



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
FACULTAD DE QUÍMICA
INGENIERÍA QUÍMICA - PROCESOS

“EFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN LA
RESISTENCIA A COMPUESTOS AZUFRADOS DE
CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN Ni – Pt/HMOR”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

M. EN I. TÉLLEZ ROMERO JOSÉ GABRIEL

TUTOR:

DR. CUEVAS GARCÍA ROGELIO
FACULTAD DE QUÍMICA

COMITÉ TUTORIAL:

DRA. GUTIÉRREZ ALEJANDRE AÍDA
FACULTAD DE QUÍMICA
DR. RAMÍREZ SOLÍS JORGE
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO

ABRIL 2018



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.

Jurado asignado:

Presidente: Dra. Aguilar Pliego Julia
Secretario: Dra. Gutiérrez Alejandre Aída
Vocal: Dra. Solís Casados Dora Alicia
1er. Suplente: Dr. Nares Ochoa Héctor Rubén
2do. Suplente: Dr. Rogelio Cuevas García

La presente tesis se realizó en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) adscrita a la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Tutor de tesis:

Dr. Rogelio Cuevas García

Firma

*P*orque la repugnancia a aceptar ideas
preconcebidas y convertir la opinión

*de uno mismo en tesis antes que en hipótesis de trabajo
es precisamente lo que constituye la marca de calidad de
un científico genuino y lo que constituye la naturaleza
ética esencial de la actividad científica.*

Aldous Huxley

Dedicatoria

A Dios porque ha estado conmigo en cada paso que doy, cuidándome y dándome fortaleza para continuar.

A mis padres que han sido los pilares fundamentales en mi vida, les dedico con mucho amor y cariño todo mi esfuerzo puesto en esta tesis en reconocimiento a todo el sacrificio y la confianza dados para que yo pudiera estudiar.

A mis hermanos Ana, Martín, Reina, Alejandra, Vicente, Sergio y Victoria que han sido mis mejores amigos y han estado conmigo siempre que los necesito.

A mi esposa Paulina por ser mi compañera inseparable de cada día.

A mis amigos y amigas por los buenos y malos momentos que pasamos juntos. También, dedico esta tesis a mis amigos que se han adelantado en el camino de la vida.

A mis profesores que marcaron con sus enseñanzas el futuro de todos los estudiantes.

A mis cuñados y tíos porque compartimos experiencias platicando varias horas.

A mis sobrinos porque llenan de alegría los días que los visito.

A mi hijo que viene en camino y lo esperamos ansiosamente.

A todos ustedes con mucho cariño.

Téllez Romero José Gabriel

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas de sabiduría.

A mi asesor, el Dr. Rogelio Cuevas García por su apoyo y paciencia en la resolución de mis dudas, por la asesoría en el manejo y cuidado de cada uno de los equipos utilizados y porque a pesar de tener un gran conocimiento en el área de la catálisis es una persona humilde.

Al H. jurado integrado por Dra. Aguilar Pliego Julia, Dra. Gutiérrez Alejandre Aída, Dra. Solís Casados Dora Alicia, Dr. Nares Ochoa Héctor Rubén y Dr. Rogelio Cuevas García por las revisiones, sugerencias y comentarios para la mejora del presente trabajo.

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

Al I. Q. Iván Puente Lee por la realización de los análisis de TEM.

A la Dra. Perla Castillo Villalón, Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, Dr. Jorge Ramírez Solís y Dr. Luis Cedeño por todos sus consejos.

A CONACyT con número de registro 202853 por el apoyo económico otorgado para la realización de esta tesis.

Al proyecto PAIP 5000 – 9072 y al programa DGAPA PAPIIT IN 113015 por todos los recursos económicos y materiales brindados para la realización de esta tesis.

A todos mis compañeros de la UNICAT: Roberto, Adolfo, Lucero, Marco, Luis, Hugo, Vila, Tenoch, Héctor y Alejandro por su apoyo y amistad.

Al Dr. Néstor Noé que siempre me preguntaba por la tesis y me animaba para realizarla y aunque ya no esté entre nosotros siempre lo voy a recordar.

A todos ustedes

Gracias

Índice general

	Pág.
Resumen.....	xvii
Abstract	xix
Introducción	2
Capítulo 1. El problema de investigación.....	15
1.1 Planteamiento del problema	15
1.2 Justificación del estudio	19
1.3 Referencias	22
Capítulo 2. Marco teórico.....	25
2.1 Hidrogenación de naftaleno en presencia de azufre	25
2.1.1 Hidrogenación "pura" de naftaleno.....	25
2.1.2 Hidrogenación de naftaleno en presencia de azufre	26
2.2 Preparación de catalizadores de hidrogenación en presencia de compuestos de azufre.....	28
2.2.1 Efecto del soporte ácido sobre la morfología y propiedades electrónicas de los clústeres metálicos soportados.....	28
2.2.2 Efecto de "spillover"	31
2.2.3 Selección del soporte	33
2.2.3.1 Características de la zeolita mordenita (MOR).....	33
2.2.3.2 Sitios catiónicos de la mordenita	38
2.2.4 Fases activas en hidrogenación.....	40
2.2.4.1 Métodos de incorporación de la fase activa al soporte	40
2.2.4.2 Calcinación de las especies metálicas	44
2.2.4.3 Reducción de las especies metálicas	47
2.3 El diésel.....	48
2.3.1 PEMEX Diésel Ultra Bajo Azufre (UBA).....	49
2.3.2 Propiedades del diésel.....	50
2.3.2.1 Índice de cetano	50

2.3.2.2	Azufre	51
2.3.2.3	Densidad y viscosidad.....	51
2.3.2.4	Aromáticos.....	51
2.3.2.5	Lubricidad.....	52
2.3.3	Hidrotratamiento (HDT).....	52
2.3.3.1	Catalizadores de hidrotratamiento	54
2.3.3.2	Tecnologías para el hidrotratamiento del diésel.....	55
2.3.3.3	Desactivación de los catalizadores.....	62
2.4	Hipótesis.....	68
2.5	Objetivos de la investigación	70
2.5.1	Objetivos generales.....	70
2.5.2	Objetivos experimentales.....	71
2.6	Referencias	72
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....		80
3.1	Transformación del soporte amoniacal a HMOR (mordenita).....	80
3.2	Preparación de los catalizadores	81
3.2.1	Incorporación de la fase metálica	81
3.2.1.1	Catalizadores monometálicos de níquel.....	81
3.2.1.2	Catalizadores monometálicos de platino.....	84
3.2.1.3	Catalizadores bimetálicos Ni – Pt.....	85
3.2.2	Tratamiento térmico.....	86
3.2.2.1	Catalizadores monometálicos de níquel.....	86
3.2.2.2	Catalizadores monometálicos de platino.....	88
3.2.2.3	Catalizador bimetálico Ni – Pt.....	89
3.3	Caracterización de los catalizadores.....	90
3.3.1	Fisorción de N ₂ a 77 K.....	90
3.3.2	Difracción de rayos X de polvo (DRX).....	92
3.3.3	Reducción a temperatura programada (TPR)	93
3.3.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	95
3.4	Actividad catalítica de los catalizadores	95
3.4.1	Preparación de la mezcla líquida de reacción.....	97

3.4.2	Etapa de reducción de la fase metálica	98
3.4.3	Etapa de reacción	98
3.5	Análisis cromatográfico	100
3.6	Referencias	102
Capítulo 4. Discusión de resultados: Técnicas de caracterización		104
4.1	Preparación de catalizadores	104
4.1.1	Preparación de catalizadores de níquel	104
4.1.2	Preparación de catalizadores de platino	109
4.2	Caracterización de catalizadores	110
4.2.1	Fisisorción de N ₂ a 77 K	110
4.2.2	Difracción de rayos X de polvo (DRX)	113
4.2.3	Reducción a temperatura programada (TPR)	115
4.2.3.1	Catalizadores de Ni	115
4.2.3.2	Catalizadores de Pt	121
4.2.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	124
4.3	Referencias	131
Capítulo 5. Discusión de resultados: Hidrogenación de tiofeno		135
5.1	Conversión global	135
5.2	Esquema de reacción propuesto.	141
5.2.1	Rendimientos de la reacción de HDS	142
5.2.2	Rendimiento de la reacción de hidrogenación	144
5.2.3	Rendimiento de la reacción de isomerización	152
5.3	Referencias	155
Capítulo 6. Discusión de resultados: Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Ni, Pt y Ni – Pt soportados en HMOR. Efecto del método de preparación		157
6.1	Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Ni	158
6.1.1	Conversión global de naftaleno y tiofeno	158
6.1.2	Rendimiento de los catalizadores de Ni	163

6.2	Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Pt y Ni – Pt.....	168
6.2.1	Conversión global de naftaleno y tiofeno	168
6.2.2	Rendimiento de los catalizadores de Pt y Ni(0.5) – Pt	172
6.3	Referencias	178
Conclusiones		180
C.1	Catalizadores monometálicos de níquel	180
C.2	Catalizadores monometálicos de platino	181
C.3	Catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt.....	183
Anexos		186

Índice de esquemas

	Pág.
Esquema 3. 1. Tratamiento térmico del soporte.....	80
Esquema 3. 2. Tratamiento térmico del catalizador Ni/HMOR DP.....	87
Esquema 3. 3. Tratamiento térmico del catalizador Ni/HMOR IE.	87
Esquema 3. 4. Tratamiento térmico del catalizador Ni/HMOR IWI.....	88
Esquema 3. 5. Tratamiento térmico de los catalizadores Pt/HMOR IE y Pt/HMOR DP.....	89
Esquema 3. 6. Tratamiento térmico del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR.	89
Esquema 3. 7. Programación del controlador de temperatura para realizar TPR.....	94

Índice de figuras

	Pág.
Figura I. 1. Distribución del consumo per cápita promedio anual de 1971-2013	3
Figura I. 2. Ozono troposférico.	7
Figura 1. 1. Proceso <i>SynSat</i> con catalizadores de hidrotratamiento.	17
Figura 1. 2. Modelo para el diseño de catalizadores de hidrotratamiento.	19
Figura 2. 1. Rutas de reacción de hidrogenación de naftaleno.	26
Figura 2. 2. Modelo atómico de la formación del aducto $[\text{Metal} - \text{H}_{\text{Zeolita}}]^{2+}$: a) Sin interacción, b) Separación completa del protón y c) Formación del enlace O – H – Metal.	30
Figura 2. 3. Diagrama del “ <i>spillover</i> ” del hidrógeno de un metal adsorbente.	31
Figura 2. 4. Unidad finita de 12 átomos vista en diferentes ángulos.	34
Figura 2. 5. Forma bidimensional de la PerBU.	34
Figura 2. 6. Formación de cadenas tejidas durante la unión de las PerBUs.	34
Figura 2. 7. Canal sinusoidal de anillos de 8 miembros visto a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha).	35
Figura 2. 8. Canal sinusoidal de un anillo de 12 miembros visto a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha).	35
Figura 2. 9. Cavidad interconectora de anillos de 8 miembros vista a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha).	36
Figura 2. 10. Canales de anillos 8 y 12 átomos conectados a través de cavidades interconectoras.	36
Figura 2. 11. Longitud formada por los anillos de 8 y 12 átomos.	37
Figura 2. 12. Red cristalina de la zeolita mordenita.	37
Figura 2. 13. Distribución de los canales de la mordenita.	38
Figura 2. 14. Diagrama esquelético simplificado con los sitios más importantes.	39
Figura 2. 15. Representación de los sitios catiónicos de la mordenita.	40
Figura 2. 16. Condiciones de operación de procesos de aumento en la producción y mejora en la calidad del diésel.	53
Figura 2. 17. Equilibrio termodinámico de la reacción de hidrogenación de aromáticos.	55
Figura 2. 18. Diagrama de flujo del proceso de HDS utilizado por <i>Prime-DTM</i>	56
Figura 2. 19. Proceso <i>SynSatTM</i>	57
Figura 2. 20. Proceso <i>MQD Unionfining</i> de una etapa.	59

Figura 2. 21. Proceso <i>MQD Unionfining</i> de dos etapas.	60
Figura 2. 22. Modelo de la desactivación de los sitios metálicos por átomos de azufre en la hidrogenación de etileno.	65
Figura 2. 23. Presión parcial de equilibrio de H ₂ S versus temperatura.	67
Figura 3. 1. Diagrama de flujo del sistema de reacción a alta presión.	97
Figura 4. 1. Perfil de pH versus tiempo de generación controlada de grupos (OH) ⁻¹	105
Figura 4. 2. Preparación de la sal Ni(NO ₃) ₂ *6NH ₃	107
Figura 4. 3. Espectros UV-Vis de las sales Ni(NO ₃) ₂ *6NH ₃ y Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O.	108
Figura 4. 4. Difracción de rayos X de la sal Ni(NO ₃) ₂ *6NH ₃	108
Figura 4. 5. Perfil de pH versus tiempo de generación controlada de grupos (OH) ⁻¹	109
Figura 4. 6. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	112
Figura 4. 7. Difractogramas de rayos X de polvo de los catalizadores de Ni.	113
Figura 4. 8. Difractogramas de rayos X de los catalizadores Pt.	114
Figura 4. 9. Perfil de TPR de los catalizadores de Ni.	116
Figura 4. 10. Perfil de TPR realizado a la zeolita mordenita.	117
Figura 4. 11. Comparación de los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Ni y Pt y bimetálico Ni – Pt.	123
Figura 4. 12. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores: a) Ni/HMOR DP, b) Ni/HMOR IE y c) Ni/HMOR IWI.	126
Figura 4. 13. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores: a) Pt/HMOR DP, b) Ni(0.5) – Pt/HMOR y c) Pt/HMOR IE.	127
Figura 5. 1. Conversión global de tiofeno. 500 ppm de azufre, 220 °C y 800 psig.	135
Figura 5. 2. Ruta de hidrogenación de la molécula de tiofeno en catalizadores de HDT (CoMo o NiMo).	138
Figura 5. 3. Mecanismo de reacción para la desulfuración directa del tiofeno sobre catalizadores Metal noble/zeolita USY.	140
Figura 5. 4. Esquema de reacción de hidrogenación propuesto para la molécula de tiofeno.	141
Figura 5. 5. Rendimiento de productos de hidrodesulfuración.	143
Figura 5. 6. Rendimiento de productos hacia hidrogenación.	144
Figura 5. 7. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni/HMOR IE, con tamaño de partícula de 0 a 50 Å.	146
Figura 5. 8. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni/HMOR DP, con tamaño de partícula de 31-40 Å y 91-100 Å.	147

Figura 5. 9. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni/HMOR IWI, con tamaño de partícula de 121-130 Å.	148
Figura 5. 10. Rendimiento de productos de HID del catalizador Pt/HMOR DP.....	149
Figura 5. 11. Rendimiento de productos de HID del catalizador Pt/HMOR IE.....	150
Figura 5. 12. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR.....	151
Figura 5. 13. Rendimiento de los catalizadores hacia productos de isomerización.....	152
Figura 6. 1. Esquemas de reacción propuestos para la hidrogenación de naftaleno.....	159
Figura 6. 2. Perfil de conversión del naftaleno a través de tiempo de reacción.....	161
Figura 6. 3. Perfil de conversión del tiofeno a través de tiempo de reacción.....	162
Figura 6. 4. Rendimiento del catalizador Ni/HMOR IWI.....	164
Figura 6. 5. Rendimiento del catalizador Ni/HMOR IE.....	165
Figura 6. 6. Rendimiento del catalizador Ni/HMOR DP.....	167
Figura 6. 7. Perfil de conversión del naftaleno a través de tiempo de reacción.....	169
Figura 6. 8. Perfil de conversión del tiofeno a través de tiempo de reacción.....	170
Figura 6. 9. Perfil de rendimiento del tiofano a través de tiempo de reacción.....	171
Figura 6. 10. Rendimiento del catalizador Pt/HMOR DP.....	173
Figura 6. 11. Rendimiento del catalizador Pt/HMOR IE.....	174
Figura 6. 12. Rendimiento del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR.....	176

Índice de tablas

	Pág.
Tabla I. 1. Incremento del consumo energético a través de los años.	2
Tabla I. 2. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de España.	4
Tabla I. 3. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de la Unión Europea.	5
Tabla I. 4. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de Estados Unidos.	5
Tabla I. 5. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de Canadá.	5
Tabla I. 6. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de México.	5
Tabla I. 7. Especificaciones de gasolinas mexicanas por región.	6
Tabla I. 8. Especificaciones del diésel mexicano.	6
Tabla I. 9. Contingencias ambientales reportadas en 2016 para la Ciudad de México.	8
Tabla I. 10. Contingencias ambientales reportadas en 2017 para la Ciudad de México.	9
Tabla 2. 1. Propiedades físico-químicas del diésel PEMEX UBA.	50
Tabla 2. 2. Características de los catalizadores NiMoS.	54
Tabla 2. 3. Características de los catalizadores <i>Topsøe</i> utilizados para hidrogenación.	58
Tabla 2. 4. Condiciones de operación de los procesos de HDT para reducir de 500 a 30 ppm de azufre.	61
Tabla 2. 5. Condiciones de operación de los procesos de HDT para reducir de 30 a 10 ppm de azufre.	62
Tabla 2. 6. Catalizadores HDS profunda e hidrogenación de aromáticos.	62
Tabla 2. 7. Parámetros adicionales.	65
Tabla 4. 1. Propiedades texturales de los catalizadores.	110
Tabla 4. 2. Compendio de análisis de TPR de catalizadores de Ni soportados.	120
Tabla 4. 3. Compendio de análisis de TPR de catalizadores de Pt soportados.	121
Tabla 4. 4. Comparación de TPR y TEM de los catalizadores de Ni.	129
Tabla 4. 5. Comparación de TPR y TEM de los catalizadores de Pt.	129

Resumen

Resumen

En el presente estudio se busca la preparación de catalizadores para la reducción de compuestos aromáticos presentes en la corriente de diésel. Los catalizadores deben ser resistentes y tolerantes a la presencia de compuestos azufrados. Para ello, se prepararon y evaluaron, en cuanto a su desempeño catalítico, dos series de catalizadores monometálicos de Ni y Pt y un catalizador bimetálico Ni – Pt, todos ellos soportados en zeolita mordenita, HMOR.

Los catalizadores fueron preparados mediante diversos métodos de incorporación metálica, tales como: intercambio iónico (IE), humedad incipiente (IWI) y depósito-precipitación (DP), esto con la finalidad de obtener tamaños de partículas metálicas inferiores a 10 Å. Los catalizadores preparados fueron etiquetados como Ni/HMOR IE, Ni/HMOR DP, Ni/HMOR IWI, Pt/HMOR IE, Pt/HMOR DP y Ni(0.5) – Pt/HMOR. Los catalizadores monometálicos presentaron cargas metálicas de 2 % en peso de Ni y 1 % en peso de Pt; mientras que, el catalizador bimetálico contenía 0.5 % en peso de Ni y 1 % en peso de Pt.

Los catalizadores fueron caracterizados mediante fisisorción de N₂, difracción de rayos X de polvo (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los catalizadores fueron evaluados en dos reacciones: a) Hidrogenación de la molécula de tiofeno e b) Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno. En la segunda reacción, todos los catalizadores fueron sometidos a cuatro procesos: hidrogenación de naftaleno, hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno, regeneración del catalizador y, finalmente, hidrogenación de naftaleno.

Los resultados de TPR y TEM indican que las partículas metálicas de Pt están principalmente localizadas dentro del sistema poroso del soporte; mientras que, las partículas metálicas de Ni se encuentra en ambas superficies de la mordenita, interna y externa.

Todos los catalizadores exhibieron conversiones altas cercanas al 100 % de la molécula de naftaleno, donde los productos principales son cis- y trans- decalinas. Después de 6 h de

reacción, los catalizadores de Ni e inclusive el catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR se desactivaron, disminuyendo la producción de cis- y trans- decalinas y aumentando la producción de tetralina; mientras que, los catalizadores de Pt no presentaron desactivación de los sitios catalíticos.

En la reacción simultánea de naftaleno y tiofeno, todos los catalizadores evaluados fueron desactivados completamente en la primera hora de reacción. Sin embargo, los catalizadores Ni(0.5) – Pt/HMOR, Pt/HMOR IE y Pt/HMOR DP fueron capaces de hidrogenar a la molécula de tiofeno y producir, principalmente, tetrahidrotiofeno. Esta actividad hidrogenante fue constante por 12 h, mostrando que estos catalizadores pueden preservar algún tipo de hidrogenación donde hay una competencia por los sitios activos del catalizador y la fuerza de interacción molécula-sitio activo.

Después del proceso de regeneración, todos los catalizadores presentaron reactivación de los sitios activos, los cuales fueron capaces de hidrogenar a la molécula de naftaleno solo las tres primeras horas de reacción. Por otro lado, los catalizadores monometálicos de Pt fueron capaces de recuperar la actividad hidrogenante de la molécula de naftaleno en su totalidad.

Palabras claves:

Tio-tolerancia, tio-resistencia, hidrogenación de naftaleno, catalizadores Ni – Pt/HMOR y spillover de hidrógeno.

Abstract

In this work, catalysts were prepared for the aromatics compounds reduction from the diesel streams. These catalysts should present resistance and tolerance to the different sulfur compounds. To this end, the catalysts were supported on mordenite zeolite (HMOR) and evaluated in the naphthalene hydrogenation in presence of thiophene.

Catalytic performances of two series of Ni and Pt monometallic catalysts and a bimetallic Ni – Pt catalyst were evaluated. The catalysts were prepared using different metal incorporation techniques, such as: ion exchange (IE), incipient wetness impregnation (IWI) and deposition-precipitation (DP) with the purpose to obtain metal particles less than 10 Å. The prepared catalysts were labeled as Ni/HMOR IE, Ni/HMOR DP, Ni/HMOR IWI, Pt/HMOR IE, Pt/HMOR DP y Ni(0.5) – Pt/HMOR. The monometallic catalysts were prepared using 2 % weight of Ni and 2 % weight of Pt; while, the bimetallic catalyst contained 0.5 % weight of Ni and 1 % weight of Pt.

The catalysts were characterized using N₂ physisorption, X ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) and transmission electron microscopy (TEM).

The catalysts were evaluated in two experimental reaction sets: a) Thiophene hydrogenation and b) Simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation. For the second reaction, all the catalysts were treated using four steps: naphthalene hydrogenation, simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation, catalysts regeneration and naphthalene hydrogenation.

The TPR and TEM results indicate that the platinum metal particles are located inside the porous system of support; while, the nickel metal particles are located in both, inside and outside surface of mordenite.

All the catalysts achieved high naphthalene conversion values, near to 100 %, where the main products were the isomers cis- and trans- decalin. After six hours of reaction, the nickel

catalysts and the Ni(0.5) – Pt/HMOR catalyst were deactivated. It was decreasing the cis- and trans- decalin production and it was increasing the tetralin production; whereas, the platinum catalysts did not present deactivation of active catalytic sites.

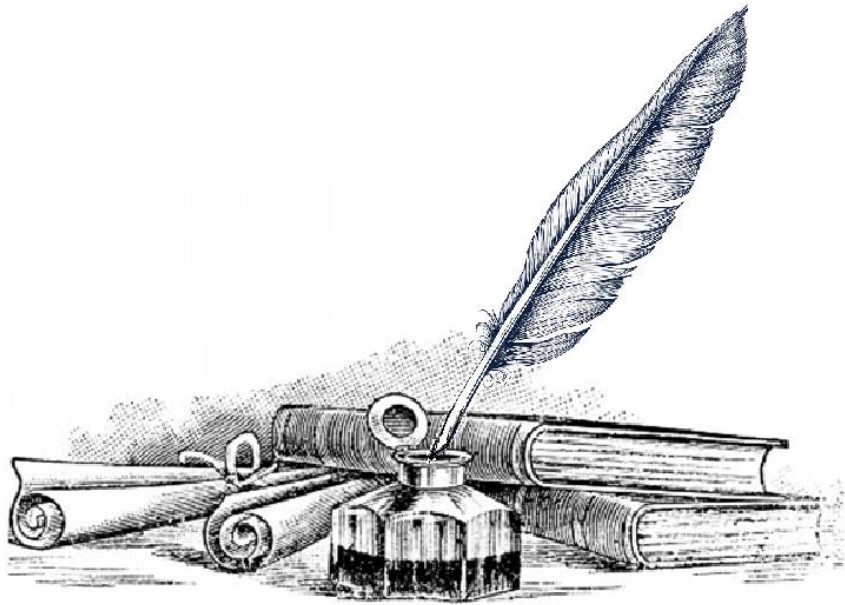
In the simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation, and regarding the hydrogenation reaction, all the catalysts presented deactivation during the first hour of reaction. However, the Ni(0.5) – Pt/HMOR, Pt/HMOR IE and Pt/HMOR DP catalysts were able to hydrogenate the thiophene molecule and to obtain tetrahydrothiophene, as the main product. This hydrogenation activity was obtained during 12 hours of reaction. This proves that these catalysts have the ability to hydrogenate where there are competences between the active sites of the catalyst and the interaction force molecule-active site.

After the regeneration process, all the catalysts exhibited reactivation of the catalytic sites. All of them were able to hydrogenate the naphthalene molecule only the first three hours of reaction. On the other hand, the platinum monometallic catalysts were able to recover the totality naphthalene hydrogenation.

Keywords:

Tio-tolerance, tio-resistance, naphthalene hydrogenation, Ni – Pt/HMOR catalyst and spillover of hydrogen.

Introducción



Introducción

El ser humano ha desarrollado, a través de su historia, sistemas de vida en los que además de la energía necesaria para su subsistencia biológica (alimento), consume energía para mantener y desarrollar sus sistemas culturales y satisfacer así necesidades secundarias como: transporte, bienes y servicios. Para ello, la humanidad ha recurrido al uso de distintas fuentes energéticas. En un principio fue la combustión de la madera, la energía solar, la energía animal, la energía eólica, la hidráulica y, en el último siglo, la energía nuclear y la energía de combustibles fósiles, tales como: petróleo, gas y carbón [1].

La Revolución Industrial (1750-1840) fue el inicio de una serie de cambios tecnológicos, económicos y sociales que concluyeron en la consolidación de un modelo de subsistencia, sustentado en cuanto al consumo energético en el uso de los combustibles fósiles, cuyas fuentes son recursos naturales no renovables. Actualmente, el 80 % del consumo mundial de energía proviene de combustibles fósiles y el 20 % restante se obtiene de la energía hidroeléctrica (~15 %) y la energía nuclear (~5 %). El aumento de la población mundial y su efecto sobre el comportamiento de los modelos de producción y consumo de bienes y servicios, han provocado un marcado incremento en el consumo energético, ver tabla I.1. En 90 años, la población se incrementó ~ 321.2 % (~ 3.21 veces); pero, el consumo energético ~ 1516.9 % (~ 15.17 veces).

Tabla I. 1. Incremento del consumo energético a través de los años.

Año	Población mundial (Millones)	Consumo energético (TW-h/año)
1900	1650	0.89
1990	5300	13.5

El consumo mundial promedio por persona durante el 2013 fue de 2.2 kW-h/persona. En términos reales, es interesante señalar que se presenta una fuerte asimetría en la distribución del consumo mundial: en Canadá el consumo promedio anual per cápita fue de 15,519 kW-h, en Estados Unidos fue de 12,988 kW-h, en otros países industrializados entre 5,000 y 7,000 kW-h y el resto del mundo, consume menos de 2,000 kW-h, concretamente un promedio de 450 W-h.

Para el caso de México, su consumo per cápita anual para el mismo año fue de 2,057 kW-h. Adicionalmente, en la figura I.1, se observa la distribución del consumo per cápita promedio anual de 1971 a 2013, mostrando una tendencia de crecimiento lineal [2]. Este alto consumo está indisolublemente vinculado al nivel de vida en términos materiales (alimentación, vivienda, salud, educación, servicios), pues existe una fuerte conexión entre energía y el bienestar material humano.

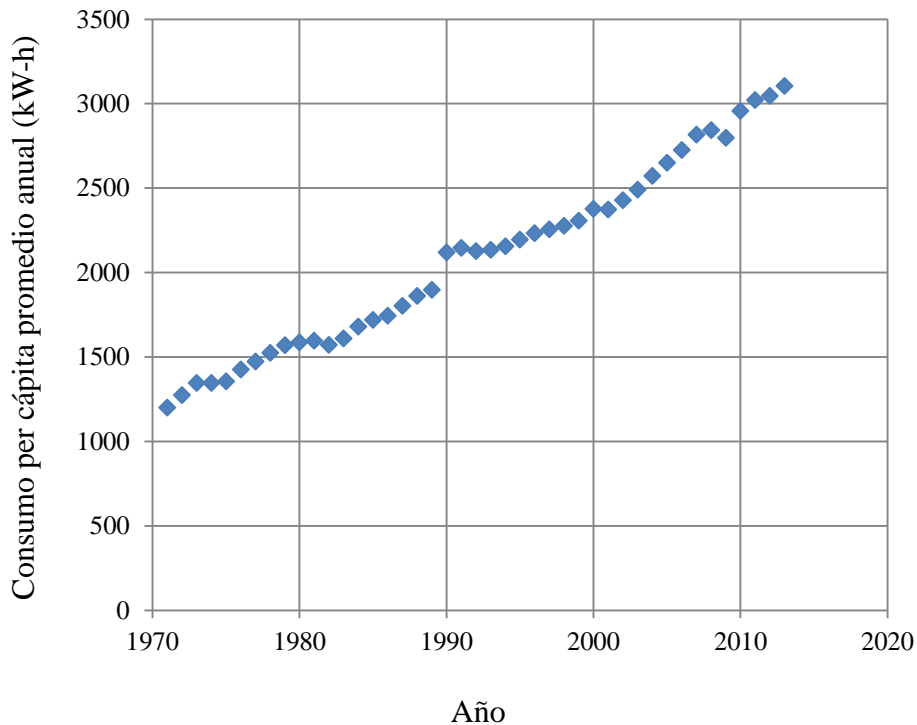


Figura I. 1. Distribución del consumo per cápita promedio anual de 1971-2013.

Paul Roberts en su libro “El fin del petróleo” dice: “Energía y actividad económica son dos formas de la misma sustancia: una no puede ocurrir sin la otra. Es un círculo vicioso” [3].

Las fuentes energéticas principales (combustibles fósiles) y sus tecnologías representan, por sus características técnicas y la magnitud del consumo, una gran amenaza para la salud, el bienestar económico y la estabilidad ambiental, tanto en la producción como en el uso. Como ejemplo, con su combustión se produce la liberación de gases de efecto invernadero y

compuestos tóxicos involucrados en múltiples procesos contaminantes. Basta decir que estas emisiones gaseosas provenientes de la combustión de combustibles fósiles representan ~ 27 % de los gases de efecto invernadero.

Los combustibles fósiles son recursos naturales no renovables que se formaron hace millones de años a partir de restos orgánicos de plantas y animales. Por lo que, la composición química de dichos combustibles son átomos de C, H, O, S y N, principalmente. Estos últimos átomos (S y N) son considerados contaminantes. Los problemas ambientales y daños a la salud causados por el uso de este tipo de combustibles a través de la combustión son:

- ✚ Cambio climático.
- ✚ Lluvia ácida.
- ✚ Destrucción de la capa de ozono.
- ✚ Enfermedades respiratorias.

Los problemas causados a equipos que utilizan combustibles con altos contenidos de azufre y nitrógeno son:

- ✚ Corrosión de los equipos.
- ✚ Desactivación de los sitios activos de los convertidores catalíticos de tres vías.

Lo anterior explica por qué los límites máximos permisibles por las legislaciones de diversos países para el contenido de azufre en las gasolinas comercializadas han disminuido considerablemente desde los años 80's y se prevén que continúen en 2018, tal como se muestran en las tablas I.2 – I.6.

Tabla I. 2. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de España.

España [4]					
Año	1989	1996	2000	2005	2009
Azufre (ppm)	1000	500	150	50	10

Tabla I. 3. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de la Unión Europea.

Unión Europea					
Año	1994	1996	2000	2005	2009
Azufre (ppm)	2000	500 ^b	350 ^b 150 ^a	50	10

^aGasolina, ^dDiésel

Tabla I. 4. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de Estados Unidos.

Estados Unidos [5]			
Año	2004	2005	2017
Azufre (ppm)	120	30	10

Tabla I. 5. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de Canadá.

Canadá [6]		
Año	2005	2017
Azufre (ppm)	30	10

Tabla I. 6. Contenido de azufre presente en combustibles fósiles de México.

México [7, 8]				
Año	1998	2005	2006	2009
Azufre (ppm)	1000 ^a 1500 ^c 500 ^d	250 ^b 300 ^a 500 ^d	30 ^b	30 ^a 15 ^d

^aMagna, ^bPremium, ^cNova Plus, ^dDiésel

Recientemente, como parte del proceso de elaboración de la norma oficial definitiva que regule las especificaciones y estándares de calidad de los combustibles mexicanos, la Comisión Reguladora de Energía (CRE) publicó en el Diario Oficial de la Federación, el proyecto de Norma Oficial Mexicana *NOM-016-CRE-2016, "Especificaciones de calidad de los*

petrolíferos”. El proyecto de norma establece las características de calidad de gasolinas y diésel bajo estrictos estándares que permitirán cumplir con las normas de emisiones contaminantes y, en específico, el contenido de azufre en las gasolinas y diésel comercializados en territorio nacional. Dichos criterios se establecieron en línea con estándares internacionales. El proyecto también fija los porcentajes máximos de contenido de sustancias que pueden influir en la calidad del aire, como son los aromáticos, las olefinas y el benceno. La norma *NOM-016-CRE-2016* sustituirá a la norma de emergencia vigente *NOM-EM-005-CRE-2015* “Especificaciones de calidad de los petrolíferos”, publicada por la CRE el pasado 30 de octubre de 2015, y cuya vigencia se extendió por seis meses el pasado 29 de abril de 2016 [9].

A continuación, se enlistan las características que deben cumplir los combustibles fósiles mexicanos con base en la norma *NOM-016-CRE-2016* [10]:

Tabla I. 7. Especificaciones de gasolinas mexicanas por región.

Propiedad	Unidad	ZMVM ^a	ZMG ^b	ZMM ^c	Resto del país
Aromáticos	% Vol.	25 máx.	32 máx.	32 máx.	32 máx.
Olefinas	% Vol.	10 máx.	11.9 máx.	11.9 máx.	12.5 máx.
Benceno	% Vol.		1 máx.		2 máx.
Azufre total	mg/kg		30 promedio 80 máx.		30 promedio 80 máx.

^aZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México.

^bZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara.

^cZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

Tabla I. 8. Especificaciones del diésel mexicano.

Propiedad	Unidad	Diésel automotriz	Diésel agrícola/marino
Índice de cetano	Adimensional	45 mín.	45 mín.
Número de cetano	Adimensional	45 mín.	45 mín.
Azufre	mg/kg	15 máx. 500 máx.*	500 máx.
Aromáticos	% Vol.	30 máx.	30 máx.

* Resto del país.

Otro contaminante atmosférico común es el ozono (O_3). Diferentes fuentes, tanto naturales, como antropogénicas, producen este compuesto químico, pero la principal fuente artificial es la quema de combustibles fósiles, en cualquiera de sus variantes. Si la contaminación debida a los gases de escape de los automóviles es elevada y la radiación solar es intensa, se forma el ozono troposférico, ver figura I.2. En concentraciones elevadas de ozono troposférico provoca daños en la salud humana, la vegetación y los ecosistemas, siendo además un factor importante que considerar respecto al cambio climático [11].



Figura I. 2. Ozono troposférico.

La calidad del aire a la que la población está expuesta depende de múltiples factores: orden social, económico, geográfico y climatológico. En las últimas tres décadas, ha habido un avance significativo en la mejora de la calidad del aire en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), gracias a las normas ambientales establecidas.

Actualmente, la calidad del aire aún no es satisfactoria y cuando las concentraciones de los compuestos contaminantes exceden los estándares establecidos, se activan los programas de contingencia ambiental. Un programa de contingencia ambiental contempla la aplicación temporal de un conjunto de medidas restrictivas en los sectores generadores de emisiones para

reducir la contaminación atmosférica, así como medidas orientadas a informar y a evitar o reducir la exposición de la población.

La activación del Plan de Contingencia Ambiental se declara cuando, con base en la información registrada por el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), se reportan más de 150 puntos de ozono y de partículas sólidas suspendidas (PM₁₀) del Índice de la Calidad del Aire, para la Fase I, y más de 200, para la Fase II [12].

En el año 2016 se activó el Programa para Contingencia Ambiental Atmosférica (PCAA) de la Ciudad de México en diez ocasiones, ver tabla I.9. Suceso nunca antes visto, ya que la última activación reportada fue en enero de 2005 [13].

Tabla I. 9. Contingencias ambientales reportadas en 2016 para la Ciudad de México.

Activación del Programa para Contingencia Ambiental Atmosférica (PCAA) en la ZMVM.										
Contingencias (Fase I y Fase II)										
Inicio					Durante			Levantamiento		
Contaminante	Valor IMECA	Fecha de activación	Hora	Fase	Valor máximo	Fecha	Hora	Fecha de desactivación	Hora	Valor de desactivación
O ₃	151	11/08/2016	16:00	I	158	11/08/2016	17:00	12/08/2016	17:00	127
O ₃	152	08/07/2016	17:00	I	152	08/07/2016	17:00	09/07/2016	15:00	88
O ₃	155	31/05/2016	16:00	I	161	31/05/2016	17:00	01/06/2016	18:00	115
O ₃	165	27/05/2016	15:00	I	165	27/05/2016	15:00	28/05/2016	18:00	109
O ₃	151	24/05/2016	15:00	I	151	24/05/2016	15:00	24/05/2016	21:00	49
O ₃	178	20/05/2016	15:00	I	188	20/05/2016	16:00	21/05/2016	17:00	133
O ₃	157	14/05/2016	17:00	I	157	14/05/2016	17:00	15/05/2016	15:00	69
O ₃	161	02/05/2016	15:00	I	192	04/05/2016	16:00	05/05/2016	17:00	127
O ₃	156	05/04/2016	17:00	I	156	05/04/2016	17:00	06/04/2016	17:00	127
O ₃	194	14/03/2016	16:00	I	203	14/03/2016	17:00	17/03/2016	16:00	136

Mientras que, la Activación del Programa para Contingencia Ambiental Atmosférica (PCAA) en la ZMVM para el 2017 solo han sido en tres ocasiones: dos a causa del ozono y una debido a las partículas sólidas suspendidas menores a 10 µm. Las características de cada activación, se muestra en la tabla I.10 [14].

Tabla I. 10. Contingencias ambientales reportadas en 2017 para la Ciudad de México.

Activación del Programa para Contingencia Ambiental Atmosférica (PCAA) en la ZMVM.										
Contingencias (Fase I y Fase II)										
Inicio					Durante			Levantamiento		
Contaminante	Valor IMECA	Fecha de activación	Hora	Fase	Valor máximo	Fecha	Hora	Fecha de desactivación	Hora	Valor de desactivación
O ₃	162	22/05/2017	15:00	I	183	23/05/2017	18:00	24/05/2017	18:00	105
O ₃	151	15/05/2017	16:00	I	186	20/05/2017	17:00	21/05/2017	19:00	104
PM ₁₀	153	06/01/2017	09:00	I	172	06/01/2017	11:00	07/01/2017	09:00	132

Para disminuir los efectos causados por la quema de combustibles fósiles y cumplir con las legislaciones, se debe reducir el contenido de azufre en los combustibles; pero también, se deben realizar acciones paralelas. Naturalmente, el sector industrial encargado de realizar cambios a niveles moleculares en los combustibles es la industria de la refinación. Por lo tanto, tomando los valores de referencia mostrados en la tabla I.8, se debe realizar las siguientes acciones:

- Mejorar los catalizadores de hidrotratamiento (HDT), ya que en esta etapa se llevan a cabo reacciones de hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación (HID), entre otras.
- Modificación de la tecnología de refino del petróleo, por ejemplo, la disminución necesaria del contenido de aromáticos, que además trae consigo un aumento en el número de cetano.

Como ya se mencionó, la producción de combustibles de ultra bajo azufre (UBA) es la clave para reducir las emisiones vehiculares, tales como: monóxido de carbono (CO), partículas sólidas suspendidas (PM), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x) e hidrocarburos (HC). Para lograr las bajas emisiones se requiere la introducción de tecnologías avanzadas en el proceso de refinación del petróleo, así como también, nuevos vehículos con diseños más eficientes.

La Agencia de Protección Ambiental (APA) de los Estados Unidos encontró que los beneficios ambientales y en la salud humana asociados a la reducción de azufre son diez veces más elevados que los costos.

Además, dicha agencia reporta los siguientes beneficios aunados a la producción de combustibles fósiles con bajo contenido de azufre [13]:

- ✚ El programa de reducción de azufre tendrá un costo industrial de \$5.3 billones. Por el contrario, los beneficios en la salud y el medio ambiente se estiman de \$25.2 billones.
- ✚ Se evitarán 4,300 muertes.
- ✚ Se evitarán más de 10,000 casos de bronquitis aguda y crónica.
- ✚ Se evitarán decenas de miles de problemas respiratorios al año.
- ✚ Las normas reducirán las emisiones en más de 2 millones de toneladas al año para 2020 y casi 3 millones para 2030.

Más aún, un estudio europeo demostró que los combustibles UBA reducen significativamente los costos totales, incidiendo directamente en un mayor rendimiento del combustible. El considerable potencial para reducir emisiones de gases de efecto invernadero es un beneficio adicional a los impactos positivos sobre la salud, sobre el ambiente y otros, todo esto derivado de la reducción del azufre [14].

Con la finalidad de abordar y resolver la problemática global mostrada, esta tesis se divide en las siguientes secciones:

Capítulo 1. El problema de investigación. En este capítulo se describe a detalle la problemática que origina el desarrollo de la presente investigación.

Capítulo 2. Marco teórico. En este capítulo se muestra el estado del arte de las tecnologías de HDS de las gasolinas y diésel. Después de realizar un análisis exhaustivo del tema central de esta investigación, se presenta la hipótesis, el objetivo general y los objetivos específicos.

Capítulo 3. Desarrollo experimental. En este capítulo se muestra la metodología desarrollada para la preparación y caracterización de los catalizadores, tanto monometálicos de Pt y Ni, como el bimetálico Ni – Pt, así como la evaluación catalítica de los mismos.

Capítulo 4. Discusión de resultados: Técnicas de caracterización. En este capítulo se analizan los resultados de las técnicas de caracterización de los catalizadores con el fin de explicar y sustentar su comportamiento una vez evaluados.

Capítulo 5. Discusión de resultados: Hidrogenación de tiofeno. En este capítulo se analiza una investigación previa, la hidrogenación de la molécula de tiofeno, debido a que la literatura solo reporta HDS de dicha molécula. Además, primero se realiza este análisis debido a que en el capítulo siguiente habrá competencia por los sitios catalíticos de hidrogenación entre las moléculas de naftaleno y tiofeno.

Capítulo 6. Discusión de resultados: Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Ni, Pt y Ni – Pt soportados en HMOR. Efecto del método de preparación. En este capítulo se analiza la hidrogenación simultánea de 5.2 % en peso de naftaleno y 380 ppm de tiofeno. Además, se muestra la hidrogenación selectiva de la molécula de tiofeno a tiofano y una actividad hidrogenante sobre el catalizador bimetálico Ni – Pt.

Conclusiones. En este apartado se enlistan las conclusiones a las cuales se llega con la realización de esta investigación.

Anexos. En esta sección se muestran las evidencias de participación en congresos nacionales e internacionales con modalidad de cartel y presentación oral. Además, se muestra el artículo publicado en la revista *Catalysis Today*. Todo esto como resultado de la presente investigación.

Referencias

- [1] Melendi, D. (S. F.). Consultado el 31 de julio de 2016 de <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/Energ.htm>
- [2] Banco mundial. (S. F.). Consumo de energía eléctrica (kW-h per cápita). Consultado el 31 de julio de 2016 de <http://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.ELEC.KH.PC?end=2013&start=1971&view=chart>
- [3] Roberts, P. (2004). El fin del petróleo. Barcelona España: Sol 90.
- [4] Fernández-Feal, C.; Fernández-Feal, L.; Escudero, P. y Pérez-Prado, J. R. Evolución del Contenido de Azufre en la Gasolina Comercializada en Galicia (España) como Consecuencia de la Aplicación del Real Decreto 1700/2003. Información Tecnológica, Vol. 20 (1), (2009), 53 – 65.
- [5] EU. (S. F.). Fuels: Diesel and Gasoline. Consultado el 30 de julio de 2016 de http://transportpolicy.net/index.php?title=EU:_Fuels:_Diesel_and_Gasoline
- [6] Sulphur in Gasoline Regulations. (S. F.). Environment and Climate Change Canada. Consultado el 30 de julio de 2016 de <https://www.ec.gc.ca/energie-energy/default.asp?lang=En&n=BEA13229-1>
- [7] DOF: 02/12/1994 NORMA Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994, Contaminación atmosférica-Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. Consultado el 30 de julio de 2016 de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4769989&fecha=02/12/1994
- [8] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Consultado el 30 de julio de 2016 de http://dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=2107972

- [9] Comisión Reguladora de Energía. (2016). Se publica en el DOF el proyecto de Norma Oficial Mexicana que regula la calidad de los combustibles. Consultado el 27 de septiembre de 2016 de <http://www.gob.mx/cre/prensa/se-publica-en-el-dof-el-proyecto-de-norma-oficial-mexicana-que-regula-la-calidad-de-los-combustibles>.
- [10] ACUERDO por el que la Comisión Reguladora de Energía ordena la publicación del Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. Consultado el 27 de septiembre de 2016 de http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/6007/cre3a11_C/cre3a11_C.html
- [11] El blog verde. (2016). Contaminación atmosférica. Consultado el 01 de septiembre de 2016 de <http://elblogverde.com/contaminacion-atmosferica/>
- [12] El Universal (2016). Publican Programa para Contingencias Ambientales. Consultado del 01 de septiembre de 2016 de <http://www.eluniversal.com.mx/articulo/metropoli/cdmx/2016/04/6/publican-programa-para-contingencias-ambientales>
- [13] (S. A.). (2016). Activación del Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas (PCAA) en la ZMVM. Consultado el 31 de agosto de 2016 de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/ultima-hora/calidad-aire/pcaa/pcaa-historico-contingencias.pdf>
- [14] (S. A.). (2017). Activación del Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas (PCAA) en la ZMVM. Consultado el 07 de octubre de 2017 de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/ultima-hora/calidad-aire/pcaa/pcaa-historico-contingencias.pdf>

Capítulo 1

El problema de investigación

Capítulo 1. El problema de investigación

En la introducción se pone en evidencia que existen problemas de contaminación causados por el uso de combustibles fósiles. Los contaminantes atmosféricos más comunes son: CO₂, compuestos orgánicos volátiles (COV), SO_x, NO_x y O₃. De estos contaminantes existen diferentes fuentes, tanto naturales como antropogénicas, pero **la principal fuente artificial es la quema de combustibles fósiles, en cualquiera de sus variantes, centrándose en específico en los combustibles: gasolina y diésel**. Además, la industria de la refinación debe mejorar sus procesos.

1.1 Planteamiento del problema

La norma ambiental Norma Oficial Mexicana *NOM-016-CRE-2016*, resumida en las tablas I.7 y I.8, obliga a que la industria de refinación del petróleo mejore los procesos para disminuir el contenido de azufre, principalmente. También, otros compuestos que se deben eliminar son nitrógeno y, en el caso del diésel, los hidrocarburos aromáticos [1]. El proceso utilizado para cumplir con dicha norma es el proceso de hidrotratamiento (HDT), el cual consiste en eliminar impurezas (S, N, metales, entre otros) en presencia de hidrógeno y un catalizador de lecho fijo, formado por sulfuros de cobalto-molibdeno. Esta última es la fase activa, la cual permite la remoción del azufre hasta dejar el combustible con alrededor de 10 ppm.

De los dos combustibles principales, gasolina y diésel, el presente trabajo se centrará en el diésel, donde los compuestos aromáticos, también están sujetos a regulaciones ambientales cada vez más estrictas. Antes de ser llamado diésel, los gasóleos mexicanos tienen un contenido de aromáticos del 60 % vol. La *NOM-016-CRE-2016*, ver tabla I.8, requiere un contenido máximo del 30 % vol. Entonces, a diferencia de la gasolina, el diésel requiere una hidrogenación más severa, ya que los aromáticos son más estables. La pregunta es entonces: ¿Cómo hidrogenar esta corriente?

Los catalizadores basados en sulfuros de CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ usados en los procesos de HDT de combustibles presentan una actividad moderada de hidrogenación a condiciones de operación, tales como: 300 °C y 55 kg/cm². Por lo cual, si se desea mejorar su

actividad catalítica, la mejor opción es la operación de HDT en condiciones más severas, como un incremento de la temperatura. Sin embargo, debido a que la hidrogenación es una reacción exotérmica con entalpía de reacción entre 63 y 71 kJ/mol H₂, la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos presentes en el gasóleo ligero está restringida por el equilibrio termodinámico a temperaturas altas [2]. De lo anterior, se desprende que para llevar a cabo con éxito la hidrogenación de compuestos aromáticos es necesario trabajar a bajas temperaturas, lo cual trae consigo la necesidad de utilizar un catalizador diferente.

Para eliminar los compuestos aromáticos es necesario realizar una hidrogenación "pura", la cual consiste en la reacción de adición de hidrógeno a hidrocarburos insaturados (olefinas y aromáticos), transformándolos en saturados (parafínicos y nafténicos). De manera convencional, los catalizadores más usados en la industria para la hidrogenación pura están basados en metales nobles soportados en alúmina o sílice. Los catalizadores de metales nobles soportados exhiben excelente actividad catalítica y pueden lograr la hidrogenación bajo condiciones leves de operación. Sin embargo, estos catalizadores presentan altos costos y, además, son sensibles a compuestos azufrados presentes en el gasóleo.

En este proceso se han probado con éxito catalizadores Pt/zeolita (o soportes ácidos). Se ha mostrado que la acidez realiza una cierta "protección" del metal noble frente al azufre. Recientemente, numerosos investigadores han desarrollado catalizadores de metales nobles soportados en materiales distintos a la alúmina. Como ejemplo de estos catalizadores son: Pt, Pd y bimetálicos Pt-Pd soportados sobre TiO₂, SiO₂-Al₂O₃ y zeolitas, mostrando cierta tio-resistencia y actividad catalítica. Por otro lado, el aumento de la tio-resistencia es considerada como resultado de la formación de especies metálicas "deficientes de electrones" producida por la interacción entre los grupos hidroxilo de los soportes y los metales nobles [3, 4, 5]. Con esta protección, se han creado catalizadores que mantienen un nivel de actividad razonable si la corriente de alimentación contiene menos de 10 ppm de compuestos con azufre.

Considerando lo anterior, se han propuesto varios procesos industriales para el mejoramiento de la calidad del diésel. Uno de los procesos industriales en operación es el proceso *SynSat*, mostrado en la figura 1.1.

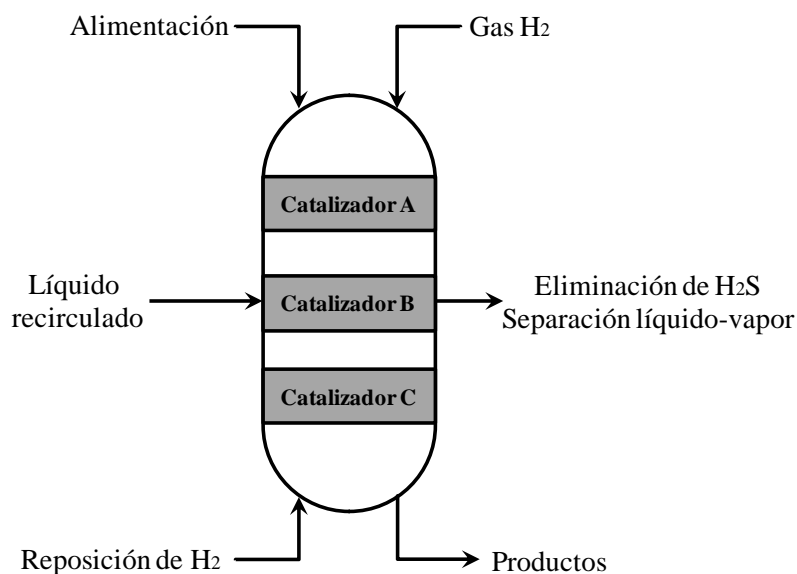


Figura 1. 1. Proceso *SynSat* con catalizadores de hidrotratamiento.

El proceso *SynSat* utiliza tres camas catalíticas, representadas como catalizador A, B y C. Los catalizadores A y B son sulfuros metálicos, tales como sulfuros de Ni-Mo. El catalizador C es un metal noble colocado sobre un soporte ácido. Todos los compuestos azufrados tienen que ser convertidos sobre las camas catalíticas A y B. Mientras que, la hidrogenación de aromáticos se realiza en el catalizador metálico de la cama C. Como resultado del hidrotratamiento realizado en catalizadores A y B, se genera H₂S que debe ser eliminado antes de entrar a la cama catalítica C, ya que, si llegara a entrar en la cama C, desactivaría los sitios activos del catalizador y no se podría llevar a cabo la hidrogenación de compuestos aromáticos [6].

La observación de este tipo de proceso señala otro problema que ni aún con la protección debida a la acidez debe resolver el catalizador C (Pt/zeolita). Dicho problema es la desactivación con contenidos de azufre tan bajos como 15 ppm de compuestos azufrados remanentes estipulados en la norma *NOM-016-CRE-2016* como valor máximo permisible en diésel, ver tablas I.7 y I.8. Esto se debe a que el proceso HDT no elimina por completo el contenido de azufre. Por lo que, la solución no es la adecuada para petróleo con alto contenido de azufre como los petróleos mexicanos.

Dentro del estudio de catalizadores de hidrogenación en presencia de azufre se presentan los conceptos de tio-resistencia y tio-tolerancia. El primero hace referencia a la desactivación instantánea del catalizador en el momento de iniciar la reacción de HDT y el segundo se refiere a que ciertos catalizadores pueden trabajar en presencia de azufre por largos periodos de tiempo sin sufrir desactivación catalítica considerable.

Song [6] ha propuesto un nuevo concepto de la tio-resistencia de los catalizadores de metales nobles. Dicho concepto incluye algunas zeolitas como soporte para metales nobles. Además, se utilizan las siguientes propiedades:

- Selectividad de forma.
- *Spillover* del hidrógeno.
- Dos tipos de tio-resistencia: a) Tipo I: resistencia a los compuestos órgano-azufrados (mercaptanos) y b) Tipo II: resistencia a compuestos azufrados inorgánicos (H_2S).

Las cavidades grandes permitirían difusión y reacción rápida de compuestos pesados policíclicos, aromáticos y compuestos azufrados, pero la difusión de compuestos órgano-azufrados, tales como: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno está impedida en las cavidades pequeñas porque su difusión está inhibida por el tamaño de la cavidad del soporte (selectividad de forma). Entonces, si se coloca el metal en los poros pequeños estaría “protegido” de los compuestos de azufre (tio-resistencia Tipo I). En contraste, el metal en los poros grandes se desactiva en presencia de los compuestos azufrados.

Adicionalmente a los fenómenos anteriormente expuestos, las moléculas de hidrógeno tienen acceso a ambos tipos de poros y serían adsorbidas disociativamente sobre el metal contenido dentro de los poros pequeños de la zeolita y, posteriormente, serían transportadas a través del sistema de poros por “*spillover*”. Como resultado del fenómeno del *spillover*, el metal en los poros grandes (inactivo por sulfuros adsorbidos) puede “recuperarse”, regenerando (por reducción) a los sitios metálicos desactivados (tio-resistencia Tipo II). La figura 1.2 muestra una representación simplificada del concepto propuesto por Song.

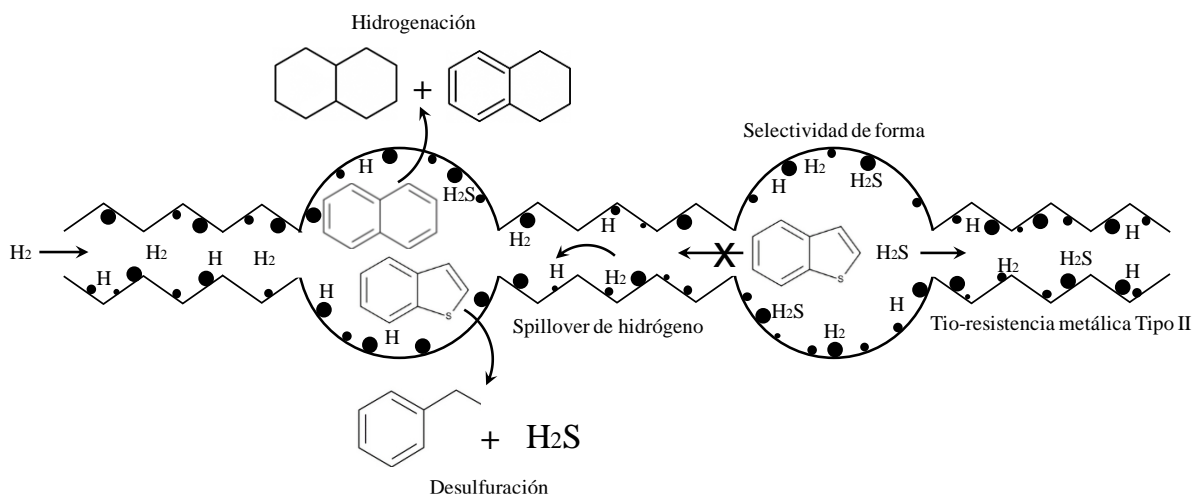


Figura 1. 2. Modelo para el diseño de catalizadores de hidrotratamiento.

Nota: los puntos negros indican partículas metálicas.

En la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) del departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, se extendió el concepto de Song para la hidrogenación de compuestos azufrados directamente y se determinó que dicho concepto funciona mejor en la zeolita tipo mordenita [7].

Por lo que, en este estudio se plantea modificar la composición de los catalizadores de hidrogenación presentes en la última etapa del proceso *SynSat*, el cual es destinado para realizar HDA de la corriente de diésel.

1.2 Justificación del estudio

En el caso del diésel, la cuestión importante es cómo crear un catalizador con una mejor actividad de hidrogenación aún en presencia de compuestos azufrados. Debe señalarse que, si se logran hidrogenar compuestos aromáticos, conllevaría a una mejora en el número de cetano, posiblemente hasta el número de cetano solicitado por la legislación actual. Con la meta anterior, se debe mejorar al catalizador de este proceso, ya sea al modificar la composición del catalizador, al cambiar los metales presentes y/o combinarlos. Uno de los metales usados ampliamente en este tipo de procesos es el Pt, cuyo costo es muy alto. Se espera que su costo y

disponibilidad disminuyan, debido a que se utiliza en los convertidores catalíticos automotrices. Por lo que, en el presente estudio, se explorará la posibilidad de sustituirlo mediante el remplazo de níquel, ya que es un metal altamente hidrogenante.

Una desventaja que presenta el empleo de Ni como metal hidrogenante, es su alta susceptibilidad a la desactivación por la presencia de compuestos azufrados como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4,6-dimetil-dibenzotiofeno e, incluso, H₂S. Entonces, el uso de Ni no está exento de problemas de desactivación. Si la hipótesis de Song es correcta, en teoría, es posible proteger al Ni, colocándolo en las cavidades internas de la zeolita.

En la tesis titulada “Estudio a la resistencia de compuestos azufrados de catalizadores de hidrogenación Ni–Pt/HMOR” se probó que la propuesta funciona [8]. Ahora, el siguiente paso es optimizar la actividad de hidrogenación. Como resultado de la tesis mencionada, se determinó que usando como método de preparación la humedad incipiente (IWI), los cristales de Ni formados eran de tamaños superiores a los 10 Å, los cuales podrían permanecer en las bocas de los poros de la zeolita (HMOR) y, debido a la débil interacción metal-soporte durante la calcinación, las partículas metálicas emigraron hacia la superficie externa de los poros de la zeolita. Como consecuencia, gran parte del níquel se sinterizó en cúmulos metálicos grandes, cuyos tamaños eran superiores a los 50 Å. Sin embargo, la actividad de hidrogenación de tiofeno se mantiene, lo cual sugiere que alguna cantidad de metal se depositó en los poros laterales de la mordenita conocidos como *side-pockets* [9]. Con base en esta información, surge la pregunta ¿qué sucedería si se tienen partículas de níquel más pequeñas? Por lo tanto, el propósito de este estudio será obtener tamaños de partículas metálicas de Ni presentes en catalizadores bimetalicos Ni – Pt lo suficientemente pequeñas para permanecer en las cavidades *side-pockets* de la zeolita mordenita.

Para llevar a cabo esta modificación del catalizador de hidrogenación, se disminuirá la cantidad de Pt utilizado y se adicionará Ni, modificando el método de incorporación de éste sobre el soporte, esto con el fin de combatir la desventaja que presenta el Ni, la desactivación de los sitios metálicos a causa de átomos de azufre.

Para ello, se pretende utilizar diferentes métodos de preparación. La literatura señala que la utilización de la técnica de intercambio iónico normalmente produce interacciones fuertes metal-soporte, generando un anclaje químico de la partícula metálica, el cual evita la migración de dichas partículas presentes en los *side-pockets*. El resultado obtenido de la interacción metal-soporte, es la obtención de partículas metálicas pequeñas y dispersas con tamaños inferiores a 10 Å.

Sin la modificación de los catalizadores de hidrogenación, metal noble/zeolita, se continuará teniendo costos elevados de operación por la adquisición del catalizador. Además, altos costos de operación a causa de un mayor consumo energético, esto debido al incremento en la temperatura de operación requerida en el proceso de hidrotratamiento con catalizadores sulfurados.

1.3 Referencias

- [1] ACUERDO por el que la Comisión Reguladora de Energía ordena la publicación del Proyecto de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos. Consultado el 27 de septiembre de 2016 de http://www.dof.gob.mx/normasOficiales/6007/cre3a11_C/cre3a11_C.html
- [2] Cooper, B. H. y Donnis, B. B. L. (1996). Aromatic saturation of distillates: an overview. *Appl. Catal., A*, 137, 203-223.
- [3] Ito, K., Tomino, T., Ohshima, M., Kurokawa, H., Sugiyama, K. y Miura H. (2003). Sulfur tolerance of Pd/Al₂O₃ and Pd/TiO₂ in naphthalene hydrogenation in the presence of dimethyldisulfide. *Appl. Catal., A*, 249 (1), 19-26.
- [4] Yang, H., Chen, H., Chen, J., Omotoso, O. y Ring, Z. (2006). Shape selective and hydrogen spillover approach in the design of sulfur-tolerant hydrogenation catalysts *J. Cat.*, 243, 36-42.
- [5] Song, C. y Schmitz, A. D. (1997). Zeolite-Supported Pd and Pt Catalysts for Low-Temperature Hydrogenation of Naphthalene in the Absence and Presence of Benzothiophene. *Energy Fuels*, 11 (3), 656-661.
- [6] Song, C. (1999). Designing Sulfur-Resistant, Noble-Metal Hydrotreating Catalysts. *Chemtech*, 29 (3), 26-30.
- [7] Contreras, R., Cuevas-García, R., Ramírez, J., Ruiz-Azuara, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Puente-Lee, I., Castillo-Villalón, P., Salcedo-Luna, C. (2008). Transformation of thiophene, benzothiophene and dibenzothiophene over Pt/HMFI, Pt/HMOR and Pt/HFAU: Effect of reactant molecular dimensions and zeolite pore diameter over catalyst activity. *Catal. Today*, 130 (2), 320-326.

- [8] Téllez Romero, J. G. (2009). Estudio a la resistencia de compuestos azufrados de catalizadores de hidrogenación Ni–Pt/HMOR. Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM.
- [9] Téllez-Romero, J. G., Cuevas-García, R., Ramírez, J., Castillo-Villalón, P., Contreras-Bárbara, R., Salcedo-Luna, M. C., Puente-Lee, R. I. (2013). Simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation over Ni(X)–Pt/HMOR catalysts. *Catal. Today*, 250, 12-20.

Capítulo 2

Marco teórico



Capítulo 2. Marco teórico

En el capítulo anterior se planteó que el propósito de este trabajo es básicamente producir la hidrogenación de aromáticos en presencia de azufre, utilizando como soporte a la mordenita con bajo contenido de platino. Aquí se profundizará en los conceptos y teorías necesarios y de ahí centrarse en los metales y los soportes. Se hablará de la bibliografía sobre la hidrogenación de naftaleno en presencia de azufre, el efecto del uso de soportes zeolíticos ácidos sobre los clústeres metálicos, la presencia del *spillover*, la selección de la zeolita (mordenita en su forma ácida, HMOR) incluyendo una descripción completa de la misma, la elección de la fase activa y los métodos de preparación del catalizador.

2.1 Hidrogenación de naftaleno en presencia de azufre

2.1.1 Hidrogenación "pura" de naftaleno

La hidrogenación es una reacción en la cual átomos de hidrógeno se adicionan a moléculas orgánicas insaturadas en presencia de metales, tales como: Pt, Pd, Ir, W, Ni, entre otros. El proceso moderno de hidrogenación tuvo su origen en el trabajo clásico de P. Sabatier y Senders, llevado a cabo durante los años 1897-1905, en el cual se demostró la posibilidad de efectuar la hidrogenación de productos orgánicos no saturados en un aparato sencillo y sin que se produzcan reacciones perjudiciales, empleando catalizadores de níquel u otro metal relativamente barato. Durante el periodo 1901-1905, junto con Senderens, Sabatier demostró que el níquel es adecuado para la hidrogenación directa de nitrilos en aminas y de los aldehídos y cetonas en alcoholes correspondientes. El monóxido de carbono y dióxido de carbono, ambos cambiaron inmediatamente en metano. Por otro lado, el benceno y los hidrocarburos aromáticos homólogos, tales como, tolueno y xileno, se les pueden adicionar seis átomos de hidrógeno para producir los compuestos cíclicos correspondientes. Además, el fenol se transforma en ciclohexanol y la anilina en ciclohexilamina [1].

Otra molécula susceptible de hidrogenar es el naftaleno, la cual es hidrogenada a 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina) que, a su vez, éste puede ser hidrogenado a isómeros del decahidronaftaleno (cis- y trans- decalina). También, la molécula de naftaleno se puede craquear

a moléculas de bajo peso molecular, las cuales son consideradas como reacciones indeseables. Los compuestos útiles son aquellos derivados de las reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis y apertura del anillo, las cuales tienen un número de cetano alto, tal como se observa en la figura 2.1 [2]. Por lo que, la hidrogenación de cortes de petróleo es un proceso valioso para la producción de diésel.

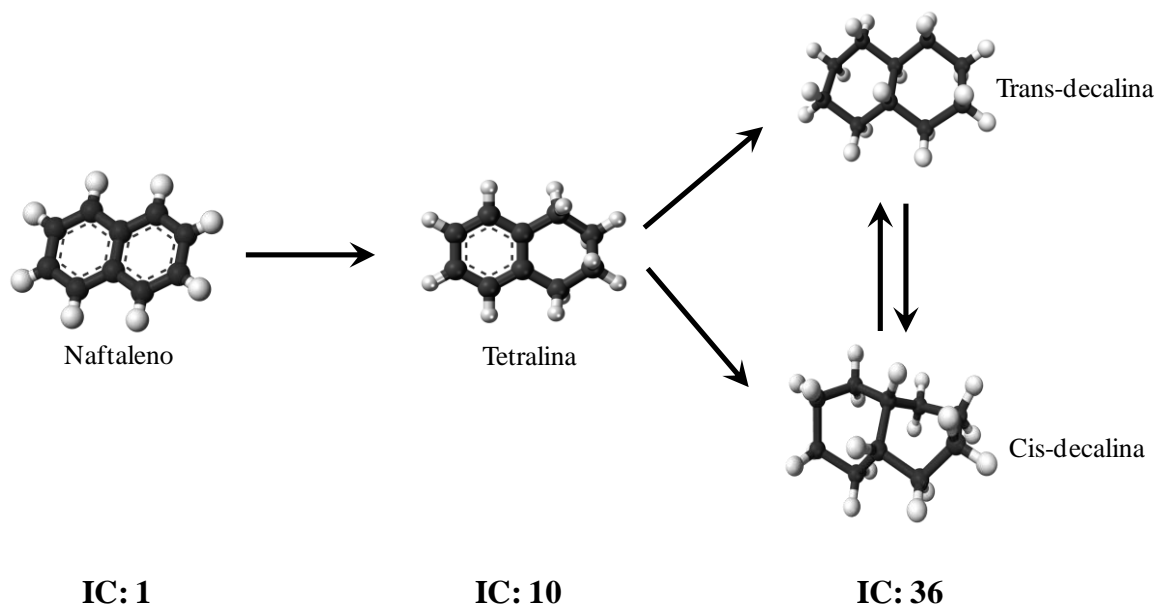


Figura 2. 1. Rutas de reacción de hidrogenación de naftaleno.
IC: índice de cetano.

2.1.2 Hidrogenación de naftaleno en presencia de azufre

En catalizadores metálicos, la sensibilidad a desactivación por compuestos azufrados varía dependiendo del proceso en particular y el tipo de catalizador utilizado.

Se han estudiado diversas líneas de investigación para evitar la desactivación por azufre, a saber:

- El uso de soportes ácidos, como las zeolitas.
- El uso de aleaciones metálicas.

Fang y col. [3] realizaron hidrogenación de naftaleno en presencia de 3000 ppm de dibenzotiofeno en un catalizador a base de Pt soportado en ZSM-5. Los resultados obtenidos

fueron 89.4 % de selectividad hacia decalinas. La excelente actividad catalítica y tio-tolerancia del catalizador Pt/ZSM-5 fueron atribuidas a la combinación de una alta acidez y estructura microporosa de la zeolita ZSM-5, aunque los autores no reportan la actividad en función del tiempo. En contraste, en un estudio realizado por Téllez-Romero y col. [4] realizaron la hidrogenación simultánea de naftaleno en presencia de 500 ppm de azufre, utilizando tiofeno y un catalizador bimetalico de Ni – Pt/HMOR. El resultado obtenido fue la hidrogenación del compuesto de tiofeno a tetrahidrotiofeno. La hidrogenación selectiva del tiofeno se mantenía en un 50 % de conversión por tiempo de reacción hasta 12 h sin mostrar ningún decaimiento, es decir, dicho catalizador presentaba alta tio-resistencia y tio-tolerancia al mismo tiempo, en comparación con el catalizador de Pt/HMOR, el cual solo presentaba una alta tio-tolerancia y una conversión del 30 %.

La razón del por qué se utilizan catalizadores sobre soportes de acidez elevada, se basa en la formación de partículas metálicas deficientes de electrones en catalizadores bifuncionales preparados a base de metal noble soportado en zeolitas. Esto resulta en catalizadores altamente resistentes y tolerantes a compuestos azufrados [5].

Aunque se ha propuesto como alternativa la adición de un segundo metal, no siempre incrementa la resistencia o tolerancia a compuestos azufrados, tal es el caso de la adición de Re al catalizador de Pt/Al₂O₃. Purnell y col. [6], aplicando las técnicas de caracterización XANES y FT-IR a catalizadores de Re – Pt, demostraron una transferencia de electrones del Re al Pt. Esta transferencia promueve la adsorción de H₂S, la cual incrementa la velocidad de desactivación del catalizador. Por lo que, el Re no es una buena opción a considerar para la elaboración de catalizadores con modificación de las propiedades electrónicas, esto debido a sus propiedades de electro-donación.

A continuación, se presentan las bases teóricas desde la preparación de catalizadores hasta el fenómeno de desactivación de los mismos.

2.2 Preparación de catalizadores de hidrogenación en presencia de compuestos de azufre

2.2.1 Efecto del soporte ácido sobre la morfología y propiedades electrónicas de los clústeres metálicos soportados

Diferentes tipos de interacciones fase activa-soporte, pueden afectar a la actividad catalítica específica.

Según Boudart [7], las interacciones de metal-soporte se pueden clasificar en al menos seis tipos diferentes:

1. Interacción fuerte de óxidos metálicos no reducidos con un soporte óxido, obteniendo una reducción incompleta del metal, por ejemplo, interacción fuerte de óxidos metálicos con alúmina, sílice o zeolita como soportes.
2. El soporte induce el tamaño y morfología del cristal, por ejemplo, diámetro de cristal de poros limitados.
3. Contaminación del metal por material del soporte, ya sea durante la preparación o durante la reducción del catalizador.
4. Catálisis bifuncional, es decir, reacción tanto en metal como en soporte.
5. *Spillover* de especies desde el metal al soporte y viceversa.
6. Cambio en las propiedades electrónicas de pequeños cristales metálicos (diámetros inferiores a 2 nm), debido a un contacto íntimo con el soporte.

Por otro lado, las zeolitas son ampliamente utilizadas como soportes de catalizadores en un gran número de procesos químicos industriales, debido a las siguientes características:

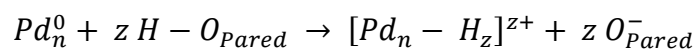
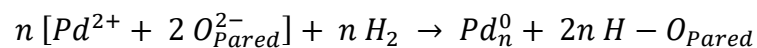
- ✚ Selectividad de forma debido al efecto estérico de las moléculas.
- ✚ Catalizador bifuncional debido a los sitios ácidos que presenta.
- ✚ Modificación electrónica de los metales utilizados debido a las interacciones metal-sitio ácido.

Esta última característica ha sido ampliamente estudiada debido a que los catalizadores han presentado alta actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis.

El estudio de catalizadores metálicos soportados en zeolitas inició con el trabajo de Dalla Betta y Boudart en 1973 [8], quienes investigaron las propiedades del catalizador Pt/zeolita Y en las reacciones de hidrogenólisis e isomerización de la molécula de neo-pentano. Dichos autores concluyen que las interacciones metal-soporte son las responsables del incremento de actividad en una proporción de 40 veces en comparación con los catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/Al₂O₃.

Su trabajo describe la preparación exitosa de clústeres metálicos de Pt en zeolita Y, teniendo aproximadamente seis átomos por clúster. Los catalizadores, Pt/CaY y Pt/MgY, resultaron ser 50 veces más activos que el catalizador Pt/Al₂O₃ para la isomerización del neo-pentano y 5 veces más activos que los catalizadores más básicos, tales como Pt/NaY y Pt/SiO₂ para la hidrogenación de etileno. Estas especulaciones fueron confirmadas más tarde que los fuertes gradientes de campo electrostático en las cavidades de la zeolita ácida polarizan los clústeres de Pt, haciendo que sea deficiente en electrones. Boudart asignó este incremento de actividad a una transferencia electrónica del Pt a la zeolita e introdujo el término de “Clústeres de Pt deficientes de electrones”.

En 1990, Sachtler y col. [9] propusieron un modelo atómico conocido como “Aducto [Pd_m – H_z]^{z+}”, sugiriendo que los protones de la zeolita son los responsables de la formación de las partículas metálicas deficientes de electrones. Para el catalizador de Pd, la formación del aducto metal-protón es descrita a continuación en la figura 2.2.



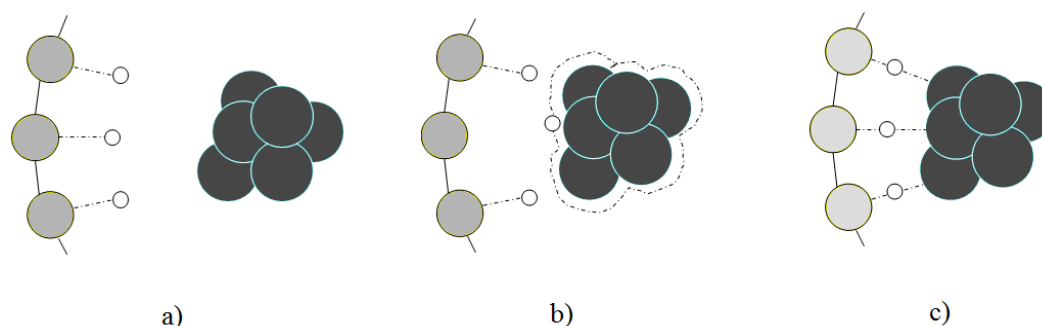


Figura 2. 2. Modelo atómico de la formación del aducto $[\text{Metal} - \text{H}_{\text{zeolita}}]^{2+}$: a) Sin interacción, b) Separación completa del protón y c) Formación del enlace O – H – Metal.

El concepto del aducto $[\text{Pd}_m - \text{H}_z]^{z+}$ sugiere un camino de reacción alternativo sin cambio en los intermediarios de la reacción entre el metal y los sitios ácidos. El aducto es considerado como una especie de sitio híbrido, el cual puede actuar bifuncionalmente, es decir, actuar simultáneamente como metal o como sitio ácido. Esta es la conclusión a la cual llegó Sachtler y col. [5] cuando experimentaron la modificación de la molécula de metilciclopentano a benceno utilizando como catalizador Pd/zeolita Y.

El concepto “metal deficiente de electrones” o “aducto metálico” sugiere interacciones fuertes metal-soporte del tipo anclaje químico, debido a una alta concentración protónica de la zeolita, obteniendo una alta dispersión metálica y, por lo tanto, partículas metálicas pequeñas y estables. El tamaño de partícula también parece ser un parámetro importante en el control del comportamiento catalítico. Sachtler y col. [10] concluyeron que el tamaño de partícula de Pd disminuye conforme aumenta la concentración de protones. Dichos autores utilizaron la técnica de caracterización EXAFS para determinar el número de coordinación de los clústeres metálicos, cuyo número de coordinación es de 4, asociado a clústeres de seis átomos de Pd, esto para la muestra Pd/NaHY y un número de coordinación de 2.4 asociado a clústeres de tres o cuatro átomos de Pd, esto para la muestra de Pd/HY.

Los efectos del soporte zeolítico-ácido sobre las propiedades catalíticas de las partículas metálicas se revelan como:

1. Los cambios debidos a la carga de las partículas metálicas.
2. Los efectos relacionados con variaciones en la forma de las partículas metálicas y la estructura cristalográfica.

2.2.2 Efecto de “spillover”

El *spillover* se define como el transporte de una fase activa adsorbida o formada en una primera fase (donador) hacia otra (aceptor) que, en esas mismas condiciones, no adsorbería o formaría dicha especie. Esto puede dar como resultado la reacción de dichas especies en la segunda fase (aceptor) con otras moléculas adsorbidas y/o la reacción y/o activación de la segunda fase [11]. En la figura 2.3 se presenta un diagrama del “*spillover*” del hidrógeno de un metal adsorbente y subsecuente difusión de hidrógeno atómico a través de la superficie del soporte (HMOR) por la presencia de grupos hidroxilos [12].

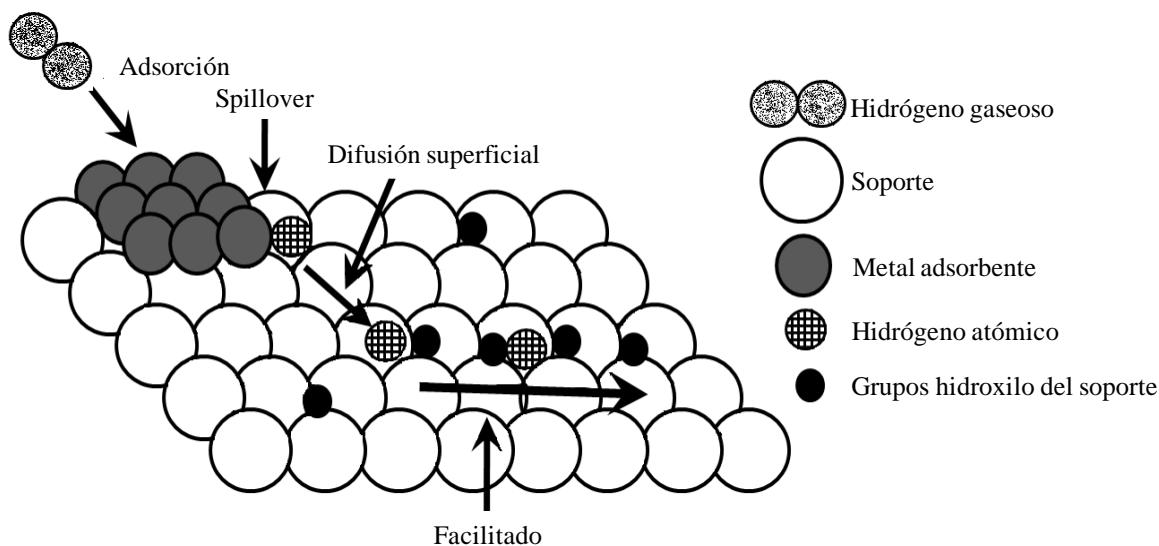


Figura 2. 3. Diagrama del “*spillover*” del hidrógeno de un metal adsorbente.

Así pues, para que se produzca este fenómeno tiene que existir una especie que se transporte, una fase donadora y una fase aceptora. Respecto a las especies que son transportadas, los efectos de *spillover* han sido observados con diversas especies pequeñas, tales como: hidrógeno y sus isótopos, oxígeno, nitrógeno, monóxido de carbono y especies orgánicas [13].

La especie que más ha sido estudiada es el hidrógeno, ya que participa en una gran cantidad de reacciones de interés para diversas industrias. Lo que no se sabe bien todavía, resultando un tema controvertido, es la naturaleza del hidrógeno que se transporta desde la fase dadora hacia la aceptora. Mediante distintas técnicas se han obtenido pruebas de que las especies que se difunden pueden ser átomos, especies H_3 , pares de iones, radicales H^* y protones H^+ [13]. Sin embargo, parece ser que la naturaleza física de las especies que se difunden, especialmente su carga eléctrica, sólo puede ser descrita considerando su interacción con la especie aceptora.

En cuanto a las especiesceptoras, es posible encontrar detalles referentes a las teorías de difusión superficial y cálculos para el *spillover* de hidrógeno en carbón [14, 15], Al_2O_3 , SiO_2 , zeolitas [16], WO_3 , MoO_3 [17] y ZrO_2 [18]. En estos soportes, la naturaleza de los sitios aceptores del H_2 cambia de un material aceptor a otro y sólo se ha conseguido su identificación en unos pocos casos. Respecto a la alúmina, la sílice y las zeolitas, se considera que los grupos hidroxilos de la superficie pueden actuar como sitios aceptores del H_2 [19, 20, 21]. Por esto, algunos autores relacionaron los fenómenos de *spillover* con la acidez de las fasesceptoras. Sin embargo, Martín y col. [22] estudiaron el *spillover* sobre óxidos inorgánicos con distinta acidez y no encontraron una correlación simple entre el H_2 difundido y la acidez de las fasesceptoras. Además, concluyeron que existen otros factores que afectan a los fenómenos de *spillover*, tales como: el tipo de enlaces O-H y la densidad superficial de O-H. Más recientemente, Hattori [23] ha relacionado los sitios aceptores con ácidos de Lewis que actúan de la siguiente manera: el átomo de hidrógeno sale del metal, se difunde por la superficie del soporte hasta un sitio ácido de Lewis, donde pierde un electrón y se convierte en un protón. El protón se estabiliza en el átomo de oxígeno cercano al sitio ácido de Lewis. El electrón atrapado en el sitio de Lewis puede reaccionar con un segundo átomo de hidrógeno para formar un hidruro que se estabiliza en el sitio ácido de Lewis. En conjunto, la molécula de hidrógeno se convierte en un protón y un hidruro, y el sitio de Lewis pierde su naturaleza. El sitio ácido protónico así formado puede actuar como sitio catalíticamente activo en reacciones ácidas.

El *spillover* de hidrógeno se relaciona con un aumento en las propiedades de adsorción e intercambio isotópico, con la promoción del efecto SMSI (*Strong Metal Support Interaction*), entre otros. Respecto a su influencia en los procesos catalíticos, se ha hablado de su efecto para

mantener limpias las superficies de los catalizadores, creando o regenerando sitios activos a través de un mecanismo de control remoto, aumentando la actividad e inhibiendo la desactivación, tal y como se observa en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación [11]. En general, se ha estudiado el *spillover* desde dos puntos de vista, uno en el cual el fenómeno producía cambios estructurales o inducía nuevos comportamientos catalíticos en las diversas fases, y otro en el que era el propio hidrógeno difundido el que reaccionaba y participaba en el proceso catalítico. Respecto a esta última función, tanto Antonucci y col. [24] como Ceckiewicz y col. [25] encontraron un importante aumento de la actividad catalítica en la hidrogenación de benceno en catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃, debido al *spillover* de H₂. Se ha demostrado que el *spillover* de hidrógeno reacciona con otras especies orgánicas adsorbidas, participando, por ejemplo, en la hidrogenación de etileno [26] e i-buteno [27].

2.2.3 Selección del soporte

En el capítulo anterior se habló de que se utilizaría el concepto de Song [28] para proteger al metal en el catalizador preparado del presente trabajo, principalmente, la existencia de un sistema poroso bimodal con cavidades grandes y pequeñas. El material seleccionado como soporte que se utilizará será la zeolita comercial modernita (CBV 21A) que, además de cavidades grandes y *side-pockets*, posee las siguientes características:

- ✚ Área superficial nominal: 500 m²/g.
- ✚ Cation nominal: amonio. Modificación de la acidez mediante tratamiento térmico.
- ✚ Alta cristalinidad.

2.2.3.1 Características de la zeolita mordenita (MOR)

La mordenita está compuesta por unidades finitas de 12 átomos de Si o Al [29]. Las unidades de construcción finitas, llamadas PerBUs (*Periodic Building Units*), están compuestas de 2 unidades 5-1, ver figura 2.4 a) y b). La PerBU bidimensional es obtenida cuando la unidad de 12 átomos presenta un movimiento de traslación a lo largo del plano c y uno de rotación de 180° sobre el plano acompañado por un movimiento de ½ c. Las PerBUs son conectadas

formando una capa con una unidad repetitiva rectangular, ver figura 2.5. Durante la unión de las PerBUs bidimensionales para formar la estructura de la mordenita, se forman cadenas tejidas (*Saw Chains*) a lo largo del plano c con una distancia aproximada de 7.5 Å, ver figura 2.6.

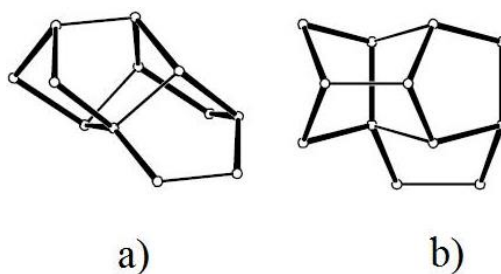


Figura 2. 4. Unidad finita de 12 átomos vista en diferentes ángulos.

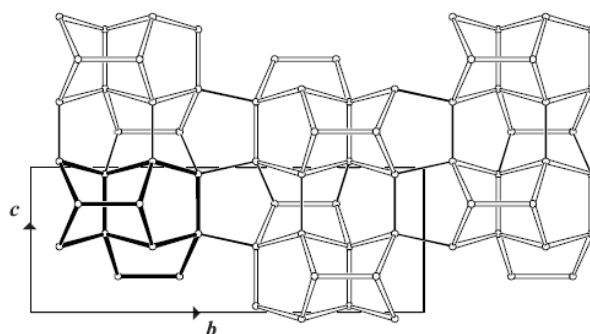


Figura 2. 5. Forma bidimensional de la PerBU.

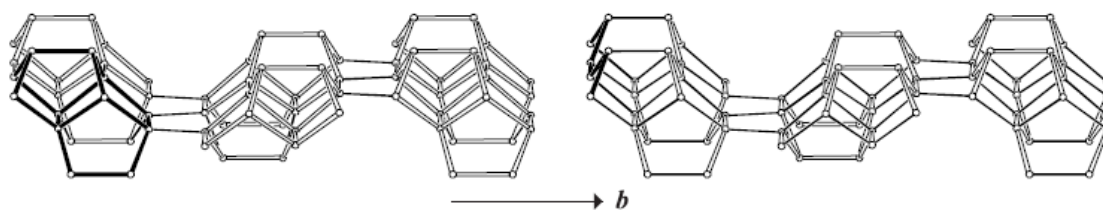


Figura 2. 6. Formación de cadenas tejidas durante la unión de las PerBUs.

Canales y/o cajas

En la mordenita hay canales sinusoidales (con ventanas limitadas de 8 anillos) paralelos al plano b que interceptan con canales de 8 y 12 anillos paralelos al plano c.

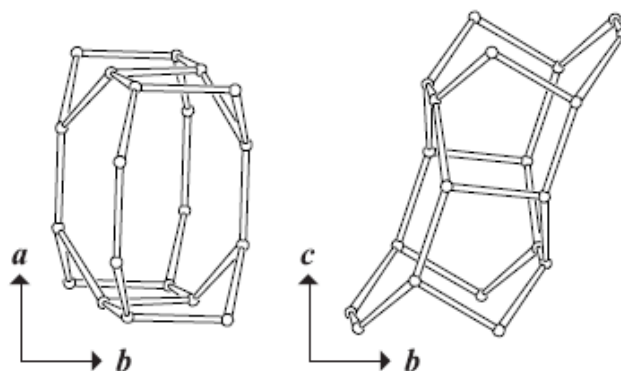


Figura 2. 7. Canal sinusoidal de anillos de 8 miembros visto a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha).

La figura 2.7 muestra los canales sinusoidales de anillos de 8 miembros vistos a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha) formado por: 4 unidades de anillos de 5 miembros, 2 unidades de anillos de 8 miembros paralelos al plano b y 2 unidades de anillos de 8 miembros paralelos al plano c .

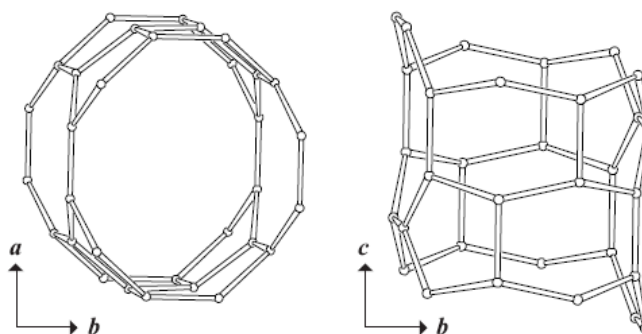


Figura 2. 8. Canal sinusoidal de un anillo de 12 miembros visto a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha).

La figura 2.8 muestra los canales sinusoidales de un anillo de 12 miembros visto a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha) formado por: 4 unidades de anillos de cinco miembros, 4 unidades de anillos de 6 miembros, 2 unidades de anillos de 8 miembros y 2 unidades de anillos de 12 miembros.

La figura 2.9 muestra las cavidades interconectoras de anillos de 8 miembros vista a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha) formada por: 2 unidades de anillos de 4 átomos,

8 unidades de anillos de 5 miembros, 2 unidades de anillos de 6 miembros y 2 unidades de anillos de 8 átomos.

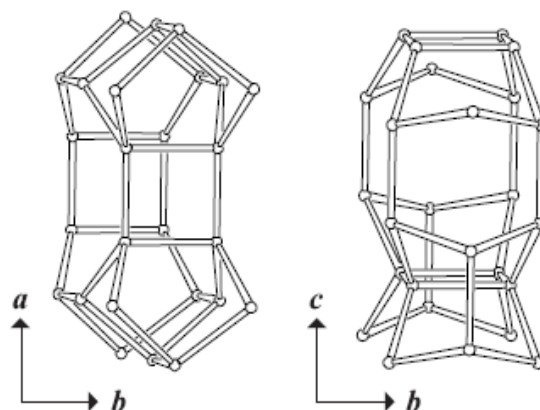


Figura 2. 9. Cavidad interconectora de anillos de 8 miembros vista a lo largo de c (izquierda) y a lo largo de a (derecha).

Mientras que, la figura 2.10 muestra la interconexión de los canales sinusoidales mediante las cavidades interconectoras.

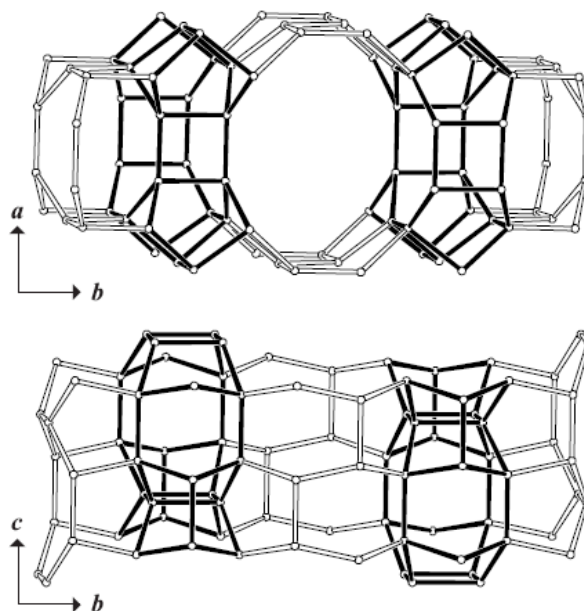


Figura 2. 10. Canales de anillos 8 y 12 átomos conectados a través de cavidades interconectoras.

Datos cristalográficos

Los datos cristalográficos que presenta la mordenita se resumen a continuación:

- ✚ Simetría: ortorrómbica.
- ✚ Grupo espacial: Cmc_m.
- ✚ Parámetros de celda unitaria: $a = 18.3 \text{ \AA}$, $b = 20.5 \text{ \AA}$, $c = 7.5 \text{ \AA}$.
- ✚ Unidad de construcción secundaria: 5-1.
- ✚ Composición química: $Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}] * 24H_2O$.
- ✚ Longitud de los canales: [001] anillos 12 miembros: $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ y [001] anillos 8 miembros: $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$.

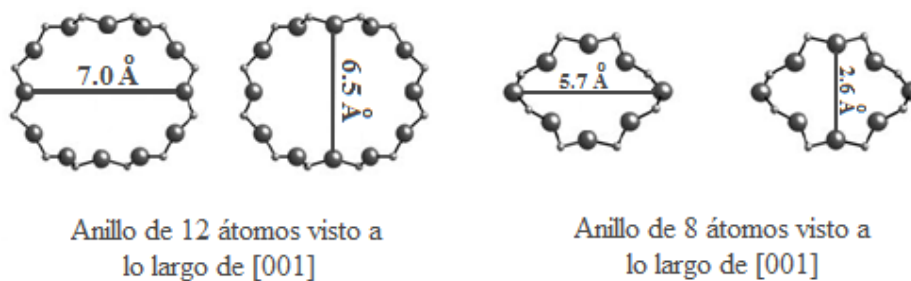


Figura 2. 11. Longitud formada por los anillos de 8 y 12 átomos.

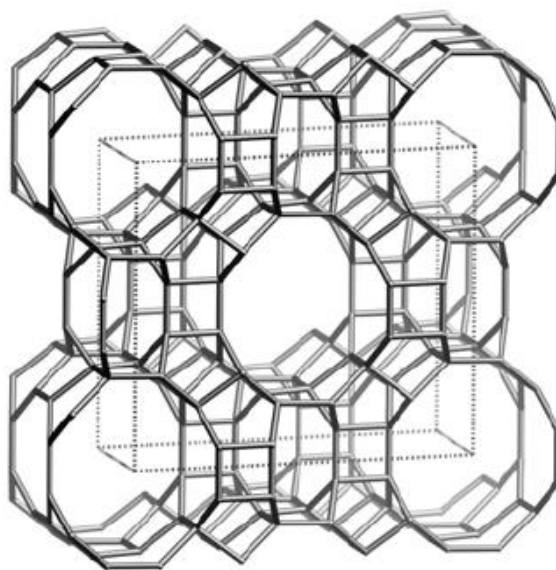


Figura 2. 12. Red cristalina de la zeolita mordenita.

La estructura de la mordenita contiene canales paralelos no interconectados, como se observa en la figura 2.13. El sistema poroso consiste de canales tubulares (canales principales y paralelos) y canales laterales (*side-pockets*). Los canales principales consisten de anillos de 12 miembros con una forma elíptica de aproximadamente $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$. Los canales paralelos consisten de anillos de 8 miembros con una apertura de aproximadamente $5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$. Ambos canales se encuentran paralelos al plano c. La mordenita presenta otro tipo de cavidad formada por anillos de 8 miembros llamada *side-pocket* con una apertura de aproximadamente $3.4 \times 4.8 \text{ \AA}$, el cual une a los canales principales y a los canales paralelos. Los *side-pockets* se encuentran paralelos al plano b [30].

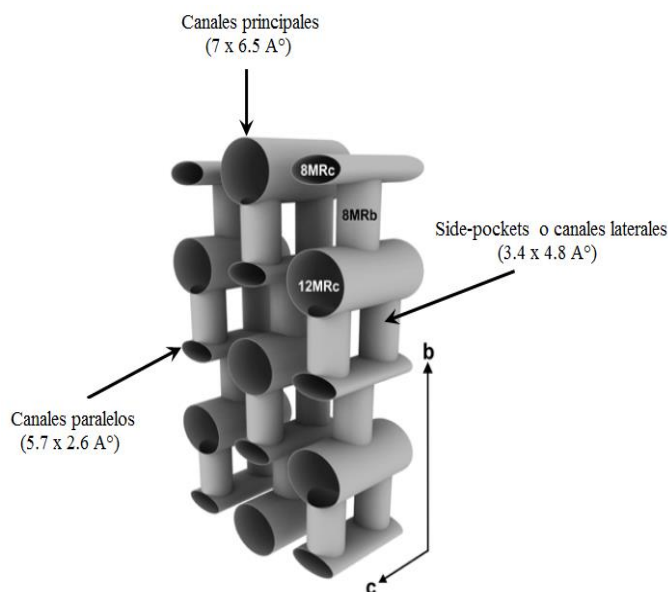


Figura 2. 13. Distribución de los canales de la mordenita.

2.2.3.2 Sitios catiónicos de la mordenita

Tomando como referencia las figuras 2.14 y 2.15, generalmente, el sitio I se encuentra en el centro del anillo de 8 miembros y en la mordenita natural puede estar ocupado al menos por Na^+ , K^+ y Ca^{2+} en estados completamente hidratados. Por ejemplo, en la mordenita ácida, el Na^+ residual de algún proceso de intercambio iónico puede estar ocupando este sitio. Los sitios II, III y IV están localizados en las cavidades interconectadas (*side-pockets*) entre los

canales grandes y pequeños [31]. El sitio II está generalmente ocupado sólo por agua o por un catión K^+ en su forma deshidratada. El sitio III está ocupado sólo por agua o por el catión Ca^{2+} en su forma deshidratada. El sitio IV está ocupado por el catión K^+ en ambas formas, hidratado y deshidratado o por el catión Ca^{2+} sólo en su forma deshidratada. Los sitios V, VI y VIII están todos localizados en el canal principal. El sitio V está ocupado sólo por agua. El sitio VI está ocupado por agua, K^+ en su forma hidratada, por K^+ y Ca^{2+} , ambos en su forma deshidratada. El sitio VIII está ocupado por agua y por el catión K^+ en su forma hidratada.

Los estudios de Mortier [32, 33, 34] mostraron que sólo pequeños cambios ocurren en los anillos de 12 miembros a pesar de la amplia variación en la ocupación de cationes. En la mordenita hidratada muchos de los cationes están localizados en los canales principales. En la mordenita deshidratada las cavidades principales se encuentran virtualmente libres de cationes y el sistema de cavidades interconectadas de anillos de 8 miembros (*side-pockets*), los sitios II y IV están virtualmente bloqueados. En un intercambio iónico de Ca (88 % Ca^{2+} , 12 % H^+), al menos la mitad de los iones de Ca^{2+} fueron localizados en los anillos de 8 miembros, mientras que los iones de Ca restantes fueron localizados en los sitios VIII de los canales principales.

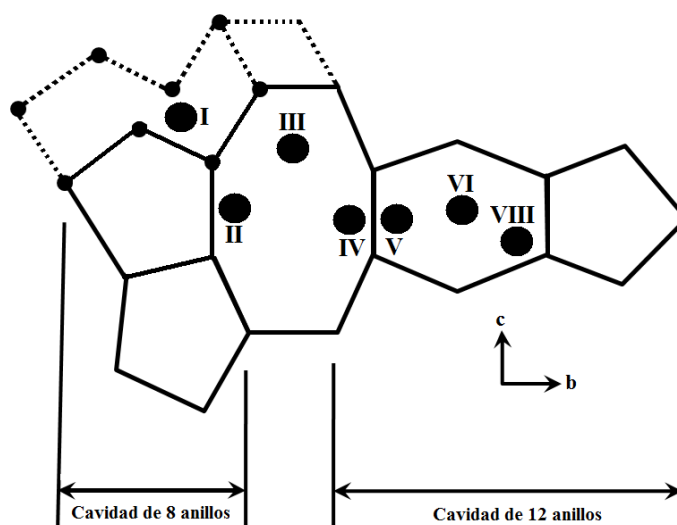


Figura 2. 14. Diagrama esquelético simplificado con los sitios más importantes.

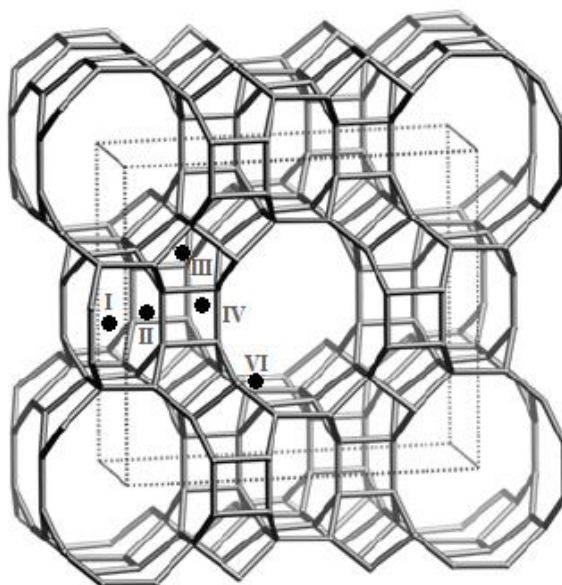


Figura 2. 15. Representación de los sitios cationicos de la mordenita.

2.2.4 Fases activas en hidrogenación

En los catalizadores metálicos, el metal noble más ampliamente utilizado es el Pt y en algunas ocasiones se utilizan los metales de Pd, Ir, Re, Rh o combinación con Pt. Los problemas presentados con este tipo de metales son sus altos costos y su fácil desactivación ante compuestos azufrados. Por otro lado, desde 1899 se estableció que el Ni reducido presenta la misma actividad hidrogenante del etileno o acetileno a etano bajo condiciones similares de reacción que partículas de Pt. Entonces, se trabajará con Pt y se tratará de substituir o al menos disminuir su contenido con Ni.

2.2.4.1 Métodos de incorporación de la fase activa al soporte

Después de seleccionar el soporte, el siguiente paso es la selección del método de incorporación de la fase metálica al soporte.

Para llevar a cabo este proceso, se tendrá en cuenta lo siguiente:

- ✚ Facilidad del procedimiento a seguir.
- ✚ La homogeneidad del producto obtenido.
- ✚ Estabilidad.
- ✚ Reproducibilidad.

Debido a que el método de incorporación de la fase activa al soporte es un proceso que permite la optimización de las propiedades físicas requeridas, la selección cuidadosa de éste es especialmente importante cuando se trabaja con metales del grupo VIII, caracterizados por presentar alta actividad, principalmente hidrogenante, con cargas metálicas bajas, cercanas al 1 % en peso. Dado su elevado costo económico, es importante que el metal quede altamente disperso.

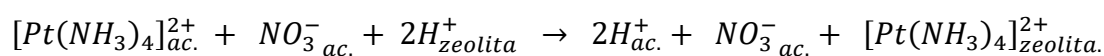
Para lograr una alta dispersión de las partículas metálicas, se analizarán los siguientes métodos de incorporación:

1. Intercambio iónico.
2. Humedad incipiente o impregnación por volumen de poro.
3. Depósito–precipitación.

A continuación, se presentan las bases teóricas de cada una de estas metodologías.

1. Intercambio iónico cuando el soporte es zeolita.

El intercambio iónico se define como el desplazamiento de un ion que está interaccionando electrostáticamente (compensación de cargas en una estructura) por otra especie iónica. Este método es ampliamente utilizado para preparar catalizadores de Pt soportados. La ecuación siguiente representa el intercambio iónico del catión que contiene al Pt por los protones de la zeolita:



Los iones NO_3^- y 2H^+ son eliminados por filtración y lavados subsecuentes.

A la cantidad total de sitios de intercambio en la zeolita, se conoce como capacidad de intercambio y se calcula considerando cada átomo de aluminio tetracoordinado con átomos de oxígeno y que se requiere un catión intercambiable equivalente para neutralizar la carga eléctrica.

La velocidad y extensión del intercambio iónico depende de:

- La naturaleza de las especies catiónicas, su tamaño y carga.
- La temperatura a la cual se lleva a cabo el intercambio iónico.
- La concentración de las especies catiónicas en la solución.
- El anión asociado con el catión en solución.
- La relación Si/Al de la zeolita.

2. Humedad incipiente o impregnación por volumen de poro.

En la impregnación por volumen de poro se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo, aproximadamente igual a su volumen de poro. Este método se utiliza en aquellos casos en los que se pretende conseguir catalizadores con cargas metálicas altas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas del metal, ya que el soporte se recubre del material activo de una forma poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja.

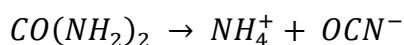
3. Depósito-precipitación.

Este método consiste en hacer precipitar los precursores de una sal metálica en solución en el área superficial de un soporte poroso, evitando la precipitación masiva de los iones metálicos en la solución o en los poros del soporte. Para lograr esto, se utiliza un agente basificante que incrementa gradual y paulatinamente el valor del pH de una solución inicialmente ácida que contiene al soporte en suspensión.

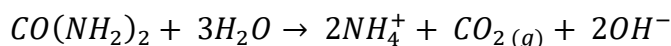
Depósito–precipitación por hidrólisis retardada

La adición de un agente basificante como el NaOH a la solución que contiene el soporte en suspensión y el precursor de la sal metálica, no conduce a un incremento gradual y homogéneo en la concentración de OH^- requerida para llevar a cabo dicho método. Debido a que al agregar la solución basificante en la suspensión, el pH adquiere valores altos locales por arriba de la curva de supersolubilidad en el seno de la solución, esto conlleva a una precipitación, tanto en el seno de la solución, como en la superficie del soporte en forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. A menudo, los núcleos formados de esta manera no son muy estables y crecen en gran tamaño para luego redisolverse después que la solución es homogenizada. Para evitar este tipo de problemas, se utiliza como agente basificante la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). El método depósito–precipitación fue desarrollado por Geus [35] y, posteriormente, estudiado por Burattin y col. [36, 37, 38, 39]. Este método ha sido aplicado para preparar catalizadores de Ni soportados en sílice, inicialmente. Posteriormente, se ha aplicado en soportes de HB-Zeolita [40], MCM-41 [41], SBA-15 [42], TiO_2 [43] y Al_2O_3 [44]. Además, se ha utilizado para depositar otros metales como Au [43] y Pt [44].

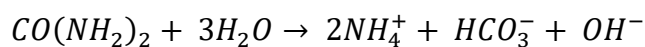
La descomposición térmica de la urea conduce a la formación de iones cianato y amonio, tal como se muestra en las siguientes ecuaciones químicas:



En solución ácida, la hidrólisis de la urea puede escribirse como:



En soluciones neutras y básicas, la reacción es:



La velocidad de hidrólisis de la urea aumenta conforme aumente la temperatura, donde la temperatura óptima para llevar a cabo esta reacción se ha reportado de 90 °C.

Las ventajas que presenta este método son:

- ✚ Altas cargas metálicas, 30 – 40 % en peso.
- ✚ Alta dispersión del metal.
- ✚ Tamaño de partícula pequeño, similar al obtenido por intercambio iónico.
- ✚ Interacciones fuertes metal – soporte con el fin de evitar sinterización.
- ✚ Es un método altamente reproducible.

Otras etapas importantes que pueden afectar el tamaño de partícula y la concentración de las especies activas sobre el soporte durante la preparación de los catalizadores de metal/zeolita son [45]:

1. Calcinación.
2. Reducción.

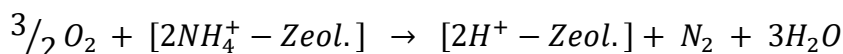
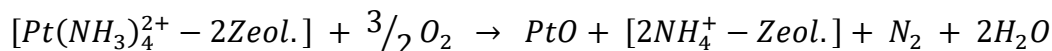
A continuación, se presentan las bases teóricas de cada una de estas etapas, las cuales cambian dependiendo el metal con el que se está trabajando y recordando que los catalizadores están formados por Pt y Ni sobre HMOR.

2.2.4.2 Calcinación de las especies metálicas

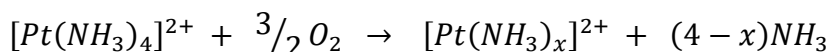
Calcinación de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{HMOR}$

El propósito de esta etapa es remover el agua y destruir los ligantes (NH_3) del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. La calcinación es la etapa más importante en la preparación de catalizadores Pt/zeolita, debido a que controla la localización de los cationes y el crecimiento de las partículas metálicas durante la etapa de reducción [8]. En la calcinación de precursores aminados se recomienda una baja velocidad de calentamiento, aproximadamente de $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo alto de oxígeno, esto con el fin de evitar la autorreducción del ion metálico por los ligantes amín (NH_3) [9, 45, 46]. Estas condiciones de flujo de oxígeno disminuyen las presiones parciales de desorción del agua y del NH_3 . La conversión esencialmente completa de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a PtO se lleva a cabo a $400\text{ }^\circ\text{C}$, según experimentos realizados por Chmelka y col. [47], en los cuales

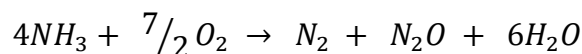
ellos realizan la oxidación del complejo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ a tres temperaturas diferentes en un flujo de exceso de oxígeno. Las reacciones de calcinación relevantes a 400 °C son:



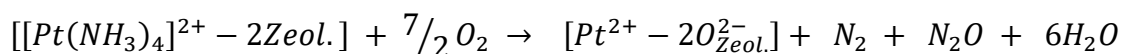
Algunos autores afirman que durante la etapa de calcinación únicamente se remueven los ligantes amín (NH_3) y el Pt queda como Pt^{2+} balanceado por los oxígenos de la estructura de la zeolita. Esta descomposición se lleva a cabo en diferentes etapas conforme la temperatura de calcinación se va incrementando según la siguiente ecuación química:



En el complejo $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, dos de los ligantes amín son oxidados a 270 °C, otro a 340 °C y el último a 400 °C. La oxidación de los ligantes amín produce principalmente N_2 , N_2O y H_2O . La reacción de oxidación total es:



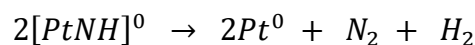
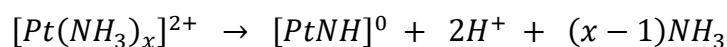
Por lo tanto, la ecuación general que describe la formación del catión unido electrostáticamente por los átomos de oxígeno de la zeolita es:



Durante el tratamiento de calcinación, el catalizador debe de adquirir un color verde característico como indicativo de la presencia de Pt^{2+} coordinado con la red de la zeolita. Aparentemente, la autorreducción de $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ es mucho más difícil de evitar, dando un incremento en la formación de partículas metálicas de Pt, las cuales son oxidadas a PtO o PtO₂. Algunos estudios reportan que se obtiene un color verde grisáceo causado por la presencia de una mezcla de Pt^{2+} y PtO. El color verde cambia a gris durante la etapa de reducción de los iones de Pt^{2+} , indicando la formación de platino metálico [9, 45, 46]. El color verde se desvanece después de exposiciones prolongadas al aire del ambiente. Esto se ha examinado mediante

espectrometría UV-Vis de una muestra de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]/\text{HZSM-5}$ calcinada a $450\text{ }^\circ\text{C}$, después de exponer las muestras al ambiental por un cierto tiempo. Eventualmente, los picos obtenidos disminuyen conforme aumenta el tiempo de exposición.

Además, existe la posibilidad de que los iones de Pt sean reducidos por los ligantes NH_3 , este proceso es llamado autorreducción. A temperaturas superiores a $200\text{ }^\circ\text{C}$, una reacción de autorreducción puede tomar lugar de forma simultánea, según las siguientes ecuaciones químicas:



A temperaturas superiores a los $400\text{ }^\circ\text{C}$, las partículas metálicas de Pt descomponen el NH_3 liberado para dar N_2 y H_2 . En esta atmósfera (conteniendo NH_3 y H_2), pueden ser formados complejos neutrales móviles, tales como $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2)]^0$. Estos complejos pueden difundirse rápidamente en la zeolita, formando partículas grandes de Pt (tamaños mayores a los canales de la zeolita).

Como resultado de esta “autorreducción”, las partículas de Pt metálico formadas serán oxidadas a PtO y PtO₂ durante dicha calcinación.

Calcinación de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}/\text{HMOR}$

Una vez anclada la especie metálica, se procede a eliminar los ligantes aqua que presenta el complejo de Ni mediante la etapa de calcinación con el propósito de obtener especies oxidadas que serán más fáciles de activarlas mediante la etapa de reducción. Existen tres formas en las que el Ni^{2+} se encuentra sobre las zeolitas, estas especies son: NiO, Ni(OH)₂ y NiAl₂O₄ [48]. De las especies anteriores, la especie de Ni(OH)₂ es resultado de la interacción de los iones de Ni^{2+} con los grupos hidroxilos (sitios ácidos de Brönsted) de la zeolita y la interacción de los iones de Ni^{2+} con las especies de Al activas (sitios ácidos de Lewis) guían a la formación de NiAl₂O₄.

2.2.4.3 Reducción de las especies metálicas

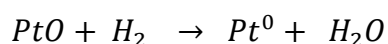
Reducción de PtO_x/HMOR.

La etapa de reducción de los óxidos metálicos se realiza con la finalidad de obtener partículas metálicas. La reacción de reducción se lleva a cabo con hidrógeno molecular. La reducibilidad de los iones metálicos en las zeolitas dependen de varios factores, tales como:

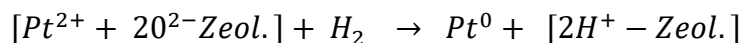
- Estructura de la zeolita.
- La localización del ion en ciertas cajas.
- Accesibilidad.
- Coordinación con los ligantes.
- Efectos debido a otros iones existentes (bloqueo o anclaje).

Cuando se reduce Pt en las zeolitas y dado que se encuentran dos especies PtO y Pt²⁺, durante la etapa de reducción ocurren dos procesos diferentes.

Durante la reducción del óxido de Pt se produce agua, tal como se observa en la siguiente reacción química:



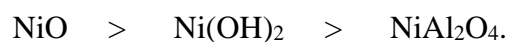
Mientras que, en la reducción de Pt²⁺ se producen protones, tal como se observa en la siguiente ecuación química:



El Pt metálico al estar en contacto con los sitios ácidos de la zeolita, sus electrones son sustraídos, creando una partícula deficiente de electrones. Se ha afirmado que la carga parcial positiva sobre el Pt metálico es responsable de las propiedades peculiares de los catalizadores. Además, el enlace entre el sitio aceptor y el metal deficiente de electrones es débil [49].

Reducción de los óxidos de Ni

Las especies de Ni^{2+} pueden ser reducidas a níquel metálico, utilizando un flujo de H_2 . El grado de reducción depende principalmente de las especies de Ni^{2+} y disminuye según el siguiente orden:



Dependiendo del método de incorporación de la fase metálica sobre el soporte, es el tipo de especie de Ni formado, por ejemplo, cuando se utiliza el método de impregnación por humedad incipiente, se generan especies NiO. Por otro lado, cuando se utiliza la técnica de depósito-precipitación, se obtienen especies filosilicatos de Ni, los cuales son más difíciles de reducir que las especies enunciadas anteriormente.

2.3 El diésel

El estudio realizado podría encontrar una aplicación en el mejoramiento de las propiedades de ignición del diésel; así que, a continuación, se hablará de este combustible. Se trata de una mezcla de hidrocarburos de composición química no definida en su totalidad. La composición química del diésel depende en mayor medida del intervalo de ebullición al que se fracciona y el rendimiento de acuerdo con la proporción de mezcla (súper ligero, ligero, pesado y extra pesado), debido a que son pocos los procesos químicos destinados a transformar el petróleo crudo en diésel. El diésel se obtiene mayormente de procesos de fraccionamiento o destilación atmosférica. Un volumen importante proviene del proceso de destilación primaria, de la cual se separa la fracción de hidrocarburos que destilan entre 250 y 370 °C.

En el diésel que produce Petróleos Mexicanos, ya sea automotriz, industrial o marino, predominan los hidrocarburos no volátiles de tipo parafínico, principalmente de entre 11 y 22 átomos de carbono. También, están presentes algunos compuestos de la familia de los aromáticos, cuya concentración por cuestiones de normatividad, no puede ser superior a 30 % en volumen. Por lo anterior, es prácticamente imposible hablar de una composición química generalizada y definida para los hidrocarburos que componen el diésel que se vende en el país.

En consecuencia, las especificaciones para la industria petrolera establecen las características que debe cumplir el diésel en función de los requerimientos tecnológicos de los motores y equipos, independientemente de la composición química.

El diésel se emplea como combustible automotriz y se produce en todas las refinerías del país. Por ahora se importa el 27 % de las necesidades de diésel del país.

2.3.1 PEMEX Diésel Ultra Bajo Azufre (UBA)

Mezcla de hidrocarburos parafínicos, olefínicos y aromáticos derivados del procesamiento del petróleo crudo como destilados intermedios. Este producto se emplea como combustible automotriz. Se produce principalmente en las refinerías de Tula, Salamanca, Minatitlán y Cadereyta. En la actualidad, PEMEX distribuye diésel de ultra bajo azufre en las zonas metropolitanas de Valle de México y Monterrey, así como en las principales ciudades de la Frontera Norte. En tanto que, en la ZM Guadalajara la cobertura es parcial. Las características que debe cumplir este combustible se resumen en la tabla 2.1 [50].

Hoy en día, el proceso de fabricación del diésel es muy complejo y comprende elegir y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas, al resultado de esta mezcla se le conoce como pool de diésel.

Dependiendo del tipo de refinería, pueden formar parte de la formulación del diésel los destilados medios siguientes:

- ✚ De la destilación atmosférica de petróleo crudo.
- ✚ De hidrocraqueo.
- ✚ De hidroconversión.
- ✚ De FCC (aceite cíclico ligero).
- ✚ De cracking térmico (reductora de viscosidad o coquización retardada de residuos).

Tabla 2. 1. Propiedades físico-químicas del diésel PEMEX UBA.

Propiedad	Valor
Compuestos aromáticos (% vol. máx.)	35
Azufre (mg/kg máx.)	15
Temperatura máxima para el 10 % de destilación (°C)	275
Temperatura mínima de inflamación (°C)	45
Temperatura de auto ignición (°C)	254 – 285
Gravedad específica 20/4 °C	Menor a 1
Color (ASTM D-1500)	2.5 máximo
Olor	Característico a hidrocarburo
Viscosidad cinemática a 40 °C (mm ² /s)	1.9 – 5.8
Límites de explosividad	Inferior: 0.6 Superior: 6.5
Solubilidad en agua (g/100 mL a 20 °C)	Insoluble

2.3.2 Propiedades del diésel

2.3.2.1 Índice de cetano

Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición del diésel [51]. El índice de cetano mide qué tan propensa es una mezcla de combustible de llegar a su punto de auto ignición al ser suministrada al motor. El número de cetano es tal vez el parámetro más importante para caracterizar un combustible que se emplea en un motor diésel. En principio, entre mayor sea el valor del número de cetano, será mejor el desempeño del motor, aunque a valores superiores de 60, ya no proveen beneficios significativos [52]. La escala del índice de cetano se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos, el n-hexadecano y el heptametilnonano. El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100. El heptametilnonano tiene un

periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. Típicamente, los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición.

En el diésel, el índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tienen un índice de cetano bajo. Por ello, el porcentaje de gasóleos desintegrados en el diésel, se ve limitado por su contenido de aromáticos.

Muchos otros factores también afectan el índice de cetano, así por ejemplo, la adición de alrededor de un 0.5 % de aditivos mejoradores de cetano, incrementan el cetano en 10 unidades. Estos aditivos pueden estar formulados con base en alquilnitros, amil nitratos primarios, nitritos o peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de NOx. El índice de cetano es una propiedad muy importante, sin embargo, existen otras relevantes que caracterizan la calidad del combustible.

2.3.2.2 Azufre

El azufre está presente naturalmente en el petróleo. Si el azufre no es eliminado durante los procesos de refinación, contaminará al combustible. La reducción del límite de azufre en el diésel a 0.05 % en peso es una tendencia mundial.

2.3.2.3 Densidad y viscosidad

La alta densidad y viscosidad del combustible resultan en un mayor contenido de aromáticos polinucleares y consecuentemente éstos afectan el ciclo de compresión e ignición del motor, causando una deficiente combustión del diésel al prolongar el periodo de retardo del encendido y, por consiguiente, hay un incremento en las emisiones de partículas sólidas totales y consumo de diésel. Se ha encontrado, además, que la viscosidad influye en el tiempo de inyección, si este sistema está controlado mecánicamente.

2.3.2.4 Aromáticos

Los aromáticos contenidos en el diésel están constituidos por varios anillos de benceno, por lo que, se les denomina poliaromáticos y como se mencionó afectan directamente en las

propiedades de ignición del diésel. El alto contenido de poliaromáticos afecta la combustión y la formación de partículas volátiles y las emisiones de hidrocarburos poliaromáticos. El contenido de aromáticos influye en la temperatura de la flama y, por lo tanto, en las emisiones de NO_x durante la combustión. La influencia del contenido de poliaromáticos en el combustible, afecta la formación de partículas volátiles y las emisiones de este tipo de hidrocarburos en el tubo de escape.

2.3.2.5 Lubricidad

El motor diésel, a falta de un sistema de lubricación externa, depende de las propiedades lubricantes del diésel para asegurar una operación apropiada. Se piensa que los componentes lubricantes del diésel son los hidrocarburos más pesados y las sustancias polares. Los procesos de refinación para remover el azufre del diésel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta.

2.3.3 Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento es un proceso para eliminar heteroátomos indeseables (azufre, nitrógeno, oxígeno, halógenos y trazas de metales pesados) al reaccionar con hidrógeno. También, se utiliza para proporcionar estabilidad química a los productos derivados del petróleo y, por lo general, implica la conversión de hidrocarburos insaturados, tales como: olefinas y las diolefinas inestables (que forman gomas) a parafinas [53].

Cuando se emplea el proceso, específicamente para la eliminación de azufre, se denomina hidrodesulfuración (HDS). El azufre se elimina de los productos refinados del petróleo, como la gasolina, combustible de aviación, queroseno, combustible diésel y aceites lubricantes. El propósito de eliminar el azufre es reducir las emisiones de SO₂ que resulta de la combustión. A pesar de que hay cerca de 30 procesos de hidrotratamiento para la concesión de licencias, la mayoría de ellos tienen esencialmente un esquema de proceso y diseño de catalizador para la obtención de un producto de bajo azufre y alto número de cetano. Brevemente, el aceite ligero de primaria alimentado se mezcla con gas rico en hidrógeno, la

mezcla se precalienta con el producto de reacción y, posteriormente, se calienta a la temperatura adecuada de entrada del reactor. La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo en el intervalo de temperatura entre 340 a 400 °C, lo cual depende de la actividad catalítica y así minimizar las reacciones de craqueo, ver figura 2.16. En presencia de catalizadores de sulfuros metálicos, el hidrógeno reacciona con el aceite para producir ácido sulfhídrico, amoníaco, hidrocarburos saturados y metales libres.

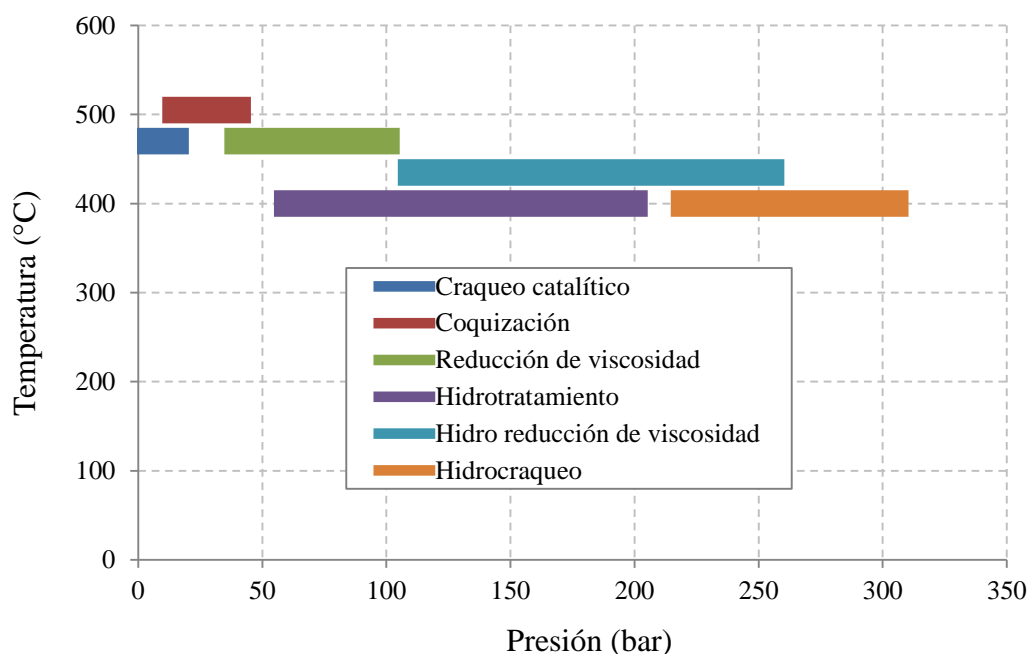


Figura 2. 16. Condiciones de operación de procesos de aumento en la producción y mejora en la calidad del diésel.

Los metales permanecen en la superficie del catalizador y los demás productos salen del reactor mezclados con la corriente de aceite-hidrógeno. El efluente del reactor se enfría antes de separar el aceite del gas rico en hidrógeno. El diésel y los hidrocarburos ligeros pasan a un separador, con el fin de eliminar el ácido sulfhídrico restante. La corriente de gas rica en hidrógeno puede ser tratada para eliminar ácido sulfhídrico y amoníaco. Posteriormente, se recircula la corriente de hidrógeno tratada al reactor.

2.3.3.1 Catalizadores de hidrotratamiento

Los catalizadores desarrollados para hidrotratamiento incluyen sulfuros de tungsteno y molibdeno soportados en alúmina. Los sulfuros de Mo (o W) mejoran su actividad mediante la adición de cobalto o níquel. Los catalizadores de HDS, además pueden completar algunas reacciones de hidrogenación. Los catalizadores de HDS soportados en alúmina son usados hoy en día, debido a que han demostrado ser altamente selectivos, fáciles de regenerar y resistentes a envenenamiento. El catalizador más económico para la eliminación de azufre es el sulfuro $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Si la corriente de hidrocarburos presenta un alto contenido de nitrógeno, se requieren catalizadores formados por sulfuros de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 2. 2. Características de los catalizadores NiMoS.

Característica	Valor
Diámetro nominal del catalizador (in)	1/8 – 1/20
Longitud promedio del extruido (in)	~1/4
Densidad del catalizador (lb/ft ³)	30 – 50
Área superficial (m ² /g)	200 – 300
Contenido de Ni (% en peso)	0 – 6
Contenido de Co (% en peso)	0 – 6
Contenido de Mo (% en peso)	5 – 15

Antes de su uso, por lo general, los catalizadores están en estado oxidado y para usarse en el proceso son activados mediante la transformación a la forma de sulfuros metálicos mediante la reacción con disulfuro de carbono, mercaptanos o sulfuro de dimetilo. Los catalizadores de CoMoS son selectivos para la eliminación de azufre y los catalizadores NiMoS son los adecuados en presencia de corrientes con cierto contenido de nitrógeno, aunque ambos tipos de catalizadores removerán tanto el azufre como el nitrógeno. Los catalizadores de NiMoS tienen una actividad de hidrogenación mayor que los CoMoS , lo que se traduciría, en las mismas condiciones de operación, en una mayor saturación de anillos aromáticos.

Los fabricantes de catalizadores de hidrotratamiento trabajan para desarrollar nuevos catalizadores de alta actividad que permitan a las refinerías alcanzar los nuevos lineamientos ambientales con respecto al contenido de azufre, sin tener que construir reactores adicionales.

Si se desea mejorar la actividad catalítica, la opción más utilizada en diferentes procesos es el incremento de la temperatura. Para el caso del diésel que se analiza en este estudio, ocurren los problemas, tales como: a temperaturas altas se presentan reacciones de craqueo y el consumo de hidrógeno se incrementa rápidamente. Otro problema, ya mencionado anteriormente, es la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, la cual está restringida por el equilibrio termodinámico a altas temperaturas, tal como se observa en la figura 2.17 [54].

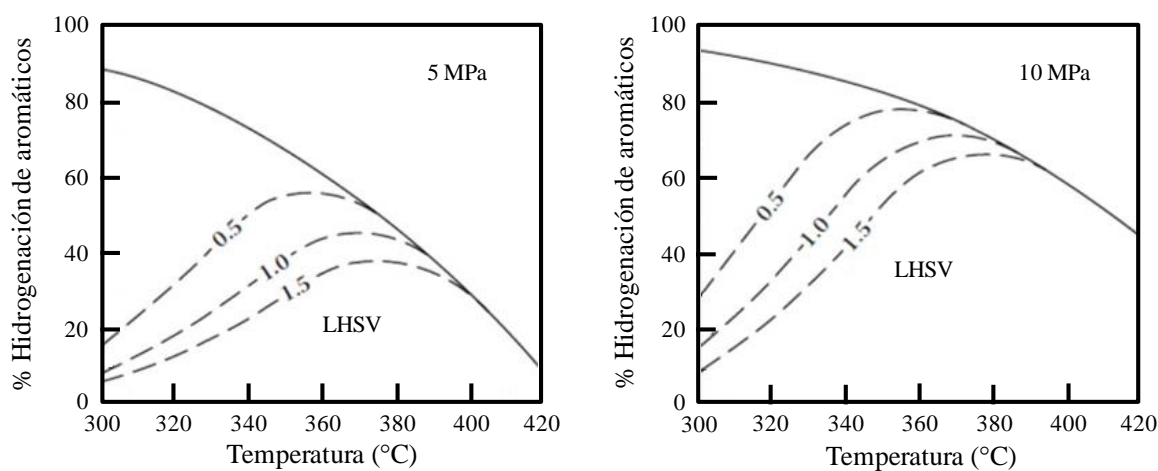


Figura 2. 17. Equilibrio termodinámico de la reacción de hidrogenación de aromáticos.

2.3.3.2 Tecnologías para el hidrotratamiento del diésel

Se debe recordar que, en el caso del diésel, además de eliminar al azufre, se requiere una hidrogenación extensiva. El hidrotratamiento de diésel es una de las actividades de refinación más cambiantes de hoy en día. Con el fin de satisfacer la creciente demanda de diésel, las refinerías se enfrentan al reto de maximizar su mezcla de diésel. Al mismo tiempo para cumplir con las normas, el hidrotratamiento de diésel necesita ser operado en condiciones más severas. Esto está ocurriendo en las refinerías en casi todas las regiones del mundo, las cuales se adaptan progresivamente a las normas Euro V. Todo esto exige tecnologías, catalizadores y servicios

fiables y de mayor rendimiento. Las tecnologías industriales más ampliamente utilizadas para obtener diésel ultra bajo azufre son [55, 56]:

1. *Prime-DTM* de IFP.
2. *SynSatTM* de ABB Lummus/Criterion/Shell/Exxon Mobil.
3. *Haldor Topsoe*.
4. *MQD UnionfiningTM* de UOP.
5. *MAK-Fining-HDARTM* de ExxonMobil/Akzo/Kellogg/Fina.

Algunos de los procesos anteriormente mencionados pueden incluir saturación de aromáticos. A continuación, se describen cada uno de los procesos mencionados anteriormente.

1. *Prime-DTM* de IFP [57].

Axens ha desarrollado el proceso *Prime-DTM*, el cual es un conjunto de tecnologías que permiten a las refinerías producir según las especificaciones diésel de ultra bajo azufre con una inversión mínima, coste de funcionamiento mínimo y máxima confiabilidad. Además, Axens desarrolla catalizadores y ofrece servicios con base en la investigación y el desarrollo sólido.

El diagrama de flujo de HDS de *Prime-DTM* se muestra en la figura 2.18.

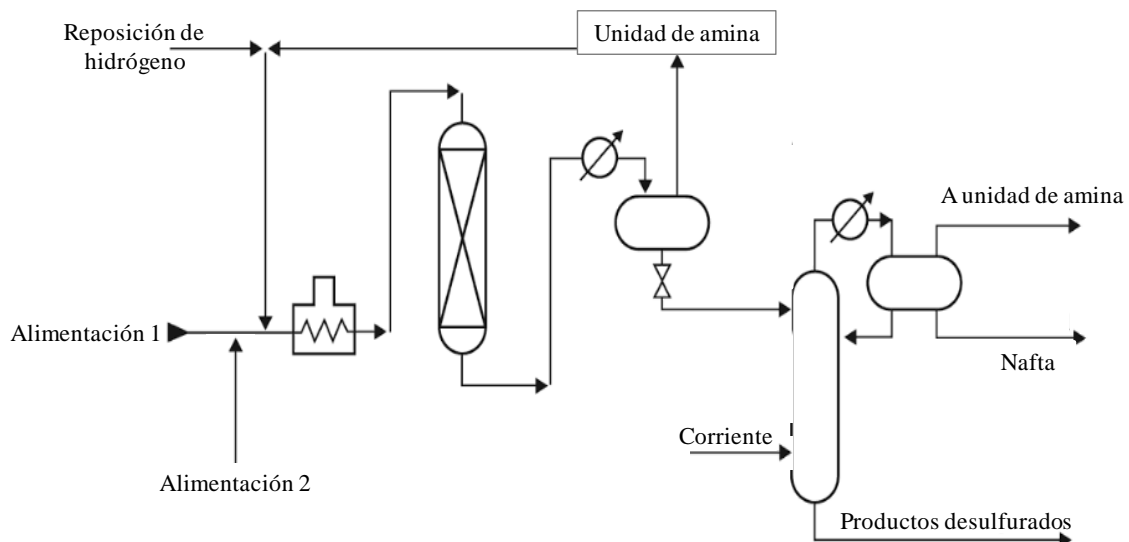


Figura 2. 18. Diagrama de flujo del proceso de HDS utilizado por *Prime-DTM*.

2. *SynSat*TM de ABB Lummus/Criterion/Shell/Exxon Mobil [58].

La tecnología *Syn* incluye *SynHDS* para desulfurización ultra profunda y *SynSat/SynShift* para la mejora de cetano y saturación de aromáticos.

Este tipo de tecnología puede estar constituido por uno o más reactores en serie y una zona de reacción con dos o tres etapas. En la primera etapa tanto el gasóleo ligero de primaria como el hidrógeno fluyen hacia abajo a través de uno o dos lechos catalíticos, mientras en la segunda etapa el hidrógeno puede fluir ya sea en forma ascendente a contracorriente con el hidrocarburo alimentado o descendente dependiendo de las propiedades física y químicas de la carga. El catalizador del primer reactor es un catalizador de HDS profunda. En la segunda etapa, el producto desulfurado pasa a un equipo de agotamiento con hidrógeno para remover el H₂S y así alimentar el aceite en contra corriente con el hidrógeno a través de un lecho que contenga catalizador selectivo a la hidrogenación de aromáticos. Este lecho catalítico está constituido a base de metales nobles soportados en soportes ácidos. La reacción que se realiza en este lecho catalítico es la reacción de hidrogenación de aromáticos, con el fin de incrementar el número de cetano, ver figura 2.19.

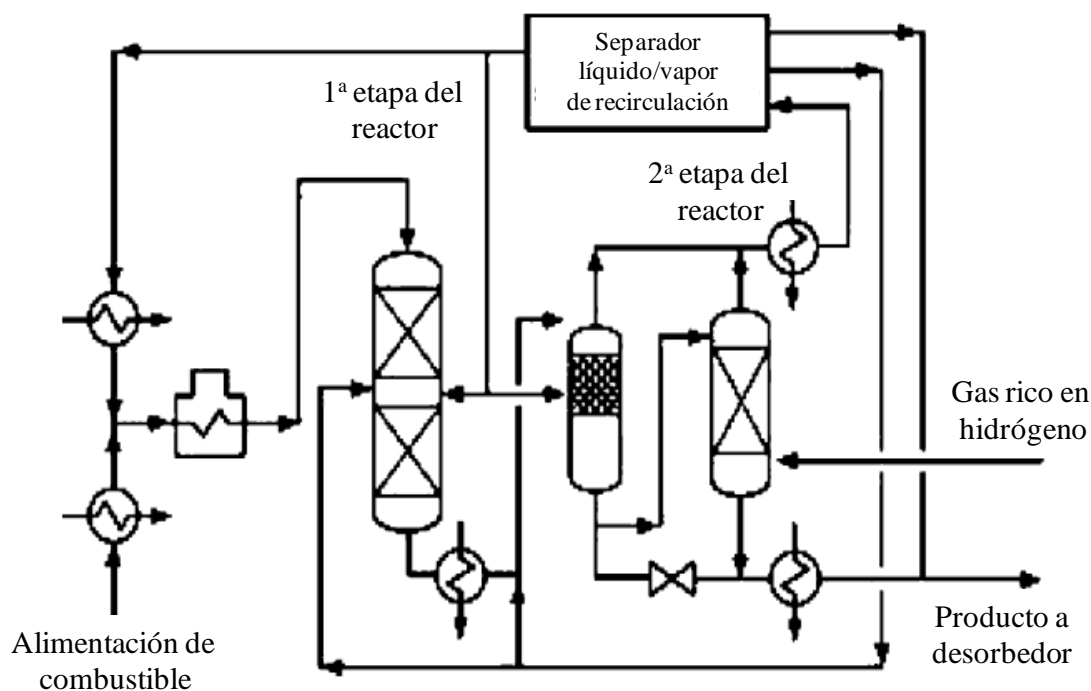


Figura 2. 19. Proceso *SynSat*TM.



3. *Haldor Topsoe* [59].

El proceso *Topsoe* HDS ultra bajo azufre (*Ultra-Deep* HDS, UDHDS) es un proceso de hidrotratamiento de dos etapas para producir combustibles diésel con bajo contenido de azufre y compuestos aromáticos. El proceso está conformado por cuatro etapas:

1. Reactor de HDS ultra bajo azufre.
2. Eliminación intermedia de H₂S.
3. Reactor de hidrogenación de aromáticos.
4. Estabilización de la corriente líquida.

El reactor de HDS (primera etapa) utiliza catalizadores Ni – Mo y en el reactor de hidrogenación (segunda etapa) utiliza catalizadores a base de metales nobles (TK-907). Las características del catalizador de hidrogenación utilizado en la segunda etapa se resumen en la tabla 2.3.

Tabla 2. 3. Características de los catalizadores *Topsoe* utilizados para hidrogenación.

Catalizador	Forma	Componentes	Forma
TK-907 TK-911 TK-915		Metal noble	Extruido
TK-943 TK-951		NiW/zeolita	Extruido

4. *MQD Unionfining*TM de UOP.

El proceso *MQD Unionfining* utiliza una configuración de una o dos etapas. El diseño de una sola etapa utiliza en la mayoría de las aplicaciones, catalizadores metálicos, ver figura 2.20.

El proceso de dos etapas está diseñado para lograr una mayor calidad del diésel, mediante el uso de catalizadores de metales nobles presentes en la segunda etapa, ver figura 2.21.

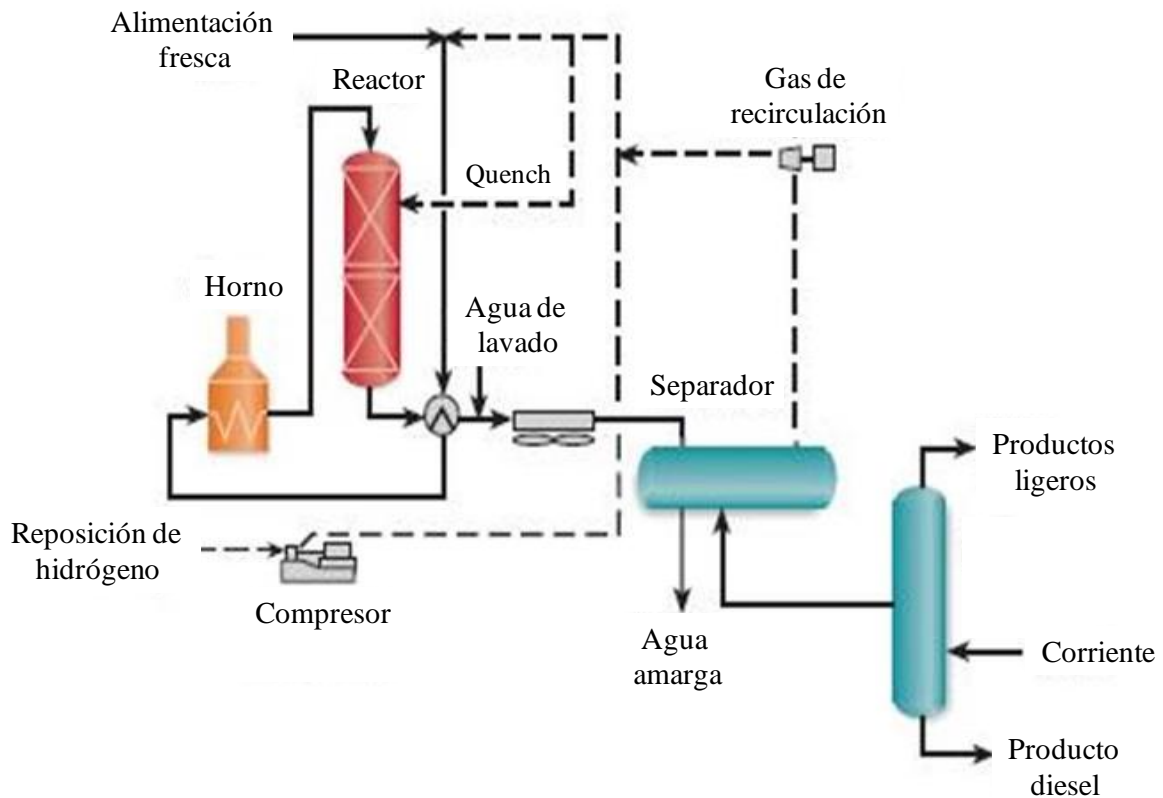


Figura 2. 20. Proceso *MQD Unionfining* de una etapa.

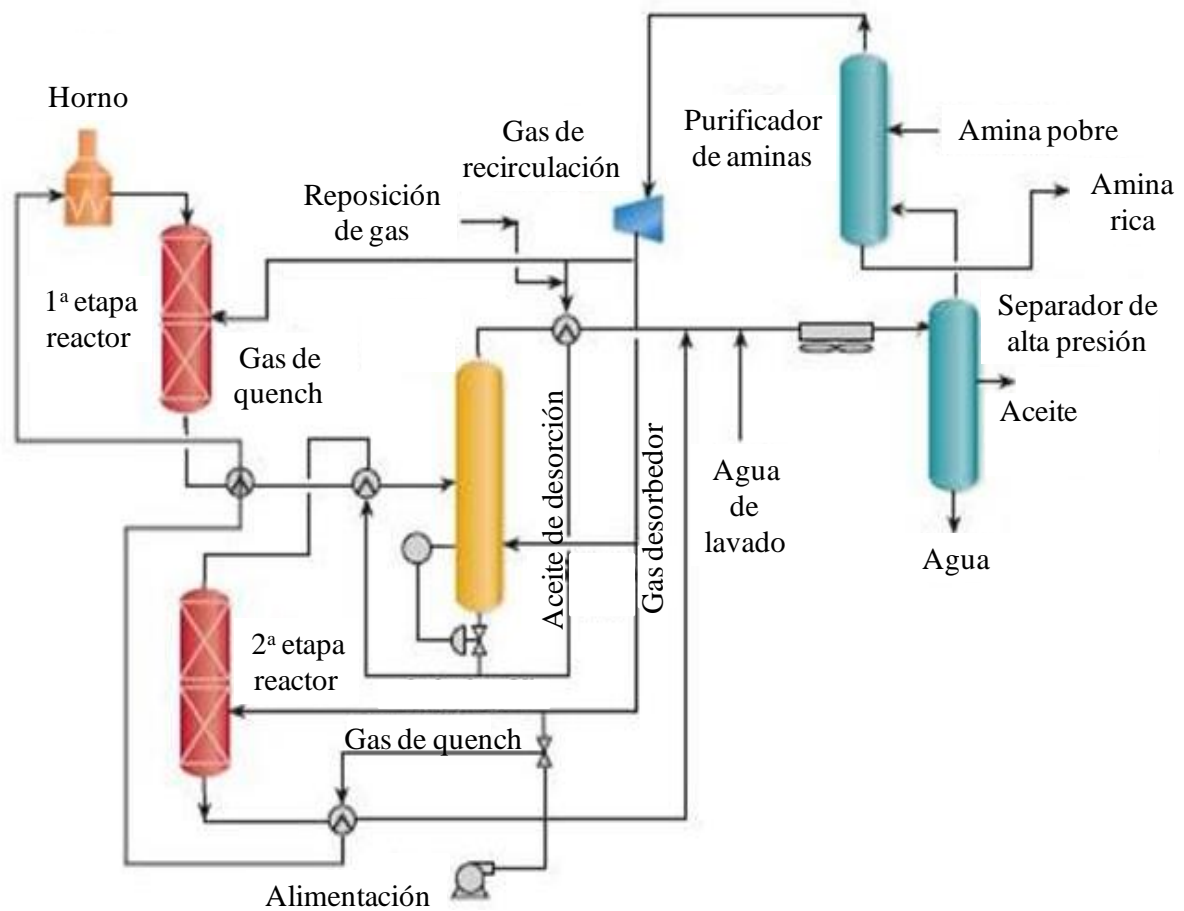


Figura 2. 21. Proceso *MQD Unionfining* de dos etapas.

5. *MAK-Fining-HDArTM* de ExxonMobil/Akzo/Kellogg/Fina.

El proceso puede ser diseñado para alcanzar los estándares actuales del combustible diésel, así como cualquier estándar mediante la combinación de los siguientes procesos y catalizadores:

- UDHDS (*Ultra-Deep HDS*). Se realiza utilizando catalizadores a base de CoMo.
- HDHDC (*Heavy Distillate Hydrocracking*). Se realiza utilizando catalizadores NiMo.
- HDAr. Hidrogenación de compuestos poliaromáticos utilizando catalizadores de metales nobles.

d) MIDW. Desparafinado mediante el hidrocrackeo selectivo de n-parafinas.

Como se puede observar en los procesos referidos líneas arriba, para todos ellos ocurre lo siguiente: el primer reactor es de hidrotreamiento y elimina los compuestos de azufre hasta una concentración baja en ppm. Después se elimina el H₂S o al menos se diluye concentración con un *quenck*. Ya con la corriente limpia de azufre en cualquier tipo de compuesto, se realiza la reacción de hidrogenación. De aquí, se puede deducir que los catalizadores de hidrogenación de corrientes de diésel no han resuelto del todo el problema de la tio-resistencia y por el momento son tio-tolerantes a bajos contenidos de azufre (10 ppm).

Debido a las regulaciones ambientales cada vez más estrictas con respecto al contenido de azufre e incremento del número de cetano (diésel) y octano (gasolina), se han realizado varias modificaciones con respecto a la operación de los procesos de HDT, tal como se observa en las tablas 2.4 y 2.5. Además, se han realizado modificaciones a los catalizadores empleados en estas unidades, ver tabla 2.6 [60].

Tabla 2. 4. Condiciones de operación de los procesos de HDT para reducir de 500 a 30 ppm de azufre.

Condición de operación	UOP	IFP	Akson	Criterion	Topsoe
LHSV	1.5	1.45	1.08	0.5	1
Presenta absorbedor de amina	Si	Si	Si	Si	Si
Pureza del H ₂ (%)	90	91.3	75	75	75
Hidrógeno/hidrocarburo (ft ³ /bl)	1900	3649	1000	1600	1160

Presión parcial de hidrógeno: 46 kg/cm².

Tabla 2. 5. Condiciones de operación de los procesos de HDT para reducir de 30 a 10 ppm de azufre.

Condición de operación	UOP	IFP	Akson	Criterion	Topsoe
LHSV	0.9	1	0.45	0.4	0.7
Hidrógeno/hidrocarburo (ft ³ /bl)	2000		1000	1850	1160
Presión parcial de hidrógeno (kg/cm ²)	46	58	46	46	46

Tabla 2. 6. Catalizadores HDS profunda e hidrogenación de aromáticos.

Compañía	CoMo	NiMo	Metal noble
Akzo	KF – 757	KF – 848	KF – 200
Criterion	DC – 160	DN – 200	
	DC – 185 DC – 2000		
Topsoe	TK – 574	TK – 573	TK – 907
		TK – 525 TK – 555	TK – 908
UOP	N – 40 N – 108 N – 200	HC – H	AS – 250
		HC – K	
		HC – P	
		HC – R HC – T	
IFP	HR – 416	HR – 448	Platino
CCIC	CDS – LX6		
OCC	HOP – 467	Hop – 414	

2.3.3.3 Desactivación de los catalizadores

Uno de los grandes problemas en la aplicación de los metales nobles como catalizadores de hidrotratamiento convencionales es el envenenamiento con el azufre. Los metales nobles son fácil y rápidamente desactivados, aún a bajas concentraciones de azufre en la carga de alimentación al proceso. El envenenamiento es debido a la fuerte interacción entre los átomos de azufre electronegativos y los átomos metálicos de los catalizadores con metales nobles. La fuerte interacción metal-azufre es causada por la formación de enlace α , debido a la donación de electrones no compartidos del azufre y que se enlazan al orbital d del metal noble y los enlaces

π formados por la donación de energía sinérgica desde orbital d del metal noble saturado con los electrones no compartidos del azufre hasta el orbital deficiente de electrones del azufre.

Los catalizadores bifuncionales son aquellos en la que se combinan los metales de transición con un soporte ácido. La transferencia de electrones entre los sitios de clústeres metálicos y los sitios ácidos del soporte inducen a un efecto sinérgico, afectándose las propiedades electrónicas de los metales de transición. Por consiguiente, las partículas metálicas deficientes en electrones presentan una mejora en la actividad catalítica de las reacciones de hidrogenación e hidrodeseintegración de hidrocarburos y una alta resistencia a la desactivación por la presencia de moléculas de azufre.

El grado de deficiencia electrónica de las partículas metálicas está relacionado con la concentración de sitios ácidos, ya que la deficiencia electrónica de los grupos metálicos aumenta la fuerza de los sitios ácidos y su densidad. Por otro lado, el incremento de los sitios ácidos Brönsted trae como consecuencia un incremento en la desactivación de los catalizadores por formación de carbón.

Agregar dos o más metales nobles a los soportes ácidos mejoran la resistencia a la desactivación por moléculas de azufre debido a que se mejora la interacción metal soporte y, por consiguiente, disminuye la deficiencia electrónica del metal noble.

La presencia de H_2S y moléculas que contienen azufre en sus estructuras, presentes a la salida del primer reactor (reactor de HDS) de las diferentes tecnologías de hidrotreatmento del diésel empleadas y mostradas anteriormente, generan una desactivación química irreversible de la fase activa del catalizador, siendo ésta la causa principal de desactivación de los catalizadores de hidrogenación. Debido a que este estudio se centra en catalizadores de hidrogenación a base de Pt y Ni, ambos metales altamente sensibles a átomos de azufre, es necesario realizar una revisión bibliográfica sobre la naturaleza de desactivación, realizándose a continuación.

El envenenamiento es la quimisorción muy fuerte de reactivos, productos o impurezas sobre sitios activos disponibles para realizar la catálisis. Para que una especie química actúe como un contaminante, depende de su fuerza de adsorción en relación con otras especies

químicas que compiten por los mismos sitios catalíticos. Además, los contaminantes adsorbidos pueden inducir cambios en la estructura electrónica o geométrica de la superficie. Dependiendo de la fuerza de adsorción, los catalizadores presentan dos tipos de desactivación: reversible e irreversible. Un ejemplo de desactivación reversible es la desactivación de los sitios ácidos de los catalizadores del proceso FCC, los cuales son regenerados mediante el incremento de la temperatura y la introducción de una corriente de aire. Sin embargo, la mayoría de los compuestos contaminantes son sustancias que se quimisorben irreversiblemente a la superficie de los sitios activos, como tal es el caso del catalizador soportado de Ni y desactivado por la quimisorción de azufre.

Además, otros términos importantes asociados con la desactivación de los catalizadores de hidrogenación se definen en la tabla 2.7.

A continuación, se tratará el fenómeno de desactivación de los catalizadores de hidrogenación a causa de las moléculas que presentan azufre en su estructura, en específico catalizadores de níquel.

En la figura 2.22 se ilustra mediante un modelo conceptual de dos dimensiones la desactivación de los catalizadores de hidrogenación de etileno a causa del azufre. En un inicio, un átomo de azufre fuertemente adsorbido bloquea físicamente al menos cuatro sitios activos de reacción. Posteriormente, debido al enlace metal-azufre fuertemente formado, el azufre modifica electrónicamente los átomos metálicos más cercanos y los átomos metálicos próximos más cercanos, esto modifica la capacidad de adsorción y/o disociación de las moléculas reactantes (H_2 y etileno). Como resultado de dicha adsorción fuerte metal-azufre, la superficie metálica se reestructura causando cambios dramáticos en las propiedades catalíticas del metal, especialmente en reacciones sensibles a la estructura superficial. Además, los átomos contaminantes fuertemente adsorbidos disminuyen la difusión superficial de las moléculas reactantes adsorbidas [61].

Tabla 2. 7. Parámetros adicionales.

Parámetro	Definición
Susceptibilidad	Medida de la sensibilidad que presenta un catalizador hacia un contaminante determinado.
Toxicidad	Susceptibilidad de un catalizador dado para un contaminante en relación con otro contaminante.
Resistencia	Es el inverso de la velocidad de desactivación. Propiedad que determina qué tan rápido un catalizador se desactiva.
Tolerancia	Actividad que presenta un catalizador cuando la superficie está saturada del contaminante (algunos catalizadores presentan actividad insignificante).

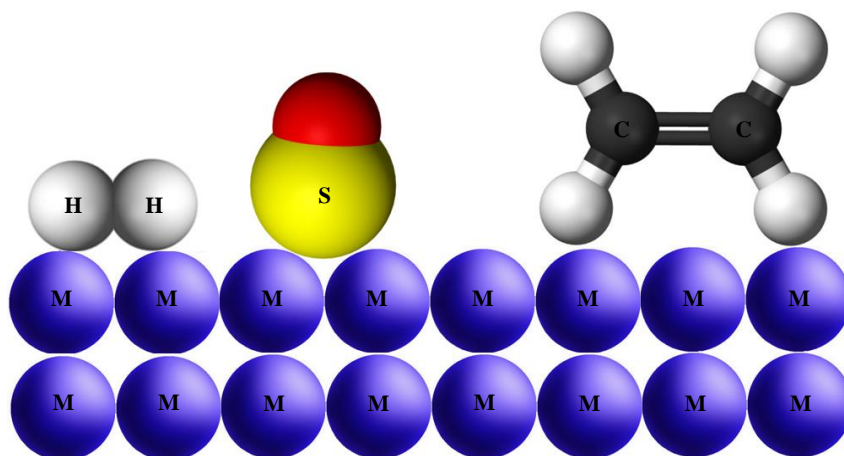


Figura 2. 22. Modelo de la desactivación de los sitios metálicos por átomos de azufre en la hidrogenación de etileno.

La desactivación de los sitios metálicos a causa del azufre depende de la toxicidad del ion azufre y obedece el siguiente orden decreciente: $H_2S > SO_2 > (SO_4)^{2-}$.

Estudios previos de adsorción indican que el H₂S se adsorbe fuerte e irreversiblemente sobre la superficie metálica del níquel. La alta estabilidad y baja reversibilidad del azufre adsorbido se representa en la figura 2.23, donde la información de equilibrio se representa con la gráfica $\log (P_{H_2S}/P_{H_2})$ versus recíproco de la temperatura. La línea sólida corresponde a la formación del bulk Ni₃S₂ [61].

De las ecuaciones:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \right) = \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{R}$$

La pendiente de la línea anterior es $\Delta H/R$, donde $\Delta H = -75$ kJ/mol y la ordenada al origen es $-\Delta S/R$.

La mayoría de la información de adsorción se encuentra entre las líneas punteadas correspondientes a $\Delta H = -125$ y -165 kJ/mol para fracciones de 0.5 a 0.9 de recubrimiento de la superficie metálica del contaminante. Esto indica que el azufre adsorbido es más estable que el bulk Ni₃S₂. De hecho, la extrapolación de datos a alta temperatura y a recubrimiento cero utilizando una isoterma de Tempkin produce una entalpía de adsorción de -250 kJ/mol. En otras palabras, a bajas coberturas, los enlaces S – Ni superficiales tienen un factor de tres veces más estabilidad que los enlaces presentes en el compuesto Ni₃S₂.

La figura 2.23 muestra la presión parcial de equilibrio de H₂S versus temperatura. Los símbolos abiertos representan una cobertura de 0.5 – 0.6, mientras que los símbolos cerrados representan una cobertura de 0.8 – 0.9 [61].

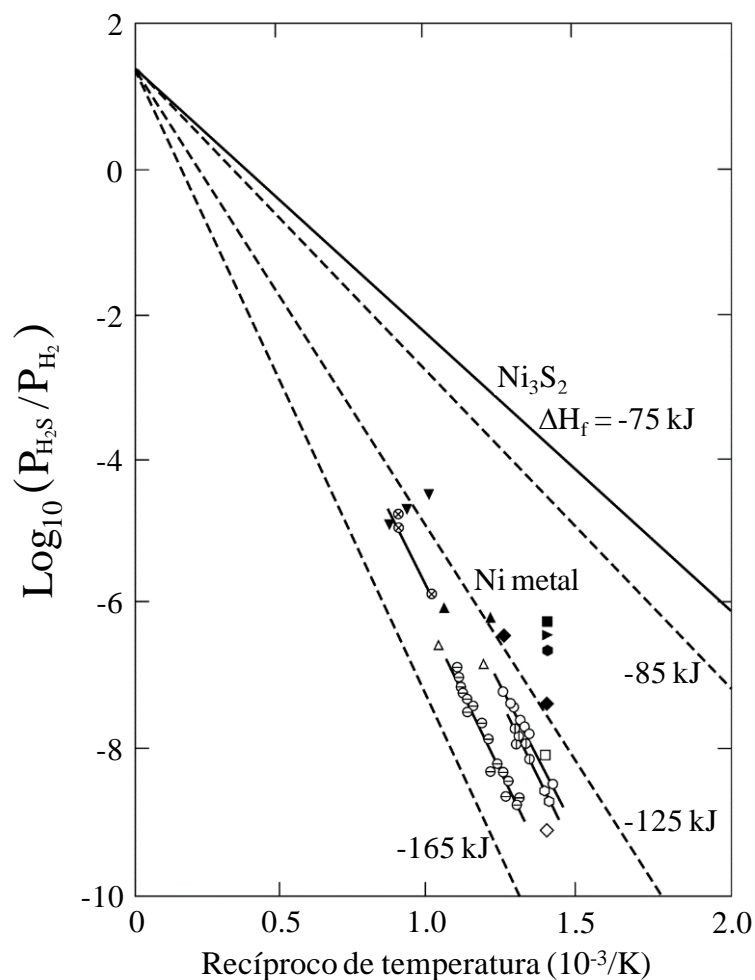


Figura 2. 23. Presión parcial de equilibrio de H₂S versus temperatura.

Es evidente, a partir de la figura 2.23 que el calor absoluto de adsorción aumenta con una cobertura decreciente y la presión parcial de equilibrio de H₂S acrecienta con el incremento de la temperatura, aumentando el recubrimiento de la superficie metálica. Por ejemplo, a 450 °C (725 K) y $\theta = 0.5$, el valor de $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ va de 1×10^{-8} a 1×10^{-9} . En otras palabras, la mitad del recubrimiento de la superficie metálica de níquel por átomos de azufre ocurre con 1 – 10 ppb H₂S, el cual es un intervalo de concentración extremadamente bajo. A la misma temperatura, 450 °C, el recubrimiento de los átomos contaminantes es mayor a 0.9 a valores de $P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2}$ que va de 1×10^{-7} a 1×10^{-6} , lo equivalente a 0.1 – 1 ppm H₂S o a concentraciones presentes en muchos procesos catalíticos industriales después de que el gas ha sido retirado. Por lo que, se podría

esperar que el H₂S (o cualquier otra impureza de azufre) se adsorberá esencialmente de una forma irreversible con una cobertura total de la superficie metálica en la mayoría de los procesos que involucren catalizadores metálicos, tales como Ni y Pt.

2.4 Hipótesis

Las tecnologías de hidrotratamiento de diésel presentan uno o dos lechos catalíticos, esto con el fin de cumplir con las legislaciones ambientales. En el primer lecho catalítico se llevan a cabo reacciones de HDS, mientras que, en el segundo se llevan a cabo reacciones de hidrogenación, donde el catalizador está compuesto de metales nobles soportados. Este tipo de catalizador es altamente susceptible a la desactivación a causa de pequeñas cantidades de azufre (ppm). Uno de los subproductos de la reacción de HDS (en el primer reactor) es el H₂S que tiene que ser eliminado de la corriente de proceso, de lo contrario dicho compuesto ingresa al segundo lecho catalítico. Además, se le suma cierta cantidad de compuestos azufrados provenientes en la misma corriente de proceso que no fueron desulfurados, tal es el caso de compuestos derivados del 4,6-dimetildibenzotiofeno. Entonces, será necesario que los catalizadores del segundo reactor (etapa o cama) deban presentar cierta resistencia a los compuestos azufrados que ingresa.

Para lograr eso, se piensa retomar el concepto del modelo de Song, mostrado en el capítulo anterior, en el cual incluye algunas zeolitas como soporte para metales nobles porque presentan las siguientes propiedades:

- ✚ Selectividad de forma.
- ✚ *Spillover* de hidrógeno.
- ✚ Dos tipos de tio-resistencia: Tipo I: resistencia a los compuestos órgano-azufrados y Tipo II: resistencia a compuestos inorgánicos, por ejemplo: H₂S.

Para ello, es importante tener partículas metálicas en los *side-pockets*.

Con base en la información mostrada anteriormente, se plantean las siguientes hipótesis:

1. Existe la posibilidad de al menos mantener la actividad de hidrogenación de los catalizadores de Pt/zeolita con sustituciones sucesivas de Ni, generando catalizadores bimetálicos Ni – Pt más económicos.
2. Con el concepto de Song, en principio, la protección del catalizador Pt/zeolita se debe porque los compuestos azufrados no tienen acceso a los sitios metálicos depositados en los *side-pockets*. Esta protección metálica es independiente del tipo de metal. Por lo que, la sustitución de las partículas metálicas de Pt por otro metal con cualidad hidrogenante, tal como el níquel, deberá tener la misma protección a la desactivación causada por el azufre que la tuvo el catalizador evaluado por Song.
3. Las partículas metálicas presentan tio-resistencia y tio-tolerancia cuando son colocadas en los *side-pockets* de la zeolita mordenita. Por lo que, se pretende evaluar diversos métodos de preparación de catalizadores que generen partículas metálicas lo suficientemente pequeñas para localizarlas en los *side-pockets*, lugares explicados en el modelo de Song.

Además, otro aspecto que se debe cuidar durante el proceso de activación del catalizador es la segregación de las partículas metálicas, originando tamaños de partículas metálicas localizadas en la superficie exterior del soporte, lo cual no es deseado.

Con el planteamiento aquí presentado, surge una cuestión interesante: con otros sistemas metálicos, los catalizadores monometálicos incrementan su actividad catalítica cuando se les adiciona un segundo metal, ¿sucederá lo mismo cuando se le adicione Ni al catalizador de Pt? ¿La actividad catalítica será resultado de la suma aritmética de las actividades catalíticas individuales o es un efecto sinérgico?

2.5 Objetivos de la investigación

2.5.1 Objetivos generales

- ✚ Crear un catalizador capaz de realizar y mantener la actividad de hidrogenación de naftaleno en presencia de compuestos azufrados.

Existen catalizadores tio-resistentes basados en sistemas metal noble/zeolita, pero son muy costosos. Por ello, también se planteó:

- ✚ Substituir una fracción de Pt por un metal mucho más barato como lo es el Ni.

Para ello, con base en el concepto de Song [28], para lo cual se eligió la mordenita como soporte adecuado de catalizadores Pt-Ni, será necesario seleccionar un método de preparación de catalizadores para incorporar la fase metálica y obtener catalizadores monometálicos y bimetalicos que presenten alta actividad hidrogenante de la molécula de naftaleno en presencia de tiofeno. De aquí se desprenden:

- ✚ Preparar catalizadores monometálicos de Pt y Ni y bimetalico Ni – Pt, con los métodos de preparación: intercambio iónico (IE), depósito-precipitación (DP) y humedad incipiente (IWI).
- ✚ Determinar el efecto del método de preparación y contenido de Ni en Pt sobre el tamaño de partícula metálica, buscando incrementar la característica protectora del Pt ante la presencia de compuestos azufrados en reacciones de hidrogenación.

También, será necesario:

- ✚ Analizar la actividad hidrogenante simultánea de las moléculas de naftaleno y tiofeno, realizada sobre catalizadores de Pt soportado en HMOR.

2.5.2 Objetivos experimentales

1. Preparar catalizadores monometálicos de Ni modificando el método de preparación.
2. Preparar catalizadores monometálicos de Pt modificando el método de preparación.
3. Preparar un catalizador bimetálico Ni – Pt seleccionando un método de incorporación de Pt y otro para incorporar Ni.
4. Caracterizar los catalizadores preparados mediante difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N₂, reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).
5. Evaluar los catalizadores preparados, utilizando como alimentación sintética tiofeno disuelto en n-decano.
6. Evaluar los catalizadores preparados, utilizando como alimentación sintética naftaleno disuelto en n-decano.
7. Evaluar los catalizadores preparados, utilizando como alimentación sintética naftaleno y tiofeno disueltos en n-decano.
8. Regenerar los catalizadores gastados.
9. Evaluar los catalizadores regenerados, utilizando como alimentación sintética naftaleno disuelto en n-decano.

2.6 Referencias

- [1] Nobelprize.org. (1912). The Method of Direct Hydrogenation by Catalysis. Consultado el 06 de febrero de 2017 de https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/sabatier-lecture.html
- [2] Tang, T., Yin, C., Wang, L., Ji, Y. y Xiao, F. (2008). Good sulfur tolerance of a mesoporous Beta zeolite-supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics. *J. Catal.*, 257, 125–133.
- [3] Fang, Y., He, T., Wang, Y., Miao, P., Li, J. y Wu, J. (2013). Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur. *Fuel*, 106, 365–371.
- [4] Téllez-Romero, J. G., Cuevas-García, R., Ramírez, J., Castillo-Villalón, P., Contreras-Bárbara, R., Salcedo-Luna, M. C. y Puente-Lee, R. I. (2013). Simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation over Ni(X)–Pt/HMOR catalysts. *Catal. Today*, 250, 12–20.
- [5] Sachtler, W. M. H. y Stakheev, A. Y. (1992). Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites. *Catal. Today*, 12 (2-3), 283–295.
- [6] Purnell, S. K., Chang, J. R. y Gates, B. C. (1993). NaY Zeolite-Supported Re-Pt Catalysts Prepared from Organometallic Precursors: Evidence of the Re-Pt Interaction from Infrared and X-ray Absorption Spectroscopies. *J. Phys. Chem.*, 97, 4196-4205.
- [7] Bartholomew, C. H. y Farrauto, R. J. (2006). Fundamentals of industrial catalytic processes, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. USA. Second Edition, p. 45.
- [8] Dalla Betta, R. A. y Boudart, M. (1973). “Proceedings, 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972” (Hightower, J. W. Ed.), Vol. 2, p. 1329-1341. North-Holland/American Elsevier, Amsterdam, London, New York.
- [9] Homeyer, S. T., Karpinski, Z. y Sachtler, W. M. H. (1990). Effect of zeolite protons on palladium catalyzed hydrocarbon reactions. *J. Catal.*, 123, 60-73.

-
- [10] Xu, L., Zhang, Z. y Sachtler, W. M. H. (1992). Effect of zeolite protons on Pd particle size and H₂ chemisorption. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88 (15), 2291-2295.
- [11] Curtis Conner, W., Pajonk, G. M. y Teichner, S. J. (1986). Spillover of Sorbed Species. *Adv. Catal.*, 34, 1-79.
- [12] Curtis Conner, W. y Falconer J. L. (1995). Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, 95 (3), 759-788.
- [13] Roland, U., Braunschweig, T. y Roessner, F. (1997). On the nature of spilt-over hydrogen. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 127 (1-3), 61-84.
- [14] Olander, D. R. y Balooch, M. (1979). Platinum-catalyzed gasification of graphite by hydrogen. *J. Catal.*, 60, 41-56.
- [15] Srinivas, S. T. y Rao, P. K. (1994). Direct Observation of Hydrogen Spillover on Carbon-Supported Platinum and Its Influence on the Hydrogenation of Benzene. *J. Catal.*, 148 (2), 470-477.
- [16] Kramer, R. y Andre, M. (1979). Adsorption of atomic hydrogen on alumina by hydrogen spillover. *J. Catal.*, 58 (2), 287-295.
- [17] Sermon, P. A. y Bond, G. C. (1976). Studies of hydrogen spillover. Part 1.—Study of the rate, extent and products of hydrogen spillover from platinum to the trioxides of tungsten and molybdenum. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 72, 730-744.
- [18] Martins, R. L., Souza, M. M. V. M., Aranda, D. A. G. y Schmal, M. (2001). FTIR evidences of the reactivity of spilt-over stored hydrogen: Transformation of Lewis acid sites into Brönsted sites on Pt/ZrO₂ catalyst. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* 138, 77-84.
- [19] Altham, J. A. y Webb, G. (1970). Radiochemical studies of chemisorption and catalysis: IX. The behavior of ¹⁴C-ethylene, ¹⁴C-propylene and tritium adsorbed on alumina- and silica-supported platinum catalysts. *J. Catal.*, 18 (2), 133-141.

-
- [20] Webb, G. y Macnab, J. I. (1972). The hydroisomerization of n-butenes: 2. The reaction of 1-butene over mercury-poisoned rhodium-silica catalysts. *J. Catal.*, 26 (2), 226-232.
- [21] Miller, J. T., Meyer, B. L., Modica, F. S., Lane, G. S., Vaarkamp, M. y Koningsberger, D. C. (1993). Hydrogen Temperature-Programmed Desorption (H₂ TPD) of Supported Platinum Catalysts. *J. Catal.*, 143 (2), 395-408.
- [22] Martin, D. y Duprez, D. (1993). Surface migration of oxygen and of hydrogen in supported metal catalysts. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 77, 201-206.
- [23] Hattori, H. (2001). Molecular Hydrogen-Originated Protonic Acid Site. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 138, 3-12.
- [24] Antonucci, P., Van Truong, N., Giordano, N. y Maggiore, R. (1982). Hydrogen spillover effects in the hydrogenation of benzene over Pt γ -Al₂O₃ catalysts. *J. Catal.*, 75, 140-150.
- [25] Cęckiewicz, S. y Delmo, B. (1987). Cooperative action of Pt γ -Al₂O₃ catalyst and γ -Al₂O₃ diluent in the hydrogenation of benzene. *J. Catal.*, 108 (2), 294-303.
- [26] Maret, D., Pajonk, G. M. y Teichner, S. J. (1983). Catalytic Hydrogenation of Ethylene by Amorphous Alumina Activated by Hydrogen and/or Oxygen Spillover. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 17, 215-231.
- [27] Ohgoshi, S., Nakamura, I. y Wakushima, Y. (1993). Hydrogenation of isobutylene by spillover hydrogen from Pt/KA-zeolite to NaY-zeolite. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, 77, 289-292.
- [28] Song, C. (1999). Designing Sulfur-Resistant, Noble-Metal Hydrotreating Catalysts. *Chemtech*, 29 (3), 26-30.
- [29] Van Koningsveld, H. (S. F.). Schemes for Building Zeolite Framework Models. Consultado de <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [30] Simoncic, P. y Armbruster, T. (2004). Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: A single-crystal X-ray study. *Am. Mineral.*, 89, 421-431.

-
- [31] Spencer, M. S. y Wittam, T. V. (1980). Specialists Periodical Reports (Kemball, C. y Downen, D. A. Eds.). The Chemical Society, 3, 193-196.
- [32] Mortier, W. J., Pluth, J. J. y Smith, J. V. (1975). Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework: I Dehydrated Ca-exchanged ptilolite. *Mater. Res. Bull.*, 10 (10), 1037-1045.
- [33] Mortier, W. J., Pluth, J. J. y Smith, J. V. (1976). Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework: III Rehydrated Ca-exchanged ptilolite. *Mater. Res. Bull.*, 11, 15-21.
- [34] Mortier, W. J. (1977). Temperature-dependent cation distribution in dehydrated calcium-exchanged mordenita. *J. Phys. Chem.*, 81 (13), 1334-1338.
- [35] Geus, J. W. Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, London, Elsevier, Amsterdam (1977), 677.
- [36] Burattin, P., Che, M. y Louis, C. (1997). Characterization of the Ni(II) Phase Formed on Silica Upon Deposition–Precipitation. *J. Phys. Chem. B*, 101 (36), 7060-7074.
- [37] Burattin, P., Che, M. y Louis, C. (1998). Molecular Approach to the Mechanism of Deposition–Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica. *J. Phys. Chem. B*, 102 (15), 2722-2732.
- [38] Burattin, P., Che, M. y Louis, C. (1999). Metal Particle Size in Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition–Precipitation: Influence of the Nature of the Ni(II) Phase and of Its Interaction with the Support. *J. Phys. Chem. B*, 103 (30), 6171-6178.
- [39] Burattin, P., Che, M. y Louis, C. (2000). Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition–Precipitation: Influence of the Reduction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles. *J. Phys. Chem. B*, 104 (45), 10482-10489.
- [40] Nares, R., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Louis, C. y Klimova, T. (2002). Ni/H β -Zeolite Catalysts Prepared by Deposition–Precipitation. *J. Phys. Chem. B.*, 106 (51), 13287-13293.

-
- [41] Nares, R. (2003). Caracterización y actividad hidrogenante de los catalizadores Ni/zeolita β y Ni/MCM-41 obtenidos por el método de depósito-precipitación. Ph.D. Tesis, UNAM, México.
- [42] Gómez-Reynoso, R., Ramírez, J., Nares, R., Luna, R. y Murrieta, F. (2005). Characterization and catalytic activity of Ni/SBA-15, synthesized by deposition-precipitation. *Catal. Today*, 107–108, 926–932.
- [43] Centeno, M. A., Carrizosa, I. y Odriozola, J. A. (2003). Deposition–precipitation method to obtain supported gold catalysts: dependence of the acid–base properties of the support exemplified in the system $\text{TiO}_2\text{–TiO}_x\text{N}_y\text{–TiN}$. *Appl. Catal., A*, 246 (2), 365–372.
- [44] Young Koo, K., Ho Jung, U. y Lai Yoon, W. (2014). A highly dispersed Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst prepared via deposition–precipitation method for preferential CO oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (11), 5696–5703.
- [45] Van den Broek, A. C. M., Van Grondelle, J. y Van Santen, R. A. (1997). Preparation of Highly Dispersed Platinum Particles in HZSM-5 Zeolite: A Study of the Pretreatment Process of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. *J. Catal.*, 167 (2), 417 – 424.
- [46] Ostgard, D. J., Kustov, L., Poepelmeier, K. R. y Sachtler, W. M. H. (1992). Comparison of Pt/KL catalysts prepared by ion exchange or incipient wetness impregnation. *J. Catal.*, 133 (2), 342-357.
- [47] Chmelka, B. F., Went, G. T., Csencsits, R., Bell, A. T., Peterson, E. E. y Radke, C. J. (1993). Oxidation of Reduced Platinum Clusters in Pt-NaY. *J. Catal.*, 144 (2), 506-524.
- [48] Xiao, S. y Meng, Z. (1994). X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the reduction and oxidation behaviour of Ni-containing HZSM-5 zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 2591-2595.
- [49] Cooper, B. H. y Donnis, B. B. L. (1996). Aromatic saturation of distillates: an overview. *Appl. Catal., A*, 137 (2), 203-223.

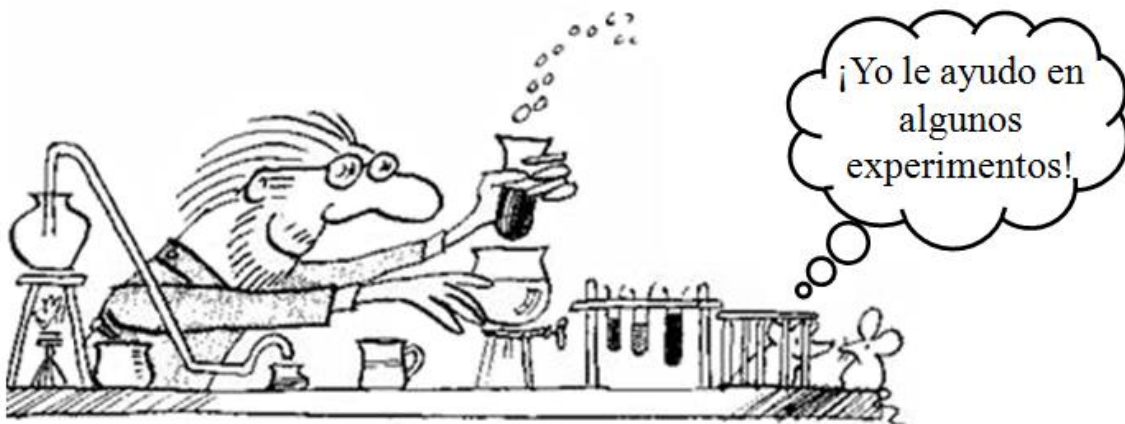
-
- [50] (S. A.). Propiedades físico-químicas del Diésel PEMEX UBA. Obtenido el 08 de noviembre de 2016, de http://www.inecc.gob.mx/descargas/cclimatico/2014_inf_parce_tipos_comb_fosiles.pdf.
- [51] Leiva, M. A. y Rodríguez N. N. (S. F.). El diésel. Obtenido el 08 de noviembre de 2016, de <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>
- [52] Gerdes, K. R. y Suppes, G. J. (2001). Miscibility of Ethanol in Diesel Fuels. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (3), 949-956.
- [53] Bose, D. (2015). Design Parameters for a Hydrodesulfurization (HDS) Unit for Petroleum Naphtha at 3500 Barrels per Day. *World Scientific News* 9, 99-111.
- [54] Vogelaar, B. M. (2005). Deactivation of Hydroprocessing Catalysts: New insights in catalyst structure, activity and stability. TU Delft, Delft University of Technology.
- [55] Van Zeebroeck, R. A. (2001). Gasóleo diésel con menos de 50 ppm de azufre: Componentes del gasóleo y tecnologías de hidrodesulfuración. Obtenido el 15 de noviembre de 2016 de <https://www.researchgate.net/publication/289148135>.
- [56] Song, C. (2002). New Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline and Diesel Fuels: An Overview. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47 (2), 438-444.
- [57] Axens. (S. F.). IPM Group Technologies. Obtenido el 13 de noviembre de 2016, de <http://www.axens.net/our-offer/by-products/process-licensing.html>
- [58] Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*, 86 (1-4), 211-263.
- [59] Aldor Topsoe. (S. F.). Obtenido el 14 de noviembre de 2016, de <http://www.topsoe.com/processes/hydrotreating>
- [60] Mukai, Y., Hisamitsu, T. y Mizutani, Y. (S. F.). Survey of Petroleum Refining Technology for High-quality (Ultra-low Sulfur Content) Diesel Fuel. Obtenido el 15 de noviembre de

2016, de http://www.pecj.or.jp/japanese/report/reserch/report-pdf/H13_2001/01surv4-3e.pdf

- [61] Bartholomew, C. H., Agrawal, P. K. y Katzer, J. R. (1982). Sulfur poisoning of metals. *Adv. Catal.*, 31, 135–242.

Capítulo 3

Desarrollo experimental



Capítulo 3. Desarrollo experimental

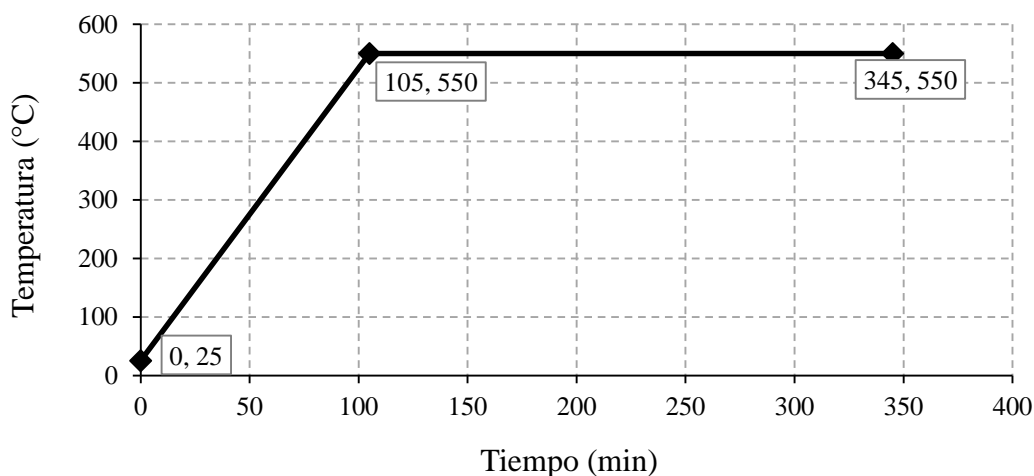
El capítulo de desarrollo experimental se divide en cinco secciones, a saber:

1. Acondicionamiento del soporte (mordenita).
2. Preparación de los catalizadores.
3. Caracterización de los catalizadores.
4. Actividad catalítica de los catalizadores.
5. Análisis cromatográfico.

Las secciones mencionadas anteriormente se describen a continuación.

3.1 Transformación del soporte amoniacal a HMOR (mordenita)

El material utilizado como soporte fue la zeolita comercial mordenita, suministrada por Zeolyst International (CBV21A), en su forma amoniacal, tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 20. La mordenita se transformó a su forma ácida (HMOR) mediante un proceso de calcinación a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera estática, tal como se observa en el esquema 3.1.



Esquema 3. 1. Tratamiento térmico del soporte.

3.2 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores a preparar están formados por la fase activa metálica de Ni, Pt y la combinación de Ni (X) – Pt. Todos los catalizadores emplean HMOR como soporte.

3.2.1 Incorporación de la fase metálica

3.2.1.1 Catalizadores monometálicos de níquel

Los catalizadores monometálicos de níquel tienen una carga metálica de 2.0 % en peso y fueron preparados por los siguientes métodos de impregnación:

1. Depósito-precipitación.
2. Intercambio iónico.
3. Impregnación por humedad incipiente.

1. Depósito-precipitación

La metodología de preparación es la siguiente:

1. Se prepararon 250 mL de una solución con concentración de 2.642 mM de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando agua desionizada.
2. Se preparó otra solución 3.71 M de urea, utilizando 30 mL de la solución preparada en el paso anterior.
3. Se dispersaron 2 g de zeolita HMOR, previamente calcinada, al resto de la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se mantuvo en agitación constante por 24 h.
4. Se adicionaron lentamente los 30 mL de la solución que contenía Ni y urea a la solución que contenía a la zeolita dispersa y se mantuvo en agitación por 1 h con el propósito de incrementar la difusión de la urea en las cavidades de la zeolita.
5. Se incrementó la temperatura de la solución anterior de ambiente a 90 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min
6. Se registraron los cambios de pH de la reacción durante 4 h.

7. Se disminuyó la temperatura de la solución a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 7 con la adición de una solución de HNO_3 al 0.05 M.
8. Se separaron los sólidos de la solución final mediante centrifugación. Para ello, se utilizó una centrífuga Sorvall legend “Mesa” T plus por 25 min a 4000 rpm.
9. Se realizó el proceso de lavado, el cual consistió en colocar el sólido obtenido en 50 mL de agua destilada a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y agitarla por 30 min.
10. Se realizó el proceso de centrifugación y lavado dos veces más.
11. Se secaron los sólidos obtenidos a temperatura ambiente.
12. Se realizó tratamiento térmico a la muestra.

La muestra obtenida se etiquetó como Ni/HMOR DP.

2. Intercambio iónico

La metodología de preparación de esta técnica de incorporación metálica es la siguiente:

1. Se sintetizó la sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Para ello, se realizaron los siguientes pasos:
 - Se disolvieron 1 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 3 mL de NH_4OH concentrado.
 - Se disolvieron 0.8 g de NH_4NO_3 en 3.5 mL de NH_4OH concentrado y se agregaron a la solución que contenía a la sal de níquel.
 - La solución resultante se colocó en hielo por un tiempo de 10 min y se filtró.
 - Al precipitado obtenido se le agregó NH_4OH concentrado y, posteriormente, etanol.
 - Se colocó el sólido resultante en un desecador para evitar la hidratación.
 - La síntesis de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ se corroboró mediante el empleo de la técnica de caracterización de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), la cual proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética [1]. El equipo utilizado para esta actividad fue Cary 50 Conc de Varian, inc.
 - Otra técnica de caracterización de la sal sintetizada fue difracción de rayos X de polvo.

2. Se dispersaron 2 g de HMOR previamente calcinada en 50 mL de agua desionizada y se agitó por 24 h.
3. Se incrementó el pH de la solución a 8 con la adición de NH_4OH concentrado.
4. Se disolvieron 198.1 mg de sal de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ en la solución que contenía a la zeolita.
5. Se agitó la solución anterior por 72 h, manteniendo el pH en 8.
6. Se disminuyó el pH a 7 con la adición a HNO_3 .
7. Se separaron los sólidos de la solución anterior mediante centrifugación, empleando una centrífuga Sorvall T plus por 25 min a 4000 rpm.
8. Se realizó un proceso de lavado, el cual consistió en colocar el sólido obtenido en 50 mL de agua destilada a 60 °C y agitarlo por 30 min.
9. Se realizó el proceso de centrifugación y lavado dos veces más.
10. Se secaron los sólidos obtenidos a temperatura ambiente.
11. Se aplicó tratamiento térmico a la muestra resultante.

La muestra obtenida se etiquetó como Ni/HMOR IE.

3. Humedad incipiente

La metodología de preparación es la siguiente, previamente se determinó un volumen de impregnación de 1.68 mL/g para la zeolita:

1. Se prepararon 2 mL de solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 0.4138 M, utilizando agua desionizada.
2. Se dispersaron 1.68 mL de la solución preparada anteriormente en 2 g de HMOR y se homogenizaron.
3. Se secó el sólido obtenido a temperatura ambiente.
4. Se aplicó tratamiento térmico a la muestra.

La muestra obtenida se etiquetó como Ni/HMOR IWI.

3.2.1.2 Catalizadores monometálicos de platino

Los catalizadores monometálicos de platino tienen una carga metálica de 1.0 % en peso y fueron preparados por los siguientes métodos de impregnación:

1. Depósito-precipitación (DP).
2. Intercambio iónico (IE).

1. Depósito-precipitación

La metodología de preparación es la siguiente:

1. Se prepararon 200 mL de una solución 0.395 mM de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$.
2. Se preparó una solución de urea al 0.766 M, utilizando 50 mL de la solución preparada anteriormente.
3. Se dispersaron 1.52 g de HMOR calcinada previamente en 150 mL de la solución salina de platino y se agitó por 24 h.
4. Se mezclaron las dos soluciones (zeolita-platino y urea-platino) y se agitó por 2 h.
5. Se incrementó la temperatura de temperatura ambiente a 90 °C a una velocidad de 2 °C/min.
6. Se siguió la reacción de depósito-precipitación por 15 h y se registró el cambio de pH cada 5 min.
7. Se disminuyó la temperatura a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 7 con la adición de una solución de HNO_3 al 0.05 M.
8. Se separaron los sólidos de la solución anterior mediante centrifugación. Para ello, se empleó una centrífuga Sorvall T plus por 25 min a 4000 rpm.
9. Se realizó un proceso de lavado, el cual consistió en colocar el sólido obtenido anteriormente en 50 mL de agua destilada a 60 °C y agitarla por 30 min.
10. Se realizó el proceso de centrifugación y lavado dos veces más.
11. Se secó el sólido obtenido a temperatura ambiente.
12. Se aplicó tratamiento térmico a la muestra.

La muestra obtenida se etiquetó como Pt/HMOR DP.

2. Intercambio iónico

La metodología de preparación es la siguiente:

1. Se prepararon 100 mL de una solución de $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ al 5.24 mM, utilizando agua desionizada.
2. Se incrementó el pH de la solución salina a 8 con la adición de NH_4OH .
3. En otro recipiente, se pesaron 10 g de la mordenita calcinada y se dispersaron en 500 mL de agua desionizada.
4. Se ajustó el pH de la solución a 8 con la adición de NH_4OH .
5. Se adicionó gota a gota la solución salina de Pt a la suspensión de zeolita, esto mediante el empleo de una bureta.
6. Se agitó durante 192 h a temperatura ambiente y ajustando un pH de 8.
7. Se recuperaron los sólidos mediante centrifugación con una centrífuga Sorvall legend “Mesa” T plus. La centrifugación se llevó a cabo a 4000 rpm por 15 min.
8. Se secaron los sólidos obtenidos a temperatura ambiente.
9. Se aplicó tratamiento térmico a la muestra.

La muestra obtenida se etiquetó como Pt/HMOR IE.

3.2.1.3 Catalizadores bimetálicos Ni – Pt

Se preparó un catalizador bimetálico, el cual contenía 0.5 % en peso de Ni y 1.0 % en peso de Pt. Este catalizador se preparó utilizando el método de intercambio iónico para incorporar Pt y humedad incipiente para incorporar Ni.

La metodología de preparación es la siguiente:

1. Se tomaron 1.51 g del catalizador Pt/HMOR IE.

2. Se calculó el volumen de poro del catalizador tomando como referencia el volumen de poro del soporte HMOR. El volumen de poro requerido para 1.51 g de catalizador es de 1.27 mL de solución.
3. Se calculó la cantidad requerida de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el propósito de obtener 0.5 % en peso de níquel. La cantidad requerida de sal es de 0.06 g.
4. Se prepararon 2 mL de una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ al 0.1032 M.
5. Se colocaron los 1.51 g del catalizador Pt/HMOR IE en un crisol y se adicionaron 1.27 mL de la solución de la sal de níquel.
6. Se homogeneizó y se cubrió la muestra para evitar la entrada de impurezas.
7. Se secaron los sólidos obtenidos a temperatura ambiente.
8. Se aplicó tratamiento térmico a la muestra.

La muestra obtenida se etiquetó como Ni(0.5) – Pt/HMOR.

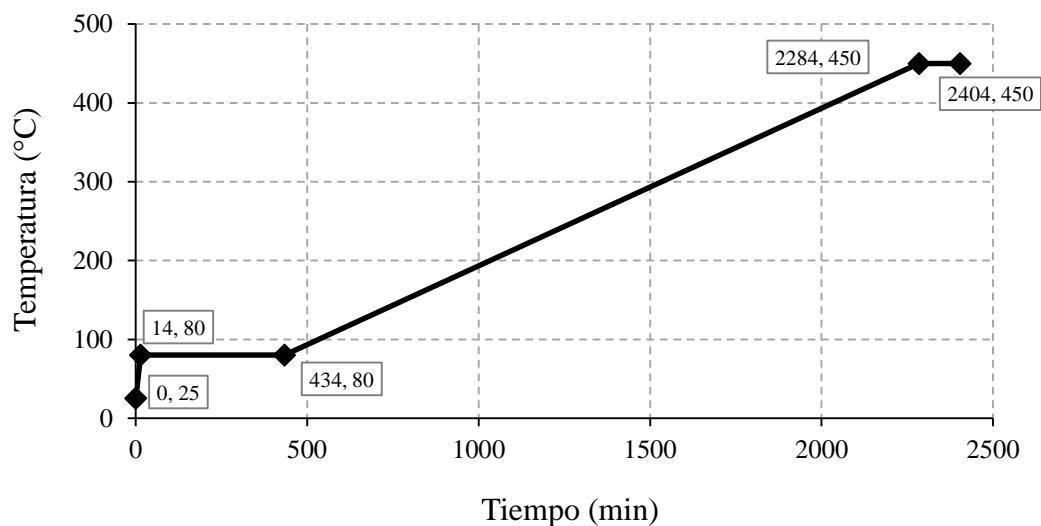
3.2.2 Tratamiento térmico

El proceso de tratamiento térmico se describe a continuación para cada uno de los catalizadores preparados.

3.2.2.1 Catalizadores monometálicos de níquel

1. Ni/HMOR DP

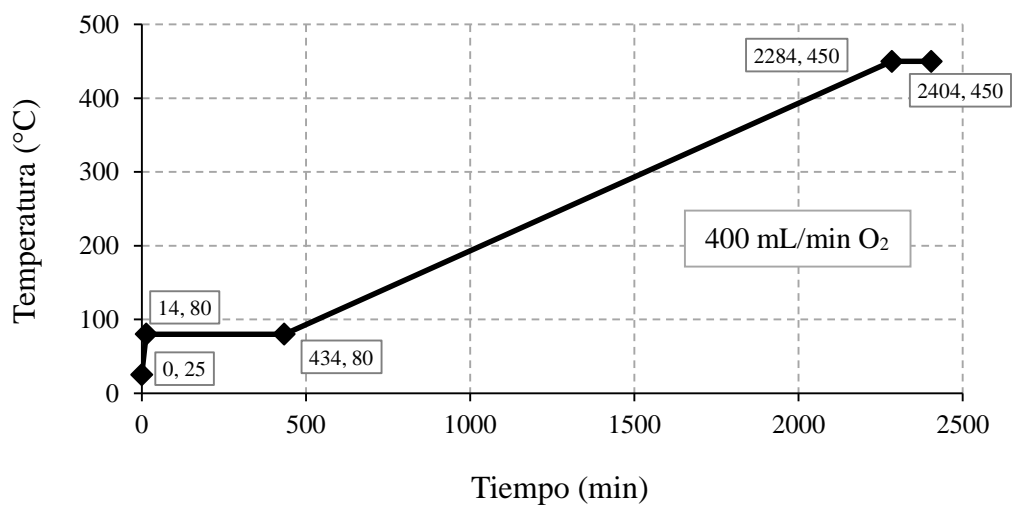
El tratamiento térmico empleado para este catalizador se llevó a cabo en una atmósfera dinámica. Se utilizó un flujo de N_2 de 70 mL/min los primeros 434 min del tratamiento y, posteriormente, se empleó O_2 , tal como se muestra en las condiciones de operación del esquema 3.2.



Esquema 3. 2. Tratamiento térmico del catalizador Ni/HMOR DP.

2. Ni/HMOR IE

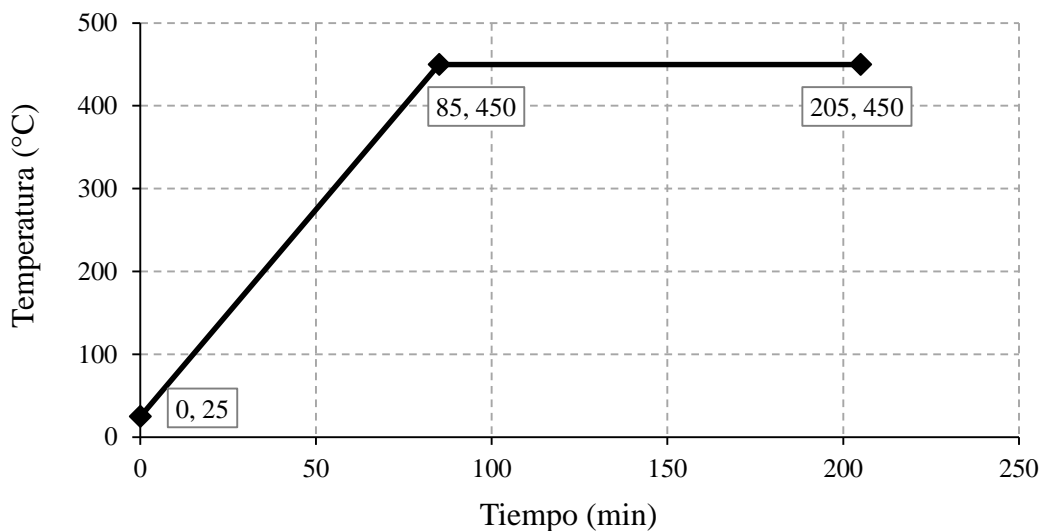
El tratamiento térmico empleado para este catalizador se llevó a cabo en una atmósfera dinámica. Se utilizó un flujo de N₂ de 100 mL/min los primeros 434 min del tratamiento y, posteriormente, se empleó O₂, tal como se muestra en las condiciones de operación del esquema 3.3.



Esquema 3. 3. Tratamiento térmico del catalizador Ni/HMOR IE.

3. Ni/HMOR IWI

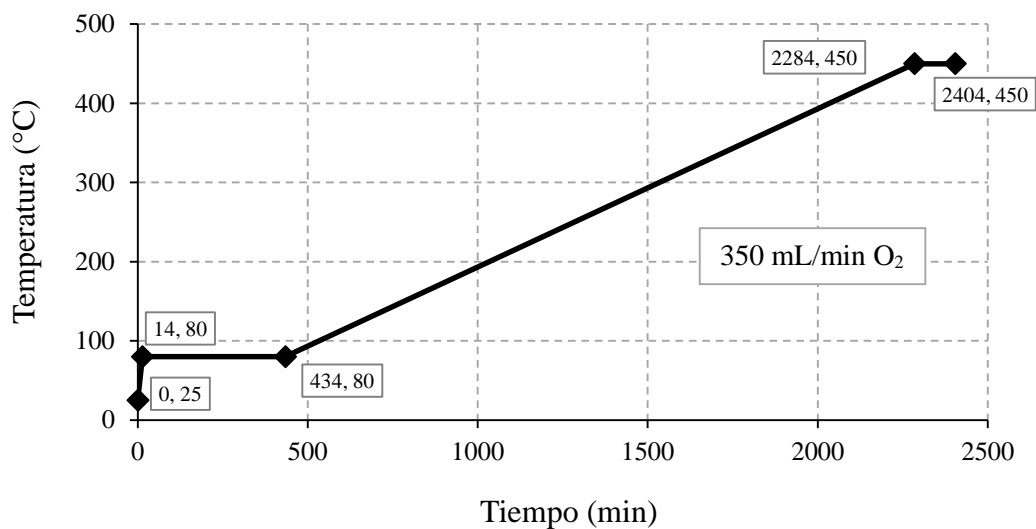
El tratamiento térmico empleado para este catalizador se llevó cabo en la mufla Vulcan 3-550 N en atmósfera estática. Las condiciones de operación se muestran en el esquema 3.4.



Esquema 3. 4. Tratamiento térmico del catalizador Ni/HMOR IWI.

3.2.2.2 Catalizadores monometálicos de platino

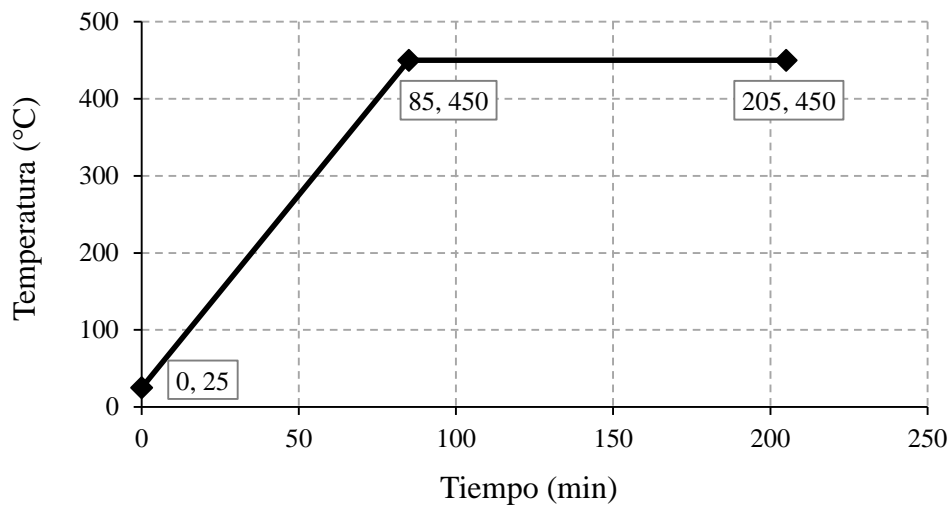
El tratamiento térmico empleado para los catalizadores monometálicos de platino preparados por depósito-precipitación e intercambio iónico, se llevó a cabo en una atmósfera dinámica. Se utilizó un flujo de N_2 de 70 mL/min los primeros 434 min del tratamiento y, posteriormente, se empleó O_2 , tal como se muestra en las condiciones de operación del esquema 3.5.



Esquema 3.5. Tratamiento térmico de los catalizadores Pt/HMOR IE y Pt/HMOR DP.

3.2.2.3 Catalizador bimetalico Ni – Pt

La calcinación del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR se llevó a cabo en la mufla Vulcan 3-550 N en atmósfera estática. Las condiciones de calcinación se muestran en el esquema 3.6.



Esquema 3. 6. Tratamiento térmico del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR.

3.3 Caracterización de los catalizadores

Las técnicas de caracterización empleadas fueron:

1. Fisisorción de N_2 a 77 K.
2. Difracción de rayos X de polvo (DRX).
3. Reducción a temperatura programada (TPR).
4. Microscopía electrónica de transición (TEM).

3.3.1 Fisisorción de N_2 a 77 K

La fisisorción de gases es una técnica de análisis de propiedades texturales (superficie específica y distribución de volumen y tamaño de poros, basada en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). El resultado de estos análisis es la “Isoterma de adsorción-desorción”, que consiste en una serie de datos que relacionan el volumen de gas retenido por la superficie del sólido a caracterizar en función de las condiciones de presión. La interpretación de estas isotermas se realiza mediante diferentes modelos matemáticos para obtener valores de las propiedades texturales.

Las propiedades que caracterizan texturalmente a un sólido son varias, aunque las más empleadas suelen ser [2]:

- ✚ **Superficie específica.** Hace referencia al desarrollo superficial del sólido por unidad de masa y se expresa como m^2/g . La medida de esta propiedad se lleva a cabo en el rango intermedio de presiones, empleando modelos matemáticos como Langmuir o BET (Brunauer-Emmett-Teller), siendo éste último el modelo más empleado.
- ✚ **Volumen total de poros.** Se refiere al volumen ocupado por adsorbato, dentro del adsorbente, a una presión determinada (habitualmente cercana a $p/p^0 = 1$). Se trata de una medida directa, sin utilización de un modelo matemático, y expresa el volumen que ocupan los poros en una unidad másica de sólido. Habitualmente se expresa como cm^3/g .

-
- ✚ **Distribución de tamaños de poro.** Consiste en expresar el volumen de poro frente al tamaño de poro al que se adscribe. No es una medida directa, sino la consecuencia de aplicar modelos matemáticos. Los modelos matemáticos más utilizados son:
- **Horvath-Kawazoe (HK).** Modelo aplicable a tamaños pequeños de poro, en el rango de microporos (< 2 nm). Admite geometría laminar o cilíndrica. Suele complementarse con la corrección (Saito-Foley, SF) para ajustar el máximo.
 - **Dubinin.** Son modelos aplicables a tamaños pequeños de poro, en el rango de microporos. Fueron desarrollados por Dubinin y dos físicos: Astakhov (DA) y Radushkevich (DR). Los modelos resultantes son aplicables a la caracterización de carbón microporoso.
 - **Barret-Joyner-Halenda (BJH).** Es posiblemente el método más empleado para el cálculo de distribuciones de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm) con geometría cilíndrica. Suele acompañarse de la corrección desarrollada por Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) para evitar subestimación de tamaños.
 - **Derjaguin-Broekhoff-de Boer (DBdB).** Método aplicable en el rango de los mesoporos. Menos empleado que el anterior, pero con un rango de aplicación mayor, desde mesoporos pequeños hasta los más grandes.
 - **DFT, NLDFT, GCMC.** Métodos basados en la aplicación de funcionales de densidad. Requieren de funciones de Kernel que describan una geometría conocida, por lo que, en materiales estructurados presentan el mejor comportamiento. Son aplicables a los rangos de micro- y mesoporos, especialmente combinaciones como NLDFT/GCMC.

Particularmente, en el presente trabajo se utilizaron los siguientes modelos matemáticos:

- ✓ **Área superficial específica.** Modelo BET de adsorción-desorción de N₂ a 77 K.
- ✓ **Volumen total de poros.** El volumen de microporo se estimó mediante el método t-plot, utilizando la correlación matemática de Harkins y Jura (BJH).
- ✓ **Distribución de tamaños de poro.** Se utilizó el modelo BJH.

La técnica de caracterización de fisisorción de N₂ se realizó en un equipo TriStar 3000 V6.01.

La metodología empleada se describe a continuación:

1. **Etapa de limpieza.** La etapa de limpieza superficial del catalizador se realizó a vacío de aproximadamente 3.5×10^{-3} bar y temperatura de 270 °C por 10 h en el sistema de desgasificación VacPrep 061 de Micromeritics.
2. **Etapa de fisisorción.** El gas utilizado para la adsorción fue N₂ y el líquido utilizado como medio refrigerante fue nitrógeno líquido.
3. Repetir el procedimiento para cada uno de los catalizadores preparados.

3.3.2 Difracción de rayos X de polvo (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) de polvo es un método no destructivo aplicado para la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. El análisis se efectúa mediante la comparación de patrones de difracción recopilados de una muestra desconocida con los patrones de difracción de compuestos puros conocidos almacenados en el Archivo de Difracción de Polvos (ICDD) [3].

Particularmente, esta técnica de caracterización se empleó para:

- Identificar las posibles fases de los metales Ni y Pt (fase metálica o fase oxidada) de los catalizadores preparados por intercambio iónico, esto debido al posible cambio de estado de oxidación de los metales a causa de la presencia de N₂ e H₂ generados durante la calcinación de los catalizadores.
- Verificar la cristalinidad del soporte.

El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo SIEMENS, modelo SIEMENS-D5000, con una radiación CuK α y una longitud de onda de 1.5406 Å.

Las condiciones en que se obtuvieron los espectros de difracción son:

- ✚ Tamaño de paso: 0.020°.
- ✚ Tiempo de conteo por paso: 0.6 s.
- ✚ Intervalo de barrido: 2° - 80°.
- ✚ Duración del análisis: 39 min.
- ✚ Detector: contador de centelleo.
- ✚ Potencia utilizada: 35 kV y 30 mA.

3.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Este tipo de experimentos son realizados para la caracterización de óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. Por lo que, este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las mismas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte [4].

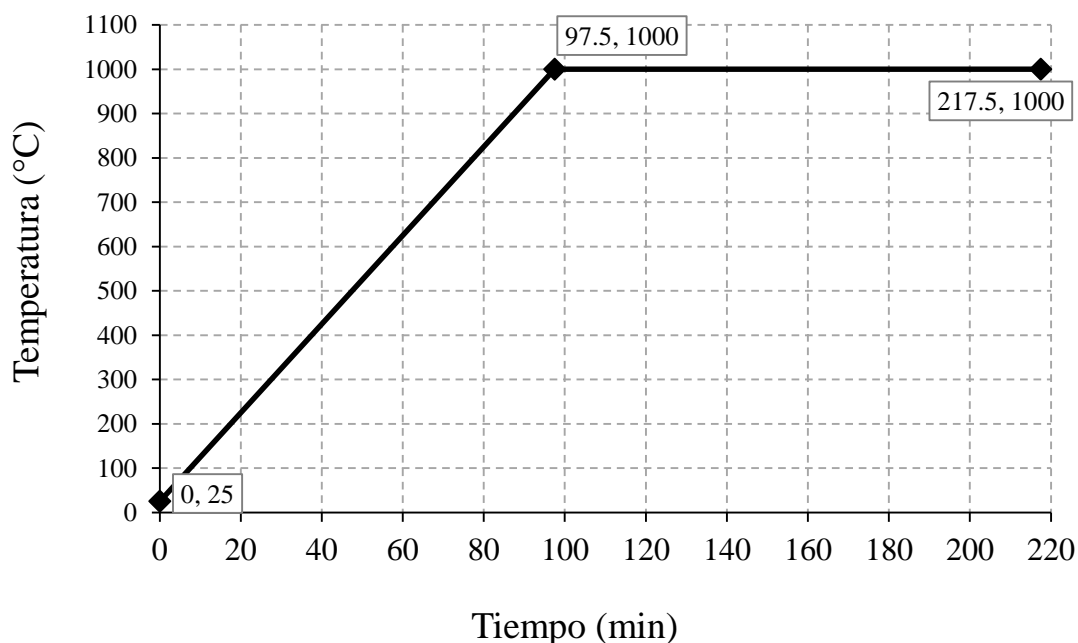
La reducción a temperatura programada se lleva a cabo mediante el empleo de una mezcla gaseosa reductora constituida por H₂ y Ar. El análisis se puede realizar a distintos intervalos de temperatura en función de la temperatura de reducción del metal a analizar.

Los experimentos de TPR se realizaron en un sistema de caracterización ISRI RIG 100 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

La técnica de caracterización de TPR se realizó con base en las siguientes etapas:

- **Etapas de estabilización del TCD.** En esta etapa, la temperatura del detector se estabilizó con la finalidad de obtener una línea base estable. Se utilizó un flujo de 30 cm³/min de una mezcla gaseosa Ar-H₂. El gas presentó una composición de 30 % Ar y 70 % H₂. El tiempo necesario para la estabilización del TCD fue de aproximadamente 2 h.
- **Etapas de limpieza.** El catalizador fue sometido a una etapa de limpieza con el propósito de eliminar agua. La temperatura de operación fue de 200 °C por 2 h.

- **Etapa de reducción.** Una vez estabilizado el TCD y realizada la limpieza del catalizador, se realizó el experimento de TPR. La mezcla gaseosa utilizada para esta etapa fue Ar-H₂ con un flujo de 30 cm³/min y con la misma composición utilizada en la estabilización del detector. En esta etapa se programó el controlador de temperatura según el esquema 3.7.



Esquema 3. 7. Programación del controlador de temperatura para realizar TPR.

Durante la rampa de calentamiento se obtuvo la información deseada, por lo que, es conveniente detener el controlador de temperatura para no operar las 2 h isotérmicamente a 1000 °C, es decir, el experimento termina al final de la rampa de temperatura. Este mismo procedimiento fue aplicado para todos los catalizadores preparados.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión sirve para estudiar materiales que tengan dimensiones dentro del rango nanométrico o incluso sub-micrométrico. Por sus características, es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). En la modalidad de STEM es posible hacer estudios de dispersión de partículas y mapeos químicos [5].

Particularmente, esta técnica de caracterización de materiales se utilizó para obtener información morfológica, es decir, identificar el tamaño de partícula presente en cada catalizador, mediante la distribución del tamaño de partícula.

La caracterización mediante TEM se realizó en un equipo JEOL modelo JEM-2010 que puede trabajar en los modos de tensión de aceleración de 100, 120, 160 y 200 kV. Se obtiene una resolución entre líneas de 0.14 nm y punto a punto de 0.25 nm.

El microscopio tiene acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca OXFORD instruments modelo INCA Energy TEM100. El detector es de Si (Li) con un área de detección de 30 mm² y una resolución de 142 eV. La ventana es del tipo SATW y el rango de detección es del Be al U.

El microscopio está equipado con una cámara de adquisición de imágenes MegaView II de la marca SIS, con una resolución máxima de 1300 (h) x 1030 (v) pixeles que posee 4096 niveles de gris (12 bits), tiene alto rango dinámico y elevada sensibilidad.

3.4 Actividad catalítica de los catalizadores

Los experimentos para determinar la actividad catalítica se realizaron en un equipo ISRI HP-100. Este equipo presenta un sistema de control automatizado y puede operar a altas condiciones de presión y temperatura, 800 psig y 600 °C, respectivamente. El sistema fue

controlado mediante software y las variables que controló fueron: velocidad de flujo, tiempo de reacción, tiempo de espera y presión. El programa realizó varios ciclos y presentó una despresurización automática al final del experimento.

Con respecto al reactor, éste es un tubo recto de acero inoxidable que contiene al lecho catalítico y cuenta con un termopar insertado en la parte superior. El catalizador se coloca sobre un plato poroso justo debajo del termopar. Al final del reactor se encuentra el condensador enfriado por agua. Después, se encuentra un separador gas-líquido. Posteriormente, se encuentra una separación de fases, los gases no condensables continúan su recorrido pasando a través de una trampa para H_2S , constituida por una solución concentrada de NaOH ; mientras que, los líquidos condensados son retenidos en el colector de la toma de muestra para ser analizados.

Los gases usados en la reacción fueron el N_2 y el H_2 (ambos suministrados por Praxair con una pureza del 99 %) provenientes de tanques a alta presión. El gas N_2 fue utilizado para mantener una atmósfera inerte antes y después de la reacción. El H_2 fue utilizado para reducir el catalizador en una etapa previa de la reacción, y durante la reacción para mantener presurizado al sistema. El suministro de la mezcla líquida de reacción se hizo con una bomba dosificadora ISCO modelo 2350.

En la figura 3.1, se muestra el diagrama de flujo del sistema reaccionante.

El desarrollo de la parte experimental de la actividad catalítica se dividió en las etapas siguientes:

- ✚ Preparación de la mezcla líquida de reacción.
- ✚ Etapa de reducción de la fase metálica.
- ✚ Etapa de reacción.

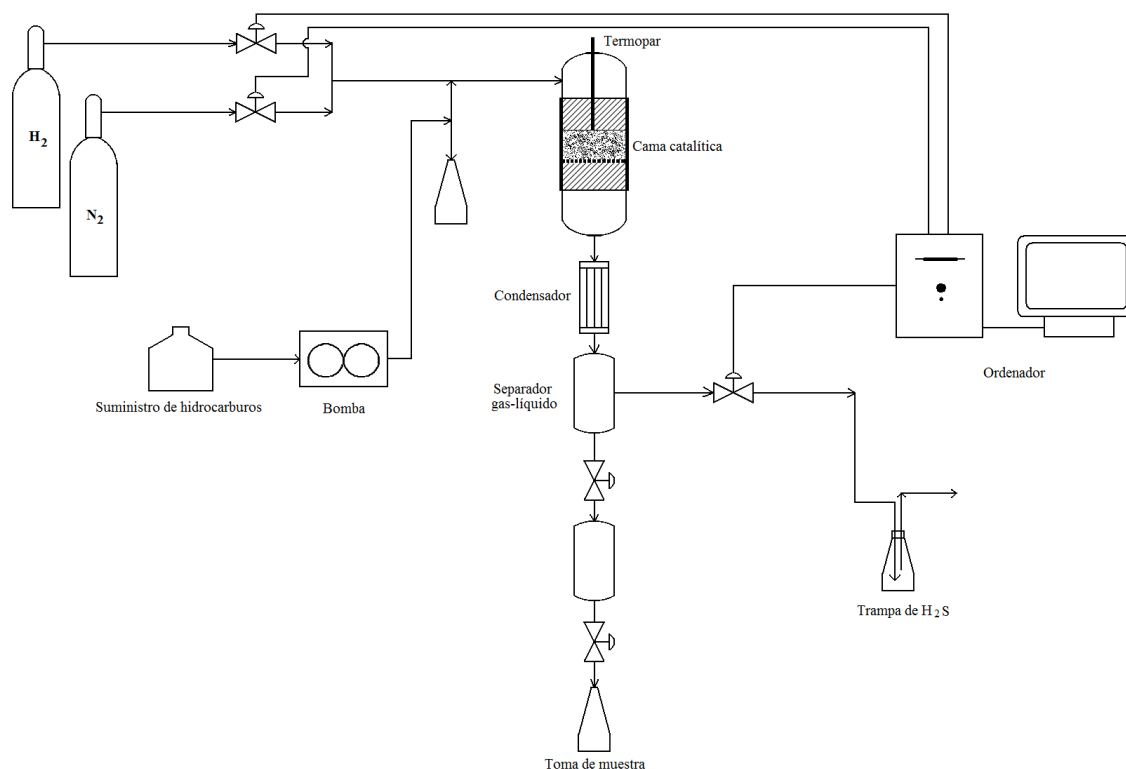


Figura 3. 1. Diagrama de flujo del sistema de reacción a alta presión.

3.4.1 Preparación de la mezcla líquida de reacción

Las mezclas de reacción preparadas son:

1. Tiofeno/n-decano. Esta mezcla fue utilizada para la reacción de hidrogenación de tiofeno, donde 500 ppm S provenientes de tiofeno (densidad de 1.063 g/mL a 20 °C) se disolvieron en n-decano.
2. Naftaleno/n-decano. Esta mezcla fue utilizada para la reacción de hidrogenación de naftaleno, donde 5.2 % en peso de naftaleno se disolvió en n-decano.
3. Naftaleno-tiofeno/n-decano. Esta mezcla fue utilizada para la reacción de hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno, donde 5.2 % en peso de naftaleno y 380 ppm S proveniente de tiofeno se disolvieron en n-decano.

El reactivo tiofeno (grado analítico) se obtuvo de Fluka, el naftaleno (grado analítico) de J. T. Baker y el n-decano (grado analítico) de Sigma-Aldrich.

3.4.2 Etapa de reducción de la fase metálica

La reducción de la fase metálica se realizó *in situ* y a presión atmosférica.

Las etapas realizadas fueron:

1. Se colocó el lecho catalítico, el cual consistió en diversos lechos de diferentes materiales. El primero estuvo compuesto por un agente diluyente (parte inferior), seguido de una mezcla mecánica de 0.15 g de catalizador y agente diluyente (parte media) y, finalmente, agente diluyente (parte superior). Tanto el catalizador como el agente diluyente (SiO_2) se encontraban mallados a 40-60 mesh.
2. Se introdujo al lecho catalítico un flujo de 100 mL/min de gas N_2 y se incrementó la temperatura a 100 °C a una velocidad de 10 °C/min.
3. Se mantuvo la temperatura de 100 °C por 30 min.
4. Se introdujo al lecho catalítico un flujo de 100 mL/min de gas H_2 y se incrementó la temperatura de 100 a 400 °C a una velocidad de 10°C/min.
5. Se mantuvo la temperatura de 400 °C por 4 h.
6. Se disminuyó la temperatura del lecho catalítico a 220 °C a una velocidad de 10 °C/min.
7. Se inició la reacción.

3.4.3 Etapa de reacción

Las reacciones realizadas fueron:

1. **Hidrogenación de tiofeno.** Esta reacción se realizó con el propósito de observar la capacidad hidrogenante de los catalizadores a una molécula que contiene azufre, pero también susceptible de hidrogenar. Las condiciones de presión y temperatura de reacción fueron: 800 psig y 220 °C, respectivamente. El tiempo de reacción fue de 12 h.

Los catalizadores evaluados catalíticamente fueron:

- ✚ HMOR.
- ✚ Ni/HMOR DP.
- ✚ Ni/HMOR IE.

- ✚ Ni/HMOR IWI.
- ✚ Pt/HMOR DP.
- ✚ Pt/HMOR IE.
- ✚ Ni(0.5) – Pt/HMOR.

2. Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno. Esta reacción se realizó con el propósito de observar la capacidad de hidrogenación selectiva de los catalizadores sobre dos moléculas susceptibles de hidrogenar naftaleno y tiofeno. Además, el tiofeno se caracteriza por ser una molécula que afecta en una mayor medida la actividad de los sitios metálicos. Las condiciones de presión y temperatura de reacción fueron: 800 psig y 220 °C, respectivamente.

Los experimentos realizados se dividieron en cuatro etapas, a saber:

1. Hidrogenación de naftaleno.
2. Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno.
3. Regeneración del catalizador.
4. Hidrogenación de naftaleno en catalizador regenerado.

Las condiciones de operación para cada una de las etapas son las siguientes:

1. Hidrogenación de naftaleno. Temperatura: 220 °C, presión: 800 psig, flujo volumétrico de alimentación: 12 mL/h de naftaleno disuelto en n-decano al 5.2 % en peso y 12 h de reacción.
2. Hidrogenación de naftaleno y tiofeno. Temperatura: 220 °C, presión: 800 psig, flujo volumétrico de alimentación: 12 mL/h de naftaleno disuelto en n-decano al 5.2 % en peso, 380 ppm de azufre provenientes de tiofeno y 10 h de reacción.
3. Regeneración del catalizador. 100 mL/min de H₂, temperatura: 400 °C y 6 h de tratamiento.

4. Hidrogenación de naftaleno. Temperatura: 220 °C, presión: 800 psig, flujo volumétrico de alimentación: 12 mL/h de naftaleno disuelto en n-decano al 5.2 % en peso y 5 h de reacción.

Los catalizadores sometidos a este set de reacciones fueron:

- Ni/HMOR DP.
- Ni/HMOR IE.
- Ni/HMOR IWI.
- Pt/HMOR DP.
- Pt/HMOR IE.
- Ni(0.5) – Pt/HMOR.

3.5 Análisis cromatográfico

Después de llevar a cabo la actividad catalítica descrita anteriormente, se procedió al análisis cromatográfico de las muestras obtenidas en cada hora de reacción. Para el análisis de las muestras, se utilizó un cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800 equipado con una columna capilar RTX-1 de 105 m x 0.25 mm x 0.25 μm . Además, cuenta con un sistema de análisis simultáneo con detector de ionización de flama (FID) y un detector fotométrico de flama pulsada (PFPD), específico para compuestos azufrados. La identificación de los productos se realizó comparando los tiempos de retención y se complementó por espectrometría de masas en un equipo HP 61800B GCD *System*, equipado con un detector de ionización electrónica y una columna capilar PONA de 50 m x 0.2 mm x 0.5 μm .

El análisis cuantitativo de los productos de reacción se llevó a cabo haciendo un balance de las moles iniciales de los reactivos y las moles finales de los productos. Además, se siguieron los picos cromatográficos característicos hasta el final del tiempo de reacción. Algunos picos cromatográficos fueron desapareciendo gradualmente con el transcurso del tiempo de reacción, debido a la desactivación del catalizador.

Los resultados obtenidos se reportan como conversión y rendimiento, los cuales fueron calculados mediante las siguientes ecuaciones:

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

Donde:

n_i : moles de reactivo iniciales.

n_f : moles de reactivo final.

En los experimentos realizados, el producto principal de la hidrogenación de la molécula de tiofeno es el tetrahidrotiofeno (THT). Dado que se busca seguir una reacción de hidrogenación, este producto es el que se desea obtener en este estudio, pero debido a las características del soporte utilizado, las características de los metales (Pt y Ni) y las condiciones de operación, se obtuvieron otros productos, incluyendo los de la reacción HDS, hidrocrqueo e isomerización. Los rendimientos que aquí se reportan corresponden al rendimiento Tipo I, según Carberry [6], cuya definición es: moles de un producto particular generado por mol de reactivo clave inicial (tiofeno). El rendimiento Tipo I se expresa matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$R(I) = \frac{n_p}{n_i} * 100$$

Donde:

n_p : moles del producto particular generado.

n_i : moles de reactivo clave inicial.

3.6 Referencias

- [1] Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas (LABTE). (S. F.) DR UV-Vis. Consultado el 20 de enero de 2018 de <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/tecnicas-espectroscopicas/ensayos-mediante-uv-vis>
- [2] Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas (LABTE). (S. F.) Adsorción física de gases. Consultado el 20 de enero de 2018 de <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/propiedades-texturales/adsorcion-fisica-de-gases>
- [3] (S. F.) Caracterización XRD de polvos refractores mediante análisis de búsqueda/coincidencia. Consultado el 20 de enero de 2018 de <https://www.rigaku.com/es/products/xrd/miniflex/app008>
- [4] Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas (LABTE). (S. F.) TPD/TPR/TPO. Consultado el 20 de enero de 2018 de <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/analisis-termoquimico/tpd>
- [5] Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. (S. F.) Microscopio Electrónico de Transmisión. Consultado el 20 de enero de 2018 de http://www.cciqs.uaemex.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=80&Itemid=82
- [6] Carberry, J. J. (1976). Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Dover Publications, Inc. Mineola, New York.

Capítulo 4

**Discusión de resultados:
Técnicas de caracterización**

Capítulo 4. Discusión de resultados: Técnicas de caracterización

4.1 Preparación de catalizadores

4.1.1 Preparación de catalizadores de níquel

Se prepararon tres catalizadores monometálicos de níquel soportados sobre zeolita mordenita utilizando los siguientes métodos de incorporación del metal:

1. Impregnación por humedad incipiente.
2. Depósito-precipitación.
3. Intercambio iónico.

Todos los catalizadores preparados presentan una carga nominal del 2 % en peso de Ni.

A continuación, se discute la preparación de los catalizadores empleando los siguientes métodos de incorporación:

a) Depósito-precipitación.

Un paso determinante durante la preparación de catalizadores utilizando el método de “Depósito-precipitación” es la velocidad de generación de los grupos hidroxilos (OH)⁻¹. Se utilizó la hidrólisis de la urea como medio basificante. Con este compuesto a temperatura ambiente no se generan los iones hidroxilo, sino que se generan en el momento de incrementar la temperatura de la suspensión a temperaturas superiores de 60 °C. De esta forma permite que se tenga control sobre la formación de las especies de Ni que serán depositadas sobre el soporte.

Como resultado de la generación de grupos hidroxilo mediante la hidrólisis de la urea a 90 °C, se tiene la gráfica de perfil de pH versus tiempo de reacción, la cual se muestra en la figura 4.1.

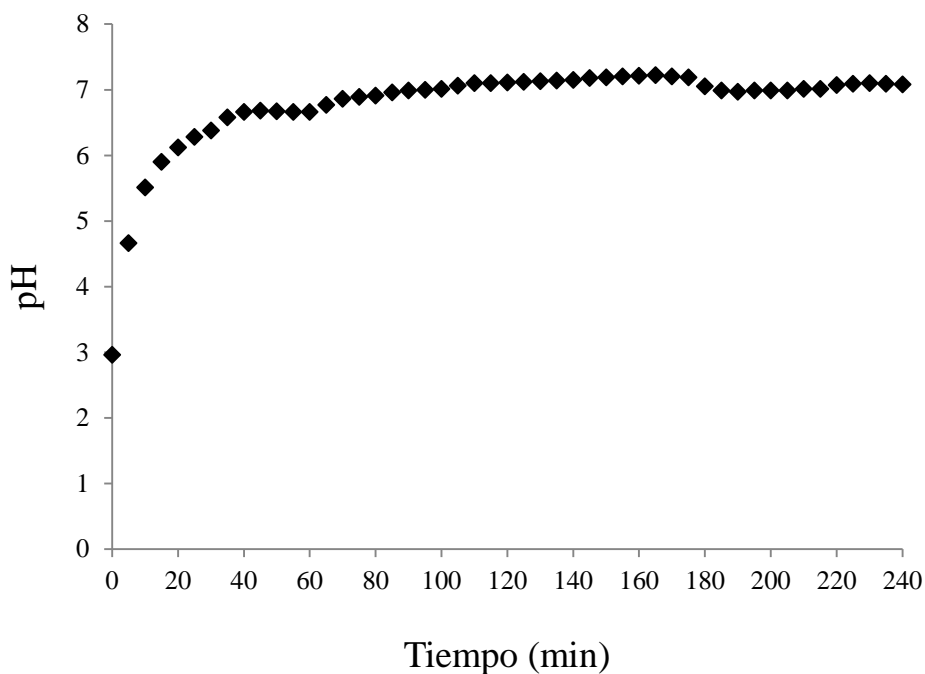


Figura 4. 1. Perfil de pH versus tiempo de generación controlada de grupos $(OH)^{-1}$.

La literatura reporta tres etapas:

- Incremento gradual del pH causado por la generación lenta y homogénea de grupos hidroxilo derivados de la descomposición térmica de la urea. En esta etapa, la generación de los iones hidroxilo es mayor que los consumidos por la disolución.
- En la segunda etapa, el pH alcanza un valor máximo. En esta etapa se forman los núcleos metálicos críticos, es decir, se generan núcleos metálicos que al mismo tiempo se redisuelven. Esta es la etapa fundamental, ya que es la responsable de generar una gran cantidad de núcleos metálicos, los cuales crecerán en la etapa posterior.
- Disminución gradual del valor del pH hasta alcanzar una estabilidad. En esta tercera etapa los núcleos metálicos crecen, generando núcleos estables, dando lugar a la formación de hidrosilicatos de Ni. En esta tercera etapa, la velocidad de consumo de los iones hidroxilos es mayor que la generada.

En conjunto de estas tres etapas, la cantidad de Ni depositada sobre el soporte incrementa conforme el tiempo de reacción aumente.

Para el caso de la preparación del catalizador Ni/HMOR DP, se alcanza un punto máximo a 50 min de reacción y un valor de pH de 6.7. A estas condiciones, los núcleos formados empiezan a crecer y a ser estables. Con base en la literatura, se esperaría que el valor de pH disminuyera hasta cierto punto para, posteriormente, mantenerse constante, pero este no fue el caso, debido a que se adicionó una mayor cantidad de urea con respecto a la solución de nitrato de níquel (II). El tipo de comportamiento que reporta la literatura es para cargas metálicas superiores a 20 % en peso, mientras que para la preparación del catalizador Ni/HMOR DP fue sólo del 2 % en peso. Por tal motivo, no se observa una disminución del valor del pH, sino un incremento debido a que a cierto tiempo la velocidad de generación de grupos hidroxilo es mayor que la de consumo. El cambio en el pH es debido al consumo de los iones OH^- por los iones de níquel para generar los complejos hidroxooacuoso de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]$ y $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^+$, dando lugar a la polimerización de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) y filossilicato de níquel, respectivamente. Nares [1] reporta cargas metálicas de 5.4, 14, 18 y 22 % en peso de Ni conforme aumenta el tiempo de reacción de hidrólisis de la urea, las cuales son: 1, 2, 3 y 4 h, respectivamente.

b) Intercambio iónico.

Un paso determinante durante la preparación de catalizadores utilizando intercambio iónico es la sinterización de las partículas metálicas debido a los ligantes aqua presentes en la estructura. Para evitar este problema, se realizó una sustitución de ligantes que presenta la estructura del nitrato de níquel (II). Este compuesto presenta ligantes aqua (H_2O), los cuales serán sustituidos por ligantes amín (NH_3).

Debido a que no existe comercialmente el compuesto $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, se procedió a su síntesis. Los pasos de la síntesis de dicho compuesto se detallan en el apartado de “Desarrollo experimental”. Después de la síntesis de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, se procedió a su caracterización mediante UV-Vis y difracción de rayos X en polvo (DRX). Los resultados obtenidos se

muestran en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4. En la figura 4.2, se muestra la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, la cual presenta un color azul, mientras que el color de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ es un color verde esmeralda.

El seguimiento de la reacción de sustitución de los ligantes aqua por amín, se monitoreó empleando UV-Vis, tal como se observa en la figura 4.3. Las bandas características de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se encuentran a 396, 654 y 727 nm, mientras que las bandas características de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ se encuentran a longitudes de onda de 358 y 570 nm. El desplazamiento de las bandas de absorción a longitudes de onda menor significa la sustitución de los ligantes aqua por amín unidos a los iones de Ni^{2+} .

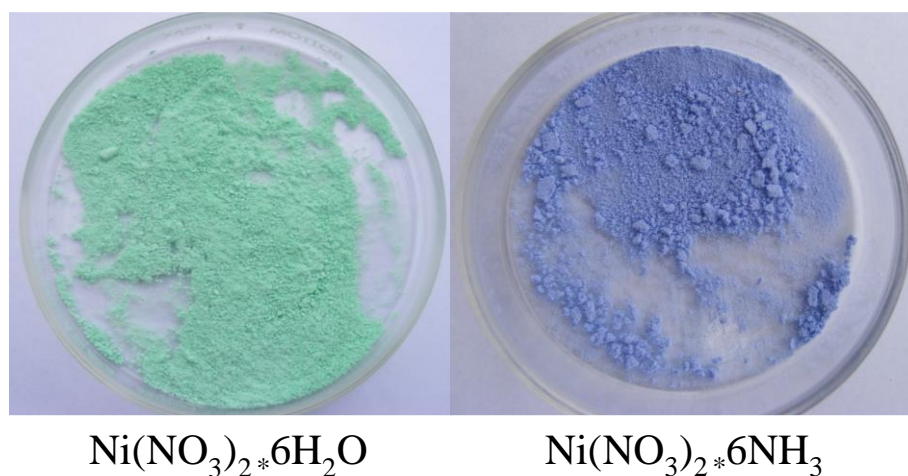


Figura 4. 2. Preparación de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Otra forma de comprobar la formación de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ es mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X en polvo. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.4. El patrón de difracción mostrado indica la existencia de la sal de nitrato hexaamín de níquel (II), cuyas reflexiones de mayor a menor intensidad en un ángulo de 2θ son las siguientes: 14.08, 23.12, 27.18, 28.44 y 32.9 (JCP 31-0895).

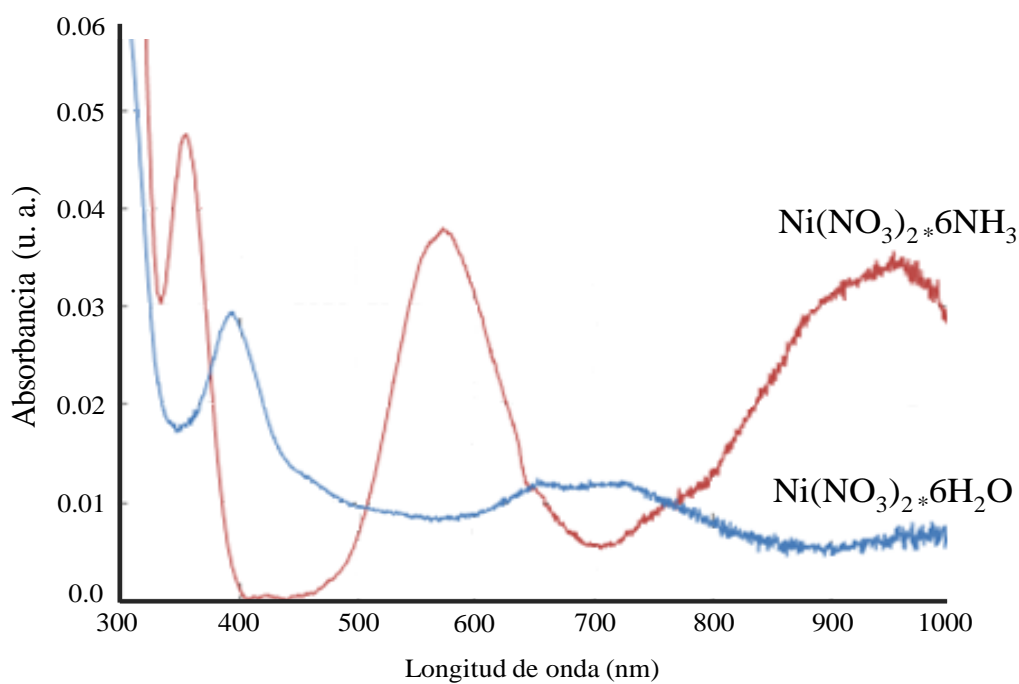


Figura 4. 3. Espectros UV-Vis de las sales $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

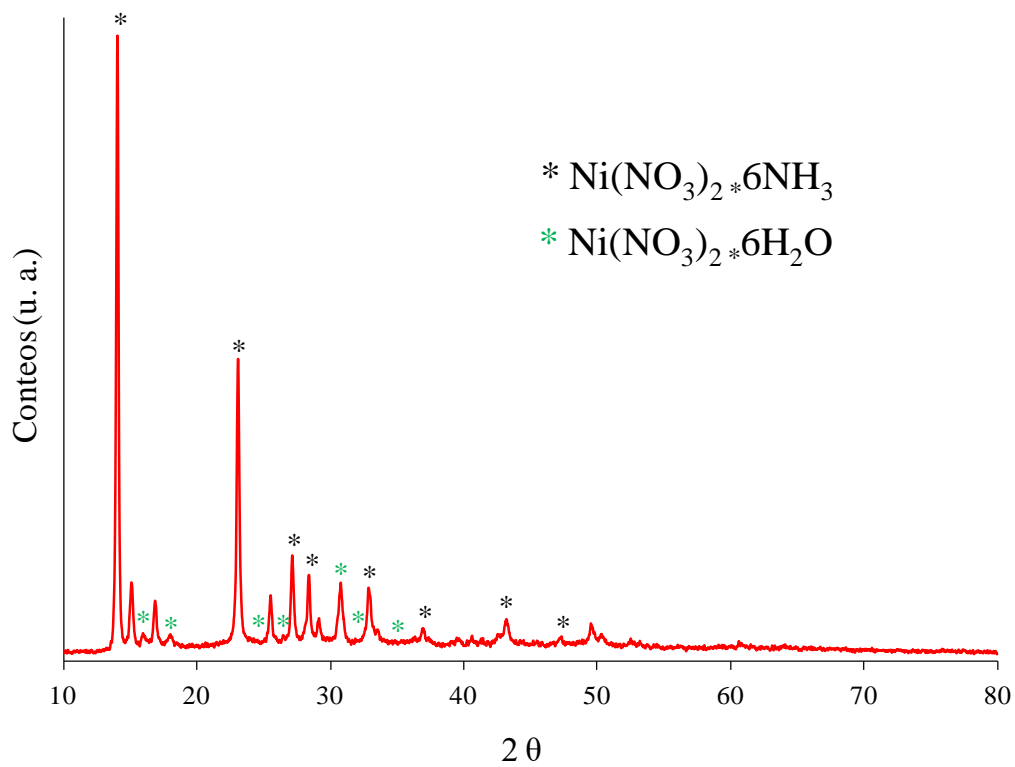


Figura 4. 4. Difracción de rayos X de la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Después de sintetizar la sal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, se procedió a realizar la incorporación de níquel al soporte por intercambio iónico.

4.1.2 Preparación de catalizadores de platino

Se prepararon dos catalizadores monometálicos de platino soportados sobre zeolita mordenita utilizando los siguientes métodos de incorporación del metal:

1. Intercambio iónico.
2. Depósito-precipitación.

La carga metálica de Pt en ambos métodos de impregnación fue de 1 % en peso.

A continuación, se discute la preparación del catalizador utilizando Depósito-Precipitación.

Al igual que en la preparación del catalizador Ni/HMOR DP, se preparó el catalizador Pt/HMOR DP. Como resultado de la generación de grupos hidroxilo mediante la hidrólisis de la urea, se tiene la gráfica de perfil de pH versus tiempo de reacción, la cual se muestra en la figura 4.5.

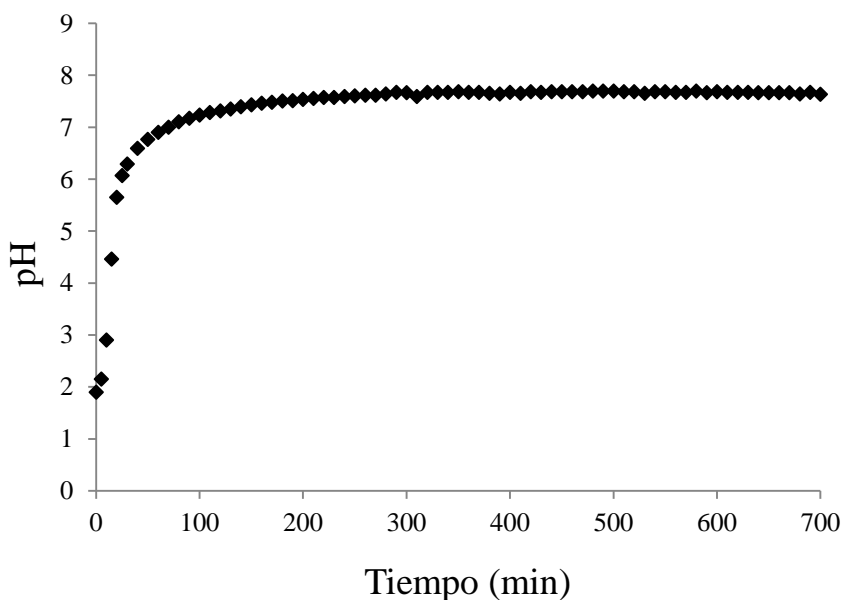


Figura 4. 5. Perfil de pH versus tiempo de generación controlada de grupos $(\text{OH})^{-1}$.

Chytil y col. [2] prepararon un catalizador de Pt soportado en SBA-15 utilizando el método de depósito-precipitación. El tiempo utilizado por Chytil es de 20 h, alcanzando una estabilidad a 10 h; mientras que para el presente estudio, el tiempo de reacción fue de 15 h, alcanzando una estabilidad a 5 h. Al igual que el estudio de Chytil, no se obtuvieron las tres etapas como lo reportan para el caso del Ni, solo se aprecia la primera etapa y la etapa de estabilidad del valor de pH. Además, la gráfica obtenida por Chytil se estabiliza a un valor de pH de 6.5, mientras que en el presente estudio se estabilizó a un valor de pH de 7.7. Estos cambios de pH se deben a la diferencia de la cantidad de urea utilizada, Chytil empleó 0.027 g y en este estudio se emplearon 2.3 g.

4.2 Caracterización de catalizadores

Los resultados de las técnicas de caracterización empleadas se discuten a continuación.

4.2.1 Fisisorción de N₂ a 77 K

Los resultados obtenidos de las propiedades texturales se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4. 1. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	Área microporo (m ² /g)	Área macroporo (m ² /g)	Área total (m ² /g)	Vol. microporo (cm ³ /g)
HMOR	410	65	475	0.18
Ni/HMOR IWI	362	61	423	0.17
Ni/HMOR DP	375	64	439	0.16
Ni/HMOR IE	407	63	470	0.17
Pt/HMOR DP	337	64	401	0.15
Pt/HMOR IE	360	63	423	0.17
Ni(0.5) – Pt/HMOR	371	61	432	0.17

NOTA.

1. El área total presenta un margen de error promedio de ± 5 m²/g.
2. Nomenclatura: humedad incipiente (IWI), depósito-precipitación (DP) e intercambio iónico (IE).

La información mostrada anteriormente, primero se analiza para los catalizadores monometálicos de Ni, después los de Pt y, finalmente, el catalizador bimetálico, Ni(0.5) – Pt.

Respecto a los catalizadores de níquel, como se aprecia en la tabla 4.1, la pérdida del área microporosa es mayor para el catalizador preparado por humedad incipiente, seguida del catalizador preparado por depósito-precipitación y, finalmente, del catalizador preparado por intercambio iónico. Con respecto al volumen de microporo, no presenta una tendencia, tampoco para el área macroporosa, que se podría pensar como el área externa.

Para el caso de los catalizadores monometálicos de Pt, la pérdida de área microporosa es mayor para el catalizador preparado con el método de depósito-precipitación en comparación con el catalizador preparado por intercambio iónico, esto se debe a que el método de depósito-precipitación se realizó por 15 h de reacción de la hidrólisis controlada de la urea. Es posible que con ese tiempo y un pH relativamente alto afectara la estructura de la zeolita. Esto mismo tiene como consecuencia la pérdida del volumen de poro.

Se utilizaron dos métodos de incorporación para preparar el catalizador bimetálico, y con los métodos de preparación elegidos, no tuvo pérdida significativa del área microporosa. El primer método utilizado fue intercambio iónico para incorporar Pt y el segundo fue el método de humedad incipiente para incorporar Ni. Por otra parte, con la carga metálica de Ni de 0.5 % en peso, no fue significativa la pérdida de área como ocurrió con el catalizador de Ni/HMOR IWI, el cual contenía 2 % en peso.

En general, el método de preparación que conllevó a una menor pérdida de área es el intercambio iónico, esto es porque con las condiciones de preparación esta técnica no destruye la estructura del soporte, contrario a la técnica de depósito-precipitación y, además, presenta fuerzas de interacción precursores metálicos-soporte mayores que las presentes en la humedad incipiente, llevando a una mejor distribución de las especies metálicas.

La figura 4.6 presenta las isotermas de adsorción-desorción de N₂ sólo de los catalizadores Ni/HMOR IE, Ni/HMOR DP y Pt/HMOR DP. Las isotermas de los demás catalizadores presentan las mismas características que las mostradas en la figura 4.6.

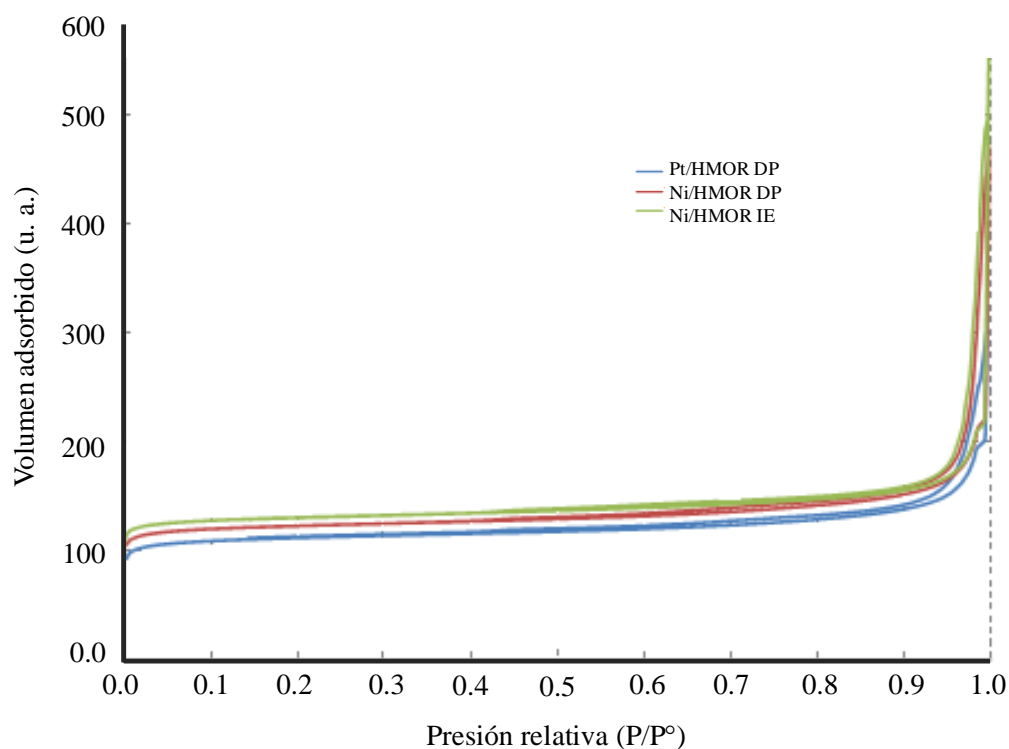


Figura 4. 6. Isothermas de adsorción-desorción de N₂.

Analizando la figura 4.6 se pueden hacer las siguientes observaciones:

- Las muestras presentan adsorción a presiones relativamente bajas ($P/P^\circ < 0.1$), lo cual indica la presencia de microporos.
- Las muestras presentan condensación capilar a $P/P^\circ > 0.95$, esto debido a problemas cristalográficos.

De las observaciones realizadas anteriormente, se puede concluir que, para el caso de fisisorción:

- Los catalizadores presentan una combinación de isothermas de adsorción del Tipo I, asignada a la presencia de microporos, y del Tipo IV, asignada a la condensación capilar a presiones relativas cercanas a 1.

- Los catalizadores presentan un ciclo de histéresis del Tipo A correspondientes a poros tubulares abiertos por los dos extremos.

4.2.2 Difracción de rayos X de polvo (DRX)

Los resultados de DRX se muestran en las figuras 4.7 y 4.8. La figura 4.7 presenta los resultados de DRX de los catalizadores de níquel. Los experimentos de DRX se realizaron a los catalizadores de níquel en estado oxidado, es decir, los experimentos se realizaron antes de la etapa de reducción. El efecto de los métodos de incorporación de la carga metálica se refleja en la pérdida de cristalinidad. Ésta decrece en el siguiente orden: DP > IE > IWI. El efecto de la temperatura, el tiempo de agitación y el aumento del pH hacen que el catalizador preparado por depósito-precipitación pierda cierta cristalinidad, mientras que el catalizador preparado mediante humedad incipiente no presenta una pérdida significativa de la cristalinidad.

Con respecto a las fases del metal, no se aprecian reflexiones de fases metálicas de níquel, ni de su estado oxidado. Con referencia de la base de datos del equipo utilizado para realizar los experimentos de DRX, las reflexiones del NiO aparecerían en los siguientes ángulos: 37.2, 43.3, 63 y 75.4 (JCP 44-1159), mientras que la fase metálica en: 44.5, 51.9 y 76.3 (JCP 4-0850).

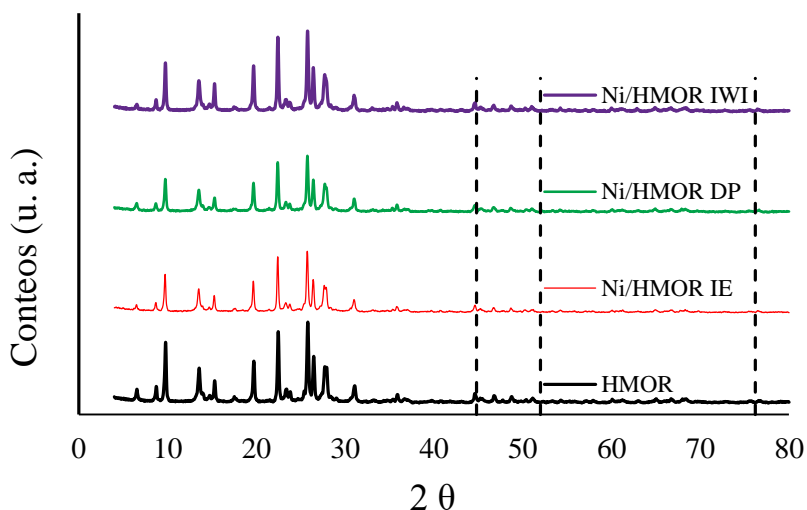


Figura 4. 7. Difractogramas de rayos X de polvo de los catalizadores de Ni.

NOTA. Las líneas punteadas representan las reflexiones de la fase metálica de Ni.

Como se observa en la figura 4.7, las líneas punteadas ubican los ángulos de reflexión de la fase metálica y, tomando como referencia a la zeolita mordenita, no hay reflexiones a causa de la fase metálica de níquel sin importar el método de preparación de los catalizadores. Además, no hay reflexiones causadas por óxidos de níquel (NiO). Esto se debe a que la cantidad incorporada del metal es baja, recordando que la cantidad nominal incorporada fue de 2 % en peso.

Para los catalizadores de platino, las reflexiones buscadas corresponden a la fase oxidada y metálica. La fase oxidada (PtO) debe presentar reflexiones en los ángulos: 33.5, 41.4, 54.3, 60 y 70.5 (JCP 42-0866), mientras que la fase metálica tendría reflexiones en los ángulos: 39.8, 46.1 y 67.4 (JCP 4-0802). La figura 4.8 presenta los resultados de DRX de los catalizadores de platino. El efecto de los métodos de incorporación de la carga metálica se refleja en la pérdida de cristalinidad. La pérdida de cristalinidad decrece en el siguiente orden: DP > IE. El efecto de la temperatura, el tiempo de agitación y el aumento del pH hacen que el catalizador preparado por depósito-precipitación pierda cierta cristalinidad, mientras que el catalizador preparado mediante intercambio iónico no presenta pérdida significativa de la cristalinidad.

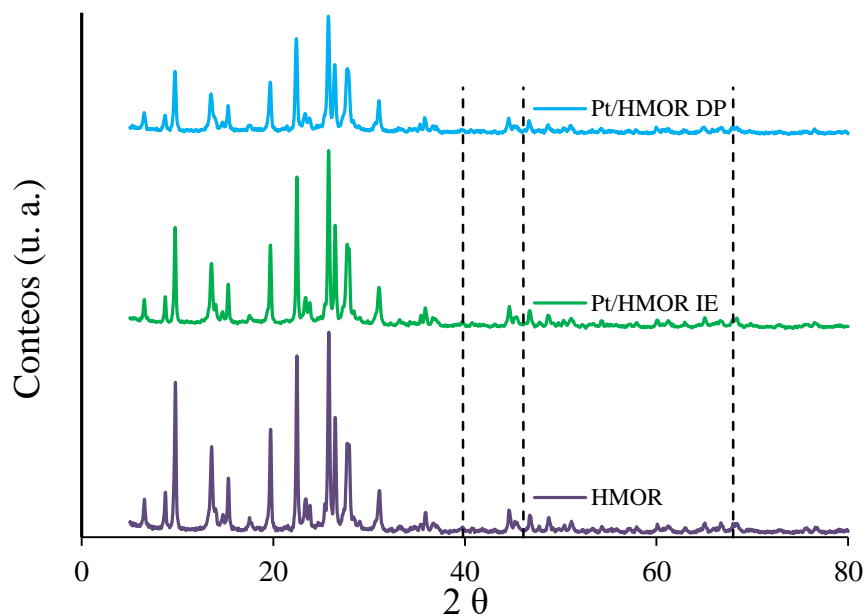


Figura 4. 8. Difractogramas de rayos X de los catalizadores Pt.

NOTA. Las líneas punteadas representan las reflexiones de la fase metálica de Pt.

Como se observa en la figura 4.8, las líneas punteadas identifican los ángulos de reflexión de la fase metálica y, tomando como referencia a la zeolita mordenita, no hay reflexiones a causa de la fase metálica de platino sin importar el método de preparación de los catalizadores. Además, no hay reflexiones causadas por óxidos de platino (PtO), esto se debe a que la cantidad incorporada del metal es baja, recordando que la cantidad nominal incorporada fue de 1 % en peso.

El difractograma del catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt/HMOR no presenta fases metálicas, ni fases oxidadas, tanto del platino como de níquel y, por tal motivo, el difractograma no se muestra.

Las conclusiones a las que se llegaron mediante el empleo de esta técnica de caracterización son:

- ✚ No existe la presencia de fases metálicas de Ni y Pt a causa del proceso de calcinación.
- ✚ La presencia de fases oxidadas no es apreciable, esto debido al porcentaje nominal de metal pequeño, 1 % en peso.
- ✚ Existe una pérdida mayor de cristalinidad del catalizador Pt/HMOR DP en comparación con el catalizador Ni/HMOR DP, ambos preparados mediante depósito-precipitación, esto es debido a que el tiempo de preparación del catalizador de Pt fue de 11 h, mientras que el catalizador de Ni fue de 4 h. Esta conclusión se corrobora con los resultados del área microporosa.

4.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados de TPR se clasifican en dos secciones: catalizadores de Ni y catalizadores de Pt, los cuales se muestran y discuten a continuación.

4.2.3.1 Catalizadores de Ni

En general, el perfil de TPR de los catalizadores de Ni presenta dos picos: el primero localizado a temperaturas inferiores de 100 °C y el segundo localizado en el intervalo de 350 a

600 °C. El segundo pico está mal definido y se observa que en algunos casos presenta hombros incipientes, tal como se observa en la figura 4.9.

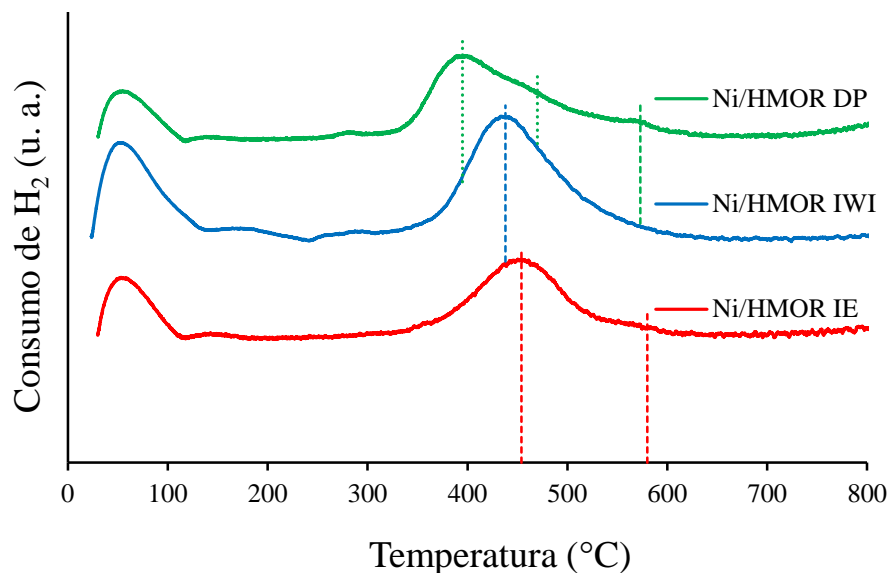


Figura 4. 9. Perfil de TPR de los catalizadores de Ni.

Primero se aborda la explicación del pico con un máximo de temperatura de 60 °C. Se sospecha que este consumo H_2 puede asignarse a problemas difusionales del gas dentro de la zeolita (soporte) y no a alguna fase metálica. Para probar esto se realizó un TPR del soporte. El resultado se presenta en la figura 4.10. Recuérdese, además, que es difícil la reducción de las especies SiO_2 y Al_2O_3 que forman la estructura de las zeolitas. El termograma obtenido corresponde a dos picos, uno mucho más intenso que el otro. Para el primero el máximo se presenta a 60 °C, idéntico al primer pico de los catalizadores de Ni.

Una revisión de la literatura muestra que este comportamiento ya ha sido observado en soportes microporosos. Yuvaraj y col. [3] estudiaron el efecto de remplazo de Ar por H_2 en la estructura de la zeolita mordenita a bajas temperaturas. Como resultado de su investigación asignaron dos remplazos de Ar por H_2 , el primero lo asignaron a los canales principales de anillos de 12 miembros que presenta la mordenita y el segundo a los *side-pockets* de anillos de 8 miembros que presenta la zeolita. Además, Cañizares y col. [4] en su diagrama de TPR hacen

referencia a que no es un consumo de H_2 , sino es debido a la desorción de Ar que es retenido en los canales de la zeolita. El primer pico presenta un máximo de $60\text{ }^\circ\text{C}$, asignado al remplazo de gases presentes en los canales de la mordenita y el segundo pico presenta un máximo de $180\text{ }^\circ\text{C}$, asignado al remplazo de los gases presentes en los *side-pockets* de la mordenita. Este fenómeno se observa en los análisis de TPR realizados en todos los catalizadores preparados en este estudio y mostrados en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11.

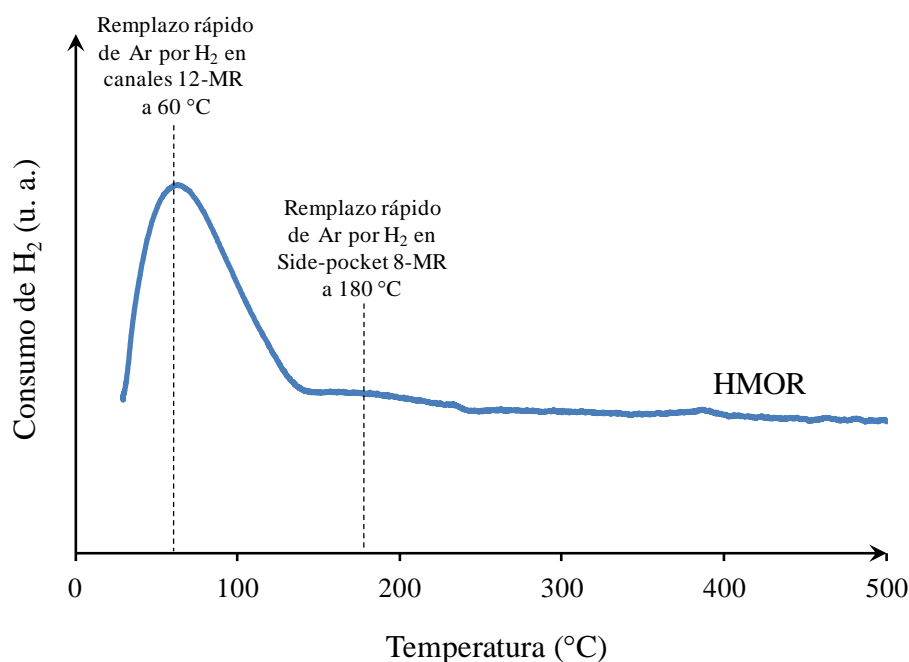


Figura 4. 10. Perfil de TPR realizado a la zeolita mordenita.

Para el análisis del segundo pico presente en todos los catalizadores de níquel, en principio esta reducción puede asignarse a la reducción de una o varias especies de este metal. En este estudio, el catalizador más fácil de explicar es Ni/HMOR IWI. Para este catalizador se presenta un segundo pico con máximo en $439\text{ }^\circ\text{C}$. En este catalizador se aprecia solo la existencia de una fase metálica porque su perfil de TPR es simétrico. Además, el pico presenta una forma ancha, esto se debe probablemente al consumo del hidrógeno presente en las cavidades de la zeolita que se difundió proveniente de la corriente gaseosa en el intervalo de temperatura de 50 a $210\text{ }^\circ\text{C}$. Las especies presentes en el catalizador de Ni/HMOR IWI son especies de NiO, por el tipo de método de impregnación.

En el método de preparación por humedad incipiente, se agrega la solución de la sal precursora (nitrato de níquel (II)) al soporte a temperatura ambiente. Por el método mismo, la concentración de níquel es alta, se deja un periodo de maduración corto, se seca y, finalmente, se calcina. Se puede pensar que, con el tiempo de maduración corto, los iones Ni^{2+} no tienen tiempo de difundirse en las cavidades porosas del soporte y la temperatura ambiente no proporciona la energía suficiente para poder intercambiar a los protones en la mordenita. Por lo que, se espera que la mayoría de los iones permanezcan en la superficie externa de la zeolita. Con el proceso de secado se forma la sal correspondiente y con la oxidación a temperatura alta se forma el NiO. No se puede descartar que estos cristales tengan una ligera interacción con la zeolita. Finalmente, la reducción permite suponer que los cristales metálicos estarán preferentemente dispersos en la superficie externa de la mordenita. Entonces la temperatura de reducción de estos compuestos se debe parecer a la reducción del NiO másico. Esta deducción se puede confirmar con los estudios de Mile y col. [5], quienes realizaron la reducción de NiO sin soportar, encontrando la temperatura máxima de reducción a 400 °C. Por su parte, Pandey y col. [6] asignaron la temperatura de reducción de especies de NiO en catalizadores no soportados de 410 °C, confirmando con estudios de DRX de muestras calcinadas. Con este método de preparación, el catalizador Ni/HMOR IWI presentó una temperatura máxima de reducción de 439 °C. La interacción ligera con el soporte y tamaños de cristales menores explicaría el incremento de 38 °C en el máximo de temperatura de reducción respecto al NiO másico.

El catalizador Ni/HMOR IE presenta un pico ligeramente asimétrico, con una temperatura de reducción máxima de 454 °C, indicando la presencia de varias especies de Ni. Además, se presenta un hombro a temperatura aproximada de 580 °C. Un menor tamaño de cristal y una mayor interacción zeolita-NiO explicaría el aumento en la temperatura de reducción del NiO. En cuanto al hombro, probablemente se debe a la reducción de especies NiO y Ni^{+2} , ambas en las cavidades de la zeolita y resultado del intercambio iónico [7].

Debido a que el método de depósito-precipitación consiste en la liberación gradual de especies OH^{-1} provenientes de la descomposición de la urea, el perfil de reducción de este catalizador sugiere que las especies de Ni^{+2} se encuentra como NiO o especies Ni-soporte, tales como filosilicatos de níquel. El perfil de TPR del catalizador Ni/HMOR DP presenta un pico

asimétrico con un máximo de temperatura de reducción cercano a los 400 °C. De acuerdo con la literatura, la asimetría del perfil de TPR se debe a la presencia de tres especies diferentes de níquel: a) 400 °C el pico es asignado a la reducción del NiO formado por la descomposición del Ni(OH)₂ durante la etapa de calcinación, b) 470 °C el pico es asignado a la reducción de especies Ni(OH)₂ no oxidadas durante la calcinación y c) 573 °C asignado a una porción pequeña de filosilicatos de níquel formados durante la hidrólisis de urea [8]. Además, es importante mencionar que el método depósito-precipitación genera interacciones fuertes Ni-Si en el soporte, tal como el filosilicato 1:1 de níquel, el cual sirve como base para la formación de Ni(OH)₂ y filosilicato 2:1 de níquel. Este último compuesto es difícil de oxidar en NiO durante el proceso de calcinación [9].

Otra observación interesante es la diferencia de temperaturas de reducción de especies NiO presentes en los catalizadores Ni/HMOR IE y Ni/HMOR DP, donde la temperatura de reducción disminuye de 454 °C a 400 °C, respectivamente. Esta disminución en las temperaturas de reducción de las especies NiO se debe a la fuerza de interacción entre el soporte y las especies metálicas, dicha fuerza es de mayor intensidad cuando se preparan catalizadores por intercambio iónico. Wierzbicki y col. [10], utilizando un soporte básico (hidrotalcita), encontraron que a temperaturas bajas de reducción, el NiO interactúa débilmente con el soporte (hidrotalcita), mientras que a temperaturas altas, el NiO interactúa fuertemente con el soporte (hidrotalcita). Otra razón de esta diferencia de reducción se podría deber al tamaño de partículas metálicas, mientras más pequeñas, mayor será su temperatura de reducción.

En la tabla 4.2 se realiza una revisión bibliográfica de estudios de TPR de catalizadores de Ni soportados y no soportados.

Tabla 4. 2. Compendio de análisis de TPR de catalizadores de Ni soportados.

Muestra	Temperatura de reducción (°C)	Especie	Observaciones	Referencia
NiO	400	NiO	NiO no soportado.	
Ni/SiO ₂	250	Ni ₂ O ₃	-----	Mile y col. [5]
	400	NiO	Cristales grandes de NiO sin interacción significativa con el soporte.	
	500	NiO y silicatos de Ni.	Especies de Ni ²⁺ difíciles de reducir.	
NiO	410	NiO	NiO no soportado.	Pandey y col. [6]
Ni(5)/HZSM-5*	375	NiO	-----	Barton y col. [8]
	500	Si ₄ Ni ₃ O ₁₀ (OH) ₂ Filosilicatos 2:1 de níquel	Especies incapaces de descomponerse a NiO durante la calcinación.	
	600			
Ni/XOA400*	380	Ni(OH)	Incrementa la concentración de esta especie cuando aumenta la concentración de urea empleada.	Burattin y col. [9]
	500	Si ₂ Ni ₃ O ₅ (OH) ₄ (Filosilicato 1:1 de níquel)	Compuesto principal cuando el área superficial de la sílice es alta (400 m ² /g).	
Ni/Hβ-Zeolita*	400	Ni(OH)	Experimento realizado en muestra seca, por lo que, no se aprecia la reducción de NiO.	Nares y col. [11]
	480	Si ₂ Ni ₃ O ₅ (OH) ₄ (Filosilicato 1:1 de níquel)		

* Catalizadores preparados empleando el método de depósito-precipitación.

4.2.3.2 Catalizadores de Pt

El perfil de temperaturas del catalizador Pt/HMOR IE tiene un pico con un hombro a 60 °C, asignado previamente a la difusión del H₂ en los canales del soporte. A continuación, en la tabla 4.3 se presenta un resumen con la información relacionada de estudios de TPR reportados en la literatura de catalizadores de Pt/zeolitas.

Tabla 4. 3. Compendio de análisis de TPR de catalizadores de Pt soportados.

Catalizador	Temperatura de reducción (°C)	Especie reducida	Localización	Observaciones	Referencia
Pt/NaMOR	27	PtO	Externo	Calcinación a 450 °C en aire.	Yuvaraj y col. [12]
	87	PtO	Canales		
	117	PtO ₂	Canales	Recalcinación a 450 °C en O ₂ /H ₂ después de reducir la muestra a 400 °C en H ₂ .	
Pt/KL	11	PtO	Externo	Intercambio iónico a 400 °C en O ₂ .	Ostgard y col. [13]
	80	PtO	Canales		
	150	Pt ²⁺	Canales		
	250	Pt ⁴⁺	Canales	Humedad incipiente, calcinado a 400°C en O ₂ .	
Pt/HBETA	80	PtO	Canales	Humedad incipiente	Hwang y col. [14]
	250	Pt ⁴⁺	Canales		
	430	Pt ²⁺	Canales	Humedad incipiente. Sitios poco accesibles.	
Pt/HMOR	97	PtO	Canales	Calcinación a 450 °C en aire.	Yuvaraj y col. [15]

Con base en la información de la tabla anterior, se llega a la conclusión que los catalizadores que contienen Pt preparados mediante el método de intercambio iónico presentan reducción de las siguientes especies:

- ✚ Reducción de las especies de PtO a 113 °C presentes en canales de la mordenita. Desafortunadamente, éstos se traslapan con el pico causado por la difusión del hidrogeno dentro de los poros de la zeolita y aunque se aprecian como hombros, es difícil extraer información de esta zona.
- ✚ Reducción de las especies de Pt²⁺ a 180 °C presentes en canales de la mordenita.
- ✚ Reducción de la especie de Pt⁴⁺ a 360 °C presente en la parte exterior del soporte, debido a que este cambio en el número de oxidación es a causa del proceso de autorreducción y reoxidación. Como se aprecia en la figura 4.11, la cantidad de este tipo de especie es una cantidad pequeña, comparada con las especies de PtO y Pt²⁺ presentes.

Con respecto a la preparación de catalizadores de Pt utilizando el método de depósito-precipitación, Chytil y col. [2] propusieron que las especies de Pt generadas durante la preparación de catalizadores son especies de Pt(OH)₂, que se generan debido a la presencia de altas concentraciones de grupos (OH)⁻¹. Además, dichos autores propusieron una fórmula de las especies presentes, la cual es [Pt^{II}(OH)_n]_s^{II-n}, donde *s* indica la interacción con el soporte. Por tal motivo, se podría suponer que las especies presentes en el catalizador Pt/HMOR DP son especies de Pt(OH)₂.

Debido a que sólo se cuenta con el perfil de TPR del catalizador Pt/HMOR IE, se decidió mostrar en una sola gráfica la comparación entre los monometálicos de Ni y Pt preparados de la misma forma que el catalizador bimetálico de Ni – Pt, así como también del soporte, tal como se observa en la figura 4.11.

Primero, se analiza el resultado de TPR del catalizador bimetálico. Este tipo de catalizador no presenta el hombro a 113 °C asignado a la reducción de especies de PtO en canales, solo se observa el pico asignado a la reducción de especies de Pt²⁺ a 180 °C.

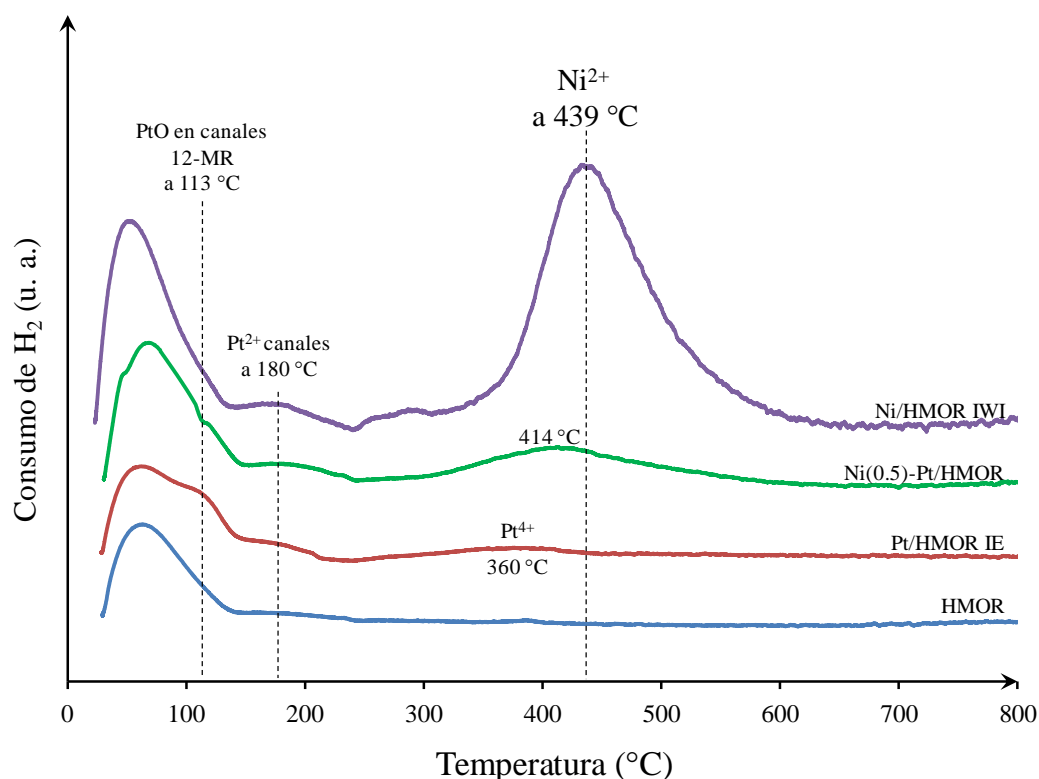


Figura 4. 11. Comparación de los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos de Ni y Pt y bimetálico Ni – Pt.

Con respecto a las especies de níquel, se observa una disminución de la temperatura de reducción de las especies NiO presentes en el catalizador bimetálico a 414 °C, que para el catalizador monometálico se asignó a una temperatura de 439 °C.

Además, en la figura 4.11 no solo se observa una disminución de la temperatura de reducción de especies de Ni, sino también de las especies de platino. Este mismo efecto fue reportado por Tanksale y col. [16], quienes concluyen que la adición de Pt o Pd a los catalizadores de Ni incrementa la reducibilidad de las especies de Ni. Este mismo efecto se observa en el estudio reportado por Crisafulli y col. [17], donde a catalizadores de Ni le adicionaron una cierta cantidad de Ru. Además, Li y col. [18] mencionan que la adición de metales nobles a catalizadores de Ni, mejoran la reducibilidad de las especies de Ni. Por lo que, este hecho se debe a la adición de metales que actúan como promotores que disocian al H₂ y,

mediante el fenómeno de *spillover* de hidrógeno, pueden catalizar la reducción de los catalizadores bimetálicos, haciendo que disminuya la temperatura de reducción de ambas especies.

Con respecto a la formación de aleaciones metálicas entre especies de Pt y Ni, no fueron consideradas. Tanksale y col. [16] realizaron análisis de EDX en catalizadores bimetálicos de Ni – Pt, donde los resultados muestran líneas de emisión correspondientes a especies de Ni y Pt, no aleaciones. Además, cuantificaron la concentración atómica de Ni:Pt, cuya relación es 33.67:1. Si se consideran las moles presentes de Ni y Pt de este estudio, se obtiene una relación de 1.252:1. Los estudios realizados por Tanksale y col. incorporaron 1 % en peso de Pt y 10 % en peso de Ni, mientras que en este estudio sólo se incorporó 1 % en peso de Pt y 2 % en peso de Ni. Todo esto sugiere que no es posible aún la formación de aleaciones.

4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para la realización de esta técnica de caracterización, los catalizadores se sometieron a un proceso de reducción a las mismas condiciones que el proceso de reducción realizado *in situ* previo a la etapa de evaluación catalítica.

Los resultados de microscopía electrónica de transmisión se presentan de la siguiente forma:

- a) Catalizadores monometálicos de Ni.
- b) Catalizadores monometálicos de Pt y bimetalico Ni(0.5) – Pt.

Para los catalizadores de Ni, el tamaño de partícula varía dependiendo del método de incorporación de la carga metálica. En general, el tamaño de partículas metálicas se encuentra en el intervalo de 0 – 200 Å.

A continuación, se describen los resultados obtenidos para cada catalizador de níquel en particular:

- Para el catalizador Ni/HMOR DP, el tamaño de partícula se encuentra en el intervalo de 10 – 120 Å. Además, lo más curioso de este catalizador es la presencia bimodal del tamaño de partícula, teniendo valores máximos en los intervalos de 31 – 40 y 91 – 100 Å, tal como se observa en la figura 4.12 a). Burattin y col. [19] estudiaron las condiciones de reducción de los catalizadores de Ni/SiO₂ preparados mediante depósito-precipitación. Dichos autores reportaron que cuando emplean un flujo de H₂/Ar de 100 mL/min, mismo valor utilizado en este estudio, se obtienen tamaños de partículas entre 10 y 70 Å, donde la moda se encuentra entre 30 y 40 Å, mismo valor obtenido en la primera moda de la figura 4.12 a). Además, es necesario recordar que en este estudio se empleó como soporte a la zeolita MOR, la cual podría causar la segunda moda en el tamaño de partículas.
- Para el catalizador Ni/HMOR IE, el tamaño de partícula obtenido es el más pequeño de los tres catalizadores. Esto se debe a la fuerte interacción electrónica metal-soporte causada por las cargas electrostáticas. Praliaud y col. [20] encontraron evidencias de la interacción fuerte metal-soporte cuando prepararon catalizadores Ni/SiO₂ utilizando nitrato hexaamín de níquel (II), mismo compuesto sintetizado para preparar el catalizador Ni/HMOR IE. El tamaño de partícula que predomina en este catalizador se encuentra en el intervalo de 0 – 40 Å. Inclusive se podría pensar que una cierta fracción de partículas metálicas de Ni se encuentran en los canales principales y en los *side-pockets* de la mordenita. La distribución del tamaño de partícula de este catalizador se muestra en la figura 4.12 b).
- Finalmente, se tiene al catalizador Ni/HMOR IWI, donde los tamaños de las partículas metálicas están en el intervalo de 110 – 130 Å, como valores máximos, pero también se cuentan con tamaños de partículas superiores a los 200 Å, tal como se observa en la figura 4.12 c).

El tamaño de la muestra para realizar el conteo de partículas metálicas fue: 100 partículas metálicas de Ni/HMOR DP, 110 partículas metálicas de Ni/HMOR IE y 260 partículas metálicas de Ni/HMOR IWI.

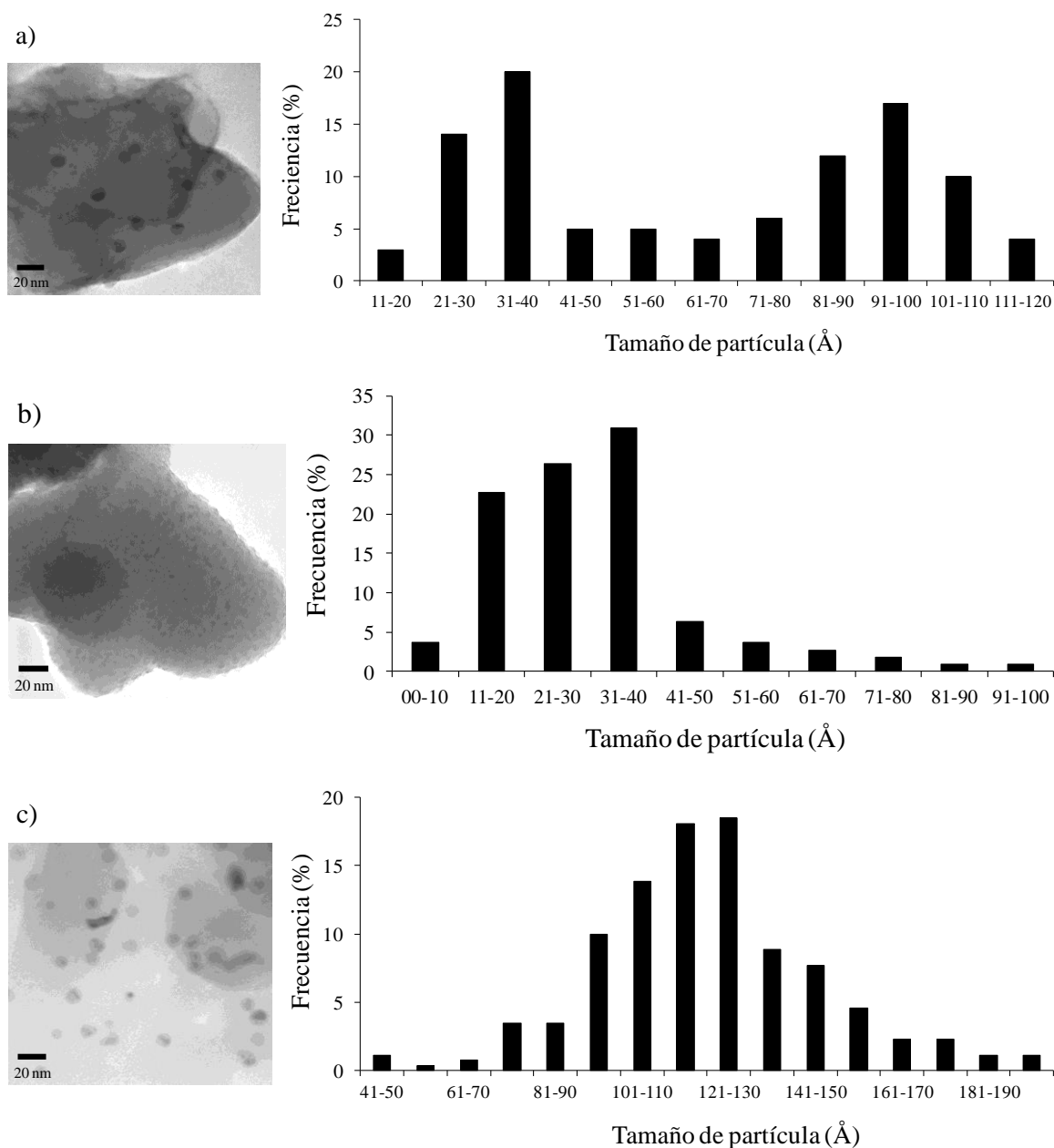


Figura 4. 12. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores: a) Ni/HMOR DP, b)Ni/HMOR IE y c) Ni/HMOR IWI.

Con respecto a los catalizadores que presentan Pt, las micrografías con sus respectivos diagramas de distribución de tamaño de partícula se muestran en la figura 4.13.

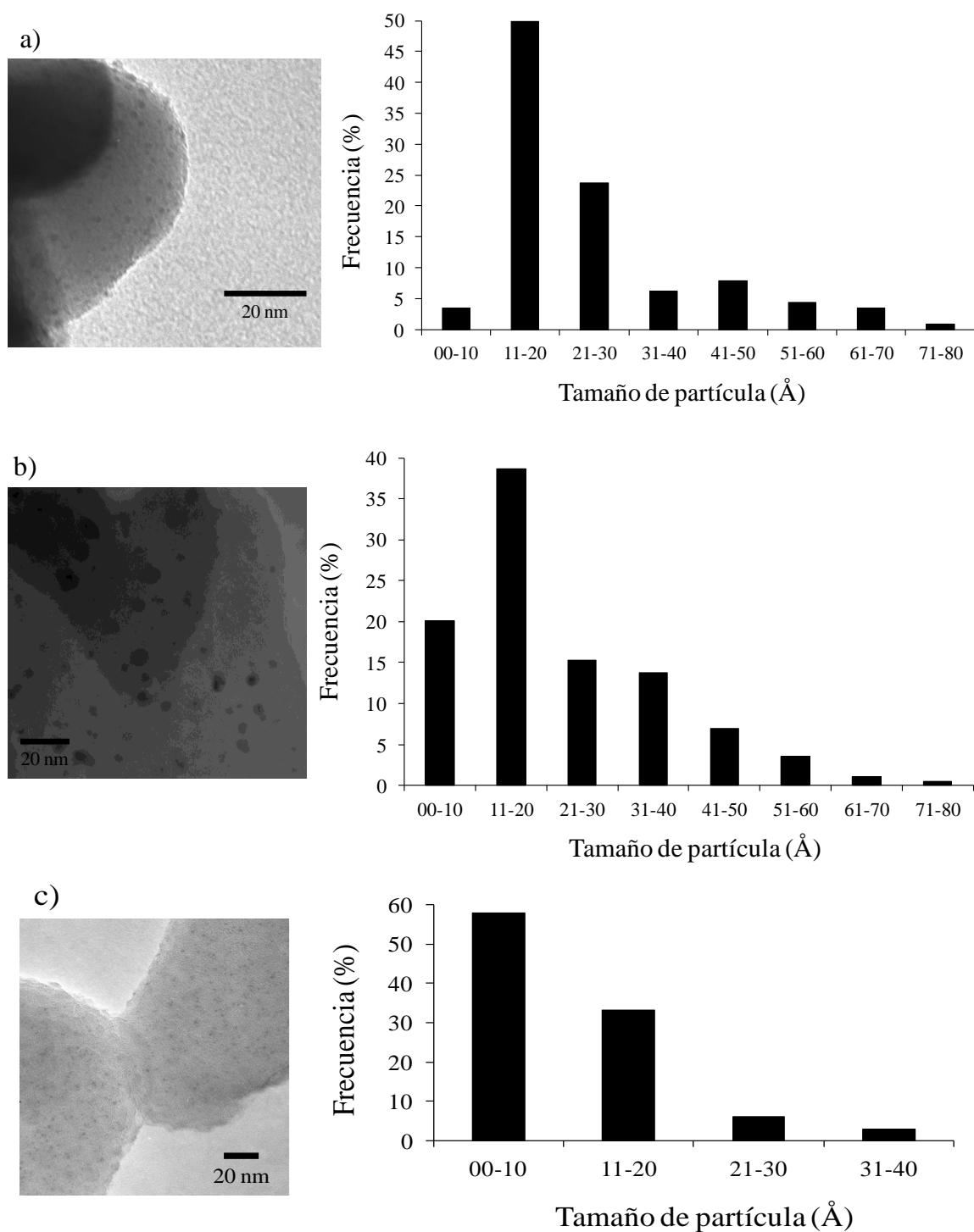


Figura 4. 13. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores: a) Pt/HMOR DP, b)Ni(0.5) – Pt/HMOR y c) Pt/HMOR IE.

A continuación, se analizan los resultados obtenidos empleando TEM:

- El catalizador Pt/HMOR DP presenta tamaños de partícula en el intervalo de 0 – 80 Å, donde el método de impregnación utilizado fue depósito-precipitación por un tiempo de 15 h, ver figura 4.13 a). En este catalizador se obtiene solamente una moda localizada en el intervalo de 11 – 20 Å, y ahí está casi el 50 % de las partículas metálicas contabilizadas.
- El catalizador Pt/HMOR IE presenta tamaños de partículas metálicas en el intervalo de 0 – 40 Å, donde el método de incorporación metálica fue el intercambio iónico, ver figura 4.13 c). La gráfica de distribución del tamaño de partícula muestra una moda en el intervalo de 0 – 10 Å, con un porcentaje superior a la distribución máxima del catalizador Pt/HMOR DP en 7 %.
- Finalmente, el catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt/HMOR presenta tamaños de partículas metálicas en el intervalo de 0 – 80 Å, ver figura 4.13 b). Este catalizador se preparó utilizando intercambio iónico para la incorporación de Pt y humedad incipiente para la incorporación de Ni. Por lo que, se esperan tamaño de partícula diversos, ya que el intercambio iónico proporciona partículas metálicas pequeñas y la humedad incipiente partículas metálicas lo suficientemente grandes para segregarse a la superficie externa del catalizador.

Con la finalidad de analizar y comparar los resultados obtenidos mediante TPR y TEM, a continuación, se muestra una tabla comparativa de ambos estudios. Además, dicho análisis se realiza con la finalidad de justificar los resultados obtenidos en esta tesis, donde la variable estudiada fue el método de incorporación de la fase metálica.

En la tabla 4.4 se muestran los estudios de TPR y TEM de los catalizadores níquel y la tabla 4.5 muestra los estudios de los catalizadores de platino.

Tabla 4. 4. Comparación de TPR y TEM de los catalizadores de Ni.

Método de impregnación	Resultado de TPR			Resultado de TEM	
				Porción	Tamaño
Intercambio iónico (IE)	454 °C (NiO)		580 °C (NiO/Ni ⁺²)	4 %	< 10 Å
				81 %	10-40 Å
				15 %	40-100 Å
Depósito-precipitación (DP)*	400 °C (NiO)	470 °C (Ni(OH) ₂)	575 °C (Hidrosilicatos)	49 %	10-60 Å
				51 %	60-120 Å
Humedad incipiente (IWI)**	438 °C (NiO)			10 %	40-90 Å
				75 %	90-150 Å
				15 %	150-200 Å

* Distribución normal bimodal.

** Distribución normal.

Tabla 4. 5. Comparación de TPR y TEM de los catalizadores de Pt.

Método de impregnación	Resultado de TPR			Resultado de TEM	
				Porción	Tamaño
Intercambio iónico (IE)	113 °C (PtO)	180 °C (Pt ⁺²)	360 °C (Pt ⁺⁴)	58 %	< 10 Å
				42 %	10-40 Å
Depósito-precipitación (DP)			Información no disponible	4 %	< 10 Å
				72 %	10-30 Å
				24 %	30-80 Å
Ni(0.5) – Pt (DP-IE)	113 °C (PtO)	180 °C (Pt ⁺²)	414 °C (Ni ⁺²)	20 %	< 10 Å
				38 %	10-20 Å
				42 %	20-80 Å

Después de analizar las tablas 4.3 y 4.4, se obtienen las siguientes conclusiones:

1. En general, en los catalizadores de Ni se presenta una mayor interacción y un menor tamaño de partícula con el intercambio iónico. Esto muestra una alta interacción entre las partículas metálicas y el soporte (HMOR). También se observa que, si la temperatura de reducción aumenta, disminuye el tamaño de partícula metálica. Esto se traduce en que el menor tamaño tiene una mayor interacción.

2. El catalizador Ni/HMOR DP presenta tres temperaturas de reducción de las especies metálicas, esto porque el método de preparación lleva a la formación de tres diferentes especies oxidadas NiO, Ni(OH)₂ y filosilicatos de níquel. La cantidad de NiO es pequeña y entonces con la reducción se tienen dos distribuciones normales del tamaño de partícula metálica, la primera en el intervalo de 10-60 Å y la segunda de 60-120 Å.
3. El empleo del método de intercambio iónico para preparar el catalizador de Pt/HMOR IE genera el 58 % de las partículas metálicas con un tamaño inferior a 10 Å, mientras que solo se obtiene el 4 % de las partículas metálicas con un tamaño inferior a 10 Å cuando se prepara el catalizador de Pt utilizando depósito-precipitación.
4. El método de intercambio iónico genera grandes porcentajes de partículas metálicas de tamaños inferiores a 10 Å (4 % de Ni y 58 % de Pt), lo que lo hacen ser el mejor método de incorporación de la fase activa.
5. El catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt/HMOR presenta un tamaño de partícula < 10 Å, que se puede considerar adecuado, pero no se puede asignar a Pt o Ni. Esto se debió al método de preparación utilizado, intercambio iónico utilizado para incorporar Pt y después humedad incipiente para incorporar Ni. Sin embargo, se realizó un experimento más. Para esta muestra de catalizador se utilizó el EDS en el equipo de transmisión y se realizaron varios análisis por áreas de 20 nm x 20 nm en zonas donde no se observaban partículas metálicas. En dichas zonas se detectó platino. Es muy probable que en esas áreas exista una mayor probabilidad de localizar al Pt en los *side-pockets* de la zeolita HMOR y lo que permitiera su uso para mejorar la alta tio-resistencia y tio-tolerancia, según el concepto de protección propuesto por Song. Esto se comprobará con la actividad catalítica.

4.3 Referencias

- [1] Nares, R. Caracterización y actividad hidrogenante de los catalizadores Ni/zeolita-H β y Ni/MCM-41 obtenidos por el método de depósito-precipitación. Ph.D. Tesis, UNAM, México, 2003.
- [2] Chytil, S., Glomm, W. R., Kvannd, I., Zhao, T., Walmsley, J. C. y Blekkan, E. A. (2007). Platinum incorporated into the SBA-15 mesostructure via deposition-precipitation method: Pt nanoparticle size estimation and catalytic testing. *Top. Catal.*, *45* (1-4), 93-99.
- [3] Yuvaraj, S., Chang, T. H. y Yeh, C. T. (2003). Low-Temperature-Programmed Replacement of Nitrogen by Hydrogen in Pores of Mordenite. *J. Phys. Chem. B*, *107* (21), 4971-4974.
- [4] Cañizares, P., De Lucas, A., Dorado, F., Durán, A. y Asencio, I. (1998). Characterization of Ni and Pd supported on H-mordenite catalysts: Influence of the metal loading method. *Appl. Catal.*, *A*, *169*, 137-150.
- [5] Mile, B., Stirling D., Zammitt, M. A., Lovell, A. y Webb, M. (1988). The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of “NiO” and the assignment of temperature-programmed reduction profiles. *J. Catal.*, *114* (2), 217-229.
- [6] Pandey, D., Ray, K., Bhardwaj, R., Bojja, S., Chary, K. V. R. y Deo, G. (2018). Promotion of unsupported nickel catalyst using iron for CO₂ methanation. *Int. J. Hydrogen Energ.*, *XXX*, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.144>
- [7] Bacariza, M. C., Bértolo, R., Graça, I., Lopes, J. M. y Henriques, C. (2017). The effect of the compensating cation on the catalytic performances of Ni/USY zeolites towards CO₂ methanation. *J. CO₂ Util.*, *21*, 280-291.
- [8] Barton, R. R., Carrier, M., Segura, C., Fierro, J. L. G., Escalona, N. y Peretti, S. W. (2017). Ni/HZSM-5 catalyst preparation by deposition-precipitation. Part 1. Effect of nickel loading and preparation conditions on catalyst properties. *Appl. Catal.*, *A-Gen.*, *540*, 7–20.

-
- [9] Burattin, P., Che, M. y Louis, C. (1998). Molecular Approach to the Mechanism of Deposition-Precipitation of the Ni(II) Phase on Silica. *J. Phys. Chem. B*, 102 (15), 2722-2732.
- [10] Wierzbicki, D., Baran, R., Debek, R., Motak, M., Grzybek, T., Gálvez, M. E. y Da Costa, P. (2017). The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 42, 23548-23555.
- [11] Nares, R., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Louis, C. y Klimova, T. (2002). Ni/H β -Zeolite Catalysts Prepared by Deposition-Precipitation. *J. Phys. Chem. B*, 106, 13287-13293.
- [12] Yuvaraj, S., Chang, T. H., y Yeh, C. T. (2004). Segregation of platinum from mordenite channels on calcination and reduction pretreatments. *J. Catal.*, 221 (2), 466-473.
- [13] Ostgard, D. J., Kustov, L., Poepelmeier, K. R. y Sachtler, W. M. H. (1992). Comparison of Pt/KL catalysts prepared by ion exchange or incipient wetness impregnation. *J. Catal.*, 133 (2), 342-357.
- [14] Hwang, C. P., Ho, L. W., Leex, J. F., Wang, I. y Yeh, C. T. (1998). Reduction of platinum dispersed on dealuminated beta zeolite. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 136 (3), 293-299.
- [15] Yuvaraj, S., Chang, T. H. y Yeh, C. T. (2003). Nitrate anions intact in calcination treatment of Pt/NaMOR catalysts: a temperature-programmed reduction study. *Microporous Mesoporous Mater.*, 66, 103-108.
- [16] Tanksale, A., Beltramini, J. N., Dumesic, J. A. y Lu, G. Q. (2008). Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts – A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study. *J. Catal.*, 258 (2), 366-377.
- [17] Crisafulli, C., Scirè, S., Minicò, S. y Solarino, L. (2002). Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Appl. Catal., A*, 225 (1-2), 1-9.

- [18] Li, D., Nakagawa, Y. y Tomishige, K. (2011). Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. *Appl. Catal., A*, 408 (1-2), 1-24.
- [19] Burattin, P., Che, M. y Louis, C. (2000). Ni/SiO₂ Materials Prepared by Deposition-Precipitation: Influence of the Reduction Conditions and Mechanism of Formation of Metal Particles. *J. Phys. Chem. B*, 104, 10482-10489.
- [20] Praliaud, H. y Martin, G. A. (1981). Evidence of a Strong Metal-Support Interaction and of Ni-Si Alloy Formation in Silica-Supported Nickel Catalysts. *J. Catal.*, 72 (2), 394-396.

Capítulo 5

**Discusión de resultados:
Hidrogenación de tiofeno**

Capítulo 5. Discusión de resultados: Hidrogenación de tiofeno

La molécula de tiofeno presenta una estructura molecular tipo anillo aromático formado por enlaces π capaces de sufrir hidrogenación.

La literatura reporta estudios donde la molécula de tiofeno tiene un papel de molécula desactivadora de catalizadores metálicos de Ni y Pt, pero no de molécula sonda para realizar hidrogenación. Por tal motivo, se realizó un primer estudio sobre hidrogenación utilizando a la molécula de tiofeno como molécula modelo y, posteriormente, probar la hidrogenación competitiva entre la molécula de tiofeno y la molécula de naftaleno, también una molécula que presenta enlaces π .

Como se recordará los catalizadores monometálicos de Ni y Pt preparados fueron: Ni/HMOR IWI, Ni/HMOR IE, Ni/HMOR DP, Pt/HMOR IE, Pt/HMOR DP. El catalizador bimetalico fue Ni(0.5) – Pt/HMOR.

5.1 Conversión global

La conversión total de tiofeno en función del tiempo se muestra en la figura 5.1.

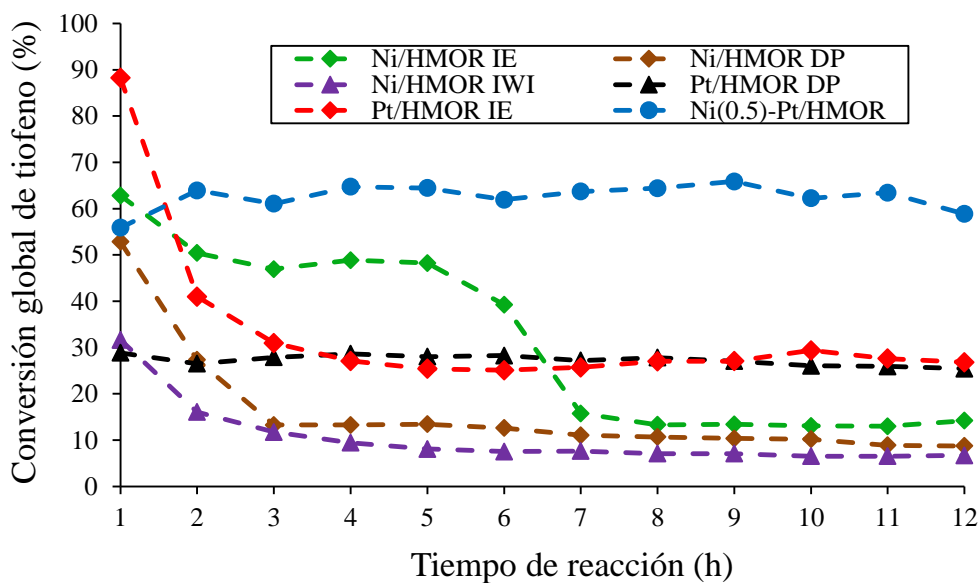


Figura 5. 1. Conversión global de tiofeno. 500 ppm de azufre, 220 °C y 800 psig.

Como se observa en la figura 5.1, la estabilidad y tio-resistencia de los catalizadores decrece en el siguiente orden:



Al inicio de la reacción, el catalizador Pt/HMOR IE presentó una baja tio-resistencia, la cual se reflejó mediante el decaimiento de actividad durante las primeras cuatro horas de reacción, pasando de una conversión de aproximadamente 90 a 30 %. El catalizador Pt/HMOR DP presentó una menor actividad catalítica con respecto al catalizador Pt/HMOR IE, donde la actividad inicial en la conversión del tiofeno bajo a 28.9 % manteniéndose con un valor promedio 27.5 % durante las 12 h de evaluación, presentando una buena estabilidad a la desactivación por azufre, porque prácticamente se mantiene la actividad catalítica desde el inicio de la reacción hasta el final de esta. Ambos catalizadores presentan una alta tio-tolerancia, debido a que mantuvieron la misma actividad catalítica de casi 30 % por al menos 8 h al final de la reacción. **Los catalizadores monometálicos de platino presentan actividad catalítica similar a tiempos largos, esto es porque ambos métodos de preparación llevaron a distribuciones de tamaño de partículas de Pt muy similares. Por lo que, la influencia del método de preparación, en estos catalizadores es reducida.**

El catalizador Ni/HMOR IE presenta inicialmente alta actividad catalítica, 63 % de conversión, y baja tio-resistencia. Así, después de 3 h de reacción, la actividad disminuye al 15 % de conversión y a partir de ese momento se mantiene aproximadamente en un 13 % durante el periodo de evaluación de 12 h. Los catalizadores Ni/HMOR IWI y Ni/HMOR DP se ven afectados por el contenido de azufre bajando la actividad del 32 al 5 %, y del 53 al 13 %, respectivamente, durante el mismo periodo de evaluación para, posteriormente, estabilizarse en un valor promedio de 7.5 y 11 %, respectivamente.

La conversión global de los catalizadores de níquel desciende en el siguiente orden:



La conversión máxima alcanzada por estos catalizadores no rebasa el 14 %.

Los catalizadores monometálicos de níquel alcanzan porcentajes bajos de actividad catalítica, pero difieren los valores. El método de preparación afecta, el cual es de suma importancia. Además, se nota una cierta correlación actividad-tamaño de cristal: a tamaños de partículas metálicas menores, aumenta la actividad catalítica. El catalizador que cumple mejor esta condición es el catalizador monometálico de Ni preparado mediante intercambio iónico.

Finalmente, el catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt/HMOR presenta altos valores de tio-resistencia y tio-tolerancia. Este catalizador mantuvo su actividad catalítica desde el inicio de la reacción hasta después de 12 h de reacción con un valor de conversión global de aproximadamente 65 %.

La mayor información sobre un mecanismo de reacción del tiofeno proviene del estudio de los catalizadores de hidrotratamiento: CoMoS o NiMoS soportados en alúmina, pues estos catalizadores presentan propiedades de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HID); si bien en diferentes proporciones de ambas propiedades que los preparados en este estudio. En la reacción HID y HDS, ver figura 5.2, los productos finales son, generalmente, butano o buteno. Para ambos tipos de reacciones, se han sugerido dos rutas alternativas [1]:

- ✓ Ruta de hidrogenación (HID).
- ✓ Ruta de desulfuración directa (DDS).

Mecanismo para la HDS en catalizadores Mo o NiMo sobre alúmina

Zdrazil [2] concluyó que la apertura del anillo del tiofeno tiene que ser precedida por una saturación parcial (hidrogenación), llevando a la destrucción del sistema aromático, lo cual aumenta la reactividad de la molécula. En el tiofeno y sus derivados, el átomo de azufre es parte de un sistema conjugado de electrones π , donde la molécula se comporta como un hidrocarburo. La adsorción sobre la superficie catalítica tiene que ser realizada a través de los electrones π . Por la adición de uno o más átomos de hidrógeno al anillo, el par de electrones libres del átomo

de azufre permite un enlace coordinado con la superficie del catalizador, dando como resultado el debilitamiento de los dos enlaces C-S. Estos dos enlaces C-S son divididos en dos etapas elementales separadas. Como intermediarios, las especies con un solo enlace C-S tienen que ser consideradas también, las cuales son para el caso del tiofeno: butanotiol o butenotiol. Finalmente, se tiene la obtención de hidrocarburos. Por lo tanto, la ruta de hidrogenación se ve favorecida a altas presiones, ver figura 5.2.

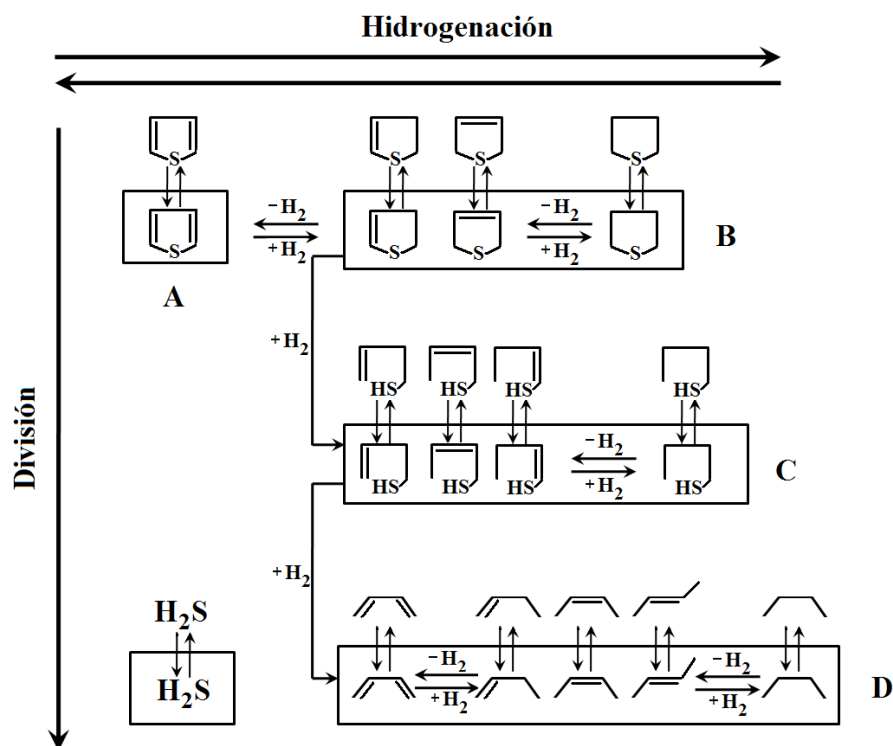


Figura 5. 2. Ruta de hidrogenación de la molécula de tiofeno en catalizadores de HDT (CoMo o NiMo).

En la figura 5.2 se tienen cuatro grupos distintos de compuestos presentes en el esquema de reacción de HDS, los cuales están denotados de A-D y son asignados a:

- Compuestos iniciales que contienen átomos de azufre (tiofeno).
- Intermediarios no aromáticos con dos enlaces C-S (hidrotiofenos o tetrahidrotiofeno).
- Intermediarios con un solo enlace C-S (butanotiol o butenotiol).

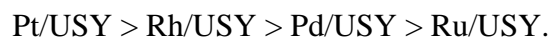
D. Hidrocarburos (butadieno, 1-buteno, 2-buteno y n-butano) y ácido sulfhídrico.

Es evidente que el progreso de la reacción hacia los productos finales requiere de varias etapas en serie o en paralelo de hidrogenación e hidrogenólisis.

En la figura 5.2 los compuestos encerrados en el cuadro son considerados como adsorbidos y los compuestos arriba de los cuadros se encuentran en el seno de la fase. Las especies dentro de cada cuadro están relacionadas por sus principales características estructurales y sus interconversiones son posibles por las etapas de hidrogenación/deshidrogenación. Mientras que, todas las etapas de hidrogenación y adsorción son reversibles, la división del enlace C-S es considerado irreversible bajo las condiciones del proceso de hidrodesulfuración.

Mecanismo para la hidrogenación en catalizadores basados en metales nobles

Respecto al uso de metales nobles para las reacciones de hidrotratamiento, Sugioka y col. [3] realizaron estudios de HDS de la molécula de tiofeno sobre diversos metales nobles soportados sobre una zeolita USY, en la cual la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted actúa como sitio activo para el rompimiento del enlace C-S de la molécula de tiofeno. Las actividades catalíticas fueron evaluadas a altas temperaturas (400 °C). Sugioka y col. encontraron que la actividad catalítica de los metales nobles/USY, mostraron cambios significativos por el tipo de metal. Además, dichos autores concluyeron que el orden de la actividad catalítica es:



Por otro lado, se encontró que las actividades catalíticas de metales de transición/USY, tales como Ni, Co, Fe y Mo presentaron baja actividad catalítica comparada con el catalizador de CoMo/Al₂O₃. Estos resultados indican que la habilidad de hidrogenación de dichos metales es insuficiente y/o es afectada por la presencia de azufre.

Como ya se mencionó anteriormente, la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted juega un papel muy importante para la HDS del tiofeno. Se asume que los sitios ácidos de Brönsted de la zeolita actúan como sitios activos para la activación del tiofeno, mientras que el metal actúa como sitio activo para la activación de hidrógeno. El mecanismo de reacción de HDS de la molécula de tiofeno propuesto por Sugioka y col., para el caso de catalizadores metales nobles/zeolita, se presenta en la figura 5.3. El tiofeno es adsorbido sobre los sitios ácidos de Brönsted de la zeolita y el hidrógeno es activado sobre las partículas metálicas para formar el fenómeno de *spillover* del hidrógeno. Después del proceso de activación, el hidrógeno ataca los intermediarios de la reacción, tal como $S=C-CH-CH=CH_2$ para formar hidrocarburos y ácido sulfhídrico.

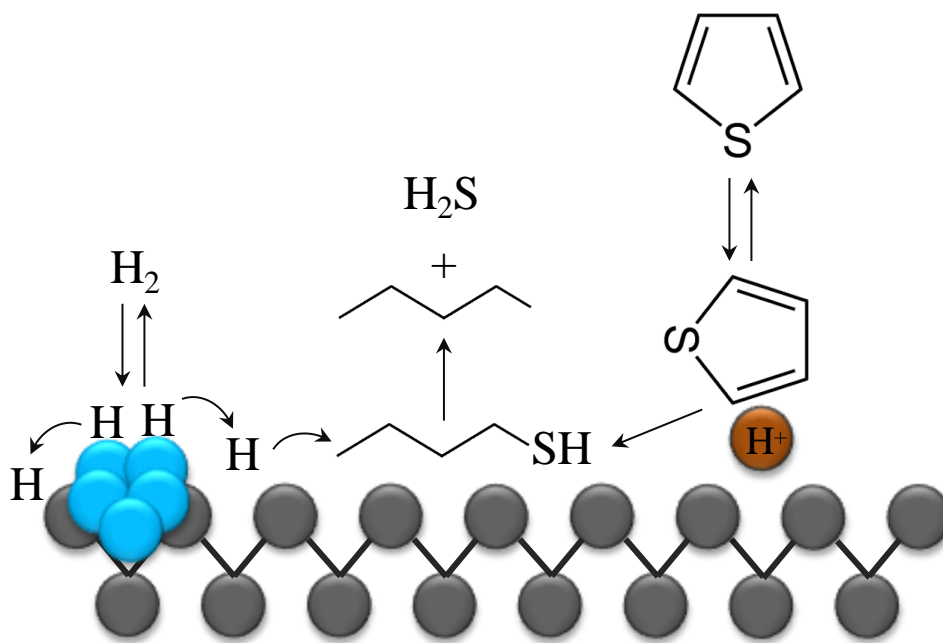


Figura 5. 3. Mecanismo de reacción para la desulfuración directa del tiofeno sobre catalizadores Metal noble/zeolita USY.

Algunos de los productos mencionados en los esquemas mostrados en las figuras 5.2 y 5.3 son los mismos que se obtuvieron en las reacciones realizadas en el presente estudio, los cuales fueron identificados mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. Así

que, se puede pensar que se presenta el mecanismo de reacción considerando ambas rutas de reacción.

Para explicar estos resultados, se debe considerar que se tiene un catalizador metálico y que se trabaja con un compuesto de azufre. La teoría señala que, si existe cierta actividad de hidrogenación, la reacción se debería presentar a tiempos cortos, seguida de una desactivación hasta el cese completo de la actividad hidrogenante. La desactivación del catalizador se debe presentar tanto por el compuesto alimentado (tiofeno) y dos productos: tetrahidrotiofeno (tiofano) y, sobre todo, H_2S . Adicionalmente, debido a que se utiliza una zeolita como soporte, se esperarían algunos productos de isomerización.

5.2 Esquema de reacción propuesto

Con base en la información de los mecanismos de reacción para sistemas sulfurados y de metales nobles, además de la identificación de productos (espectrometría de masas) y cuantificación de los mismos (cromatografía gases) obtenidos en reacciones donde se emplearon los catalizadores preparados en este estudio, se propone el siguiente esquema de reacción.

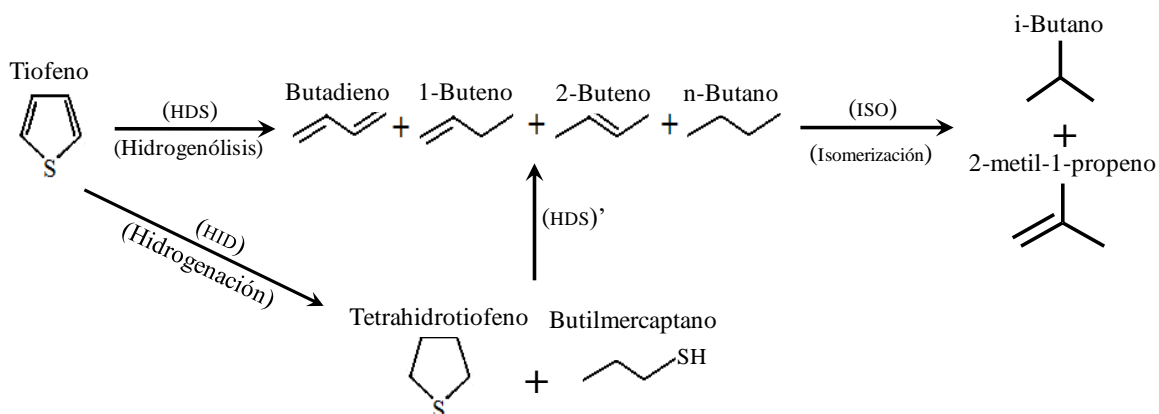


Figura 5. 4. Esquema de reacción de hidrogenación propuesto para la molécula de tiofeno.

A continuación, se centra la discusión sobre los productos obtenidos de las diversas reacciones que puede llevar a cabo la molécula de tiofeno y, en específico, el rendimiento para

cada producto. Para realizar los cálculos, se empleó el rendimiento de los productos con base en la definición de rendimiento según Carberry J. J. [4].

El rendimiento tipo I se calcula de la siguiente forma:

$$R(I) = \frac{\text{Moles de producto Z}}{\text{Moles de reactante clave inicial}}$$

Como se observa en la figura 5.4, los productos n-butano, 1-buteno y 2-buteno se pueden obtener mediante una ruta de HDS directa y también mediante la ruta de HID. Las posibilidades de que ocurra esta reacción pudieran ser: 1) Inicialmente el tiofeno puede adsorberse fuertemente y, entonces, por efecto de la interacción metal azufre, el azufre es "arrancado" de la molécula de tiofeno; este azufre adsorbido en el metal pasaría a formar los sulfuros correspondientes. Si esto ocurre, el producto principal de reacción sería el butadieno. Entonces, esta reacción sería muy rápida al principio y después disminuye su actividad al cubrir la fase metálica disponible con átomos de azufre. 2) Considerando que el sulfuro de Pt es capaz de realizar HDS, dicha reacción sería estable con el tiempo y los productos de reacción serían los butenos. Para estos últimos y si existen sitios metálicos disponibles, se llevaría a cabo la reacción de HID y como producto el n-butano.

Debido a que no se cuenta con la información exacta para saber la cantidad que proviene de uno u otro mecanismo, se considera a los productos n-butano, 1-buteno y 2-buteno como productos de la reacción de HDS directa a través de hidrogenólisis de los enlaces C-S de las moléculas de tiofeno. Para medir la hidrogenación sin interferencias, se cuantifica solo al tetrahidrotiofeno. Además, algunos productos de isomerización también se cuantifican.

5.2.1 Rendimientos de la reacción de HDS

Los compuestos considerados como productos de hidrodesulfuración son: n-butano, 1-buteno, 2-buteno y butadieno. La gráfica que muestra el rendimiento de estos compuestos se muestra en la figura 5.5.

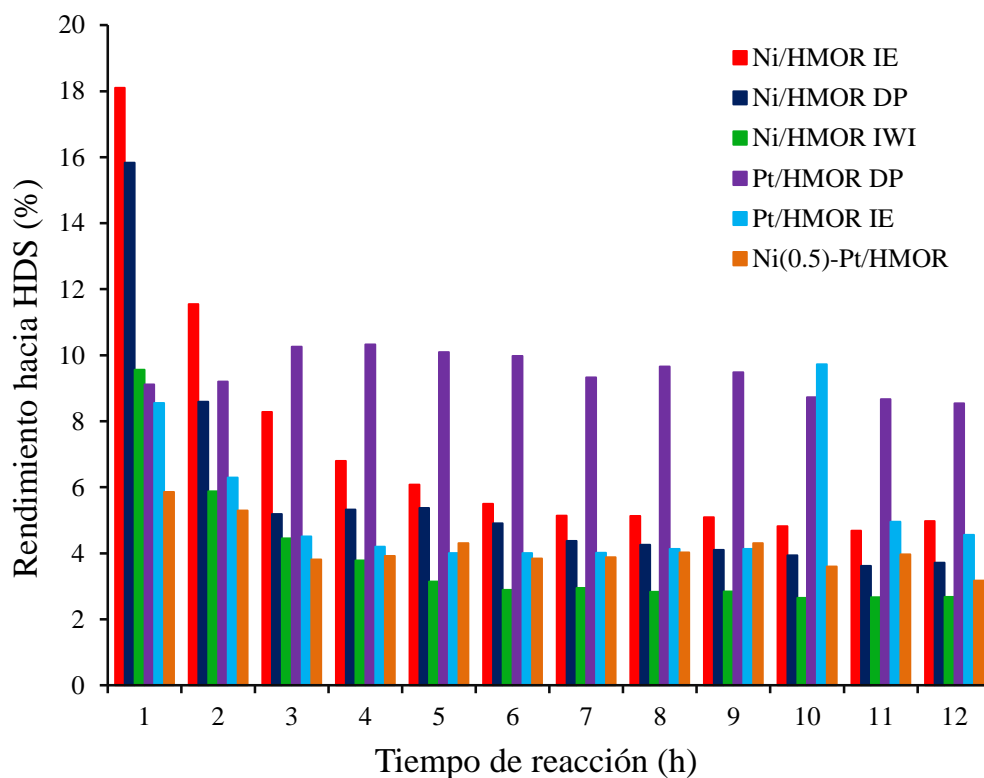


Figura 5. 5. Rendimiento de productos de hidrodesulfuración.

En general, para la reacción de HDS se observa que los catalizadores de Pt son más selectivos que los catalizadores de níquel.

El efecto del método de preparación de depósito-precipitación se observa fácilmente en el catalizador de Pt, ya que muestra un rendimiento del 10 % hacia los productos de HDS, mientras que los demás catalizadores tienen rendimientos inferiores al 5 %.

Tomando los resultados de la actividad catalítica y del tamaño de partícula de TEM, **el tamaño de partícula metálica de Pt es mayor cuando se incorporó por depósito-precipitación que por intercambio iónico. Se puede enunciar que, la reacción de HDS se realiza sobre partículas metálicas en la superficie externa del catalizador y lo hace de forma directa, es decir, mediante la hidrogenólisis de la molécula de tiofeno.**

Por otro lado, el tamaño de partícula de los catalizadores Ni/HMOR DP y Ni/HMOR IWI es igual o mayor que el obtenido en el catalizador Pt/HMOR DP y no presentan alta actividad de HDS. Esto se debe a que la molécula de tiofeno se adsorbe más fuertemente en el clúster metálico de Ni que Pt, ocasionando una desactivación parcial irreversible. Sin embargo, el catalizador Ni/HMOR IE presenta una cierta tio-tolerancia, como puede observarse es activo aún a la sexta hora de reacción. Con respecto a los catalizadores Pt/HMOR IE y Ni(0.5) – Pt/HMOR, no presentan el efecto de desactivación, debido a la selectividad hacia productos de hidrogenación. Esta desactivación parece ser una función del tamaño, desactivándose más rápidamente los cristales metálicos de mayor tamaño.

5.2.2 Rendimiento de la reacción de hidrogenación

Los compuestos considerados como productos de hidrogenación son: butilmercaptano y tetrahidrotiofeno, este último conocido como tiofano. La gráfica que muestra el rendimiento de estos compuestos se muestra en la figura 5.6.

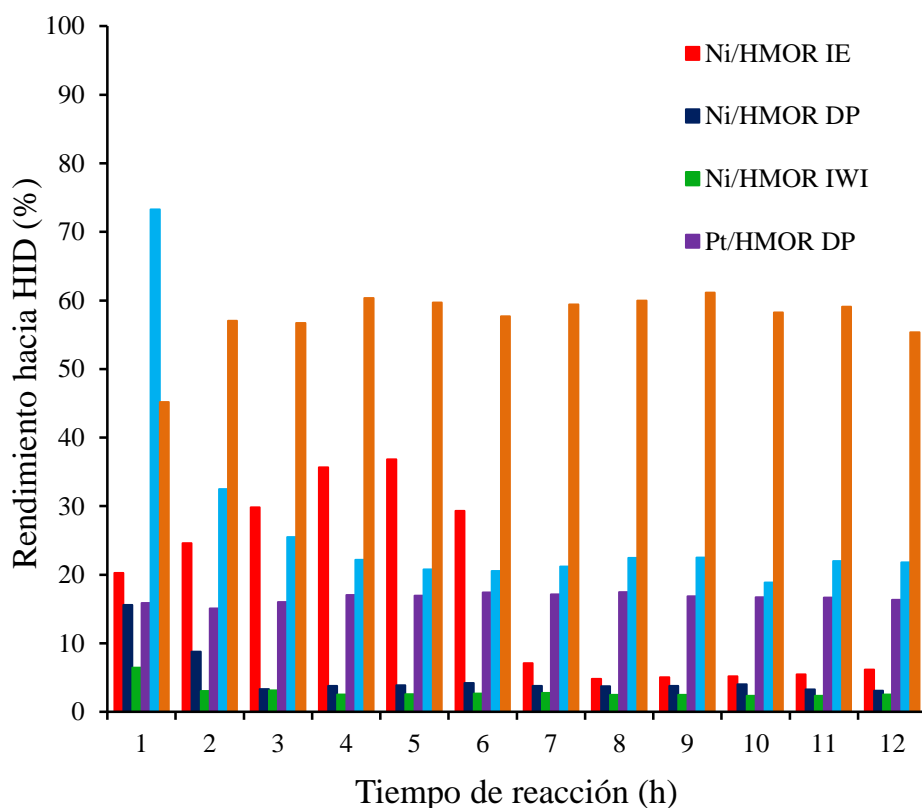


Figura 5. 6. Rendimiento de productos hacia hidrogenación.

Todos los catalizadores mantienen un cierto grado de hidrogenación para todo el tiempo que transcurrió la reacción. Los catalizadores de Pt son los que hidrogenan más, mientras que los catalizadores de Ni se desactivan considerablemente, pero mantienen una actividad de hidrogenación remanente. Llamamos la atención los catalizadores Ni/HMOR IE y Ni(0.5) – Pt/HMOR. Recordando los resultados de TEM, el primero tiene los clústeres de níquel más pequeños y en cierta forma mantiene la actividad de HID por seis horas de reacción. Para el catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt/HMOR presenta altos valores de rendimiento hacia productos de hidrogenación, alcanzando valores de 61 %. Adelantándose un poco sobre las causas, esto se debe a la sinergia que existe en el momento de la adición de un metal noble sobre el catalizador de Ni, obteniendo alta tio-resistencia y tio-tolerancia. Esto se explicará más adelante.

Los catalizadores Ni/HMOR DP y Ni/HMOR IWI no presentan rendimientos significativos hacia productos de hidrogenación, pues sus valores no exceden el 3 %. Lo mismo sucede con el catalizador Ni/HMOR IE, sólo que para éste durante las primeras horas de reacción se observa un incremento hacia los productos de hidrogenación, alcanzando un máximo de 36 % en la quinta hora de reacción para posteriormente decaer hasta 3 %. Durante el descenso de actividad, el producto que se incrementa es butilmercaptano, tal como se discute posteriormente, esto sugiere que la causa de desactivación es la adsorción de azufre.

El catalizador Pt/HMOR IE presenta una desactivación de los sitios activos, el cual al inicio de la reacción tiene una actividad del 73 %. Transcurridas cuatro horas de reacción, el catalizador alcanza su estabilidad, es decir, se vuelve tio-tolerante a valores de 23 % de rendimiento. Por otro lado, el catalizador Pt/HMOR DP presenta alta tio-resistencia, pero alcanzando valores bajos de rendimiento, 17 %, y alta tio-tolerancia. Después de la cuarta hora de reacción, los catalizadores Pt/HMOR IE y Pt/HMOR DP presentan rendimientos similares hacia los productos de hidrogenación, con valores de 23 y 17 %, respectivamente.

Este estudio se enfoca sobre la reacción de hidrogenación de la molécula de tiofeno, por lo que, a continuación, se muestra detalladamente los rendimientos hacia la hidrogenación alcanzados en cada catalizador.

La figura 5.7 muestra los rendimientos de hidrogenación del catalizador Ni/HMOR IE. Si se comparan estos resultados con los otros catalizadores de Ni, figuras 5.8 y 5.9, sí importa el tamaño de partícula y, mientras más pequeño sea, será mejor. Para el catalizador Ni/HMOR IE, el 90 % del tamaño de las partículas metálicas se encuentra entre 0 y 50 Å y el 10 % restante alcanza tamaños de 100 Å, alcanzando un rendimiento de hasta el 40 %. Los productos de hidrogenación para este catalizador son: 83 % de butilmercaptano y 17 % de tiofano. Para el catalizador Ni/HMOR DP, el tamaño de partícula llega hasta 120 Å, alcanzando un rendimiento de 16 %. Para el catalizador Ni/HMOR IWI, el tamaño de partícula alcanza valores de 200 Å y un rendimiento bajo, 6 %.

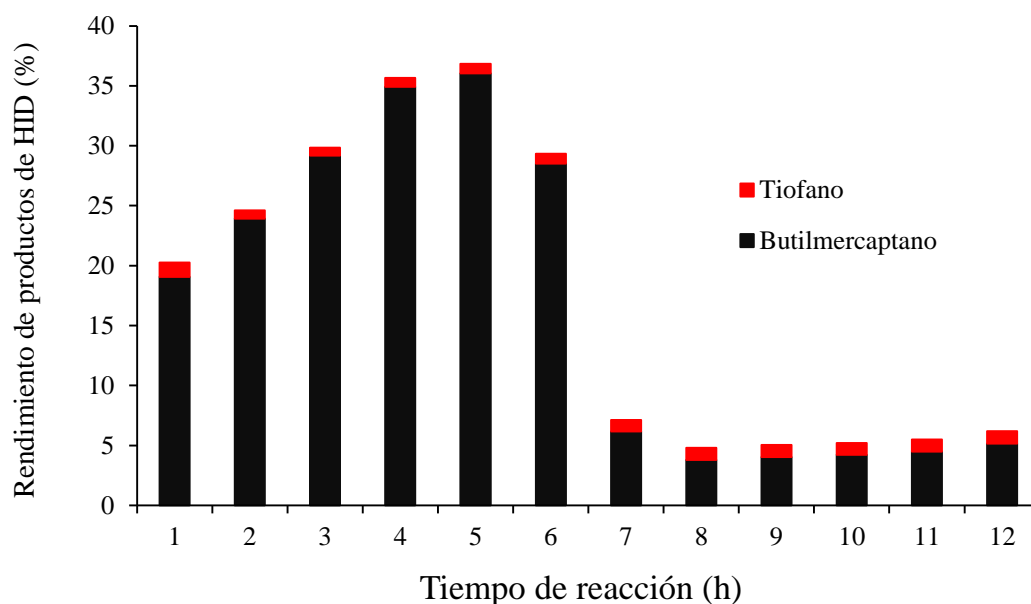


Figura 5. 7. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni/HMOR IE, con tamaño de partícula de 0 a 50 Å.

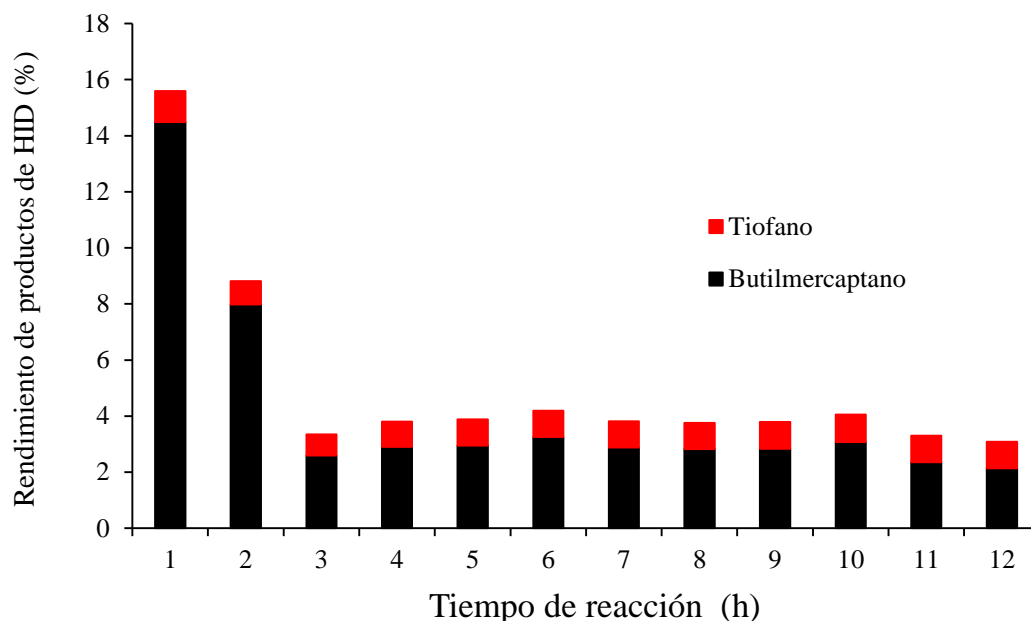


Figura 5. 8. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni/HMOR DP, con tamaño de partícula de 31-40 Å y 91-100 Å.

La figura 5.8 muestra los rendimientos de hidrogenación del catalizador Ni/HMOR DP. Como se observa, este catalizador presenta baja selectividad hacia productos de hidrogenación, pero alta hacia productos de HDS. Además, el catalizador se desactiva transcurridas dos horas de reacción para alcanzar una tio-tolerancia en valores del rendimiento hacia productos de hidrogenación de 4 %.

La figura 5.9 presenta los rendimientos de los productos de hidrogenación del catalizador Ni/HMOR IWI. Este catalizador presentó una proporción de los productos de hidrogenación de 77 % de butilmercaptano y 23 % de tiofano. Entonces, este catalizador presenta baja tio-resistencia al inicio de la reacción, estabilizándose a partir de la segunda hora de reacción a valores cercanos del 3 %

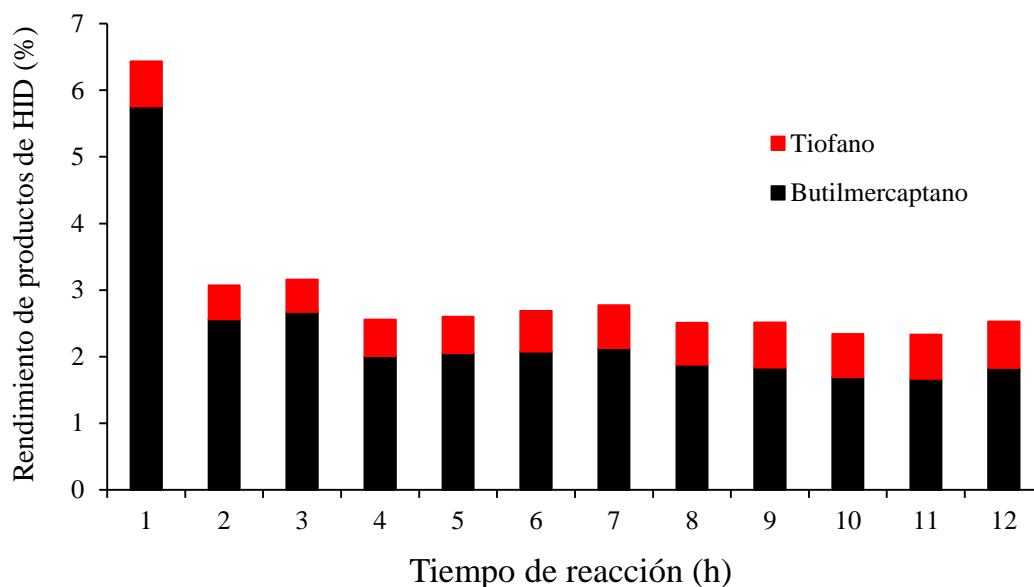


Figura 5. 9. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni/HMOR IWI, con tamaño de partícula de 121-130 Å.

Para todos los catalizadores de níquel, los rendimientos finales de la hidrogenación están entre 2 y 3 %. De acuerdo a la literatura [5], la desactivación que presentan estos catalizadores se asocia al crecimiento y segregación de las partículas metálicas de níquel. En principio, los mecanismos de desactivación son similares e independientes del método de preparación.

En general, **la selectividad de los catalizadores de níquel es hacia butilmercaptano, es decir, los catalizadores con níquel realizan hidrogenación total de la molécula de tiofeno.**

La distribución de los productos de hidrogenación del catalizador Pt/HMOR DP se presenta en la figura 5.10. Este catalizador presenta alta tio-resistencia, pero con valores bajos de rendimiento, y tio-tolerancia, ya que permanece constante la concentración de los productos después de 12 h de reacción. El rendimiento de productos de hidrogenación para este catalizador es del 17 %, con una distribución de 86 % tiofano y 14 % butilmercaptano.

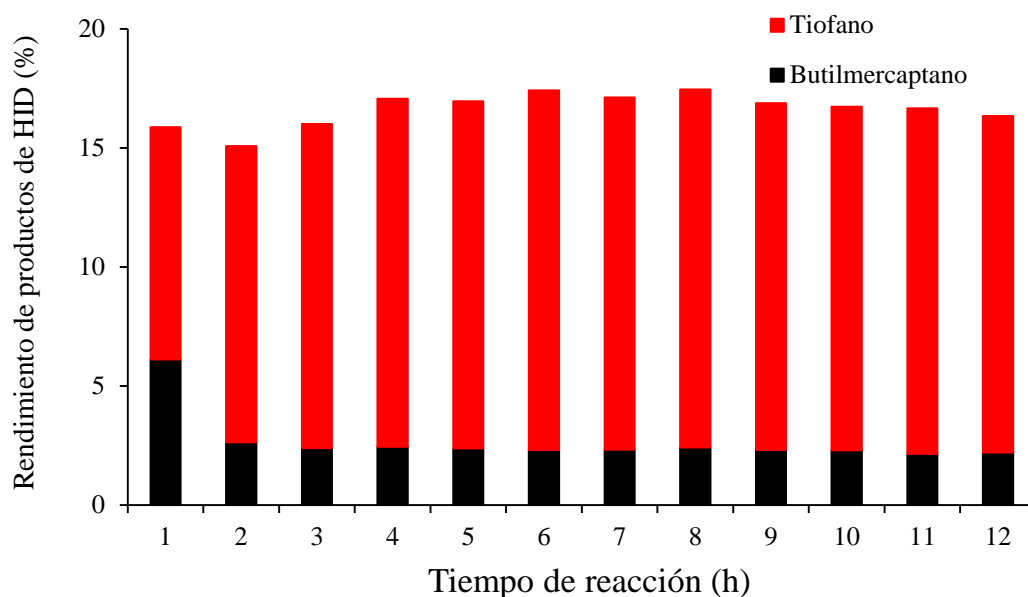


Figura 5. 10. Rendimiento de productos de HID del catalizador Pt/HMOR DP.

Con respecto al catalizador de Pt/HMOR IE, este catalizador presenta una alta actividad hidrogenante al inicio de la reacción, la cual se pierde a causa de la desactivación a partir de la segunda hora de reacción, tal como se observa en la figura 5.11. Al inicio de la reacción el producto de hidrogenación dominante es el butilmercaptano. Esto significa que el catalizador tenía la capacidad de hidrogenar los dobles enlaces presentes en la molécula de tiofeno y después producir la ruptura de un enlace C-S para formar el butilmercaptano. En otras palabras, este catalizador tenía la capacidad de abrir el anillo tipo aromático de la molécula de tiofeno. Dicha capacidad se pierde, pero continúa con la actividad hidrogenante, ahora solo tiene la capacidad para adicionar átomos de hidrógeno en los dobles enlaces. La proporción de los productos de hidrogenación después de alcanzar una cierta tio-tolerancia es de 11 % butilmercaptano y 89 % tiofano, otro producto de hidrogenación. Así, el 22 % de todos los productos de reacción corresponden a productos de hidrogenación. Comparando los catalizadores de Pt, el catalizador preparado mediante intercambio iónico presenta 5 % más de producción hacia productos de hidrogenación que el catalizador preparado mediante depósito-precipitación.

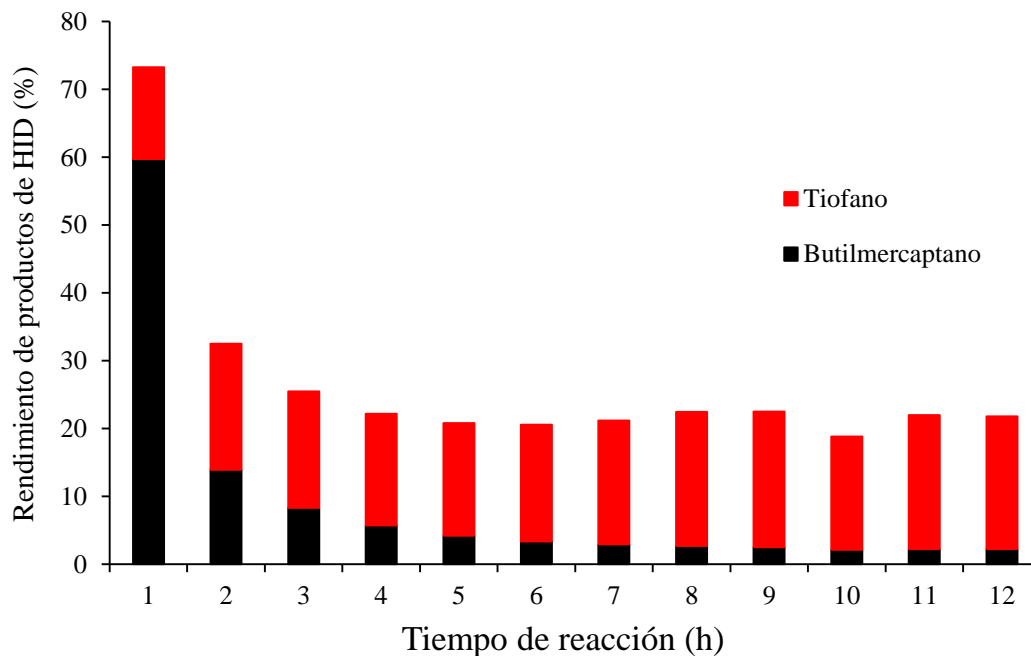


Figura 5. 11. Rendimiento de productos de HID del catalizador Pt/HMOR IE.

En general, **la selectividad de los catalizadores con platino es hacia tiofano y no a butilmercaptano, es decir, los catalizadores con platino realizan hidrogenación parcial de la molécula de tiofeno.**

Finalmente, se muestra el catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR en la figura 5.12. Este catalizador presenta alta tio-resistencia y tio-tolerancia desde el inicio de la reacción, cuyos valores son superiores a 45 % de rendimiento hacia productos de hidrogenación y conforme el catalizador se estabiliza, alcanza valores del 61 %. Por otro lado, la distribución de productos de hidrogenación es la siguiente: 2 % butilmercaptano y 98 % tiofano. Este catalizador no tiene la capacidad de hacer incisión en el enlace C-S de la molécula de tiofeno, pero sí la capacidad de hidrogenar los dobles enlaces presentes a concentraciones altas de compuestos azufrados.

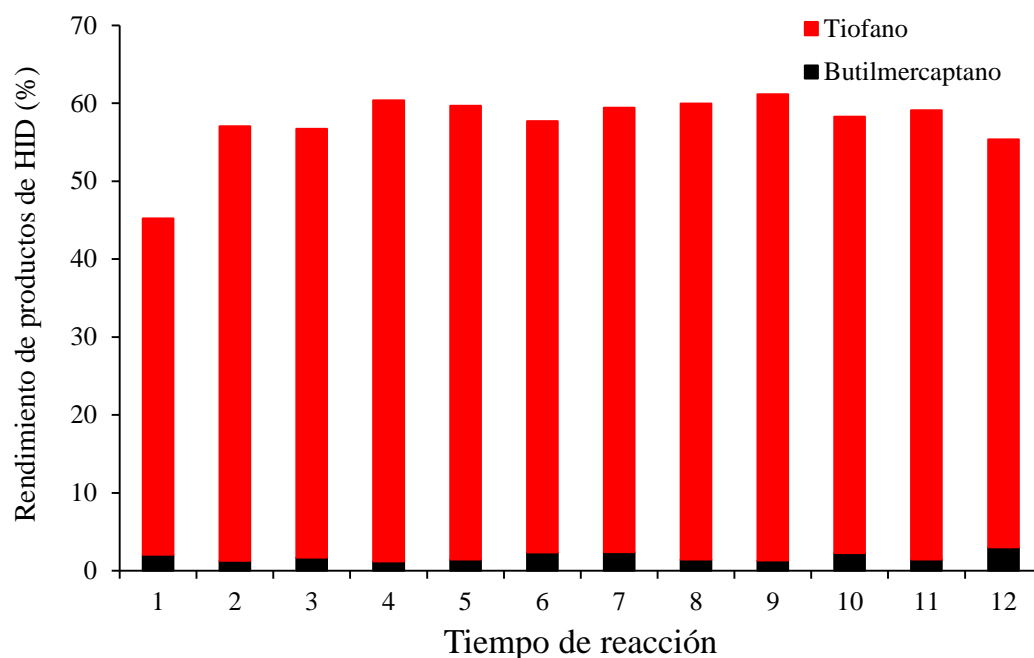


Figura 5. 12. Rendimiento de productos de HID del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR.

De la comparación de los catalizados de Ni y Pt, se tiene que los catalizadores monometálicos de níquel presentan rendimiento hacia productos de hidrogenación en promedio de 5 % y con selectividad hacia butilmercaptano, mientras que los catalizadores monometálicos de platino incrementan su actividad hidrogenante hasta rendimientos en promedio del 20 % y con selectividad hacia tiofano. Si se combinan los dos metales, se esperarían rendimientos hacia productos de hidrogenación en promedio de 25 %, experimentalmente se obtuvo 2.44 veces el valor esperado considerando una actividad hidrogenante que cada catalizador aportaría por separado. Esto pudiera explicarse con una sinergia entre los metales Ni – Pt. Algunos autores sugieren que la adición de un segundo metal como promotor modifica la actividad catalítica de diferentes formas. Puede producir *spillover* de hidrógeno, incrementar la reducibilidad de las especies metálicas [6], prevenir la formación de depósitos de carbono e inducir sobre la formación de ligantes entre los metales [7]. Con esta idea, diversos autores sugieren que la combinación ideal entre el metal de Pd y Pt es la relación 4:1 para la hidrogenación de tetralina en presencia de dibenzotiofeno [8].

5.2.3 Rendimiento de la reacción de isomerización

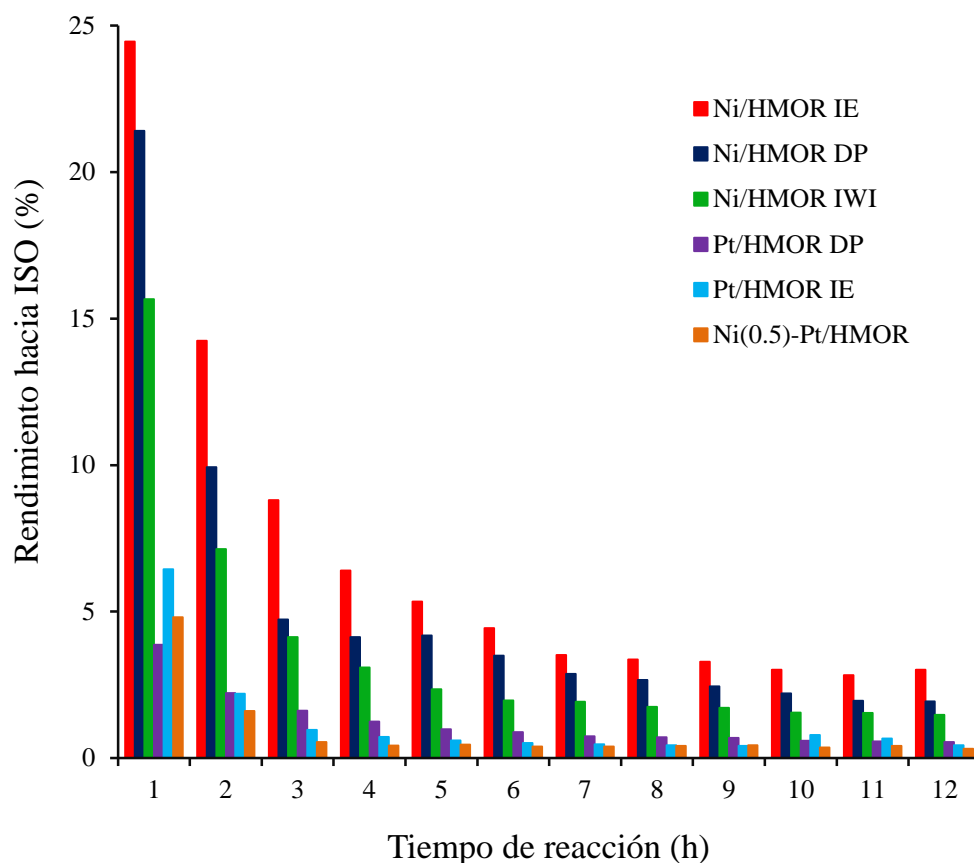


Figura 5. 13. Rendimiento de los catalizadores hacia productos de isomerización.

Todos los catalizadores preparados fueron soportados en una zeolita ácida, por lo que, se espera que los catalizadores generen productos de reacción de isomerización y rompimiento. Los principales compuestos identificados como productos de isomerización son: iso-butano y 2-metil-1-propeno. En la figura 5.13 se muestra el rendimiento de todos los catalizadores hacia productos de isomerización.

Se observa que todos los catalizadores, sin importar el método de preparación utilizado, presentan baja selectividad hacia productos de isomerización y una desactivación para este tipo de reacción. Las reacciones de isomerización se llevan a cabo sobre los sitios ácidos. Como consecuencia de la interacción entre los sitios ácidos y las moléculas reaccionantes y/o productos se generan depósitos de carbono que desactivan dichos sitios. Además, se suma la

adsorción fuerte de la molécula de tiofeno sobre los grupos hidroxilos de la zeolita. Por tales motivos, el rendimiento hacia productos de isomerización no excede de 3 % después de la séptima hora de reacción.

Considerando que se trabaja con un compuesto de azufre, se debe recordar que la teoría señala que, si existe cierta actividad de hidrogenación, la reacción se debería presentar a tiempos cortos, seguida de una desactivación hasta el cese completo de dicha actividad. La desactivación del catalizador se debe presentar por el compuesto alimentado (tiofeno) y los productos: tetrahidrotiofeno (tiofano), butilmercaptano y, sobre todo, H_2S .

La explicación de la desactivación es la siguiente: tomando como referencia a la figura 2.23 del capítulo de marco teórico, se señaló que la mitad del recubrimiento de la superficie metálica por átomos de azufre ocurre en el intervalo 1 – 10 ppb de H_2S , el cual es un intervalo de concentración muy bajo. En los procesos de hidrotreamiento de diésel (ver capítulo 2) se recomienda que el contenido de azufre a la entrada del segundo reactor sea alrededor de 10 ppm. Esto porque el H_2S (o cualquier otra impureza de azufre) se adsorbe esencialmente de una forma irreversible en la mayoría de los procesos que involucren catalizadores metálicos y hasta una cobertura total de la superficie metálica [5]. Aunado a esto, las conclusiones de Porto y col. [9] son: a) La velocidad de desactivación es esencialmente independiente de la temperatura y b) La velocidad de adsorción es alta para temperaturas relativamente bajas.

Se han reportado algunas investigaciones sobre hidrogenación en presencia de compuestos de azufre. Simon y col. [10] obtuvieron conversiones inferiores a 2 % en la hidrogenación de benceno utilizando catalizadores de Pt/HMOR, esto en presencia de 50 ppm de tiofeno. En el presente trabajo se emplearon 500 ppm de azufre como tiofeno. En otras palabras, las condiciones son más severas. Tomando las referencias anteriores, se esperaría que después de un tiempo inicial corto, los catalizadores preparados en este estudio no mostraran conversión, sin embargo, sí tienen actividad catalítica de diversa índole como: hidrodesulfuración, isomerización e hidrogenación. El caso especial es el catalizador bimetalico Ni(0.5) – Pt/HMOR, el cual presentó la más alta actividad hidrogenante. Se piensa que esto puede explicarse si se considera el tamaño de partícula que presenta y en especial porque los

análisis de los resultados de los estudios TEM muestran tamaños de partículas metálicas inferiores a 10 Å y algunas otras podrían estar colocadas en los *side-pockets* de la mordenita (aunque se reconoce que con las técnicas utilizadas no se tiene información exacta de la localización de las partículas metálicas, subsiste el hecho de una actividad de hidrogenación sostenida). Además, las partículas metálicas serán protegidas mediante la formación de los aductos deficientes de electrones en colaboración con los sitios ácidos de Brønsted y, posiblemente, por la generación del efecto de *spillover* de hidrógeno, causaría la regeneración de las partículas metálicas desactivadas a causa del azufre, localizadas en las cavidades principales de la mordenita. Es conveniente recordar que para el catalizador más activo, Ni(0.5) – Pt/HMOR, la adición de Pt fue utilizando el método de intercambio iónico mientras que la adición de Ni fue mediante la humedad incipiente. Así que, es posible que una cierta cantidad de partículas metálicas, más de Pt que Ni, se encuentren en los sitios *side-pockets*.

5.3 Referencias

- [1] Zdrazil, M. y Kraus, M. (1986). Effect of Catalyst Composition on Reaction Networks in Hydrodesulphurization. *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* 27, 257-276.
- [2] Zdrazil, M. (1982). The chemistry of the hydrodesulphurization process (Review). *Appl. Catal.*, 4 (2), 107-125.
- [3] Sugioka, M., Sado, F., Matsumoto, Y. y Maesaki, N. (1996). New hydrodesulfurization catalysts: noble metals supported on USY zeolite. *Catal. Today*, 29 (1-4), 255-259.
- [4] Carberry J.J. (2001). Chemical and catalytic reaction engineering. Dover Publications, Inc. Mineola, New York. Pág. 25.
- [5] Bartholomew, C.H., Agrawal, P.K. y Katzer, J.R. (1982). Sulfur poisoning of metals. *Adv. Catal.*, 31, 135-242.
- [6] Crisafulli, C., Scirè, S., Minicò, S. y Solarino, L. (2002). Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Appl. Catal.*, A, 225 (1-2), 1-9.
- [7] Córdoba, G., Fierro, J. L. G., López-Gaona, A., Martín, N. y Viniegra, M. (1995). Probing Ru-Pd/SiO₂ catalysts by gas phase o-xylene hydrogenation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 96 (2), 155-161.
- [8] Yasuda, H., Sato, T. y Yoshimura, Y. (1999). Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd–Pt catalysts for aromatic hydrogenation. *Catal. Today*, 50, 63-71.
- [9] Porto, L. M. y Butt, J. B. (2002). Deactivation Kinetic Parameters of Nickel Sulfur Poisoning during Benzene Hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (22), 5420-5426.
- [10] Simon, L. J., Van Ommen, J. G., Jentys, A. y Lercher, J. A. (2002). Sulfur tolerance of Pt/mordenites for benzene hydrogenation: Do Brønsted acid sites participate in hydrogenation? *Catal. Today*, 73 (1-2), 105-112.

Capítulo 6

Discusión de resultados: Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Ni, Pt y Ni – Pt soportados en HMOR. Efecto del método de preparación

Capítulo 6. Discusión de resultados: Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Ni, Pt y Ni – Pt soportados en HMOR. Efecto del método de preparación

En el capítulo anterior se estudió la reacción de hidrogenación de tiofeno, pero en condiciones no industriales de hidrotratamiento de diésel, ya que éstas son: 52 – 85 kg/cm², 340 °C y 1.5 – 2.5 h⁻¹ de LHSV¹. Los resultados obtenidos muestran que la molécula de tiofeno es susceptible a hidrogenarse y obtener tiofano. Ahora, en este capítulo se trata la reacción de hidrogenación simultánea del compuesto aromático, naftaleno, y compuesto con azufre, tiofeno, esto con el fin de observar las características competitivas de ambas moléculas. Por ello, en este capítulo se estudiará el desempeño catalítico de los catalizadores monometálicos de Ni y Pt y bimetálico Ni(0.5) – Pt, todos soportados en la zeolita HMOR. En la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno se debe recordar que finalmente se piensan usar estos tipos de catalizadores en corrientes industriales de diésel con contenidos de azufre del orden de 10-30 ppm. En este trabajo y en cuanto a azufre se decidió trabajar con un contenido mucho mayor (380 ppm de azufre como tiofeno). Así como también, se prueba la posibilidad de regenerar a los catalizadores.

Aquí, también se probaron todos los catalizadores, a saber: Ni/HMOR IWI, Ni/HMOR IE, Ni/HMOR DP, Pt/HMOR IE, Pt/HMOR DP y Ni(0.5) – Pt/HMOR.

Primero, se discutirán los resultados de hidrogenación de todos los catalizadores a base de níquel preparados utilizando diferentes métodos. Posteriormente, se discutirán los resultados de hidrogenación de los catalizadores a base de platino, también modificando el método de impregnación del metal. Finalmente, los resultados de estos últimos catalizadores se comparan con el catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt/HMOR.

¹ Se empleó una temperatura de 220 °C porque los sitios catalíticos son muy activos y no requieren condiciones severas de temperatura.

6.1 Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Ni

6.1.1 Conversión global de naftaleno y tiofeno

Se estudió la hidrogenación de naftaleno a la temperatura de 220 °C. La hidrogenación de naftaleno se considera básicamente como una reacción consecutiva de pseudo primer orden irreversible. La literatura señala que, si se utilizan catalizadores metálicos y se trabaja a presiones superiores de 3.1 MPa y temperaturas inferiores a 275 °C, se puede alcanzar una conversión completa debido al equilibrio termodinámico². El presente estudio, se realiza sobre catalizadores metálicos, la presión de reacción fue de 5.5 MPa y la temperatura de 220 °C, por lo que, se mantiene la consideración de que es una reacción consecutiva irreversible y, además, de pseudo primer orden por el exceso de hidrógeno.

A continuación, se presentan en la figura 6.1 los esquemas de reacción propuestos en la literatura son a) [1], b) [2] y c) [3].

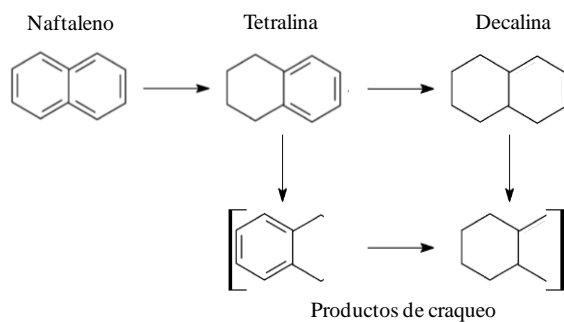
Como se observa en los esquemas propuestos de la figura 6.1, la hidrogenación de naftaleno ocurre en dos etapas:

- a) Hidrogenación de naftaleno a tetralina.
- b) Hidrogenación de tetralina a decalina.

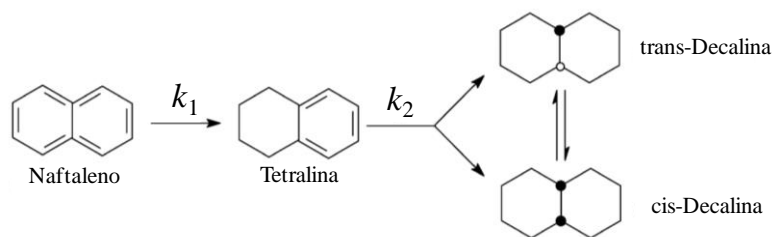
De los dos pasos anteriores, la primera hidrogenación se considera relativamente rápida, mientras que la hidrogenación de tetralina se considera como la etapa lenta [2].

² A temperaturas superiores de 300 °C, la reacción de hidrogenación de naftaleno ya es reversible.

a)



b)



c)

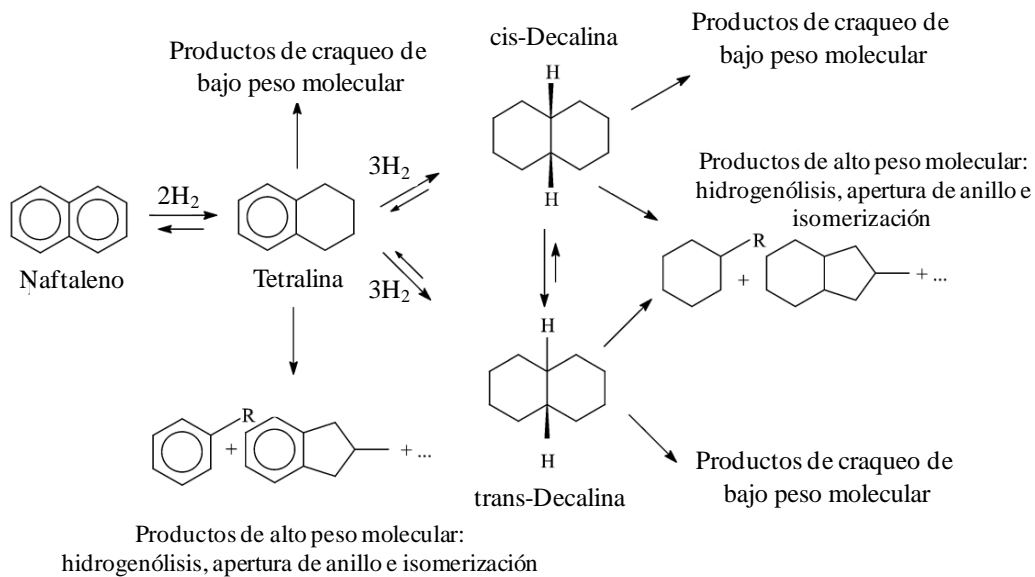


Figura 6. 1. Esquemas de reacción propuestos para la hidrogenación de naftaleno.

En el presente capítulo, los reactivos y productos de reacción se identificaron por espectrometría de masas y después se utilizó su tiempo de retención en cromatografía de gases, usando una columna capilar y detector de ionización de flama para su cuantificación.

Los productos de hidrogenación de la molécula de naftaleno identificados fueron: tetralina y los isómeros cis- y trans- decalina.

Además, en ciertos catalizadores se detectaron compuestos provenientes de craqueo y/o isomerización. Dichos productos fueron etiquetados como “Otros compuestos”, los cuales fueron: benceno, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno y butilbenceno. Diversos autores han reportado la presencia de estos compuestos cuando se trabaja con catalizadores soportados en materiales del tipo zeolita. Corma y col. [4] obtuvieron como productos de craqueo e isomerización a metilindano, alquilbenceno y alquilociclohexano, mientras que Tang y col. [2] obtuvieron como productos a 1-butilociclohexeno e hidrocarburos ligeros de 5-9 átomos de carbono en sus estructuras. Tang y col. [2] asignaron la generación de los productos de craqueo e isomerización a los sitios fuertemente ácidos del soporte utilizado (zeolita H-Beta). Carrión y col. [5] mencionan como subproductos derivados de la reacción de hidrogenólisis e hidrocraqueo a compuestos alquilbencenos y alquilociclohexanos, los cuales presentan números de cetano altos.

Como se realiza una reacción de hidrogenación en presencia de compuestos de azufre, se espera una desactivación de los catalizadores a través del tiempo. Los primeros resultados que se presentan es el comportamiento de la conversión global del naftaleno con respecto al tiempo de reacción, dichos resultados se presentan en la figura 6.2, la cual está dividida en tres secciones:

1. De 1-12 h comprende la hidrogenación de naftaleno.
2. De 13-22 h comprende la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno.
3. De 23-27 h comprende la hidrogenación de naftaleno en el catalizador regenerado.

Al inicio de la reacción de la primera sección, los tres catalizadores presentaron actividad hidrogenante alta, superior al 90 % de la conversión global. Después de 6 h de reacción, el

catalizador Ni/HMOR IWI se desactiva alcanzando valores del 10 % de la conversión después de 12 h de reacción. Por otro lado, el catalizador Ni/HMOR IE se desactiva después de 9 h de reacción. La velocidad de desactivación del catalizador Ni/HMOR IE es menor, comparada con la del catalizador Ni/HMOR IWI. Finalmente, el catalizador Ni/HMOR DP no presenta desactivación después de 12 h de reacción.

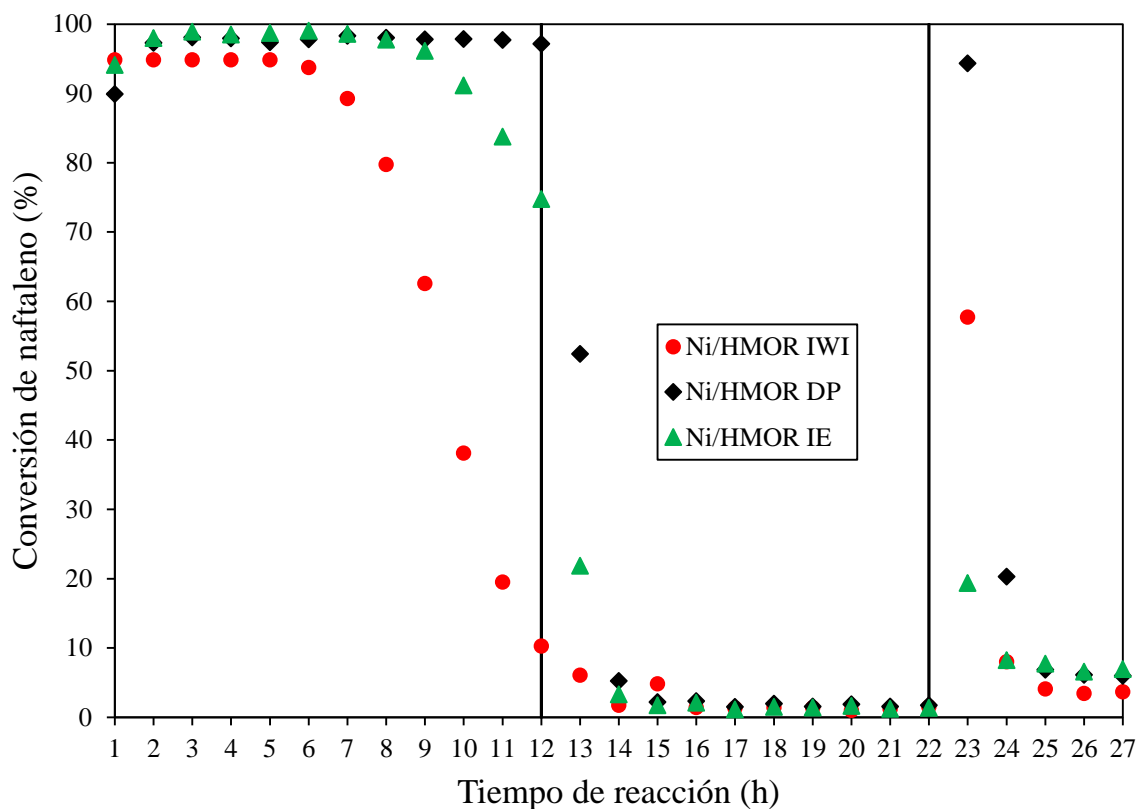


Figura 6. 2. Perfil de conversión del naftaleno a través de tiempo de reacción.

Primera sección: 5.2 % en peso de naftaleno, 220 °C y 800 psig.

Segunda sección: 5.2 % en peso de naftaleno, 380 ppm de azufre, 220 °C y 800 psig.

Tercera sección: 5.2 % en peso de naftaleno, 220 °C y 800 psig.

En la primera etapa de reacción se observa la desactivación de dos catalizadores de níquel, el preparado por intercambio iónico y el preparado por humedad incipiente. Esta desactivación se asignó a la formación de depósitos de carbono, debido a que la única molécula a hidrogenar es el naftaleno.

En la segunda sección de la figura 6.2, se adicionaron 380 ppm de azufre para observar la hidrogenación simultánea del naftaleno y tiofeno. Como se observa al momento de iniciar la

adición de tiofeno, las actividades catalíticas de los tres catalizadores de níquel sufrieron desactivación casi instantánea, incluido el catalizador Ni/HMOR DP, el cual presentaba alta actividad hidrogenante antes de la adición de tiofeno. La adición de tiofeno causó la desactivación de los catalizadores en 2 h, alcanzando valores de conversión de naftaleno del 2%.

Con la adición de tiofeno, además de causar la desactivación de los catalizadores, se tiene la hidrogenación competitiva entre el naftaleno y tiofeno. Los resultados de la conversión global del tiofeno hacia hidrogenación se muestran en la figura 6.3.

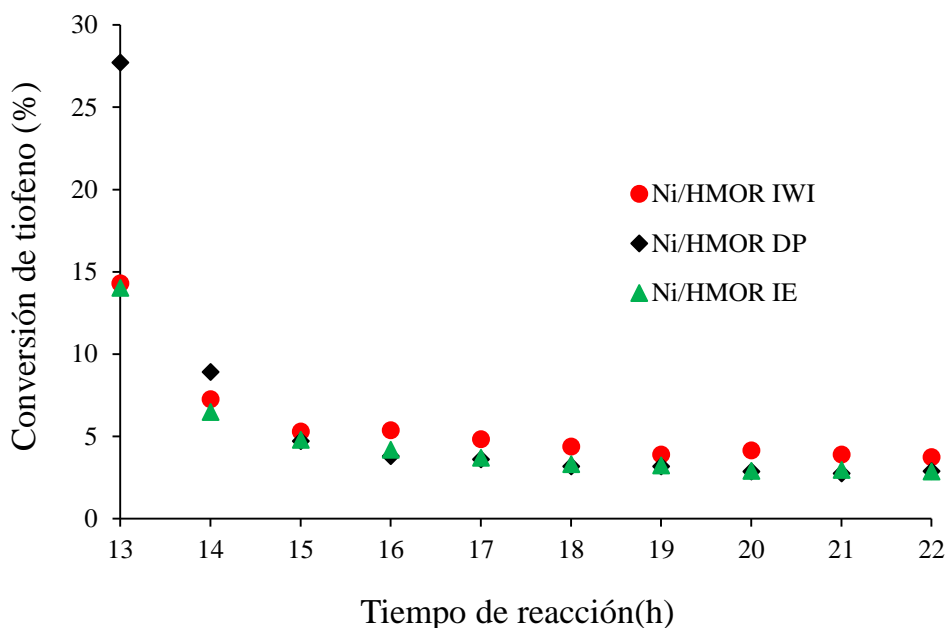


Figura 6. 3. Perfil de conversión del tiofeno a través de tiempo de reacción.

Como se observa en la figura 6.3, la adición de tiofeno a la alimentación de naftaleno causa desactivación de la hidrogenación de naftaleno y también de la hidrogenación de tiofeno. En otras palabras, los catalizadores de níquel presentan baja tio-resistencia, ya que se desactivan en 2 h de reacción. Aunado a este resultado, los catalizadores tienen cierta tio-tolerancia a 380 ppm de S porque mantienen una pequeña conversión de tiofeno del 5 % de manera estable a lo

largo del tiempo de operación. Además, el único producto de hidrogenación del tiofeno identificado es el tiofano.

Los resultados de la hidrogenación de tiofeno cuando compete con el naftaleno son similares a los resultados de la hidrogenación del tiofeno mostrados en el capítulo 5 de la presente investigación. En la tercera sección de la figura 6.2 se regeneró el catalizador, esto con el fin de observar la capacidad hidrogenante del catalizador regenerado, es decir, observar si el catalizador se puede regenerar y continuar hidrogenando tal como en la primera sección de la misma figura³. La actividad hidrogenante de los tres catalizadores de níquel cae a partir de la 2 h de reacción después de regenerar al catalizador hasta valores de 7 % de la conversión global del naftaleno. Este resultado muestra que el hidrógeno podría participar en una regeneración de sitios de carácter metálico y no en la adición en la molécula de naftaleno.

6.1.2 Rendimiento de los catalizadores de Ni

A continuación, se muestran los rendimientos obtenidos de la actividad hidrogenante de los catalizadores de níquel sobre la molécula de naftaleno.

La figura 6.4 muestra el rendimiento de los productos de hidrogenación de la molécula de naftaleno del catalizador Ni/HMOR IWI. Los productos de hidrogenación obtenidos son: tetralina, cis- y trans- decalinas, además, productos de craqueo e isomerización. Este catalizador solo hidrogena a la molécula de naftaleno a tetralina con un rendimiento del 88 % y presenta muy bajo rendimiento de la hidrogenación de la tetralina a cis- y trans- decalinas, con valores inferiores al 1 %. He y col. [1] mencionan que la velocidad de reacción para la hidrogenación de naftaleno a tetralina es aproximadamente 30 veces mayor que la velocidad de hidrogenación de tetralina a decalina. Posterior a la sexta hora de reacción, el catalizador presenta desactivación, la cual es asignada a la formación de depósitos de carbono. Además, la literatura menciona que la hidrogenación de naftaleno a tetralina es la etapa más fácil de realizar.

³ El problema principal en la regeneración de catalizadores metálicos es la alta actividad catalítica inicial, la cual genera una desactivación instantánea de los sitios activos por la deposición de carbón. La solución a este problema es realizar un proceso de presulfhidración antes de evaluarlos catalíticamente.

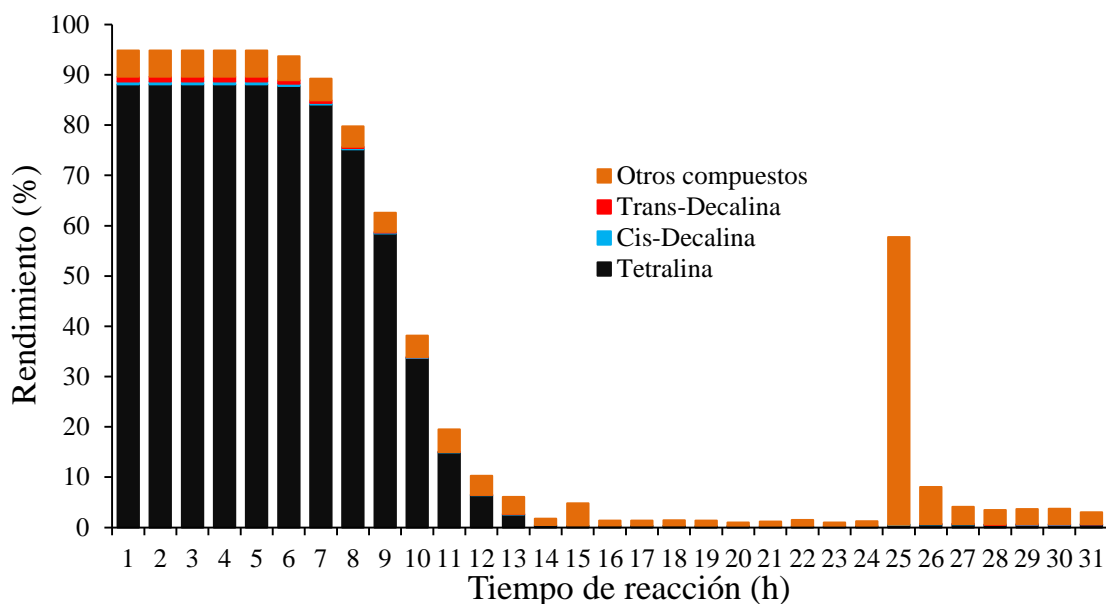


Figura 6. 4. Rendimiento del catalizador Ni/HMOR IWI.

Con respecto a la hidrogenación de naftaleno cuando se adiciona tiofeno, el catalizador presenta desactivación casi total y solo presenta actividad de craqueo e isomerización con un rendimiento menor de 1 %.

Después de la etapa de regeneración, el catalizador solo hidrogena a tetralina con un rendimiento inferior al 3 %, lo que indica que solo se regeneran los sitios menos activos, es decir, sitios ácidos y no metálicos.

El rendimiento del catalizador Ni/HMOR IE se muestra en la figura 6.5. Al inicio de la reacción, este catalizador presenta una actividad hidrogenante del 46 % y una actividad de craqueo e isomerización del 48 %. Con respecto a la actividad hidrogenante, el catalizador es capaz de hidrogenar desde naftaleno hasta cis- y trans- decalinas⁴. Carrión y col. [5] mencionan que la selectividad de los isómeros, utilizando la relación trans-/cis-, es una prueba útil para estudiar los efectos electrónicos de los catalizadores metálicos. Por otro lado, Schimitz y col. [6] encontraron que la selectividad catalítica mostrada por la relación trans-/cis- depende del

⁴ Esto es muy conveniente para el diésel, ya que el número de cetano de la decalina (36) es superior al de los diaromáticos.

metal y la zeolita utilizados. Por lo que, mediante el criterio de la relación trans-/cis- se evalúa el desempeño catalítico de los catalizadores. Para este catalizador, la relación de los isómeros trans-/cis- es de 4.4. Al inicio de la reacción solo se hidrogena el 1 % hacia tetralina.

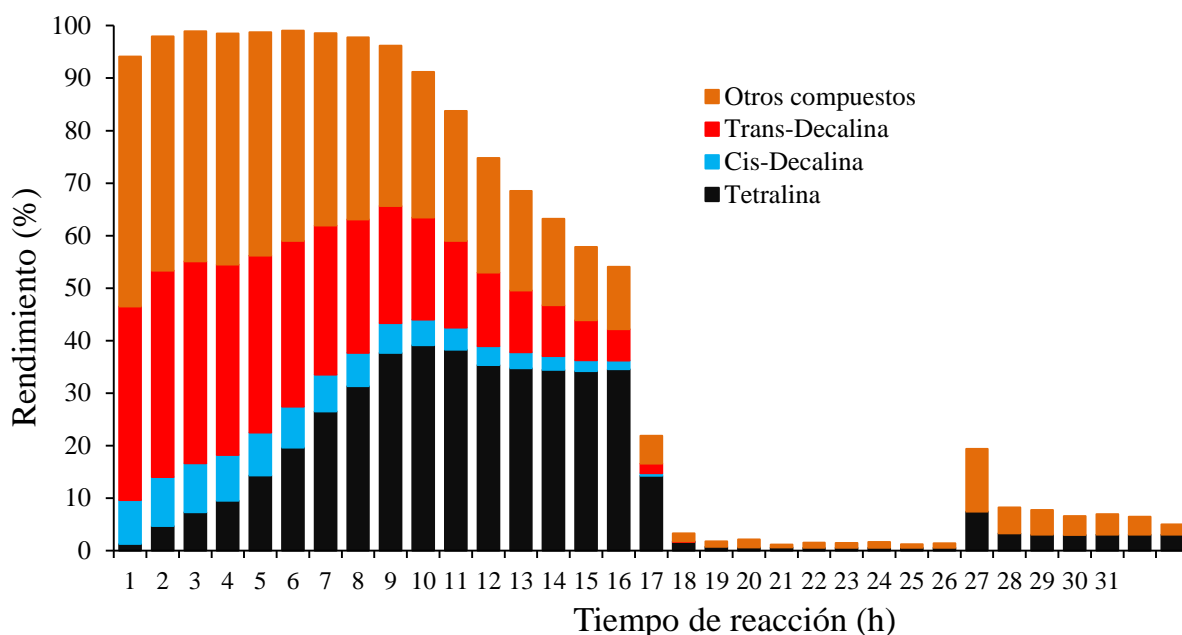


Figura 6. 5. Rendimiento del catalizador Ni/HMOR IE.

Conforme el tiempo de reacción avanza, el catalizador pierde su actividad hidrogenante, aunque mantiene su conversión global por 8 h de reacción. El catalizador pierde actividad hidrogenante porque disminuye la producción de los isómeros de la decalina y aumenta la producción de tetralina. Así mismo, los productos de craqueo e isomerización disminuyen. A partir de la 9 h de reacción se estabiliza la hidrogenación de tetralina e inicia un decremento en la producción de los isómeros cis- y trans- decalinas. Al final del tiempo de operación, la distribución de rendimientos para la reacción de hidrogenación de naftaleno, es la siguiente: 35 % de tetralina, 12 % de otros compuestos, 6 % de trans-decalina y 1.6 % de cis-decalina. Al final de la reacción, la relación trans-/cis- es de 3.6, existiendo una disminución en la producción de trans-decalina respecto a los valores iniciales. Tang y col. [2] reportaron valores de la relación

trans-/cis- de 1.7, cuando realizaron hidrogenación de naftaleno en el catalizador Pd/H-Beta y mencionan que su catalizador debía de presentar una relación trans-/cis- cercana a 9, pero, según los autores, el valor bajo de la relación trans-/cis- se debe a la presencia de naftaleno y tetralina, ya que deben de competir con éstos por los sitios activos. Por otro lado, Huang y col. [7] reportaron que la presencia de tetralina en la hidrogenación de naftaleno reduce la velocidad de isomerización de cis-decalina a trans-decalina. Además, dichos autores proponen que el naftaleno y la tetralina compiten con cis-decalina por la adsorción de los sitios catalíticos. Por su parte, Schimitz y col. [6] demostraron que la formación de trans-decalina se debe a una gran abundancia de sitios ácidos débiles. El catalizador Ni/HMOR IE presenta una capacidad hidrogenante más fuerte, al menos inicialmente, que el catalizador Pt/H-Beta de Tang y col. [2].

Con respecto a la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno, el catalizador Ni/HMOR IE presenta el mismo efecto de desactivación que el catalizador Ni/HMOR IWI. La actividad hidrogenante en esta etapa es menor al 2 % en la conversión global del naftaleno y no se observó actividad hidrogenante de la molécula de tiofeno a tiofano en cantidades significativas.

Después de la etapa de regeneración, el catalizador Ni/HMOR IE presenta una pequeña cantidad de productos de hidrogenación de la molécula de naftaleno a tetralina, la cual es de 7 % de rendimiento en promedio.

Finalmente, se discute el rendimiento que presenta el catalizador Ni/HMOR DP, el cual se muestra en la figura 6.6. Durante todo el tiempo de reacción, el catalizador presenta una conversión global de naftaleno del 97 % en promedio. Al inicio de la reacción, la distribución de productos es la siguiente: 41 % de productos de craqueo e isomerización, 33 % de trans-decalina, 8 % de cis-decalina y 8 % de tetralina. Además, la relación trans-/cis- es de 4. Con el tiempo de operación, el catalizador pierde actividad hidrogenante y aumenta el rendimiento de tetralina. Al final de la reacción, la distribución de los productos de hidrogenación es la siguiente: 75 % de tetralina, 13 % de otros compuestos, 6 % de trans-decalina y 2 % de cis-decalina. Entonces, la relación trans-/cis- es de 3.2. Al mismo tiempo, disminuye la producción

de las reacciones de craqueo e isomerización. Por esto, la causa de desactivación se asignó a la formación de depósitos de carbono.

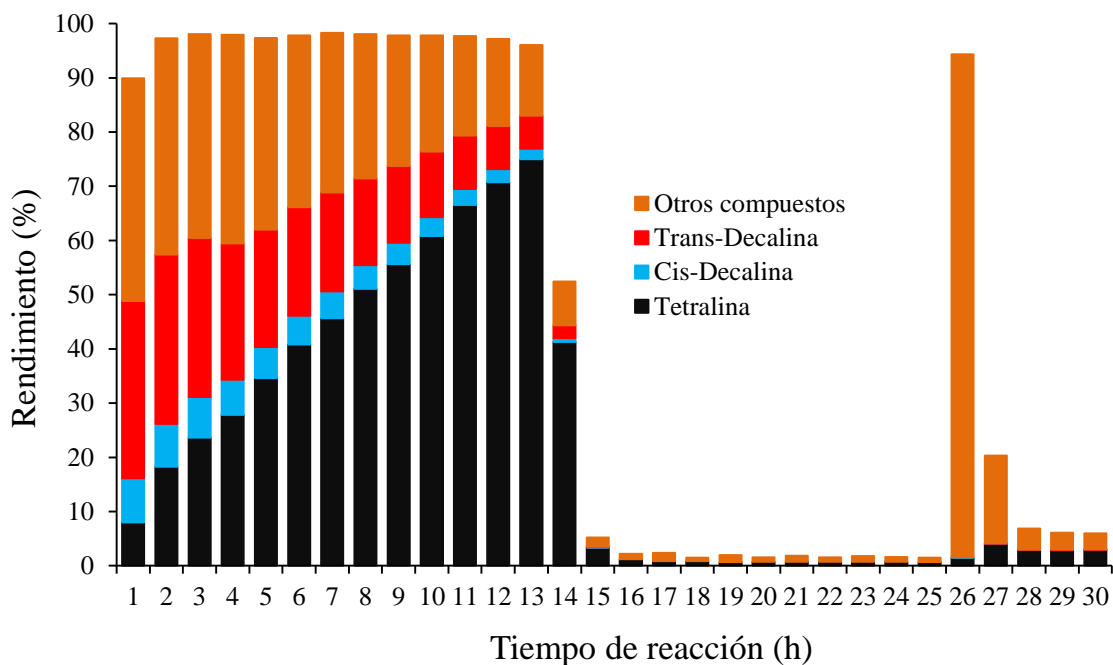


Figura 6. 6. Rendimiento del catalizador Ni/HMOR DP.

En la sección de hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno, el catalizador se desactivó a partir de la 2 h de reacción con esta mezcla. La desactivación se asignó a la adsorción fuerte de moléculas de tiofeno sobre los sitios metálicos. El catalizador presentó actividad catalítica de 2 % en promedio, la cual es similar a la obtenida por los catalizadores Ni/HMOR IWI y Ni/HMOR IE, anteriormente analizados. Con respecto a la hidrogenación de la molécula de tiofeno, la producción de tiofano fue insignificante.

Con la etapa de regeneración, el catalizador Ni/HMOR DP presenta actividad hidrogenante significativa solo al inicio de la reacción, alcanzando rendimientos del 92 % hacia productos de craqueo e isomerización. La actividad catalítica se pierde a partir de la 2 h de reacción.

6.2 Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno en catalizadores de Pt y Ni – Pt

6.2.1 Conversión global de naftaleno y tiofeno

Después de analizar los resultados de la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno sobre los catalizadores de níquel, ahora se analizan los resultados de los catalizadores de platino y del catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt.

Al igual que la hidrogenación de naftaleno en catalizadores a base de níquel, la hidrogenación de naftaleno en catalizadores a base de platino y en el bimetálico se realizó en cuatro etapas:

1. Hidrogenación de naftaleno.
2. Hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno.
3. Regeneración del catalizador.
4. Hidrogenación de naftaleno.

En la figura 6.7, se muestra el perfil de conversión del naftaleno versus tiempo de reacción. La figura está dividida en tres secciones:

1. De 1-12 h comprende la hidrogenación de naftaleno.
2. De 13-24 h comprende la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno.
3. De 25-32 h comprende la hidrogenación de naftaleno en el catalizador regenerado.

Al inicio de la reacción de la primera sección de la figura 6.7, los tres catalizadores presentan actividad catalítica alta, superior al 95 %, la cual se mantuvo por un lapso de tiempo de 6 h. Pasado dicho tiempo de reacción, solo dos catalizadores continuaron con la misma actividad, los catalizadores monometálicos de platino. El catalizador que presenta desactivación después de la 6 h de reacción es el catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt/HMOR. Dicha desactivación se asignó a la formación de depósitos de carbono, debido a que la molécula de naftaleno está sometida a reacciones de hidrogenación, craqueo e isomerización.

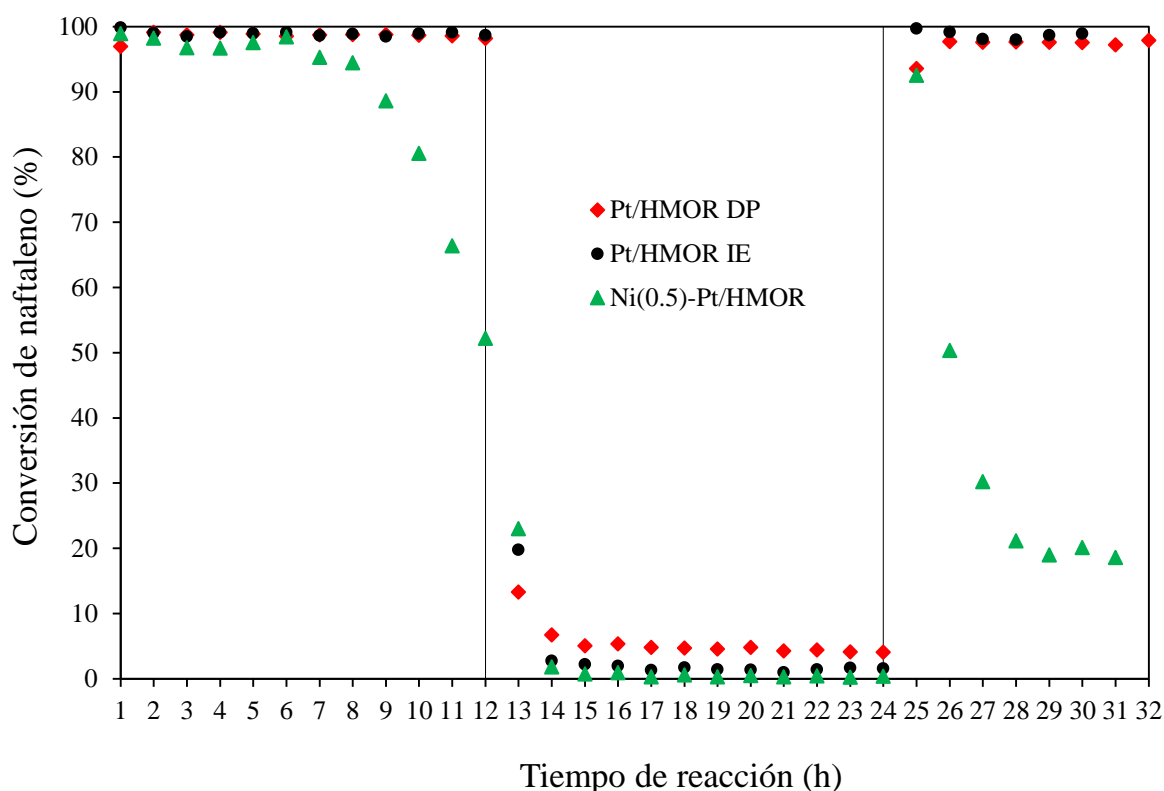


Figura 6. 7. Perfil de conversión del naftaleno a través de tiempo de reacción.

Primera sección: 5.2 % en peso de naftaleno, 220 °C y 800 psig.

Segunda sección: 5.2 % en peso de naftaleno, 380 ppm de azufre, 220 °C y 800 psig.

Tercera sección: 5.2 % en peso de naftaleno, 220 °C y 800 psig.

En la segunda sección de la figura 6.7, se muestra la hidrogenación de naftaleno y se agregó tiofeno. De acuerdo con los capítulos anteriores, el tiofeno en los catalizadores del presente estudio también se hidrogena. Como se puede apreciar, los catalizadores no presentan tio-resistencia y tiene un valor bajo de tio-tolerancia en la hidrogenación de naftaleno, ya que los tres catalizadores se desactivaron a valores de conversión de naftaleno inferiores al 5 % después de la 2 h de alimentar la mezcla naftaleno y tiofeno. De los dos compuestos, el tiofeno debe adsorberse más fuertemente que el naftaleno sobre los sitios activos y desactivarlos. Así que, teóricamente, debe disminuir o incluso desaparecer la hidrogenación de naftaleno. Sin embargo, hay una actividad hidrogenante pequeña, pero medible. Considérese que además existe una competencia sobre los sitios activos para realizar la HID y, claro está, la molécula de

tiofeno se adsorbe fuertemente y resulta que también se hidrogena. El producto identificado de la hidrogenación de la molécula de tiofeno es el tetrahidrotiofeno, mejor conocida como tiofano.

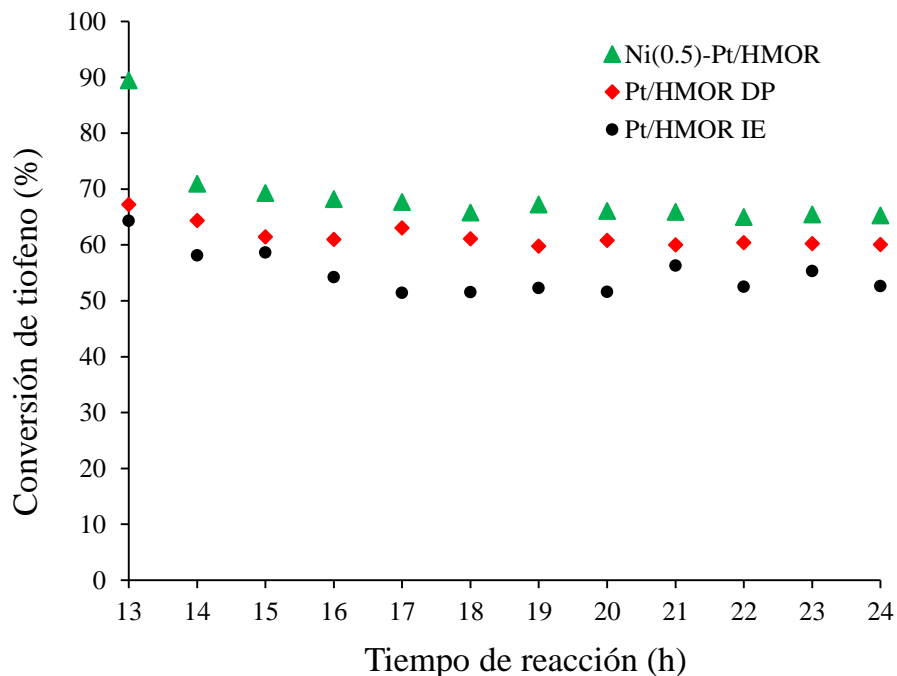


Figura 6. 8. Perfil de conversión del tiofeno a través de tiempo de reacción.

En la figura 6.8 se muestra el perfil de concentración de desaparición de la molécula de tiofeno. Como ya se mencionó anteriormente, existe una fuerte competencia por los sitios activos y sobre los cuales se adsorben las moléculas de tiofeno, a pesar de ser sólo 380 ppm en comparación con las moléculas de naftaleno, las cuales se encuentran presentes con una concentración de 5.2 % en peso.

Como se observa en la figura 6.8, los catalizadores presentan alta tio-resistencia y tio-tolerancia, debido a que presentaron actividad catalítica en un intervalo de 12 h de reacción. Los productos identificados provienen de las reacciones de HID, HDS e isomerización. Como el presente estudio se enfoca a la reacción de hidrogenación, en la figura 6.9 se presenta el perfil de rendimiento solo de la reacción de hidrogenación, cuyo único producto identificado es el tiofano.

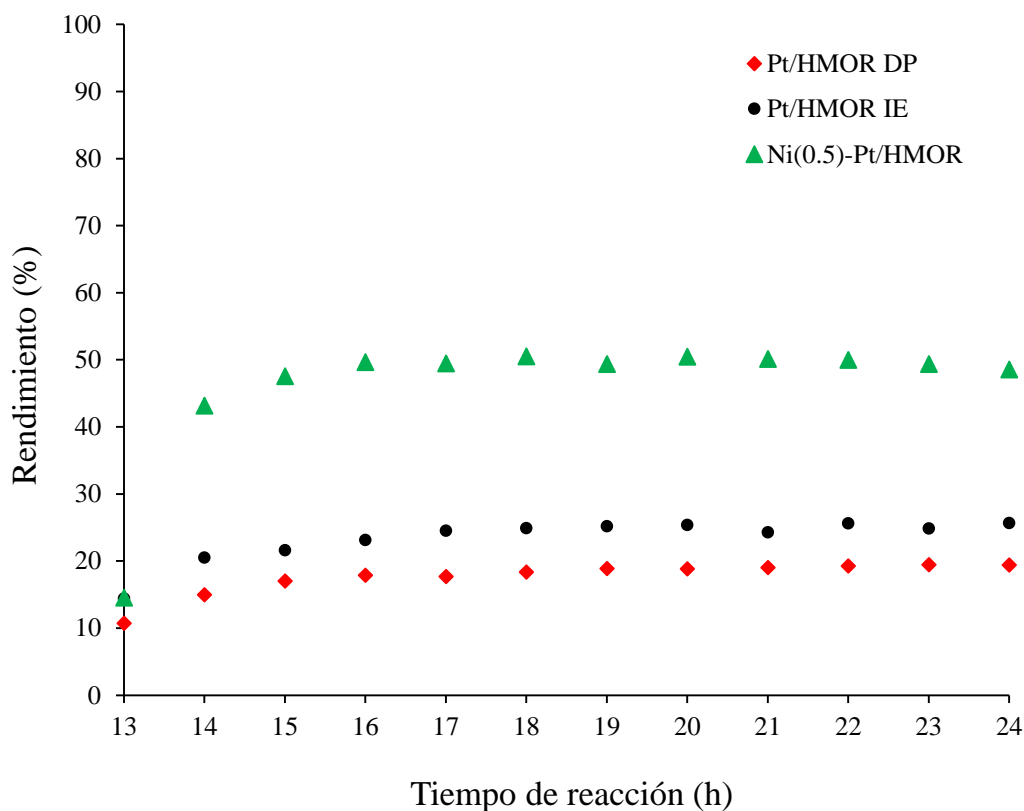


Figura 6. 9. Perfil de rendimiento del tiofano a través de tiempo de reacción.

Con respecto a la hidrogenación del tiofeno, el mejor catalizador es el catalizador bimetalico, ya que presentó un rendimiento constante de tiofano del 50 % a partir de la 3 h de reacción en comparación con los catalizadores Pt/HMOR DP y Pt/HMOR IE, cuyos valores de rendimiento de tiofano fueron del 18 y 26 %, respectivamente, obteniéndose la mitad de la actividad hidrogenante del catalizador bimetalico.

En la tercera sección de la figura 6.7, se presentan los resultados de la hidrogenación del naftaleno después de regenerar a los catalizadores. Como se observa en dicha sección, solo los catalizadores monometalicos tienen la característica de ser mejor regenerados y continuar con la actividad catalítica, cuyo valor es del 97 % de conversión, aunque cambiaron los productos obtenidos. El catalizador bimetalico regenerado se mantiene activo solo por una hora de

reacción, después de transcurrir dicho tiempo, se desactiva hasta valores de 19 % de conversión global.

6.2.2 Rendimiento de los catalizadores de Pt y Ni(0.5) – Pt

A continuación, se muestran las gráficas de los rendimientos de los catalizadores Pt/HMOR DP, Pt/HMOR IE y Ni(0.5) – Pt/HMOR.

La figura 6.10 muestra el rendimiento del catalizador Pt/HMOR DP. Este catalizador presenta alta actividad hidrogenante desde el inicio de la reacción hasta por 12 h de reacción, con un valor de 99 % de conversión global y lo único que cambia es la distribución de los productos. La distribución de rendimientos al inicio de la reacción es la siguiente: 70 % de trans-decalina, 14 % de otros compuestos, 11 % de cis-decalina y 2 % tetralina. La relación de los isómeros trans-/cis- al inicio de la reacción es de 6.5. Al final de la reacción, la relación de los isómeros disminuyó a 2.9. La disminución en la relación trans-/cis- no se podría asignar a la presencia de tetralina, ya que ésta no se genera, sino que se atribuye a la desactivación de los sitios catalíticos de isomerización. Schimitz y col. [6] observaron que la selectividad a trans-decalina incrementa con la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la mordenita ácida, ya que esta relación es la que determina la fuerza ácida de la zeolita. También, dichos autores observaron que el empleo de Pd incrementa la velocidad de isomerización a trans-decalina, comparado con el Pt, e incrementa la producción de “Otros compuestos” en 6 %, disminuyendo la formación de tetralina hasta valores por debajo de 0.2 %.

Después de la hidrogenación de naftaleno, el catalizador se sometió a la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno. Como se observa en la figura 6.10, el catalizador se desactiva casi por completo y solo genera una pequeña cantidad de tetralina y otros compuestos, lo equivalente a tener un rendimiento total del 5 %, pero genera una cierta cantidad de tiofano, tal como se observa en la figura 6.9, resultado ya discutido anteriormente. Estos resultados indican la adsorción selectiva de moléculas de tiofeno que moléculas de naftaleno.

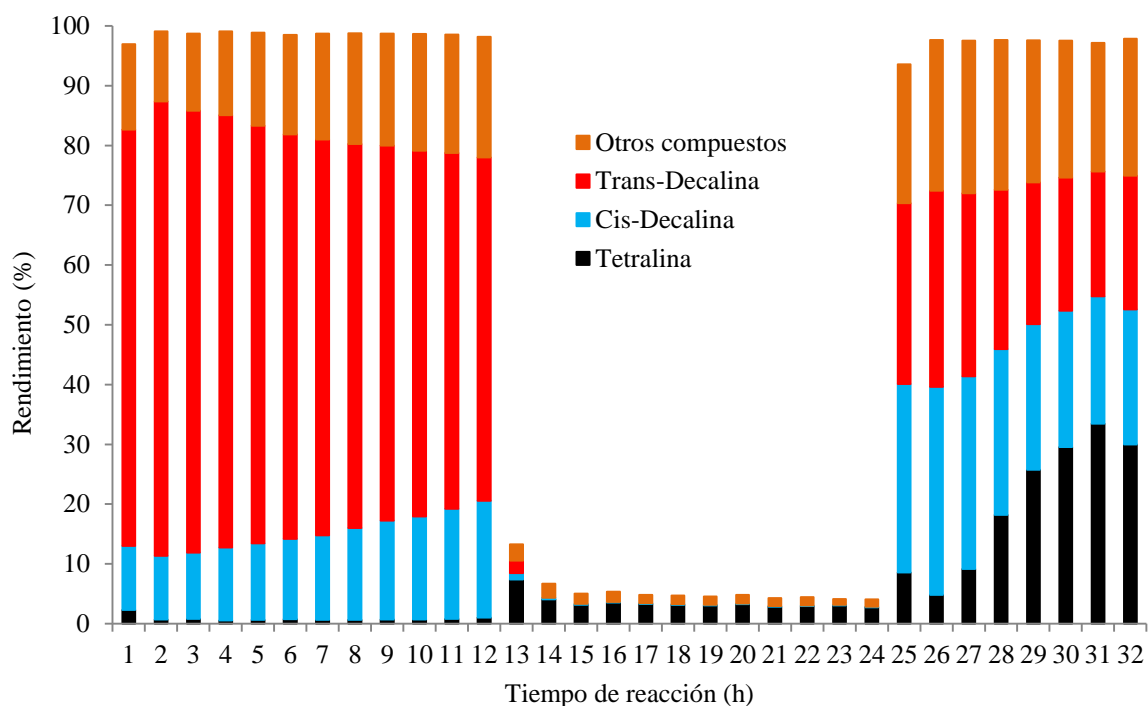


Figura 6. 10. Rendimiento del catalizador Pt/HMOR DP.

Posterior a la hidrogenación simultánea, el catalizador se regeneró y se realizó la hidrogenación de naftaleno. Como se observa en la figura 6.10, el catalizador de platino preparado mediante depósito-precipitación es capaz de regenerar sus sitios activos catalíticos. Esto indica que la adsorción de la molécula de tiofeno es de tipo reversible, es decir, es capaz de regenerar los sitios activos después del proceso de regeneración. Lo único que cambia es que el catalizador pierde cierta actividad hidrogenante porque ahora genera tetralina y disminuye la producción de los isómeros trans- y cis- decalinas hasta una relación de 0.98.

La distribución de los productos de reacción del catalizador Pt/HMOR IE, se muestra en la figura 6.11. Como se observa, el catalizador presenta alta actividad hidrogenante, con valores del 99 % de conversión desde el inicio hasta el final de la reacción. El catalizador presenta una estabilidad a partir de la 2 h de reacción. El rendimiento de los productos es el siguiente: 47 % de trans-decalina, 32 % de cis-decalina, 19 % de otros compuestos y 1 % de tetralina. Al inicio de la reacción, la relación de los isómeros trans-/cis- fue de 2 y al final de la reacción fue de

1.45. Esta disminución de la relación de los isómeros se debe a la disminución de la producción de trans-decalina y al aumento en la producción de cis-decalina. En otras palabras, se debe a la desactivación de los sitios catalíticos de isomerización. Algunos autores relacionan el decremento de la relación de isómeros de decalina a la presencia de tetralina, pero para este catalizador no hay generación de ésta.

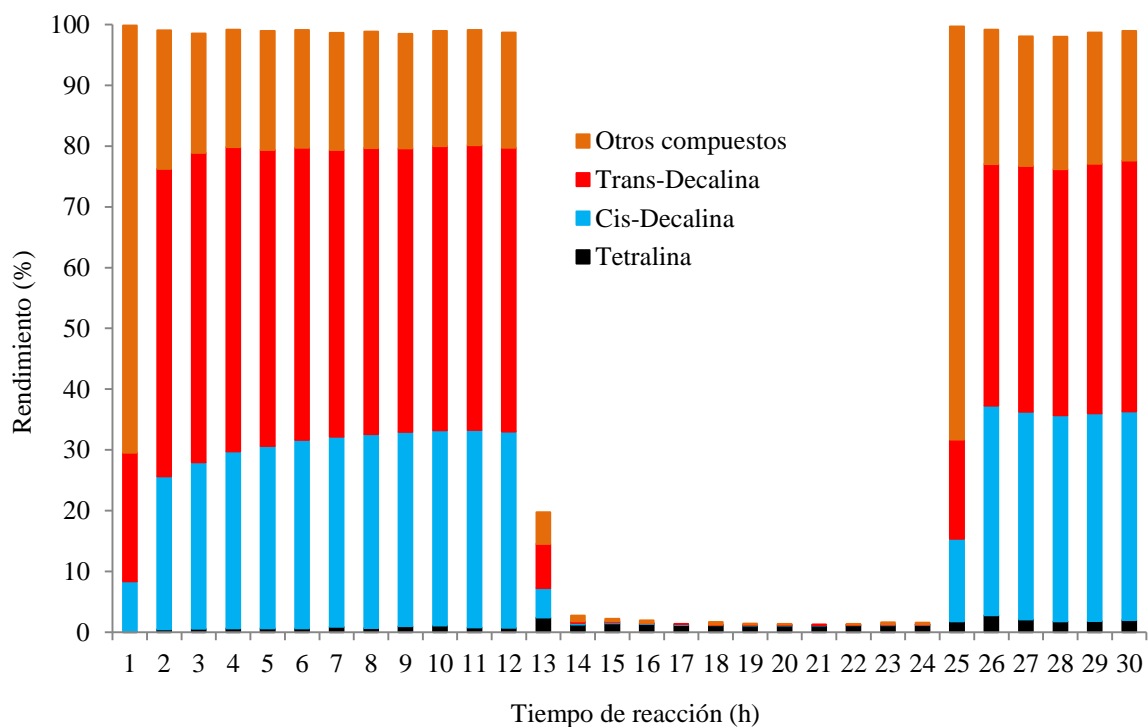


Figura 6. 11. Rendimiento del catalizador Pt/HMOR IE.

En el momento que se realiza la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno, el catalizador hidrogena selectivamente a la molécula de tiofeno (50 % de tiofeno) y al naftaleno lo deja intacto, solo presenta conversiones del 1 %.

Con respecto a la hidrogenación de naftaleno en el catalizador regenerado, la distribución del rendimiento de los productos es igual que cuando se realizó la hidrogenación de naftaleno en el catalizador fresco, ver figura 6.11. Se sabe que cuando un catalizador es sometido a

procesos de regeneración, las partículas metálicas tienden a segregarse, las cuales aumentan de tamaño y, por lo tanto, se desplazan fuera de las cavidades de la zeolita. Schimitz y col. [6] concluyeron que la hidrogenación de naftaleno y la isomerización de cis-decalina es una reacción insensible a la estructura. **Por lo que, la selectividad de los isómeros de la decalina no muestra una correlación con el tamaño de las partículas metálicas.**

Por otro lado, He y col. [1] mencionan que hasta el año 2013, sólo las zeolitas Y y Beta podían ser usadas como soportes en catalizadores de hidrogenación de compuestos aromáticos. Como se observan en las gráficas de los rendimientos de los catalizadores Pt/HMOR DP y Pt/HMOR IE, se puede utilizar a la zeolita HMOR como soporte.

Finalmente, se presentan los resultados del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR en la figura 6.12. Al inicio de la reacción, el catalizador presenta alta actividad catalítica, cercana al 100%. Esta actividad empieza a disminuir después de la 6 h de reacción, hasta valores del 52 % al final de la reacción. Con respecto a la distribución de los productos, los rendimientos iniciales son los siguientes: 39 % de trans-decalina, 27 % de otros compuestos, 25 % de cis-decalina y 7 % de tetralina. Al inicio de la reacción, la relación de los isómeros trans-/cis- es de 1.5. Durante la hidrogenación de naftaleno, el catalizador bimetálico pierde actividad catalítica hidrogenante, ya que se observa un incremento en la producción de tetralina y una disminución de los isómeros cis- y trans- decalinas. Esta desactivación se asignó a la formación de depósitos de carbono en los sitios metálicos. La producción de tetralina alcanza un valor máximo en la 10 h de reacción, con un valor de 64 % y, a partir de esa hora, inicia el decremento de la producción de tetralina, cis- y trans- decalinas y otros compuestos. Además, la desactivación global del catalizador inició a partir de la 6 h de reacción. Esta desactivación se asocia al tamaño de partícula metálica y en especial de las especies de níquel, ya que en la preparación de este catalizador se utilizó la humedad incipiente para la incorporación del níquel.

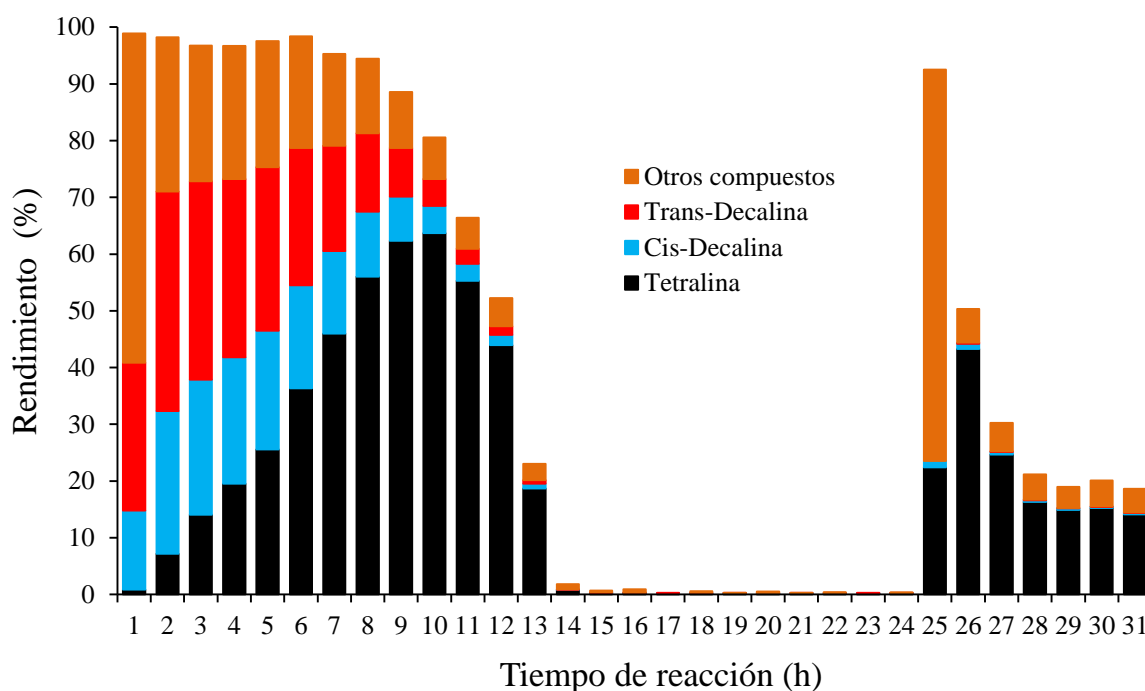


Figura 6. 12. Rendimiento del catalizador Ni(0.5) – Pt/HMOR.

En el momento que se adiciona la alimentación con naftaleno y tiofeno, el catalizador realiza una hidrogenación selectiva de las moléculas de tiofeno y no de naftaleno, tal como ocurrió con los catalizadores monometálicos de platino, ver figura 6.9.

En el momento que el catalizador bimetálico se regenera, éste no recupera su actividad hidrogenante original. El valor de la hidrogenación de naftaleno es menor que en catalizador fresco y, además, solo hidrogena hasta tetralina, la cual es una hidrogenación fácil de realizar. El valor en el cual el catalizador mantiene una actividad hidrogenante de naftaleno a tetralina es del 15 % en rendimiento.

Es importante recordar que este estudio está enfocado a corrientes de efluentes de tecnologías del refinado de diésel, donde después de la primera etapa catalítica existen concentraciones de hasta 30 ppm de moléculas contaminantes que contienen azufre en su estructura. Esto implica que se deben seleccionar a los metales que serán colocados en los lechos catalíticos en la segunda etapa, ya que es ahí donde la corriente de efluentes ingresará e

incrementará la calidad, es decir, incrementará del índice de cetano mediante las reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos. Esto hace, además, que se cumplan con las regulaciones ambientales con respecto a contenidos de compuestos aromáticos.

Si la corriente presenta bajos contenidos de azufre, lo ideal es trabajar con catalizadores de Pt, tal como se encuentran en la actualidad, donde la reacción de hidrogenación mostró ser no sensible del tamaño de partícula, ya que los catalizadores Pt/HMOR IE y Pt/HMOR DP presentaron altas conversiones del naftaleno a los isómeros cis- y trans- decalinas sin importar el método por el cual fueron preparados.

Por otro lado, si **la corriente presenta altos contenidos de azufre, lo cual ocurre en la actualidad, lo mejor es la adición de Ni a los catalizadores de Pt. De esta forma será más fácil la hidrogenación de la molécula contaminante.**

6.3 Referencias

- [1] He, T., Wang, Y., Miao, P., Li, J., Wu, J. y Fang, Y. (2013). Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur. *Fuel* 106, 365-371
- [2] Tang, T., Yin, C., Wang, L., Ji, Y. y Xiao, F.-S. (2008). Good sulfur tolerance of a mesoporous Beta zeolite-supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics. *J. Catal.*, 257, 125-133.
- [3] Albertazzi, S., Rodríguez-Castellón, E., Livi, M., Jiménez-López, A. y Vaccari, A. (1997). Hydrogenation and hydrogenolysis/ring-opening of naphthalene on Pd/Pt supported on zirconium-doped mesoporous silica catalysts. *J. Catal.*, 228, 218-224.
- [4] Corma, A., Martínez, A. y Martínez-Soria, V. (1997). Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts. *J. Catal.*, 169 (2), 480-489.
- [5] Carrión, M. C., Manzano, B. R., Jalón, F. A, Eliche-Quesada, D., Maireles-Torres, P., Rodríguez-Castellón, E. y Jiménez-López, A. (2005). Influence of the metallic precursor in the hydrogenation of tetralin over Pd–Pt supported zirconium doped mesoporous silica. *Green Chem.*, 7, 793-799.
- [6] Schmitz, A. D., Bowers, G. y Song, C. (1996). Shape-selective hydrogenation of naphthalene over zeolite-supported Pt and Pd catalysts. *Catal. Today*, 31 (1-2), 45-56.
- [7] Huang, T. C. y Kang, B. C. (1995). Kinetic Study of Naphthalene Hydrogenation over Pt/Al₂O₃ Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (4), 1140-1148.

Conclusiones

Conclusiones

A continuación, se mencionan las conclusiones a las que se llegaron mediante la evaluación catalítica de dos series de catalizadores monometálicos de Ni y Pt, y un catalizador bimetalicos Ni(0.5) – Pt, todos soportados en zeolita HMOR, donde las reacciones empleadas fueron la hidrogenación de tiofeno, naftaleno y naftaleno-tiofeno.

C.1 Catalizadores monometálicos de níquel

En este trabajo, los catalizadores monometálicos de níquel fueron preparados utilizando humedad incipiente, intercambio iónico y depósito-precipitación. El efecto del método preparación se observó en el crecimiento del tamaño de las partículas metálicas, cuyas distribuciones fueron las siguientes: 0 – 50 Å para el catalizador preparado mediante intercambio iónico, 31 – 40 Å y 91 – 100 Å para el catalizador preparado mediante depósito-precipitación y 121 – 130 Å para el catalizador preparado mediante humedad incipiente.

Por lo tanto, el efecto del método de preparación se tradujo en diferentes tamaños de cristal de las partículas metálicas que a su vez permiten explicar parte de la actividad catalítica, las cuales se resumen en las siguientes conclusiones:

- ✚ En la hidrogenación de tiofeno y cuando se alcanzan condiciones estables, el rendimiento de estos catalizadores es inferior del 5 %, sin importar el método de preparación. Por otro lado, se hidrogenan los dobles enlaces tipo anillo aromático de la molécula de tiofeno hasta romper un enlace C-S, esto en una proporción promedio de 79 % butilmercaptano y 21 % tetrahidrotiofeno (tiofano). Por lo que, la selectividad de los catalizadores monometálicos de níquel es hacia butilmercaptano.
- ✚ En la hidrogenación de naftaleno, los catalizadores presentan una conversión cercana al 97 %, la cual se mantiene hasta por 6 h de reacción. Posteriormente, los catalizadores se desactivan en el siguiente orden: primero el catalizador Ni/HMOR IWI, seguido el catalizador Ni/HMOR IE y, finalmente, Ni/HMOR DP, el cual no presenta decaimiento

en la conversión por 12 h. Con respecto al rendimiento de los productos, el catalizador Ni/HMOR IWI solo presenta hidrogenación parcial de la molécula de naftaleno para obtener tetralina, mientras que los catalizadores Ni/HMOR DP y Ni/HMOR IE presentan hidrogenación total a cis- y trans- decalina y, también, tetralina. Para estos últimos, conforme el tiempo de reacción avanza, decae la producción de los isómeros cis- y trans- decalina y aumenta la producción de tetralina. La desactivación de estos catalizadores se debe a la formación de depósitos de carbono, debido a que la única reacción fue la hidrogenación de naftaleno.

- ✚ Con respecto a la hidrogenación simultánea, los tres catalizadores son selectivos hacia la hidrogenación de tiofeno. Sin importar el método de preparación, los catalizadores presentan una tio-tolerancia, pero a valores bajos de conversión global de tiofeno, siendo el tetrahidrotiofeno el producto principal.
- ✚ Después de regenerar los catalizadores, éstos no son capaces de hidrogenar a la molécula de naftaleno, debido a que alcanzan conversiones globales inferiores al 6 %. La desactivación de estos catalizadores es debida al recubrimiento irreversible con átomos de azufre sobre los átomos de níquel y los sitios ácidos de la zeolita.

C.2 Catalizadores monometálicos de platino

Los catalizadores monometálicos de platino fueron preparados utilizando los métodos de depósito-precipitación e intercambio iónico. El efecto del método de preparación se observó en el tamaño de partícula. Para el catalizador preparado mediante depósito-precipitación, el tamaño de partículas metálicas se encuentra en un intervalo de 0 – 80 Å, mientras que el catalizador preparado por intercambio iónico presenta un intervalo de 0 – 40 Å.

Los efectos del método de preparación en estos tipos de catalizadores se observan en la actividad catalítica y se resumen en las siguientes conclusiones:

- ✚ En la hidrogenación de tiofeno, el catalizador Pt/HMOR DP alcanzó valores del 16 % de rendimiento, mientras que el catalizador Pt/HMOR IE de 24 %. Sin importar el

método de preparación, los catalizadores de platino hidrogenan los dobles enlaces tipo anillo aromático de la molécula de tiofeno y en algunas ocasiones rompen el enlace C-S, esto en una proporción promedio de 78 % de tetrahidrotiofeno (tiofano) y 22 % de butilmercaptano. Por lo que, la selectividad de los catalizadores monometálicos de Pt es hacia tetrahidrotiofeno.

- ✚ En la hidrogenación de naftaleno, los catalizadores de platino presentan una conversión cercana del 98 % sin importar el método de preparación. El rendimiento de los productos de la hidrogenación de naftaleno para el catalizador Pt/HMOR DP es: 62 % de trans-decalina, 18 % de otros compuestos, 18 % de cis-decalina y 2 % tetralina, mientras que para el catalizador Pt/HMOR IE es: 49 % de trans-decalina, 31 % de cis-decalina, 19 % de otros compuestos y 1 % de tetralina. La pérdida de actividad catalítica del catalizador Pt/HMOR DP es inferior al 10 %, obteniéndose una disminución en la producción de trans-decalina y un aumento en la producción de cis-decalina. Esta desactivación fue asignada a la presencia de depósitos de carbono y a la presencia de tetralina, la cual compite por los sitios con los isómeros de la decalina. El catalizador Pt/HMOR IE no presentó desactivación durante el transcurso de la reacción.
- ✚ En la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno, los catalizadores presentan una selectividad de hidrogenación hacia la molécula de tiofeno, ya que la conversión de hidrogenación hacia naftaleno fue inferior al 5 %, mientras que la conversión de tiofeno fue de 55 y 62 % para los catalizadores Pt/HMOR IE y Pt/HMOR DP, respectivamente. El rendimiento de los catalizadores hacia productos de hidrogenación de tiofeno fue del 18 % para el catalizador Pt/HMOR DP y 24 % para Pt/HMOR IE.
- ✚ Después de regenerar a los catalizadores, el catalizador Pt/HMOR DP pierde cierta actividad hidrogenante, ya que presentó un aumento en la producción de tetralina y una disminución de los isómeros cis- y trans- decalina. Por otro lado, el catalizador Pt/HMOR IE presenta regeneración total de los sitios activos, ya que presentó los mismos rendimientos de los productos de la hidrogenación de naftaleno cuando el catalizador estaba fresco.

De los catalizadores preparados en el presente estudio, el de mejor desempeño hacia la HID de tiofeno fue el catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt.

C.3 Catalizador bimetálico Ni(0.5) – Pt

Este catalizador se preparó utilizando dos métodos de incorporación metálica, el intercambio iónico fue usado para incorporar al platino y humedad incipiente para incorporar al níquel.

Los efectos del método de preparación en este catalizador se observa en la actividad catalítica y se resumen en las siguientes conclusiones:

- ✚ En la hidrogenación de tiofeno, este catalizador presenta alta tio-resistencia y tio-tolerancia, alcanzando valores promedio de 58 % en rendimiento. Por otro lado, la distribución de productos de hidrogenación es: 2 % butilmercaptano y 98 % tiofano. Por lo que, este catalizador sí tiene la capacidad de hidrogenar los dobles enlaces presentes en el tiofeno a altas concentraciones, pero no para hacer incisión en el enlace C-S de la molécula de tiofeno.
- ✚ En la hidrogenación de naftaleno, este catalizador presenta una desactivación después de la 7 h de reacción causada por la presencia de depósitos de carbono. El rendimiento de los productos presentan una baja producción de los isómeros cis- y trans- decalina al inicio de la reacción y conforme el tiempo de reacción avanza, incrementa la producción de tetralina y disminuye la producción de los isómeros cis- y trans- decalina. El valor máximo que se alcanza en la producción de tetralina es a la 10 h de reacción, con un valor de 60 %, mientras que de los isómeros cis- y trans- decalina es del 5 %. A partir de dicha hora de reacción, la producción de tetralina inicia a decaer.
- ✚ En la hidrogenación simultánea de naftaleno y tiofeno, el catalizador presenta una selectividad de hidrogenación hacia la molécula de tiofeno, ya que presentó un rendimiento del 60 % hacia el tetrahidrotiofeno, cuyo valor se mantuvo constante durante 12 h de reacción. Este alto rendimiento de tiofano se debe al tamaño de partícula, las

cuales se encuentran en el intervalo de 0 – 80 Å, donde el 20 % de las partículas metálicas presentan un tamaño inferior de 10 Å. Además, este alto rendimiento se debe a la sinergia de ambos metales, ya que se analizaron por separado y no presenta un rendimiento equivalente a la suma aritmética de ellos.

- ✚ Después de regenerar al catalizador, solo presentó actividad hidrogenante parcial, solo hay producción de tetralina a valores bajos de rendimiento, 16 %. Esta baja conversión de naftaleno se debe al recubrimiento irreversible de los sitios metálicos por átomos de azufre, según la termodinámica de la adsorción de azufre.

Anexos

Anexos

Se anexan las participaciones en congresos nacionales e internacionales y en forma de poster y exposición oral:

1. Poster:

Influence of the preparation method on the hydrogenation activity in presence of thiophene of Ni/HMOR catalyst.

2. Poster:

Sustitución de ligantes H₂O por NH₃ de la sal Ni(NO₃)₂*6H₂O para la preparación de catalizadores heterogéneos Ni/HMOR.

3. Poster:

Influence of the preparation method on the hydrogenation activity in presence of thiophene of Pt/HMOR catalyst.

4. Artículo:

Simultaneous naphthalene and thiophene hydrogenation over Ni(X)-Pt/HMOR catalysts.