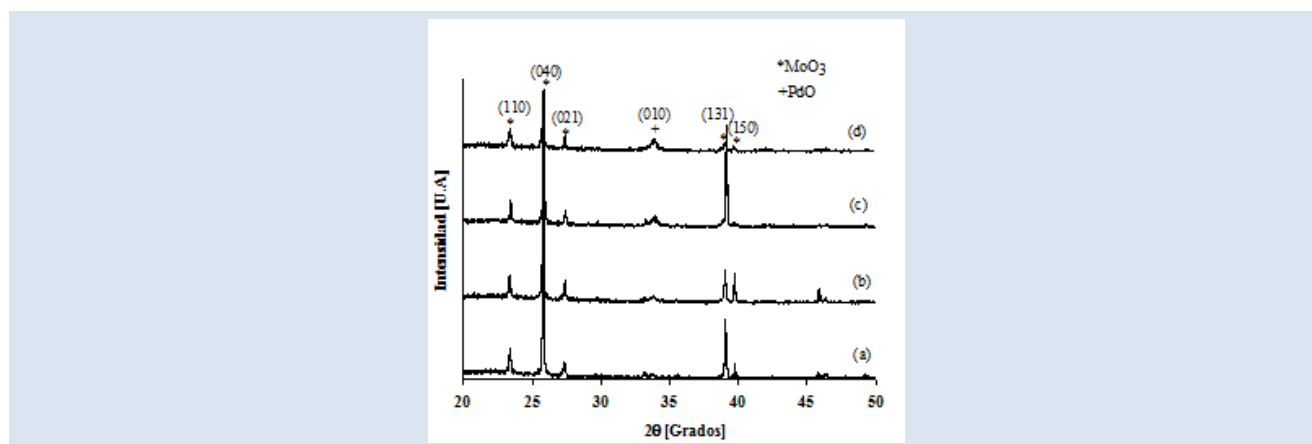


EFFECTO DEL Pd EN CATALIZADORES MESOPOROSOS Pd-Mo/MCM-41 EN EL HIDROTRATAMIENTO DE MOLÉCULAS MODELOS

Ernesto Bastardo-González^{1*}, Emira Rosales², Paulino Betancourt³, Franklin J. Méndez⁴ y Joaquín L. Brito⁵

1: Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre, Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies. Cumaná, Venezuela. 2: Universidad de Oriente-Núcleo de Anzoátegui, Escuela de Cursos Básicos. Puerto la Cruz, Venezuela. 3: Universidad Central de Venezuela, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes. Caracas, Venezuela. 4: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Laboratorio de Fotónica de Geles. Ciudad de México, México. 5: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies. Caracas, Venezuela.

* e-mail: ernieluis@hotmail.com



RESUMEN

Se prepararon catalizadores por impregnación incipiente sucesiva, con molibdeno como fase activa al 12% en peso, promovido con paladio a 0, 1, 2 y 3% en peso soportados en un tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41. El análisis por difracción de rayos X del soporte mostró un patrón de cuatro reflexiones características de la estructura hexagonal de este material, mientras que los catalizadores mostraron las fases oxídicas de MoO₃ ortorrómbico y PdO tetragonal. La fisisorción de N₂ mostró que el soporte tenía un área específica de 920 m²/g y una isoterma del Tipo IV, típica de materiales mesoporosos. Por otro lado, los catalizadores presentaron áreas específicas menores e isotermas Tipo IV que reflejaron que retenían la naturaleza mesoporosa. Las imágenes obtenidas por MEB revelaron una morfología típica del material MCM-41 de partida en todos los catalizadores y no se pudieron distinguir las otras fases de los metales impregnados. Todos los catalizadores fueron activos en las pruebas usadas, siendo el material 2%Pd-Mo/MCM-41 el que presentó el mejor desempeño de todas las reacciones.

Palabras Claves: Hidrotratamiento, MCM-41, Catalizadores, Pd-Mo.

EFFECT OF THE Pd ON Pd-Mo/MCM-41 MESOPOROUS CATALYSTS IN THE HYDROTREATING OF MODEL MOLECULES

ABSTRACT

Catalysts with molybdenum as active phase at 12% wt. promoted with palladium at 0, 1, 2 and 3% wt. supported on a mesoporous molecular sieves MCM-41 type were prepared by successive incipient impregnation. X-ray diffraction analysis showed that the mesoporous support presented a pattern of four reflections characteristic of the hexagonal structure of this material, while the catalysts showed the MoO₃ orthorhombic and PdO tetragonal oxide phases. N₂ physisorption isotherms showed that the support had a specific area of 920 m²/g and a type IV isotherm, typical of mesoporous materials. On the other hand, the catalysts presented lower specific surface areas and type IV isotherms that indicated the retention of the mesoporous nature. SEM images exhibited that the morphology of the parent MCM-4 was retained in all catalysts, and any other phases of the impregnated metals were not distinguished. All catalysts were active in the catalytic tests. 2%Pd-Mo/MCM-41 catalyst presented the best performance in all the reactions.

Keywords: Hydrotreatment, MCM-41, Catalysts, Pd-Mo.

1. INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento comprende un grupo de procesos muy importantes que involucra, principalmente, reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo, eliminando de forma significativa las impurezas presentes en las corrientes del crudo destilado por la reacción de éstos con H_2 a presiones relativamente elevada. Este proceso de refinación comprende, entre otras, las reacciones de hidrodesulfuración (HDS, remoción de azufre), hidrodesnitrogenación (HDN, remoción de nitrógeno), hidrodesmetalización (HDM, remoción de metales), hidrodesoxigenación (HDO, remoción de oxígeno), hidrodesaromatización (HDA, remoción de aromáticos), hidrogenación de compuestos olefínicos (HDI) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK) [1].

Los procesos de HDS, HDN, HDA y HDM de las fracciones del petróleo, como los estudiados en este trabajo, son algunos de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, debido a que a medida que el crudo es más pesado, el contenido de contaminantes como azufre, nitrógeno, compuestos aromáticos y metales son mayores, por lo que se han generado diversos estudios para disminuir su contenido usando catalizadores comerciales, principalmente a base de Mo. Además de su importancia ambiental, la eliminación de estos y otros contaminantes evitan algunos problemas operacionales como la corrosión de los equipos y motores donde se usan los derivados del petróleo. Durante estas reacciones catalíticas, los compuestos orgánicos contaminados son transformados en hidrocarburos con algunos productos secundarios, como por ejemplo: H_2S y NH_3 para los procesos de HDS y HDN, respectivamente [2].

En la literatura se han reportado diversos trabajos de catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd, encontrado algunos resultados muy interesantes, y en donde la gran mayoría han sido preparados usando Al_2O_3 como soporte. Igualmente, el Pd ha sido soportado en algunos tamices moleculares para diferentes reacciones, tales como hidrogenación [3], oxidación selectiva [4], hidrogenólisis [5], entre otras. Para el caso de sistemas bimetálicos Pd-Mo, se pueden mencionar algunos de los más relevantes, como el realizado por Díaz-Cónsul *et al.* [6], en donde se prepararon estos catalizadores soportado en

Al_2O_3 modificados con SiO_2 y MCM-41 para la reducción de NO con CO. Igualmente, de Mello *et al.* [7] estudiaron la reducción de NO con acetaldehído usando estos catalizadores soportados en Al_2O_3 con dos contenidos de Mo (8 y 20% en peso). Por otro lado, Fernández *et al.* [8] presentaron los resultados del desempeño de catalizadores de Pd/ Al_2O_3 y Pd-Metal/ Al_2O_3 (Metal = Mo, V y Pb) en la hidrogenación de aceite de girasol. Mientras que Saïd y Ghorbel [9] prepararon y caracterizaron catalizadores de Pd-Mo soportado en zeolitas HY y NaY, con el objetivo de estudiar el efecto del Mo en las propiedades del Pd, usando la reacción de combustión del metano como prueba de su comportamiento catalítico. Además, Tonetto y Damiani [10] prepararon catalizadores Pd-Mo/ α - Al_2O_3 por impregnación húmeda con precursores organometálicos. Estos investigadores compararon el desempeño de estos catalizadores en la reducción catalítica selectiva de NO por CH_4 con los correspondientes catalizadores de Pd y Mo soportados en Al_2O_3 . En la mayoría de estos estudios se pudo observar la mejora en el comportamiento catalítico cuando se usaba el Pd como co-metal en los catalizadores basados en Mo, independientemente del soporte utilizado.

Debido a los interesantes resultados observados en las investigaciones anteriores sobre catalizadores de Pd-Mo, manteniendo fijas las proporciones de ambos metales y mayormente usando Al_2O_3 como soporte, en este trabajo se buscó estudiar catalizadores Pd-Mo, variando el porcentaje en peso del Pd usando un material mesoporoso MCM-41 como soporte, aprovechando sus superiores propiedades texturales, para ser probados en reacciones de hidrotratamiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de MCM-41

Para la preparación del soporte mesoporoso se siguió el método descrito por Méndez *et al.* [11]. Primero, se preparó una disolución mezclando 150 ml de agua desionizada y 14 ml de hidróxido de tetrametilamonio al 25% en volumen con agitación constante. Posteriormente, muy lentamente se agregaron 18,3 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio, hasta obtener una disolución transparente, y se agitó por aproximadamente 30 min a 60 °C. Por otra parte, se disolvieron 12 g de sílice fumante en una solución de 100 ml de agua desionizada y 16 g de hidróxido de

sodio, igualmente, bajo agitación magnética constante a 60 °C. Se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente, y posteriormente se añadió por goteo a la disolución preparada con el surfactante. Se ajustó el pH de la mezcla a aproximadamente 9 con la adición de ácido sulfúrico diluido, y se agitó durante 2 h a 60 °C. El gel obtenido se dejó en añejamiento por 24 h, se recuperó el sólido por filtración al vacío, se lavó con agua destilada, y se secó en una estufa a 70 °C durante toda la noche. Finalmente, se calcinó a 550 °C, durante 8 h, para así obtener el material mesoporoso puro de óxido de silicio MCM-41.

2.2 Preparación de catalizadores

La cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio tetrahidratado se disolvió en 50 ml de agua desionizada. Seguidamente, se añadieron 2,5 g del MCM-41, y se agitó continuamente a 70 °C hasta total sequedad. El sólido resultante se secó en la estufa a 80 °C durante toda la noche, para luego ser calcinado en una mufla a 500 °C por 5 h. Posteriormente, la cantidad requerida de cloruro de paladio se disolvió en 50 ml de agua desionizada. Se agregó el sólido calcinado anteriormente conteniendo al molibdeno, y se procedió de forma similar a la descrita anteriormente, manteniendo la agitación constante a 70 °C hasta completa sequedad. El sólido se secó toda la noche y se calcinó a 500 °C por 5 h. Así se obtuvieron los catalizadores con 12% en peso de molibdeno y 0, 1, 2 y 3% en peso de paladio sobre el soporte MCM-41. Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

2.3 Caracterización fisicoquímica

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de Cu K α (1.5456 Å), y filtro de Ni con una velocidad de paso de 0,02°/segundo en el rango 1-10°/2 θ y 20-50°/2 θ . Las propiedades texturales fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del N₂ líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de adsorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente

desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de 10⁻² Torr. La morfología fue observada a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX) a través del modo de emisión de energía dispersada.

2.4 Medidas de actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados y caracterizados antes de ser utilizados en las reacciones de hidrotratamiento fueron sometidos a un pretratamiento de sulfuración.

2.4.1 Pre-tratamiento de sulfuración

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de sulfuración previo a las diversas pruebas de comportamiento catalítico. Para activar los catalizadores que se usaron durante las pruebas de HDS de benzotiofeno, HDA de tolueno y HDN de piridina se usó un flujo de alimentación de 66,6% en volumen de heptano y 33,3% de dimetildisulfuro, con un flujo de hidrógeno de 4,4 L/h, a una presión de 1 bar y una temperatura de 350 °C. Mientras que para activar los catalizadores para las pruebas de HDM se usó un flujo de alimentación de 66,6% en volumen de decalina y 33,3% de dimetildisulfuro, con un flujo de hidrógeno de 6 L/h a la misma presión y temperatura que en los casos anteriores.

2.4.2 Reacción de hidrotratamiento

Las reacciones de HDS de benzotiofeno, HDN de piridina y HDA de tolueno fueron llevadas a cabo en un sistema de alta presión en línea con un cromatógrafo de gas (Intersmat IGC 131) equipado con una columna capilar (WCOT fumedsilica, CP Sil-5 CB de Chrompack). Los productos fueron inyectados a través de una válvula Valco de inyección automática. Las tuberías fueron recubiertas y calentadas para evitar la condensación de los reactantes y productos. Los procesos de HDA, HDS y HDN fueron llevados a cabo en ese orden.

La reacción de HDM (en este caso definido como hidrodessorfización, HDP) de vanadiloctaetilporfirina fue llevada a cabo en un sistema de alta presión de flujo continuo. En este caso, una solución de vanadiloctaetilporfirina en decahidronaftaleno conteniendo dimetilsulfuro, para mantener un ambiente sulfurante, fue usado como flujo de alimentación. Los productos de reacción fueron analizados por espectroscopia UV-visible, midiendo el decrecimiento en las bandas a y b de la

metaloporfirina y no la reducción del contenido del metal en la disolución, como lo define el proceso de HDM, por lo que la actividad se expresó como hidrodesporfirización (HDP). En la literatura, es usualmente encontrado que la HDP está bien correlacionada con la HDM.

Las conversiones en HDS, HDA, HDN e HDP fueron medidas por cada 15 min por 90 min. En la Tabla 1 se resumen las condiciones para cada prueba.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El patrón de difracción de rayos X de bajo ángulo del material MCM-41 calcinado se muestra en la Figura 1. En esta se puede observar que el difractograma muestra una reflexión basal en el plano (100) y tres de menos intensidad en los planos (110), (200) y (210), las cuales son atribuidas a la estructura hexagonal ampliamente reportada en la bibliografía [12,13]. Igualmente, en el inserto de esta figura también se observan los valores de las distancias interplanares de las señales observadas, y de modo comparativo los valores presentados en la Ref. 13. La diferencia entre los valores radica en que en el estudio de referencia el material mesoporoso fue sintetizado por tratamiento hidrotérmico a 150 °C por 48 h, el cual no fue usado en este trabajo, obteniéndose materiales con parámetros cristalinicos mayores. Por otro lado, en la Figura 2 se aprecia los patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores (0-3%)Pd-12%Mo/MCM-41. En este se aprecian cinco reflexiones a 23,3°, 25,7°, 27,3°, 38,6° y 39,7°/2θ correspondientes a los planos cristalinicos (110), (040), (021), (131) y (150) de la fase cristalina de MoO₃ de estructura ortorrómbica y red primitiva (JCPDS 76-1003) [14]. También, se puede observar una reflexión en el plano (010) a 34,0°/2θ, correspondiente a la fase cristalina de PdO en su forma tetragonal de red primitiva (JCPDS 85-0624) [14], la cual se hace más intensa a medida que

se incrementa la proporción de Pd en los catalizadores, siendo, más visible en el catalizador con un porcentaje másico de paladio de 3%. Este resultado confirma la presencia de las fases oxídica de ambos componentes metálicos en el soporte.

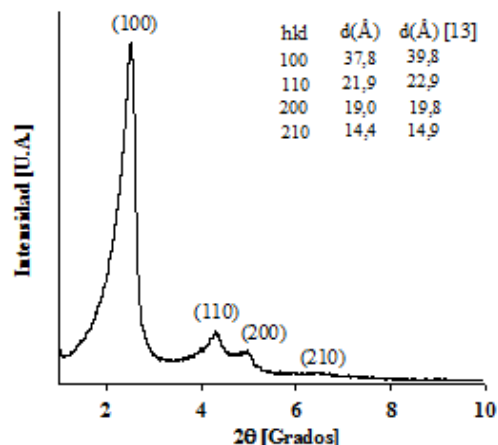


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de bajo ángulo del material MCM-41 calcinado.

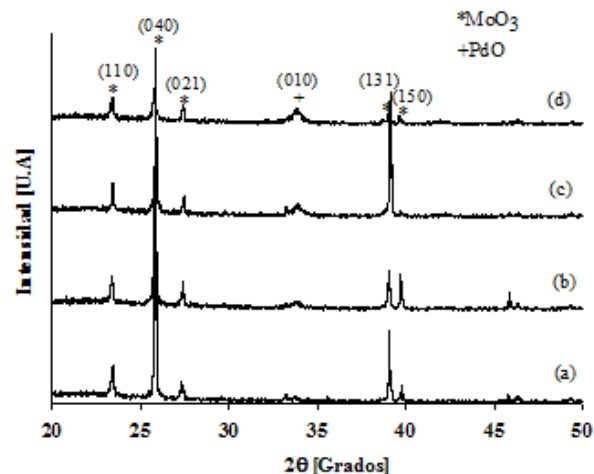


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 (a) 0% Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd.

Tabla 1. Condiciones experimentales utilizadas para las pruebas catalíticas realizadas.

Proceso	Alimentación	Condiciones experimentales
HDS	Heptano 90% + benzotiofeno 10%	FH = 6 L/h, P = 33bar, T = 300 °C
HDA	Heptano 68% + DMDS 2% + Tolueno 30%	FH = 6 L/h, P = 60 bar, T = 350 °C
HDN	Heptano 88% + DMDS 2% + Piridina 10%	FH = 6 L/h, P = 33 bar, T = 573 °C
HDP	Decalina 98% + DMDS 2% + VOOEP 5 x 10 ⁻⁴ mol/L	FH = 15 L/h, P = 80 bar, T = 300°C

FH = flujo de hidrógeno. DMDS = dimetildisulfuro, VOOEP = vanadiloctaetilporfirina

En la Tabla 2 se muestran las propiedades texturales del MCM-41 usado como soporte y de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41. En esta se puede observar que el área específica del MCM-41 puro de óxido de silicio es de 920 m²/g, el cual es un valor típico de este tipo de tamices moleculares mesoporosos. También, se puede notar que al impregnar el Mo en el soporte MCM-41 el área disminuye a 718 m²/g, lo cual puede ser debida al posible bloqueo de los poros producto de la migración de ésta fase oxidica hacia el interior, así como al aumento de la densidad. Asimismo, se pueden apreciar disminuciones considerables del área a medida que se impregnó el Pd en las proporciones de 1, 2 y 3% en peso, siendo estos valores 684, 646 y 601 m²/g, respectivamente. Con ello se puede decir que a medida que aumenta la cantidad de Pd en el catalizador, éste afecta el valor área, puesto que aparte de los posibles efectos ya mencionados, el precursor de paladio (PdCl₂) usada para la impregnación del promotor no se descompone totalmente con las calcinaciones, y se queda en el material final, produciendo daños estructurales. También es notable que todos estos factores estén claramente relacionados con las disminuciones de V_p. El aumento observado en los valores en D_{BJH} puede estar asociado a un efecto “steaming” cuando se calcinaron los precursores de los metales en el soporte.

Como se muestra en la Figura 3(a) el MCM-41 exhibe una isoterma de adsorción-desorción del Tipo IV, la cual es característica de sólidos mesoporosos, con un llenado de poros a presiones relativas P/P₀ < 0,2 (formación de monocapa), correspondiente al llenado de poros de menor tamaño (microporos),

luego se observa una inflexión bien aguda a presiones relativas P/P₀ > 0,2 que corresponde a condensación capilar en mesoporos con tamaños de poro uniformes. A presiones relativas medias-altas se aprecia un lazo de histéresis del tipo H4, producto de espacios abiertos inter-partículas. Por su parte en la Figura 3(b), muestra una distribución de tamaño de poro estrecha para el soporte entre 25-30 Å, donde se observa un máximo centrado alrededor de 28 Å. Este resultado era esperado, debido a que el material fue preparado sin tratamiento hidrotérmico, como se ha realizado en la mayoría de los trabajos [15]. Igualmente, en la Figura 4 revela las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41. Estas isotermas son también del Tipo IV características de materiales mesoporosos, aunque se observa un decrecimiento en el paso correspondiente a la condensación capilar, y el lazo de histéresis a presiones relativas medias-altas se hace más notable, lo que implica que la presencia de las fases óxicas impregnadas promociona un mayor apilamiento de partículas, posiblemente de los óxidos MoO₃ y PdO observados por difracción de rayos X (Figure 2). Este resultado también sugiere que los materiales retienen la naturaleza mesoporosa del soporte usado.

En la Tabla 2 también se muestran los porcentajes de cada elemento presente en los materiales (0-3%)Pd-12%Mo/MCM-41. Es notorio que las relaciones porcentuales arrojan cantidades experimentales aproximadas a los valores teóricos. También, se observa la tendencia que la cantidad de paladio en los catalizadores aumenta de acuerdo a la cantidad impregnada, lo cual refuerza el resultado obtenido por difracción de rayos X.

Tabla 2. Propiedades texturales y análisis elemental (% en masa) del MCM-41 de partida y de los catalizadores.

<i>Material</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>	<i>V_p (cm³/g)</i>	<i>D_{BJH} (Å)</i>	<i>%Si</i>	<i>%O</i>	<i>%Pd</i>
MCM-41	920	0,79	29			
0%Pd-Mo/MCM41	718	0,65	31	32,58	53,12	0,00
1%Pd-Mo/MCM41	684	0,60	32	31,20	56,58	0,52
2%Pd-Mo/MCM41	646	0,52	33	31,69	56,93	1,27
3%Pd-Mo/MCM41	601	0,42	33	30,93	57,06	2,01

S_{BET} = Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; V_p = Volumen de poro determinado a una presión relativa de 0,99; D_{BJH} = Diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de adsorción.

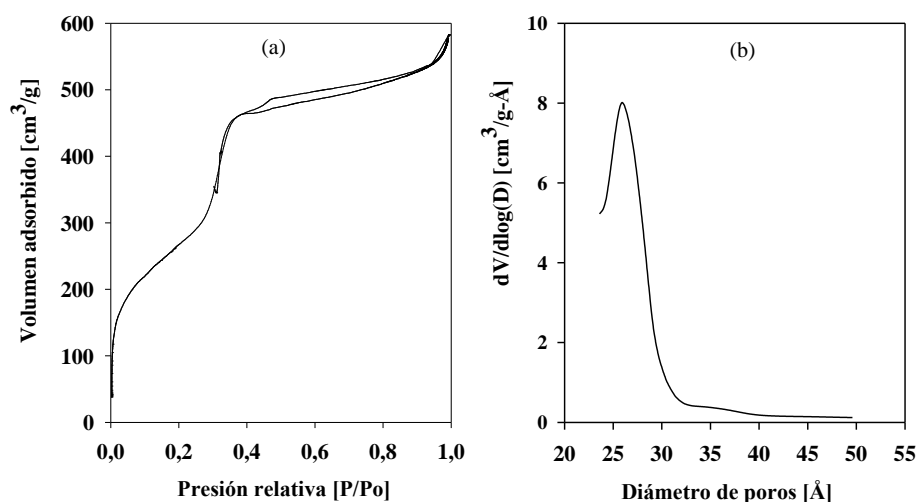


Figura 3. (a) Isotherma de adsorción-desorción y (b) distribución de tamaño de poros del material MCM-41.

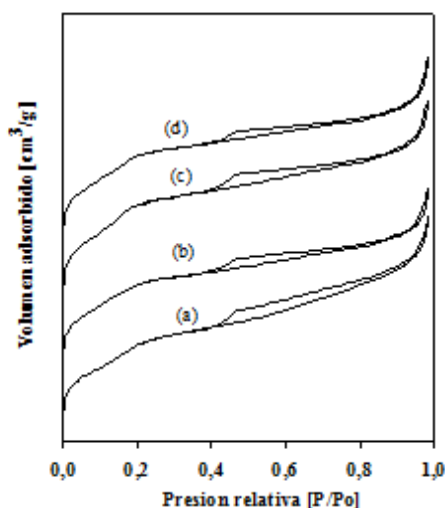


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 (a) 0% Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd.

Las micrografías obtenidas MEB del material MCM-41 se puede observar en la Figura 5. En esta figura se observa básicamente que el sólido de partida presenta una morfología de partículas esféricas, característica de este tipo de materiales y, de tamaño variado, desde unas pocas micras hasta conglomerados de tamaños superiores a los 10 μm .

Por otro lado, la Figura 6 muestra las micrografías MEB de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 sintetizados. En estas se aprecian, igual al material de partida, las mismas partículas esféricas atribuidas al MCM-41. Además, no se aprecian las fases de los óxidos metálicos impregnados en la superficie del soporte. En la mayoría de los casos también se observan conglomerados de menor tamaño, lo que implica que los tratamientos realizados durante el proceso de impregnación si causaron un efecto importante.

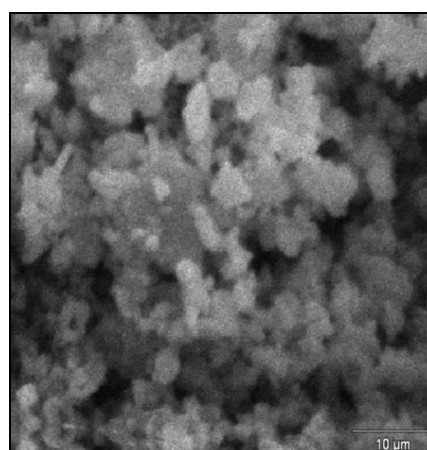


Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de barrido del material MCM-41.

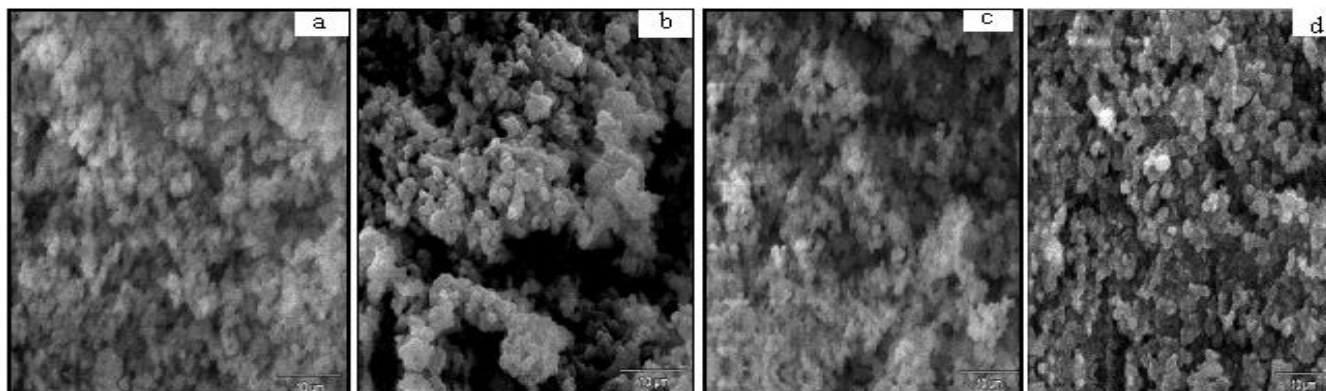


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los catalizadores PdMo/MCM-41 (a) 0%Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd.

En la Figura 7 se muestran las gráficas del porcentaje de conversión en función del tiempo para los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 usados en las distintas reacciones (HDS de benzotiofeno, HDA de tolueno, HDN de piridina e HDP de vanadiloctaetilporfirina). En todos los casos, para la

reacción de HDP de vanadiloctaetilporfirina los catalizadores comienzan con un 100% de conversión, pero se desactivan dramáticamente hasta valores cercanos al 20% e inferiores, con excepción del catalizador 1%Pd-Mo/MCM-41, que termina la reacción en aproximadamente 41% de conversión a

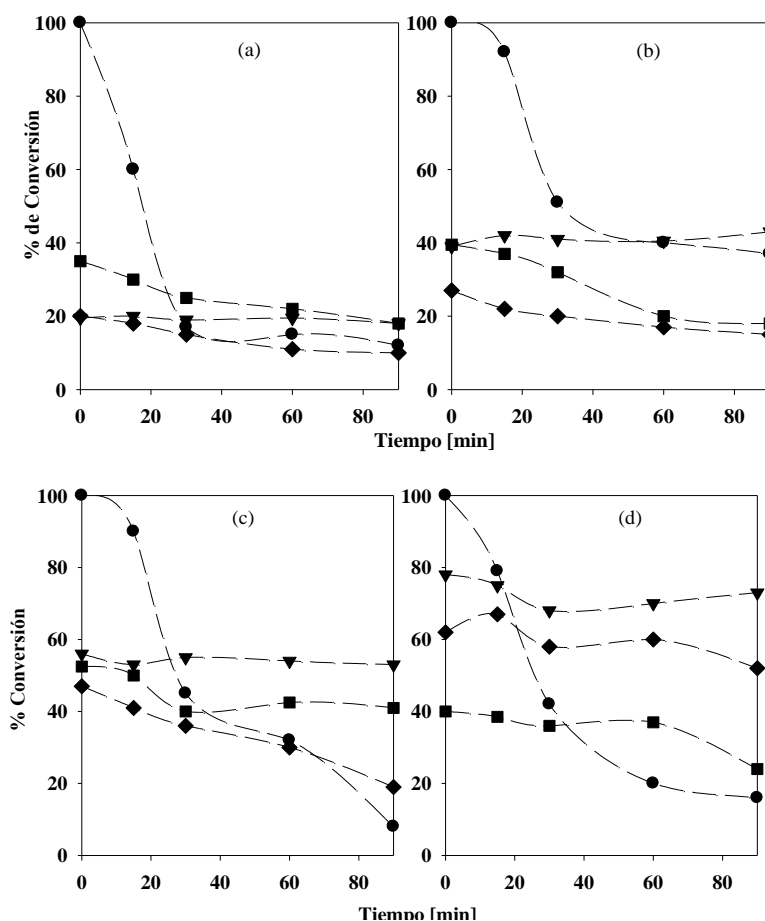


Figura 7. Actividad catalítica de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 (a) 0%Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd para las pruebas de hidrotratamiento: ●HDP-vanadiloctaetilporfirina, ◆HDS-benzotiofeno, ▼HDA-tolueno, ■HDN-piridina.

los 90 min de reacción. Esto podría deberse a la formación de sulfuro de vanadio que envenena rápidamente a los catalizadores y a la deposición de coque, producto de los procesos de craqueo de la porfirina, y, por lo tanto, el catalizador 1%Pd es el más adecuado en cuanto al contenido de paladio para esta reacción, mientras que porcentajes mayores son más fácilmente desactivados. En cuanto a las demás pruebas catalíticas, se aprecia que la presencia de paladio en los diversos catalizadores incrementa la actividad catalítica de los sólidos, en comparación con el catalizador sin la incorporación de este metal. Para la reacción de HDA de tolueno, se observa un incremento considerable de la actividad catalítica con la cantidad de paladio incorporado en los sólidos. Esto sugiere que, a pesar que los sustratos aromáticos sencillos presentan baja reactividad, por la estabilización resonante del sistema conjugado, la presencia de paladio crea más sitios activos para la adsorción del tolueno, y promueve una mayor tendencia a la formación de complejo- π [16], para la final formación del metil-ciclohexano, sin un grado de desactivación considerable. Por otro lado, se observa también un considerable aumento en la actividad catalítica para la reacción de HDN de piridina y un bajo grado de desactivación. Este resultado podría ratificar que esta reacción procede favorablemente a través de hidrogenación directa del sustrato para la formación de piperidina, es decir, se favorece por efecto cinético y un mayor contenido de paladio en los catalizadores favorece este proceso. Posterior proceso de hidrogenólisis y continuos procesos de hidrogenación producen una mezcla final de hidrocarburos y se elimina el nitrógeno en forma de amoníaco, y para estos sustratos un 2% de paladio es la cantidad necesaria para obtener el mejor catalizador. A mayores cantidades de paladio decae el porcentaje de conversión, posiblemente a un taponamiento de los poros y menor acceso a los sitios activos del catalizador. Por otro lado, al ser el dibenzotiofeno una molécula más compleja y refractaria se necesita una mayor cantidad de paladio para que la reacción de hidrosulfuración proceda vía hidrogenación directa, por eso se observa que el catalizador más idóneo para esta reacción es el 3%Pd-Mo/MCM-41, y que el porcentaje de conversión se incrementa con la cantidad de paladio en el catalizador. De hecho, es importante señalar que cuando se usaron todos los sólidos con paladio se observó la aparición del tetrahidrobenzotiofeno como producto, el cual estuvo ausente cuando se usó

el catalizador 0% Pd, lo que indica que la reacción se ve favorecida por la hidrogenación directa del sustrato y a una mayor cantidad del metal impregnado. En conclusión, se puede afirmar que la presencia de paladio tiene un claro efecto en la eficacia y actividad catalítica de los sólidos preparados, y en la mayoría de los casos su presencia está relacionada a una mayor actividad catalítica en las pruebas realizadas en este trabajo. De los catalizadores sintetizados, se puede sugerir que el 2%Pd-Mo/MCM-41 es el más efectivo para todas las pruebas de hidrotreamiento estudiadas.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores Pd-Mosoportados sobre un tamiz molecular MCM-41, manteniendo constante el contenido en peso de Mo y variando en contenido de Pd (0, 1, 2 y 3%). Todos los catalizadores preparados fueron activos en las reacciones de hidrotreamiento estudiadas, el catalizador 2%Pd-Mo/MCM-41 mostró una mejor conversión de las moléculas modelos estudiadas con un menor grado de desactivación, a excepción de la reacción de HDP de vanadiloctaetilporfirina, lo que indica que el Pd puede ser usado como promotor efectivo en las reacciones de hidrotreamiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del T.S.U. Oscar Zorrilla y del Ing. Pablo Quiroz (Refinería "El Chaure", PDVSA Pto- La Cruz) en la obtención de los análisis de difracción de rayos X. A José Luis Prin (Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, U.D.O.-N.S.) por la ayuda técnica prestada en la caracterización por microscopía electrónica de barrido de los sólidos sintetizados. EBG agradece el financiamiento económico del FONACIT a través del Proyecto 2011001359.

6. REFERENCIAS

- [1]. Prins, R., Egorova, M., Röthlisberger, A., Zhao, Y., Sivasankar, N., Kukula, P., *Catal. Today*, 2006, 111, 84.
- [2]. Vivenes, A., Méndez, F.J., Bastardo-González, E., Brito, J.L., *Avan. Quím.* 2015, 10, 55.
- [3]. Marín-Astorga, N., Pecchi, G., Pinnavaia, T.J., Álvarez-Manoli, G., Reyes, P., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, 247, 145.
- [4]. Jinjun, L., Zheng, J., Zhengping, H., Xiuyan, X., Yahui, Z., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 225, 173.

- [5]. Markus, H., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Heikkilä, T., Lehto, V.-P., Sjöholm, R., Holmbom, B., Salmi, T., Murzin, D.Y., *J. Catal.* 2006, 238, 301.
- [6]. Díaz Cónsul, J.M., Costilla, I., Gigola, C.E., Baibich, I.M., *Appl. Catal., A: Gen.* 2008, 339, 151.
- [7]. De Mello, L.F., Noronha, F.B., Schmal, M., *J. Catal.* 2006, 242, 48.
- [8]. Fernández, M.B., Piqueras, C.M., Tonetto, G.M., Crapiste, G., Damiani, D.E., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 233, 133.
- [9]. SäidZina, M, Ghorbel, A., *Solid State Sci.* 2004, 6, 973.
- [10]. Tonetto, G.M., Damiani, D.E., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003, 202, 289.
- [11]. Méndez, F.J., Bastardo-González, E., Betancourt, P., Paiva, L, Brito, J.L., *Catal. Lett.* 2013, 143, 93.
- [12]. Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D., Sheppard, E., McCullen, S., Higgins, J., Schlenker, J., *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- [13]. Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J., Beck, J., *Nature.* 1992, 359, 710.
- [14]. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1999. Power Difraccction File (PDF). 1999. PCPDFWIN v.2.02. Newtown Square, PA, USA. 19073.
- [15]. Mokaya, R., Mesoporous materials, synthesis and properties. *Encyclopedia of Physical Science and Technology.* 2002, 371.
- [16]. Nag, N.K., *Appl. Catal.* 1984, 10, 53.