil pueden describirse como un par de anillos de 5 miembros. La unidad de construcción secundaria (SBU) de la estructura comprende 12 átomos-T (tetraedros de Si o Al). Estas SBUs se enlazan y forman cadenas como las que se muestran en la figura 18.

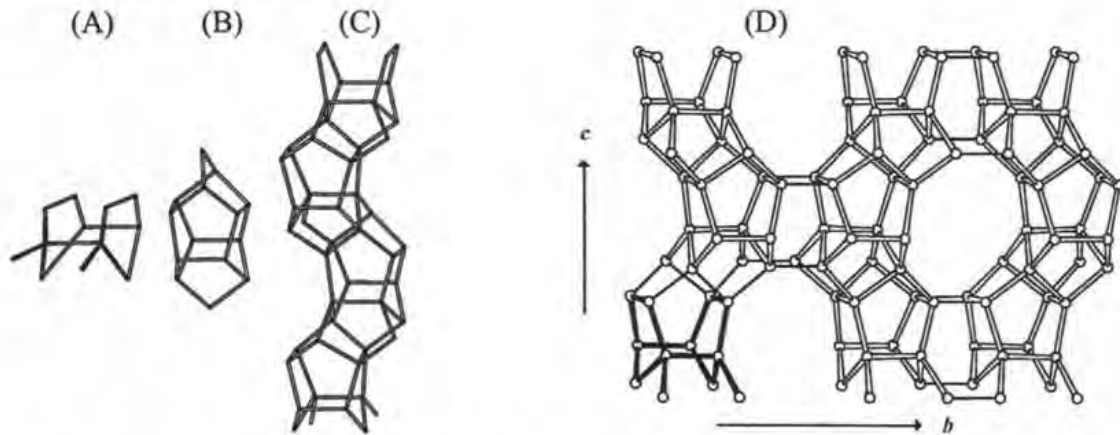


Figura 18. Esquema de las unidades de construcción secundarias (SBU) de la zeolita HMFI (A), unidad pentasil (B), bloque de construcción tipo cadena (C) y el diagrama estructural al unirse las cadenas (D) con vista lo largo de las direcciones b y c [31].

La figura 19 muestra la estructura tridimensional de la zeolita HMFI, en donde se visualizan los canales principales.

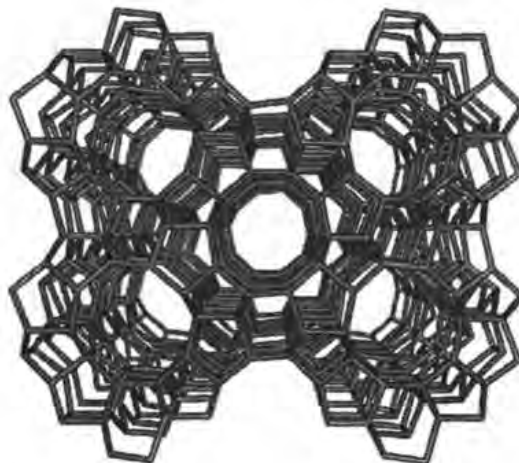


Figura 19. Esquema de la estructura zeolítica HMFI.

La estructura cristalina pertenece al grupo espacial *Pnma*. Los parámetros de la celda unitaria son $a= 20.7$, $b=19.92$ y $c= 13.42$ Å. La celda unitaria se esquematiza en la figura 20. La estructura anhidra tiene una densidad de grupos T (= Al o Si) de $17.9 \text{ T}/1000 \text{ Å}^3$.

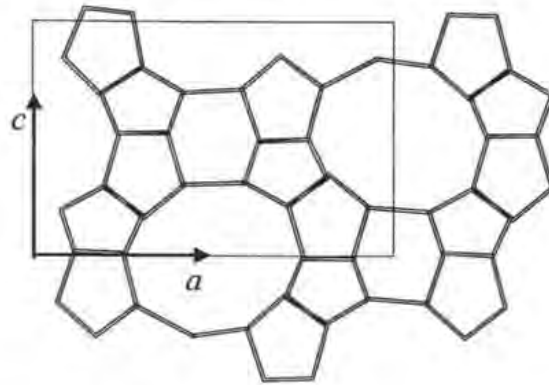


Figura 20. Celda unitaria vista a lo largo de las direcciones a y c de la zeolita HMF1.

La zeolita tiene canales bidimensionales de anillos de 10 miembros casi circulares (elípticos). Presenta canales rectos paralelos a lo largo de la dirección $[100]$, tiene anillos de 10 miembros con tamaños de 5.4×5.6 Å. Intersecando estos canales con ángulos rectos con otros canales elípticos en la dirección $[010]$ con dimensiones de 5.1×5.5 Å, figura 21. Dwyer menciona que aunque la zeolita HMF1 no cuenta con superjaulas, tiene cavidades de tamaños de $9 - 10$ Å ubicados en las intersecciones de los canales [32].

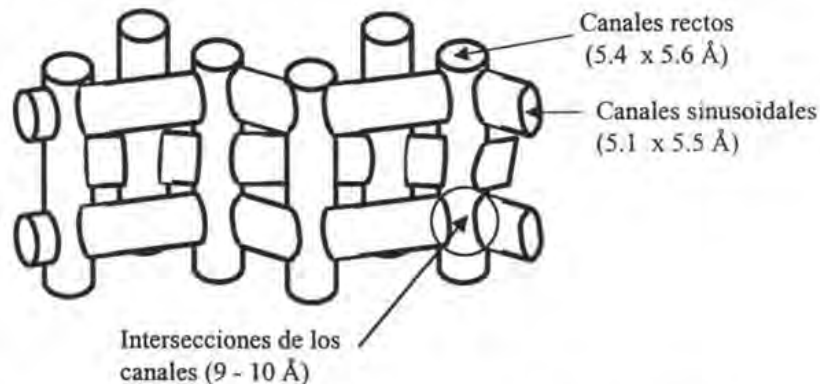


Figura 21. Dimensionalidad de la zeolita HMF1 mostrando los canales rectos y canales sinusoidales.

1.6.2. Posiciones catiónicas de la zeolita HMF1

Los sitios catiónicos se localizan en las intersecciones de los canales sinusoidales y los canales rectos, figura 22 [33]. El sitio I se encuentra en el borde del anillo de 4 miembros (dentro del canal sinusoidal). Los sitios II se encuentran en pequeñas cavidades arriba del canal sinusoidal.

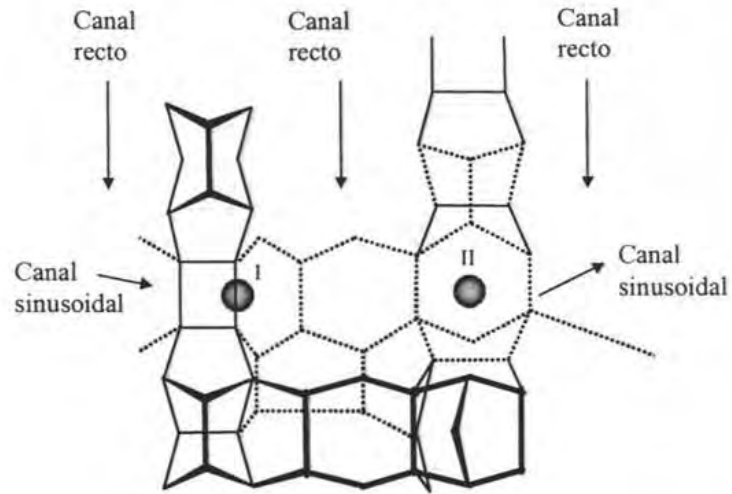


Figura 22. Vista en el plano [100] de la zeolita HMF1 con los sitios cationicos I y II [33].

La figura 23 muestra la forma prismática hexagonal de una zeolita cristalina [34].

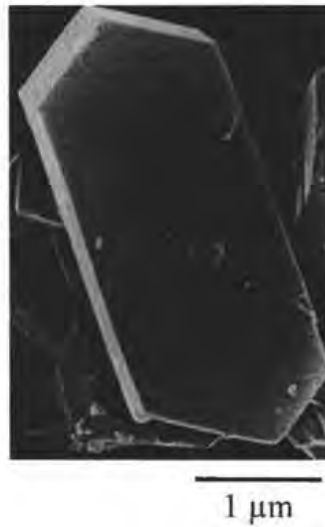


Figura 23. Micrografía de microscopía electrónica de barrido de la zeolita HMF1 [34].

1.6.3. Zeolita MOR (HMOR)

A la forma sintética se le ha denominado de poro grande “large port” [35]. La unidad de construcción está compuesta de 12 átomos-T (figura 24).

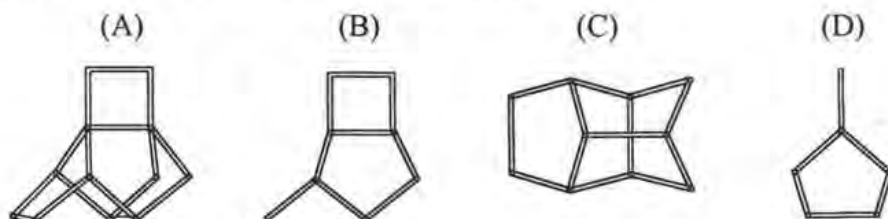


Figura 24. Unidades de 12 átomos-T compuestas de dos cadenas “zig-zag” y un anillo de 4 átomos-T (A); proyección paralela a lo largo de un eje perpendicular al anillo de 4 átomos-T (B); rotado 90° con respecto al previo (C); proyección paralela a lo largo de las cadenas “zig-zag” (D).

Esta zeolita presenta dos tipos de canales paralelos de 8 y 12 anillos, estos están interconectados por sistemas más pequeños de 5 y 6 anillos.

La figura 25 muestra una proyección en el plano bc y en plano ab . En la figura 26 se muestra la estructura tridimensional.

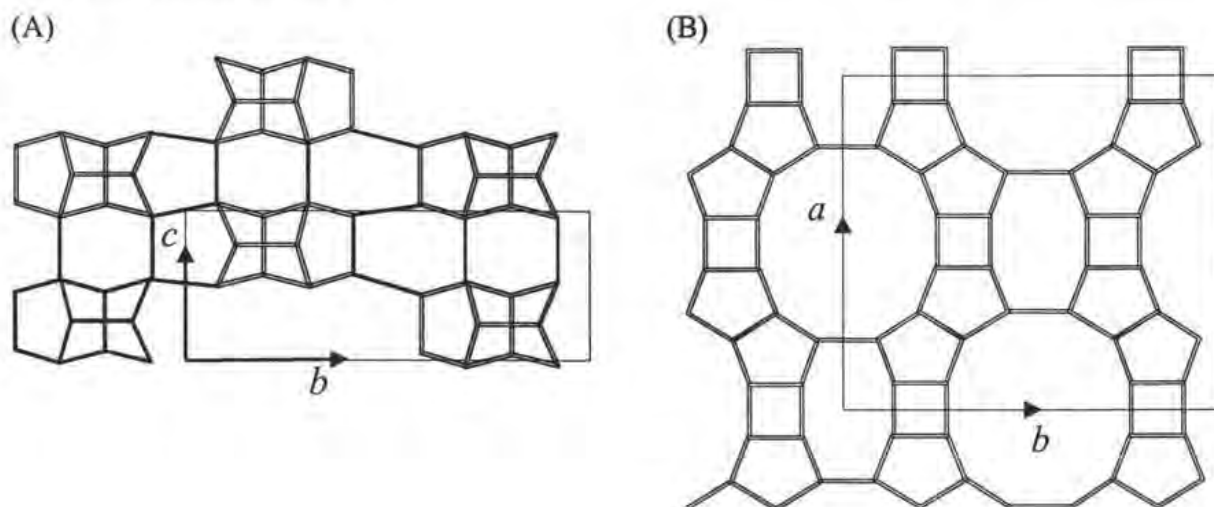


Figura 25. Vista de la zeolita HMOR en el plano bc . Unidades de 12 T que están relacionadas a lo largo de c por translaciones puras y a lo largo de b por una rotación de 180° alrededor del plano normal acompañada por un desplazamiento de $1/2c$ (A) y diagrama estructural en el plano ab (B), vista de la celda unitaria en ambas figuras y en los planos ab y bc .

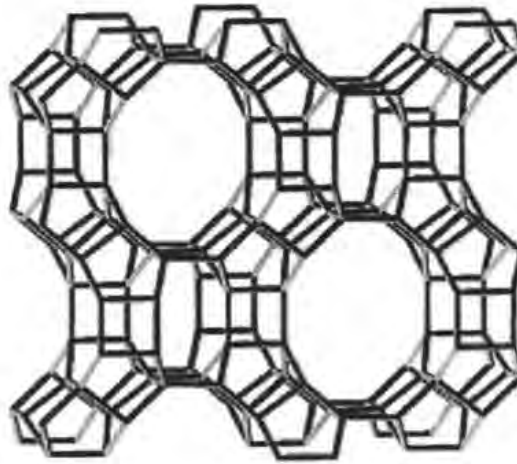


Figura 26. Vista de la estructura de la zeolita HMOR.

Los datos cristalográficos indican que presenta una simetría ortorrómbica y pertenece al grupo espacial $Cmcm$ con parámetros de la celda unitaria de $a = 18.1 \text{ \AA}$, $b = 20.5 \text{ \AA}$ y $c = 7.5 \text{ \AA}$ (figura 25 A y B).

La estructura de la zeolita HMOR contiene canales paralelos no interconectados como se ve en la figura 27. El sistema poroso consiste de canales tubulares elípticos (canales principales) y canales paralelos laterales (side-pocket). Los canales principales consisten de anillos de 12 miembros (12-MR), con una forma elíptica de aproximadamente de $6.7 \times 7.0 \text{ \AA}$. A lo largo del eje cristalográfico c , en el cual los canales laterales (side-pockets) están interconectados en la dirección b formado por anillos de 8 miembros (8-MR) con aproximadamente de $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$ de apertura [36]. Canales formados por anillos de 8 miembros (8-MR) corren a lo largo de b , los cuales emergen de tubos amplios que están conectados a la intersección con canales comprimidos ($5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$).

La alta estabilidad térmica de la zeolita HMOR se le atribuye a la presencia de anillos de cinco miembros de energía similar.

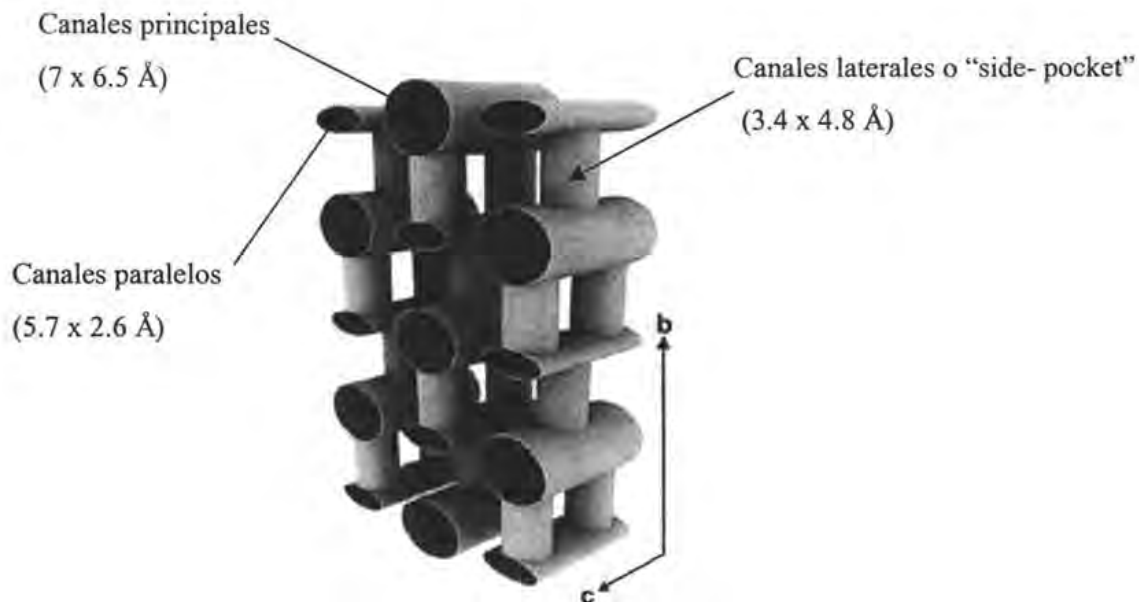


Figura 27. Vista del arreglo de los canales principales, de los paralelos y de los canales laterales "side pocket" en la zeolita HMOR [36].

1.6.4. Posiciones catiónicas en la zeolita HMOR

La figura 28 muestra las posiciones catiónicas en la estructura de la zeolita HMOR.

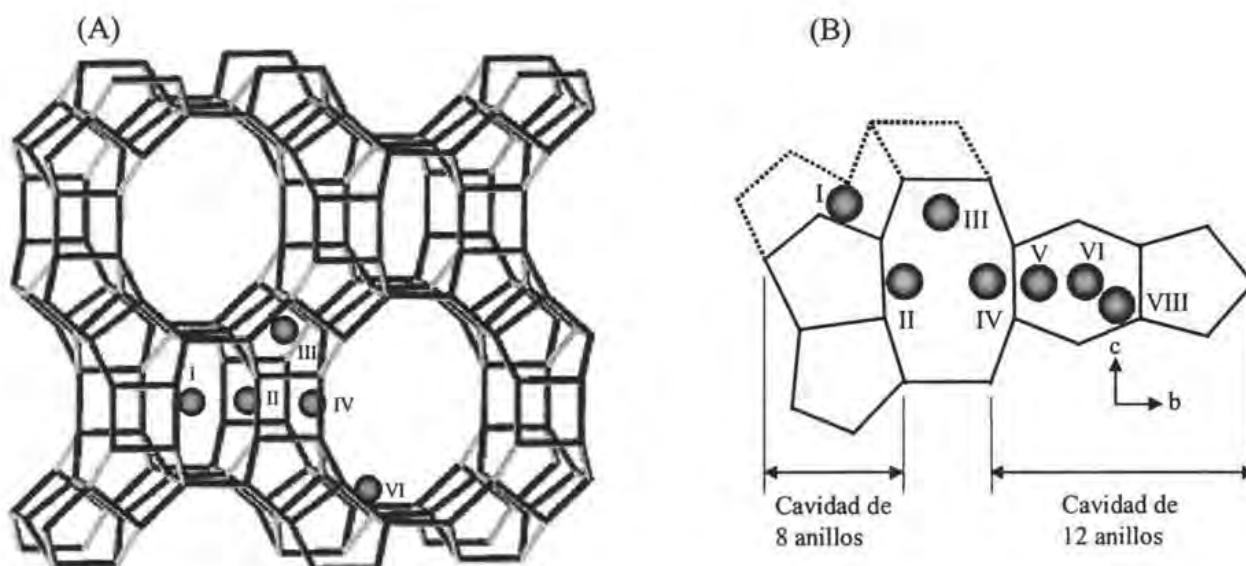


Figura 28. Posiciones catiónicas en la zeolita HMOR (A) y proyección en el plano bc (B) [35].

El sitio I está ubicado en el centro del anillo de 8 miembros [35]. Los sitios II, III y IV están localizados en los canales laterales (side pocket), interconexiones entre los canales laterales y los canales principales. El sitio II es ocupado por agua o el catión alcalino (K) hidratado. El sitio III

solamente lo ocupa el agua o por Ca en su forma hidratada. El sitio IV es ocupado por K forma hidratada o deshidratada, también puede estar ocupada por Ca en forma deshidratada. Los sitios V, VI y VIII están localizados en el canal principal. El sitio V es solamente ocupado por agua, el sitio VI es ocupado por agua, por K en forma hidratada y por Ca o K en forma deshidratada. El sitio VIII es ocupado por agua y K en forma hidratada.

La morfología de los cristales de la zeolita HMOR está caracterizada como agujas fibrosas [37], la longitud de los cristales es de 1 - 2 μm , como se ve en la figura 29.

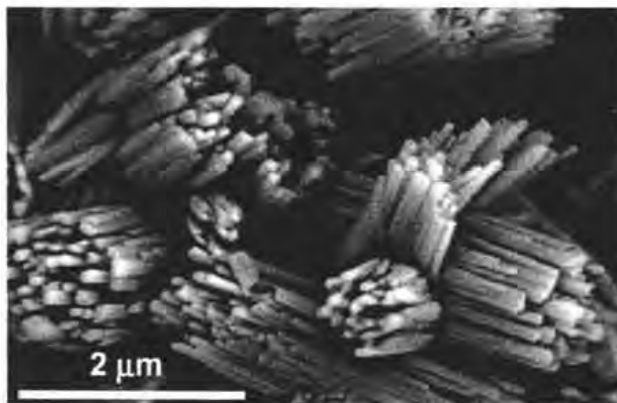


Figura 29. Micrografía de microscopía electrónica de barrido de la zeolita HMOR [37].

1.6.5. Zeolita FAU (HFAU)

En 1954 Breck sintetizó la zeolita Y (FAU usando la terminología IZA). La primera aplicación catalítica se realizó en 1957 en procesos de refinación de petróleo, isomerización e hidrocrqueo. En la década de los 60 se introdujo en todo el mundo de la industria petrolera para la producción de gasolina.

Está formada por unidades de construcción secundarios consistente de 24 tetraedros de silicio o aluminio, aquí encontramos anillos de 4 y 6 miembros formando una estructura llamada octaedro truncado (figura 30). Ésta es la unidad de sodalita o jaula β [38].

Las unidades de sodalita están unidas por puentes de oxígeno entre cuatro de los ocho anillos de 6 de una red tetraédrica, formando prismas hexagonales. La conexión de estos, forma las cavidades grandes, denominadas como superjaulas (o jaulas α). La superjaula tiene una forma esférica con diámetro de 11.8 Å. La entrada de las superjaulas consiste de anillos de 12 miembros, con diámetros de 7.4 Å.

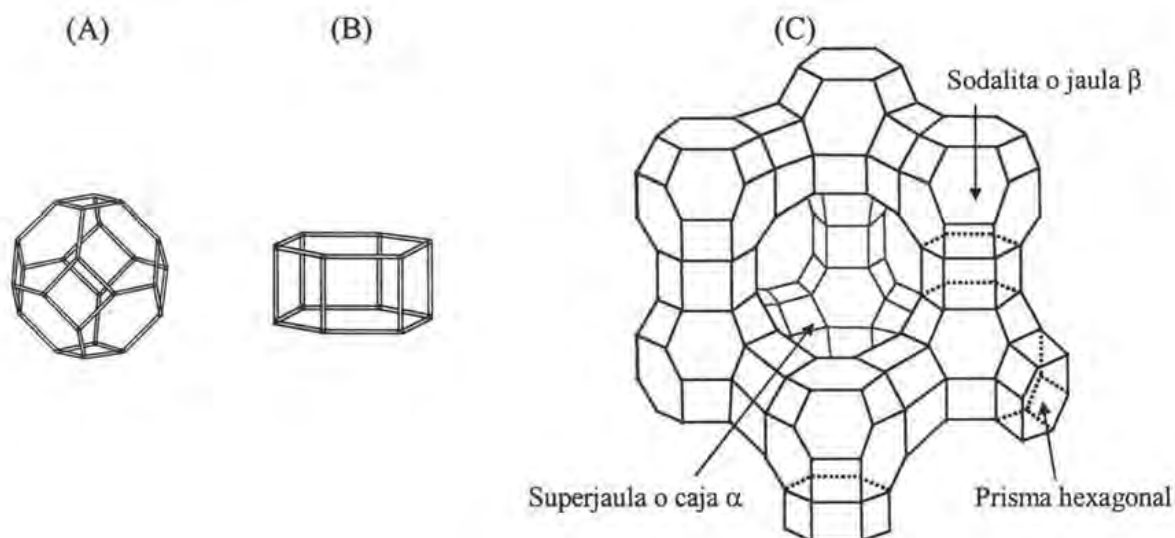


Figura 30. La unidad de construcción periódica (PBU) está compuesta de 24 átomos-T y se le llama sodalita o jaula β (A). Los anillos de 6 miembros que sirven para la conexión (B) y la unión de estas SBUs genera la estructura de la zeolita FAU (C).

La estructura cristalina de la zeolita HFAU pertenece al grupo espacial $Fd-3m$ con los siguientes parámetros de celda: $a = b = c = 24.345 \text{ \AA}$ con $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ y una densidad de la estructura de $13.3 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$. La figura 31 muestra la celda unitaria [39].

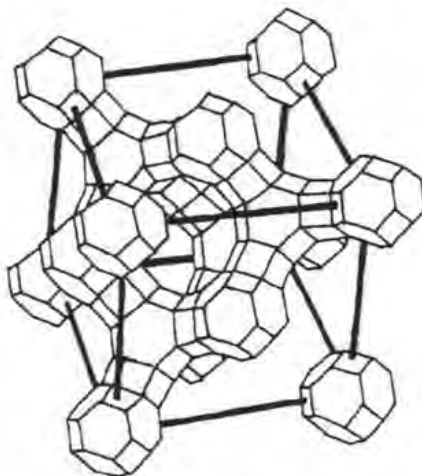


Figura 31 Esquema de la celda unitaria de la zeolita HFAU [39].

La distribución de canales y cavidades de la zeolita HFAU se muestra en la figura 32. En donde se puede apreciar los tamaños de las superjaulas y de las entradas o accesos de estas [40].

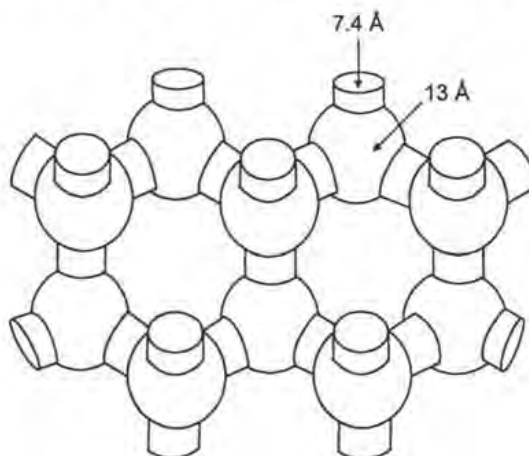


Figura 32. Vista de la distribución de cavidades y canales de la zeolita HFAU [40].

1.6.6. Posiciones catiónicas en la zeolita HFAU

En la zeolita FAU se han encontrado sitios específicos que pueden ocupar los cationes [41]. Los sitios se han señalado como I, I', II II', III y III' (ver figura 33).

Los sitios I están localizados en el centro del prisma hexagonal formado por los 6 oxígenos puenteados, hay 16 por celda unitaria.

Los sitios I' están localizados en la base de la unidad sodalita, este sitio está compartido con la cara hexagonal del sitio I.

Los sitios II cerca de la cara hexagonal de la sodalita. Hay 32 sitios por celda unitaria.

Los sitios II' están localizados en la sodalita y se comparten entre las caras hexagonales y son desplazados por toda la unidad sodalita.

Los sitios III están localizados en el centro de los anillos de cuatro miembros; en la boca de los poros. Hay 48 de estos sitios por celda unitaria.

Los sitios III' resultan de los desplazamientos de los sitios III.

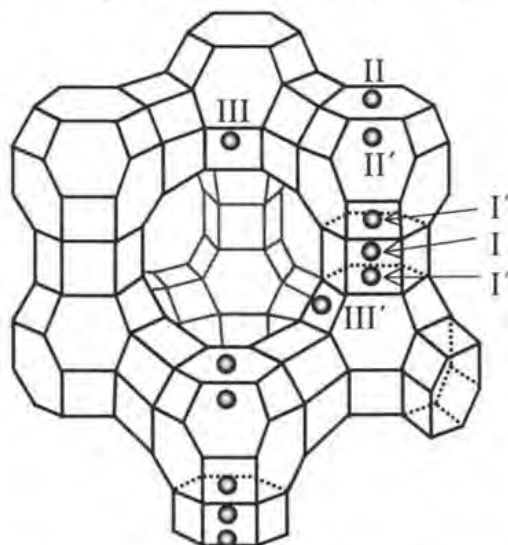


Figura 33. Esquema de las posiciones de los cationes en la zeolita HFAU [41].

El tamaño de los cristales zeolíticos comprende generalmente entre una fracción de micrómetros y cientos de micrómetros.

La morfología de una zeolita HFAU 100 % cristalina muestra arreglos geométricos (algunos octaedros) bien definidos tal como se reporta, la figura 34 muestra el ejemplo [42].

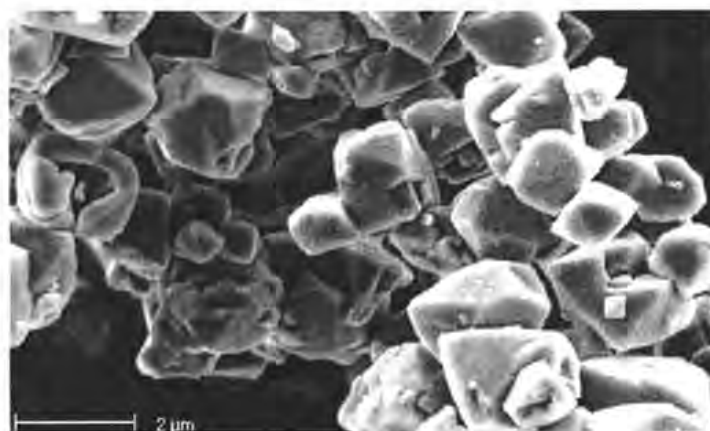


Figura 34. Micrografía de microscopía electrónica de barrido de la zeolita HFAU [42].

1.7. Catalizadores de Pt/zeolita. Selectividad de forma por exclusión y efecto del hidrógeno disociado “spillover”

Recientemente un nuevo diseño de catalizadores con metales nobles tolerantes al azufre se han planteado por Song [8, 9, 10]. El nuevo concepto involucra el uso de una zeolita ácida, selectividad de forma por exclusión, diferenciación en la resistencia al azufre y “spillover” de hidrógeno (figura 35).

Con los soportes zeolíticos se pueden preparar distribuciones bimodales de las partículas metálicas. Algunas partículas están localizadas en los poros pequeños (<5Å) mientras que las otras partículas estarán en las cavidades grandes.

La difusión del compuesto organosulfurado en las cavidades pequeñas está inhibida por su tamaño (selectividad de forma por exclusión), los poros grandes permiten la rápida difusión y reacción de los compuestos voluminosos. El hidrógeno molecular entra en ambos tipos de poros, se adsorbe disociativamente sobre el platino y se transporta por todo el sistema poroso.

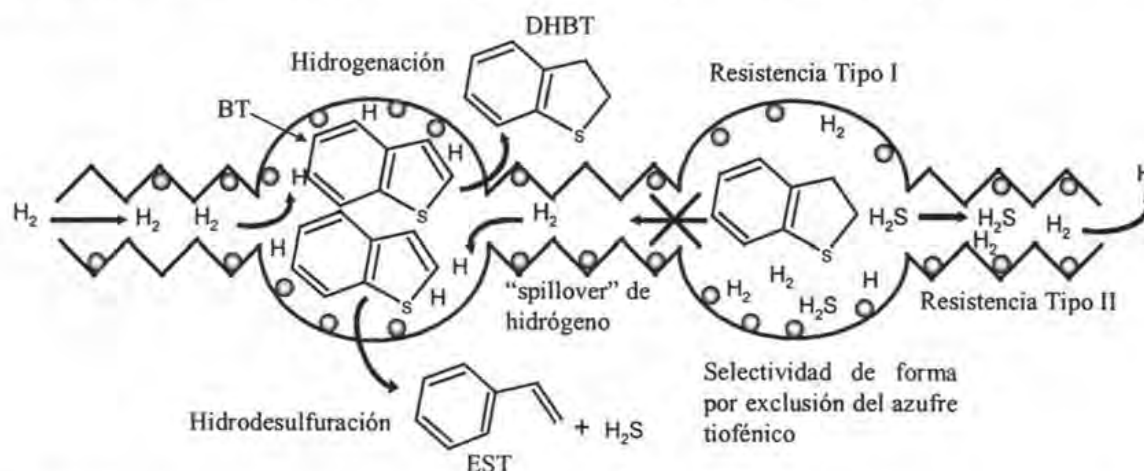


Figura 35. Representación simplificada de un concepto nuevo para el diseño de catalizadores, basado en la selectividad de forma por exclusión con estructura de tamiz molecular, en donde se ejemplifican dos tipos de resistencia al envenenamiento por compuestos de azufre y el “spillover” de hidrógeno. BT = benzotiofeno, EST = estireno, DHBT = dihidrobencotiofeno, H_2 = hidrógeno molecular, H = “spillover” de hidrógeno o hidrógeno activado, H_2S = ácido sulfhídrico, \odot = platino metálico [8, 9, 10].

Este modelo propone dos tipos de resistencia al envenenamiento:

I. Resistencia al envenenamiento del compuesto organosulfurado; por el tamaño que presenta el organosulfurado no puede entrar al poro pequeño.

II. Resistencia al envenenamiento por H_2S ; como no hay posibilidad de prevenir la HDS, el H_2S entra a los poros pequeños, ésta resistencia se puede mejorar por la interacción metal-zeolita. Este tipo de resistencia se ha reportado por Rabo [43], Boudart [44], retomado por Gallezot [45] y Sachtler [46], la han denominado como metal “electrodeficiente”. Este concepto se refiere a la transferencia electrónica del metal noble a los protones de la zeolita. Se considera que el contacto entre el metal noble y el sitio ácido de la zeolita, el protón retira electrones del metal y así crea una partícula con deficiencia electrónica [47]. La interacción metal-zeolita cambia la fuerza de la interacción, azufre-metal.

Estudios adicionales en donde se plantea de alguna manera, el efecto de tener a la función metálica en cavidades pequeñas de las zeolitas como proveedor de hidrógeno disociado, es el trabajo del grupo de Portefaix [48] en donde realizan la hidrogenación de 2,6-dietilamina con catalizadores $Ru/Y+NiMo/Al_2O_3$ y $NiMo/Al_2O_3$. Los resultados indicaron que hay una alta selectividad para la hidrogenación de 2,6-dietilamina al usar el catalizador $Ru/Y+NiMo/Al_2O_3$. Ellos explican éste fenómeno por la capacidad que tiene el rutenio depositado en la zeolita Y (FAU) para disociar el hidrógeno molecular y el hidrógeno disociado migra hasta el catalizador $NiMo/Al_2O_3$. Con el catalizador $NiMo/Al_2O_3$ no ocurre el mismo fenómeno.

Un ejemplo más del efecto de “spillover” en catalizadores híbridos (mezcla mecánica de $Pt/KA + NaHY$) se presenta en la hidrogenación de isobutileno [49] figura 36. El isobutileno es muy grande para introducirse dentro de los poros del catalizador Pt/KA y el hidrógeno no puede activarse sobre $NaHY$. El rendimiento hacia isobutano de los catalizadores individuales es de 2 y 3 % pero al mezclarlos mecánicamente se obtiene un rendimiento hacia isobutano de 93 %. Los autores [49] dieron la siguiente explicación: el hidrógeno molecular es activado sobre el Pt/KA , los átomos de hidrógeno activados se “derraman” sobre la zeolita $NaHY$ y el isobutileno es hidrogenado sobre la zeolita $NaHY$. Se ha encontrado que cuando se hace este mismo experimento en zeolitas que no contienen OHs la conversión cae a cero. Así se concluye que los grupos OH son importantes en la migración.

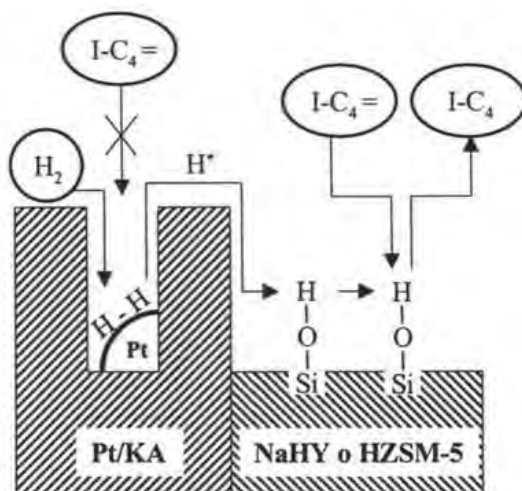


Figura 36. Representación de la hidrogenación de isobutileno sobre catalizadores híbridos [49].

1.7.1. "Spillover" de hidrógeno

El "spillover" es el transporte (derrame) de especies activas adsorbidas o formadas en una superficie primaria y que se difunden hacia otra superficie [11], como se detalla en el siguiente esquema (figura 37). Como ejemplo, la difusión de hidrógeno es facilitado por grupos hidroxilo (OHs) de la superficie de un óxido (figura 38).

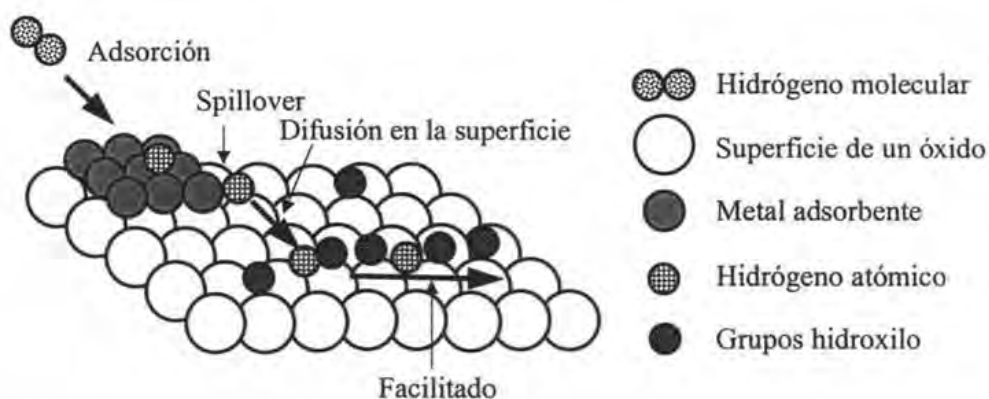


Figura 37. Diagrama del "spillover" de hidrógeno de un metal adsorbente y subsecuente difusión de hidrógeno atómico en la superficie a través de la superficie de un óxido facilitado por la presencia de hidroxilos [11].

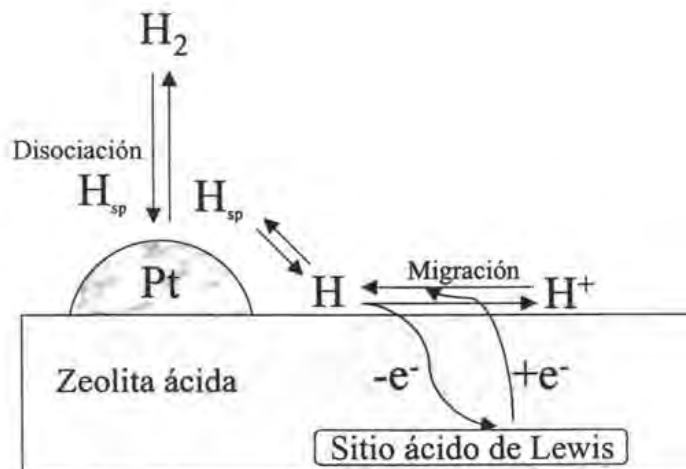


Figura 38. Diagrama del “spillover” de hidrógeno sobre platino depositado en una zeolita ácida. Migración de los hidrógenos atómicos. H_{sp} = H atómico, radicales (H^*), H_3^+ , H^+ y H^- [11].

No se sabe a ciencia cierta, que especie de hidrógeno es la que realmente se produce en la disociación del hidrógeno molecular. Las ecuaciones (8), (9) y (10) dan algunas posibilidades.



1.8. Hidrogenación

La hidrogenación es la reacción entre el hidrógeno y un compuesto orgánico. La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos como por ejemplo, el benceno, el intervalo de temperaturas para la hidrogenación es de temperatura ambiente hasta 400 °C y a presiones de 10 – 35 bar. A altas temperaturas se incrementa la velocidad de reacción pero como la reacción es exotérmica la conversión en el equilibrio disminuye y la reacción es limitada por el equilibrio termodinámico [50].

El campo de aplicación de la hidrogenación es grande pero puede dividirse en dos principales: industria de la refinación y la industria química.

Sabatier en 1902 fue el primero en mostrar que los metales eran capaces de activar la hidrogenación de enlaces dobles y triples en fase vapor y a presiones moderadas [51].

Para la elección de un metal activo, primero se debe de averiguar si el metal adsorbe al hidrógeno y al hidrocarburo. Se ha observado que todos los elementos de transición pueden adsorber hidrógeno e hidrocarburos.

La clasificación de los metales con mayor poder hidrogenante (Pd, Rh, Ru, Pt, Ir, Os, Ni, Co y Fe) se ha hecho en base a estudios experimentales. Los primeros estudios trataron de clasificarlos en función a los calores de adsorción principalmente el grupo VIII de la tabla periódica. Para la hidrogenación de etileno se obtuvo la siguiente tendencia decreciente, basada en estudios empíricos, esto en función de sus actividades catalíticas (figura 39), [7, 52].

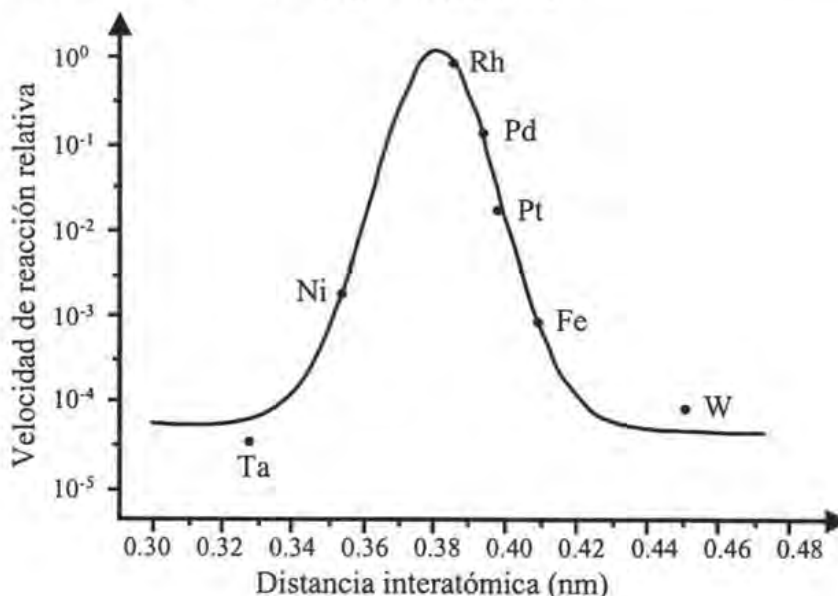


Figura 39. Esquema de la hidrogenación de etileno sobre películas de varios metales [52].

La tabla 2 resume todas las posibilidades para la hidrogenación de hidrocarburos olefinicos y aromáticos [7].

Tabla 2. Tendencias de los metales en la hidrogenación en diferentes hidrocarburos [7].

Hidrogenación de	Actividad decreciente
Olefinas	Rh > Pd > Pt > Ni > Fe > W > Cr > Ta
Acetilénicos	Pd > Pt > Ni ≈ Rh > Fe, Cu, Co, Ir > Ru, Os
Diolefinas	Pd > Ni > Co
Aromáticos	Pt, Rh, Ru > Ni > Pd.

Experimentos realizados en varios soportes (sílice, alúmina, sílice-alúmina y sílice-magnesia), indican que para la hidrogenación de aromáticos, se observa la tendencia:

$$k_{Pt} : k_{Ni} : k_{Pd} = 18 : 7 : 1.$$

En este ejemplo se observó que el platino es solamente 2.6 veces más activo que el níquel, considerando únicamente la actividad, por cuestiones económicas se escogería el níquel, que es mucho más barato que el platino. Pero si la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es en presencia de compuestos de azufre como el H₂S, tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno, estos compuestos organoazufrados forman enlaces estables con el níquel (envenenamiento), por lo tanto la actividad catalítica cae a cero. Peor aún si se quiere hidrogenar a los compuestos organoazufrados. Considerando lo anterior y sacrificando costos, el platino soportado en zeolitas ácidas es la única alternativa para la hidrogenación de los organoazufrados [7].

1.9. Algunas propiedades de los compuestos organoazufrados

1.9.1. Fuerza de enlace C-S y C-C

Sabbah [53] calculó la fuerza de los enlaces C-S en el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, que es cercana a 340 kJ/mol. Este valor es ligeramente más grande que para el enlace del tiol en el mercaptano ($\text{CH}_3\text{-SH}$) y el enlace del sulfuro en el dimetildisulfuro ($\text{CH}_3\text{-SCH}_3$). También reporta la fuerza de enlace promedio en el benceno C-C es de 505 kJ/mol y la fuerza de enlace simple C-C y C=C. Comparando las fuerzas de enlace C-C y C-S en los tiofenos, sugieren que los enlaces entre heteroátomos, son los más débiles en estas moléculas. Así uno puede pronosticar que los enlaces C-S serán más susceptibles a romperse [54]. Estos datos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Fuerza de enlace de algunos compuestos organoazufrados y su comparación con algunos hidrocarburos [54].

Enlace	Fuerza de enlace (kJ/mol)
C-C	
$\text{H}_3\text{C-CH}_3$	376
$\text{H}_2\text{C=CH}_2$	733
C-C en benceno	505
Enlaces C-S	
C-S en tiofeno	341
C-S en benzotiofeno	339
C-S en dibenzotiofeno	338
HS-CH_3	312
$\text{H}_3\text{C-SCH}_3$	308
$\text{H}_3\text{C-SO}_2\text{-CH}_3$	280
$\text{H}_3\text{C-S-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	257
Enlace C-H	
H-CH_3	438

1.9.2. Propiedades electrónicas

1.9.2.1. Densidad electrónica

Se ha tratado de relacionar las reactividades relativas en HDS e HID de los compuestos de azufre con sus propiedades electrónicas, Diversas publicaciones han incluido la densidad electrónica (tabla 4). Los estudios ha mostrado que la densidad electrónica del azufre se incrementa cuando crece el número de anillos, encontrando la siguiente tendencia: $\text{T} < \text{BT} < \text{DBT}$ [1]. Si la densidad electrónica fuera el único factor controlante, uno esperaría que el DBT fuera más reactivo en el proceso de HDS, pero experimentalmente se ha encontrado lo opuesto. Se ha visto que para los compuestos alquil-dibenzotiofenos existe una desviación en la correlación de la densidad del átomo

de azufre contra su reactividad y esto es atribuido al efecto estérico de los grupos alquil del dibenzotiofeno. Por lo tanto, se puede asumir que los factores estéricos tienen mayor influencia sobre los factores electrónicos en esta serie de compuestos.

Tabla 4. Densidad electrónica de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno [1].

Compuesto	Densidad electrónica en el azufre
Tiofeno	5.696
Benzotiofeno	5.739
Dibenzotiofeno	5.758

1.9.2.2. Orden de enlace

El orden de enlace ha correlacionado con la hidrogenación, indicando que con un orden de enlace alto se espera que corresponda a la posición en la que pueda sufrir un ataque. Por ejemplo, para el benzotiofeno aumentando un orden de 0.005 unidades, incrementa la velocidad de hidrogenación por un factor de 10 (figura 40).

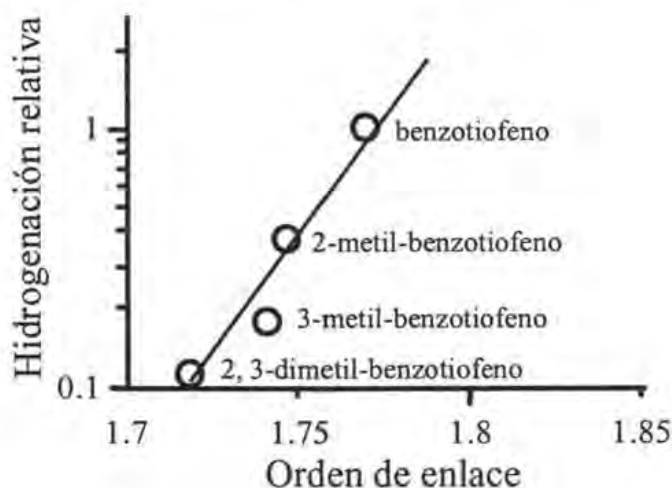


Figura 40. Reactividad de la hidrogenación relativa de benzotiofenos vs. orden de enlace de C_2-C_3 [1].

1.9.3. Dimensiones moleculares de los compuestos organoazufrados (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno)

El diámetro crítico se define como el diámetro más pequeño de un cilindro a través de la cual una molécula puede pasar sin sufrir distorsión [55]. Se calcula como la distancia más corta de los lados de una molécula. En el siguiente esquema (figura 41), se reportan las dimensiones del tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno [56, 57].

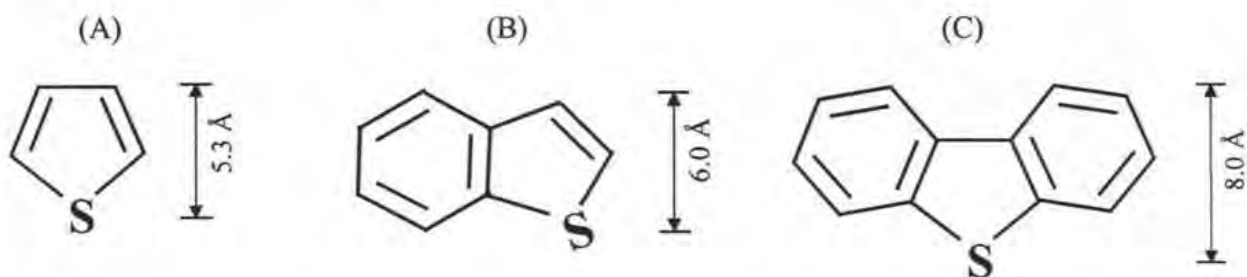


Figura 41. Dimensiones moleculares (diámetros críticos) del tiofeno (A), benzotiofeno (B) y dibenzotiofeno (C) [56, 57].

1.10. Reacciones de los compuestos organoazufrados (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno)

1.10.1. Reacciones del tiofeno en condiciones de hidrodesulfuración

Se conoce que el tiofeno [58], ante catalizadores de hidrotratamiento ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), tiene dos rutas de reacción, que son la hidrogenación y la desulfuración como se detalla en la figura 42, la desulfuración da como productos el ácido sulfhídrico (H_2S) y el butadieno (BTO), que consecuentemente sufre hidrogenación a 1-buteno (1-B) para que finalmente produzca butano (B). La ruta de hidrogenación se ve favorecida a altas presiones y con catalizadores de hidrogenación produce tetrahidrotiofeno (THT), el THT producido con la temperatura sufre la hidrodesulfuración para dar 2-buteno más H_2S , para que finalmente produzca butano.

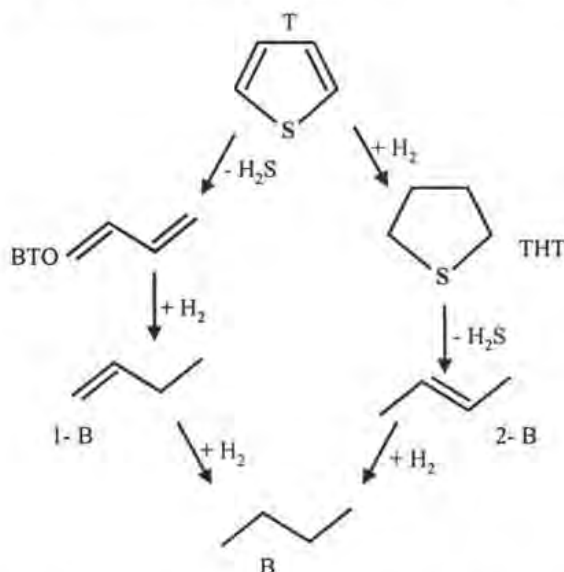


Figura 42. Esquema de la ruta de reacción del tiofeno en condiciones de hidrodesulfuración, donde T = tiofeno, THT = tetrahidrotiofeno, BTO = butadieno, 1-B = 1-buteno, 2-B = 2-buteno, B = butano, H_2 = hidrógeno molecular y H_2S = ácido sulfhídrico [58].

1.10.2. Reacciones del tiofeno en condiciones de hidrogenación

Se ha demostrado que catalizadores Ni/zeolitas son muy activos en la producción de tetrahidrotiofeno, pero son desactivados rápidamente [59].

Estudios realizados por Mashkina [60], variando las temperaturas y presiones de 200 – 260 °C y 0.2 – 3.1 MPa con catalizadores de sulfuro de paladio soportados en un aluminosilicato. Los resultados indicaron que conforme se aumenta la temperatura la selectividad a tiofano (tetrahidrotiofeno) decrece de 94 % a 70 %. Con la presión, la selectividad aumenta de 64 % a 84 %. Los productos adicionales, fueron butano y ácido sulfhídrico. Estudios realizados por el mismo grupo [61], usando varios catalizadores, entre ellos, los sulfuros de Pd, Mo, Rh, Ru, Re, W, Co, y Ni

soportados en aluminosilicatos y sobre zeolitas. La hidrogenación de tiofeno a tetrahidrotiofeno realizado a $T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 2\text{ MPa}$, mostró que el PdS soportado en un aluminosilicato tuvo una orden de dos magnitudes en la velocidad de formación del tetrahidrotiofeno: $\text{Pd} \gg \text{Mo} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Re} > \text{W} > \text{Co} > \text{Ni}$. La máxima selectividad a tetrahidrotiofeno alcanzado fue de 90 %. En el caso las zeolitas, encontró que la actividad disminuyó con el tiempo y fue atribuido a la formación de coque. Las diferencias en la dispersión no se tomaron en cuenta.

1.10.3. Reacciones del benzotiofeno en condiciones de hidrodesulfuración

Los primeros estudios realizados [62] indican que el benzotiofeno produce etilbenceno mediante dos rutas paralelas (figura 43), la hidrodesulfuración directa y la hidrogenación. El intermediario dihidrobenzotiofeno es estable solamente fuera de las condiciones de HDT mientras que algunos autores mencionan que el estireno es un intermediario que sufre hidrogenación rápidamente. La alta presión de hidrógeno favorece la hidrogenación del etilbenceno a etilciclohexano.

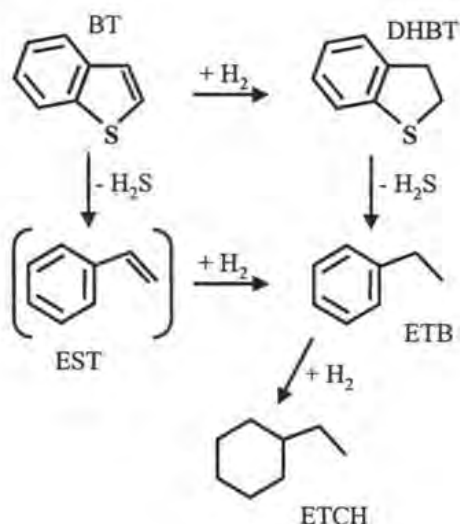


Figura 43. Esquema de la ruta de reacción del benzotiofeno en condiciones de hidrodesulfuración, donde BT = benzotiofeno, DHBT = dihidrobenzotiofeno, EST = estireno, ETB = etilbenceno, ETCH = etilciclohexano, H_2 = hidrógeno molecular y H_2S = ácido sulfhídrico [62].

1.10.4. Reacciones del benzotiofeno en condiciones de hidrogenación

Son escasas las publicaciones referidas a la hidrogenación de benzotiofeno. Zirka del grupo de Mashkina [63] estudió la hidrogenación de benzotiofeno a dihidrobenzotiofeno usando como catalizador el sulfuro de paladio a presiones de 5 MPa y $T = 433 - 473\text{ K}$. Los resultados indicaron

que para tener una selectividad cercana al 100 % de dihidrobenzotiofeno, la conversión debe ser menor al 60 %.

1.10.5. Reacciones del dibenzotiofeno en condiciones de hidrosulfuración

La primera ruta de reacción fue propuesta por Houalla [64], él reporta dos rutas paralelas que son la hidrogenación a tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) que está en equilibrio con el hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) que posteriormente produce fenilciclohexano (FCH) y sus resultados indican que la hidrogenación a biciclohexilo (BCH) es muy baja. La otra ruta es la hidrogenólisis de dibenzotiofeno para dar bifenilo, finalmente la hidrogenación de bifenilo a fenilciclohexano es baja (figura 44).

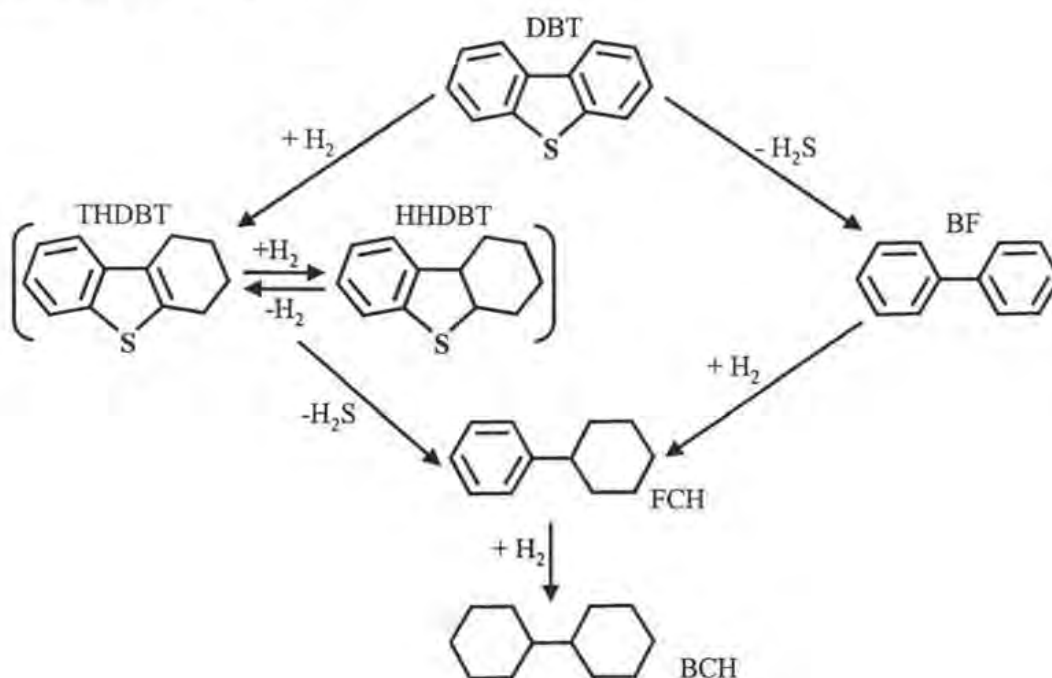


Figura 44. Esquema de la ruta de reacción del dibenzotiofeno en condiciones de hidrosulfuración, donde DBT = dibenzotiofeno, BF = bifenilo, THDBT = tetrahidrodibenzotiofeno, HHDBT = hexahidrodibenzotiofeno, FCH = fenilciclohexano, BCH = biciclohexilo, H_2 = hidrógeno molecular y H_2S = ácido sulfhídrico [64].

1.10.6. Reacciones del dibenzotiofeno en condiciones de hidrogenación

Hablando estrictamente de la hidrogenación, no existen publicaciones que muestren la hidrogenación del dibenzotiofeno, excepto las rutas de reacción paralelas que ocurren en la hidrosulfuración.

1.10.7. Reacciones de los compuestos organoazufrados usando catalizadores de metales nobles y Ni-Mo/zeolitas

Sugioka [65] ha realizado la hidrodeshulfuración de tiofeno a 400 °C usando como catalizadores Pt/HMFI, Rh/HMFI, Pd/HMFI y Ru/HMFI comparándolos contra un catalizador comercial CoMo/Al₂O₃. Este autor encontró que la conversión de tiofeno fue cercana al 100 % con el catalizador Pt/HZSM5, rebasando por más del 10 % al catalizador comercial CoMo/Al₂O₃.

Las conversiones para el resto de los catalizadores; Rh/HMFI, Pd/HMFI, Ru/HMFI, estos fueron muy bajos comparados con el catalizador comercial. Con catalizadores en su forma no ácida, las conversiones de tiofeno fueron muy bajas con respecto al catalizador comercial. Los productos principales fueron H₂S, C₂ (10 %), C₃ (40 %) y C₄ (50 %).

Pruebas adicionales con la modificación de la relación SiO₂/Al₂O₃ (22, 100 y 1200) del sistema Pt/HMFI, mostraron una actividad decreciente: Pt/HMFI(22) > Pt/HMFI(100) > Pt/HMFI(1200).

Landau [66] ha considerado el efecto de la acidez de las zeolitas (HMFI y HFAU) en la reacción de compuestos de azufre (DBT). Los resultados indican que el 80 % de la desulfurización ocurre vía craqueo del centro del anillo tiofénico C-C que unen a los anillos aromáticos, el 30 % de los productos fue benceno, esto se detalla en la figura 45.

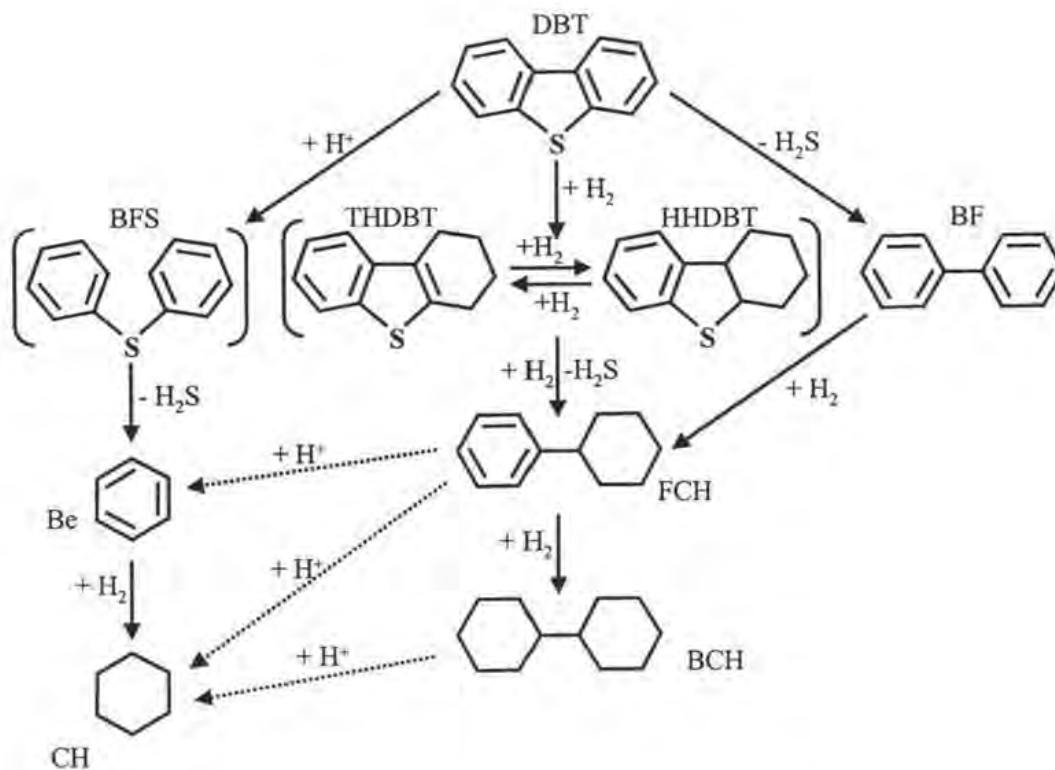


Figura 45. Esquema de la ruta de reacción del dibenzotiofeno, donde DBT = dibenzotiofeno, THDBT = tetrahidrodibenzotiofeno, HHDBT = hexahidrodibenzotiofeno, BF = bifenilo, BFS = sulfuro de bifenilo, FCH = fenilciclohexano, BCH = biciclohexilo, Be = benceno, CH = ciclohexano H_2S = ácido sulfhídrico, H_2 = hidrógeno molecular y H^+ = protón [66].

Kaneda et al. [67], ha realizado experimentos de hidrocraqueo de dibenzotiofeno (sin solvente), a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 70 kg/cm^2 . Sus resultados indicaron que el 87 % de DBT se convierte a alquil-bencenos, alquil-ciclohexanos e hidrocarburos ligeros (etano, etano, isobutanos y butano, además de H_2S ; sin embargo encontraron derivados hidrogenados al menos 12 % y dibenzotiofeno remanente al 13 %. Depósitos carbonáceos causaron la desactivación a un 12 % de la actividad inicial.

1.11. Variables en la preparación de catalizadores de platino soportado en zeolitas

Para la preparación de catalizadores, los precursores más comúnmente usados son: el ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6), el nitrato de tetraaminoplatino ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$) y el acetil acetato de platino ($\text{Pt}(\text{acac})_2$). Aunque cabe mencionar que en pruebas de laboratorio también se ha usado cationes como el diamino-diacuoplatino $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y el tetraacuoplatino $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Cada precursor tiene propiedades únicas, la elección del precursor depende de las propiedades del soporte y los requerimientos del tamaño de partícula metálica. Una desventaja de H_2PtCl_6 es la presencia de iones Cl^- en donde el cloro modifica la acidez del soporte. Con el $\text{Pt}(\text{acac})_2$ la principal desventaja que presenta es el uso de solventes orgánicos durante el procedimiento de depositación en el soporte. Con los complejos $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ de $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ se ha encontrado que la presencia de ligantes "acu", provoca tamaños de partícula grandes (baja dispersión) [68].

El precursor $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ que en solución produce cationes, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, vence las desventajas de los precursores antes mencionados. Las características que presenta el complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ son las siguientes:

La sal precursora $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ es soluble en agua.

Es estable en agua, es decir resistente a la hidrólisis ($\text{pH} \geq 6$) [69].

Está cargado positivamente (2+).

Tamaño suficientemente pequeño para entrar en los poros de la zeolita.

Estas características hacen que este complejo pueda ser introducido por intercambio iónico.

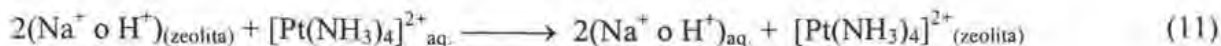
El complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es plano con cuatro grupos amino alrededor del Pt^{2+} . La distancia núcleo-núcleo entre el Pt y el N es de 2.06 Å así el tamaño del ión es de alrededor de 5 Å (considerando las longitudes N-H y sus radios de van der Waals).

1.11.1. Intercambio iónico

Las zeolitas sintéticas son cristalizadas en la forma alcalina y que tiene poco o ninguna actividad para las reacciones catalizadas por ácidos.

Los catalizadores que contienen metales nobles son preparados usualmente por intercambio iónico de complejos amínicos con las zeolitas. Por el costo del metal noble, la carga metálica debe ser baja y la superficie metálica expuesta debe ser la más alta posible. Esto significa que debe estar muy bien disperso en toda la estructura de la zeolita.

El intercambio iónico se define como el desplazamiento de un ión que se está interaccionando electrostáticamente (compensando cargas en una estructura) por otra especie iónica, ecuación (11).



El desplazamiento de estos cationes por otros, puede hacerse usando una solución acuosa. La capacidad de intercambio de una zeolita está calculada en base a cada átomo de aluminio tetraordinado con átomos de oxígeno y requiere un catión intercambiable equivalente para la neutralidad eléctrica. La velocidad y extensión del intercambio catiónico depende de:

- a) La naturaleza de las especies catiónicas, su tamaño y carga.
- b) La temperatura a la cual se lleva a cabo el intercambio.
- c) La concentración de las especies catiónicas en la solución.
- d) El anión asociado con el catión en solución.
- e) Las características estructurales y la relación Si/Al de la zeolita.

La afinidad de un catión para intercambiarlo por otro está en función de la carga del catión, sigue la tendencia decreciente; $\text{C}^{4+} > \text{C}^{3+} > \text{C}^{2+} > \text{C}^+ \sim \text{H}^+$, el catión de alta valencia desplaza al de más baja valencia [70].

La carga metálica en los catalizadores comerciales puede variar de 1 % o menos (catalizadores de reformación). El porcentaje exacto del metal usado, comunmente está en el rango de 1 – 10 %, es a menudo determinado en aplicaciones prácticas por consideraciones de costo [71].

Se han reportado varias técnicas para incorporar metales en zeolitas, intercambio iónico, e impregnación, rutas alternativas como la deposición de precursores metálicos volátiles que se pueden introducir en fase vapor y finalmente intercambio iónico en estado sólido. Aunque estas últimas técnicas solamente se han realizado a escala de laboratorio.

En esta tesis se utilizó la técnica de intercambio iónico que comparado contra la impregnación (métodos empleados a escala industrial), presenta muchas ventajas [72].

- a) Alta dispersión, distribución de tamaño de partícula metálica uniforme,
- b) Interacción con el soporte que impide la sinterización (reacción Pt-Pt).
- c) Ausencia de contraiones residuales (se remueven en el lavado)

La figura 46 muestra el efecto de la carga de platino sobre el área superficial metálica de catalizadores preparados por intercambio iónico e impregnación. Para catalizadores preparados por el método de intercambio iónico, el área superficial metálica fue linealmente dependiente de la masa de metal (aprox. 7 % en peso de Pt). Se obtiene una alta dispersión de platino al depositarlo por la técnica de intercambio iónico que por la técnica de impregnación.

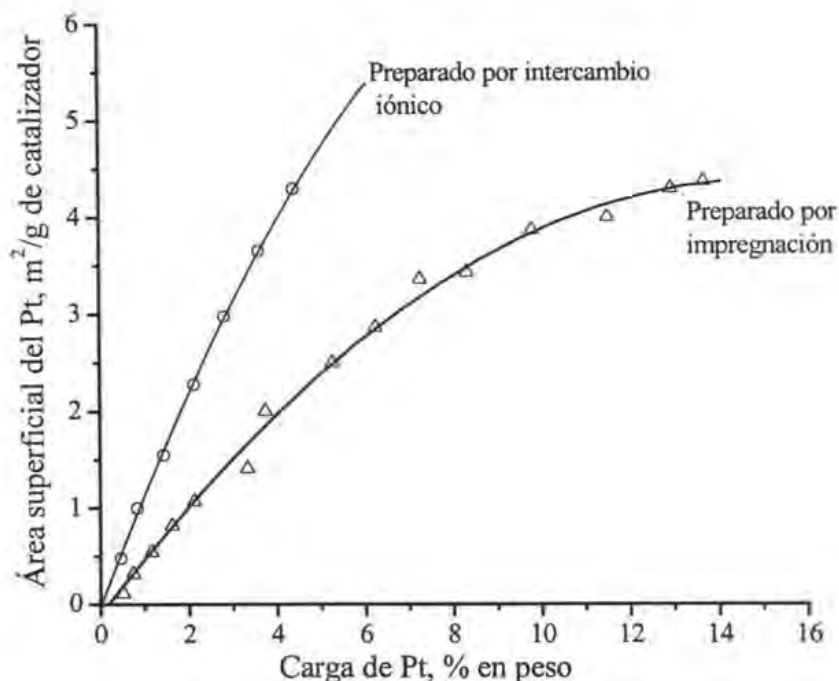


Figura 46. Efecto de la carga de Pt y la técnica de preparación sobre el tamaño de cristalito metálico [72].

Rabo y colaboradores [43] fueron los primeros en demostrar que los sistemas metal-zeolita tenía una gran aplicación como catalizadores en refinación del petróleo y en la petroquímica. Ellos prepararon catalizadores de Pt/CaY, empleando dos técnicas de preparación: intercambio iónico e impregnación en las reacciones de isomerización de n-hexano contaminando con 10 ppm de tiofeno usando CaY (FAU) con una carga de Pt de 0.5 % en peso, los precursores de Pt fueron, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ para la impregnación y $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ para intercambio iónico. Los resultados indicaron que a 350 °C, el catalizador preparado por intercambio iónico fue inafectado por la presencia de tiofeno, en contraste al catalizador impregnado que disminuye su actividad de 14 a 7 % en 24 horas de reacción.

El complejo es depositado en los poros de la zeolita donde están localizadas muchas cargas negativas de Al.

La etapa de crucial en la preparación de catalizadores de platino en zeolitas es la calcinación.

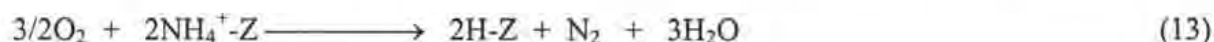
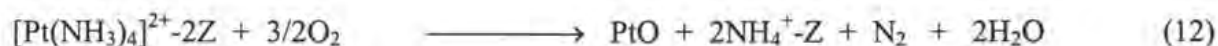
1.11.2. Calcinación de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]/\text{zeolita}$ con oxígeno

El propósito de la calcinación es remover el agua y destruir los ligantes (NH_3) del complejo, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ésta es la etapa más importante en la preparación de los catalizadores platino/zeolita,

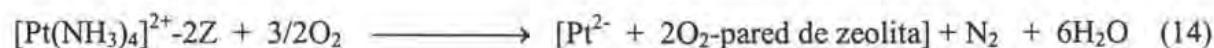
porque controla la localización de los cationes y el crecimiento de las partículas metálicas durante la subsecuente reducción [44]. Una temperatura de calcinación óptima se puede definir para obtener una máxima dispersión de los metales en zeolitas. En la calcinación de precursores aminados, una baja velocidad de calentamiento, aproximadamente 0.5 °C/min y un flujo alto de oxígeno (1 l/min.g) se recomiendan para prevenir la autoreducción del ión metálico por los ligantes amínicos, estas condiciones de flujos altos de oxígeno disminuyen las presiones parciales de desorción del agua y del (NH₃) [73].

Se ha considerado que al depositar platino en las zeolitas puede dar especies metálicas ubicadas dentro de los poros (cavidades y canales) además de especies en la superficie exterior de las zeolitas.

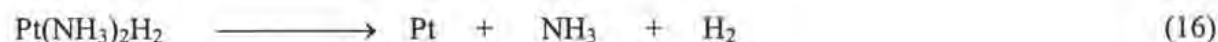
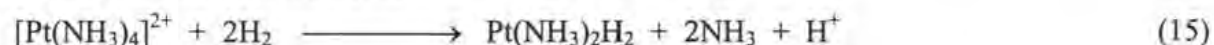
La oxidación de los ligantes amínicos en el [Pt(NH₃)₄]²⁺, como se ha reportado en la literatura [74], durante la calcinación da una transición abrupta. Los ligantes se destruyen a partir de 250 °C, aunque la completa oxidación de los ligantes es a temperaturas mayores de 360 °C. Los cambios de color observados (de blanco a verde grisáceo) indican la presencia del PtOx, ecuación (12) y (13).



El complejo, [Pt(NH₃)₄]²⁺, que se deposita dentro de los poros de la zeolita, algunos autores afirman que durante la calcinación solamente se remueven los ligantes aminados (NH₃) y el platino queda como Pt²⁺, balanceado únicamente por los oxígenos de la estructura de la zeolita [75]. De la siguiente forma, ecuación (14):



Aunque no se puede excluir completamente la posibilidad de la autoreducción durante la etapa de oxidación. Esta autoreducción se explica con la siguiente ecuación propuesta por Dalla Betta y Boudart [44], ecuaciones (15) y (16).



La especie formada, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2$, se le ha considerado una especie móvil, que es inestable y conduce a una aglomeración en la etapa de reducción para dar partículas de platino metálico muy grandes (tamaños > a los poros de las zeolitas).

1.11.3. Reducción de PtO_x /zeolita

La reducción de los óxidos de platino se hace con hidrógeno molecular. La reducibilidad de los iones metálicos en las zeolitas depende de varios factores, los cuales incluyen la localización del ión en ciertas cajas, accesibilidad, coordinación con los ligantes, efectos debido a otros iones existentes (bloqueo o anclaje), estructura de la zeolita, concentración de los protones.

Ocurren dos fenómenos diferentes en la reducción del óxido de platino, uno que produce agua y el otro que aumenta la concentración de protones en la zeolita [76].

La reducción del óxido formado como PtO_x produce agua, ecuación (17).



Mientras que en la reducción de Pt^{2+} se producen protones mediante la ecuación (18).



Capítulo 2.

Parte experimental

2. Parte experimental

2.1. Características de las tres zeolitas obtenidas de Zeolyst (HMFI, HMOR y HFAU)

La preparación de los catalizadores se realizó por la técnica de intercambio iónico. El precursor de platino, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, con una pureza de 99 %, se obtuvo de Strem Chemicals, las zeolitas se obtuvieron de Zeolysts International, con las siguientes características dadas en la tabla 5.

Tabla 5. Características de las zeolitas obtenidas de Zeolyst Int.

Zeolita	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na_2O % en peso	Área (m^2/g)	No. de lote
NH^+ -MFI (CBV-3024E)	30	0.05	400	1822-56
NH^+ -MOR (CBV-21A)	20	0.08	500	1822-59-2
HFAU (CBV-720)	30	0.03	780	72000N01058

Dado que las zeolitas NH^+ -MOR y NH^+ -MFI estaban en forma amoniacal, para obtenerlos a su forma ácida (H^+), se calcinaron a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 4 h, con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente.

Todas las muestras se almacenaron en un humidificador con la finalidad de tenerlos completamente hidratados y con un peso constante. La cantidad de agua adsorbida para cada zeolita, se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje de hidratación de las zeolitas: HMFI, HMOR y HFAU.

Zeolita	Agua de hidratación (% en peso)
HMFI	11.0
HMOR	9.8
HFAU	17.47

Una vez conocida la cantidad de agua que cada zeolita adsorbe, se procedió a depositar el tetraaminoplatino siguiendo el procedimiento reportado por de Graaf [73].

2.1.1. Procedimiento de la depositación del platino en las zeolitas

Se disolvieron 0.1215 g. de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ en agua desionizada (el pH del agua desionizada se le modificó a 8 con NH_4OH) para obtener 100 ml, cuyo pH fue de 7. En otro recipiente, 7 g. de zeolita se le agregaron 500 ml de agua desionizada, dando un pH de 3.7. Dado que el pH de era muy bajo se subió a 8 con NH_4OH , esto con la finalidad de evitar la hidrólisis del complejo de platino. El intercambio se inició cuando se empezó a adicionar la solución de platino al recipiente que contenía a la zeolita, con una bomba tipo Srynge Pump Modelo 355. Constantemente se monitoreó

el pH para mantenerlo a 8. Se mantuvo en agitación durante 40 h a temperatura ambiente. La recuperación de los sólidos se realizó por centrifugación y se lavó dos veces con 100 ml de agua desionizada (pH de 8). Se dejó secar a temperatura ambiente. Este procedimiento se siguió para la preparación de los catalizadores en las tres zeolitas.

2.1.2. Calcinación

Previo a la calcinación las muestras se sometieron a una presión de a $1.6 \text{ ton/cm}^2 \cdot \text{min}$, se trituraron y se tamizaron a 40 – 60 mesh de acuerdo al procedimiento reportado por de Gauw [77].

La calcinación se llevó a cabo en un reactor en forma de “U” en donde se colocó la muestra. Se calibró el flujo de N_2 (99.999 % de Praxair) a 70 ml/min, se inició el calentamiento a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ desde temperatura ambiente hasta $80 \text{ }^\circ\text{C}$, se mantuvo a ésta temperatura por 14 h y con el mismo flujo de N_2 . Posteriormente se cambió el N_2 por O_2 (99.999 % de Praxair) con un flujo de 500 ml/min, se inició el calentamiento a una velocidad de $0.2 \text{ }^\circ\text{C/min}$, desde $80 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $450 \text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Finalmente las muestras se almacenaron en argón hasta su caracterización y las pruebas de actividad catalítica.

Capítulo 3.
Técnicas de
caracterización y
actividad catalítica

3. Técnicas de caracterización y actividad catalítica

3.1. Cuantificación de platino mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La cuantificación de platino se realizó en un equipo Jeol JSM-5900 LV, tomando aproximadamente 300 puntos en cada zeolita.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los experimentos se realizaron en un equipo de difracción de rayos X Siemens D-5000, utilizando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), las muestras se barrieron en el intervalo de 0 a 80° , en ángulo 2θ .

Se realizó la difracción de rayos X con el propósito de:

a) Comparar los patrones de difracción de cada zeolita, antes de depositar el complejo de platino y después de reducirlo, así mismo para tratar de determinar el porcentaje de cambios ocurridos en la calcinación y reducción del óxido de platino.

Siguiendo algunos métodos sugeridos por la ASTM, se calculó el grado de modificación de la cristalinidad relativa.

Para la zeolita HMF1 se siguió el método ASTM D 5758-95 [78] que recomienda el uso de la siguiente ecuación para el cálculo de la cristalinidad relativa, ecuación (19).

$$\% \text{ de cristalinidad relativa} = \frac{S_x}{S_r} \times 100 \quad (19)$$

S_x = área integrada para la muestra Pt/HMF1 en el intervalo de 22.5° a 25° del difractograma.

S_r = área integrada para la referencia HMF1 (se ha considerado como referencia a la zeolita HMF1 antes de depositarle el platino) en el intervalo de 22.5° a 25° del difractograma.

Para la zeolita HMOR no existe método ASTM, pero se ha reportado un artículo [79] en donde se dan algunas recomendaciones. Se usa la misma ecuación (19), pero las áreas se calculan en el intervalo de 5° a 31.6° .

La determinación de la cristalinidad relativa del catalizador Pt/HFAU y del soporte HFAU se realizó con el método ASTM D3906-97 [80]. El método recomienda tomar las áreas en el intervalo de 22.5° a 25° .

b) Detección de platino metálico.

3.3. Determinación de propiedades texturales (fisisorción de nitrógeno líquido a 77 K)

Se determinó el área específica de las zeolitas mediante la fisisorción de nitrógeno líquido usando el método BET [81] y el volumen microporoso con el método t-plot [82], en un equipo ASAP-2000 de Micromeritics. Previo a las mediciones las muestras se desgasificaron *in situ* a 270 °C por 2 h.

3.4. Espectroscopía en la región del infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Análisis de los grupos hidroxilo (OHs)

Los espectros de FTIR se realizaron en un equipo Nicolet modelo Magna 750. Se prepararon pastillas con los catalizadores (Pt/zeolitas y zeolitas puras), se pretrataron en vacío a 400 °C en una celda especial de IR sin diluir. Los espectros se colectaron a temperatura ambiente, y el análisis se realizó en la región de los grupos hidroxilos (OHs).

3.5. Determinación de la morfología y tamaño de los cristales zeolíticos por microscopia electrónica de barrido (SEM), antes y después de depositar el platino

Los experimentos se realizaron en un equipo Jeol JSM-5900 LV, previo a los análisis, las muestras se recubrieron de oro.

3.6. Determinación del tamaño de los cúmulos de platino metálico por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La determinación del tamaño de los cúmulos de platino se realizó en un equipo Jeol modelo 2010 con un voltaje de aceleración de 200 kVolts. Previamente las muestras se dispersaron en acetona durante 20 min.

3.7. Actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un equipo ISRI HP-100. En la figura 47 se describe un esquema simplificado del equipo. Los componentes más importantes son: la computadora que controla la presión total del sistema y el suministro de gases (N_2 y H_2 con una pureza de 99.999 % obtenidos de Praxair) de tanques a alta presión, el suministro de la mezcla de reacción que se hace con una bomba ISCO modelo 2350. El equipo cuenta con un indicador de presión (IP) y un indicador de temperatura (IT).

El reactor es un tubo recto de acero inoxidable que contiene al lecho catalítico, está aislado y cuenta con un termopar insertado en la parte superior. En la parte inferior cuenta con un

condensador y un separador gas-líquido (los gases de reacción se dirigen a una trampa de H₂S), finalmente se encuentra la toma de muestra de reacción.

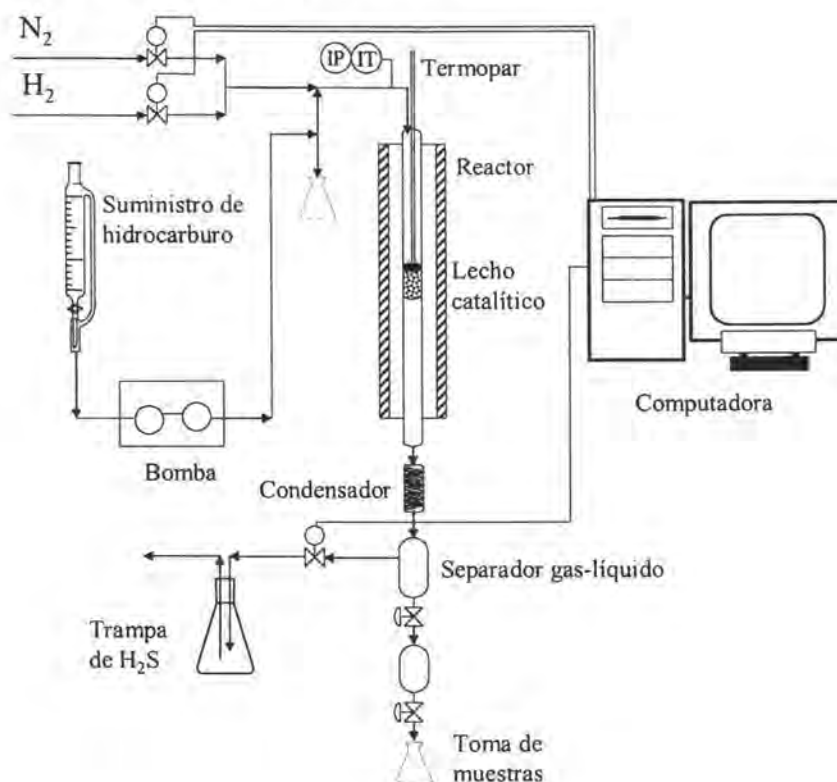


Figura 47. Esquema simplificado del reactor de alta presión utilizado en las pruebas de actividad catalítica.

Las condiciones de todas las pruebas se detallan a continuación:

Antes realizar las reacciones, las muestras de PtOx/zeolitas se trataron en flujo de H₂ (100 ml/min, T = 400 °C y t = 4 h). Todo esto con la finalidad de reducir el óxido de platino a platino metálico.

La mezcla de reacción contenía 500 ppm de azufre (como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno) disueltos en hexadecano, todos los reactivos se obtuvieron de Aldrich (99.5 % pureza). La presión de trabajo fue de 800 lb/plg² de hidrógeno y a una temperatura de 220 °C, WHSV = 61.8 h⁻¹, la relación H₂/HC = 36374 mol/mol. Las muestras se recolectaron cada 1 h, se analizaron inmediatamente en un cromatógrafo de gases modelo HP 6890 equipado con una columna capilar PONA de 50 m x 0.2mm x 0.5µm y un detector de ionización de flama (FID). La identificación de algunos productos se realizó comparando los tiempos de retención y se complementó por espectrometría de masas en un equipo HP 61800B GCD System, equipado con

una columna capilar PONA de 50 m x 0.2mm x 0.5 μ m y un detector de ionización electrónica. Además, se complementó el análisis cualitativo de los compuestos de azufre en un cromatógrafo de gases Varian CP-3800 equipado con una columna capilar RTX-1 de 105 m x 0.25 mm x 0.25 μ m y un detector fotométrico de flama pulsada (PFPD) específico para compuestos organoazufrados.

El análisis cuantitativo de todos los productos se realizó usando la técnica de normalización de áreas por factores de respuesta teóricos (FR), aplicando la ecuación propuesta por Sevcik y utilizada por Domínguez Barrón [83] para la obtención de moles, ecuación 20.

$$FR = \frac{[(C_{PA} \times C_N) + (H_{PA} \times H_N)]k}{C_{PA}} \quad (20)$$

FR = factor de respuesta teórico del hidrocarburo, C_N = número de átomos de carbono en el hidrocarburo, H_N = número de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo, H_{PA} = peso atómico del hidrógeno, C_{PA} = peso atómico del carbono, k = constante de 0.83905 para heptano y 0.7487 para metano. Una vez conocido el valor numérico de los factores de respuesta, se calcularon los moles de cada compuesto.

Los resultados obtenidos se reportaron como conversión y rendimientos, mismos que se calcularon con las siguientes ecuaciones (21) y (22).

Conversión

$$X = \frac{(n_i - n_f)}{n_i} 100 \quad (21)$$

X = conversión, n_i = moles de reactivo iniciales, n_f = moles de reactivo finales.

Rendimiento

Los rendimientos para los productos de interés, en este caso los productos organoazufrados, tetrahidrotiofeno (THT), dihidrobenzotiofeno (DHBT), tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). Estos se calcularon con la siguiente ecuación:

$$R = \frac{n_p}{(n_i - n_f)} 100 \quad (22)$$

R = rendimiento, n_p = moles de producto deseado n_i = moles de reactivo iniciales, n_f = moles de reactivo finales.

Los resultados se grafican y discuten más adelante en el capítulo 4 en la sección 4.7.

Capítulo 4.

Resultados y discusión

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1. Cuantificación de platino mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El análisis por espectroscopía de energía dispersiva para la determinación de platino metálico se reporta en la tabla 7.

Tabla 7. Porcentaje de platino depositado en las zeolitas.

Catalizador	% de platino
Pt/HMFI	1.8
Pt/HMOR	1.6
Pt/HFAU	1.8

4.2. Difracción de rayos X (DRX)

En el apéndice A4 se reportan los patrones de difracción (distancias interplanares e índices de Miller) de las zeolitas usadas en éste trabajo, en donde se hicieron las comparaciones de los difractogramas reportados por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [84], con el objetivo de constatar de que los materiales usados aquí realmente son zeolitas.

La caracterización de las zeolitas antes y después de depositar el platino, nos informa de los posibles cambios que pueden ocurrir en las zeolitas al observar los patrones de difracción. Las siguientes figuras (48,49 y 50) muestran los patrones de difracción de las zeolitas puras y las zeolitas ya con el platino depositado.

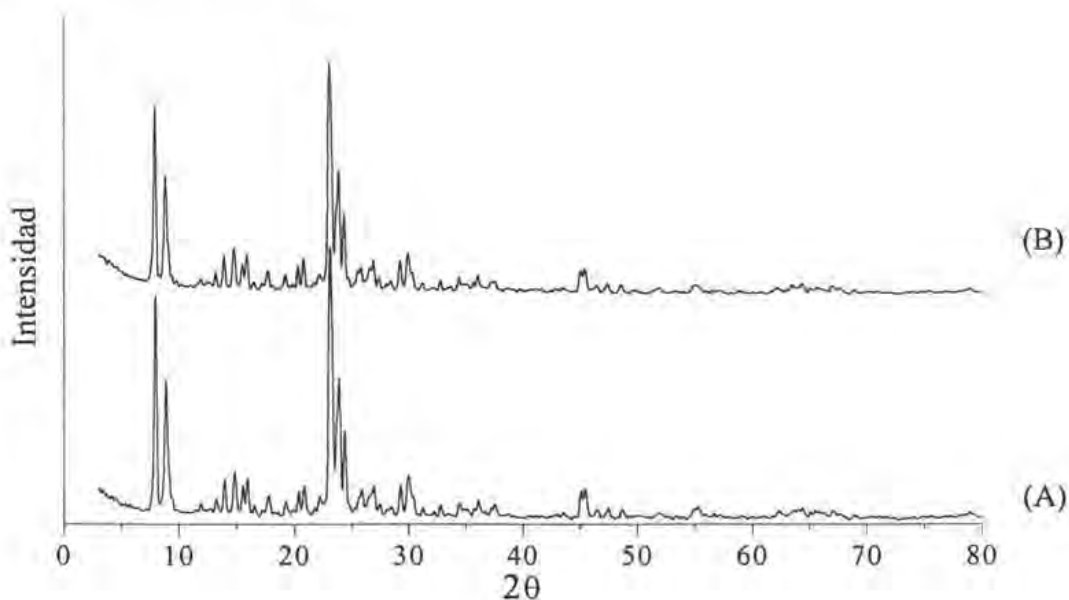


Figura 48. Difractogramas de (A) la zeolita HMFI y (B) el catalizador Pt/HMFI.

Como se muestra en la figura 48, que al depositar el platino sobre la zeolita HMFI, se mantiene el patrón de difracción de la zeolita original, es decir que no se observa aparición de nuevos picos.

Al realizar el cálculo de la cristalinidad relativa usando la ecuación mencionada en la parte experimental obtenemos el 86 % de la estructura original, quiere decir que se mantiene la estructura original, el resto (14 %) puede atribuirse que al depositar el complejo de platino, los cambios son originados por los tratamientos térmicos (calcinación y reducción del PtOx).

Con la zeolita HMOR, parece que los cambios son más drásticos, ya que aunque se mantiene la estructura original como se observa en la figura 49, el % de cristalinidad relativa es de 66.5 %, en esta zeolita se le atribuye que el metal (deposición y tratamientos térmicos) es el causante de la pérdida de parte de la estructura

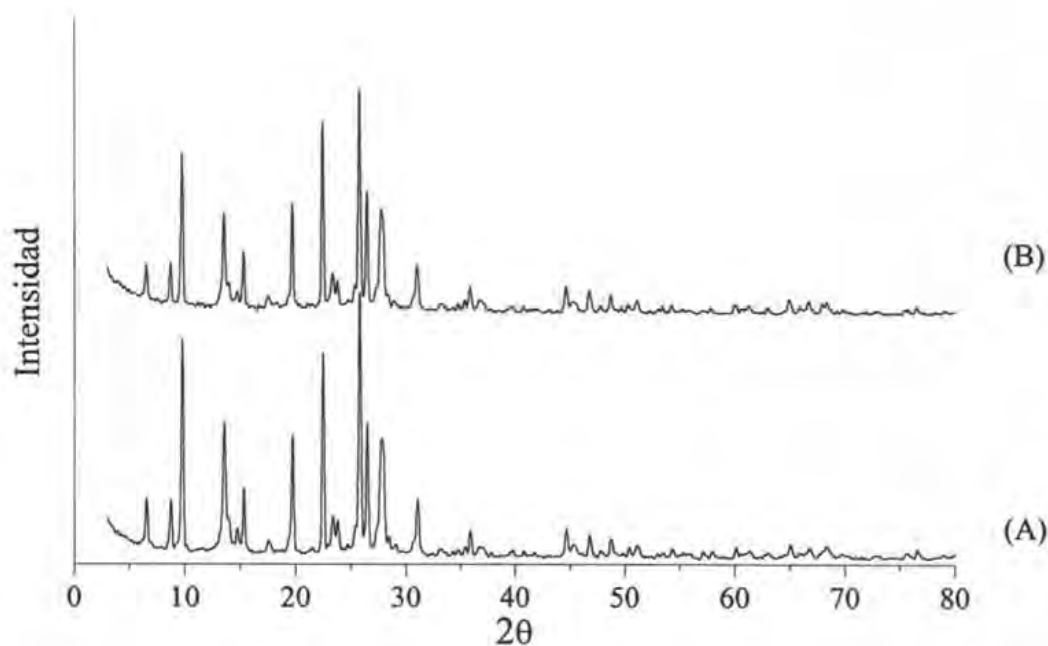


Figura 49. Difractogramas de (A) la zeolita HMOR y (B) el catalizador Pt/HMOR.

Tal como ocurre con los catalizadores anteriores, en la figura 50 se observan los patrones de difracción de la zeolita HFAU y el catalizador Pt/HFAU, los únicos cambios que se observan al depositar el platino es la disminución en las intensidades de los patrones de difracción y esto se ve reflejado en el % de cristalinidad relativa, el valor es de 83.8.

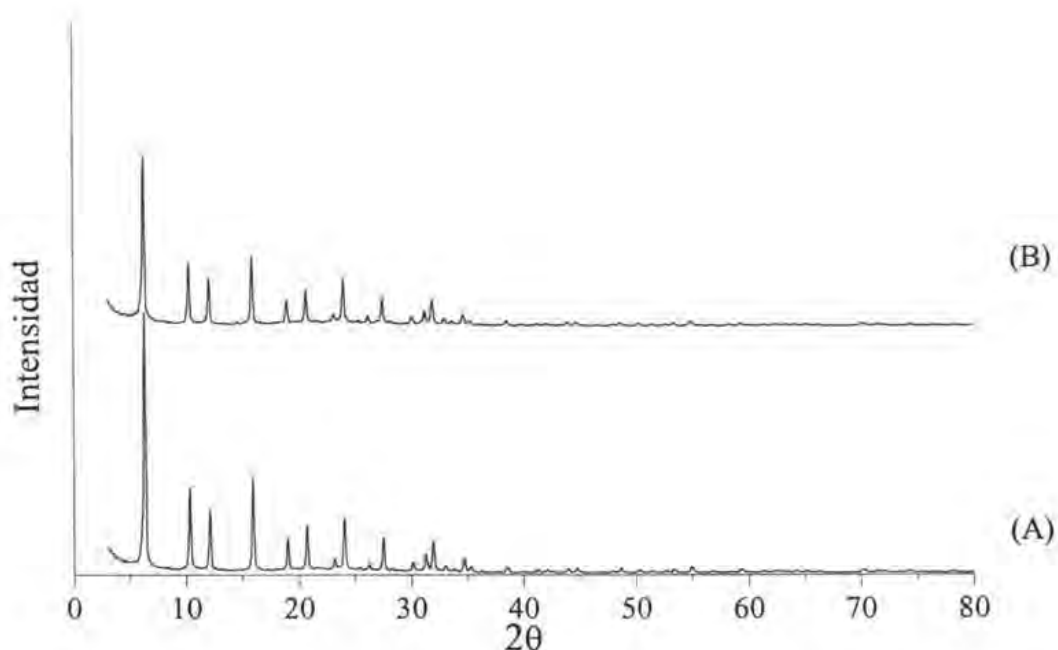


Figura 50. Difractogramas de (A) la zeolita HFAU y (B) el catalizador Pt/HFAU.

Ninguna de las reflexiones de la fase metálica y óxido se pudo observar en los difractogramas. La fase metálica de platino con ángulos de 2θ de 39.73, 46.24 y 67.41 correspondientes a las tres reflexiones de las caras [111], [200] y [220] pertenece a la estructura cúbica del platino metálico. La fase de óxido de platino presenta picos que están localizados a ángulos de 2θ de 34.8, 42.5 y 54.9 [85].

Se puede establecer entonces en base a los resultados de DRX, Los cambios que ocurren al depositar el platino en las zeolitas se ven reflejados en la cristalinidad relativa, pero que estos cambios no son tan drásticos.

4.3. Determinación de propiedades texturales (fisisorción de nitrógeno líquido a 77 K)

La tabla 8 muestra las áreas y el volumen microporoso de las zeolitas puras y de los catalizadores Pt/zeolitas.

Tabla 8. Propiedades texturales (área específica y volumen microporoso).

Muestra	Area total (m ² /g)	Vol. Microporoso (cm ³ /g)
HMFI	392	0.112
Pt/HMFI	377	0.111
HMOR	479	0.1894
Pt/HMOR	462	0.1827
HFAU	744	0.2308
Pt/HFAU	686	0.2095

Las áreas y el volumen microporoso de las zeolitas no cambian considerablemente al depositarse el platino.

Es evidente que las áreas y el volumen microporoso de los soportes siguen una tendencia decreciente en el siguiente orden:

$$\text{HFAU} > \text{HMOR} > \text{HMFI}.$$

Al incorporar el platino sigue la misma tendencia:

$$\text{Pt/HFAU} > \text{Pt/HMOR} > \text{Pt/HMFI}.$$

4.3.1. Isotermas de adsorción-desorción

Las isotermas de adsorción-desorción de sólidos porosos, nos dan información acerca de la forma de los poros, los tipos de poros que existen y la presencia de mesoporos. En la figura 51 se muestra las isotermas de adsorción-desorción de la zeolita HMFI y del Pt/HMFI.

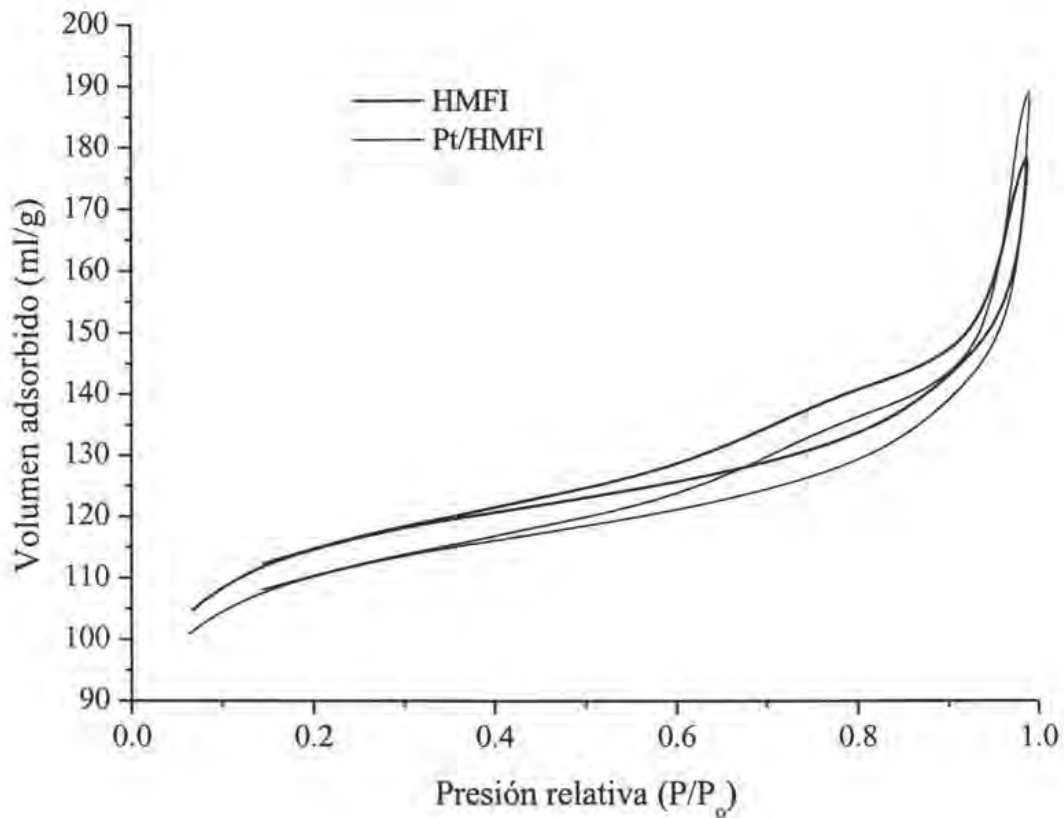


Figura 51. Isotermas de adsorción-desorción de las muestras HMFI y Pt/HMFI.

Como se observa en la figura las isotermas de adsorción-desorción de la zeolita HMFI y del Pt/HMFI presentan histéresis similares, la diferencia está en el volumen adsorbido, ya que para la muestra que contiene platino, este volumen es menor.

Las isotermas de las muestras (HMFI y Pt/HMFI) pertenecen al tipo I de la clasificación IUPAC. Como se muestra en la figura 51 el volumen de adsorción a presiones relativas muy bajas ($P/P_0 < 0.1$) es indicativo de la presencia de microporos (de ahí la asignación del tipo I). Incrementando la presión se observa la condensación capilar característica de la isoterma tipo IV [86].

Las dos muestras presentan histéresis del tipo H3. Los lazos de histéresis se deben a la presencia de mesoporosidad. La razón estriba en que estas zeolitas no son totalmente cristalinas, ya que en la literatura, las zeolitas 100 % cristalinas, la histéresis que presentan no es tan pronunciada.

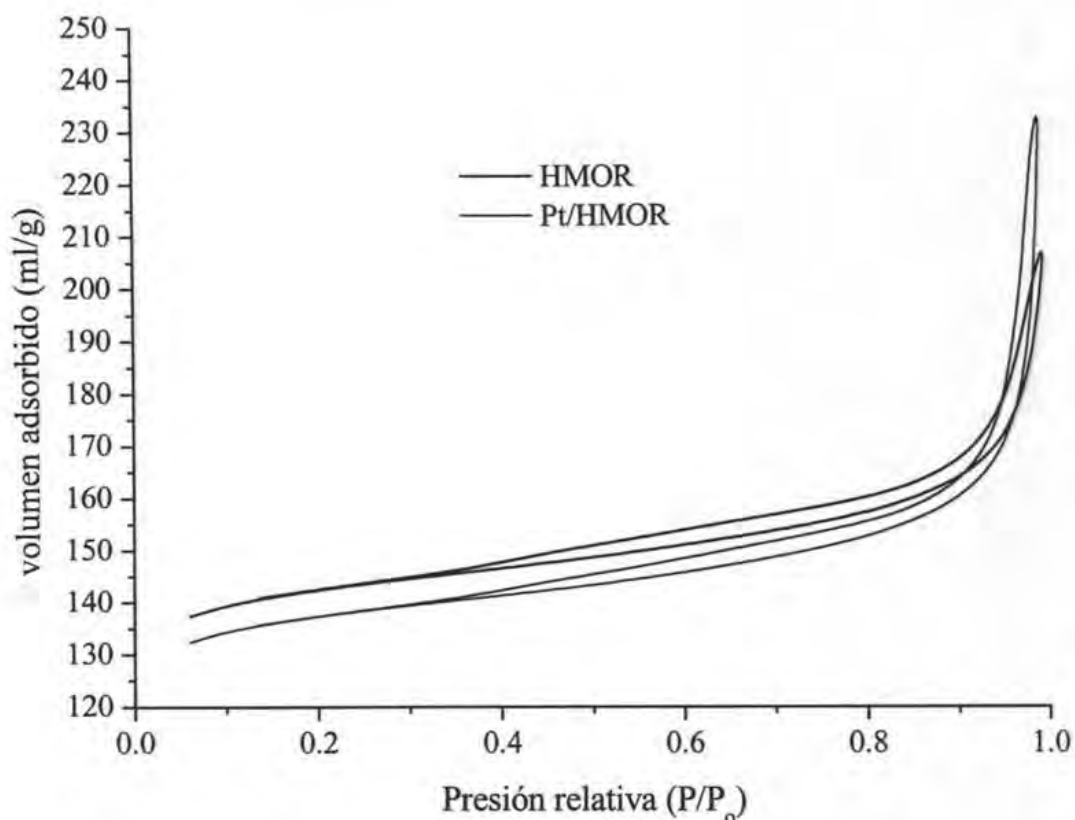


Figura 52. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras HMOR y Pt/HMOR.

Se observa en la isoterma del catalizador Pt/HMOR (figura 52) que el volumen de adsorción es menor que la muestra original. Lo que confirma que la deposición de platino bloquea algunos poros de la zeolita HMOR. La isoterma al igual que en la muestra anterior, es una combinación de los tipos I/IV.

De acuerdo con Efimov [87], la zona de saturación de 0.1 – 0.8 de la presión relativa indica que los poros son homogéneos. Además la capacidad de adsorción aumenta cuando la presión relativa rebasa a 0.9.

La forma de la histeresis indica la presencia de mesoporos. Para zeolitas tratadas postsíntesis ocurre este fenómeno.

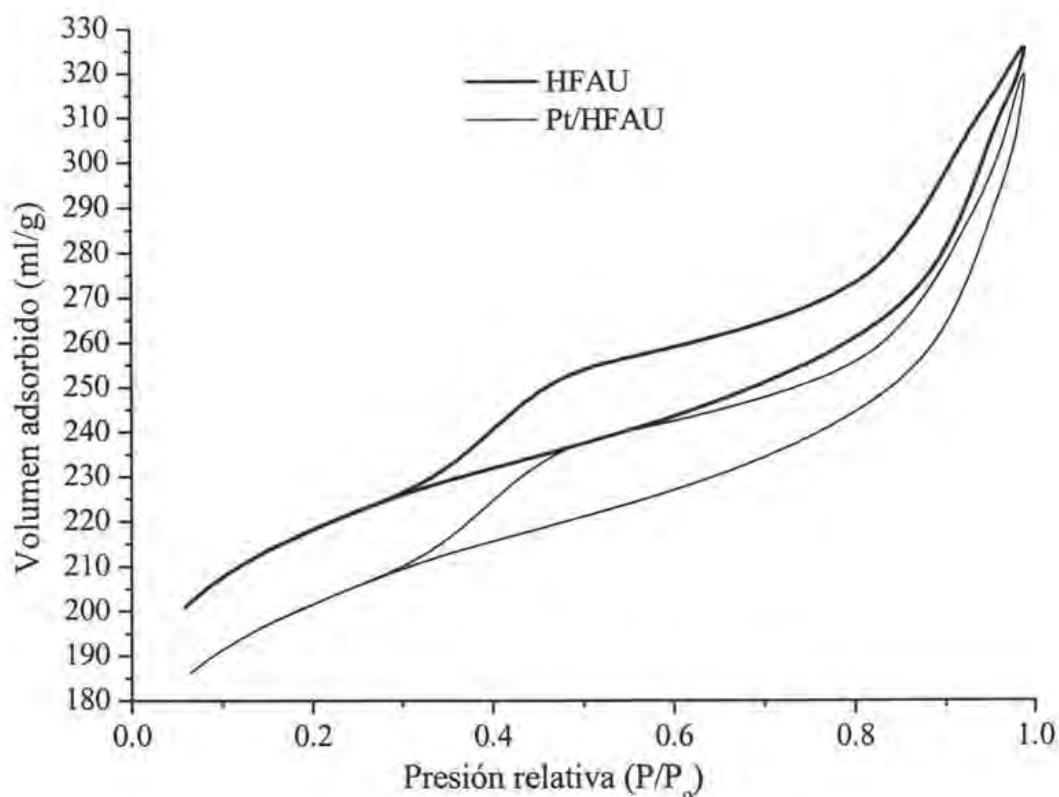


Figura 53. Isotermas de adsorción-desorción de las muestras HFAU y Pt/HFAU.

Al igual que con las muestras anteriores, claramente se ve en la figura 53 con el catalizador Pt/HFAU que cuando se deposita el platino el volumen adsorbido disminuye. Las isotermas también pertenecen a la combinación de los tipos I/IV. Las isotermas para todas las muestras no son reversibles, todas presentan histéresis.

Cuando una zeolita es 100 % cristalina no presenta una histéresis pronunciada, Janssen et al. [88] muestra resultados de zeolitas en donde han sido tratadas postsíntesis (tratadas con ácidos), la modificación es la responsable de la aparición de histéresis.

Esta forma de histéresis se ha interpretado como poros formados en el interior de los cristales con disminución abrupta de los mismos al emerger en la superficie de los cristales.

La forma de los poros se les ha considerado como ultramicroporos [89], poros un poco más grandes que los poros de las zeolitas, además de mesoporos.

Todas las isotermas observadas, muestran histéresis, indicativo de la presencia de poros más grandes a los microporos y de la formación de mesoporos, no olvidando que estas zeolitas son de origen industrial y que han pasado sobre tratamientos postsíntesis.

4.4. Espectroscopía en la región del infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Análisis de los grupos hidroxilo (OHs)

El análisis de IR se realizó en la región de los hidroxilos de las muestras originales y después de la incorporación de platino (calcinado y reducido). La figura 54 muestra los espectros IR de los catalizadores.

Con la zeolita HMFI y el catalizador Pt/HMFI (figura 54), se observan cuatro bandas con las siguientes frecuencias: 3780 cm^{-1} , 3746 cm^{-1} , 3660 cm^{-1} y 3610 cm^{-1} , en este caso no se observan grandes diferencias en todas las bandas para ambos (HMFI y Pt/HMFI). La banda 3746 cm^{-1} está asignada a grupos silanol aislados Si-OH que están localizados en la superficie externa de los cristales zeolíticos. El hombro en 3724 cm^{-1} es el mismo caso de grupos silanol, esta banda es la contribución asimétrica de la de 3746 cm^{-1} . La banda 3610 cm^{-1} es debido a los grupos Si-OH-Al internos y esta es considerada como ácido de Brønsted-Lowry [90]. Las bandas de $3780 - 3777$ y $3660 - 3665\text{ cm}^{-1}$ son usualmente asignados a OH sobre alúmina extrared [91, 92].

Se puede afirmar entonces, en base a estos resultados, que al incorporar el platino, calcinarlo y reducirlo, no modifica considerablemente la población total de los grupos OHs. Aunque si ligeramente a la población de los grupos silanol externos, ya que ésta disminuye ligeramente en intensidad.

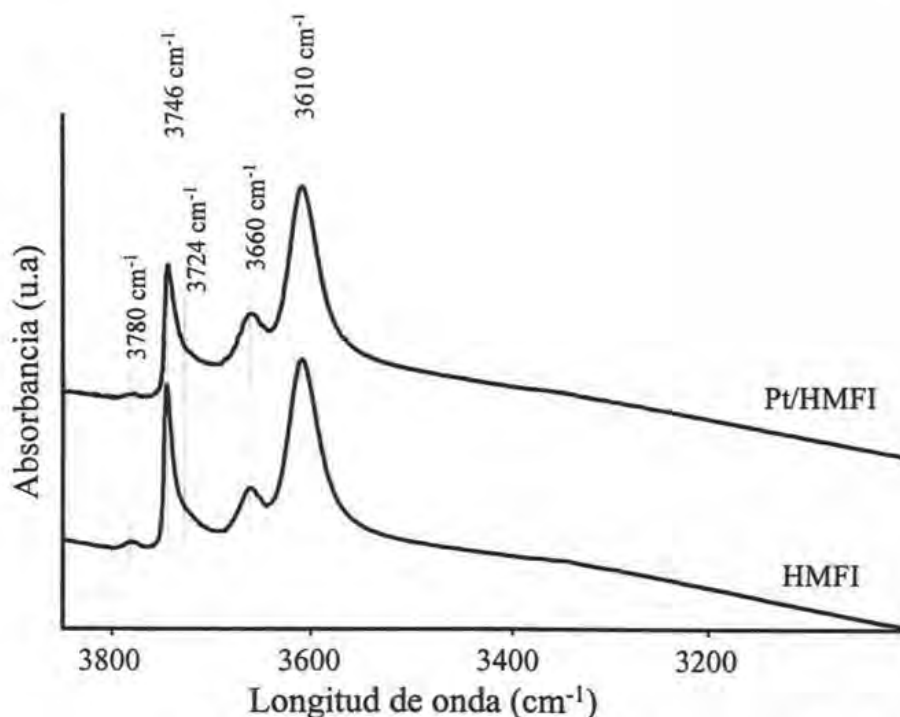


Figura 54. Espectros en la región del infrarrojo de los grupos OH de la zeolita HMFI y del catalizador Pt/HMFI.

Los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja de las muestras originales (HMOR) y Pt/HMOR, muestran tres bandas, a 3746 cm^{-1} , 3660 cm^{-1} y 3610 cm^{-1} , se observan algunos cambios entre la muestra original y la muestra con platino reducido (figura 55). La banda 3746 cm^{-1} indica la presencia de grupos hidroxilo (OH), ésta banda es asimétrica, debido a la presencia de enlaces SiOH y a impurezas de sílice. Una banda a 3660 cm^{-1} atribuido a OH debido a la presencia de Al extrared (Al-OH) y ésta aumenta ligeramente después de reducir el platino. Finalmente una última banda a 3610 cm^{-1} . Esta banda se le ha atribuido la presencia de OH internos Si-OH-Al denominados sitios de Brønsted-Lowry [93]. Y la intensidad de ésta última es menor a la muestra original. Esto indica que la presencia de Pt consume alguna población de estos sitios de Brønsted-Lowry. Como se observa la banda correspondiente a los grupos silanol externos se mantiene después de los tratamientos, esta banda permanece inafectada.

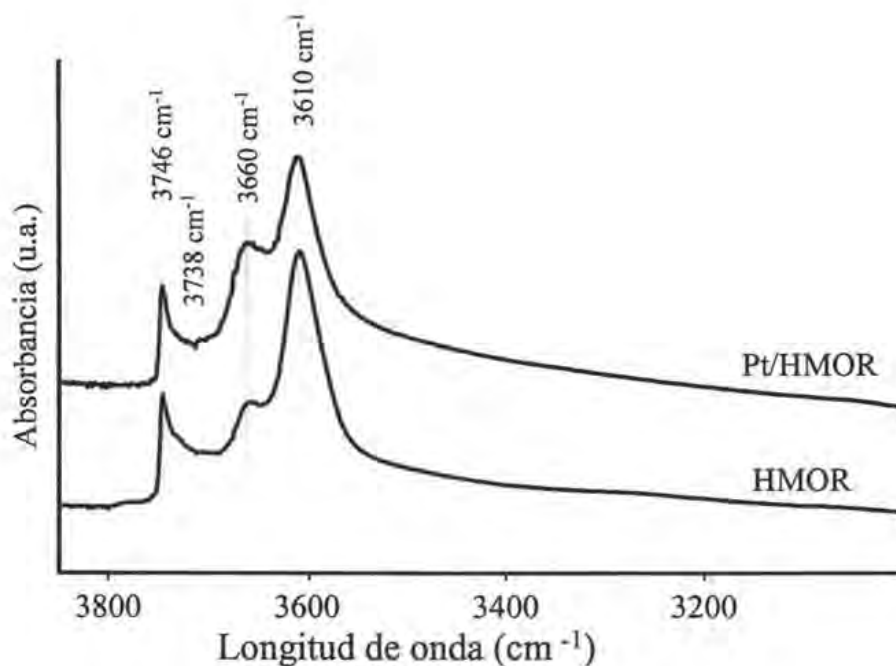


Figura 55. Espectros en la región de infrarrojo de los grupos OH de la zeolita HMOR y del catalizador Pt/HMOR.

Los espectros IR de las zeolitas HFAU y Pt/HFAU se presentan en la figura 56. Se observan bandas en las siguientes regiones: 3744 cm^{-1} , 3738 cm^{-1} , 3630 cm^{-1} y a 3565 cm^{-1} . Además un ligero hombro a 3600 cm^{-1} . La banda de 3744 cm^{-1} está asignada a los grupos silanol externos y esta banda es de mayor intensidad con respecto a las demás bandas restantes, parece ser que la concentración de los OH presentes en las cavidades y canales es menor comparada a los OH externos. La incorporación del platino y después de reducirlo no afecta a su estructura inicial. De acuerdo con

Morin [89], la banda de 3630 cm^{-1} corresponde a los OHs (HF) localizados en las superjaulas, denominados sitios ácidos de Brønsted-Lowry. La banda 3565 cm^{-1} corresponde a los OHs (LF) localizados en las jaulas β también considerados como sitios ácidos de Brønsted-Lowry. La banda de 3738 cm^{-1} corresponde a los grupos silanol y defectos estructurales. Las bandas de 3600 cm^{-1} y 3525 cm^{-1} (no señaladas en la figura 56), estas dos bandas de los OHs de HF y LF corresponden a grupos de toda la estructura de acidez fuerte resultado de la interacción con especies extrared. La banda de 3600 cm^{-1} ha sido atribuida a especies AlOH extrared [94]. No es tan fácil observar los grupos OHs ubicados en los prismas hexagonales, estos se han reportado en 3518 cm^{-1} .

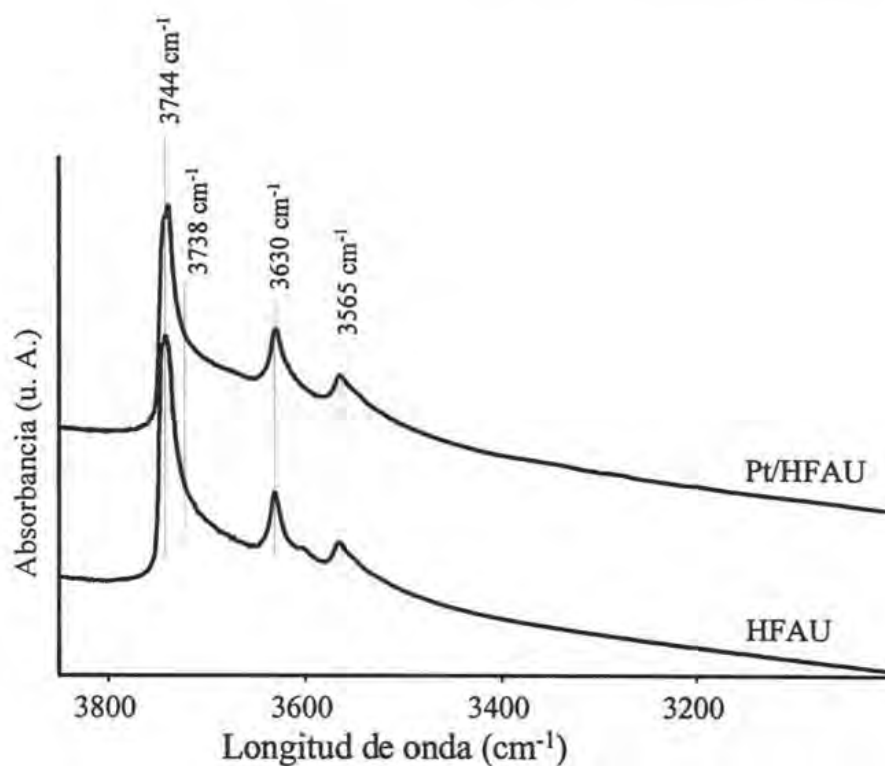


Figura 56. Espectros en la región de infrarrojo de los grupos OH de la zeolita HFAU y del catalizador Pt/HFAU.

4.5. Determinación de la morfología y tamaño de los cristales zeolíticos por microscopía electrónica de barrido (SEM), antes y después de depositar el platino

Con ayuda de ésta técnica fue posible observar la forma y el tamaño aproximado que presentan los cristalitas zeolíticos. Así mismo se trató de analizar los cambios que sufren los cristales zeolíticos después de depositar el platino y al pastillarlas. A continuación se muestran las micrografías de la zeolita pura (HMFI) y del catalizador (Pt/HMFI).

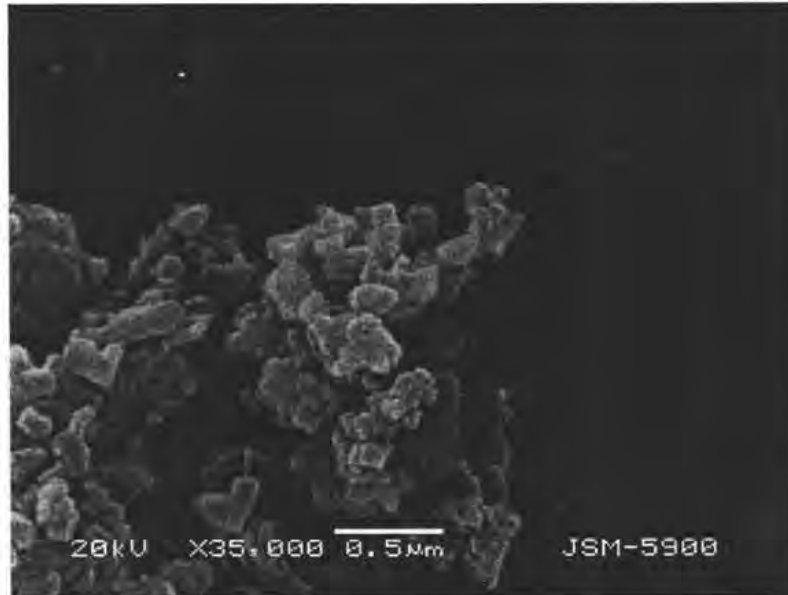


Figura 57. Micrografía de microscopía electrónica de barrido de la zeolita de HMFI.

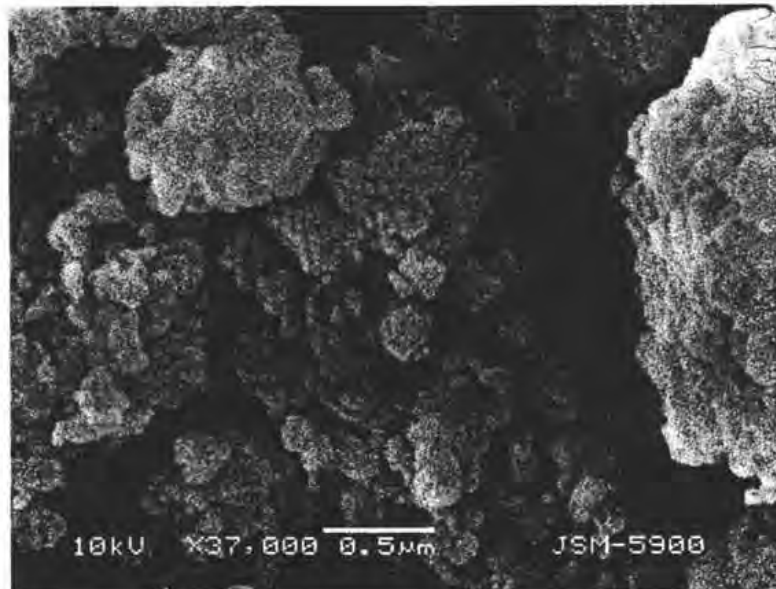


Figura 58. Micrografía de microscopía electrónica de barrido del catalizador de Pt/HMFI.

En la figura 57 se muestra la forma y tamaño que presenta la zeolita HMFI. Así mismo estas muestras al depositarles el platino y pastillarlas no cambia considerablemente en sus formas (figura 58). Los tamaños de estos cristales zeolíticos son $\leq 0.2 \mu\text{m}$.

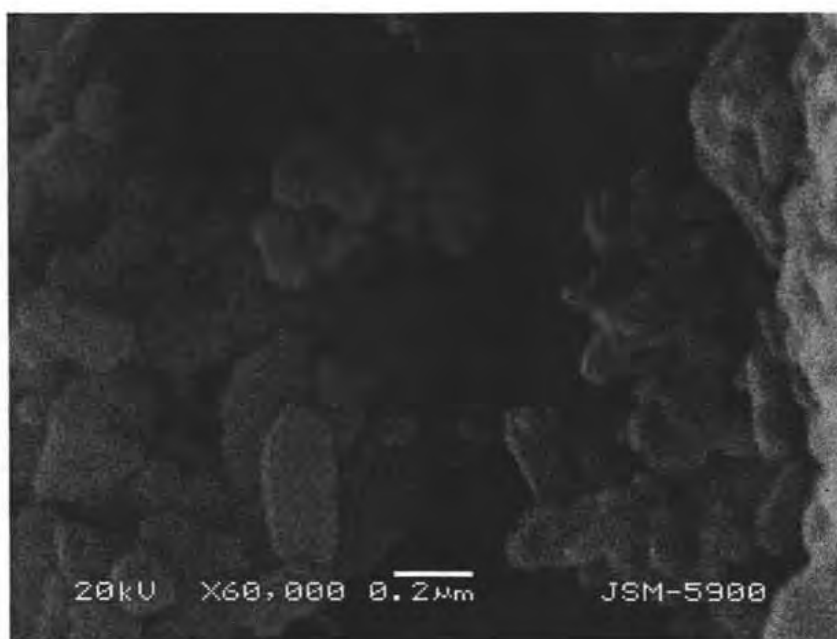


Figura 59. Micrografía de microscopia electrónica de barrido de la zeolita HMOR.

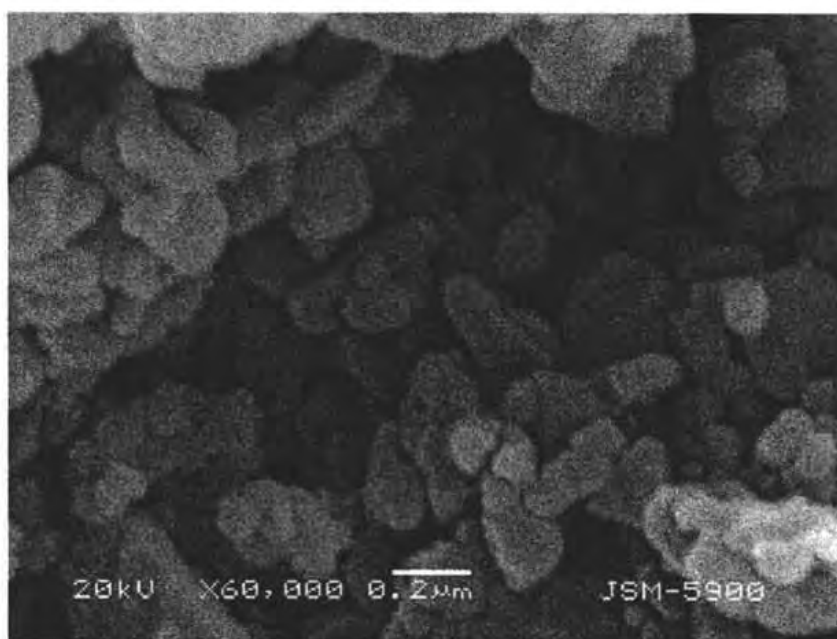


Figura 60. Micrografía de microscopia electrónica de barrido del catalizador Pt/HMOR.

Las micrografías de la zeolita HMOR y del catalizador Pt/HMOR se presentan en las figuras 59 y 60. Se observa en las micrografías que estas muestras son cristales muy pequeños ($\leq 0.2 \mu\text{m}$). Al igual que las muestras de HMF1, no se observan formas geométricas bien definidas. Además la deposición del platino no modifica la forma de los cristales (figura 60).



Figura 61. Micrografía de microscopía electrónica de barrido de la zeolita HFAU

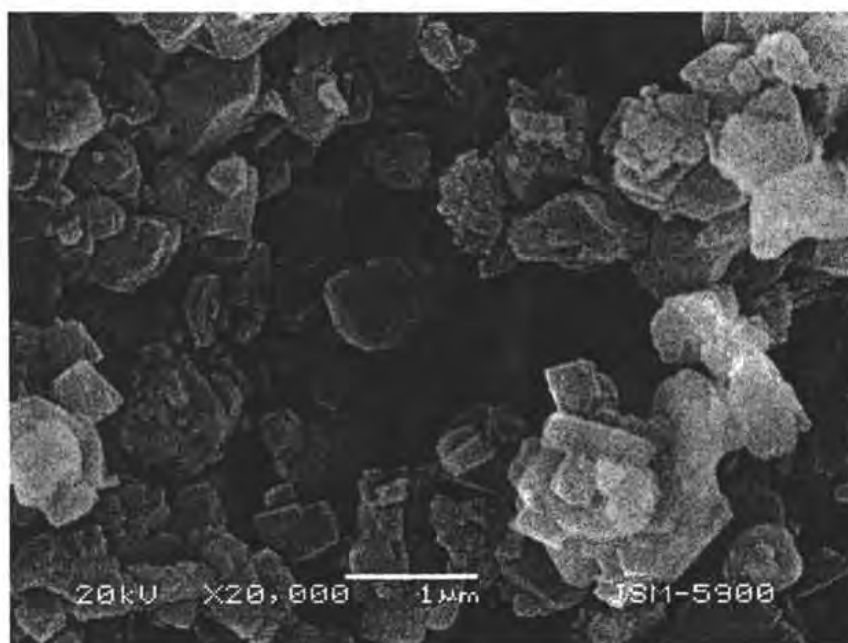


Figura 62. Micrografía de microscopía electrónica de barrido del catalizador Pt/HFAU.

De las micrografías de las zeolitas HFAU y Pt/HFAU (figuras 61 y 62) se observa que ésta zeolita (HFAU) presenta formas un poco más definidas como octaedros incompletos comparadas a las zeolitas anteriores (HMFI y HMOR), y partículas con formas al azar (indefinidas). Los tamaños son $\leq 1 \mu\text{m}$. Al depositar el platino tampoco modifica la morfología de los cristales zeolíticos (figura 62).

Claramente observamos que la forma que presentan los cristales zeolíticos, no son cuerpos bien definidos, más bien presentan formas al azar, difiere bastante a las formas presentadas en la literatura, esto es de esperarse ya que estas muestras han sido sintetizadas a escala industrial, las revisadas en la literatura [34, 37, 42], son obtenidas a escala de laboratorio, con una cristalinidad cercana al 100 %.

4.6. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las siguientes micrografías de los catalizadores empleados se muestran a continuación. El catalizador Pt/HMFI, figura 63 (A) y 63 (B), muestra una distribución muy heterogénea de los cúmulos de platino metálico, se observan tamaños de cúmulos de 12 - 125 Å. Los cúmulos de 50 - 125 Å, se encuentran en la superficie externa de los cristales de la zeolita HMFI. Los cúmulos menores de 14 Å posiblemente se encuentren en los poros internos y en las intersecciones de los canales zeolíticos (con dimensiones de 9-10 Å) tal como lo discute Dwyer [32].

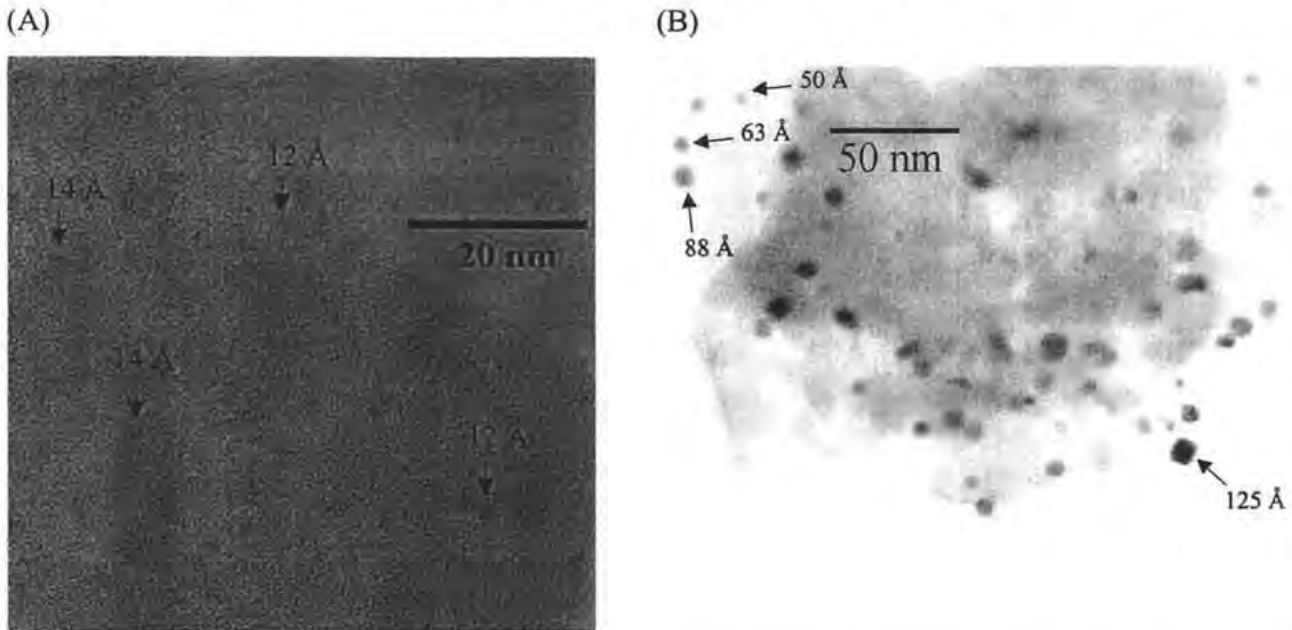


Figura 63. Micrografías de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución del catalizador Pt/HMFI. (A) zona de partículas pequeñas (< 14 Å) y (B) zona de partículas grandes (50 - 125 Å).

Ryoo [95] y Pirngruber [96] han encontrado que en zeolitas de anillos de 8 miembros, al intercambiar $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ produce cúmulos muy grandes de platino, localizados principalmente en la superficie de los cristales de la zeolita. Esto es originado por una difusión lenta debido al tamaño del precursor de platino y el tamaño de los anillos de oxígeno de la zeolita, en este caso son de tamaños similares. Además la zeolita HMFI es ligeramente hidrofóbica [97], quizá ésta sea otra razón por la que favorece la formación de los cúmulos metálicos en la superficie externa, recordando que el intercambio iónico se realizó en medio acuoso. Esto no descarta completamente que se tenga platino en un porcentaje muy pequeño localizado dentro de los canales de la zeolita.

La micrografía del catalizador Pt/HMOR se muestra en la figura 64. Los tamaños de las partículas de platino metálico van de 8 - 11 Å, se puede sugerir que las partículas de platino se

localizan en los canales de la zeolita HMOR y se encuentran muy dispersos, como se ha reportado para zeolitas de poro grande.

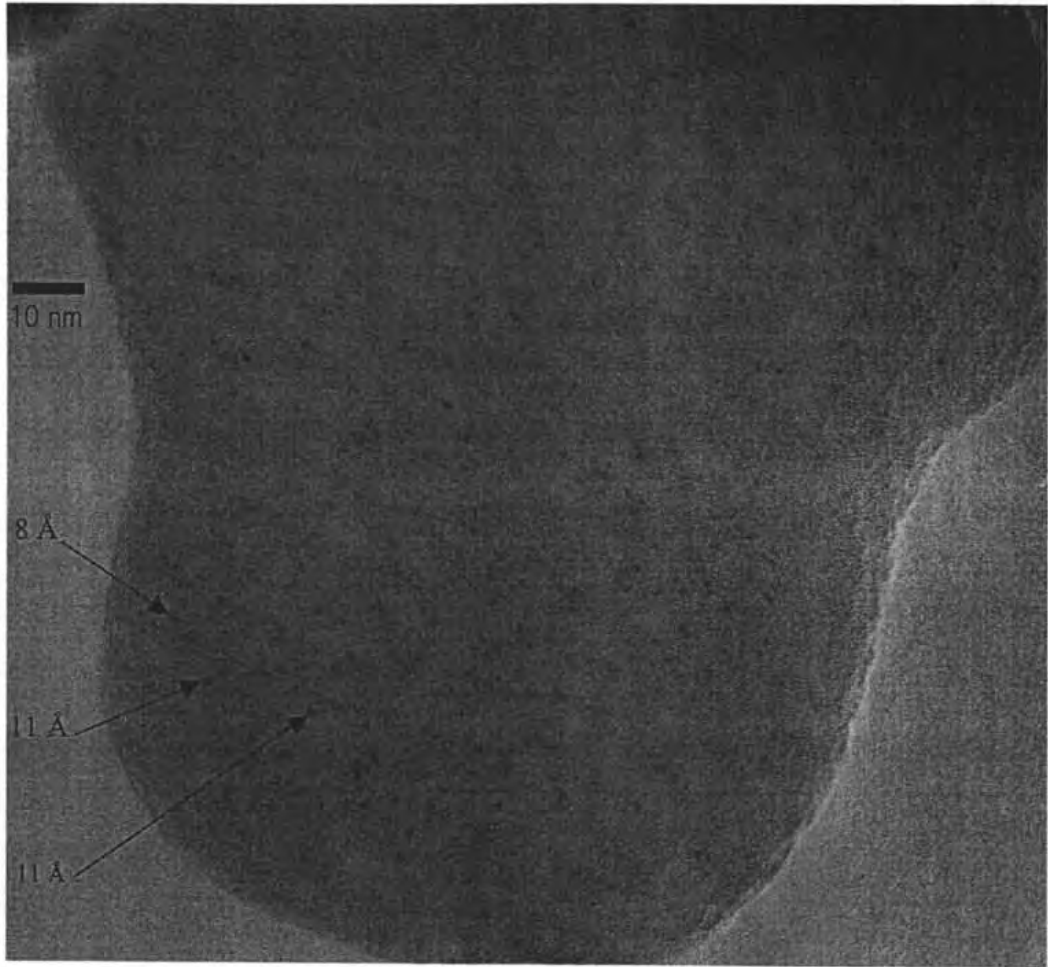


Figura 64. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del catalizador Pt/HMOR.

La micrografía de HRTEM del catalizador Pt/HFAU se muestra en la figura 65. Se observan partículas de platino metálico con tamaños de 9.75 Å a 14.6 Å localizados en los poros de la zeolita HFAU.

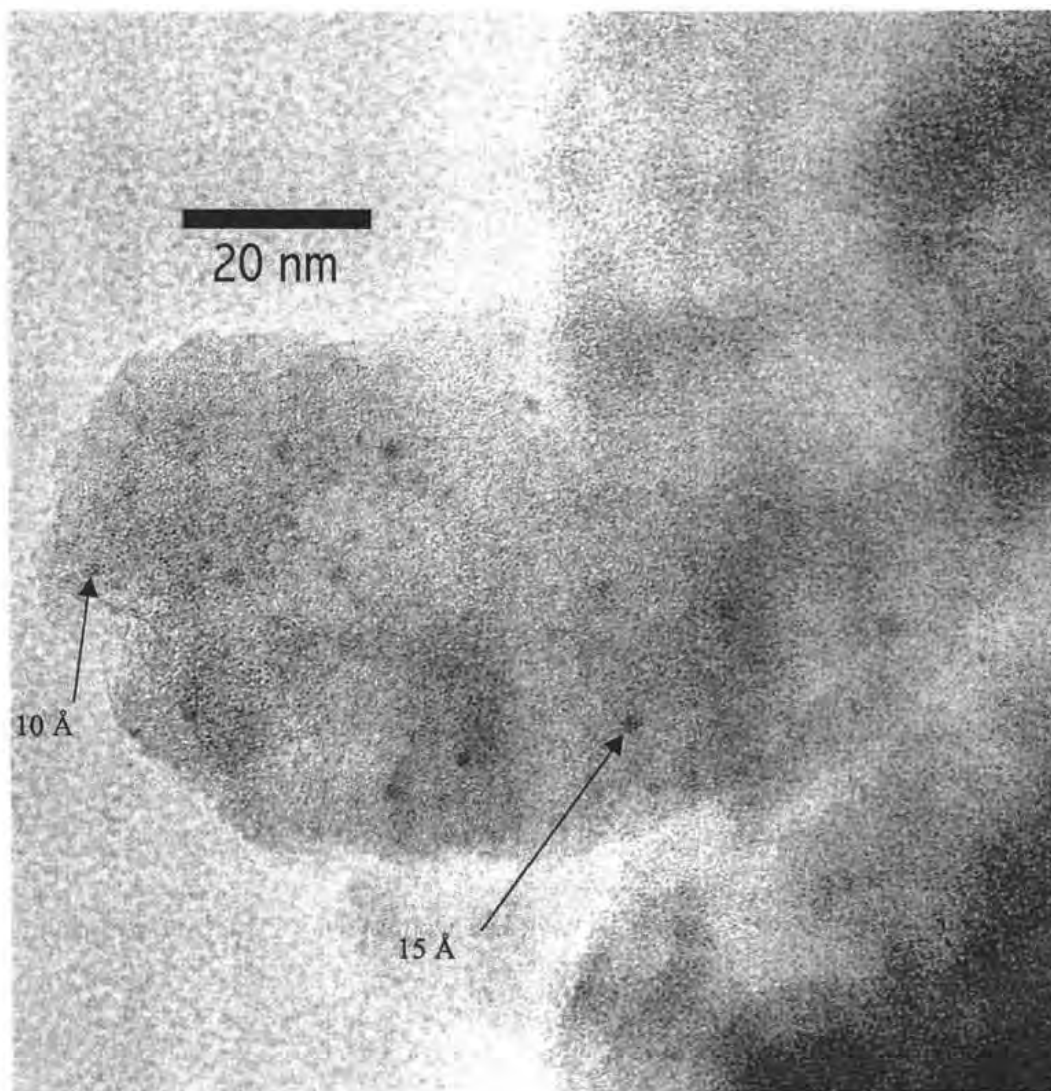


Figura 65. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución del catalizador Pt/HFAU.

4.7. Actividad catalítica

4.7.1. Resultados de las conversiones de los compuestos organoazufrados

Los resultados de las conversiones totales de los organoazufrados (dibenzotiofeno, benzotiofeno y tiofeno) sobre los catalizadores (Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU) se presentan a continuación. Se grafican las conversiones totales contra tamaños de los poros principales de las zeolitas. Las conversiones se calcularon con la ecuación (21). La figura 66 muestra la conversión del dibenzotiofeno (DBT) sobre los catalizadores (Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU).

Conversión de dibenzotiofeno vs. tamaño poro

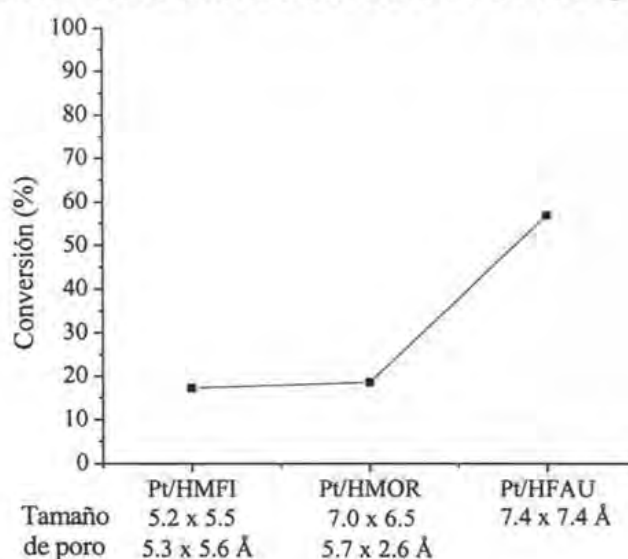


Figura 66. Conversión del dibenzotiofeno (DBT) con respecto al tamaño de los poros principales de los catalizadores zeolíticos.

En la figura 66 se ve claramente que al usar un catalizador zeolítico de poros menores al diámetro crítico del dibenzotiofeno (8 Å), la conversión es baja, aproximadamente 18 % de los catalizadores Pt/HMFI y Pt/HMOR contra 57 % del catalizador Pt/HFAU. La tendencia que se observa es que cambiando de catalizador, también cambia la conversión, en este caso aumenta. Esto indica que para convertir a la molécula debe acceder al interior de los poros internos. La transformación del dibenzotiofeno en los catalizadores Pt/HMFI y Pt/HMOR posiblemente ocurra en las bocas de los poros [21, 30] o en los defectos estructurales [37] porque de otra manera no se podría explicar la transformación del dibenzotiofeno que al ser de tamaño molecular más grande comparado al tamaño de los poros de las zeolitas (HMFI y HMOR), está impedido para entrar al interior de los poros zeolíticos.

La conversión del benzotiofeno se muestra en la figura 67.

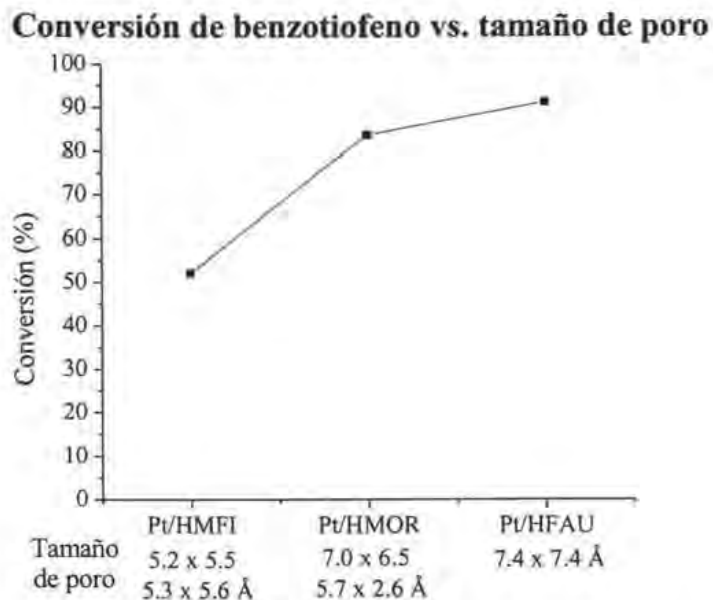


Figura 67. Conversión del benzotiofeno (BT) con respecto al tamaño de los poros principales de los catalizadores zeolíticos.

Igual que en el caso anterior del dibenzotiofeno, se observa la misma tendencia, es decir la conversión aumenta cuando se pasa de un catalizador de poro pequeño (Pt/HMFI) a un catalizador de poro grande (Pt/HFAU). Este hecho corrobora el argumento de que las moléculas para transformarse deben entrar a los poros internos de los catalizadores zeolíticos.

La conversión del tiofeno se presenta en la figura 68. El comportamiento de la transformación del tiofeno ya no es semejante a la transformación del dibenzotiofeno y benzotiofeno. Se esperaba que siguiera el mismo comportamiento observado con la transformación de dibenzotiofeno y benzotiofeno, de aumentar la conversión al aumentar el tamaño de poro, solamente se observa este comportamiento con el Pt/HMFI y el Pt/HMOR. Quizá la respuesta esté al observar el rendimiento a tetrahidrotiofeno, más adelante se discutirá éste caso.

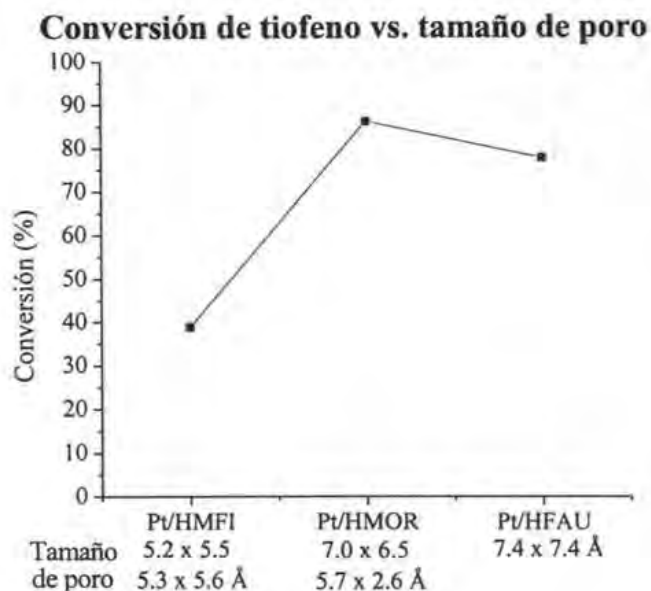


Figura 68. Conversión del tiofeno (T) con respecto al tamaño de los poros principales de los catalizadores zeolíticos.

Dado que el tiofeno tiene el tamaño molecular más pequeño (5.3 Å) y la difusión hacia el interior de los canales y cavidades es menos impedida, se esperaría que de los tres sistemas catalíticos presentara la mayor conversión, pero sucede que la conversión del benzotiofeno en algunos casos rebasa al del tiofeno, sucede que el benzotiofeno es el menos aromático de los tres compuestos organoazufrados, de ahí su alta reactividad como lo discute Sánchez-Delgado [98].

Cabe mencionar, que la conversión no siempre es un parámetro absoluto para seleccionar algún catalizador, tener altas conversiones, no siempre significa que sea un catalizador extraordinario.

Recordando que el objetivo del trabajo es la hidrogenación, de ahí que el parámetro que nos dará más información, sea el rendimiento a compuestos hidrogenados.

Los rendimientos (no selectividad) de los compuestos hidrogenados se discuten enseguida.

4.7.2. Resultados de los rendimientos a organoazufrados hidrogenados (tetrahidrodibenzotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrotiofeno)

4.7.2.1. Rendimiento a tetrahidrodibenzotiofeno en la hidrogenación del dibenzotiofeno

Los rendimientos se calcularon con la ecuación (22). La figura 69 muestra el rendimiento a tetrahidrodibenzotiofeno, la misma gráfica muestra los rendimientos obtenidos a hidrodesulfuración (HDS) y a rompimiento (HDC).

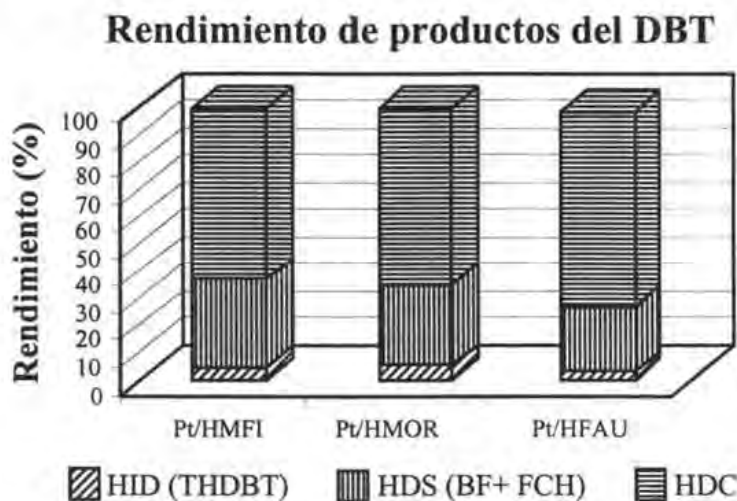


Figura 69. Rendimiento a tetrahidrodibenzotiofeno (HID), a bifenilo y fenilciclohexano (HDS) y a ligeros (HDC).

Como se observa en la gráfica anterior, el rendimiento a THDBT es mayor para el catalizador Pt/HMOR comparado al Pt/HMFI. No es tan válido incluir al catalizador Pt/HFAU en la comparación, ya que su conversión fue aproximadamente 3 veces mayor.

Con los catalizadores Pt/HMFI y Pt/HMOR se hidrogena el dibenzotiofeno, aún cuando ésta molécula está impedida a difundirse al interior de los poros zeolíticos debido a su tamaño molecular, esto sugiere que el hidrógeno activado llega a las bocas de los poros o en los defectos estructurales (mesoporos) que presentan los soportes zeolíticos. La hidrogenación del dibenzotiofeno a tetrahidrodibenzotiofeno es función del platino metálico.

Adicionalmente, el dibenzotiofeno sufre reacciones paralelas a la hidrogenación, como es la hidrodesulfuración, para producir bifenilo y fenilciclohexano con los catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR; con el catalizador Pt/HFAU se alcanza a obtener el biciclohexilo además de bifenilo y el fenilciclohexano. El haber obtenido productos de hidrodesulfuración es un indicativo de que el platino no únicamente se encuentra en estado reducido, sino que hay una fracción de platino como sulfuro de platino (PtS) de acuerdo a Fierro [99].

Otra funcionalidad catalítica observada en los tres catalizadores es la del hidrocrqueo para dar benceno y productos más ligeros. Landau [66] ha reportado la conversión de dibenzotiofeno en zeolitas ácidas como las zeolitas usadas en éste trabajo, él menciona que se favorece el rompimiento del dibenzotiofeno en los carbonos del anillo tiofénico para producir 30 % de benceno. Estudios hechos por Gates [100] sobre un catalizador de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃, que al ser modificado con sulfuro de vanadio, aumenta la acidez y se refleja en el favorecimiento de productos de rompimiento. Kaneda [67] ha encontrado resultados similares de craqueo, al usar catalizadores de Ni/HFAU, Pd/HFAU y Pd-Ni/HFAU. Con los resultados experimentales obtenidos y en base a lo revisado en la bibliografía, es posible complementar el esquema de reacción del dibenzotiofeno ya presentado en los antecedentes (figura 70).

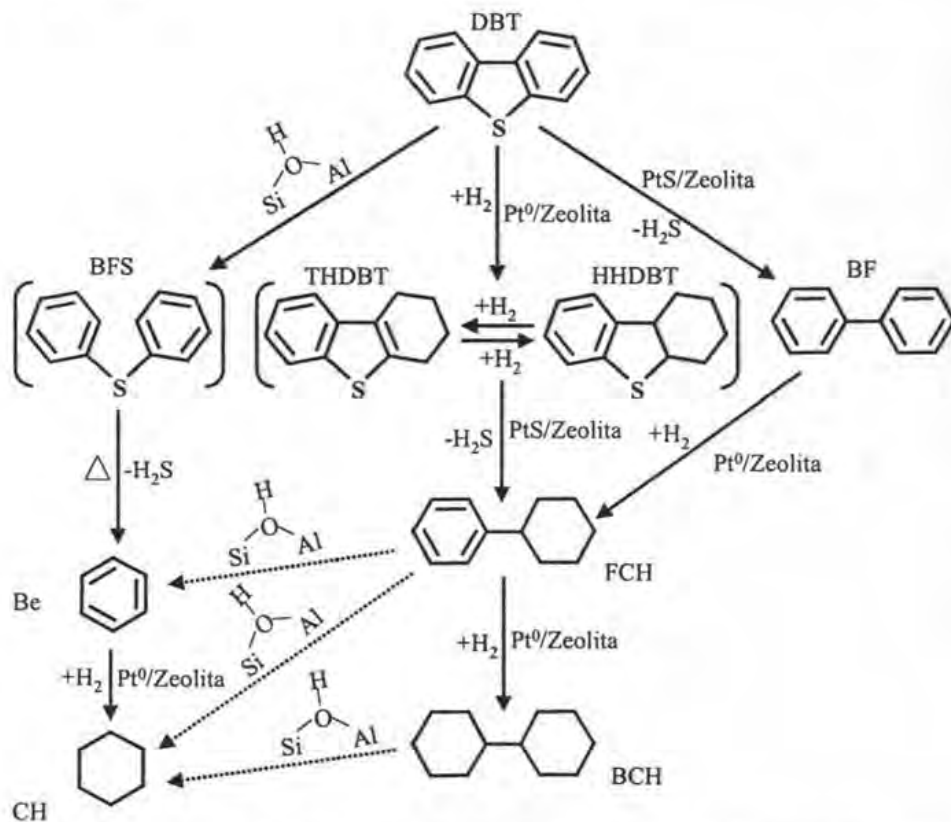


Figura 70. Esquema de reacción del dibenzotiofeno, donde DBT = dibenzotiofeno, THDBT = tetrahidrodibenzotiofeno, HHDBT = hexahidrodibenzotiofeno, BF = bifeno, BFS = sulfuro de bifeno, FCH = fenilciclohexano, BCH = biciclohexilo, Be = benceno, CH = ciclohexano H₂S = ácido sulfhídrico, H₂ = hidrógeno molecular, Pt⁰/zeolita = platino metálico/zeolita (HMFI, HMOR y HFAU), PtS/zeolita = sulfuro de platino/zeolita (HMFI, HMOR y HFAU), $\text{Si}-\overset{\text{H}}{\text{O}}-\text{Al}$ = ácido de Brønsted-Lowry y Δ = temperatura.

Se puede afirmar con base en lo observado, que sí se logra hidrogenar al dibenzotiofeno hasta tetrahidrodibenzotiofeno en los tres catalizadores utilizados, aunque mínimamente, esto es indicativo que sí existe platino metálico que no está envenenado por el azufre (dibenzotiofeno o H_2S). Extender la hidrogenación es difícil al tener una alta densidad de sitios ácidos de Brønsted-Lowry (Si-OH-Al) en los tres catalizadores, ya que estos sitios ácidos promueven el rompimiento.

4.7.2.2. Rendimiento a dihidrobenzotiofeno en la hidrogenación del benzotiofeno

En la figura 71 se muestra el rendimiento del dihidrobenzotiofeno (HID) obtenido en la hidrogenación del benzotiofeno. En la misma gráfica se incluyen además los rendimientos de las demás funcionalidades catalíticas tales como la hidrodesulfuración (HDS) y el hidro craqueo (HDC).

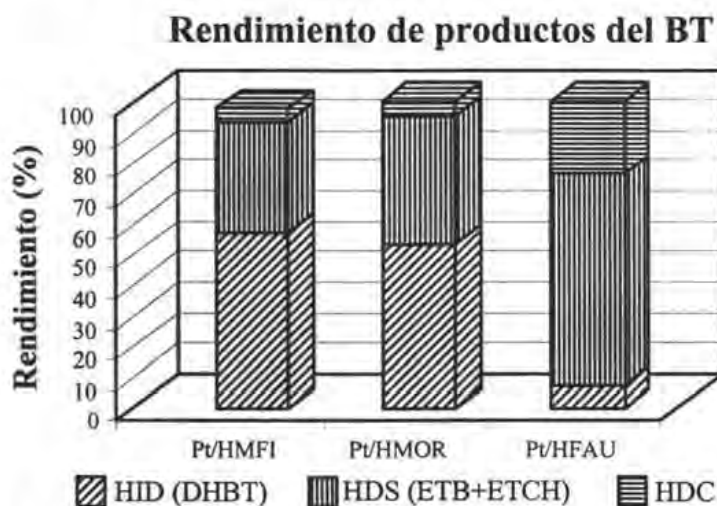


Figura 71. Rendimiento a dihidrobenzotiofeno (HID), etilbenceno + etilciclohexano (HDS) y a ligeros (HDC).

En la transformación del benzotiofeno, los principales productos fueron el dihidrobenzotiofeno, etilbenceno y etilciclohexano y con menor proporción los productos ligeros.

En el rendimiento del DHBT, se observa la siguiente tendencia: Pt/HMFI > Pt/HMOR > Pt/HFAU. Aunque en la figura 71 los rendimientos obtenidos con los catalizadores Pt/HMFI y Pt/HMOR se ven casi iguales, resulta que el catalizador Pt/HMOR es mejor, ya que la conversión del benzotiofeno rebasa el 80 %, en otras palabras este catalizador además de convertir más que los otros catalizadores, favorece la ruta de la hidrogenación. Como se observó en las micrografías de HRTEM de este catalizador, la distribución de los cúmulos de platino metálico son similares a los tamaños de los canales principales, parece ser un indicio de que el platino depositado en los poros internos de ésta zeolita es el responsable de la hidrogenación, además la zeolita HMOR posee

canales laterales conocidos como "side-pocket" en donde se favorece la estabilización de platino metálico como lo menciona Sachtler [101], este platino localizado en esos sitios hace la diferencia en la hidrogenación con respecto a los demás catalizadores. Se aclara que es una suposición la localización de platino metálico en los "side-pocket" porque en éste trabajo no se contó con una técnica para respaldar este hecho, el argumento está basado en la bibliografía [102].

El catalizador Pt/HFAU es el que presenta el rendimiento más bajo a dihidrobenzotiofeno. Se cree que en ésta estructura el platino metálico se envenena con el azufre (benzotiofeno y H_2S). Posiblemente una alta fracción de los cúmulos de platino se encuentre en las superjaulas, y esté expuesto a los compuestos de azufre, teniendo de antecedente que para obtener platino en las jaulas sodalíticas o prismas hexagonales, se logra a altas temperaturas de calcinación ($550\text{ }^\circ\text{C}$) [98] y en éste caso la temperatura de calcinación fue de $450\text{ }^\circ\text{C}$. El alto porcentaje en el rendimiento de los productos de HDS (etilbenceno y etilciclohexano), aproximadamente 69 %, respalda este argumento.

El rendimiento a productos de hidrocrackeo es bajo para los tres catalizadores (Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU).

Al igual que el dibenzotiofeno, para el benzotiofeno también se puede complementar el esquema de reacción (figura 72).

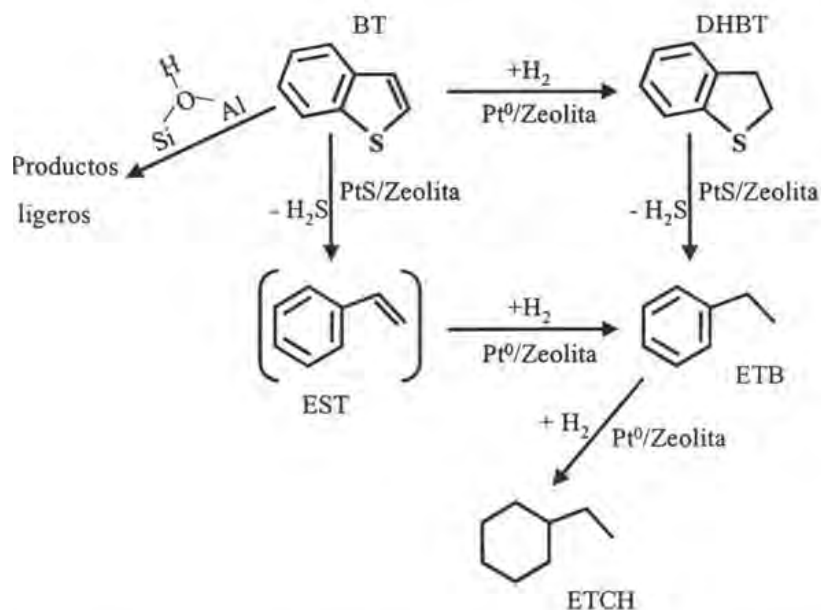


Figura 72. Esquema de reacción del benzotiofeno. Donde DHBT = dihidrobenzotiofeno, EST = estireno, ETB = etilbenceno, ETCH = etilciclohexano. H_2S = ácido sulfhídrico, H_2 = hidrógeno molecular, $\text{Pt}^0/\text{zeolita}$ = platino metálico/zeolita (HMFI, HMOR y HFAU), $\text{PtS}/\text{zeolita}$ = sulfuro de platino/zeolita (HMFI, HMOR y HFAU) y $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ = ácido de Brønsted-Lowry.

4.7.2.3. Rendimiento a tetrahidrotiofeno en la hidrogenación del tiofeno

En la figura 73 se muestra el rendimiento del tetrahidrotiofeno (HID) obtenido de la hidrogenación del tiofeno. En la misma gráfica se incluyen además los rendimientos de las demás funcionalidades catalíticas tales como la hidrodesulfuración (HDS + "Otros"). La denominación HDS + "Otros" se obtuvo de la resta de $100 - \text{rendimiento de tetrahidrotiofeno}$, ya que se detectaron los butanos y butenos de los productos de hidrodesulfuración y craqueo, pero el problema fue que el disolvente (hexadecano) en un rompimiento mínimo también produce butanos y butenos, de ahí que asumir que estos compuestos solamente son originados del tiofeno llevaría a muchos errores.

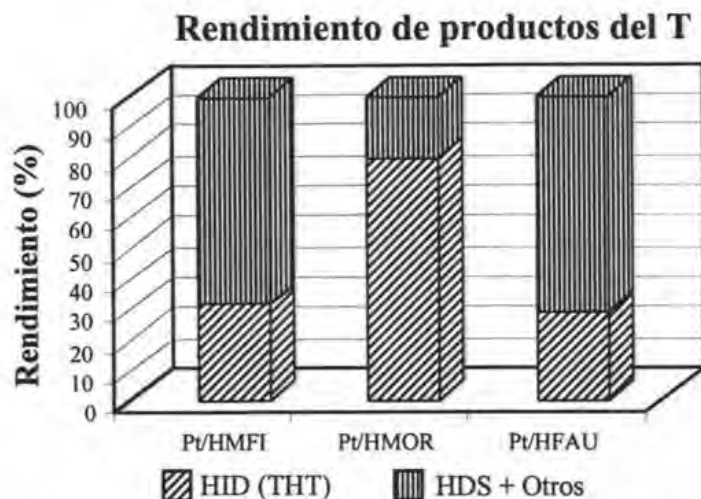


Figura 73. Rendimiento a tetrahidrotiofeno (HID), butanos y butenos (HDS + otros).

El rendimiento para el THT es mayor para el catalizador Pt/HMOR comparado contra Pt/HMFI y Pt/HFAU. Se presenta la siguiente tendencia: Pt/HMOR > Pt/HMFI > Pt/HFAU.

Como se observó en los casos anteriores, otra vez el catalizador Pt/HMOR es el que resulta mejor en el rendimiento a tetrahidrotiofeno. El mismo argumento usado en la hidrogenación del benzotiofeno se puede usar para explicar este comportamiento. Recordando la suposición hecha anteriormente, que existe una fracción de platino localizado en los canales laterales interconectados a los canales principales, provee de hidrógeno disociado “spillover”, de ahí que para hidrogenar se debe usar este catalizador.

Con los otros catalizadores (Pt/HMFI y Pt/HFAU) la hidrogenación es baja, pero las reacciones laterales que ocurren (HDS + Otros) son las predominantes, como ya se ha mencionado, argumentar cierto porcentaje a hidrodesulfuración es erróneo debido a que los mismos productos se obtienen del rompimiento del hexadecano. Pero lo que se puede afirmar es que con estos catalizadores el efecto protector contra el envenenamiento de la función metálica es mínimo. Con el catalizador Pt/HMFI quizá la razón sea que una fracción de platino metálico se encuentra en la superficie externa como se observó en las micrografías de HRTEM. Con el catalizador Pt/HFAU argumentamos que posiblemente el platino metálico se encuentra en las superjaulas y expuesto a los compuestos de azufre.

En base a los productos obtenidos se muestra a continuación el esquema de reacción del tiofeno (esquema 74).

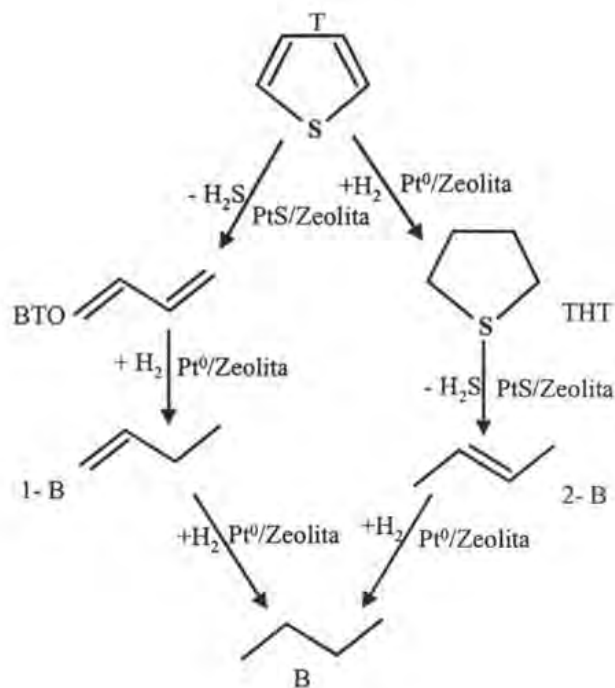


Figura 74. Esquema de reacción del tiofeno. Donde T = tiofeno, THT = tetrahidrotiofeno, BTO = butadieno, 1-B = 1-buteno, 2-B = 2-buteno y B = butano, H₂S = ácido sulfhídrico, H₂ = hidrógeno, Pt⁰/zeolita = platino metálico/zeolita (HMFI, HMOR y HFAU) y PtS/zeolita = sulfuro de platino/zeolita (HMFI, HMOR y HFAU).

El esquema anterior se tomó de la bibliografía y se complementó con los resultados obtenidos en ésta tesis.

4.7.3. Estabilidad de los productos hidrogenados vs. tiempo de reacción

La estabilidad de los productos hidrogenados (tetrahidrodibenzotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrotiofeno) con respecto al tiempo de reacción se muestran a en las figuras 75, 76, 77.

Rendimiento a tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT)

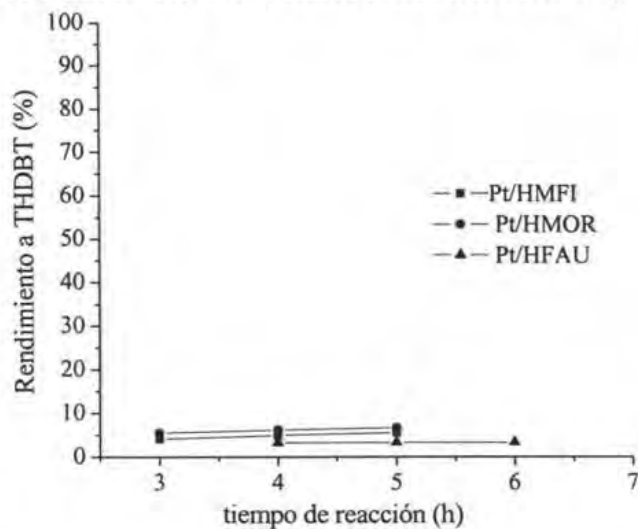


Figura 75. Rendimiento del tetrahidrodibenzotiofeno sobre los catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU con respecto al tiempo de reacción.

Rendimiento a dihidrobencotiofeno (DHBT)

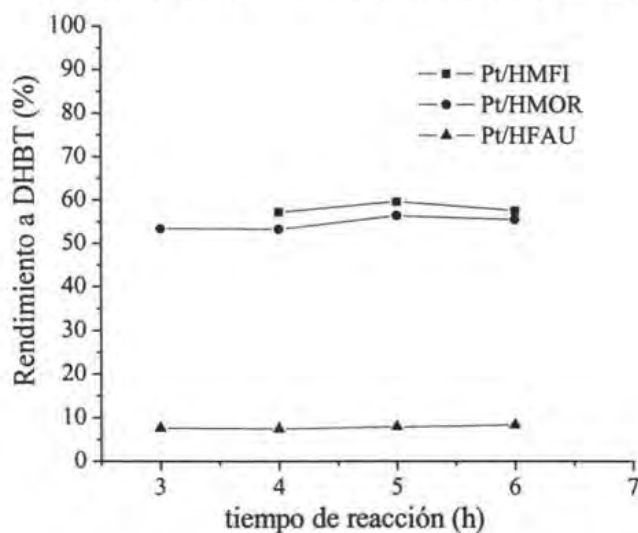


Figura 76. Rendimiento del dihidrobencotiofeno sobre los catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU con respecto al tiempo de reacción.

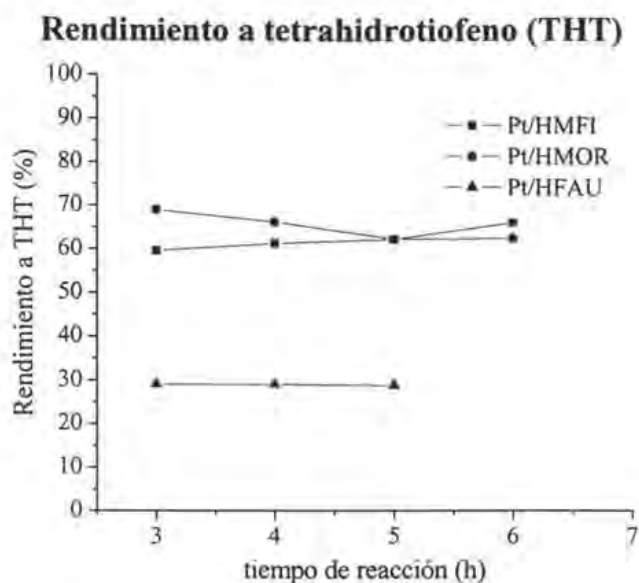


Figura 77. Rendimiento del tetrahidrotiofeno sobre los catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU con respecto al tiempo de reacción.

Como se observa en las figuras 75 - 77. Los rendimientos de los productos hidrogenados (tetrahidrodibenzotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrotiofeno) Los rendimientos no muestran cambios con el paso del tiempo de reacción, este resultado es un indicio que el platino reducido se mantiene en el tiempo de reacción, a su vez nos conduce a afirmar lo siguiente, una fracción de Pt no se envenena por la presencia de los compuestos de azufre (ya sea como dibenzotiofeno, tetrahidrodibenzotiofeno o H_2S generado en la hidrodeshulfuración), como se ha venido mencionando cierta fracción de platino se protegió del envenenamiento.

4.7.4. Conversiones y rendimientos de los compuestos organoazufrados sobre las zeolitas sin platino

Se omiten los resultados de las conversiones del tiofeno y del dibenzotiofeno, debido a que no hay presencia de compuestos hidrogenados en los productos de reacción, excepto para el benzotiofeno. La conversión del benzotiofeno se muestra a continuación (Figura 78).

Conversión de benzotiofeno vs. tamaño de poro

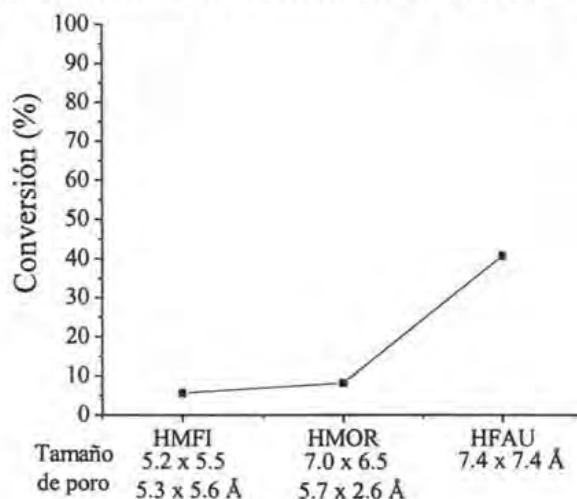


Figura 78. Conversión del benzotiofeno en las zeolitas HMFI, HMOR y HFAU sin platino.

La conversión del benzotiofeno en ausencia del platino también se lleva a cabo y sigue la tendencia creciente: HMFI < HMOR < HFAU. Aumenta la conversión cuando aumenta el tamaño de poro.



Figura 79. Rendimiento del dihidrobenzotiofeno obtenido sobre las zeolitas HMFI, HMOR y HFAU.

Como se observó en la figura 79, los rendimientos del dihidrobenzotiofeno con las zeolitas HMFI y HFAU son iguales pero revisando la conversión del benzotiofeno es mayor para la zeolita HFAU.

La hidrogenación del benzotiofeno en ausencia de platino se llevó a cabo mediante el mecanismo conocido como transferencia de hidrógeno promovido por la acidez de Brønsted-Lowry [103]. La figura 80 muestra un ejemplo del mecanismo que involucra la formación del carbocatión de ciclopenteno; transferencia protónica (figura 80 A), activado en los sitios ácidos de Brønsted-Lowry de la zeolita, transferencia del hidruro; formación del ciclopentano (figura 80 B) y finalmente la transferencia protónica (otro ciclo) y la formación de ciclopentadieno (figura 80 C).

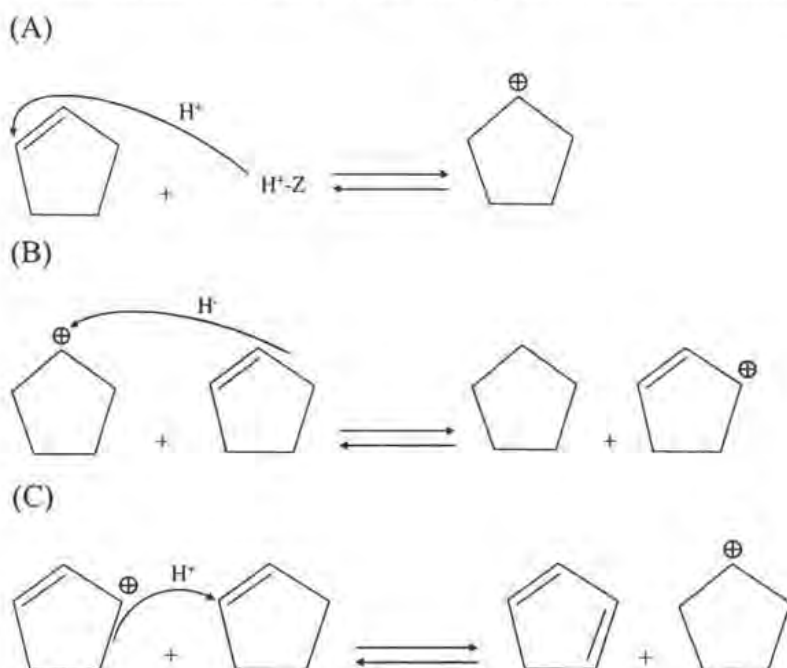


Figura 80. Secuencia de los pasos elementales del mecanismo de transferencia de hidrógeno. Formación del carbocatión (A). Formación del ciclopentano (B) y formación de ciclopentadieno (C).

Dicho mecanismo se ve favorecido por las características olefinicas de los enlaces C_2 y C_3 del anillo tiofénico del benzotiofeno (figura 81) [98].

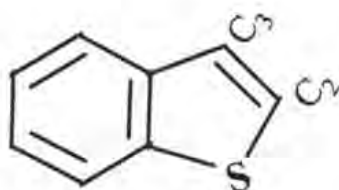


Figura 81. molécula de benzotiofeno, señalizando los $C_2 - C_3$ con características olefinicas.

4.7.5. Conversión del disolvente (hexadecano)

Aunque la temperatura de reacción fue baja (220 C), existe una ligera conversión del n-hexadecano, como se muestra en la figura 82.

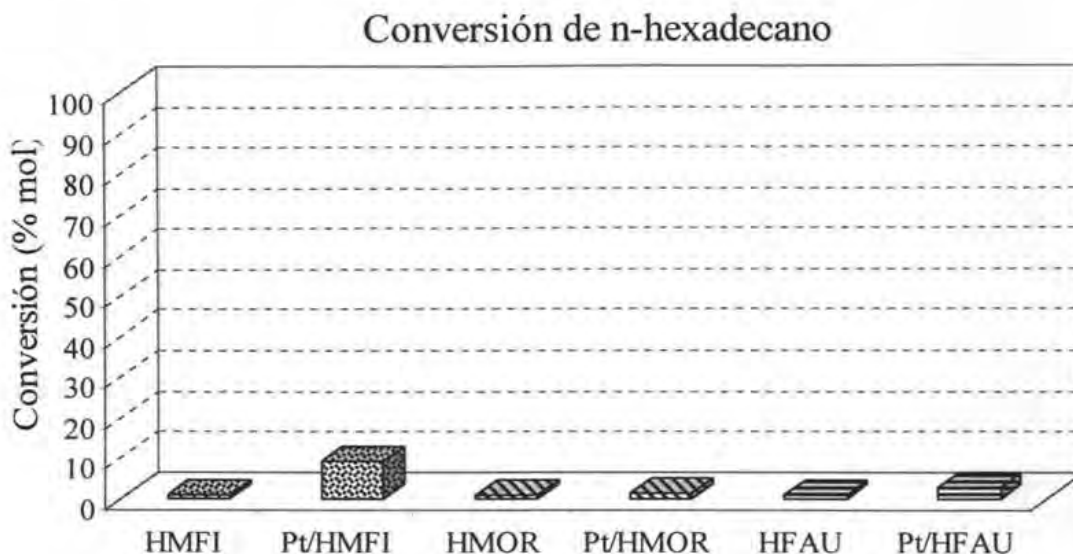


Figura 82. Conversión de n-hexadecano en las zeolitas con y sin platino.

Como se muestra en la figura 82, las conversiones son menores a 3 % en la mayoría de los catalizadores y soportes sin metal, excepto para el catalizador Pt/HMF1 en donde la conversión es de 9 %.

Se observa un efecto adicional, con la presencia de los organoazufrados, la conversión del n-hexadecano aumenta. Estos resultados concuerdan por los obtenidos por Sugioka [104] y Weitkamp [105].

Los productos analizados principalmente fueron hidrocarburos ligeros ($C_3 - C_{15}$), isómeros, originados por el craqueo catalítico provocado por los sitios ácidos de Brønsted-Lowry.

4.8 Discusión general

En las siguientes tablas (9, 10 y 11) se resumen las conversiones totales de los organoazufrados, los rendimientos a hidrogenación, hidrosulfuración y rompimiento, obtenidas sobre los catalizadores Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU. Se hace una discusión general respecto a la conversión y de las funcionalidades catalíticas (HID, HDS, HDC) respecto al tamaños de poros, áreas totales y áreas microporosas, átomos de aluminio totales en las zeolitas ya que se consideró que cada átomo de aluminio es generador de un sitio ácido de Brønsted-Lowry (teóricamente), átomos de aluminio libres (OHs) después del intercambio iónico con $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$.

Tabla 9. Resumen de la transformación de dibenzotiofeno con respecto a algunas propiedades de los catalizadores.

Cat.	P. P.	A_{μ}	A_T	$\frac{A_{\mu}}{A_T}$	X	HID	HDS	$\frac{HID}{HDS}$	CRK	$\frac{At.Al}{g-Z}$	$\frac{At.libresAl}{g-Z}$
Pt/HMFI	5.3 x 5.6	239	377	0.63	17	4.95	26.7	0.19	63	6.3245×10^{20}	5.2133×10^{20}
Pt/HMOR	6.5 x 7	393	461	0.85	18	5.45	27.9	0.20	64.7	9.2394×10^{20}	8.2177×10^{20}
Pt/HFAU	7.4 x 7.4	451	686	0.66	56	3.24	20.7	0.16	72	6.3244×10^{20}	5.2132×10^{20}

P.P. = poro principal (Å)

A_{μ} = área microporosa: (m²/g)

A_T = área total: (m²/g).

X = conversión total de dibenzotiofeno (% moles), calculado como: $X = [(n_i - n_f)/n_i] \times 100$

HID = rendimiento a tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), calculado como: $R_{HYD} = [n_p/(n_i - n_f)] \times 100$

HDS = rendimiento a bifenilo(BF), calculado como $R_{HDS} = [n_p/(n_i - n_f)] \times 100$

CRK = rendimiento a productos de rompimiento determinado de manera similar a los anteriores

At. Al/g-Z = átomos de Al por gramo de Zeolita, calculado de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ y es el # de sitios ácidos de Brønsted-Lowry totales.

At. libres Al/g-Z = átomos libres de Al por gramo de zeolita. Se consideró que cada $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ocupa 2 sitios ácidos.

Como se ve en la tabla 9 la conversión del dibenzotiofeno aumenta 3 veces al cambiar de Pt/HMFI y Pt/HMOR a Pt/HFAU que por el tamaño de sus poros permite la difusión del dibenzotiofeno hacia adentro de los poros de la zeolita HFAU. Las zeolitas usadas en éste trabajo presentan defectos en las estructuras que se ve en la relación de area microporosa/área total y que indica que la conversión obtenida en el dibenzotiofeno sobre Pt/HMFI y Pt/HMOR se lleva a cabo en los mesoporos, considerando que por el tamaño molecular que tiene el dibenzotiofeno no puede penetrar en los poros de estos catalizadores. Otra posibilidad es la que reporta Martens que las reacciones se pueden llevar en las bocas de los poros (frontera cristalina). Lo que significa que para que ocurra la transformación del dibenzotiofeno, debe haber un confinamiento total o parcial de la molécula.

La presencia de THDBT en los productos de reacción obtenidos con los catalizadores Pt/HMFI y Pt/HMOR, respalda el argumento que el platino metálico depositado en estas estructuras

microporosas se mantuvo como tal a lo largo del tiempo de reacción. El catalizador Pt/HFAU; muestra un bajo rendimiento a THDBT (aprox. 3 %) por el efecto de la alta conversión. Pudo haber ocurrido que parte de THDBT se haya transformado rápidamente como ocurre con las reacciones consecutivas.

La aparición de bifenilo indica que otra fracción de platino se sulfuró formándose PtS que es el precursor de las reacciones de hidrodesulfuración. En los tres catalizadores se produce bifenilo; significa que una fracción de platino quedó expuesto al azufre con mínima protección.

Finalmente se encontraron productos de rompimiento (benceno y ligeros), aunque no fue posible cuantificarlo debido a la coelución con los productos de rompimiento del disolvente (hexadecano). El rompimiento se le atribuye a la presencia de los sitios ácidos de Brønsted-Lowry. Como se vio en la tabla 9 la cantidad de aluminio (proporcional a número de sitios ácidos de Brønsted-Lowry) es muy grande comparado con la cantidad de platino que se depositó. Los resultados de Landau (63) muestran 30 % de benceno al hacer reaccionar el dibenzotiofeno sobre HFAU.

Tabla 10. Resumen de la transformación de benzotiofeno con respecto a algunas propiedades de los catalizadores.

Cat.	P. P.	A_{μ}	A_T	$\frac{A_{\mu}}{A_T}$	X	HID	HDS	$\frac{HID}{HDS}$	CRK	$\frac{At. Al}{g-Z}$	$\frac{At. libres Al}{g-Z}$
Pt/HMFI	5.3 x 5.6	239	377	0.63	51.96	57.22	36.27	1.57	6.51	6.3245×10^{20}	5.2133×10^{20}
Pt/HMOR	6.5 x 7	393	461	0.85	83.67	53.28	42.11	1.26	4.62	9.2394×10^{20}	8.2177×10^{20}
Pt/HFAU	7.4 x 7.4	451	686	0.66	91.20	7.41	68.8	0.11	23.79	6.3244×10^{20}	5.2132×10^{20}

P.P. = poro principal (Å)

A_{μ} = área microporosa: (m²/g)

A_T = área total: (m²/g).

X = Conversión total de benzotiofeno (% moles), calculado con la ec.: $X = [(n_i - n_f)/n_i] \times 100$

HID = rendimiento a dihidrodibenzotiofeno (THDBT), calculado como: $R_{HID} = [n_p/(n_i - n_f)] \times 100$

HDS = rendimiento a etilbenceno + etilciclohexano, calculado como $R_{HDS} = [n_p/(n_i - n_f)] \times 100$

CRK = rendimiento a productos de rompimiento determinado de manera similar a los anteriores

At. Al/g-Z = átomos de Al por gramo de Zeolita, calculado de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ y es el # de sitios ácidos de Brønsted-Lowry.

At. libres Al/g-Z = átomos libres de Al por gramo de zeolita. Se consideró que cada [Pt(NH₃)₄]²⁺ ocupa 2 sitios ácidos.

De la tabla 10 se ve que al transformar el benzotiofeno de menor tamaño molecular comparado con el dibenzotiofeno, muestra la siguiente tendencia en la conversión total: Pt/HMFI < Pt/HMOR < Pt/HFAU. La conversión está en función de la difusión del benzotiofeno, considerando que la difusión del benzotiofeno aumenta a medida que se pasa de un poro pequeño (HMFI) a uno grande (HFAU).

El mejor catalizador para la hidrogenación del benzotiofeno es el Pt/HMOR; aunque parece ser que es el catalizador Pt/HMFI, pero al ver la conversión y el rendimiento a dihidrobenzotiofeno es mejor el Pt/HMOR. Este resultado muestra que la mejor zeolita para proteger el platino es la HMOR. No se descarta completamente a la HMFI aunque la conversión es baja (51.96 vs. 83.67 %).

Los resultados obtenidos con el catalizador Pt/HFAU indican que la mayor parte de platino se encuentra como PtS, ya que es el que tiene el rendimiento más bajo en la transformación a dihidrobenzotiofeno y con un rendimiento muy alto de productos de HDS.

El rendimiento a compuestos de rompimiento (HDC) es mínimo. Este resultado nos indica que la presencia de los sitios ácidos de Brønsted-Lowry no afecta de manera considerable al benzotiofeno como ocurre con el dibenzotiofeno

Tabla 11. Resumen de la transformación de tiofeno con respecto a algunas propiedades de los catalizadores.

Cat.	P. P.	A_{μ}	A_T	$\frac{A_{\mu}}{A_T}$	X	HID	HDS + CRK	$\frac{At.Al}{g-Z}$	$\frac{At.libresAl}{g-Z}$
Pt/HMFI	5.3 x 5.6	239	377	0.63	38.92	61.27	38.73	6.3245×10^{20}	5.2133×10^{20}
Pt/HMOR	6.5 x 7	393	461	0.85	86.08	79.64	20.36	9.2394×10^{20}	8.2177×10^{20}
Pt/HFAU	7.4 x 7.4	451	686	0.66	77.64	29.08	70.92	6.3244×10^{20}	5.2132×10^{20}

P.P. = poro principal (Å)

A_{μ} = área microporosa: (m^2/g)

A_T = área total: (m^2/g).

X = Conversión total de tiofeno (% moles), calculado con la ec.: $X = [(n_i - n_f)/n_i] \times 100$

HID = rendimiento a tetrahidrotiofeno (THDBT), calculado como: $R_{HYD} = [n_p/(n_i - n_f)] \times 100$

HDS + CRK = rendimiento a butanos y butenos, calculado como $R_{HDS+CRK} = [n_p/(n_i - n_f)] \times 100$

CRK = rendimiento a productos de rompimiento determinado de manera similar a los anteriores

At. Al/g-Z = átomos de Al por gramo de Zeolita, calculado de la relación molar SiO_2/Al_2O_3 y es el # de sitios ácidos de Brønsted-Lowry.

At. libres Al/g-Z = átomos libres de Al por gramo de zeolita. Se consideró que cada $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ocupa 2 sitios ácidos.

El utilizar una molécula de menor tamaño molecular tal como el tiofeno que se supone no tiene problemas para difundirse en todas las cavidades de las tres zeolitas, Se esperaba que la conversión aumentara de Pt/HMFI a Pt/HMOR y Pt/HFAU. Pero los resultados indican que aumenta de Pt/HMFI a Pt/MOR pero disminuye para el catalizador Pt/HFAU.

Al analizar los rendimientos a THT otra vez el catalizador Pt/HMOR resulta mejor para hidrogenar. Aunque la conversión también es alta para el catalizador Pt/FAU el rendimiento a THT es el más bajo. Indicativo de que el catalizador Pt/HFAU en presencia de compuestos de azufre; la mayor parte de platino queda como PtS con mínima protección.

No fue posible discriminar el rendimiento a productos de HDS y de HDC por los productos de rompimiento del disolvente (hexadecano) que coeluyen con los productos de HDS del tiofeno.

Capítulo 5.

Conclusiones

Capítulo 5. Conclusiones

La conversión de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno cambia de acuerdo con el tamaño de los poros de los catalizadores zeolíticos (Pt/HMFI, Pt/HMOR y Pt/HFAU). Esto sugiere que la mayor parte de la conversión ocurre en los poros internos, y una menor parte en los defectos de los cristales zeolíticos o en las bocas de los poros.

La presencia de tetrahidrotiofeno, dihidrobenzotiofeno y tetrahidrodibenzotiofeno en los productos para las tres moléculas azufradas, indica que se lleva a cabo la hidrogenación de las mismas. Esto es indicativo que una fracción de platino se mantiene como platino metálico y que se preserva como tal en el transcurso del tiempo de reacción.

Las moléculas que por su tamaño no puedan entrar libremente a los poros de las zeolitas, se hidrogenan en baja proporción. Esto sugiere que el efecto de “spillover” de hidrógeno es capaz de proveer hidrógeno activo a las bocas de los poros, o a los defectos superficiales, donde se lleva a cabo la hidrogenación.

El rendimiento a productos hidrogenados de los tres sistemas catalíticos presenta las siguientes tendencias:

Rendimiento a tetrahidrotiofeno:

Pt/HMOR > Pt/HMFI > Pt/HFAU.

Rendimiento a dihidrobenzotiofeno:

Pt/HMOR > Pt/HMFI > Pt/HFAU.

Rendimiento a tetrahidrodibenzotiofeno:

Pt/HMOR > Pt/HMFI.

No incluye al catalizador Pt/HFAU ya que su conversión es 3 mayor comparado a los catalizadores Pt/HMOR y Pt/HMFI.

El mejor catalizador para la hidrogenación de las tres moléculas organoazufradas (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno) es el Pt/HMOR. Esto es atribuido a su estructura porosa que tiene efecto en la protección de la función metálica (Pt^0) sobre los compuestos organoazufrados. Esto podría explicarse ya que una fracción alta de platino metálico se encuentra localizado en los canales paralelos inaccesibles a los compuestos organoazufrados.

La función hidrogenante (platino metálico) se mantuvo estable en el tiempo de reacción, como se reflejó en el rendimiento de los hidrogenados organoazufrados (tetrahidrotiofeno, dihidrotiofeno y tetrahidrodibenzotiofeno). Esto es un indicio de que con el paso del tiempo de reacción, se preserva la fracción de (Pt^0) debido a la protección que ofrece la estructura microporosa de las zeolitas usadas en esta tesis.

Se observaron productos de hidrodesulfuración, debido a la transformación de una fracción de platino no protegida en la estructura zeolítica en PtS. El catalizador Pt/HFAU presenta el porcentaje más alto en productos de HDS. Esto parece indicar que en el caso de HFAU el platino se ubicó en las cavidades grandes (superjaulas).

El catalizador Pt/HMFI presentó mayor actividad en desintegración del disolvente (hexadecano), mostrando una conversión de aproximadamente 9 % vs. 1 % de los catalizadores Pt/HMOR y el Pt/HFAU. Este resultado está de acuerdo con reportes previos que indican que la zeolita HMFI es más ácida que la zeolita HMOR y la zeolita HFAU.

Bibliografia

- [1]. Whitehurst D. D, Isoda T. and Mochida I., *Adv. Catal.*, 42 (1998) 345 - 475.
- [2]. Singhal G. H. and Espino R. L., *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Prepr.*, (1978) 36-45.
- [3]. Singhal G. H., Espino R. L. and Sobel J.E., *J. of Catal.*, 67(1981) 446-456.
- [4]. Furimsky E. and Amberg C. H., *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 1507 –1511.
- [5]. Moravek V. and Kraus M., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 50 (1986)2159-2169.
- [6]. Farag H., Whitehurst D. D., Sakanishi K. and Mochida I., *Cat. Today*, 50 (1999) 49-56.
- [7]. Cosyns J., Chapter XVI, The hydrogenation of hydrocarbons. Fundamental and industrial aspects of catalysis by metals. Imelik B. Martin G. A and Renouprez A. J. Editions du CNRS.
- [8]. Song, C. and Schmitz, A, D., *Energy and Fuels*. 11 (1997) p 656.
- [9]. Song C., In Shape selective catalysis , *Chemical Synthesis and Hydrocarbons Processing*. Edited by Song C., Garcés J. M. and Sugi Y. ACS Symposium Series 738. (1999) p381 – 389.
- [10]. Song C., *Chemtech*, Vol. 29 no 3 (1999) 26 – 30.
- [11]. Conner W. C. Jr. and Falconer J. L., *Chem. Rev.*, 95 (1995) 759-708.
- [12]. Ohgoshi S., Nakamura I and Wakushima Y., In *Stud. Surf. Sci. and. Cat. 77* (Iniu T., Fujimoto K., Uchijima T. and Masai M. Eds) Kyoto Japan 1993, p 289.
- [13]. Szostak R. *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*. Blackie Academic and Professional (1998). Second Ed. Pag. 3.
- [14]. Davis M. E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1675 –1683.
- [15]. Smith J. V. *Chem. Rev.*, Vol. 88 (1988) 149 – 182.
- [16]. Breck D. W., *J. Chem. Ed.*, 41 No. 12 (1964) 678 – 689.
- [17]. Smith J. V. in *Zeolite Chemistry and Catalysis*. Rabo J. A. editor. ACS Monograph 171 (1976) Pag. 10.
- [18]. McCuster L.B., Liebau F. and Engelhardt G., *Pure and Appl. Chem.*, 73 (2001) 381-394
- [19]. Liebau F. *Microp. Mesop. Mat.*, 58 (2003) 15 – 72.
- [20]. McCuster L.B., Liebau F. and Engelhardt G., *Microp. Mesop. Mater.*, 58 (2003)3 – 13.
- [21]. Laxmi Narasimhan C.S., Thybaut J.W., Marin G.B., Denayer J.F., Baron G.V., Martens J.A. and Jacobs P.A., *Chem. Eng. Sci.*, 59 (2004) 4765 – 4772.
- [22]. Dwyer J., *Zeolite Microporous Solids, Synthesis, Structure and Reactivity*, NATO ASI Series (Eds. Derouane E., Lemos F., Naccache C. and Ribeiro F. R.) 1991 pag. 303 – 319.
- [23]. Kerr. G. T., In *Molecular Sieves* (Eds. Meier W. M. and Uytterhoeven J. B.) ACS 121 (1973) 219 – 229.

Se observaron productos de hidrodesulfuración, debido a la transformación de una fracción de platino no protegida en la estructura zeolítica en PtS. El catalizador Pt/HFAU presenta el porcentaje más alto en productos de HDS. Esto parece indicar que en el caso de HFAU el platino se ubicó en las cavidades grandes (superjaulas).

El catalizador Pt/HMFI presentó mayor actividad en desintegración del disolvente (hexadecano), mostrando una conversión de aproximadamente 9 % vs. 1 % de los catalizadores Pt/HMOR y el Pt/HFAU. Este resultado está de acuerdo con reportes previos que indican que la zeolita HMFI es más ácida que la zeolita HMOR y la zeolita HFAU.

- [24]. Van Hooff J. H. C. and Roelofsen J. W., In Introduction to Zeolite Science and Practice (van Bekkum H, Flanigen E. M. and Jansen J. C Eds.). Stud. Surf. Sci. Cat., Vol. 58 Elsevier 1991. Pag 241.
- [25]. Cejka J. and Wichterlová B., Catal. Rev., 44 no.3 (2002) 375 – 421.
- [26]. Farrauto R. J. and Bartholomew C. H., Fundamentals of Industrial Catalytic Process. Blackie Academic and Profesional 1997 Chapman and Hall pag.67.
- [27]. Guth J-L., and Kessler Cap I. In Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications (Weitkamp J. and Puppe L. Eds.). Springer 1999 pag. 3.
- [28]. Smart L. y Moore E., Química del estado sólido. Addison – Wesley Iberoamericana (1995) pag. 199.
- [29]. Song C., Garcés J. M. and Sugi Y. Chapter 1. Shape Selective Catalysis , Chemical Synthesis and Hydrocarbons Processing. Edited by Song C., Garcés J. M. and Sugi Y. ACS Symposium Series 738. (1999) p 1 – 16.
- [30]. Martens J. A. and Jacobs P. A., Stud. Surf. Sci. Cat. 137 (van Bekkum H, Flanigen E. M. and Jacobs P. A. eds.). 2001 633 – 671.
- [31]. Olson D. H., Kokotailo G.T., Lawton S. L. and Meier W.M. J., Phys. Chem. (1981) 2238 - 2243.
- [32]. Folefoc G. N and Dwyer J., J. of Catal. 136 (1992) 43 –49.
- [33]. Rep M., Ph. D thesis Twente University. Netherlands 2002.
- [34]. Ogura M., Shinomiya S., Tateno J., Nara Y., Nomura M., Kikuchi E. and Matsukata M., Appl. Cat. A: general 219 (2001) 33 – 43.
- [35] Spencer M.S. and Whittam T. V. Specialists Periodical Reports (Kemball C. and Downen D. A. Eds) The Chemical Society, London 1980 vol. 3 pag. 193 -
- [36]. Simoncic P. and Armbruster T., Am. Miner., 89 (2004) 421 – 431.
- [37]. van Donk S., Ph. D. Thesis Utrecht University. 2002.
- [38]. Rudham R and Stockwell A. A Specialists Periodical Reports: Catalysis (Kemball C.Editor) The Chemical Society, London 1977 vol. 1 pag. 86 – 135.
- [39]. Godber J and Ozin G. A., J. Phys. Chem. 92 (1988) 2841 – 2849.
- [40]. Weitkamp J., Solid St. Ionics 131 (2000) 175 – 188.
- [41]. Bathia S, Zeolite Catalysis: Principles and Applications. CRC. Press 1990. pag. 43.
- [42]. Hanif N., Anderson M. W., Alfredsson V. and Terasaki O., Phys. Chem. Chem. Phys.,2 (2000) 3349 – 3357.

- [43]. Rabo J.A., Schomaker V. and Pickert P. E., in Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964, vol.2, North Holland, Amsterdam, 1965, p.1264 - 1276.
- [44]. Dalla Betta R. A. and Boudart M, in Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972, Vol. 2, North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1329 – 1341.
- [45]. Tri T. M., Massardier J., Gallezot P. and Imelik B., In Catalysis by Metals. Stud. Surf. Sci. Cat. Vol. 5 (Imelik B., Naccache C., Taarit Y. B., Viedrine J. C. and Praliaud H., Eds) 1980 Elsevier. Pag. 279 – 284.
- [46]. Karpinski Z., Homeyer S. T. and Sachtler W. M. H., In Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogeneous Catalysis (Grasselli R. K. and Sleight A. W. Eds). 1991. Pag. 203 – 209.
- [47]. Figueras F, Gomez R., and Primet M., in Molecular Sieves. Adv. Chem. Ser. Vol. 121 (Meier W. M., and Uytterhoeven J. B., Eds.) ACS:, Washington, D. C. 1973 p 480.
- [48]. Zotin J. L. Cattenot M., Portefaix J. L. and Breysee M., Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 104 n 4-5 (1995) 213 - 218.
- [49]. Ohgoshi S., Nakamura I. and Wakushima Y., In New Aspects of Spillover Effect in Catalysis. Stud. Surf. Sc. Cat. (Inui T., Fujimoto K and Masai M. Eds) v 77 1993 Elsevier. P 289 -292.
- [50]. Carrero-Mantilla J. and Llano-Restrepo M., Fluid Phase Equilibria, 219 (2004) 181 – 193.
- [51]. Sabatier P., Ind. Eng. Chem., 18 (1926) 1005 – 1008.
- [52]. Beeck O., Rev. Mod. Phys., 17 (1945) 61 – 72.
- [53]. Sabbah R., Bull. Soc. Chim. France (1979) 434 – 437.
- [54]. Bressler D. C., Norman J. A., and Fedorak P. M., Biodegradation 8 (1998) 297–311.
- [55]. Song C., X. Ma and Schobert H. H., ACS Symposium Series 738 (Song C., Garcés J. M. and Sugi Y. Eds.). (1999) p305 –321.
- [56]. Daage M. and Chianelli R. R., J. Catal., 149 (1994) 414 – 427.
- [57]. Rollman L, D., Howley P. A., Mazzone D. N. and Timken H. K. C. Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995) 3970 – 3973.
- [58]. Girgis M. J. and Gates B. C. Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2021-2058.
- [59]. Voskresenskaya T. P. and Sukhareva. React. Kinet. Catal. Lett., 26 (1988) 307 – 311.
- [60]. Mashkina A. V. and Salakhtueva L. G., Chem. Heter. Comp., 37 (2001)546 – 549.
- [61]. Mashkina A. V. and Salakhtueva L. G., Kinet. Catal., 43 No. 1 (2002) 107 – 114.
- [62]. Furimsky E. and Amberg C. H., Can. J. Chem., 54 (1976) 1507 –1511.
- [63]. Zirka A. A. Ryzhova G. L., Slizhov Y. G., Maskina A. V., React. Kinet. Catal. Lett., 23 (1983) 7 – 12.

- [64]. Houalla M., Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H and Gates B. C., *Alche J.*, 24 No. 6 (1978) 1015 -1021.
- [65]. Sugioka M., Sado F., Kurosaka T and Wang X., *Catal. Today* 45 (1998) 327 – 334.
- [66]. Landau M. V. Berger D. and Herskowitz M., *J. Catal.*, 159 (1996) 236 –245.
- [67]. Kaneda K., Wada T., Nakagawa S., Murata S., Suzuka T., Nomura M., *Res. Chem. Intermed.*, 24 no 5 (1998) 551 – 560.
- [68]. Guerin M., Kappenstein C., Alvarez F., Giannetto G. and Guisnet M., *Appl. Cat.*, 45 (1988) 325 - 333.
- [69]. Anderson J. R., *Structure of Metallic Catalysts*. Academic Press London. N. Y. 1975. Pag. 178.
- [70]. Acres G. J. K, Bird A. J. Jenkins J. W. and King F., *Catalysis vol. 4, Specialist Periodicals Reports*. Royal Society of Chemistry. 1980 pag. 10.
- [71]. Bolton P., *Experimental Methods in Catalysis Research Vol. II*. (Anderson R: B: and Dawson P.T., Eds.). Academic Press 1976. Pag 1 – 42.
- [72]. Referencia [41] pag. 121 – 122.
- [73]. de Graaf J., van Dillen A., de Jong J., K. P., and. Koningsberger D. C., *J. Cat.*, 203 (2001) 307–321.
- [74]. Chmelka B. F., Went G. T., Csencsits R., Bell A. T., Petersen E. E., and Radke C. J., *J. Cat.*, 144 (1993) 506 – 524.
- [75]. Sachtler W. M. H. and Zhang Z., *Adv. Cat.*, 39 (1993) 129 – 220.
- [76]. Moretti G. and Sachtler W. M. H., *J. Catal.*, 116 (1989) 350 – 360.
- [77]. de Gauw F. J. M. M., van Grondelle J. and van Santen R. A., *J. Cat.*, 204 (2001) 53 – 63.
- [78]. Standard Test Method for Determination of Relative Crystallinity of Zeolite ZSM-5 by X-Ray Diffraction. ASTM Designation: D 5758-95, 1995. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 05.03. pag. 450 – 452.
- [79]. Fernandes L.D., Corma A., Martinez A., Aguiar E. F. S. and. Monteiro J. L. F., *J. Cat.*, 177(1998) 363 –377.
- [80]. Standard Test Method for Determination of Relative X-Ray Diffraction Crystallinity Intensities of Faujasite-Type Zeolite- Containing Materials. ASTM Designation: D 3906-97, 1997 . *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 14.02. pag. 338 – 343.
- [81]. Brunauer S., Emmet P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 1553 – 319.
- [82]. Standard Test Method for Determining Micropore Volume and Zeolite Area of a Catalysts. ASTM Designation: D 4365 – 95, 1995 . *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 05.03. pag. 382 – 386.

- [83]. Domínguez Barrón M. A., Análisis detallado de hidrocarburos en gasolinas y su confirmación por técnicas espectrométricas. Tesis de Maestría UNAM. 2000.
- [84]. Treacy M. M. J. and Higgins J. B., Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, IZA Structure Commission, (2001). Fourth Ed. Elsevier.
- [85]. Pérez-Ramírez J., García-Cortés J. M., Kapteijn F., Mul G., Moulijn J. A., Salinas-Martínez de Lecea C., Appl. Catal. B: Environmental 29 (2001) 285 – 298.
- [86]. Sing K.S.W., Everett D. H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., and Siemieniewska T., Pure and Appl. Chem., 57 (4) (1985) 603 – 629.
- [87]. Efimov A., Petranovskii V., Marzke R., Pestryakov A., Hernández Espinosa M. A., Chávez-Rivas F., XIX. Simp. Iber. de Catálisis, Sept. 5-11 2004 Mérida Yucatán, México. Pág. 3437 – 3446.
- [88]. Janssen A. H., Koster A. J. and de Jong K. P., J. Phys. Chem. B., 106 (2002) 11905 - 11909.
- [89]. Morin S., Ayrault P., Gnep N. S., Guisnet M., Appl. Catal., A: 166 (1998) 281 – 292.
- [90]. Omegna A., Haouas M., Kogelbauer A. Prins R., Microp. Mesop. Mat., 46 (2001) 177 – 184.
- [91]. Yoo J. W., Lee C. W., Park S. E. and Ko J., Appl. Cat. A: Gen., 187 (1999) 225 – 232.
- [92]. Armaroli T., Bevilacqua M., Trombeta M., Milella F., Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J., Notari B., Willey R. J. and Busca G., Appl. Cat. A. 216 (2001) 59 – 71.
- [93]. Zhang W., Burckle E. C. and Smirniotis P. G., Microp. Mesop. Mat., 33 (1999) 173 – 185.
- [94]. Marina A. Makarova and Dwyer J., J. Phys. Chem., 97 (1993) 6337-6338.
- [95]. Ryoo R. and Cho. J., New frontiers in catalysis. Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis 19-24 July 1992. Budapest Hungary 1993.
- [96]. Pirngruber G. D., Zinck-Stagno O. P. E., Seshan K., and Lercher J. A., J. of Catal., 190 (2000) 374–386.
- [97]. Van der Waal J. C., and Van Bekkum H., J. of Porous Mat. 5 (1998) 289-303
- [98]. Bianchini C. Casares J. A., Meli A., Sernau V., Vizza F. and Sánchez-Delgado R. A., Polyhedron 16 No. 18 (1997) 3099 – 3114.
- [99]. Navarro R., Pawelec B., Fierro J. L. G., Vasudevan P. T., Cambra J. F., Guemez M. B. and Arias P. L., Fuel Proc. Tech., 61 (1991) 73 – 88.
- [100]. Yumoto M., Kukes S. G., Klein M. T. and Gates B. C., Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3203 – 3209.
- [101]. Lerner B. A., Carvill B. T. and Sachtler W. M. H., J. of Mol. Catal. 77 (1992) 99 – 108.
- [102] Tzou M. S., Jiang H. J. and Sachtler W. M. H., React. Kinet. Catal. Lett., 35 (1987) 207 - 217.
- [103]. Rochettes B. M. D., Marcilly C., Gueguen C. and Bousquet J., Appl. Cat. 58 (1990) 35 – 52.

[104]. Sugioka M., Sekiyu Gakkaishi 33 No. 5 (1990) 280 – 290.

[105]. Dauns H., Ernst S. and Weitkamp J., In New Developments in Zeolites, Science and Technology. (Iijima and Ward J. W., Eds). Elsevier. Stud. Surf. Sci. Cat. 28 (1986) 787 – 794.

Anexo A1. Cromatogramas e identificación de productos de reacción

Reporte típico de una muestra de reacción del dibenzotiofeno/hexadecano obtenida a las 5 h con el catalizador Pt/HMOR. El reporte se obtuvo del cromatógrafo de gases HP 6890.

Data File E:\HPCHEM\1\DATA\21082002\206B0101.D
500 ppm S (DBT) hexadecano
Pt/mordenita M5h

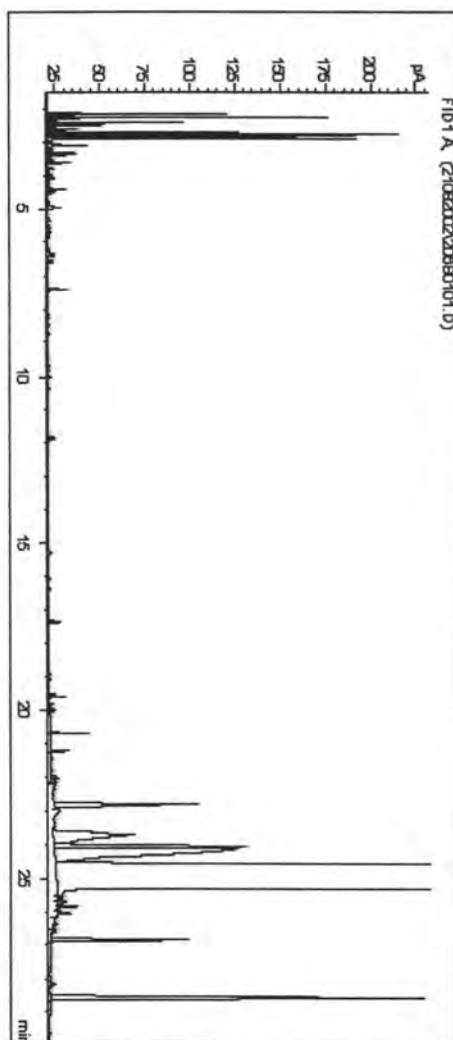
Sample Name: M5h

```

=====
Injection Date   : 8/21/02 4:29:41 PM           Seq. Line :    1
Sample Name     : M5h                          Vial      :   206
Acq. Operator   : Roberto contreras            Inj       :    1
                                           Inj Volume: 2 µl

Acq. Method     : C:\HPCHEM\1\METHODS\PRUEBA1.M
Last changed    : 7/31/02 3:36:03 PM by Roberto contreras
Analysis Method : E:\HPCHEM\1\METHODS\PRUEBA1.M
Last changed    : 11/9/04 12:20:09 PM by Pablo
                                           (modified after loading)

Prueba
=====
  
```



Instrument 1 11/9/04 12:20:19 PM Pablo

Page 4 of 7

Figura A1. Cromatograma típico, mostrando los productos obtenidos en la reacción de DBT sobre Pt/HMOR, recolectado a las 5 h de reacción.

Anexo A1.1. Análisis detallado e identificación de los productos de dibenzotiofeno

El siguiente cromatograma se obtuvo del cromatógrafo de gases HP 6890. Se muestra un ejemplo de típico de los productos de reacción (5 h) del dibenzotiofeno/hexadecano con el catalizador Pt/HMOR.

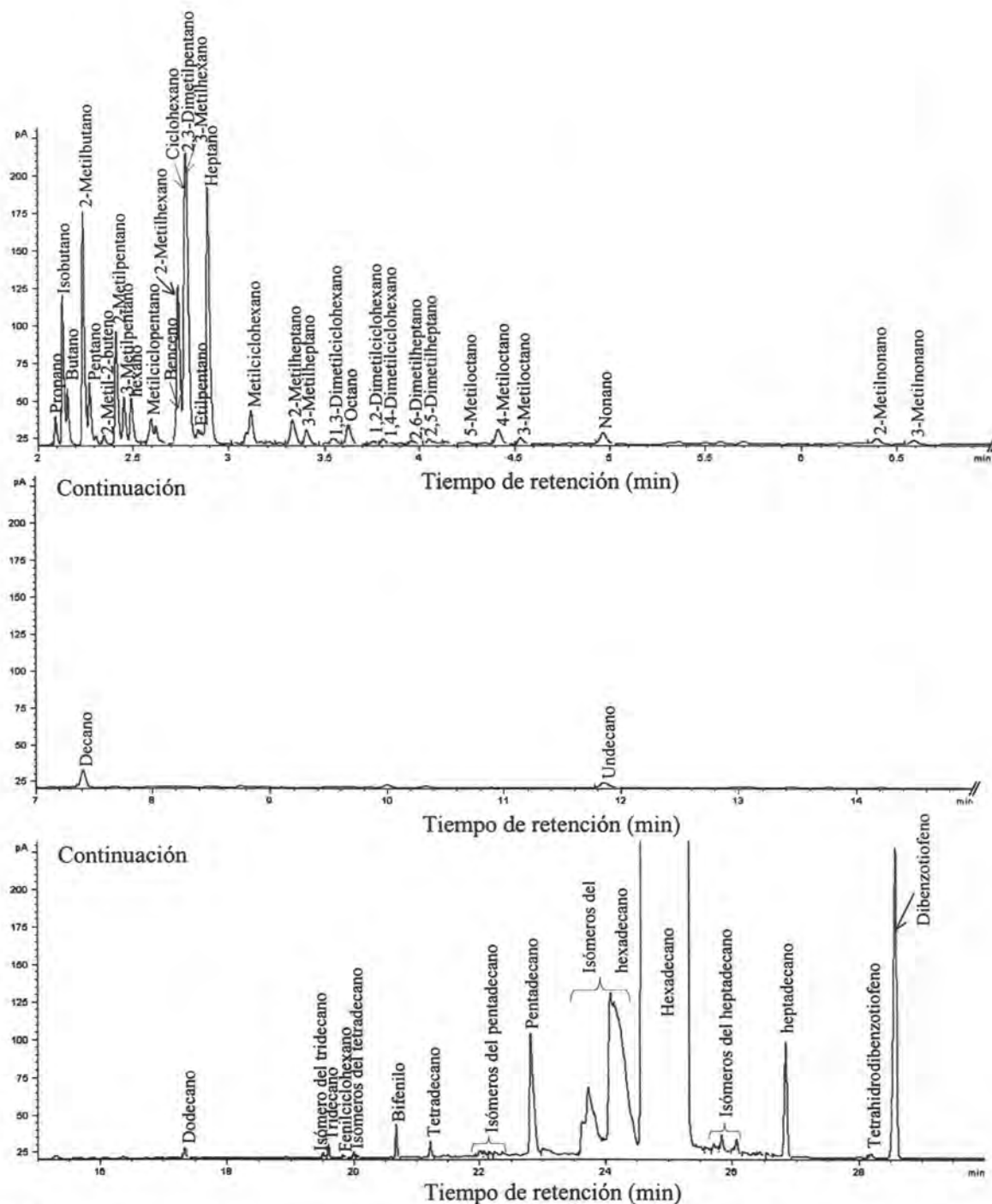


Figura A1.1. Ejemplo de un cromatograma típico de los compuestos presentes en los productos de reacción (5 h) del dibenzotiofeno/hexadecano con el catalizador Pt/HMOR.

Anexo A2. Identificación de los compuestos organoazufrados

Anexo A2.1 Cromatogramas del tiofeno y el tetrahidrotiofeno.

Los cromatogramas se obtuvieron en el cromatógrafo de gases Varian CP-3800 equipado con un detector fotométrico de flama pulsada (PFPD).

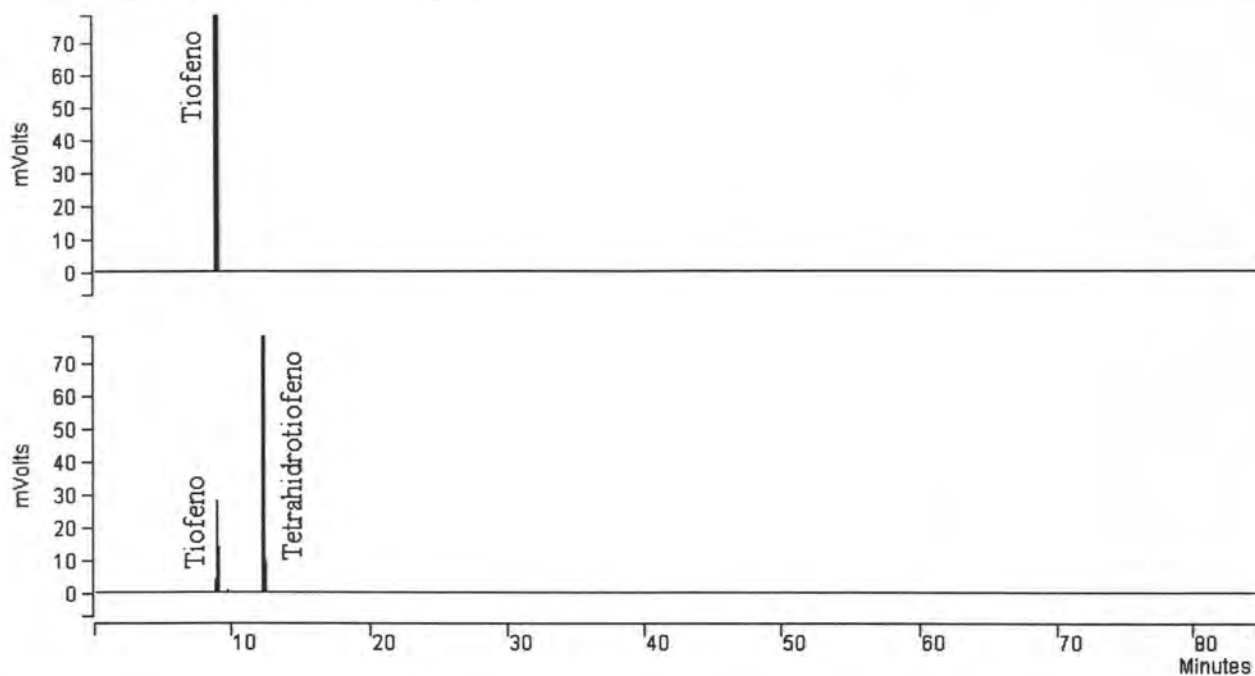


Figura A2.1. Cromatogramas de los compuestos organoazufrados. Tiofeno antes de reacción (arriba). Tiofeno después de reaccionar mostrando el producto hidrogenado, tetrahidrotiofeno (abajo).

Anexo A2.2 Cromatogramas del benzotiofeno y el dihidrobenzotiofeno.

Los cromatogramas se obtuvieron en el cromatógrafo de gases Varian CP-3800 equipado con un detector fotométrico de flama pulsada (PFPD)

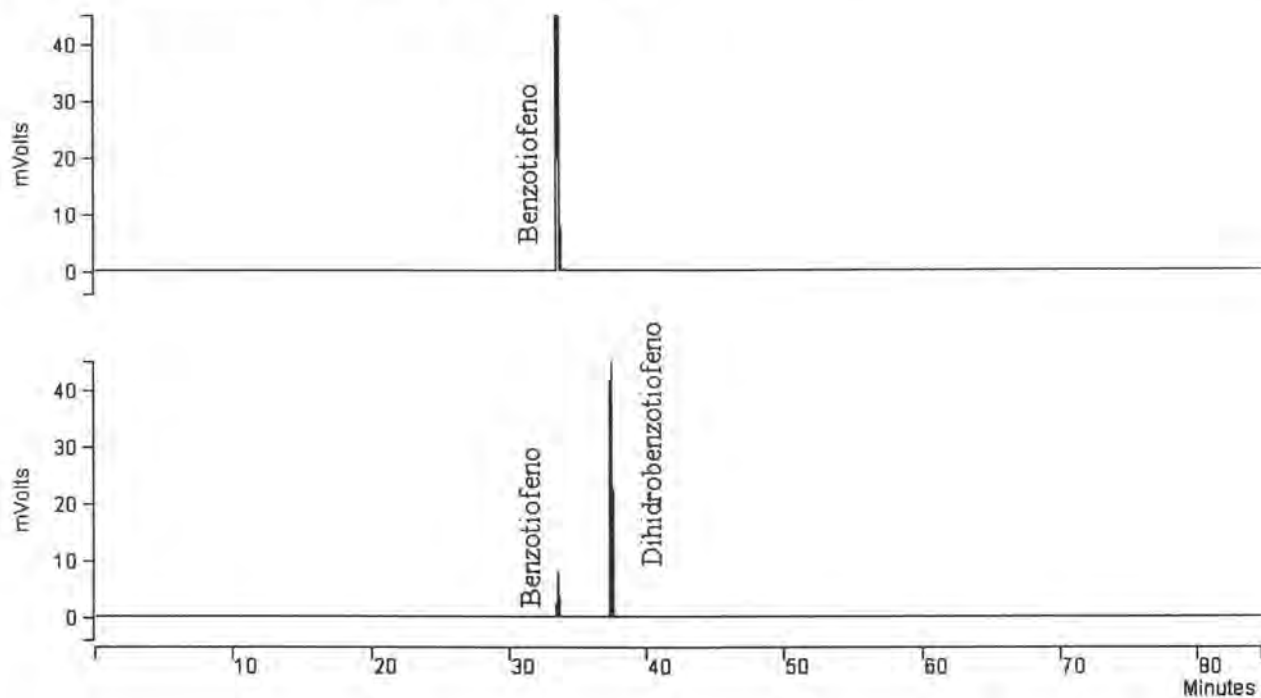


Figura A2.2. Cromatogramas de los compuestos organoazufrados. Benzotiofeno antes de reacción (arriba). Benzotiofeno después de reacción mostrando el producto hidrogenado, dihidrobenzotiofeno (abajo).

Anexo A2.3. Cromatogramas del dibenzotiofeno y el tetrahidrodibenzotiofeno

Los cromatogramas se obtuvieron en el cromatógrafo de gases Varian CP-3800 equipado con un detector fotométrico de flama pulsada (PFPD)

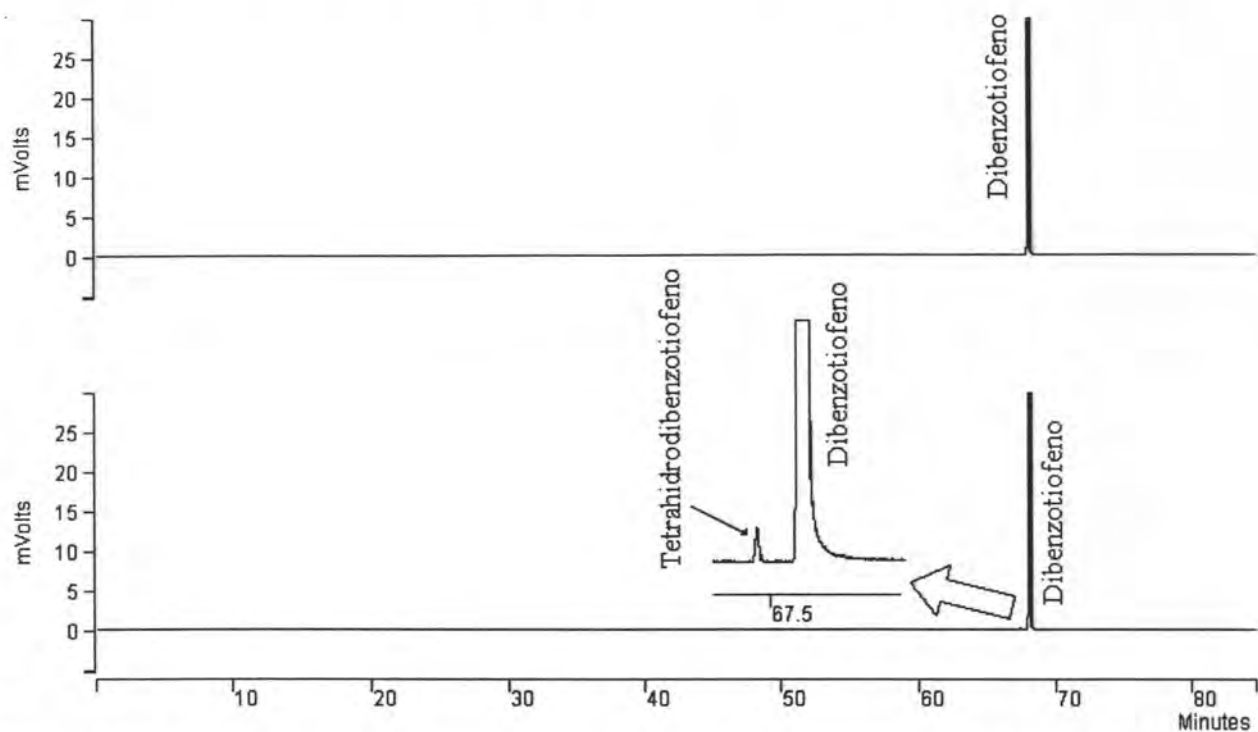


Figura A2.3. Cromatogramas de los compuestos organoazufrados. Dibenzotiofeno antes de reacción (arriba). Dibenzotiofeno después de reacción mostrando el producto hidrogenado, tetrahidrodibenzotiofeno (abajo).

Anexo A3. Cromatogramas del benzotiofeno y del dihidrobenzotiofeno (reacciones con las zeolitas sin platino)

Los cromatogramas se obtuvieron en el cromatógrafo de gases Varian CP-3800 equipado con un detector fotométrico de flama pulsada (PFPD).

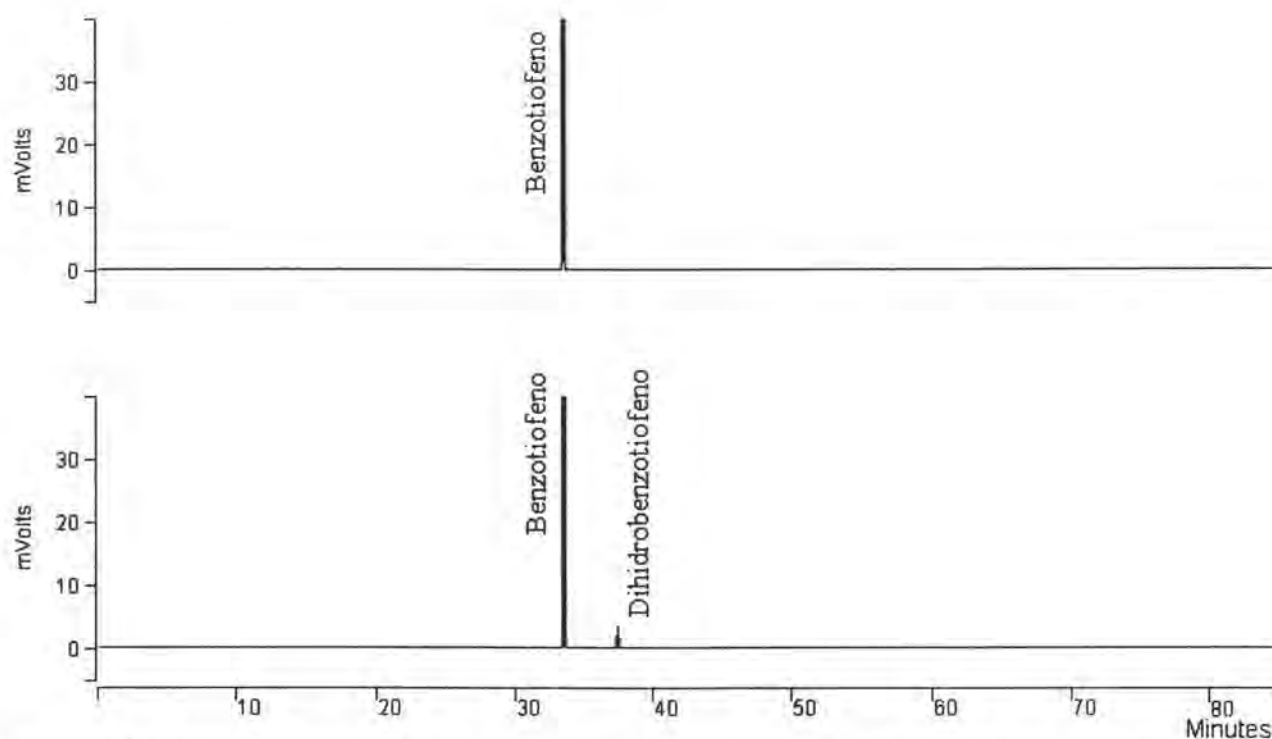


Figura A3.1. Cromatogramas de los compuestos organoazufrados. Benzotiofeno antes de reacción (arriba). Benzotiofeno después de reacción mostrando el producto hidrogenado, dihidrobenzotiofeno (abajo). Resultados obtenidos con las zeolitas sin platino.

Anexo A4. Difractogramas de las zeolitas usadas en éste trabajo y sus comparaciones con las zeolitas de la Asociación Internacional de Zeolitas

Anexo A4.1 Difractograma de la zeolita HMF1 usada en éste trabajo y su comparación con la zeolita MFI de la Asociación Internacional de Zeolitas

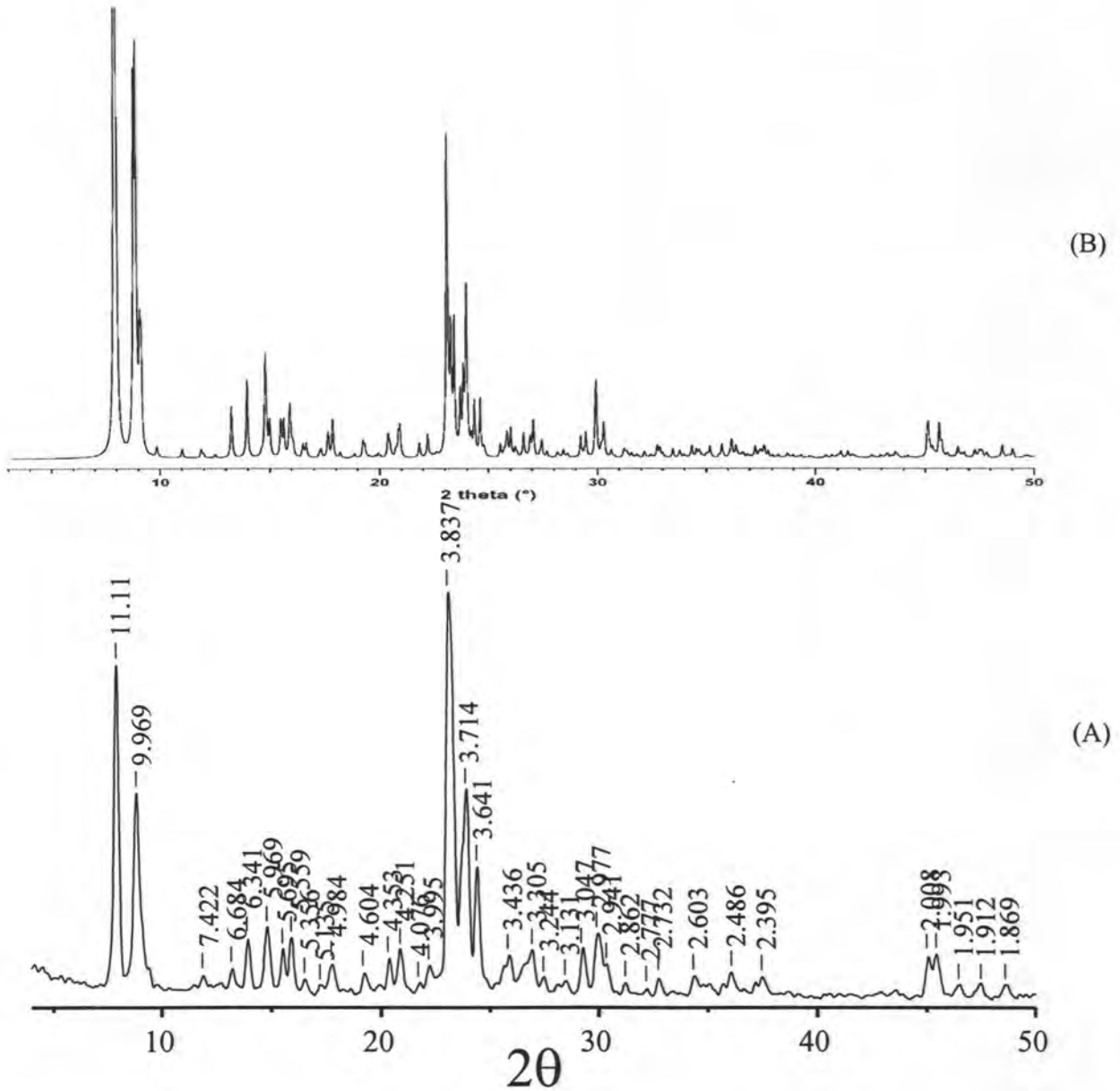


Figura A4.1. Patrones de difracción de las zeolitas, (A) HMF1 de ésta tesis y (B) HMF1 reportada por la Asociación Internacional de Zeolitas.

Anexo A4.2. Datos cristalográficos de la zeolita MFI de la Asociación Internacional de Zeolitas

MFI

ZSM-5, Calcined

CHEMICAL COMPOSITION: $[H_{0.32}] [Si_{97.68}Al_{0.32}O_{192}]$ REFINED COMPOSITION: $[Si_{96}O_{192}]$

CRYSTAL DATA: $P1\ 2_1/n\ 1$ (No. 14) unique axis **b**, cell choice 2
 $a = 19.879\ \text{Å}$ $b = 20.107\ \text{Å}$ $c = 13.369\ \text{Å}$
 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.67^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
 X-ray single crystal refinement, $R_w = 0.045$

REFERENCE: H. van Koningsveld, J. C. Jansen and H. van Bekkum.
Zeolites 10 235-242 (1990).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}
-1	0	1	7.93	11.153	2	37.1	-5	0	1	23.27	3.823	2	16.1	5	4	2	31.78	2.816	4	0.4
0	1	1	7.94	11.132	4	100.0	5	0	1	23.42	3.798	2	18.2	-7	0	1	32.15	2.784	2	0.7
1	0	1	8.01	11.033	2	31.9	-5	1	1	23.69	3.756	4	8.1	-3	6	2	32.74	2.735	4	1.6
0	2	0	8.80	10.054	2	47.8	5	1	1	23.84	3.732	4	10.4	3	6	2	32.87	2.724	4	1.2
2	0	0	8.90	9.939	2	51.6	-3	0	3	23.93	3.718	2	1.4	3	3	4	32.99	2.715	4	0.4
-1	1	1	9.07	9.753	4	13.9	0	3	3	23.98	3.711	4	23.0	0	6	3	33.46	2.678	4	1.3
1	1	1	9.14	9.673	4	14.1	5	2	0	24.07	3.697	4	0.9	-1	0	5	33.77	2.654	2	0.9
1	2	0	9.86	8.971	4	1.4	3	0	3	24.20	3.678	2	2.1	0	7	2	33.97	2.639	4	0.4
0	2	1	11.01	8.035	4	1.2	-3	1	3	24.35	3.656	4	7.6	-5	5	2	34.34	2.612	4	1.6
-2	1	1	11.88	7.450	4	1.1	3	1	3	24.61	3.618	4	8.2	5	5	2	34.55	2.596	4	1.1
2	1	1	11.99	7.378	4	0.6	-2	5	1	24.77	3.595	4	1.0	-3	7	1	34.66	2.588	4	0.9
2	2	0	12.52	7.068	4	0.5	2	5	1	24.82	3.587	4	0.5	-5	1	4	35.16	2.552	4	0.6
0	0	2	13.25	6.684	2	7.3	-2	3	3	25.54	3.488	4	1.5	-1	5	1	35.17	2.552	1	0.9
0	1	2	13.96	6.343	4	11.0	-3	2	3	25.54	3.487	4	0.4	0	8	0	35.72	2.513	2	1.6
-1	1	2	14.61	6.062	4	0.7	2	3	3	25.71	3.465	4	0.9	8	0	0	36.15	2.485	2	1.1
0	3	1	14.79	5.991	4	13.7	3	2	3	25.79	3.454	4	1.0	0	3	5	36.17	2.483	4	1.4
-3	0	1	14.85	5.964	2	2.7	-3	4	2	25.85	3.446	4	3.1	7	4	0	36.34	2.472	4	0.7
3	0	1	14.99	5.909	2	4.9	3	4	2	26.02	3.425	4	4.1	-3	1	5	36.36	2.471	4	0.6
-3	1	1	15.50	5.718	4	5.0	-1	5	2	26.22	3.399	4	1.2	3	0	5	36.38	2.469	2	0.4
3	1	1	15.63	5.669	4	5.0	-5	1	2	26.32	3.385	4	0.4	2	8	0	36.89	2.437	4	0.4
-2	0	2	15.89	5.577	2	2.0	5	1	2	26.59	3.352	4	0.7	0	7	3	37.24	2.414	4	1.3
0	2	2	15.92	5.566	4	6.1	0	6	0	26.60	3.351	2	2.8	-5	3	4	37.41	2.402	1	0.5
3	2	0	16.02	5.532	4	1.3	6	0	0	26.91	3.313	2	2.7	-5	6	2	37.50	2.399	4	0.8
2	0	2	16.07	5.517	2	1.4	0	1	4	27.05	3.297	4	5.1	-7	1	3	37.63	2.390	4	0.9
-2	1	2	16.50	5.371	4	1.5	-1	1	4	27.37	3.258	4	0.6	3	5	4	37.65	2.389	4	0.7
2	1	2	16.66	5.320	4	2.0	0	6	1	27.44	3.251	4	1.1	5	3	4	37.83	2.378	4	0.9
-2	3	1	17.24	5.143	4	0.6	-5	2	2	27.44	3.250	4	0.8	-7	4	2	38.70	2.327	4	0.4
2	3	1	17.32	5.119	4	1.1	5	2	2	27.70	3.220	4	0.7	8	4	1	41.15	2.193	4	0.4
0	4	0	17.64	5.027	2	3.6	0	2	4	28.14	3.171	4	0.6	0	7	4	41.45	2.178	4	0.7
1	0	0	17.85	4.969	2	5.4	-2	1	4	28.42	3.140	4	1.1	0	10	0	45.09	2.011	2	3.2
1	4	0	18.20	4.873	4	0.7	2	1	4	28.62	3.118	4	0.4	0	8	4	45.14	2.009	4	3.4
0	4	1	18.86	4.705	4	0.6	-5	3	2	29.22	3.057	4	3.0	-8	0	4	45.22	2.005	2	0.9
-1	3	2	19.24	4.613	4	2.2	5	3	2	29.46	3.032	4	3.3	-8	4	3	45.32	2.001	4	1.1
1	3	2	19.31	4.596	4	1.5	3	6	0	29.88	2.990	4	0.7	10	0	0	45.64	1.988	2	4.6
-1	0	3	20.37	4.359	2	2.2	0	5	3	29.93	2.985	4	6.6	8	4	3	45.73	1.984	4	0.8
0	1	3	20.41	4.350	1	1.9	-5	0	3	29.94	2.984	2	4.0	8	0	4	45.76	1.983	2	1.4
1	0	3	20.48	4.337	2	1.3	-1	3	4	30.17	2.962	4	0.8	-3	4	6	46.50	1.953	1	1.1
-3	2	2	20.74	4.282	4	0.8	1	6	2	30.19	2.960	4	0.4	8	2	4	46.69	1.945	4	0.5
-2	4	1	20.85	4.259	4	2.6	-5	1	3	30.28	2.952	4	2.6	3	4	6	46.80	1.941	1	0.8
2	4	1	20.92	4.246	4	3.4	5	0	3	30.30	2.949	2	1.9	-5	8	3	47.28	1.922	4	0.8
3	2	2	20.94	4.242	4	0.7	5	1	3	30.64	2.918	4	0.9	-3	9	3	47.48	1.915	4	0.6
0	2	3	21.82	4.074	4	2.1	-2	5	3	31.21	2.865	4	1.0	5	8	3	47.53	1.913	4	0.6
3	4	0	22.20	4.005	4	2.8	-5	2	3	31.27	2.861	4	0.4	3	9	3	47.62	1.909	4	0.8
0	5	1	23.10	3.851	4	44.7	2	5	3	31.35	2.853	4	0.6	-5	3	6	48.54	1.875	4	1.4
3	3	2	23.19	3.836	4	1.0	-5	4	2	31.55	2.836	4	0.6	5	3	6	49.02	1.858	4	1.9

Figura A4.2. Datos cristalográficos de la zeolita HMFI de la Asociación Internacional de Zeolitas.

Anexo A4.3. Difractograma de la zeolita HMOR usada en éste trabajo y su comparación con la zeolita MOR de la Asociación Internacional de Zeolitas

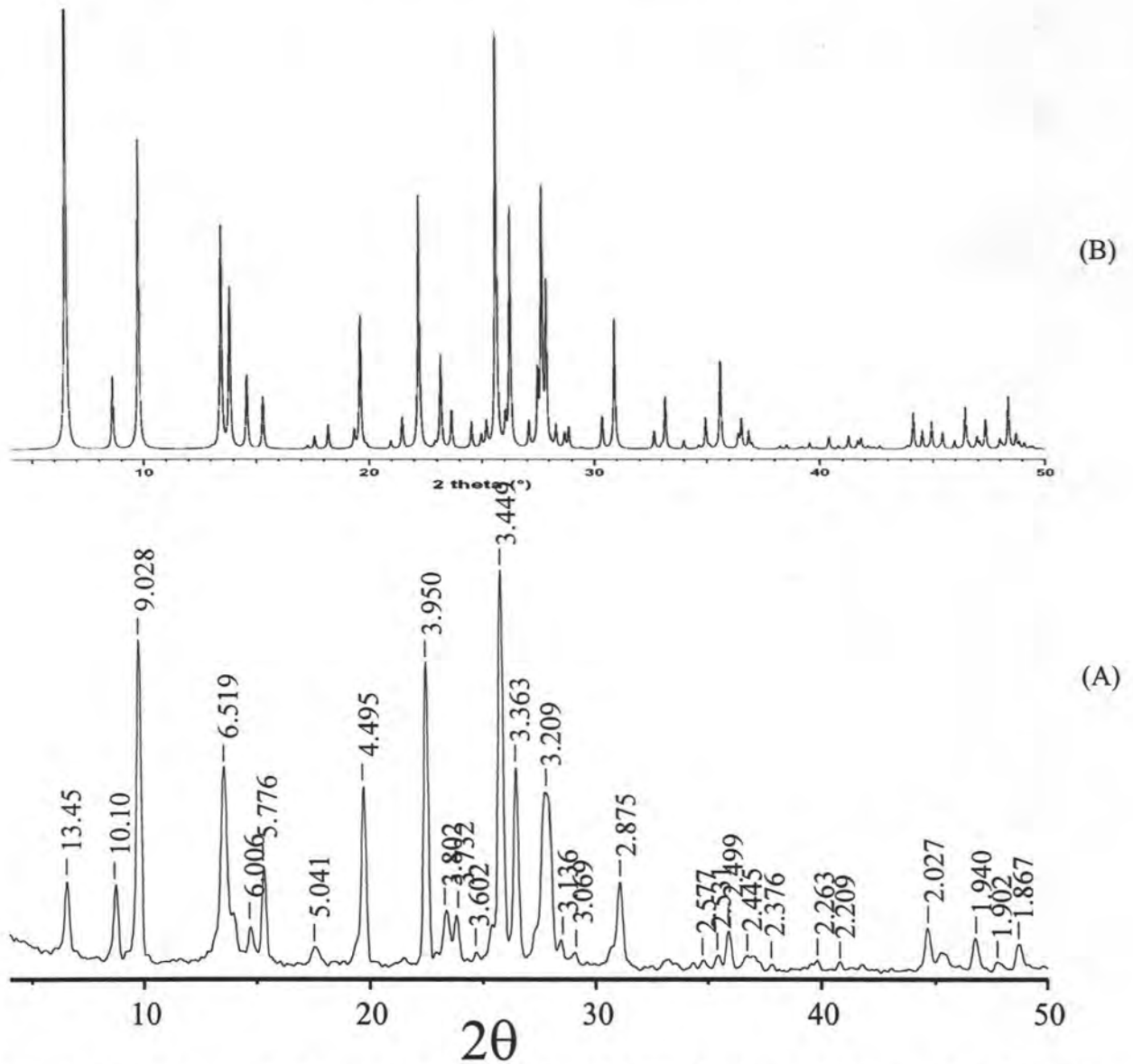


Figura A4.3. Patrones de difracción de las zeolitas, (A) HMOR de ésta tesis y (B) HMOR reportada por la Asociación Internacional de Zeolitas.

Anexo A4.4. Datos cristalográficos de la zeolita MOR de la Asociación Internacional de Zeolitas

MOR

Mordenite

CHEMICAL COMPOSITION: $[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_5\text{O}_{96}]$
 Challis, Idaho, U.S.A.

REFINED COMPOSITION: $[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{25}] [\text{Si}_{40}\text{Al}_5\text{O}_{96}]$

CRYSTAL DATA: *Cmcm* (No. 63)

$a = 18.11 \text{ \AA}$ $b = 20.53 \text{ \AA}$ $c = 7.528 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

X-ray single crystal refinement, $R = 0.07$

REFERENCE: V. Gramlich,

PhD dissertation, ETH, Zurich, (1971).

And V. Gramlich, Private communication.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	
1	1	0	6.51	13.581	4	100.0	5	3	1	30.34	2.946	8	0.3	3	7	2	41.81	2.160	8	1.8	
0	2	0	8.61	10.265	2	13.1	2	6	1	30.34	2.946	8	5.5	4	2	3	42.10	2.146	8	0.5	
2	0	0	9.77	9.055	2	56.4	6	2	0	30.88	2.896	4	2.0	6	4	2	42.22	2.140	8	0.2	
2	2	0	13.04	6.791	4	0.3	4	0	2	30.89	2.894	4	12.9	3	9	0	42.36	2.134	4	0.3	
1	1	1	13.45	6.584	8	40.4	3	3	2	30.89	2.894	8	8.8	0	8	2	42.64	2.120	4	0.5	
1	3	0	13.83	6.402	4	29.1	2	4	2	31.08	2.878	8	0.2	2	8	2	43.85	2.064	8	0.5	
0	2	4	14.59	6.071	4	13.3	1	5	2	32.65	2.743	8	3.2	0	10	0	44.11	2.053	2	5.3	
3	1	0	15.30	5.791	4	9.5	5	5	0	32.98	2.716	4	0.6	3	9	1	44.11	2.053	8	0.8	
0	4	0	17.28	5.133	2	0.6	6	2	1	33.15	2.703	8	2.8	5	1	3	44.13	2.052	8	0.6	
2	2	4	17.59	5.042	8	2.3	1	7	1	33.15	2.702	8	6.0	7	3	2	44.51	2.036	8	3.3	
1	3	1	18.19	4.877	8	4.4	3	7	0	33.98	2.638	4	1.6	0	6	3	44.79	2.024	4	0.3	
3	1	1	19.34	4.590	8	3.2	5	1	2	34.65	2.589	8	0.6	4	4	3	44.92	2.018	8	4.9	
4	0	0	19.61	4.528	2	1.4	7	1	0	34.95	2.567	4	0.2	9	1	0	45.28	2.003	4	0.5	
3	3	0	19.61	4.527	4	22.7	0	8	0	34.96	2.566	2	5.4	8	4	1	45.41	1.997	8	2.9	
2	4	0	19.88	4.465	4	0.6	5	5	1	35.12	2.555	8	0.5	5	3	3	45.95	1.975	8	0.8	
0	1	1	20.95	4.241	4	1.4	4	4	2	35.61	2.521	8	0.6	2	6	3	45.95	1.975	8	0.7	
4	2	0	21.45	4.142	4	5.7	3	5	2	36.56	2.521	8	15.5	6	8	0	46.44	1.955	4	7.5	
1	5	0	22.20	4.004	4	46.1	2	8	0	36.39	2.469	4	1.3	5	7	2	46.58	1.950	8	0.6	
3	3	1	22.92	3.880	8	1.0	1	1	3	36.41	2.468	8	1.2	9	1	1	46.95	1.935	8	1.8	
2	4	1	23.16	3.840	8	16.9	6	4	1	36.54	2.459	8	5.3	2	10	1	46.96	1.935	8	0.2	
0	0	2	23.64	3.764	2	6.9	5	3	2	36.86	2.439	8	1.2	9	3	0	47.07	1.930	4	0.9	
4	2	1	24.53	3.629	8	4.5	2	6	2	36.86	2.438	8	1.8	5	9	0	47.08	1.930	4	0.2	
1	1	2	24.54	3.627	8	0.3	0	2	3	36.87	2.438	4	0.2	4	8	2	47.34	1.920	8	5.2	
5	1	0	24.96	3.567	4	2.3	7	1	1	37.00	2.429	8	0.4	6	2	3	47.97	1.896	8	0.6	
1	5	1	25.19	3.535	8	0.3	0	8	1	37.01	2.429	4	0.5	1	7	3	47.98	1.896	8	1.1	
0	2	2	25.20	3.534	4	4.3	7	3	0	37.15	2.420	4	0.1	7	5	2	48.08	1.892	8	0.7	
2	0	2	25.63	3.476	4	75.7	6	0	2	38.22	2.355	4	0.1	0	0	4	48.36	1.882	2	9.4	
0	6	0	26.04	3.422	2	5.0	2	2	3	38.24	2.354	8	0.4	7	7	1	48.45	1.879	8	0.5	
3	5	0	26.25	3.395	4	43.5	1	3	3	38.53	2.336	8	0.7	4	10	0	48.70	1.870	4	0.1	
2	2	2	27.09	3.292	8	4.7	7	3	1	39.10	2.304	8	0.2	5	9	1	48.70	1.870	8	2.5	
1	3	2	27.19	3.245	8	12.6	6	2	2	39.25	2.295	8	0.4	1	1	4	48.85	1.864	8	1.2	
5	1	1	27.67	3.223	8	46.1	5	7	0	39.54	2.279	4	1.1	1	11	0	49.07	1.857	4	0.5	
5	3	0	27.87	3.201	4	28.8	8	0	0	39.82	2.264	2	0.1	3	9	2	49.07	1.856	8	0.5	
2	6	0	27.87	3.201	4	0.1	0	4	3	39.99	2.254	4	0.1	4	6	3	49.33	1.847	8	0.4	
3	1	2	28.28	3.156	8	4.0	4	8	0	40.40	2.233	4	2.2	5	5	3	49.45	1.843	8	0.1	
0	6	1	28.66	3.115	4	2.7	8	2	0	40.82	2.211	4	0.4	2	0	4	49.46	1.843	4	0.3	
4	4	1	28.85	3.095	8	3.3	7	5	0	41.24	2.189	4	0.3	8	6	1	49.79	1.831	8	0.1	
3	5	1	28.85	3.095	8	0.5	2	4	3	41.27	2.188	8	2.2								
0	4	2	29.43	3.035	4	0.2	6	6	1	41.67	2.168	8	1.4								

Figura A4.4. Datos cristalográficos de la zeolita HMOR de la Asociación Internacional de Zeolitas.

Anexo A4.5. Difractograma de la zeolita HFAU usada en éste trabajo y su comparación con la zeolita FAU de la Asociación Internacional de Zeolitas

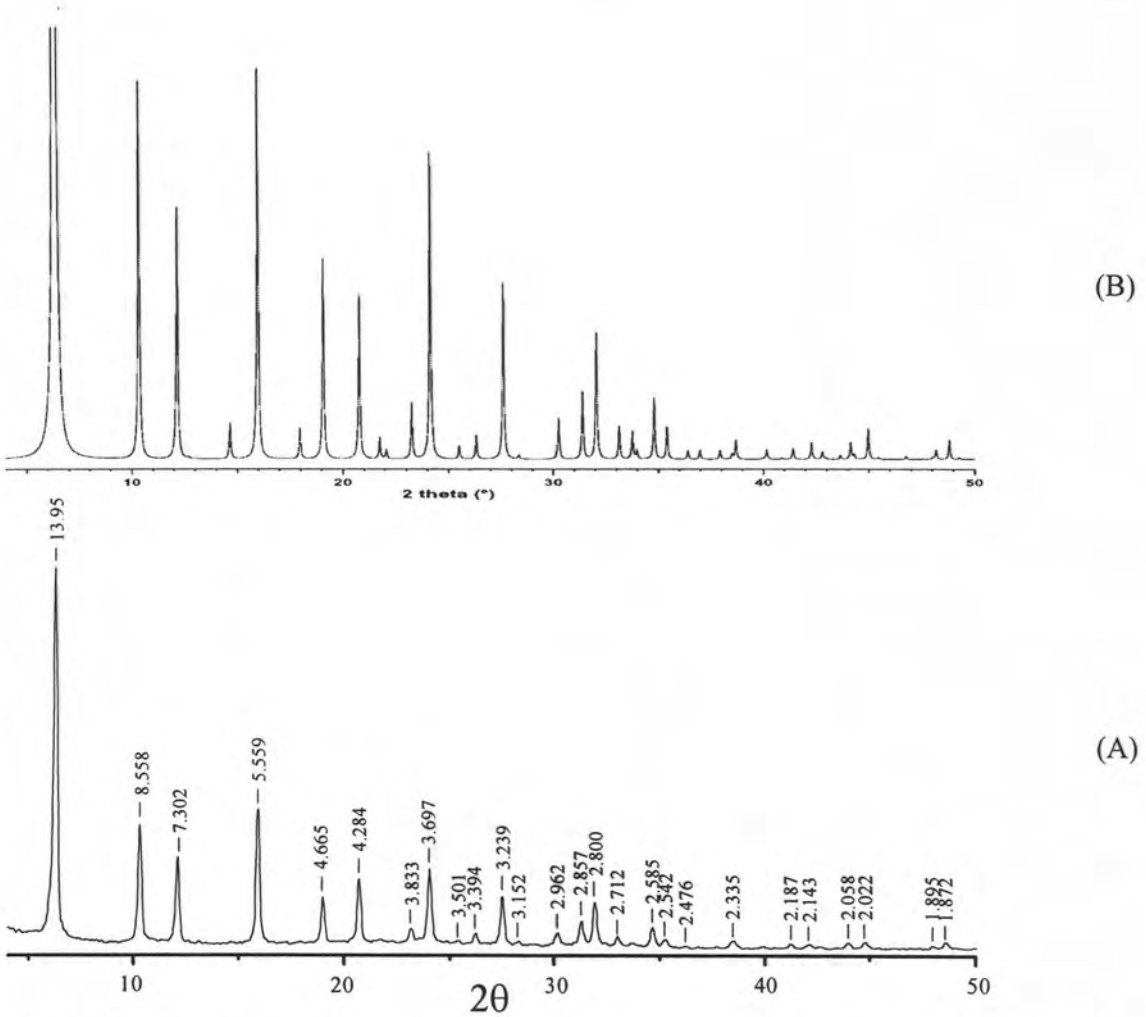


Figura A4.5. Patrones de difracción de las zeolitas, (A) HFAU de ésta tesis y (B) HFAU reportada por la Asociación Internacional de Zeolitas.

Anexo A4.6. Datos cristalográficos de la zeolita FAU de la Asociación Internacional de Zeolitas

FAU Ultrastable Y, Dehydrated Dealuminated

CHEMICAL COMPOSITION: $[H_{18.9}] [Si_{173.1}Al_{18.0}O_{384}]$

REFINED COMPOSITION: $[Al_{5.6}O_{22.4}] [Si_{175.7}Al_{16.3}O_{384}]$

CRYSTAL DATA: $Fd\bar{3}m$ (No. 227) origin at centre ($\bar{3}m$)

$a = 24.188 \text{ \AA}$ $b = 24.188 \text{ \AA}$ $c = 24.188 \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Neutron Rietveld refinement, $R_{wp} = 0.1041$, $R_1 = 0.0561$

REFERENCE: J. B. Parise, D. R. Corbin, L. Abrams and D. E. Cox.

Acta Cryst. **C40** 1493-1497 (1984).

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>M</i>	I_{rel}
1	1	1	6.33	13.965	8	100.0	5	5	1	26.31	3.387	24	0.5	8	6	2	37.93	2.372	48	0.2
2	2	0	10.34	8.552	12	8.7	6	4	2	27.60	3.232	48	4.1	9	5	1	38.50	2.338	48	0.1
3	1	1	12.14	7.293	24	5.8	7	3	3	30.24	2.955	24	0.9	6	6	6	38.69	2.327	8	0.4
4	0	0	14.65	6.047	6	0.8	8	2	2	31.38	2.851	24	0.5	8	6	4	40.15	2.246	48	0.2
3	3	1	15.97	5.549	24	9.0	6	6	0	31.38	2.851	12	1.1	11	1	1	41.40	2.181	24	0.2
4	2	2	17.97	4.937	24	0.7	7	5	1	32.04	2.793	48	0.4	8	8	0	42.27	2.138	12	0.4
5	1	1	19.07	4.655	24	4.4	5	5	5	32.04	2.793	8	2.5	9	7	3	44.14	2.052	48	0.2
3	3	3	19.07	4.655	8	0.3	8	4	0	33.13	2.704	24	0.8	11	3	3	44.14	2.052	24	0.2
4	4	0	20.77	4.276	12	3.8	7	5	3	33.76	2.655	48	0.6	10	6	2	44.31	2.044	48	0.1
5	3	1	21.74	4.089	48	0.5	8	4	2	33.97	2.639	48	0.2	8	8	4	44.97	2.016	24	0.5
4	1	2	22.05	4.031	24	0.2	6	6	4	34.79	2.578	24	1.4	12	0	0	44.97	2.016	6	0.2
6	2	0	23.26	3.824	24	1.3	9	3	1	35.40	2.536	48	0.7	8	8	6	48.18	1.880	24	0.2
5	3	3	24.13	3.689	24	7.1	8	4	4	36.39	2.469	24	0.2	10	8	2	48.80	1.860	48	0.5
4	1	4	25.51	3.491	8	0.3	7	5	5	36.98	2.431	24	0.2							

Figura A4.6. Datos cristalográficos de la zeolita HFAU de la Asociación Internacional de Zeolitas.