

**ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN Si/(Si+Al) EN LA  
REACTIVIDAD DE DIBENZOTIOFENO SOBRE CATALIZADORES  
Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**

**ÓSCAR HERNÁN OJEDA NIÑO  
SERGIO ANDRÉS RINCÓN ORTIZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA**

**2014**

**ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN Si/(Si+Al) EN LA  
REACTIVIDAD DE DIBENZOTIOFENO SOBRE CATALIZADORES  
Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**

**ÓSCAR HERNÁN OJEDA NIÑO**

**SERGIO ANDRÉS RINCÓN ORTIZ**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Directora**

**Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte**

**Codirector: Dr. Víctor Gabriel Baldovino Medrano**

**Asesor: Edgar Mauricio Morales Valencia (estudiante doctorado)**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS  
BUCARAMANGA**

**2014**

## **DEDICATORIA**

*A DIOS, por permitirme obtener este título, uno de los varios escalones hacia el éxito.*

*A mis padres, MAGDA LUCY NIÑO CARO E ILDEBRANDO OJEDA MONTAÑEZ, por su apoyo incondicional, por nunca desfallecer ante las dificultades, por todo lo que han hecho por mí y mis hermanos y por sobre todo ser un ejemplo a seguir.*

*A mis hermanos DAVID LEONARDO Y MAGDA VIVIANA por su apoyo incondicional, ya que siempre han tenido una palabra de aliento ante las dificultades.*

*A mi abuela CÁNDIDA MONTAÑEZ, gran ejemplo de vida.*

*A toda mi familia en general, que siempre estuvieron a mi lado cuando más lo necesitaba.*

*A todos mis amigos de esta etapa universitaria, con los cuales compartí grandes anécdotas y experiencias.*

**ÓSCAR OJEDA**

## **DEDICATORIA**

*A Dios por permitirme culminar con éxito esta etapa de mi vida*

*A Mis padres Hernando y Janeth por el amor y apoyo que me han brindado, en lo cual se basan mis logros.*

*A mi Hermana Karina por su amor, consejos, compañía y confianza.*

*A Marlyn Yuliana por su amor y ayuda incondicional.*

*A Lílana Pabón y Yaquelin Quintero por brindarme su valiosa amistad.*

*A todos los compañeros de estudio que caminaron junto a mí en esta etapa de formación como Ingeniero Químico.*

*Y honrando las palabras de mis antepasados como buen Santandereano: “Siempre adelante, ni un paso atrás y lo que sea menester que fuere”*

**SERGIO ANDRÉS RINCÓN ORTÍZ**

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS a través del proyecto 5462: “DESARROLLO DE MODELOS CINÉTICOS PARA EL HIDROTRATAMIENTO DE FRACCIONES PESADAS”

Nuestros más sinceros agradecimientos a los profesores Sonia Giraldo y Víctor Baldovino por sus valiosos aportes a este trabajo y por transmitirnos su pasión por la investigación.

Al estudiante de doctorado Mauricio Morales por su paciencia, consejos y enseñanzas durante todo el trascurso de este trabajo.

A los ingenieros Camilo Coronado, Iván Mora, Liseth Duarte, Linney Hernandez, Eduar Becerra, Ángel Chinchilla y Mayra Ramírez por su valiosa colaboración durante todo el proyecto.

A los laboratorios: GIMBA, DRX e Instrumentación Química por su valiosa colaboración en la parte experimental de este trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la escuela de ingeniería química por su formación integra como ingenieros químicos.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	17
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	21
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES .....	21
2.1.1 Preparación de soportes .....	21
2.1.2 Impregnación de la fase Pd-Pt.....	22
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES.....	23
2.2.1 Fisisorción de nitrógeno .....	23
2.2.2 Distribución de afinidad protónica (PAD) .....	23
2.2.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	24
2.2.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX).....	24
2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	25
2.3.1 Sistema de reacción .....	25
2.3.2 Ensayos catalíticos .....	25
2.3.4 Expresión de resultados.....	26
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	28
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES.....	28
3.1.1 Fisisorción de nitrógeno .....	28
3.1.2 Distribución de afinidad protónica (PAD) .....	31
3.1.3 Difracción de rayos-X (DRX).....	36
3.1.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX).....	36
3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA .....	36
4. CONCLUSIONES .....	47
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

BIBLIOGRAFÍA.....55  
ANEXOS.....62

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. <i>Propiedades texturales de los soportes y catalizadores</i> .....	31
Tabla 2 <i>Intervalo de pH para sitios OH presentes en la superficie de la alúmina</i> ..	32
Tabla 3 <i>Cuantificación de los tipos de grupos OH de los soportes medidos por PAD</i> .....	35
Tabla 4 <i>Cuantificación de los tipos de grupos OH de los catalizadores medidos por PAD</i> .....	35
Tabla 5 <i>Constantes de velocidad de hidrogenólisis de pseudo primer orden para la HDS DBT a diferentes temperaturas.</i> .....	45
Tabla 6 <i>Constantes de velocidad de hidrogenación de pseudo primer orden para la HDS DBT a diferentes temperaturas.</i> .....	45

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 <i>Esquema de reacción para la HDS de DBT [13]</i> .....	18
Figura 2 <i>Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los soportes Al(z)Si(1-z)</i> .....	30
Figura 3 <i>Modelos superficiales y configuración de sitios para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	32
Figura 4. <i>Constantes globales de velocidad, k<sub>HDS</sub>, en función de la temperatura para catalizadores Pd-Pt soportados en Al(z)Si(1-z)</i> .....	37
Figura 5 <i>Porcentaje de pérdida en el balance de carbono en función de las constantes globales de velocidad k<sub>HDS</sub>, para los catalizadores Pd-Pt soportados en Al(z)Si(1-z)</i> .....	38
Figura 6 <i>Rendimiento (%Y) en función de las constantes globales de velocidad (k<sub>HDS</sub>) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Al(1,0)</i> .....	40
Figura 7 <i>Rendimiento (%Y) en función de la constante global de velocidad (k<sub>HDS</sub>) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1)</i> .....	41
Figura 8 <i>Rendimiento (%Y) en función de la constantes globales de velocidad (k<sub>HDS</sub>) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Si(1,0)</i> .....	42
Figura 9 <i>Rendimiento (%Y) en función de la constante global de velocidad (k<sub>HDS</sub>) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Al(0.5)Si(0.5)</i> .....	43
Figura 10 <i>Rendimiento (%Y) en función de la constante global de velocidad (k<sub>HDS</sub>) a diferentes temperaturas. Con el catalizador Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9)</i> .....	44
Figura 11 <i>Esquema de reacción en la HDS de DBT en catalizadores Pd-Pt soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></i> .....	46

## LISTA DE ANEXOS

Anexo A Criterio para la ausencia de limitaciones difusionales [33-34].....	62
Anexo B. <i>Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para catalizadores Pd-Pt/Al(z)Si(1-z)</i> .....	64
Anexo C. Grupos mixtos propuestos en la literatura para aluminio-silicatos .....	65
Anexo D. <i>Perfiles de difracción de rayos-X para los soportes Al(z)Si(1-z)</i> .....	66
Anexo E Curvas PAD catalizadores y soportes .....	67
Anexo F <i>Productos de reacción, identificados con GC-MS más relevantes para los catalizadores; Pd-Pt/Al(0.5)Si(0.5), Pd-Pt/Al(0.1)Si(0.9)</i> .....	69
Anexo G <i>Cromatogramas de los productos de reacción con los catalizadores que presentaron rompimiento catalítico: Pd-Pt/Al(0.5)Si(0.5) y Pd-Pt/Al(0.1)Si(0.9)</i> . ...	71
Anexo H Constantes globales de velocidad de pseudo primer orden de la HDS de DBT para catalizadores Pd-Pt soportados en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> a diferentes temperaturas.....	73

## RESUMEN

**TÍTULO:** ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LA RELACIÓN  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  EN LA REACTIVIDAD DE DIBENZOTIOFENO SOBRE CATALIZADORES  $\text{Pd-Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2^*$

**AUTORES:** Óscar Hernán Ojeda Niño; Sergio Andrés Rincón Ortiz\*\*

**PALABRAS CLAVE:** PdPt, Aluminosilicatos, HDS, PAD, Craqueo catalítico, Perdidas en el balance de carbono.

### DESCRIPCIÓN

La creciente demanda de diesel y el aumento en la cantidad de crudos pesados ha llevado a la búsqueda de nuevos procesos catalíticos que permitan una hidrodesulfuración (HDS) profunda la cual lleve a combustibles más limpios. Dentro de esta búsqueda se ha encontrado que catalizadores con fases activas compuestas por metales nobles soportados en aluminosilicatos presentan alta actividad en la HDS.

En el presente estudio se sintetizaron catalizadores Pd-Pt con relación molar  $\text{Pd}/(\text{Pd}+\text{Pt})=0,8$  soportados en aluminosilicatos preparados según el método de síntesis para materiales tipo MCM-41. Se varió la relación molar  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  en el soporte de la siguiente forma 0; 0,1;0,5; 0,9 1. Los materiales fueron caracterizados por DRX, FRX, fisiorción de  $\text{N}_2$  y PAD. Se estudió el efecto de la relación  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  en la reacción de HDS de dibenzotiofeno DBT en un intervalo de temperatura de 310 a 396°C. Se estableció una relación entre los grupos mixto y segregado encontrados en los PADs y la actividad catalítica para los catalizadores Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9). Se encontró que los catalizadores Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) y Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9), presentaron altas pérdidas en el balance de carbono para sus productos de reacción, asociadas a craqueo catalítico, lo cual se confirmó mediante un análisis de cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas (GC-MS). Se estudió el desarrollo de las rutas de reacción HID y DDS de los materiales que no presentaron craqueo catalítico mediante el cálculo de las constantes cinéticas propias de cada ruta. Se pudo establecer un nuevo esquema de reacción en el proceso de HDS de DBT que incluye reacciones no observadas sobre catalizadores convencionales y que implica el rompimiento catalítico de las moléculas desulfuradas.

---

\*Trabajo de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de Investigaciones en Catálisis. Director Prof. Sonia A. Giraldo Codirector Prof. Víctor Baldovino.

## ABSTRACT

**TITLE:** INFLUENCE ANALYSIS OF THE Si/(Si+Al) RELATIONSHIP IN THE DIBENZOTHIOPHENE REACTIVITY OVER Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> CATALYSTS\*

**AUTHORS:** Óscar Hernán Ojeda Niño; Sergio Andrés Rincón Ortiz\*\*

**KEY WORDS:** PdPt, Aluminosilicates, HDS, PAD, Catalytic Cracking, Carbon balance losses.

## DESCRIPTION

The increasing diesel demand and the increase in the amount of heavy oil resources has led to the search of new catalytic processes which allow a deep hydrodesulfuration (HDS), which produces cleaner fuels. Within this search, a high HDS activity has been found in catalysts with active phases by noble metals supported by aluminosilicates.

In the present study, catalysts Pd-Pt with a molar relationship Pd/(Pd+Pt)=0,8 were synthesized supported in aluminosilicates prepared according to the synthesis method for materials like MCM-41. The molar relationship Si/(Si+Al) in the support was varied in 0; 0,1; 0,5; 0,9 and 1. The materials were characterized by DRX, FRX, N<sub>2</sub> physisorption and PAD. The effect of the Si/(Si+Al) relationship was studied in the HDS reaction of dibenzothiophene in a temperature interval from 310°C to 396°C. A relationship between the mixed group and the segregated group was established in the PADs and the catalytic activity for the Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) and Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9) catalysts. The catalysts Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) and Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9) exhibited high losses in the carbon balance for their reaction products, associated to catalytic cracking, which was corroborated by a gases chromatographic analysis coupled to mass spectroscopy (GC-MS). The developing of the reaction routes HID and DDS was studied on the materials whom does not presented catalytic cracking by the calculation of the kinetic constants of each route. A new reaction scheme could be established in the HDS process of DBT which includes non-observed reactions over conventional catalysts and which implies the catalytic breakout of the desulfured molecules.

---

\*Degree Work.

\*\* Physic-chemist Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Catalysis center of Investigation. Director: Prof. Sonia A. Giraldo. Codirector Prof. Víctor Baldovino.

## INTRODUCCIÓN

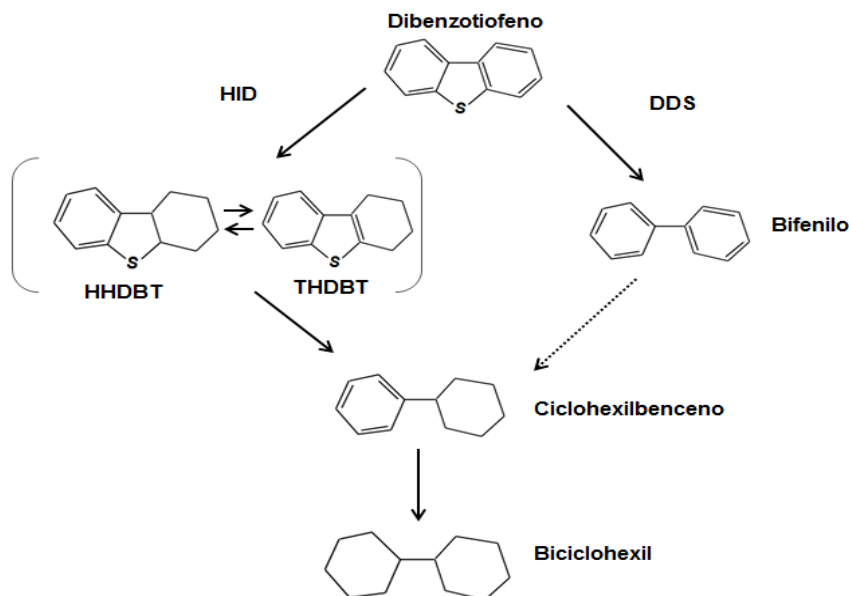
El deterioro ambiental producto del consumo de combustibles fósiles y la alta dependencia de esta fuente energética, han llevado a la búsqueda de procesos que permitan reducir al máximo la emisión de compuestos contaminantes tipo  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  producidos durante su combustión. En este sentido, el gobierno colombiano ha establecido un nivel máximo de azufre en sus combustibles de 50 ppm para el año 2014. Sin embargo, el incremento del parque automotor en el país hace estos esfuerzos insuficientes, pues los volúmenes de  $\text{SO}_x$  siguen y seguirán creciendo en detrimento de la salud de millones de personas, del medio ambiente y de la misma economía [1-4].

Con el objetivo de satisfacer este tipo de requerimientos, se hace necesaria la implementación de procesos que permitan la eliminación del azufre en los combustibles; lo cual, se hace, normalmente, a través de la hidrodesulfuración (HDS) profunda del combustible en la refinería. La HDS profunda requiere el desarrollo de nuevos procesos catalíticos, fundamentados en el uso de materiales novedosos. Para cortes de refinería destinados a la producción de diésel la HDS debe realizarse sobre compuestos del tipo dibenzotiofenos (DBTs) [5-9]; entre los cuales, los dialquil-sustituídos son los más refractarios a la HDS [10, 11].

Se considera que la reacción de HDS de los DBTs ocurre por dos rutas paralelas: la ruta de desulfuración directa (DDS) y la ruta de desulfuración a través de una hidrogenación (HID); tal como se muestra en la Figura 1. La ruta DDS implica la eliminación del azufre gracias al rompimiento directo del enlace C-S y, por tanto, se obtiene como producto principal el bifenilo (BF) [6-8]. Por otro lado, en la ruta HID tiene lugar una saturación inicial del anillo aromático y luego una hidrogenólisis del átomo de azufre obteniéndose, en consecuencia, ciclohexilbenceno (CHB) como principal producto de reacción [8, 12-13]. En la HID se presentan compuestos intermedios parcialmente hidrogenados pero no desulfurados tales como el tetra-hidro-dibenzotiofeno (THDBT) y el hexa-

hidrodibenzotiofeno (HHDBT). Cabe destacar que dentro de un proceso típico de HDS sobre catalizadores convencionales Co(Ni)Mo(W)-S/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la velocidad de reacción de la hidrogenación de BF hacia CHB es dos órdenes de magnitud más lenta que la velocidad de reacción de la hidrogenólisis del DBT y, por lo tanto, la transformación de BF a CHB es generalmente despreciable [10].

**Figura 1** Esquema de reacción para la HDS de DBT [13]



Dentro del desarrollo de procesos de HDS, la modificación de parámetros propios del catalizador tales como: la composición de su fase activa, la estructura del soporte, la estabilidad térmica y mecánica y la acidez, deben tenerse en cuenta a la hora de diseñar nuevos materiales para HDS profunda. Estas variables afectan de manera significativa la actividad y la selectividad del catalizador [7, 14-15].

Con respecto a la fase activa, diversos estudios proponen el uso de metales nobles como Pd y Pt debido a que estos poseen características hidrogenantes y buen desempeño catalítico para HDS [12, 14, 16-19]. Niquille-Röthlisberger *et al.* [17] estudiaron el comportamiento de los catalizadores Pd, Pt y Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en HDS de DBTs y encontraron que el Pd presentaba una alta selectividad hacia la

ruta de hidrogenación, mientras que el Pt tiene una alta capacidad para desarrollar la ruta directa de desulfuración. La combinación de ambos metales en el sistema Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue más activa en comparación a los catalizadores monometálicos; lo cual fue atribuido a un efecto de sinergia entre el Pd y el Pt. Por su parte, Yasuda *et al.* [20] encontraron resultados similares para este tipo de catalizadores. Baldovino *et al.* [5] exploraron el comportamiento catalítico de materiales bimetalicos Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función de la relación molar Pd/(Pd+Pt) y determinaron que una relación molar Pd/(Pd+Pt) =0.8 lleva a un mejor desempeño en HDS y una más alta selectividad hacia la ruta HID de desulfuración del DBT.

Por otro lado, el papel del soporte en las reacciones de HDS es de gran importancia debido a la interacción que este podría generar con la fase activa. Estas interacciones podrían favorecer bien sea la ruta HID o la ruta DDS durante la HDS de DBT. En la industria, el soporte más usado es la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a su bajo costo y alta estabilidad mecánica y térmica. A pesar que estos soportes han conducido a catalizadores con altas actividades, no llegan a cumplir las expectativas en cuanto a la HDS profunda [11]. Por tanto, estudios recientes proponen materiales basados en silicatos cristalinos mesoporosos. Dentro de este grupo, la denominada sílice MCM-41 (Mobil Catalytic Material, number 41) ha sido objeto de gran interés debido a su alta área superficial y amplio volumen de poro. Estas características texturales favorecen la dispersión de la fase metálica y la difusión de moléculas de gran tamaño hacia los sitios activos del catalizador [10].

Se ha explorado también la opción de crear nuevos grupos ácidos dentro de la estructura de la sílice y/o la alúmina, los cuales pueden ser Brønsted (donación de protones) y/o Lewis (aceptación de electrones). Estos sitios pueden ser producidos por la incorporación o sustitución isomórfica de Si por otro metal trivalente (M<sup>3+</sup>) como, por ejemplo, el Al, dando lugar a los denominados aluminosilicatos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>). Las sustituciones antes mencionadas para los aluminosilicatos llevan a diferentes balances ácido-base en función de la relación molar Si/(Si+Al) en

comparación con los óxidos monometálicos. De hecho, diversos autores encontraron que catalizadores con fases activas compuestas de metales nobles soportados en aluminosilicatos presentan una mayor actividad catalítica en HDS comparados con catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [17,21-25].

Basados en lo expuesto anteriormente y teniendo en cuenta que son pocos los estudios realizados sobre catalizadores Pd-Pt soportados en aluminosilicatos, el presente estudio tuvo como objetivo sintetizar este tipo de materiales catalíticos y profundizar en el estudio de la reactividad del DBT sobre los mismos. Para tal fin, se prepararon catalizadores con una relación molar fija  $\text{Pd}/(\text{Pd}+\text{Pt}) = 0,8$  [5], y se soportaron en aluminosilicatos ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) de diversas relaciones molares  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al})$  basados en el método de preparación de materiales tipo MCM-41.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento de preparación de los catalizadores Pd-Pt soportados en aluminosilicatos de diferentes relaciones molares Si/(Si+Al). Se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización de estos materiales, el procedimiento para las pruebas catalíticas y la respectiva expresión de resultados.

### 2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

#### 2.1.1 Preparación de soportes

Se prepararon diferentes soportes variando la relación molar Si/(Si+Al) así: 0; 0,1; 0,5; 0,9; 1. Para la preparación, se adaptó el método presentado inicialmente por Cai *et al.* [22] para aluminosilicatos del tipo MCM y luego empleado por Baldovino *et al.* [16]. En la síntesis fueron usados hexadeciltrimetilamonio de bromuro (CTABr) (Merck, 98%) como surfactante catiónico, tetra-etil-ortosilicato (Sigma-Aldrich, 98%, TEOS) como precursor de silicio y aluminio-tri-sec-butoxido (Al-TSB) (Sigma-Aldrich, 97%) como precursor de aluminio. Para una síntesis de 10 g de soporte, se mezclaron agua destilada y NH<sub>4</sub>OH (Merck, grado reactivo) con una relación 16:1 (v/v), a una temperatura de 80°C y un pH de 11,8. Posteriormente, se agregaron a la mezcla 7,6 g de CTABr hasta su completa dilución. Después, se adicionaron de forma simultánea los precursores de silicio y aluminio de manera lenta y bajo fuerte agitación. Para todas las preparaciones se mantuvo una relación molar 0,125(CTABr):1(precursores de silicio y/o aluminio). La mezcla se dejó reposar por 2 h a una temperatura de 80°C hasta lograr la formación de un precipitado que fue filtrado al vacío y lavado con agua destilada a 80°C para retirar posibles trazas de iones de bromuro de amonio [26]. El producto sintetizado fue secado a temperatura ambiente y luego se sometió a una extracción soxhlet durante 24h usando una solución etanol (Merck 99%) y ácido nítrico (35%Vol), con una relación 50:1 (v/v), para eliminar el surfactante. El sólido así tratado se secó

12 h a 120°C y luego fue calcinado 4 h a 500°C. En general, se obtuvieron polvos con diámetros de partícula ( $\phi$ ) < 74  $\mu\text{m}$ , los cuales se pastillaron a una presión de 10,34 MPa en una prensa hidráulica (Caver Ind.). Las pastillas obtenidas se calcinaron a 500°C por 2 h con una etapa previa de secado de 1 h a 120°C y fueron trituradas en un mortero y posteriormente tamizadas a un  $\phi$  entre 180 - 600  $\mu\text{m}$  para su evaluación catalítica. Se repitió la extracción soxhlet una vez más a los soportes y posterior a esto, el material fue secado por 2 h a 120°C y calcinado a 500°C durante 4 h con el objetivo de retirar completamente el surfactante. Todas las etapas de secado se hicieron con una rampa de calentamiento de 2°C.min<sup>-1</sup> con flujo de aire seco (Linde, aire sintético seco) de 100mL.min<sup>-1</sup>. Para la calcinación se conservaron estas condiciones, pero se aumentó la rampa de calentamiento a 4°C.min<sup>-1</sup>.

### **2.1.2 Impregnación de la fase Pd-Pt**

La incorporación de la fase metálica Pd-Pt a todos los soportes fue llevada a cabo por el método de co-impregnación húmeda incipiente usando un 20% de exceso del volumen del líquido para impregnar con respecto al volumen de poro de los soportes. Se empleó una relación molar Pd/(Pd+Pt)=0,8 fija [5]. Acetil acetato de Pd II ( $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ ) (Sigma-Aldrich (99%) y acetil acetato de Pt II ( $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$ ) (Sigma-Aldrich, 97%) fueron empleados como precursores de los respectivos metales. Cantidades adecuadas de los precursores se disolvieron en tolueno a 70°C y se impregnaron en los soportes correspondientes.

Después de la impregnación se secaron los materiales durante 12 h a 120°C, con una rampa de calentamiento de 2°C.min<sup>-1</sup>, y en un flujo de aire de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Por último, se calcinaron los materiales a 500°C durante 4 h bajo el mismo flujo de gas y con una rampa de calentamiento de 4°C .min<sup>-1</sup>. Se usó la siguiente nomenclatura para identificar los catalizadores y soportes estudiados: Pd-Pt/Al(z)Si(1-z), donde z representa la fracción molar de Al y 1-z la fracción molar de Si en el soporte.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES**

Los materiales preparados se caracterizaron mediante: fisisorción de nitrógeno, distribución de afinidad protónica (PAD), difracción de rayos-X (DRX) y fluorescencia de rayos-X (FRX).

### **2.2.1 Fisisorción de nitrógeno**

Las propiedades texturales, área específica, tamaño y volumen de poro de los materiales se determinaron a partir de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> (Linde, grado 5.0) a -196°C, en un equipo NOVA 1200 Quantachrome. El área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) fue calculada por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) mientras que el volumen total de poros ( $V_p$ ) y diámetro promedio de poro ( $d_p$ ) fueron calculados por el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda). Se utilizaron entre 0,20 y 0,25 g de muestra para los ensayos. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío durante 12 h a 90 °C. El número de puntos medidos para la isoterma de desorción fue 30 mientras que para la adsorción fue 28. Para el cálculo del área BET se emplearon puntos de la isoterma de adsorción dentro del intervalo de presiones relativas: 0,04 - 0,24, siguiendo las recomendaciones de la IUPAC [27].

### **2.2.2 Distribución de afinidad protónica (PAD)**

La afinidad protónica de los materiales se midió mediante titulaciones potenciométricas con un titulador titroline 7000 (SI Analytics). Para tal fin, se maceraron y tamizaron cada una de las muestras hasta un diámetro de partícula  $\varnothing < 74 \mu\text{m}$  [28]. Muestras de 0,1 g de los materiales se agregaron a una solución acuosa de NaNO<sub>3</sub> (Merck 99,5%) 0,01N. La suspensión a titular fue homogenizada mediante agitación magnética durante 30 min. Para la titulación en el intervalo básico se usó como agente titulante una solución acuosa de NaOH (Merck 99%) 0,1 M la cual se agregó en volúmenes de 0,03 ml cada 90 s hasta alcanzar un pH de 10. De igual forma se realizó la titulación en el intervalo ácido para una muestra

fresca con HCl (Merck 37%v) al 0,1 M hasta lograr un pH de 3. Se midieron los cambios de pH en función del volumen de solución (básica o ácida) agregada y los datos adquiridos se usaron para construir una función de consumo de protones ( $f(\text{Log}K)$ ) en función del pH mediante un balance de protones [28-31].

La cuantificación de los grupos OH se realizó mediante una descomposición de los picos obtenidos a partir de curvas de consumo de protones. Para tal fin se empleó el software *Originpro* 8,5. El área bajo cada curva de PAD indica la cantidad de sitios ácidos [ $\text{mmol H}^+ \cdot \text{g}^{-1}$  catalizador] presentes en el material. Las tendencias en la cuantificación de los grupos OH, derivadas de los PADs tienen más que todo un valor cualitativo, siendo válidas sólo para comparar la serie de catalizadores preparados en el presente estudio.

### **2.2.3 Difracción de rayos-X (DRX)**

Los materiales se analizaron por difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Bruker modelo D8 con geometría Da Vinci. Las muestras se maceraron hasta lograr un tamaño de partícula  $\varnothing = 38 \mu\text{m}$  y posteriormente fueron montadas en un portamuestra de polimetilmetacrilato mediante la técnica de llenado frontal [22]. Las muestras fueron analizadas en el intervalo  $2\theta = 0,5 - 20^\circ$  con un tipo de barrido a pasos y un tiempo de muestreo de 0,4 s.

### **2.2.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX)**

El contenido metálico de los catalizadores se midió en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW (Bruker, S8 Tiger). El análisis semi-cuantitativo de los resultados se hizo con el método Quant-Express

## 2.3 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores se evaluaron en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, *catatest*, a condiciones de presión y temperatura semejantes a las usadas en unidades de HDS de la industria.

### 2.3.1 Sistema de reacción

El sistema de reacción consiste en un tubo de acero inoxidable cuyo interior se rellena con arena inerte, fibra de vidrio y catalizador. El volumen del lecho de catalizador es de  $2 \text{ cm}^3$  y está conformado por 0,1 g de catalizador diluido en arena inerte. El reactor es operado al interior de un horno adiabático. Este último está dividido en 4 zonas con igual número de sensores y controladores PID. Además de lo anterior, el sistema cuenta con una termocupla que mide la temperatura justo encima del lecho catalítico para verificar la isothermicidad de esta zona [32].

### 2.3.2 Ensayos catalíticos

Previo a cada reacción, el catalizador se secó *in situ* a  $120^\circ\text{C}$  bajo un flujo de  $\text{N}_2$  (Linde, grado 4.6) durante 1 h, con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Finalizada esta etapa se realizó una activación con  $\text{H}_2$  (Linde, grado 4.9) a  $400^\circ\text{C}$  por 3 h, con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . El flujo de gases fue de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  tanto en secado como activación.

El comportamiento de los catalizadores se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración de DBT (Sigma-Aldrich, 98%) variando la temperatura en un intervalo de  $310$  a  $396^\circ\text{C}$  bajo una presión de 5 MPa, con un flujo de carga líquida de  $30 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$  y una relación flujo de  $\text{H}_2$ /carga líquida de  $500 \text{ LN}\cdot\text{L}^{-1}$ . La composición de la carga líquida fue: 2%p/p de DBT, 2%p/p de hexadecano (Panreac 98%) como estándar interno para cromatografía y 96%p/p de ciclohexano (comercial) como solvente. La ausencia de limitaciones difusionales fue verificada

teóricamente a estas condiciones, mediante el cálculo del módulo de Thiele y el factor de efectividad generalizado; los cuales arrojaron un valor promedio de 0,11 y 0,99, respectivamente[33-34] (ver Anexo A para más detalles).

Durante cada ensayo catalítico, se tomaron muestras de los productos de reacción condensables cada hora; las cuales se analizaron por cromatografía de gases en un equipo HP 6890 GC provisto de un detector FID y equipado con una columna HP-1 (100 m x 25 mm x 0,5  $\mu\text{m}$ ) y un inyector split. Todas las reacciones fueron realizadas hasta no notar cambios en la conversión de DBT, es decir cuando se alcanzó el estado estable.

Posterior a los ensayos catalíticos se empleó espectrometría de masas (MS) en complemento a la cromatografía de gases (GC) para la plena identificación de algunos productos de reacción condensables. El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 7890 Plus Serie GC System) equipado con un detector selectivo de masas (MSD) (Agilent Technologies 5975). La separación de los compuestos se realizó en una columna HP-5MS de 30 m x 0,25 mm (D.I.) recubierta con una fase estacionaria 5%-fenil-poli(metilsiloxano) de 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor y con He como gas de arrastre. Los espectros de masas fueron obtenidos por impacto de electrones con una energía promedio de 70 eV. La identificación de los compuestos se realizó por comparación de los patrones de fragmentación representados en los espectros de masas con los encontrados en las bases de datos W.8, AMHS y Flavor 2 incluidas en el software del equipo (Data Analysis Chemstation, Agilent Technologies).

### **2.3.4 Expresión de resultados**

La actividad catalítica se expresa mediante las constantes de velocidad globales ( $k_{HDS}$ ), las cuales fueron estimadas siguiendo el modelo de reactor integral, asumiendo que la reacción sigue una ley de velocidad de pseudo-primer orden a partir de la Ecuación 1. [10]

$$k_{HDS} = \frac{-F_{DBT_0} X_{DBT} \ln(1-X_{DBT})}{W} \quad (1)$$

Donde  $F_{DBT_0}$  es el flujo molar inicial de DBT (mmol. h<sup>-1</sup>) y W es la masa de catalizador (g).

El rendimiento de los diferentes productos de reacción se definió de acuerdo a la Ecuación 2.

$$\%Y_j = \frac{n_j}{\alpha_j n_{DBT_0}} \times 100 \quad (2)$$

Donde:  $n_j$  son las moles de un producto de reacción obtenidos,  $\alpha_j$  es el coeficiente estequiométrico para dicho producto.

La pérdida de masa de carbono se calculó a partir de la Ecuación 3.

$$\%Pérdida \text{ en el balance de C} = \frac{m_{c_e} - m_{c_s}}{m_{c_e}} \times 100 \quad (3)$$

Donde:  $m_{c_e}$  es la masa de carbono en el DBT en el alimento de la reacción y  $m_{c_s}$  es la sumatoria de la masa de carbono de todos los productos de reacción obtenidos y del DBT que no reaccionó.

Para los casos en que la transformación de BF a CHB es despreciable, las constantes de velocidad de la ruta HID y DDS pueden ser calculadas directamente a partir de las moles de bifenilo obtenidas en la reacción y a partir de las Ecuaciones 4, 5 y 6. [10]

$$S_{BF} = \frac{n_{BF}}{n_{DBT,o} - n_{DBT}} \quad (4)$$

$$S_{BF} = \frac{k_{DDS} \times C_{DBT,o}}{k_{DDS} \times C_{DBT,o} + k_{HID} \times C_{DBT,o}} = \frac{k_{DDS}}{k_{DDS} + k_{HID}} \quad (5)$$

$$k_{HDS} = k_{DDS} + k_{HID} \quad (6)$$

Donde:  $S_{BF}$  es la selectividad de BF,  $n_{BF}$  son las moles producidas de BF,  $n_{DBT,o}$  son las moles de DBT inicial,  $n_{DBT}$  son las moles de DBT finales,  $k_{DDS}$  y  $k_{HID}$  representan las constantes de velocidad de las rutas DDS Y HID, respectivamente en ( $\text{mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ).

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES

##### 3.1.1 Fisisorción de nitrógeno

La Figura 2 presenta las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de todos los soportes preparados. Los soportes Al(1,0), Al(0,1)Si(0,9) y Si(1,0), Figuras 2a, 2c y 2e, mostraron isotermas tipo IVa, que, de acuerdo a la clasificación hecha por la IUPAC [35-36], corresponden a materiales mesoporosos. La forma de la histéresis para Si(1,0) y Al(0,1)Si(0,9) es del tipo H1 y es comúnmente asociada a materiales con una estrecha distribución de poros de geometría uniforme como se reporta para materiales tipo MCM-41, el cual presenta poros tubulares abiertos [22, 37-38]. La forma de la histéresis para Al(1,0) es del tipo H2 y se asocia a materiales con estructuras complejas que tienden a estar formados por redes interconectadas de poros de diferente tamaño y forma.

Los soportes Al(0,9)Si(0,1) y Al(0,5)Si(0,5), Figuras 2b y 2d, comparten características de las isotermas del tipo IVa debido a la tendencia leve de estas isotermas a estabilizarse a presiones relativas altas, y IIb por el carácter suave y no por etapas que presenta, asociado a menudo con la heterogeneidad energética en las interacciones adsorbente-adsorbato. La forma de la histéresis para estos soportes es del tipo H3; que tiene que ver con agregados de partículas en forma de placa o adsorbentes que poseen poros en forma de hendidura.

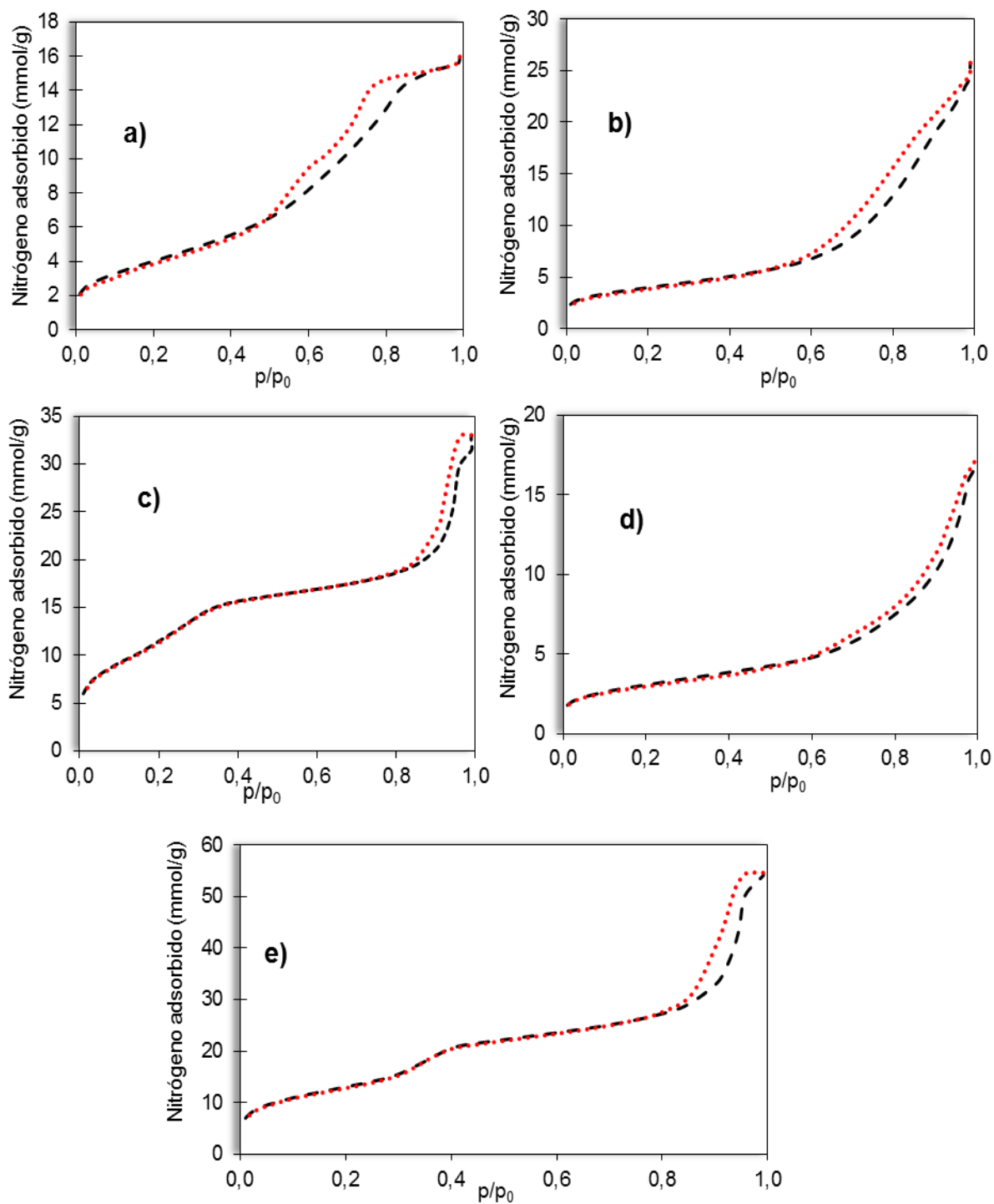
Con respecto a la incorporación del Pd-Pt a los soportes, no se observaron cambios en la forma de las isotermas (ver Anexo B). Sin embargo, se notó que generan una disminución en el volumen adsorbido de N<sub>2</sub>.

La Tabla 1 presenta los valores de área superficial específica, diámetro de poro volumen de poro y constante C para los soportes y catalizadores preparados. Primero que todo, debe decirse que los valores de la constante C, derivados del modelo BET para el cálculo de la área superficial específica, para estos materiales están en el rango de 80 a 150; lo cual es típico de óxidos de sílice y aluminio mesoporosos y macroporosos [35] e indica que el modelo BET se ajusta bien para describir las propiedades texturales de los soportes y catalizadores del presente estudio.

En la Tabla 1 también se puede ver el alta área superficial y alto volumen de poro presentado por el soporte Si(1,0) en comparación con el resto de materiales. Estas propiedades están de acuerdo con las que presenta una sílice mesoporosa estructurada tipo MCM-41 [22, 37-38]. En cuanto a los aluminosilicatos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>), a medida que se aumentó el contenido de aluminio disminuyó el área superficial de los materiales. Dicha tendencia puede atribuirse a la presencia de aluminio extra-estructural, o agregados de aluminio, producto de la incorporación directa de Al en la síntesis. [39-40].

Con relación a los catalizadores Pd-Pt/Al(z)Si(1-z), se presentó una disminución del área superficial específica con respecto al soporte debido a la incorporación de los metales. Ello podría atribuirse a la fracción de área ocupada por la fase metálica. Con respecto al volumen y diámetro de poro se observaron cambios insignificantes en comparación a los soportes. Algunos autores han relacionado este fenómeno a una distribución uniforme de los metales sobre la superficie de los poros del soporte lo cual ayudaría a minimizar la obstrucción de los mismos [14]

**Figura 2** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los soportes  $Al(z)Si(1-z)$ . a)  $Al(1,0)$ ; b)  $Al(0,9)Si(0,1)$ ; c)  $Al(0,1)Si(0,9)$ ; d)  $(0,5)Si(0,5)$ ; e)  $Si(1,0)$ . Adsorción - - ; desorción ..... .



**Tabla 1.** Propiedades texturales de los soportes y catalizadores

Soporte-Catalizador	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$d_p$ (Å)	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Constante C (BET)
<i>Si(1,0)</i>	1063	63	1,8	92
<i>Pd-Pt/Si(1,0)</i>	933	65	1,6	99
<i>Al(0,1)Si(0,9)</i>	970	50	1,0	55
<i>Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9)</i>	784	49	0,68	60
<i>Al(0,5)Si(0,5)</i>	265	102	0,57	138
<i>Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5)</i>	246	98	0,59	167
<i>Al(0,9)Si(0,1)</i>	316	102	0,88	167
<i>Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1)</i>	279	100	0,80	164
<i>Al(1,0)</i>	332	54	0,54	69
<i>Pd-Pt/Al(1,0)</i>	273	63	0,50	132

$S_{BET}$ =Área específica;  $d_p$ =Diámetro promedio de poro;  $V_p$ =Volumen de poro.

### 3.1.2 Distribución de afinidad protónica (PAD)

Para el análisis de los datos PAD se usó como referencia la distribución de los grupos OH de la alúmina ( $Al_2O_3$ ) y sílice ( $SiO_2$ ) planteada por Knözinger *et al* [41] (Figura 3) y Bandosz–Iler [29, 42], respectivamente. En la Figura 3 se puede apreciar que para la  $Al_2O_3$  existen cinco tipos de grupos OH en la superficie: IB, IA, IIA, IIB y III los cuales se presentan a determinados intervalos de pH como se muestra en la Tabla 2. Los sitios tipo III son los de mayor fuerza ácida y presentan coordinación triple respecto al grupo OH y octaédrica respecto al Al. Los sitios tipo IIA y IIB son sitios de fuerza ácida intermedia, poseen coordinación doble con respecto al grupo OH y se diferencian entre sí por su coordinación tetraédrica y octaédrica de alguno de los cationes  $Al^{+3}$ . Finalmente, los sitios con mayor fuerza básica: IA y IB, son de coordinación simple con respecto al OH y se diferencian entre sí por la misma razón expuesta para los sitios tipo II.

Con respecto a la superficie de la sílice, en la literatura se reporta la presencia de dos tipos de grupos: silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) de naturaleza ácida débil, ubicados alrededor de un pH de 6 y siloxano ( $\equiv\text{Si}-$ )<sub>2</sub>-O de acidez más débil, ubicados alrededor de un pH 8 [42]. También se han encontrado picos a pH > 9 [30]; asignados a un sitio generado por la interacción de los grupos silanol y siloxano.

Por último, la presencia de grupos superficiales detectados a otros intervalos de pH diferentes a los correspondientes de la sílice y la alúmina, podrían representar la creación de nuevos grupos ácidos; esto debido a un grupo mixto que podría generarse por la sustitución isomorfa del silicio tetravalente por aluminio tetravalente en la red de silicio. Esto último ha sido reportado en la literatura [29-30, 39, 43-44]. En este trabajo se encontró que tales grupos mixtos se desarrollan con contenidos de Si superiores al 30-40% (ver Anexo C). De acuerdo a la literatura, debajo de estos contenidos de Si dicho grupo se diluye por la alúmina generando así un grupo segregado [45-46].

**Tabla 2** Intervalo de pH para sitios OH presentes en la superficie de la alúmina

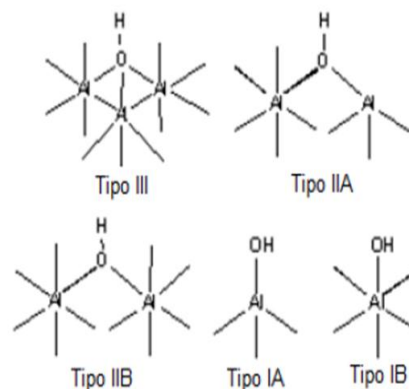
<b>Tipo de sitio</b>	<b>Intervalo pH</b>
<b>III</b>	2- 3,5
<b>IIA</b>	3,5 – 5,5
<b>IIB</b>	pH<2; pH>12
<b>IA</b>	5,5 – 9,5
<b>IB</b>	9,5 - 12

Fuente: Contescu *et al* [30].

### Análisis de los soportes

La Tabla 3 presenta los tipos de grupos OH para todos los soportes. Para el soporte Al(1,0), se puede apreciar la presencia de sitios OH tipo III, IIA, IA y IB; en

**Figura 3** Modelos superficiales y configuración de sitios para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Fuente: Knözinger *et al* [41]

conformidad con lo reportado por Knözinger *et al* [41] y otros autores [28-29, 47-48]. Con respecto al soporte Si(1,0), se revela la presencia de 3 grupos: el primero a un pH de 5,5 el cual está relacionado al grupo silanol; el segundo a un pH de 8,6 corresponde al grupo siloxano y el tercero ubicado en un pH>9 se debe a un sitio producto de la interacción de los grupos siloxano y silanol [29-30].

El soporte Al(0,1)Si(0,9) presenta 4 tipos de sitios; dos de ellos característicos de la alúmina y correspondientes a sitios tipo III y IA y dos correspondientes a los grupos silanol y siloxano.

En el soporte Al(0,5)Si(0,5) se encontraron 4 tipos de sitios: el primero de ellos corresponde a un pH de 4,2 que no es característico de la alúmina, ni de la sílice y es atribuido a la formación de un grupo mixto Si-Al de naturaleza ácida fuerte y según varios autores, se presenta con contenidos de Si superiores al 40% [29, 43-45]. El segundo y tercer grupo, encontrados a pH de 4,8 y 7,7, respectivamente, están relacionados a sitios IA y IIA propios de la alúmina. Finalmente, el sitio identificado a un pH de 9,9 puede asociarse tanto a grupos silanol-siloxano como a sitios IB de la alúmina, sin poderse establecer de manera clara su identidad.

Por último, el soporte Al(0,9)Si(0,1) presentó 4 grupos hidroxilo. Un primer grupo se encontró a pH 4,1; el cual a pesar de encontrarse a un pH cercano al del grupo mixto presentado por el soporte Al(0,5)Si(0,5) puede estar asociado a un grupo segregado debido a su poco contenido de Si. Según se reporta en la literatura este tipo de grupo se presenta cuando la alúmina diluye el grupo mixto con contenidos silicio por debajo del 40% [43]. Los siguientes grupos ubicados a pH 4,9; 7,7 y 9,9 corresponden a sitios tipo IIA, IA y IB.

### **Análisis de los catalizadores**

La incorporación de la fase Pd-Pt afectó de diferente manera a cada soporte. La Tabla 4 muestra los tipos de grupos OH para todos los catalizadores. Para el catalizador Pd-Pt/Al(1,0), se puede observar la desaparición de los sitios IIA. Esto

sugiere una preferencia de los metales a depositarse en este tipo de sitios. Con respecto al catalizador Pd-Pt/Si(1,0), hay una disminución tanto de los grupos siloxano como silanol, por lo que no habría preferencia de los metales a depositarse sobre ninguno de estos sitios. Para el catalizador Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5), se puede observar un comportamiento similar al presentado en el soporte Al(1,0) para el cual los metales tienden a depositarse sobre los grupos IIA. Además, se observa un aumento significativo en los sitios IA y el grupo mixto al incorporar la fase metálica, mientras que en el grupo ubicado en el pH 9,9, no se observan cambios significativos. Para el catalizador Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9), se observó una disminución de los grupos III: silanol y siloxano, sobre los cuales podría estarse depositando la fase metálica, y un incremento en el grupo IA. Por último, el catalizador Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1) presentó una disminución de todos sus grupos ácidos; lo cual sugiere que los metales no tendrían preferencia a depositarse sobre ningún grupo en específico y se podrían distribuir de manera uniforme sobre la superficie del soporte.

En general, los catalizadores con mayor número de grupos ácidos son Pd-Pt/Al(1,0) y Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1); los cuales por su alto contenido de aluminio podrían presentar acidez Lewis [39,43]. El catalizador Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9) presentó grupos a pH similares a los de la alúmina y la sílice, pero debido a su alto contenido de Si se puede inferir que estos corresponden en su mayoría a sitios ácidos Brønsted [29,39,42]. En lo que respecta al catalizador Pd-Pt/Si(1,0), se encontraron los grupos característicos de la sílice (silanol y siloxano); que son considerados precursores de sitios ácidos Brønsted y por último el catalizador Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) presentó un grupo mixto que los demás materiales no poseen en un rango de pH ácido, lo cual comparado con los resultados reportados en la literatura para una misma relación ( $\text{Si}/\text{Si}+\text{Al}=0,5$ ) podría llevar a presumir un posible aumento en la acidez total para este material [39,43-45].

**Tabla 3** Cuantificación de los tipos de grupos OH de los soportes medidos por PAD

Tipos de sitios [mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> catalizador]	Soportes				
	Si(1,0)	Al(0,1) Si(0,9)	Al(0,5) Si(0,5)	Al(0,9) Si(0,1)	Al(1,0)
III (*pH)	0	0,38 (3,0)	0	0	1,39 (3,0)
IIA (*pH)	0	0	0,25(4,8)	0,59(4,9)	0,23 (4,7)
IA (*pH)	0	0,35 (7,7)	0,29(7,7)	0,87(7,5)	0,35 (7,0)
IB (*pH)	0	0	0,41(9,9)	1,27(9,9)	0,3 (10)
Silanol-Siloxano (*pH)	0,07 (9,9)	0			0
Silanol (*pH)	0,13 (5,8)	0,22 (5,7)	0	0	0
Siloxano (*pH)	0,68 (8,6)	0,39 (8,8)	0	0	0
Grupo mixto (*pH)	0	0	0,41(4,2)	0	0
Grupo segregado (*pH)	0	0	0	1,42(4,1)	0

\*indica el pH en cual fue encontrado el pico para su cuantificación

**Tabla 4** Cuantificación de los tipos de grupos OH de los catalizadores medidos por PAD

Tipos de sitios [mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> catalizador]	Catalizadores				
	Pd-Pt/ Si(1,0)	Pd-Pt/ Al(0,1) Si(0,9)	Pd-Pt/ Al(0,5) Si(0,5)	Pd-Pt/ Al(0,9) Si(0,1)	Pd-Pt/ Al(1,0)
IIIA (*pH)	0	0,29 (3,0)	0	0	1,36 (3,4)
IIA (*pH)	0	0	0	0,58(4,8)	0
IA (*pH)	0	0,41(7,6)	0,49(7,8)	0,58(7,8)	0,21 (7,5)
IB (*pH)	0	0	0,45(9,9)	0,97(9,9)	0,23 (9,9)
Silanol-Siloxano (*pH)	0,08 (9,9)	0			0
Silanol (*pH)	0,067 (5,7)	0,19 (5,6)	0	0	0
Siloxano (*pH)	0,64 (8,6)	0,31(8,8)	0	0	0
Grupo mixto(*pH)	0	0	0,88(4)	0	0
Grupo segregado (*pH)	0	0	0	1,36(4,2)	0

\*indica el pH en cual fue encontrado el pico para su cuantificación

### **3.1.3 Difracción de rayos-X (DRX)**

Los patrones de difracción de rayos-X para todos los soportes se presentan en el Anexo D. Para la sílice pura, Si(1,0) (Figura D1), los resultados revelaron dos picos: el primero de ellos, con mayor intensidad, ubicado alrededor de  $2^\circ$  y el segundo alrededor de  $4^\circ$ . Tal patrón de difracción corresponde a un material cristalino de  $\text{SiO}_2$  mesoporosa tipo MCM-41 [22, 27, 49-50]. Con respecto a los demás soportes, en el Anexo D se puede apreciar que a medida que aumento el contenido de aluminio se presentó una pérdida de cristalinidad. Sólo el soporte Al(0,1)Si(0,9) presenta (Figura D2) un pico de baja intensidad alrededor de  $2^\circ$ . Este pico podría atribuirse al mismo tipo de cristales encontrados en el Si(1.0) y su baja intensidad puede deberse a la presencia del Al. Para los soportes Al(0,9)Si(0,1), Al(0,5)Si(0,5) y Al(1,0), los patrones de difracción rayos-X son típicos de materiales amorfos o de muy baja cristalinidad.

### **3.1.4 Fluorescencia de rayos-X (FRX)**

Esta prueba se realizó para un catalizador Pd-Pt/Si(1,0) elegido de manera aleatoria, asumiendo que los resultados para este material guardan relación para el resto de catalizadores; ya que el procedimiento de preparación y la cantidad nominal de Pd y Pt fue similar en todos los casos. Los resultados obtenidos fueron: Pd = 0,75% p/p y Pt = 0,63% p/p, lo cual representa una relación molar Pd/(Pd+Pt) de 0,7; cercana a la relación nominal fijada durante las preparaciones.

## **3.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA**

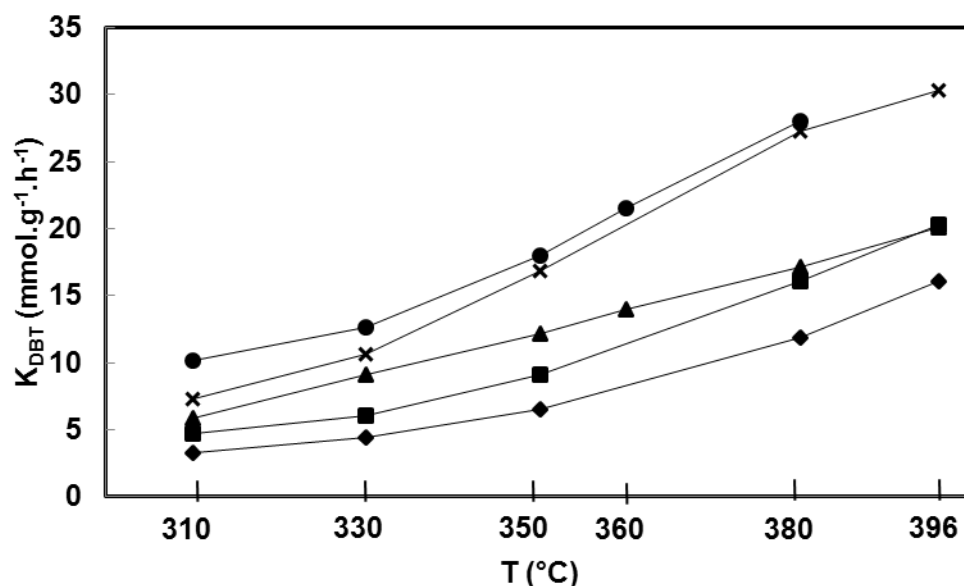
### **Actividad en la HDS de DBT**

En la Figura 4 se presenta la variación de la constante de velocidad global de HDS ( $k_{\text{HDS}}$ ) respecto a la temperatura para los catalizadores preparados. Se puede observar que la actividad aumentó con el incremento en la temperatura de reacción. Respecto a la variación de la actividad con el contenido de Si, se puede

observar que a excepción del catalizador Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) que fue el más activo de toda la serie, el incremento en el contenido de Si en los soportes genera un aumento en la actividad catalítica. Por lo tanto, la actividad de los catalizadores en la HDS de DBT sigue el orden: Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) > Pd-Pt/Si(1,0) > Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9) > Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1) > Pd-Pt/Al(1,0).

El comportamiento presentado por el catalizador Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) se podría atribuir a la formación de un grupo mixto Si-Al; tal como se dedujo del análisis PAD presentado en la Sección 3.1.2. En este sentido, otros autores han reportado que tal grupo mixto favorece la actividad catalítica [29-30,45].

**Figura 4.** Constantes globales de velocidad,  $k_{\text{HDS}}$ , en función de la temperatura para catalizadores Pd-Pt soportados en Al(1.0) [♦], Al(0.9)Si(0.1) [■], Al(0,5)Si(0,5) [●], Al(0.1)Si(0.9) [▲], Si(1,0) [x].

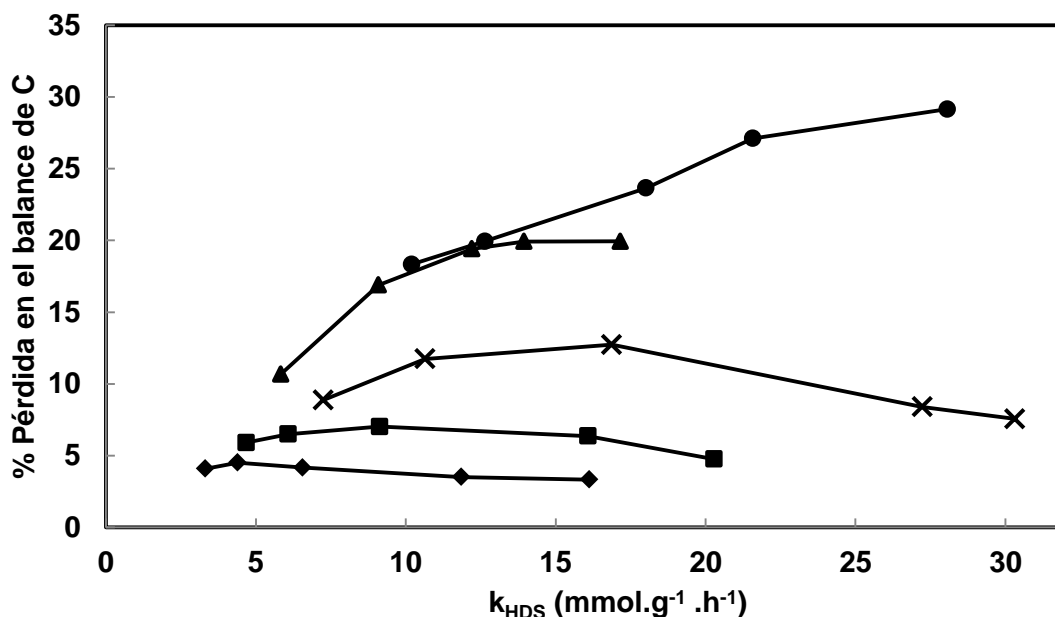


### Pérdidas en el balance de carbono

Con el incremento de la temperatura se observaron productos de reacción diferentes a los encontrados en una reacción común de HDS de DBT, tales como THDBT, HHDBT, CHB, BF y BCH (ver Figura 1), así como un aumento en las

pérdidas en el balance de carbono del sistema con algunos de los materiales preparados. La Figura 5 presenta el % de pérdida en el balance de carbono en función de  $k_{HDS}$  para los catalizadores preparados. Se puede apreciar que las pérdidas en el balance de carbono, con los catalizadores Al(1.0), Al(0.9)Si(0.1) y Si(1.0), no superaron el 12%; lo cual se encuentra dentro del margen de error aleatorio de este tipo de experimento [32]. Por su parte, los catalizadores Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) y Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9) presentaron pérdidas en el balance de carbono superiores al 20%.

**Figura 5** Porcentaje de pérdida en el balance de carbono en función de las constantes globales de velocidad  $k_{HDS}$ , para los catalizadores Pd-Pt soportados en Al(1.0) [◆], Al(0.9)Si(0.1) [■], Al(0,5)Si(0,5) [●], Al(0.1)Si(0.9) [▲] y Si(1,0) [×].



El análisis GC-MS practicado a los productos condensados obtenidos a partir de los respectivos ensayos catalíticos, de los catalizadores Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) y Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9) reveló la presencia de productos de craqueo como: 2-metilbutano, metil-ciclohexano, metil-ciclopentano, tolueno, (ciclopentilmetil)ciclohexano, ciclopentilfenilmetano y naftaleno 4-etil-1,2-dihidro (Una lista

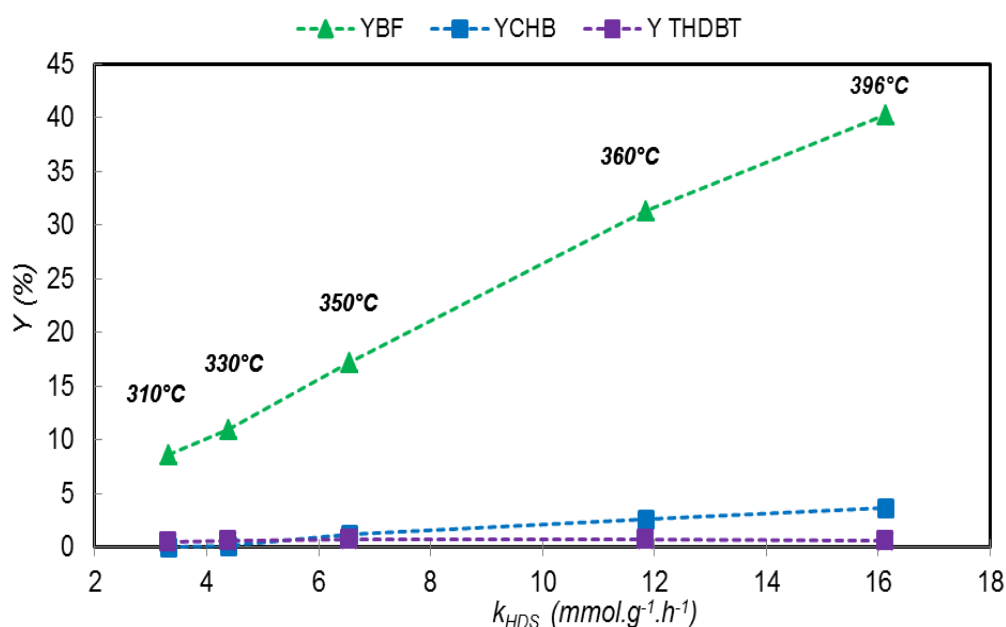
completa y la estructura de estos compuestos se encuentra en el Anexo F). Sin embargo, estos productos no compensaron las pérdidas de carbono observadas. Esto último hace suponer la formación de compuestos muy livianos que saldrían en la corriente gaseosa del reactor y que, en consecuencia, no pueden ser ni identificados ni cuantificados con las técnicas empleadas en el presente trabajo, la Figura 5 también ilustra que la pérdida depende de la naturaleza del soporte así: para los catalizadores Pd-Pt/Al(1,0), Pd-Pt/ Si(1,0) y Pd-Pt/ Al(0,9)Si(0,1) las pérdidas no dependen de  $K_{HDS}$ , pero para Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) y Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9), catalizadores con presencia de grupos ácidos fuertes, hay una clara correlación lineal entre  $K_{HDS}$  y la pérdida en el balance de carbono.

### **Evolución de la distribución de productos en función de la constante global de velocidad ( $k_{HDS}$ )**

Con el objetivo de dar una mejor explicación al comportamiento de cada catalizador en la HDS de DBT; en especial los que presentaron craqueo catalítico, se decidió analizarlos individualmente iniciando por aquellos cuya pérdida en el balance de carbono estuvo dentro del margen de error experimental como lo fueron: Pd-Pt/Al(1,0), Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1) y Pd-Pt/Si(1,0). Y, posteriormente, se continuó con aquellos cuyas pérdidas en el balance de carbono estuvieron por encima del 20%: Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) y Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9). La Figura 6 muestra la evolución de los productos de reacción en función de  $k_{HDS}$  para el catalizador Pd-Pt/Al(1,0). Se puede observar la producción mayoritaria de BF lo que sugiere una tendencia al desarrollo de la ruta DDS. Además, se puede ver poca cantidad de compuestos intermedios (THDBT; HHDBT). La literatura reporta resultados semejantes para catalizadores similares [5, 16, 18] [8, 18-19]. Una explicación a esta tendencia puede estar ligada a las características de los grupos ácidos de la alúmina observados en el análisis de los PADs. Berteau y Defose *et al.* [39-43] reportaron para la alúmina la presencia de grupos ácidos tipo Lewis que favorecen el desarrollo de la ruta DDS.

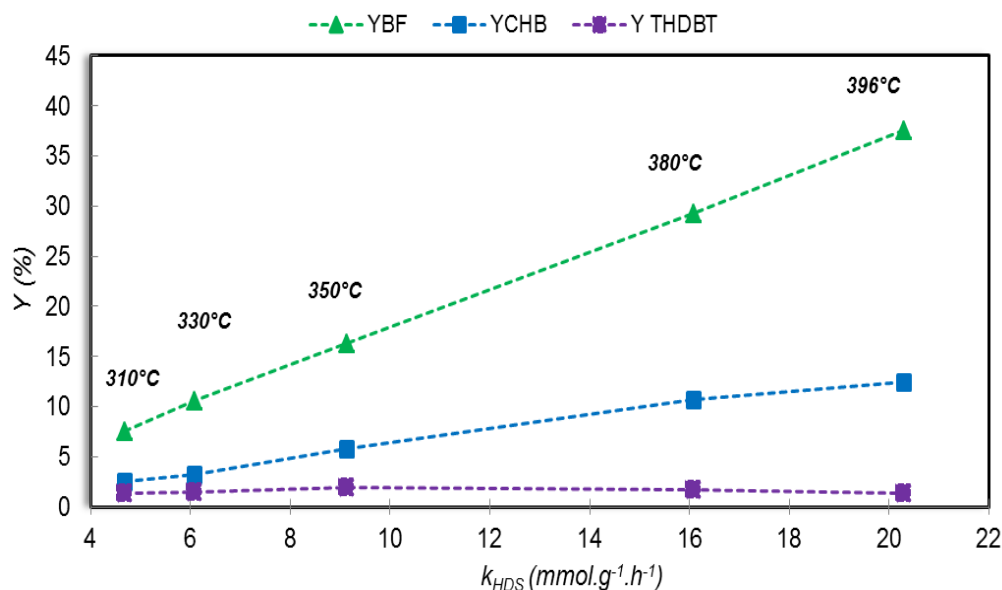
Con respecto al catalizador Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1), de acuerdo a la Figura 7 su comportamiento es parecido al del Pd-Pt/Al(1,0) con la excepción que la producción de CHB sobre el primero es más importante. Esta tendencia puede estar relacionada con la presencia de gran cantidad de sitios ácidos en comparación con el resto de catalizadores.

**Figura 6** Rendimiento (%Y) en función de las constantes globales de velocidad ( $k_{HDS}$ ) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Al(1,0).



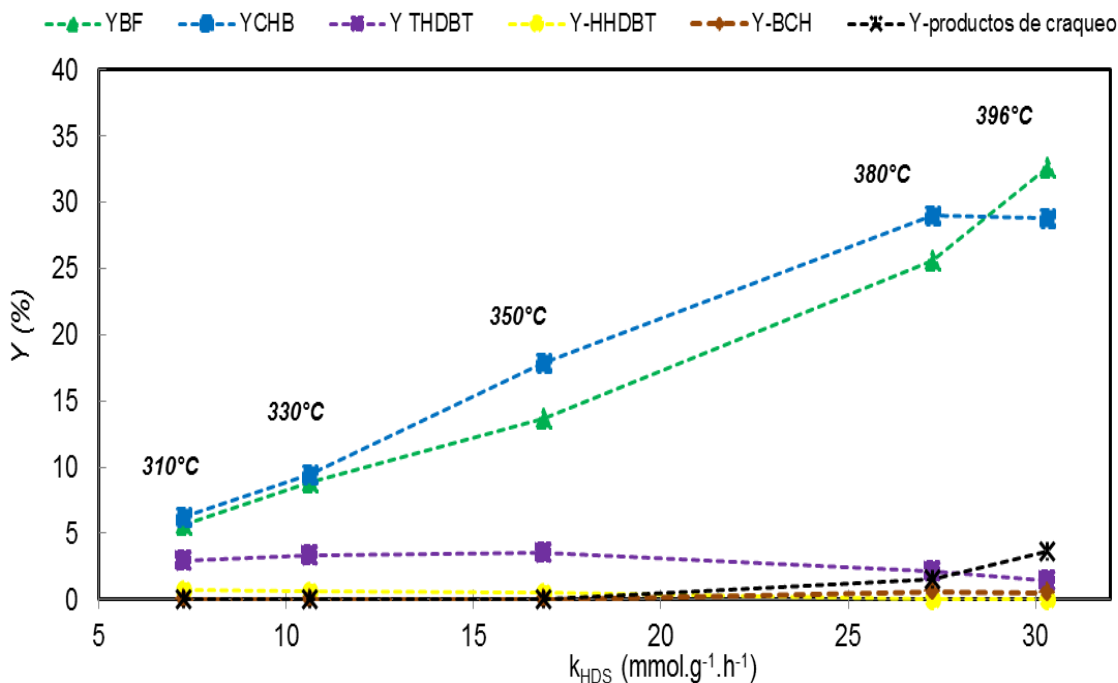
El hecho que este material no haya presentado craqueo catalítico, podría deberse, a su alta concentración de aluminio. La literatura reporta que aluminosilicatos con alta cantidad de Al poseen gran cantidad de sitios ácidos tipo Lewis pero baja densidad de sitios ácidos Brønsted [39,44]. Además, la presencia de un grupo segregado, presente en este material, ha sido atribuido a un aumento en la densidad de los sitios ácidos tipo Lewis que podría influenciar la actividad catalítica y su distribución de productos [43].

**Figura 7** Rendimiento (%Y) en función de la constante global de velocidad ( $k_{HDS}$ ) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1).



La Figura 8 presenta la evolución de productos de reacción del catalizador Pd-Pt/Si(1,0) en función de  $k_{HDS}$ . Se puede observar que por debajo de valores de  $k_{HDS}$  cercanos a 28 mmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, hay mayor rendimiento hacia CHB, y que a valores superiores de  $k_{HDS}$  la ruta de DDS se ve favorecida. Dicha tendencia puede estar relacionada a la termodinámica de la reacción ya que un incremento fuerte en temperatura favorece la ruta DDS [7, 16]. En adición, se encontraron cantidades significativas de compuestos intermedios parcialmente hidrogenados: THDBT y HHDBT; observación también hecha por Baldovino *et al.* [16]. Tal tendencia indica una limitación cinética del catalizador para llevar a cabo la etapa de escisión final del enlace C-S. El mayor rendimiento hacia CHB por parte del catalizador Pd-Pt/Si(1,0) sugiere una selectividad intrínseca hacia la ruta HID de desulfuración. Tal comportamiento podría estar relacionado a la presencia de grupos silanol y siloxano, precursores intrínsecos de acidez- Brønsted, que favorecerían el comportamiento catalítico observado [39].

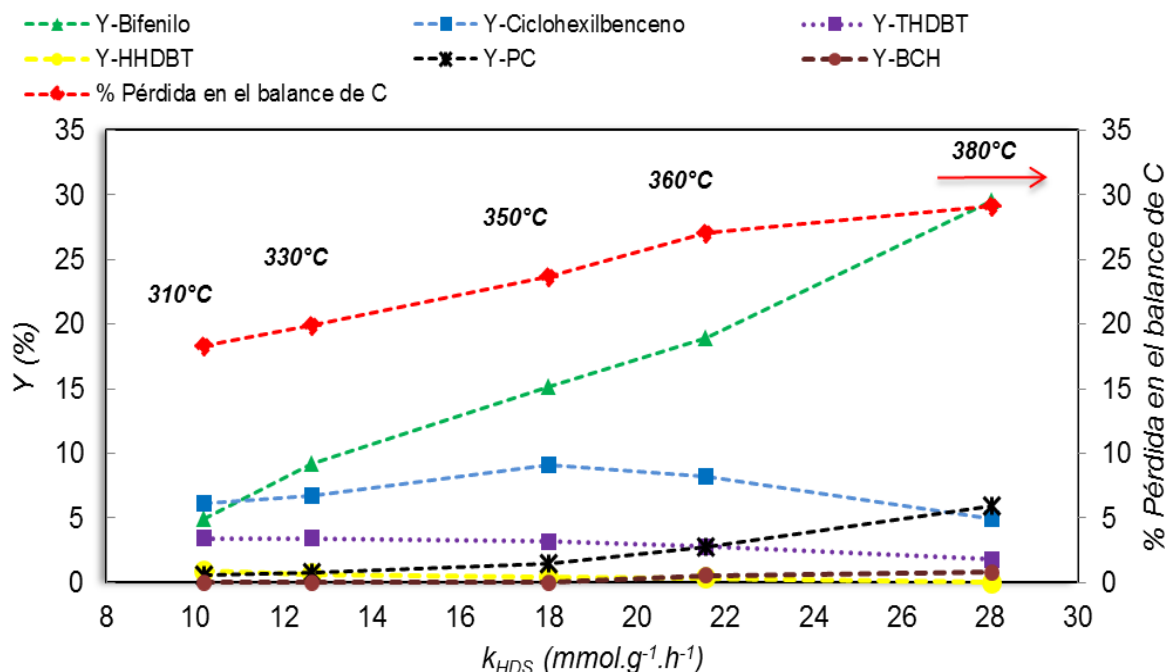
**Figura 8** Rendimiento (%Y) en función de la constantes globales de velocidad ( $k_{HDS}$ ) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Si(1,0).



La Figura 9 presenta la evolución de los productos de reacción en función de  $k_{HDS}$  para el catalizador Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5). Se observó un crecimiento en la producción de CHB con  $k_{HDS}$  hasta cuando se alcanzaron valores cercanos a 18 mmol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Para valores de  $k_{HDS}$  mayores, la producción de CHB disminuyó a expensas del aumento en el rendimiento de productos de craqueo y en la pérdida en el balance de carbono; en consecuencia, estas tendencias podrían tener su origen en el rompimiento catalítico del CHB. Desde el punto de vista de las propiedades del material, una posible explicación al comportamiento mencionado arriba estaría relacionada con la coexistencia del grupo ácido mixto, más los grupos IA, IB de la alúmina detectados en los perfiles PAD. Pérez *et al.* [45] observaron que dicho grupo mixto genera un aumento en la acidez total lo que redundaría en mayor actividad en HDS. Otro factor que pudiera estar influenciando el comportamiento catalítico es la presencia de sitios ácidos Brønsted fuertes, los

cuales promueven reacciones de rompimiento catalítico. Según la literatura [39], la densidad de tales grupos ácidos presenta un máximo cuando la relación Si/(Si+Al) es 0.5.

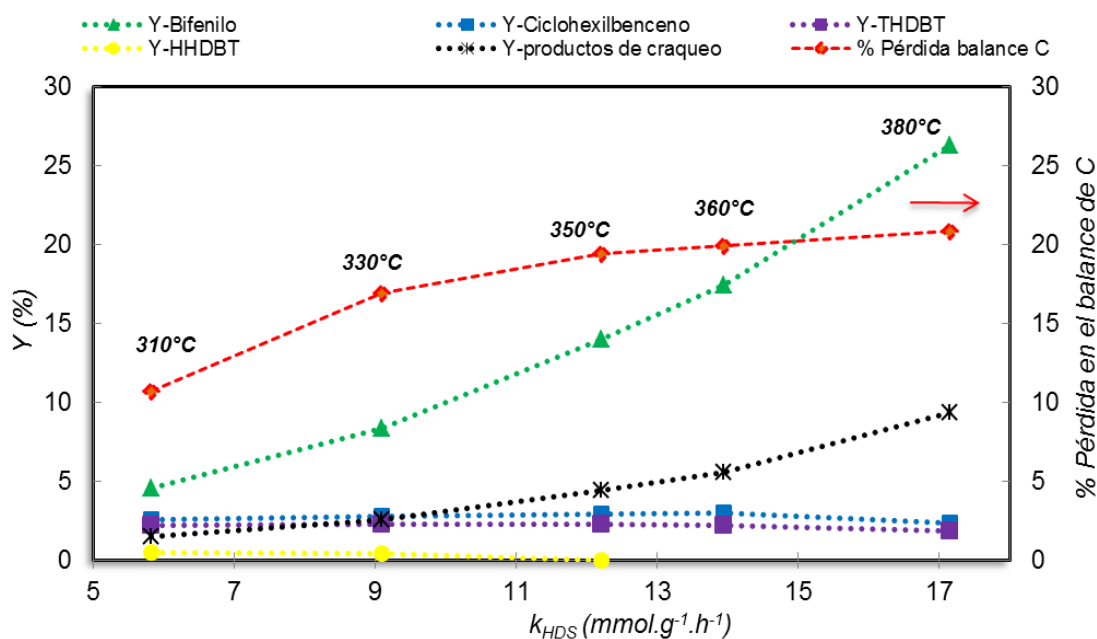
**Figura 9** Rendimiento (%Y) en función de la constante global de velocidad ( $k_{HDS}$ ) a diferentes temperaturas, con el catalizador Pd-Pt/Al(0.5)Si(0.5).



Por último, la Figura 10 muestra la evolución de los productos de reacción en función de  $k_{HDS}$  para el catalizador Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9). En esta se presenta un aumento en el rendimiento hacia productos de craqueo (Y-PC) y en la pérdida en el balance de carbono conforme aumenta  $k_{HDS}$ . Además, hay que resaltar que el BF fue el producto de reacción más importante entre aquellos relacionados con la HDS sin craqueo. Al igual que el catalizador Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5), el catalizador Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9) presenta alta actividad, pérdida en el balance de carbono, craqueo catalítico y una disminución en la producción de CHB después de haber alcanzado un máximo para  $k_{HDS}$ . Sin embargo, este material no posee grupos mixtos, por lo que su comportamiento puede estar asociado a la distribución de grupos silanol, siloxano, III y IA que no se encuentran en el resto de catalizadores

y a la presencia de sitios ácidos Brønsted fuertes los cuales estaría favoreciendo el craqueo catalítico. [44-45].

**Figura 10** Rendimiento (%Y) en función de la constante global de velocidad ( $k_{HDS}$ ) a diferentes temperaturas. Con el catalizador Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9).



### Análisis del desarrollo de las rutas de reacción DDS y HID

Para los catalizadores Pd-Pt/Al(1,0) y Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1) se puede inferir, a partir de los resultados expuestos en las secciones anteriores, que éstos poseen propiedades fisicoquímicas tales que la desulfuración de la molécula de DBT sobre ellos se da de manera prevalente por la ruta DDS. De hecho, las Tablas 5 y 6, que compilan los valores de las constantes de velocidad de DDS y HID muestran que  $k_{DDS}$  para Pd-Pt/Al(1,0) es dos órdenes de magnitud más grande que  $k_{HID}$  en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Con respecto al catalizador Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1), se puede apreciar que  $k_{DDS}$  es mayor a  $k_{HID}$  a altas temperaturas. Por tanto, en ambos casos se sugiere que la transformación de BF a CHB es poco probable (línea roja en la Figura 11).

**Tabla 5** Constantes de velocidad de hidrogenólisis de pseudo primer orden para la HDS DBT a diferentes temperaturas.

<i>T</i> (°C)	<i>k<sub>DDS</sub></i> (mmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )		
	<i>Pd-Pt/Al(1,0)</i>	<i>Pd-Pt/Si(1,0)</i>	<i>Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1)</i>
<b>310</b>	2,11	1,69	2,05
<b>330</b>	2,97	2,77	2,95
<b>350</b>	4,83	4,77	4,80
<b>380</b>	9,74	10,58	9,82
<b>396</b>	13,55	13,85	13,60

Para el catalizador Pd-Pt/Si(1,0) se observa una tendencia hacia la HDS por la ruta de hidrogenación. Sin embargo, se puede observar que cuando se alcanzan altas temperaturas los valores *k<sub>HID</sub>* permanecen constantes, mientras que los de *k<sub>DDS</sub>* aumentan, sugiriendo que la producción de BF se ve favorecida con el aumento de la temperatura de reacción. Este efecto puede, por tanto, ser consecuencia de la termodinámica de la reacción.

**Tabla 6** Constantes de velocidad de hidrogenación de pseudo primer orden para la HDS DBT a diferentes temperaturas.

<i>T</i> (°C)	<i>k<sub>HID</sub></i> (mmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )		
	<i>Pd-Pt/Al(1,0)</i>	<i>Pd-Pt/Si(1,0)</i>	<i>Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1)</i>
<b>310</b>	1,20	5,56	2,64
<b>330</b>	1,43	7,87	3,13
<b>350</b>	1,72	12,10	4,32
<b>380</b>	2,11	16,66	6,26
<b>396</b>	2,57	16,47	6,68

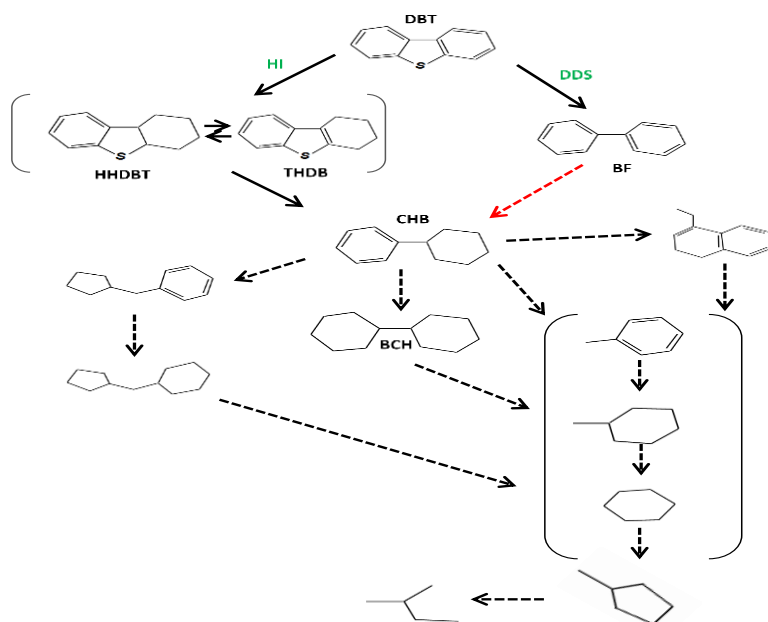
Por último, para los catalizadores Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5) y Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9), los resultados sugieren que debido a la alta cantidad de BF en comparación con la de CHB, se pudo haber favorecido la hidrogenación del BF a CHB, y que es a partir

de este último compuesto que se podrían estar generando los productos de rompimiento catalítico. Las tendencias en las Figuras 7 y 8 apoyan esta hipótesis.

### Esquema de reacción propuesto

De acuerdo a la evolución de los productos de reacción obtenidos para todos los catalizadores estudiados, junto con las constantes de velocidad de DDS y HID presentadas en las Tablas 5 y 6 para los catalizadores Pd-Pt/Al(1,0), Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1) y Pd-Pt/Si(1,0) sobre los cuales no se dio la transformación CHB a BF, se planteó un nuevo esquema de reacción para la HDS de DBT presentado en la Figura. 11. Este hallazgo, a diferencia de lo convencionalmente reportado en la literatura, toma en cuenta el desarrollo de un proceso de rompimiento catalítico de los productos de HDS del DBT. Para su completa descripción, el lector puede remitirse al Anexo F. Cabe notar que no se descarta la presencia de otros compuestos diferentes a los expuestos en el esquema, los cuales se encuentran en fase gaseosa y que, por tanto, no fueron analizados durante los experimentos.

**Figura 11** Esquema de reacción en la HDS de DBT en catalizadores Pd-Pt soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .



#### 4. CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron materiales mesoporosos de alta superficie específica y de diferentes propiedades cristalinas y ácido-base en función de la relación  $Si/(Si+Al)$  del material.
2. Se demostró la importancia de la relación  $Si/(Si+Al)$  en cuanto al balance ácido-base de los aluminosilicatos y cómo este balance es determinante en la reactividad del DBT en HDS.
3. Se pudo establecer que los catalizadores con alto contenido de Al presentan selectividad hacia la ruta de desulfuración directa (DDS).
4. Se encontró que los catalizadores con un contenido de Al menor al 50% tienden a presentar alta actividad hacia rompimiento catalítico de sus productos desulfurados, que puede ser atribuido a la formación de grupos ácidos en su estructura.
5. Se planteó un nuevo esquema de reacción en el proceso de HDS de DBT que incluye reacciones no observadas sobre catalizadores convencionales y que implica el rompimiento catalítico de las moléculas desulfuradas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Summaries of EU legislation. Quality of petrol and diesel fuels: sulphur and lead. [EN LÍNEA]. [Consultado en enero de 2014] disponible en: [http://europa.eu/legislation\\_summaries/internal\\_market/single\\_market\\_for\\_goods/motor\\_vehicles/interactions\\_industry\\_policies/l28077\\_en.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/motor_vehicles/interactions_industry_policies/l28077_en.htm).
- [2] International fuel quality center. [EN LÍNEA]. [Consultado enero de 2014] disponible en: <http://www.ifqc.org/NonMemberSearchResults.aspx?key=ppm>.
- [3] Office of transportation and air quality. EPA Sets Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards. [EN LÍNEA]. [Consultado Enero de 2014] disponible en: <http://www.epa.gov/otaq/documents/tier3/420f14009.pdf>.
- [4] European Automobile Manufacturers Association. World wide fuel charter. [EN LINEA]. [Consultado mayo de 2014] disponible en: [http://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide\\_Fuel\\_Charter\\_5ed\\_2013.pdf](http://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide_Fuel_Charter_5ed_2013.pdf).
- [5] Baldovino-Medrano, V.G., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S.A., Centeno A.; Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd–Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, J. Catal. 267 (2009) 129-139.
- [6] Laredo, G.C.; Efecto De Los Compuestos Nitrogenados Característicos Del Diesel En La Velocidad De Hidrodesulfuración Del Dibenzotiofeno. Mexico, 2001. Tesis de doctorado en ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana.
- [7] Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S.; Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catal. Today 153 (2010) 1-68.
- [8] Prins, R.; Catalytic hydrodenitrogenation. Adv. Catal., Academic Press, (2001) 399-464.

- [9] Bataille, F., Lemberon, J.L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., Kasztelan, S.; Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *J. Catal.* 191 (2000) 409-422.
- [10] Wang, Y., Sun, Z., Wang, A., Ruan, L., Lu, M., Ren, J., Li, X., C. Li, Hu, Y., Yao, P.; Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2324-2329.
- [11] Kaneda, K., Wada, T., Murata, S., Nomura, M.; Hydrocracking of Dibenzothiophenes Catalyzed by Palladium- and Nickel-Coloaded Y-type Zeolite, *Energy & Fuels* 12 (1998) 298-303.
- [12] Baldovino-Medrano, V.G., Giraldo S.A., Centeno, A.; Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 301 (2009) 127-133.
- [13] Houalla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderic, D.H., Gates, B.C.; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction network. *AIChE J.* 24 (1978) 1015.
- [14] Hossain, M.M.; Influence of noble metals (Rh, Pd, Pt) on Co-saponite catalysts for HDS and HC of heavy oil. *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 15-23.
- [15] Iwamatsu, E., Hayashi, E., Sanada, Y., Ahmed, S., Ali, S.A., Lee, A.K.K., Hamid, H., Yoneda, T.; Temperature-programmed desorption and reduction of sulfided alumina-pillared montmorillonite. *Appl. Catal., A* 179 (1999) 139-144.
- [16] Baldovino-Medrano, V.G., Giraldo, S.A., Centeno, A.; Highly HYD Selective Pd–Pt/support Hydrotreating Catalysts for the High Pressure Desulfurization of DBT Type Molecules. *Catal. Lett.* 130 (2009) 291-295.

- [17] Niquille-Röthlisberger, A., Prins, R.; Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt–Pd catalysts supported on amorphous silica–alumina. *Catal. Today* 123 (2007) 198-207.
- [18] Niquille-Röthlisberger, A., Prins, R.; Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts. *J. Catal.* 242 (2006) 207-216.
- [19] Baldovino-Medrano, V.G., Giraldo, S.A., Centeno, A.; The functionalities of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in simultaneous HDS and HDA reactions. *Fuel* 87 (2008) 1917-1926.
- [20] Yasuda, H., Kameoka, T., Sato, T., Kijima, N., Yoshimura, Y.; Sulfur-tolerant Pd–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation. *Appl. Catal., A* 185 (1999) 199-201.
- [21] Palace Carvalho, A.J., Ferreira, T., Estêvão Candeias, A.J., Prates Ramalho, J.P.; Molecular simulations of nitrogen adsorption in pure silica MCM-41 materials. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 729 (2005) 65-69.
- [22] Cai, Q., Luo, Z.-S., Pang, W.-Q., Fan, Y.-W., Chen, X.-H., Cui, F.Z.; Dilute Solution Routes to Various Controllable Morphologies of MCM-41 Silica with a Basic Medium. *Chem. Mater.* 13 (2001) 258-263.
- [23] Esquivel, M.D.; Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos. Argentina, 2011. Tesis doctoral. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales.
- [24] Caponetti, E., Pedone L., Saladino, M.L., Chillura Martino, D., Nasillo, G.; MCM-41-CdS nanoparticle composite material: Preparation and characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* 128 (2010) 101-107.

- [25] Ramirez, N.P.; Estudio de catalizadores NiMo modificados con fósforo soportados sobre silicatos y aluminosilicatos del tipo MMS activos en reacciones de hidrodesulfuración. Venezuela, 2009. Trabajo de grado, Universidad De Oriente Venezuela.
- [26] Blangenois, N., Florea, M., Grange, P., Silvy, R.P., Chenakin, S.P., Bastin, J.M., Kruse, N., Barbero, B.P., Cadús, L.; Influence of the co-precipitation pH on the physico-chemical and catalytic properties of vanadium aluminum oxide catalyst. *Appl. Catal., A* 263 (2004) 163-170.
- [27] Dimos, K., Stathi, P., Karakassides, M.A., Deligiannakis, Y.; Synthesis and characterization of hybrid MCM-41 materials for heavy metal adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 126 (2009) 65-71.
- [28] Acevedo, G.A.; Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con B y metales alcalinos utilizando el metodo de distribución de afinidad protonica (PADs). Colombia, 2009. Trabajo de grado, Universidad Industria de Santander CICAT.
- [29] Bandosz, T.J., Lin, C., Ritter, J.A.; Porosity and Surface Acidity of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Xerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 347-353.
- [30] Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I., Schwarz, J.A.. Proton Affinity Distributions of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides and their relationship to catalyst Activities for 1-Butene Isomerization. *J. Catal.* 157 (1995) 244-258.
- [31] Rudziński, W., Jagiełło, J., Grillet, Y.; Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 87 (1982) 478-491.
- [32] Becerra, E.A., Coronado, C.A., Estudio de la inhibición por la presencia de aromáticos sobre la reacción de hidrodesulfuración de una carga simula tipo

diésel. Colombia, 2009. Trabajo de grado, universidad industrial de santander CICAT.

[33] Fogler, H. S., Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Pearson educación, Mexico, (2008), pp. 841-842.

[34] Satterfield, C.N., Sherwood, T.K.; The role of diffusion in catalysis, Addison Wesley publishing Company, INC. Massachusetts, (1963), pp. 7-9, 90-91.

[35] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.; Assessment of Surface Area, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999, pp. 167, 204-213, 439-442.

[36] Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti R.A., Rouquerol J., T. Siemieniowska; Reporting physisorption data for gas/solid system, with special to the determination of surface area and porosity. Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.

[37] Chen, F., Huang, L., Yang, X., Wang, Z.; Synthesis of Al-substituted MCM-41 and MCM-48 solid acids with mixed cationic–anionic surfactants as templates. Mater. Lett. 109 (2013) 299-301.

[38] Chen, C.-Y., Li, H.-X., Davis, M.E.; Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. Microporous Mater. 2 (1993) 17-26.

[39] Berteau, P., Delmon, B., Dallons, J.L., Van Gysel, A.; Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction. Appl. Catal., A 70 (1991) 307-323.

[40] Iwanami, K., Sakakura, T., Yasuda, H.. Efficient catalysis of mesoporous Al-MCM-41 for Mukaiyama aldol reactions. Catal. Commun. 10 (2009) 1990-1994.

[41] Knözinger, R.P.H; Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. Catal. Rev. 17:1 (1978) 31-70.

- [42] ILLER, R.K.; *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*. Soil Science, 80 (1955) 86.
- [43] Defossé, C., Canesson, P., Rouxhet, P.G., Delmon, B.; Surface characterization of silica-aluminas by photoelectron spectroscopy. *J. Catal.* 51 (1978) 269-277.
- [44] Leydier, F., Chizallet, C., Chaumonnot, A., Digne, M., Soyer E., Quoineaud, A.-A., Costa, D., Raybaud, P.; Brønsted acidity of amorphous silica–alumina: The molecular rules of proton transfer. *J. Catal.* 284 (2011) 215-229.
- [45] Pérez-Martínez, D.J., Gaigneaux, E.M., Giraldo, S.A., Centeno, A.; Interpretation of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 335 (2011) 112-120.
- [46] La Parola, V., Deganello, G., Scirè, S., Venezia, A.M.; Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol–gel prepared aluminosilicates. *J. Solid State Chem.* 174 (2003) 482-488.
- [47] Mora, I.D., Méndez, E., Duarte, L.J., Giraldo, S.A.; Effect of support modifications for CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Appl. Catal., A* 474 (2014) 59-68.
- [48] Hernandez, L.M., Desempeño de catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina modificada con K en hidrodeseoxigenación de bioaceites. Colombia, 2013 Trabajo de grado, Universidad Industria de Santander CICAT.
- [49] Cheng, M., Kumata, F., Saito, T., Komatsu, T., Yashima, T.; Preparation and characterization of Mo catalysts over AlMCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extruded supports. *Appl. Catal., A* 183 (1999) 199-208.

[50] Song, W., Liu, X., Jing, T., Deng Q.; Characterization and Catalytic Properties of Al-MCM-41 Mesoporous Materials Grafted with Tributyltin Chloride. *Chin. J. Chem. Eng.* 20 (2012) 900-905.

## BIBLIOGRAFÍA

Acevedo, G.A.; Caracterización de la superficie de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con B y metales alcalinos utilizando el metodo de distribución de afinidad protonica (PADs). Colombia, 2009. Trabajo de grado, Universidad Industria de Santander CICAT.

Baldovino-Medrano, V.G., Eloy, P., Gaigneaux, E. M., Giraldo, S.A., Centeno A.; Development of the HYD route of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over Pd–Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *J. Catal.* 267 (2009) 129-139.

Baldovino-Medrano, V.G., Giraldo S.A., Centeno, A.; Reactivity of dibenzothiophene type molecules over Pd catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 301 (2009) 127-133.

Baldovino-Medrano, V.G., Giraldo, S.A., Centeno, A.; Highly HYD Selective Pd–Pt/support Hydrotreating Catalysts for the High Pressure Desulfurization of DBT Type Molecules. *Catal. Lett.* 130 (2009) 291-295.

Baldovino-Medrano, V.G., Giraldo, S.A., Centeno, A.; The functionalities of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in simultaneous HDS and HDA reactions. *Fuel* 87 (2008) 1917-1926.

Bandosz, T.J., Lin, C., Ritter, J.A.; Porosity and Surface Acidity of SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Xerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 198 (1998) 347-353.

Bataille, F., Lemberon, J.L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., Kasztelan, S.; Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *J. Catal.* 191 (2000) 409-422.

Becerra, E.A., Coronado, C.A., Estudio de la inhibición por la presencia de aromáticos sobre la reacción de hidrodesulfuración de una carga simula tipo

diésel. Colombia, 2009. Trabajo de grado, universidad industrial de santander CICAT.

Berteau, P., Delmon, B., Dallons, J.L., Van Gysel, A.; Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction. *Appl. Catal., A* 70 (1991) 307-323.

Blangenois, N., Florea, M., Grange, P., Silvy, R.P., Chenakin, S.P., Bastin, J.M., Kruse, N., Barbero, B.P., Cadús, L.; Influence of the co-precipitation pH on the physico-chemical and catalytic properties of vanadium aluminum oxide catalyst. *Appl. Catal., A* 263 (2004) 163-170.

Cai, Q., Luo, Z.-S., Pang, W.-Q., Fan, Y.-W., Chen, X.-H., Cui, F.Z.; Dilute Solution Routes to Various Controllable Morphologies of MCM-41 Silica with a Basic Medium. *Chem. Mater.* 13 (2001) 258-263.

Caponetti, E., Pedone L., Saladino, M.L., Chillura Martino, D., Nasillo, G.; MCM-41-CdS nanoparticle composite material: Preparation and characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* 128 (2010) 101-107.

Chen, C.-Y., Li, H.-X., Davis, M.E.; Studies on mesoporous materials: I. Synthesis and characterization of MCM-41. *Microporous Mater.* 2 (1993) 17-26.

Chen, F., Huang, L., Yang, X., Wang, Z.; Synthesis of Al-substituted MCM-41 and MCM-48 solid acids with mixed cationic–anionic surfactants as templates. *Mater. Lett.* 109 (2013) 299-301.

Cheng, M., Kumata, F., Saito, T., Komatsu, T., Yashima, T.; Preparation and characterization of Mo catalysts over AlMCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extruded supports. *Appl. Catal., A* 183 (1999) 199-208.

Contescu, C., Popa, V.T., Miller, J.B., Ko, E.I., Schwarz, J.A.. Proton Affinity Distributions of  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  mixed oxides and their relationship to catalyst Activities for 1-Butene Isomerization. *J. Catal.* 157 (1995) 244-258.

Defossé, C., Canesson, P., Rouxhet, P.G., Delmon, B.; Surface characterization of silica-aluminas by photoelectron spectroscopy. *J. Catal.* 51 (1978) 269-277.

Dimos, K., Stathi, P., Karakassides, M.A., Deligiannakis, Y.; Synthesis and characterization of hybrid MCM-41 materials for heavy metal adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* 126 (2009) 65-71.

Esquivel, M.D.; Síntesis, caracterización y aplicaciones de materiales periódicos mesoporosos organosilícicos. Argentina, 2011. Tesis doctoral. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales.

European Automobile Manufacturers Association. World wide fuel charter. [EN LINEA]. [Consultado mayo de 2014] disponible en: [http://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide\\_Fuel\\_Charter\\_5ed\\_2013.pdf](http://www.acea.be/uploads/publications/Worldwide_Fuel_Charter_5ed_2013.pdf).

Fogler, H. S., Elementos de ingeniería de las reacciones químicas, Pearson educación, Mexico, (2008), pp. 841-842.

Hernandez, L.M., Desempeño de catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina modificada con K en hidrodeshidrogenación de bioaceites. Colombia, 2013 Trabajo de grado, Universidad Industria de Santander CICAT.

Hossain, M.M.; Influence of noble metals (Rh, Pd, Pt) on Co-saponite catalysts for HDS and HC of heavy oil. *Chem. Eng. J.* 123 (2006) 15-23.

Houalla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderic, D.H., Gates, B.C.; Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : The reaction network. *AIChE J.* 24 (1978) 1015.

ILER, R.K.; The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Soil Science, 80 (1955) 86.

International fuel quality center. [EN LÍNEA]. [Consultado enero de 2014] disponible en: <http://www.ifqc.org/NonMemberSearchResults.aspx?key=ppm>.

Iwamatsu, E., Hayashi, E., Sanada, Y., Ahmed, S., Ali, S.A., Lee, A.K.K., Hamid, H., Yoneda, T.; Temperature-programmed desorption and reduction of sulfided alumina-pillared montmorillonite. Appl. Catal., A 179 (1999) 139-144.

Iwanami, K., Sakakura, T., Yasuda, H.. Efficient catalysis of mesoporous Al-MCM-41 for Mukaiyama aldol reactions. Catal. Commun. 10 (2009) 1990-1994.

Kaneda, K., Wada, T., Murata, S., Nomura, M.; Hydrocracking of Dibenzothiophenes Catalyzed by Palladium- and Nickel-Coloaded Y-type Zeolite, Energy & Fuels 12 (1998) 298-303.

Knözinger, R.P.H; Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. Catal. Rev. 17:1 (1978) 31-70.

La Parola, V., Deganello, G., Scirè, S., Venezia, A.M.; Effect of the Al/Si atomic ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates. J. Solid State Chem. 174 (2003) 482-488.

Laredo, G.C.; Efecto De Los Compuestos Nitrogenados Característicos Del Diesel En La Velocidad De Hidrodesulfuración Del Dibenzotiofeno. Mexico, 2001. Tesis de doctorado en ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana.

Leydier, F., Chizallet, C., Chaumonnot, A., Digne, M., Soyer E., Quoineaud, A.-A., Costa, D., Raybaud, P.; Brønsted acidity of amorphous silica-alumina: The molecular rules of proton transfer. J. Catal. 284 (2011) 215-229.

Mora, I.D., Méndez, E., Duarte, L.J., Giraldo, S.A.; Effect of support modifications for CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ASA catalysts in the hydrodeoxygenation of guaiacol. *Appl. Catal., A* 474 (2014) 59-68.

Niquille-Röthlisberger, A., Prins, R.; Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts. *J. Catal.* 242 (2006) 207-216.

Niquille-Röthlisberger, A., Prins, R.; Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts supported on amorphous silica-alumina. *Catal. Today* 123 (2007) 198-207.

Office of transportation and air quality. EPA Sets Tier 3 Motor Vehicle Emission and Fuel Standards. [EN LÍNEA]. [Consultado Enero de 2014] disponible en: <http://www.epa.gov/otaq/documents/tier3/420f14009.pdf>.

Palace Carvalho, A.J., Ferreira, T., Estêvão Candeias, A.J., Prates Ramalho, J.P.; Molecular simulations of nitrogen adsorption in pure silica MCM-41 materials. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 729 (2005) 65-69.

Pérez-Martínez, D.J., Gaigneaux, E.M., Giraldo, S.A., Centeno, A.; Interpretation of the catalytic functionalities of CoMo/ASA FCC-naphtha-HDT catalysts based on its acid properties. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 335 (2011) 112-120.

Prins, R.; Catalytic hydrodenitrogenation. *Adv. Catal., Academic Press*, (2001) 399-464.

Ramirez, N.P.; Estudio de catalizadores NiMo modificados con fósforo soportados sobre silicatos y aluminosilicatos del tipo MMS activos en reacciones de hidrodesulfuración. Venezuela, 2009. Trabajo de grado, Universidad De Oriente Venezuela.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.; Assessment of Surface Area, Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999, pp. 167, 204-213, 439-442.

Rudziński, W., Jagiełło, J., Grillet, Y.; Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: Evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption. J. Colloid Interface Sci. 87 (1982) 478-491.

Satterfield, C.N., Sherwood, T.K.; The role of diffusion in catalysis, Addison Wesley publishing Company, INC. Massachusetts, (1963), pp. 7-9, 90-91.

Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti R.A., Rouquerol J., T. Siemieniowska; Reporting physisorption data for gas/solid system, with special to the determination of surface area and porosity. Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.

Song, W., Liu, X., Jing, T., Deng Q.; Characterization and Catalytic Properties of Al-MCM-41 Mesoporous Materials Grafted with Tributyltin Chloride. Chin. J. Chem. Eng. 20 (2012) 900-905.

Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S.; Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catal. Today 153 (2010) 1-68.

Summaries of EU legislation. Quality of petrol and diesel fuels: sulphur and lead. [EN LÍNEA]. [Consultado en enero de 2014] disponible en: [http://europa.eu/legislation\\_summaries/internal\\_market/single\\_market\\_for\\_goods/motor\\_vehicles/interactions\\_industry\\_policies/l28077\\_en.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/motor_vehicles/interactions_industry_policies/l28077_en.htm).

Wang, Y., Sun, Z., Wang, A., Ruan, L., Lu, M., Ren, J., Li, X., C. Li, Hu, Y., Yao, P.; Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/MCM-41. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2324-2329.

Yasuda, H., Kameoka, T., Sato, T., Kijima, N., Yoshimura, Y.; Sulfur-tolerant Pd–Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aromatic hydrogenation. *Appl. Catal., A* 185 (1999) 199–201.

## ANEXOS

### Anexo A Criterio para la ausencia de limitaciones difusionales [33-34]

Un criterio para determinar la ausencia de efectos de difusión en reacciones catalíticas heterogéneas corresponde a un valor del factor de efectividad generalizado ( $\eta$ ) mayor a 0,95. Para tal fin, es necesario el cálculo del módulo de Thiele ( $\phi$ ), con el cual se ha demostrado que los efectos de difusión son insignificantes ( $\eta > 0,95$ ) para una reacción de primer orden cuando  $\phi \leq 1,0$ .

El módulo de Thiele fue calculado a partir de la expresión.  $\phi = R \sqrt{\frac{k \cdot \rho_p}{D}}$ . Donde: R es el radio de partícula, k es la constante de velocidad (tal como se determinó en los ensayos catalíticos presentados aquí),  $\rho$  es la densidad de la partícula y D es el coeficiente de difusión. Este último es calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$D_{12} = \frac{0,001858T^{3/2}[(M_1 + M_2)/M_1M_2]^{1/2}}{P\sigma_{12}^2\Omega_D}$$

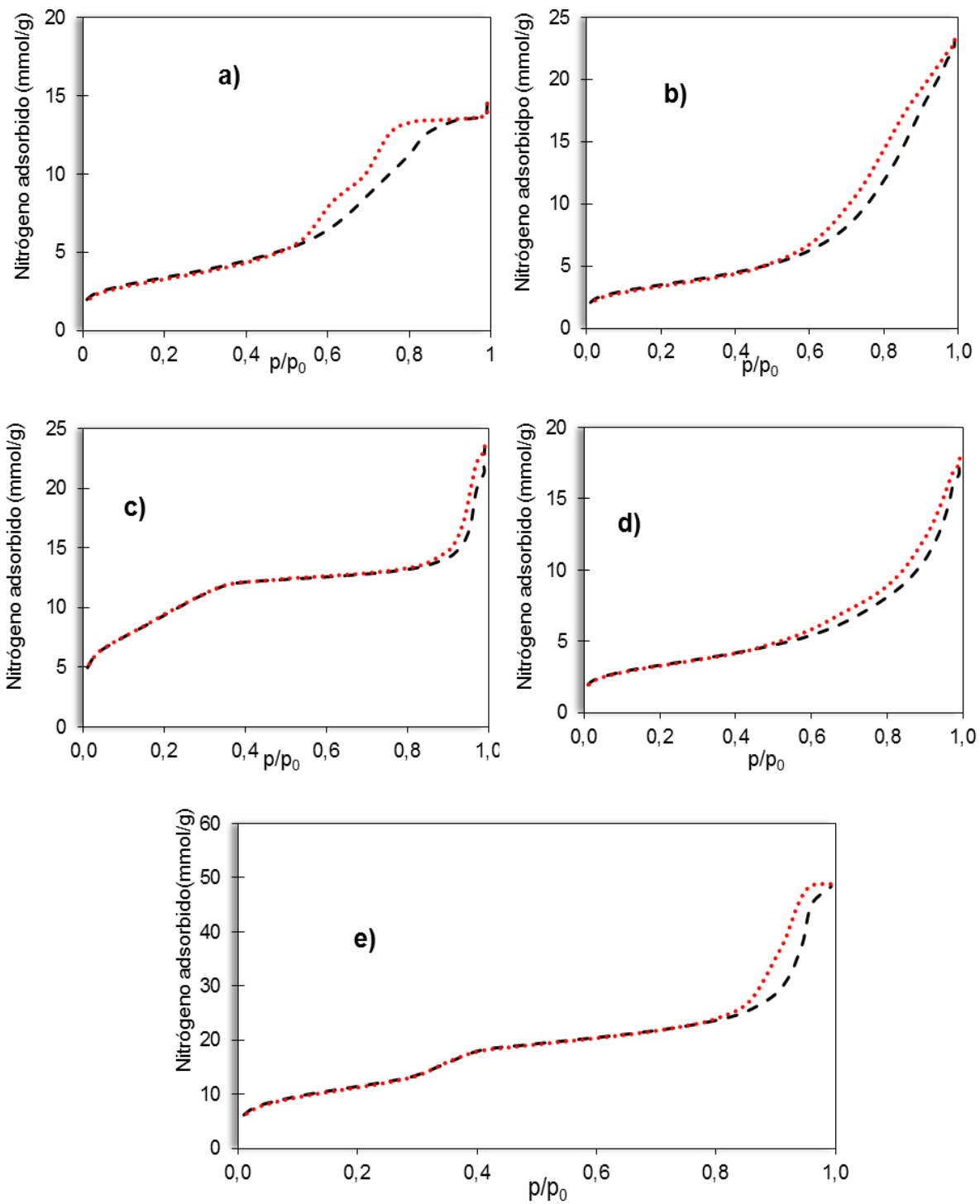
Aquí, T es la temperatura de reacción en escala K, M1 y M2 son los pesos moleculares de las dos especies (H<sub>2</sub> y DBT), P es la presión total,  $\Omega_D$  es la integral de colisión tomada del libro de Satterfield *et al.* [34], y  $\sigma_{12}$  es el promedio de las constantes de fuerza de Lennard-Jones para cada gas, calculada a partir de la formula  $\sigma = 1,18V_b^{1/3}$ , donde  $V_b$  es el volumen molar.

Obtenido  $\phi$ , el factor de efectividad generalizado fue calculado a partir de  $\eta = \frac{3}{\phi^2}(\phi \coth \phi - 1)$ . Los resultados son resumidos a continuación:

<i>T</i> (°C)	<i>Módulo de Thiele φ</i>				
	<i>Pd-Pt/ Al(1,0)</i>	<i>Pd-Pt/ Al(0,9)Si(0,1)</i>	<i>Pd-Pt/ Al(0,5)Si(0,5)</i>	<i>Pd-Pt/ Al(0,1)Si(0,9)</i>	<i>Pd-Pt/ Si(1,0)</i>
<b>310</b>	0,01130	0,1077	0,01964	0,013212	0,009744
<b>330</b>	0,010980	0,012104	0,021804	0,016579	0,011889
<b>350</b>	0,015531	0,014892	0,026878	0,019326	0,015594
<b>360</b>	*No R	*No R	0,030266	0,020794	*No R
<b>380</b>	0,021234	0,020490	0,036231	0,023244	0,021462
<b>396</b>	0,025431	0,023644	*No R	0,025447	0,023017

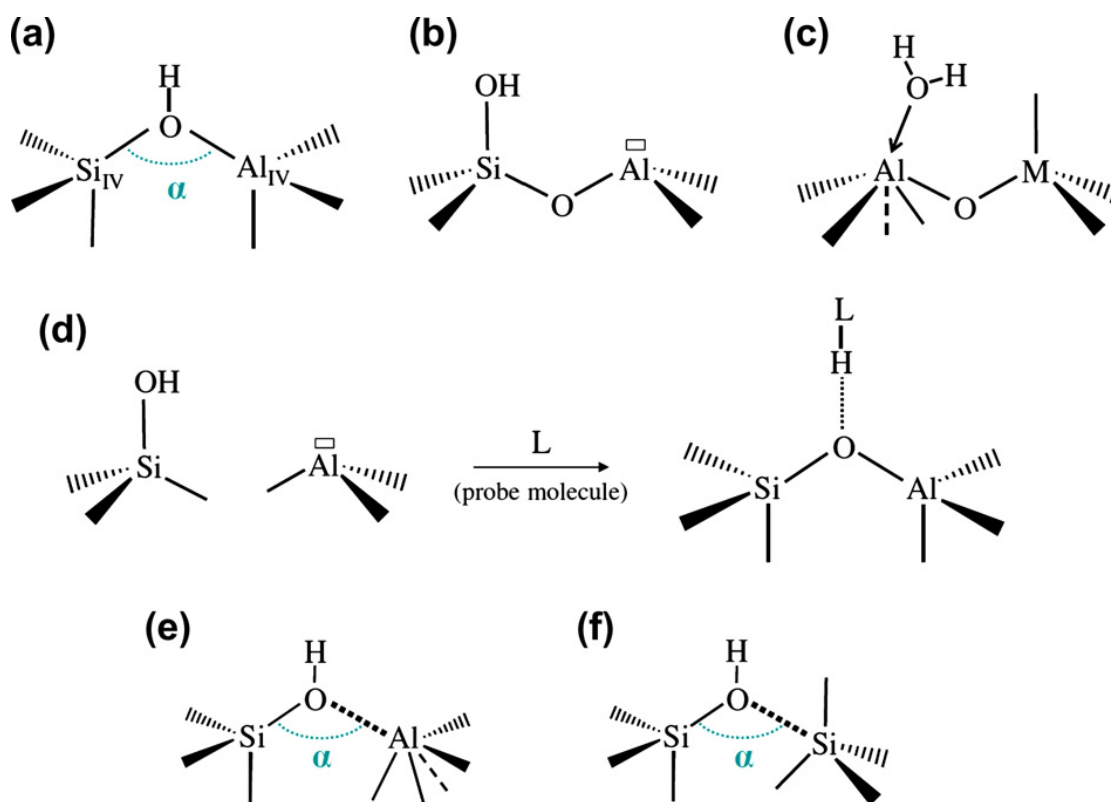
<i>T</i> (°C)	<i>Factor de efectividad generalizado η</i>				
	<i>Pd-Pt/ Al(1,0)</i>	<i>Pd-Pt/ Al(0,9)Si(0,1)</i>	<i>Pd-Pt/ Al(0,5)Si(0,5)</i>	<i>Pd-Pt/ Al(0,1)Si(0,9)</i>	<i>Pd-Pt/ Si(1,0)</i>
<b>310</b>	0,99991	0,9999225	0,9999743	0,999988	0,9999367
<b>330</b>	0,99999	0,999990	0,999968	0,999982	0,999991
<b>350</b>	0,99998	0,999985	0,999952	0,999975	0,999984
<b>360</b>	*No R	*No R	0,999939	0,999971	*No R
<b>380</b>	0,99997	0,999972	0,999912	0,999964	0,999969
<b>396</b>	0,99995	0,999963	*No R	0,999957	0,999965

**Anexo B.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para catalizadores Pd-Pt/Al(z)Si(1-z). a) Pd-Pt/Al(1,0); b) Pd-Pt/Al(0,9)Si(0,1); c) Pd-Pt/Al(0,1)Si(0,9); d) Pd-Pt/Al(0,5)Si(0,5); e) Pd-Pt/Si(1,0). Adsorción - - - ; desorción ..... .



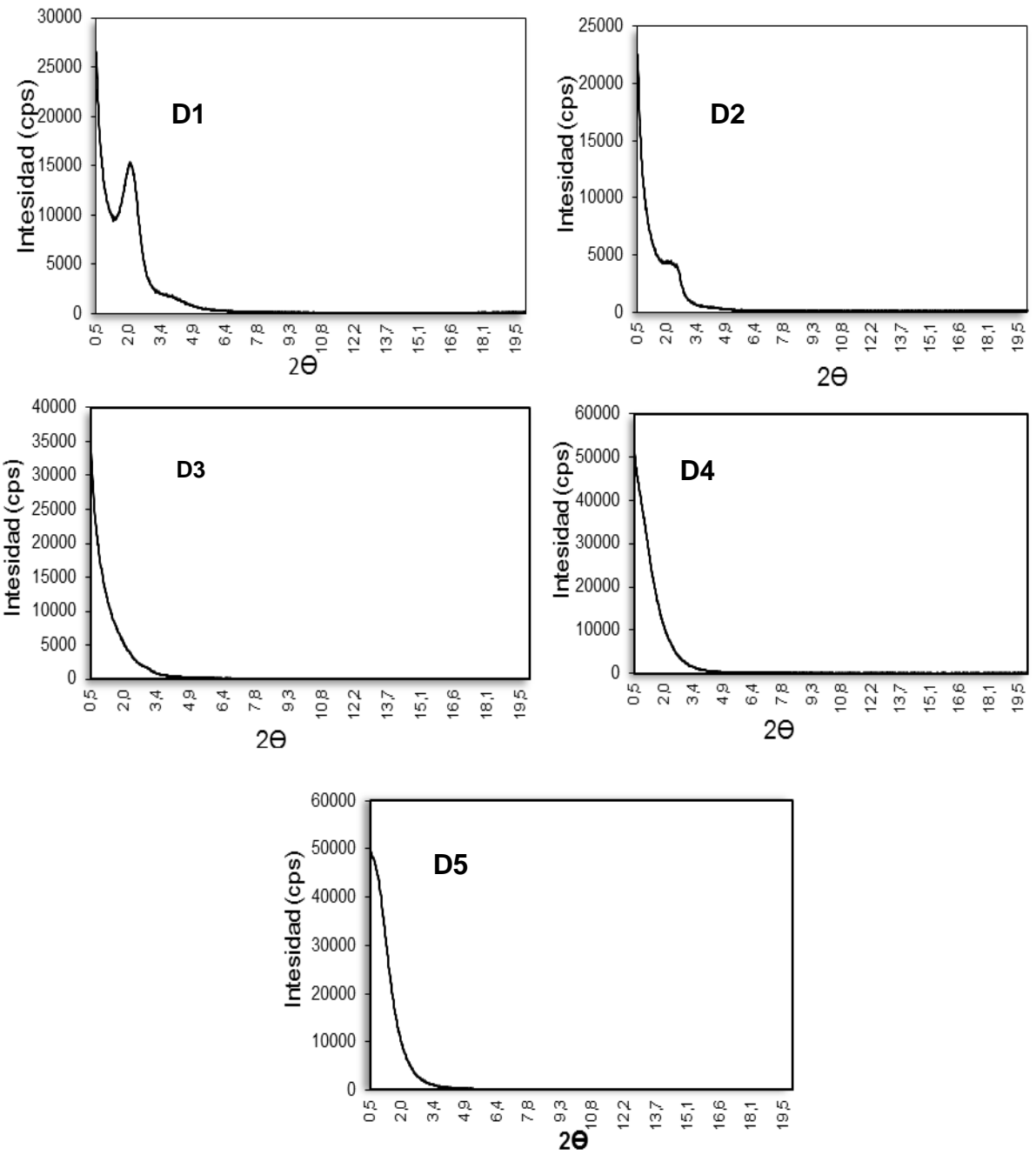
### Anexo C. Grupos mixtos propuestos en la literatura para aluminosilicatos

A continuación se presentan los grupos mixtos reportados por Leydier *et al.* [44], para materiales  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

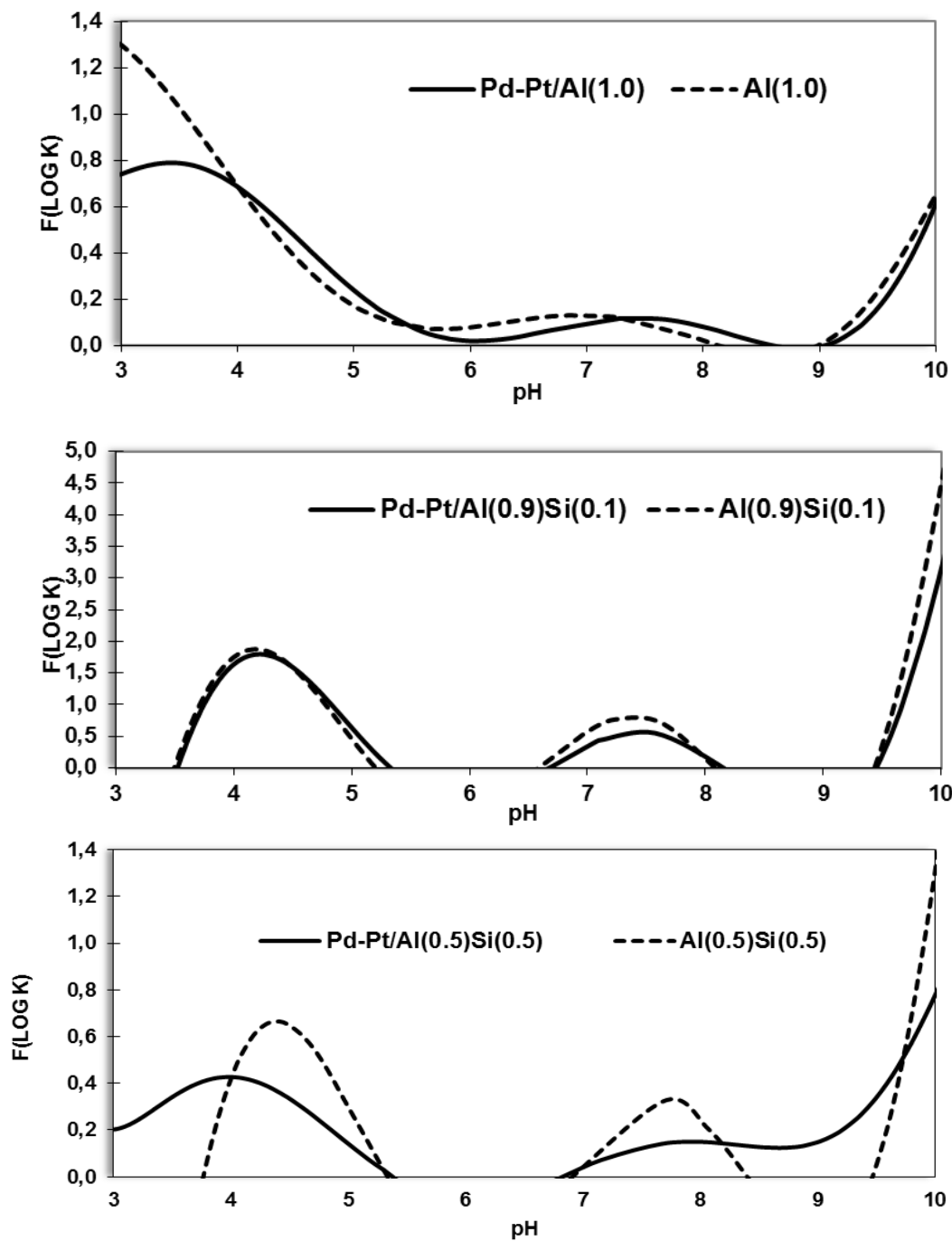


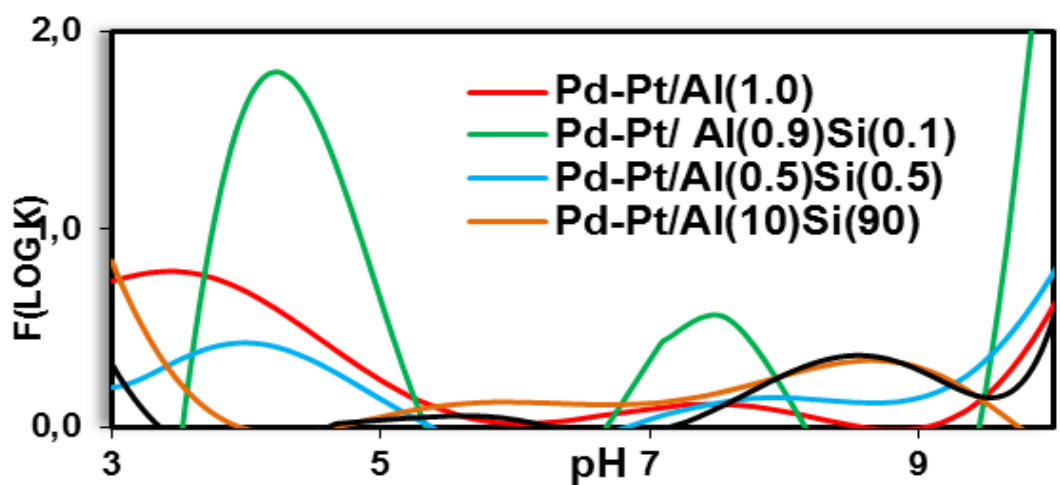
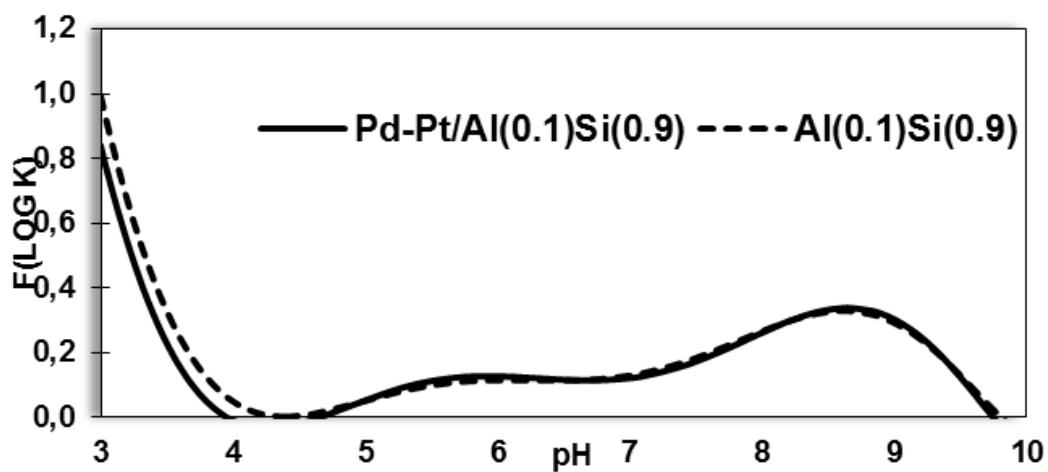
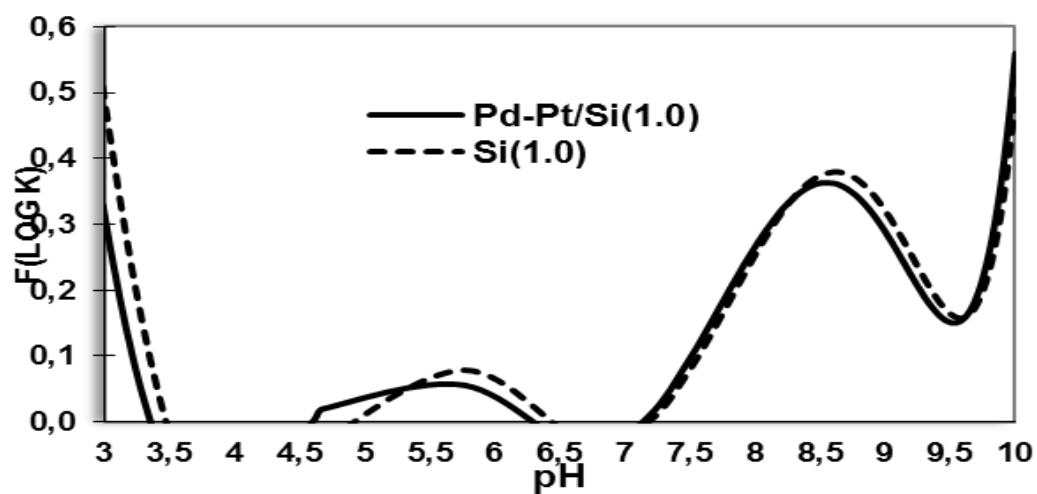
En esta Figura se puede apreciar los grupos OH que podrían estar en la superficie de las ASAs, modelos propuestos a partir de experimentos (a-d) y cálculos DFT (a, c, e, y f): (a) grupo  $\text{Si}(\text{OH})\text{-Al}$  de una zeolita, (b) silanol en las cercanías de átomos de aluminio, (c) moléculas de agua en átomos de Al, (d) molécula sonda inducida en puentes de silanoles específicos, (e) silanoles pseudo-puente alumínicas PBS-Al, (f) silanoles pseudo-puente silícicos PBS-Si.

**Anexo D. Perfiles de difracción de rayos-X para los soportes: D1) Si(1,0); D2) Al(0,1)Si(0,9); D3) Al(0,5)Si(0,5); D4) Al(0,9)Si(0,1); D5) Al(1,0)**


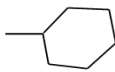
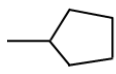

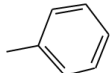
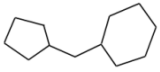
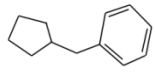
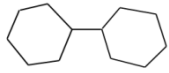
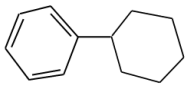
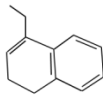


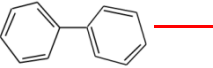
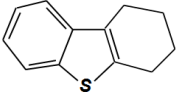
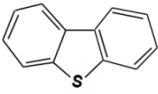
## Anexo E Curvas PAD catalizadores y soportes



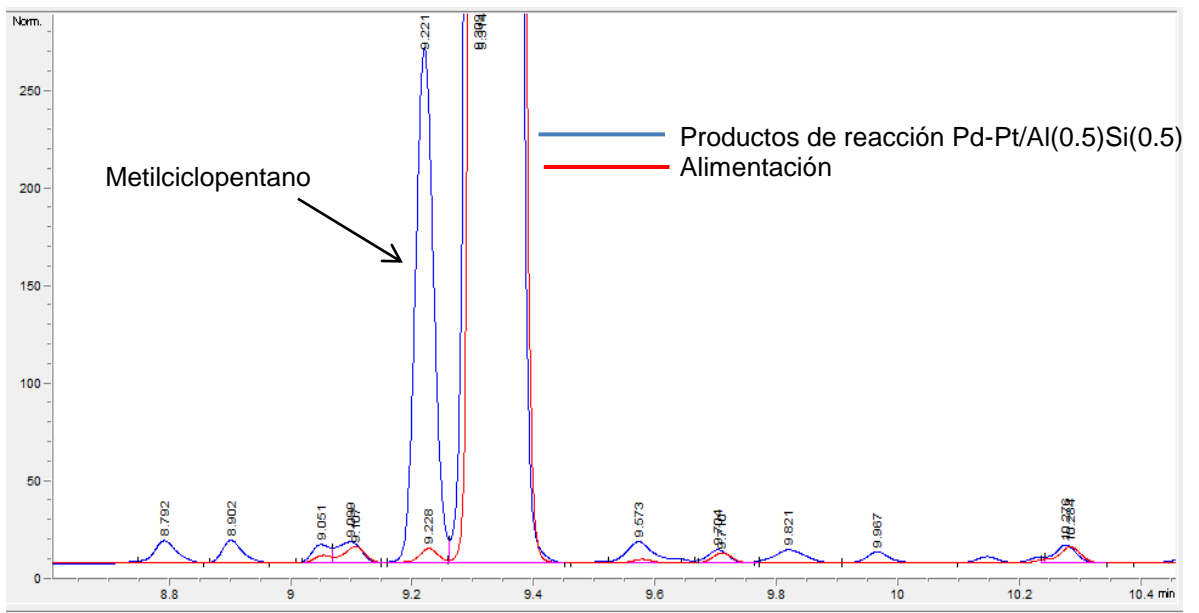
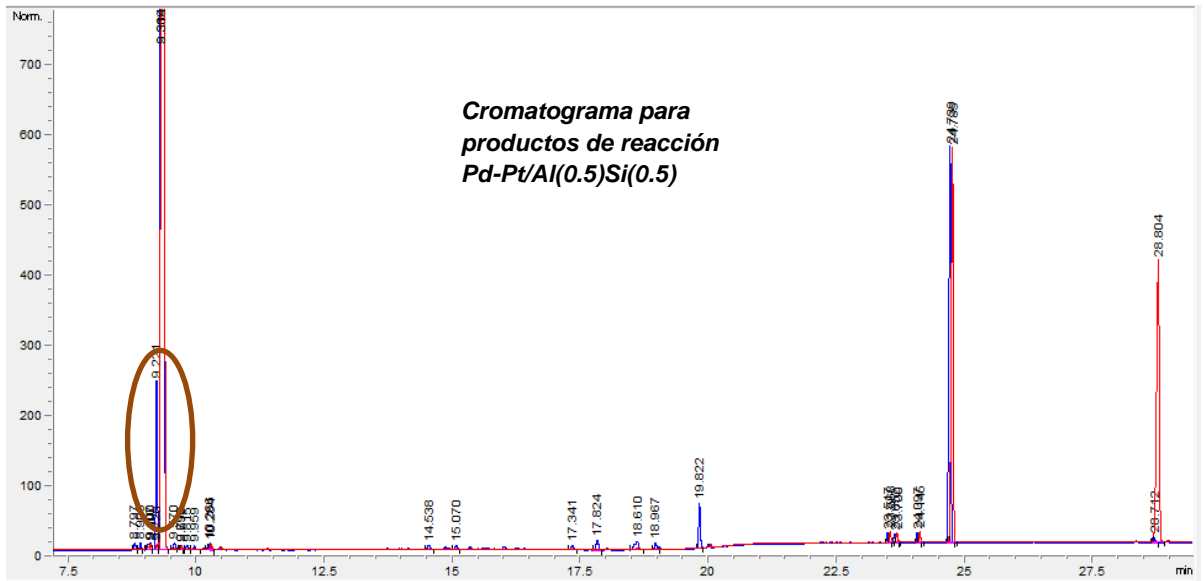


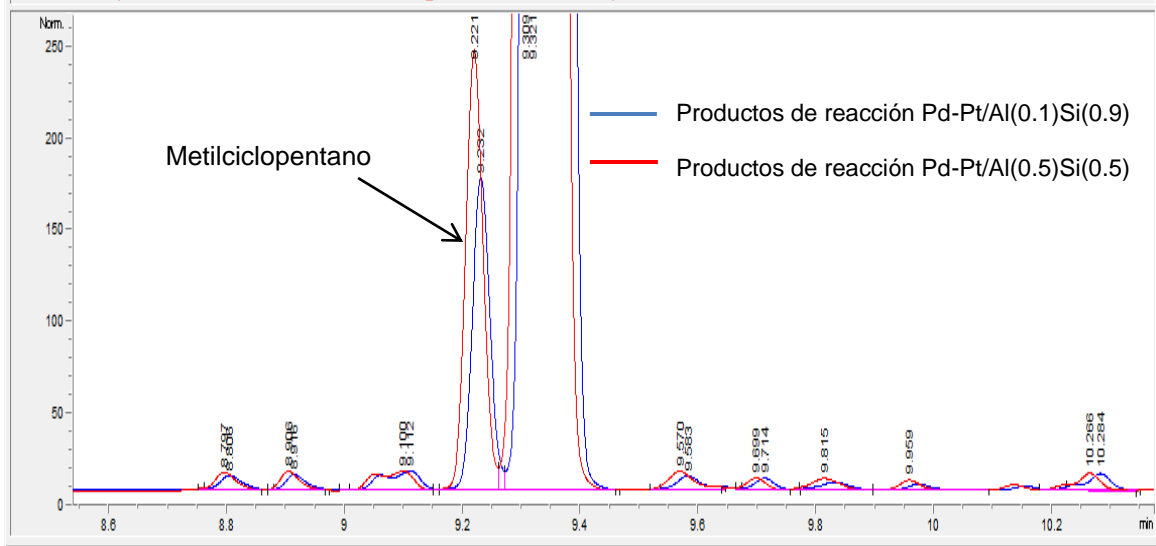
**Anexo F** *Productos de reacción, identificados con GC-MS más relevantes para los catalizadores; Pd-Pt/Al(0.5)Si(0.5), Pd-Pt/Al(0.1)Si(0.9)*

<b>Tiempo de retención min</b>	<b>Compuesto identificado</b>	<b>Factor de identificación (%)</b>	<b>Esquema</b>
1.36	2- Metilbutano	91	
1.503	Metilciclohexano	94	
1.420	Metilciclopentano	91	
1.459	Ciclohexano	93	
1.547	Tolueno	90	
2.847	(Ciclopentil-metil)ciclohexano	92	
2.963	Ciclopentilfenilmetano	72	
3.001	Biciclohexil	90	
3.068	ciclohexilbenceno	97	
3.145	Naftaleno, 4-etil-1,2-dihidro	58	

<b>3.370</b>	Bifenilo	95	
<b>4.852</b>	Hexadecano	98	
<b>7.331</b>	Tetra-hidrodibenzotiofeno	95	
<b>7.623</b>	Dibenzotiofeno	97	

**Anexo G** Cromatogramas de los productos de reacción con los catalizadores que presentaron rompimiento catalítico: Pd-Pt/Al(0.5)Si(0.5) y Pd-Pt/Al(0.1)Si(0.9).





**Anexo H** Constantes globales de velocidad de pseudo primer orden de la HDS de DBT para catalizadores Pd-Pt soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

<i>T</i> (°C)	<i>K</i> <sub>HDS</sub> (mmol.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )				
	<i>Pd-Pt/Al</i> (1,0)	<i>Pd-Pt/Al</i> (0,9) <i>Si</i> (0,1)	<i>Pd-Pt/Al</i> (0,5) <i>Si</i> (0,5)	<i>Pd-Pt/Al</i> (0,1) <i>Si</i> (0,9)	<i>Pd-Pt/Si</i> (1,0)
<b>310</b>	3,31	4,68	10,20	5,83	7,25
<b>330</b>	4,39	6,08	12,64	9,09	10,64
<b>350</b>	6,55	9,13	18,01	12,21	16,87
<b>360</b>	-	-	21,57	13,94	-
<b>380</b>	11,85	16,08	28,06	17,15	27,24
<b>396</b>	16,12	20,28	-	20,06	30,32