

106
287



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**" EFECTO DE LA MODIFICACION DEL SOPORTE
EN CATALIZADORES Mo y Ni - Mo DE
HIDROTRATAMIENTO. HIDROGENACION DE
CICLOHEXENO "**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

CLAUDIA GUADALUPE PAVANO RODRIGUEZ



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Biblioteca Central

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

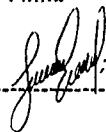
Presidente	Prof. Martín G. Hernández Luna.
Vocal	Prof. Luis Cedeño Caero.
Secretario	Prof. María Cristina Torres Lomeli.
1er. Suplente	Prof. María Rafaela Gutierrez Lara.
2do. Suplente	Prof. Rodolfo Ruiz Trejo

Sitio donde se desarrolló el tema: UNICAT. Facultad de Química. UNAM.

Asesor

M. en C. Luis Cedeño Caero.

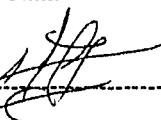
Firma



Supervisor Técnico

Dr. Armando Vázquez Zavala.

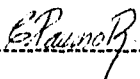
Firma



Sustentante

Claudia Guadalupe Pavano Rodríguez.

Firma



DEDICATORIAS

A Dios:

Por permitirme vivir esta vida tan maravillosa y darme la fuerza necesaria para lograr mis metas.

A mis padres:

José Gpe. Pivano.

(q.e.p.d.)

Papi, que no diera yo porque estuvieras conmigo en estos momentos y poder compartir este logro, porque gracias a tu confianza y apoyo he llegado hasta aquí

Fuiste un padre ejemplar, el mejor, para mí. Nunca pensé en defraudarte, por que el sentirte siempre cerca y recordar cuánto me querías es una de mis razones para seguir adelante. Mil gracias. Te amo.

Ana Ma. Rodríguez.

Mami no tengo palabras con que agradecerle todo el amor, apoyo y comprensión que día con día me has brindado. A ustedes les debo todo lo hermoso que he vivido a lo largo de mi vida. Contigo ha sido mas fácil afrontar los malos momentos por los que hemos pasado y aprender de ellos.

Gracias por todo lo que me has enseñado y la educación que me has dado. Este logro es de las dos, Dios te bendiga. Te quiero mucho.

A la memoria de mi abuelo Armando y tíos Arturo y Armando.

Por el cariño que me brindaron en vida y porque el tiempo que convivimos juntos fue una faceta muy bonita en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A mis hermanos:

Alejandro y Miguel, por todo lo que hemos vivido juntos y por el cariño y apoyo con el que siempre he contado de su parte. Los quiero mucho.

Moni, por que has sido como una hermana para mí, te agradezco el apoyo incondicional que siempre me has brindado. Gracias por todo.

A mis sobrinos:

Ala y Mauri. A mis dos chaparritos que tanto quiero y forman parte de mi vida.

A ti Ulises:

De quien siempre he recibido cariño, ternura y comprensión. Gracias por todos los momentos que hemos pasado juntos, buenos y malos, todos dejan algo que aprender. Y te agradezco infinitamente el apoyo y ayuda que siempre me has proporcionado. Te quiero muchísimo.

A mi abuelo, tíos y primos, quienes siempre han confiado en mí.

A Yola, Angy, Fernando, Mara, Vero, Pilar, Tomás, Isidro, Juan H., Ana Luisa, Laura, Norman, Fede C., América, Fede V, Beto, Vitor V., Juan Carlos T., Jaime V. y a todas las personas con quienes conviví durante la carrera, gracias por haberme dado su ayuda siempre que los necesité y sobre todo por brindarme su amistad en todo momento.

A mis amigos con quienes inicié mi carrera profesional: Perla, Marcos y Armando.

A mis amigos del Instituto de Física: Antonio G., Samuel T., Jesús A., Raúl y Vicky por su apoyo y amistad que siempre me han brindado. A Pedro M. y Antonio R. por la ayuda brindada para la realización de este trabajo y sobre todo su amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, a todos los maestros y personal que contribuyeron en mi formación profesional.

A mis asesores:

M. en C. Luis Cedeño C. Por tu dedicación y apoyo para la realización de este trabajo.

Dr. Armando Vázquez Z. Por brindarme tu comprensión y ayuda desinteresada

Muy en especial a:

M. en C. Rogelio Cuevas G. Por sus asesorías y valiosa aportación en el desarrollo de mi trabajo de tesis.

Ing. Lucía Ortiz. Te agradezco el tiempo que me brindaste y el permitirme retomar tu trabajo de tesis de maestría para el desarrollo del presente trabajo.

Dr. Jorge Ramírez S. Por haberme dedicado su tiempo y darme la oportunidad de colaborar en su grupo de trabajo (UNICAT).

A todos los compañeros del laboratorio y personal que ahí labora.

Al H. Jurado por su valioso tiempo que le dedicaron a este trabajo.

ÍNDICE

Página

• Introducción	1
1.0 Antecedentes	4
2.0 Parte Experimental	
2.1 Preparación de los soportes	7
2.1.1 Generalidades	
2.2 Experimental	
2.2 Caracterización de los soportes	11
2.2.1 Área superficial	
2.2.2 Rayos x	
2.3 Preparación de los catalizadores	14
2.3.1 Generalidades	
2.3.2 Experimental	
2.4 Caracterización de los catalizadores	16
2.4.1 Rayos x	
2.4.2 HREM	
2.5 Pruebas de Actividad Catalítica	17
2.5.1 Generalidades	
2.5.2 Reacción: Hidrogenación de ciclohexeno	
2.5.3 Equipo de Reacción	
2.5.4 Activación del catalizador. Sulfuración	
2.5.5 Descripción de una corrida de reacción	

ÍNDICE

Página

3.0 Resultados y Discusión	
3.1 Resultados de Actividad Catalítica -----	24
3.2 Resultados de la caracterización de los soportes catalíticos -----	34
3.2.1 Medición del área superficial	
3.2.2 Rayos x	
3.2.3 Acidez Superficial (TPD)	
3.3 Resultados de la caracterización de los catalizadores -----	43
3.3.1 Rayos x	
3.3.2 HREM	
4.0 Conclusiones -----	59
Apéndice I -----	60
Apéndice II -----	64
Apéndice III -----	65
Bibliografía -----	67

INTRODUCCIÓN

Desde los orígenes del petróleo, fuente natural fundamental para la obtención de energía, un sinnúmero de problemas científicos y tecnológicos dentro de la industria del petróleo han tenido que ser resueltos a lo largo de casi cuarenta años para lograr su máximo aprovechamiento.

Actualmente la sociedad se desarrolla gozando de una amplia variedad de sus productos derivados como son: combustibles, plásticos, aceites, detergentes, productos químicos, etc. incluyendo la producción de alimentos; sin embargo, el uso adecuado de estos combustibles no sólo debe enfocarse hacia los bienes materiales que le da a la sociedad sino también a las desventajas que ha traído consigo, principalmente todos los problemas de contaminación que se han venido dando durante los últimos años y que son el resultado de las emisiones de contaminantes desprendidos durante la combustión y su influencia hacia la formación de la llamada "lluvia ácida". Haciendo conciencia de todos estos problemas y lo perjudicial que esta resultando a la sociedad (principalmente problemas de salud), ello nos da la pauta para seguir realizando investigaciones en torno a esta fuente de energía no renovable.

El petróleo es una complicada mezcla de compuestos orgánicos, principalmente hidrocarburos con pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, oxígeno y/o azufre. Esta mezcla debe ser tratada para eliminar todas esas impurezas presentes (principalmente azufre y metales pesados) y el primer paso de este tratamiento es la refinación, es decir el procesamiento del petróleo, que consiste en la separación del petróleo crudo en fracciones que se diferencian por su intervalo de punto de ebullición; generalmente los productos obtenidos en este proceso no son suficientes ni en cantidad ni en calidad para los requerimientos actuales por lo que es necesario transformar estos productos en otros de uso mas conveniente; esta transformación ha sido posible en un noventa por ciento gracias a la utilización de los catalizadores.

Dentro de los procesos catalíticos del petróleo, se encuentran los procesos de hidrotratamiento (HDT), los cuales tienen como finalidad la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados que acompañan a las moléculas de hidrocarburos que componen el petróleo. El término de HDT es usado como un concepto general en donde se incluye una amplia variedad de procesos de hidrogenación catalítica usados en la refinación del petróleo. Estos pueden ser agrupados en procesos para el mejoramiento de la calidad del producto final o para procesos en los cuales la corriente de salida del proceso de HDT llega a ser la alimentación de un proceso subsecuente que requiere de dicho pretratamiento, evitando con esto, el envenenamiento del catalizador empleado en ese segundo proceso.

En los procesos de HDT las operaciones catalíticas necesarias para la limpieza de las fracciones del petróleo son llevadas a cabo generalmente con catalizadores de sulfuro de molibdeno asociados con un promotor que puede ser níquel o cobalto y soportados en alúmina, pues estos sistemas han demostrado a lo largo de los años ser los mejores en la relación costo-actividad catalítica. Estos catalizadores se encuentran en una categoría especial debido a su excepcional resistencia al envenenamiento y al depósito de carbón. Se conoce que la actividad y selectividad de éstos catalizadores se origina en la fase sulfurada del Mo (MoS_2), siendo activa catalíticamente en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrogenación de aromáticos (HYD) y en la metanación de CO entre otras. sin embargo, no es muy claro qué papel está jugando el soporte, aunque se sabe por investigaciones previas que las propiedades superficiales del MoS_2 son fuertemente influenciadas por el tipo de óxido que sea el soporte, dando como resultado un diferente comportamiento catalítico. Una gran búsqueda se ha llevado a cabo por lograr catalizadores más activos utilizando diferentes óxidos como soportes^{1,2}.

Numerosas técnicas de caracterización se han estado utilizando durante mas de dos décadas para poder describir la morfología de estos sistemas y su relación con la actividad catalítica³, por lo que se ha llegado a generalizar que la arquitectura del óxido precursor es impuesta principalmente por la naturaleza del soporte y por el método de preparación del mismo. Para los catalizadores preparados con cierta carga de Mo se asume que los molibdatos se encuentran bien dispersados en una especie de monocapa y los iones de Ni o Co pudieran estar en una interacción con los polioxometalatos soportados, estando parcialmente incorporados al soporte, o en el caso de altas cargas de metal encontrándose como óxidos pobremente dispersos.

Por otro lado, tradicionalmente se han usado estos catalizadores soportados en alúmina (Al_2O_3) dado que ésta presenta las mejores características costo-rendimiento para los sistemas HDT. Es precisamente en torno a esta variable, el soporte, sobre la que versará este trabajo ya que es necesario explorar otros caminos que puedan afectar positivamente a las reacciones de HDT.

Así, aprovechando el alta área superficial de la alúmina se llevó a cabo su modificación adicionando distintos óxidos refractarios (La_2O_3 , MgO , ZrO_2 y SiO_2), de los que se tienen series de cada uno con diferentes cantidades adicionadas. A partir de estos soportes se prepararon catalizadores de Mo y NiMo, además de que como referencia se prepararon ambos catalizadores soportados sobre alúmina.

Todos los catalizadores serán probados en la reacción prueba de HYD de ciclohexeno y se estudiará la influencia que está teniendo el óxido modificador del soporte.

¹ Reddy, B.M.P., Rama Rao, B., Nag, N.K. Polyhedron 5, (1986) 191.

² Shimada, H., Sato, T., Journal of Catalysis 110, (1988) 275.

³ E. Phayen, R. Hubaut, S. Koztelan, O. Poulet and J. Grimblot, Journal of Catalysis 147, (1994) 123-132.

Además nos apoyaremos de técnicas como: medición del área superficial para saber la influencia del óxido modificador sobre la superficie de la alúmina, difracción de rayos X en donde se identificarán las fases presentes tanto en los soportes como en los catalizadores además de darnos una idea del tamaño de los cristales y de la dispersión de los mismos y microscopía electrónica de alta resolución para analizar como se ve afectada la morfología de los catalizadores con la adición de los diferentes óxidos (tamaños y longitudes de los cristales); con la ayuda de estas técnicas intentaremos dar una mejor interpretación a los resultados obtenidos en actividad catalítica (HYD de ciclohexeno) con el fin del obtener información acerca de las funcionalidades del catalizador y su dependencia con el soporte.

Empezaremos dando una breve información acerca de trabajos previos y el por qué de la inquietud hacia la modificación de los soportes; en el capítulo 2 se describirá todo el desarrollo experimental desde la preparación de los soportes y catalizadores y hasta su caracterización, así como la prueba de actividad catalítica en HYD de ciclohexeno. Una vez presentada la parte experimental se mostrarán los resultados obtenidos y la discusión respectiva para finalmente enumerar las conclusiones obtenidas para este trabajo.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.0 ANTECEDENTES

La reformación catalítica usando catalizadores de molibdeno soportados en alúmina para incrementar el octanaje de las gasolinas (formando hidrocarburos cíclicos y deshidrogenando los aromáticos) se introdujo en Alemania y E.U. poco antes de la Segunda Guerra Mundial; al mismo tiempo en Alemania e Inglaterra se llevaban a cabo procesos de hidrocrackeo catalítico, procesos que mas adelante se volvieron demasiado costosos y que sin embargo, en la actualidad con la llegada de nuevos catalizadores dicho tipo de procesos se han vuelto a utilizar.

Las reacciones de hidrotratamiento (HDT) aplicadas en la industria del petróleo se han desarrollado rápidamente en las últimas dos décadas y son hoy en día las de mayor importancia en tal industria. En este aspecto, los procesos de HDT incluyen la remoción de azufre (hidrodesulfuración o HDS), remoción de nitrógeno (hidrodesnitrógenación o HDN), rompimiento de moléculas (hidrocrackeo) y mejoramiento en el rendimiento del producto (hidroconversión).

A pesar de que el origen de los catalizadores de HDT se remonta a los años 20's, no es sino hasta 1970 cuando se tuvo un justo entendimiento de la estructura de los mismos y del mecanismo de su actividad. La gran importancia industrial de estos catalizadores en numerosas aplicaciones catalíticas es debido a la necesidad de procesar cada vez mayor cantidad de petróleo "más sucio" con catalizadores más resistentes al envenenamiento a la vez que más activos y selectivos.

A lo largo de su historia, los sulfuros de molibdeno promovidos por níquel o cobalto han sido los mas empleados como catalizadores de HDT y normalmente fijados sobre un soporte de un óxido metálico con varios propósitos:

- incrementar la actividad catalítica y la selectividad
- utilizar una menor cantidad de metales (costosos)
- aumentar la vida promedio de los catalizadores
- incrementar la resistencia mecánica de los mismos

Así, numerosas investigaciones han sido desarrolladas en torno a estos catalizadores partiendo de los metales de transición y su fase activa, realizándose pruebas con mezclas entre ellos, con la adición de un promotor y más recientemente se han probado otros soportes distintos a la tradicional alúmina y aún mas, mezclas de ésta con diversos óxidos refractarios pretendiendo con ello mejorar las propiedades físicas y químicas puesto que ambas han sido reconocidas como las mejores contribuciones a la actividad catalítica⁴. Estas investigaciones de modificadores de soportes, entendiendo como modificador aquel aditivo que se agrega al soporte tradicional y es capaz de provocar cambios en la actividad catalítica, han dado la pauta hacia el mejoramiento de la

⁴ Acrea, G.J.K. Bird, A.J. et. al., "Catalysis" (1981).

reactividad de los catalizadores de HDT^{5,6}. Ahora bien, con la adición de un segundo óxido a la superficie de la alúmina también se pretende eliminar el efecto de sinterización que sucede cuando se expone la alúmina a temperaturas altas, esto se debe de tomar en consideración debido a que actualmente se vienen dando procesos que involucran condiciones de operación ligeramente mas severas y bajo las cuales ya no es viable emplear a la alúmina. Esta adición de un segundo óxido trae consigo una mejor optimización de las propiedades del soporte pudiendo así aprovechar las propiedades de cada uno de los óxidos que mejor favorezca las necesidades de determinada reacción.

La alúmina (Al_2O_3) es el soporte comercial mas utilizado para los catalizadores de HDT debido a su habilidad para dispersar la fase activa (arriba del 20% en peso) y sus excelentes propiedades mecánicas, sumando además su bajo costo relativo y la habilidad que tiene para regenerar la actividad catalítica después de condiciones de uso intensivo⁷; sin embargo, uno de sus inconvenientes es su indeseable fuerte interacción metal-soporte, especialmente a bajas relaciones en peso del metal mismo que no favorece la conversión del óxido metálico hacia la fase activa (sulfuro). Asimismo, los metales (Ni o Co) usados como promotores (aquellos que ayudan al catalizador a promover la reacción ya sea hacia mayor conversión o selectividad de productos) pueden interactuar con la alúmina ya sea para formar NiAl_2O_4 o CoAl_2O_4 , o bien pueden ocupar sitios octaédricos o tetraédricos dentro de las redes de la alúmina, sitios que son para ambos casos catalíticamente inactivos.

Hasta ahora, gracias a estudios previos es claro que el soporte puede influenciar significativamente las características del catalizador, pero aún hace falta entender ciertos puntos acerca del origen de las funcionalidades del catalizador y su dependencia con el soporte y la naturaleza del mismo, ya que es de vital importancia saber el papel que esta jugando en la determinación de la actividad del catalizador debido sobre todo, a que su mas eficiente desenvolvimiento va a depender de la dispersión de la fase activa.

En la búsqueda por el mejoramiento de estos catalizadores (principalmente mayor actividad y/o selectividad y mejores propiedades texturales y mecánicas) se encuentra reportado en la bibliografía algunos artículos en donde se han utilizando como soportes además de la alúmina otros óxidos como lo son: TiO_2 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 , los cuales dan resultados diferentes en actividad y/o selectividad, en algunos casos mayor y en otros menor con respecto a la alúmina. Al mismo tiempo se han desarrollado varias investigaciones acerca del comportamiento de la alúmina al ser adicionado un segundo óxido metálico a su superficie, como es el caso del óxido de lantano (La_2O_3) en donde se reporta que existe una fuerte interacción entre el lantano y la alúmina en donde la actividad catalítica se ve afectada por el contenido de La; existen, además, diferencias

⁵ Muralidhar G., F.E. Massoth y J. Shabtai, *Journal of Catalysis* 85, (1984) 35-42.

⁶ J.C. Duchet, M.J. Tilliette, D. Cornet, *Catal. Today* 10, (1991).

⁷ Breyse, J.L. Portefaix and M. Vrinat, *Catal. Today*, 10, (1991).

entre las reacciones de HDS y HYD atribuidas al efecto electrónico del soporte. Además de que se ha probado la capacidad del La_2O_3 para inhibir la sinterización de la alúmina⁸.

En cuanto a la magnesia se sabe que es utilizada generalmente como soporte (alcalino) debido a su capacidad para estabilizar al metal en estados de oxidación adecuados e inhibir la sinterización. No existen muchos estudios acerca de su uso como modificador, pero existen reportes en donde se menciona la influencia que tiene éste óxido sobre la dispersión del molibdeno cuando se tiene un soporte mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ^{9,10}.

La utilización de la zirconia dentro de los procesos de HDT ha sido mencionada en mezclas con titania o alúmina como estabilizadora de sus propiedades texturales a altas temperaturas o como promotor de las propiedades catalíticas en reacciones de HDS, HDN y HYD^{11,12}. Más aun, se ha mostrado que los catalizadores de molibdeno en zirconia son más activos para la HDS de tiofeno¹³ y la hidrogenación de CO que el mismo metal fijado en alúmina.

Al igual que el óxido de lantano con respecto a la sílica se reporta que las propiedades del soporte están en función del óxido de silicio (SiO_2) que se emplea como modificador¹⁴.

En general, la influencia de estos soportes se ha tratado de explicar en función de su acidez, formación de ciertas especies y estructuras cristalinas de la fase activa (longitud de los cristales y apilamiento de los mismos) entre otras, siempre buscando la correlación existente con la actividad.

Es de éstos estudios previos donde nace la inquietud hacia la preparación de series de catalizadores que estarán fijados sobre soportes modificados con diferentes óxidos; todos se someterán a las mismas condiciones de operación planeándose la observación tanto de las tendencias con respecto a la conversión y selectividad al ir agregando cada uno de los óxidos modificadores, como la influencia que tienen éstos en las propiedades del soporte convencional Al_2O_3 .

Y el objetivo principal es:

- *Analizar el efecto de la modificación del soporte convencional alúmina en catalizadores de Mo y NiMo para HDT, estudiándose su comportamiento en la reacción de HYD de ciclohexeno.

⁸ J.-W. Cui, F. E. Massoth, and N.-Y. Topsøe, *Journal of Catalysis* **136**, (1992) 361.

⁹ J. Schwank, S. Galvango, *Journal of Catalysis* **63**, (1980) 415.

¹⁰ S.R. Satmphi, Y. Chen, *Journal of Catalysis* **105**, (1987) 445.

¹¹ F. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, E.A. Stum, *Journal of Catalysis* **108**, (1987) 401.

¹² T.W. Matheson & K.C. Pratt, *React. Kinet. Cat. Lett.* **18**, (1981) 21.

¹³ K.C. Pratt, J.V. Sanders, V. Chritov, *Journal of Catalysis* **124**, (1990) 416.

¹⁴ G. Muralidhar, F.E. Massoth, *Journal of Catalysis* **85**, (1984) 44.

CAPÍTULO 2

**PARTE
EXPERIMENTAL**

2.0 PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se dará una descripción detallada de la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores empleados en este trabajo.

2.1 Preparación de los soportes

2.1.1 Generalidades

El primer requerimiento para que un catalizador sea activo, es la generación y estabilización de la fase catalíticamente activa altamente dispersa; por ello es de vital importancia el origen del soporte.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimar sus propiedades catalíticas. Por lo general se requiere que posea: buena porosidad, área específica (en la mayoría de los casos se utilizan áreas altas, pero no siempre es lo mas recomendable), resistencia mecánica, resistencia térmica, estabilidad y bajo costo. Anteriormente el soporte se definía como una sustancia inerte en la que podía ser disperso un catalizador para un uso mas efectivo, sin embargo, actualmente se sabe que puede contribuir a la actividad del catalizador dependiendo de la reacción y condiciones de reacción a las que se trabaje.

2.1.2 Experimental

Se partió de los catalizadores de Mo y NiMo ya preparados por Ortiz, Lucia¹⁵ fijados sobre cuatro diferentes series de soportes mixtos: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

La preparación de los soportes se llevó a cabo por el método de mojado incipiente (incipient wetness) que consiste en ir agregando gota a gota la disolución de la sal precursora, en donde el volumen que se agrega se determina de acuerdo al volumen de poro de la alúmina ($V_p=0.7 \text{ ml./g}$) el cual esta calculado para que no exista exceso de solución en la superficie de la misma. Las relaciones en peso que se van a ir incorporando a la alúmina de cada uno de los óxidos modificadores corresponden a media, una y una y media monocapa teórica, la cual se refiere a la cantidad necesaria de óxido modificador para cubrir la superficie de la alúmina. Se conoce por estudios previos que la monocapa teórica corresponde a 5 átomos de OH/nm^2 . Los cálculos para la preparación de los soportes se exponen en la referencia arriba citada.

¹⁵ Ortiz Lucia. Tesis de maestría en Ing. Química (Procesos). Facultad de Química UNAM. Por publicar.

El soporte utilizado como base fue la γ -alúmina comercial con un área superficial de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, molida, tamizada a malla 100-150 y calcinada a una temperatura de 500°C para su limpieza. Los precursores utilizados para la formación de los soportes mixtos (Al_2O_3 -MeOx) y las relaciones en peso para cada caso se muestran en la Tabla 2.1.

SOPORTE	PRECURSOR DEL ÓXIDO MODIFICADOR	RELACIÓN % EN PESO
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ Alúmina-Lantana	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Nitrato de lantano	20.27
		33.71
		42.39
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Alúmina-Magnesia	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Nitrato de magnesio	1.16
		3.41
		5.91
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Alúmina-Zirconia	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ Nitrato hidratado de zirconil	8.77
		16.13
		22.4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Alúmina-Sílice	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ Tetraetil ortosilicato (TEOS)	4.48
		8.57
		12.33

TABLA 2.1. Sales precursoras y relaciones en peso utilizadas para cada uno de los soportes mixtos (Al_2O_3 - MeOx) preparados.

Una vez que se ha realizado la limpieza de la alúmina para ser modificada y formar los soportes mixtos, la primera etapa que se lleva a cabo es la impregnación de las sales en solución acuosa de cada uno de los óxidos (excepto para el soporte de sílice, en donde se partió de otro precursor, su preparación se describirá mas adelante), seguida de las etapas de maduración, secado y calcinación.

La secuencia de la preparación de los soportes se muestra en la Figura 2.1.

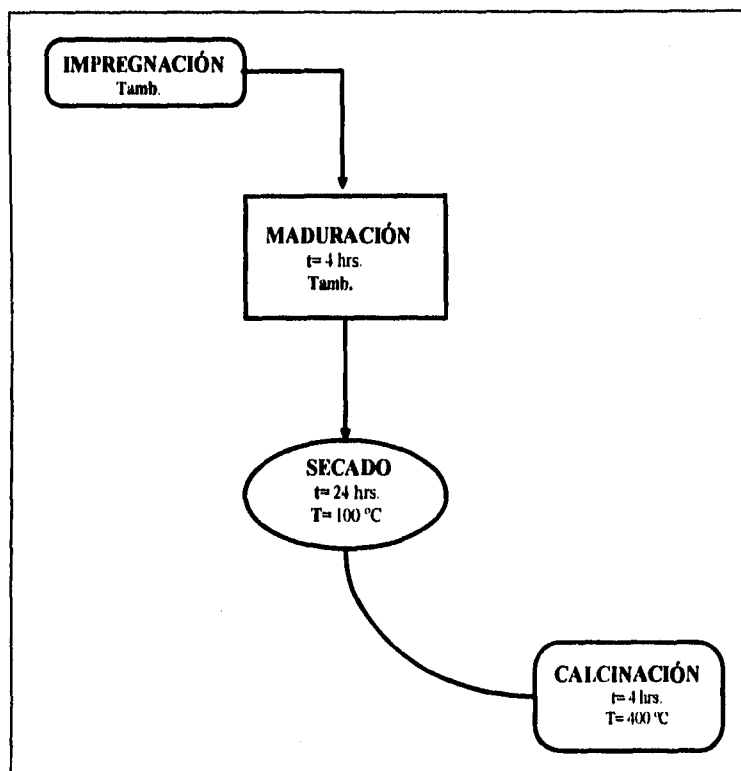


FIGURA 2.1. Secuencia de la preparación de los soportes.

IMPREGNACIÓN. La etapa de impregnación consiste en la humidificación del sistema poroso (γ - Al_2O_3) por medio de las diferentes soluciones; se partió de 3 gramos de alúmina comercial, a la que se va añadiendo poco a poco un determinado volumen calculado a partir del volumen de poro de la alúmina ($V_p = 0.7 \text{ ml/g}$) y la masa del soporte a impregnar :

$$\{ V_p (\text{ml/g}) \} * \{ \text{masa del soporte (g)} \} = \text{mililitros necesarios}$$

MADURACIÓN. Una vez hecha la impregnación, se deja reposar a temperatura ambiente durante 4 horas con el fin de alcanzar uniformidad de concentración sobre la superficie de la alúmina. A esta etapa se le llama maduración.

SECADO. El secado consiste en eliminar el exceso de agua introduciendo la muestra en una estufa a 100 °C durante 24 horas; además de la deshidratación, esta etapa permite la cristalización del modificador sobre el soporte.

CALCINACIÓN. El soporte se calcina a una temperatura de 400 °C durante un periodo de 4 hrs.; en esta etapa se logra la formación del óxido sobre la superficie de la alúmina, al mismo tiempo que se asegura la completa eliminación de los residuos de la impregnación y secado.

• $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

En la preparación del soporte modificado con sílice hubo una variación, ya que en este caso no fue una sal la que se utilizó para formar la solución impregnante, sino directamente una solución de silicato compuesta por alcohol etílico y trietil ortosilicato (TEOS). Las composiciones de cada solución, en función del porcentaje en peso requerido, se presentan en la Tabla 2.2. Después de la etapa de impregnación, se continúa con la de maduración a las mismas condiciones que los otros soportes para posteriormente someterlo a una etapa adicional de humidificación por el método de fluidización.

% en peso	ml. de etanol	ml. de TEOS
4.48	1.5770	0.5223
8.57	1.0566	1.0434
12.33	0.5339	1.5661

TABLA 2.2. Relación de volúmenes utilizados en la preparación de los soportes modificados con sílice.

Método de fluidización. El método de fluidización consiste en colocar el soporte en una columna de vidrio que contiene un plato poroso, ver Figura 2.2, al cual se le hace pasar aire húmedo con un flujo de 2.5 lt./min a una temperatura de 34 °C y a una presión de 2.8 pulgadas de mercurio. El aire pasa por dos saturadores con agua, donde se obtiene una humedad relativa mínima de 87%, medida con un higrómetro. El paso del aire provoca la fluidización del soporte, lo cual da como resultado una humidificación homogénea; finalmente el aire sale a través de un ciclón disminuyendo la velocidad de salida del aire para evitar pérdida del soporte por arrastre. Esta etapa se realiza durante un intervalo de 24 hrs.

El objetivo de la humidificación es proporcionar humedad a la alúmina modificada, favoreciendo así la formación del hidróxido (Si(OH)_2); una vez culminada esta etapa se procede a secar y calcinar en las condiciones ya antes descritas.

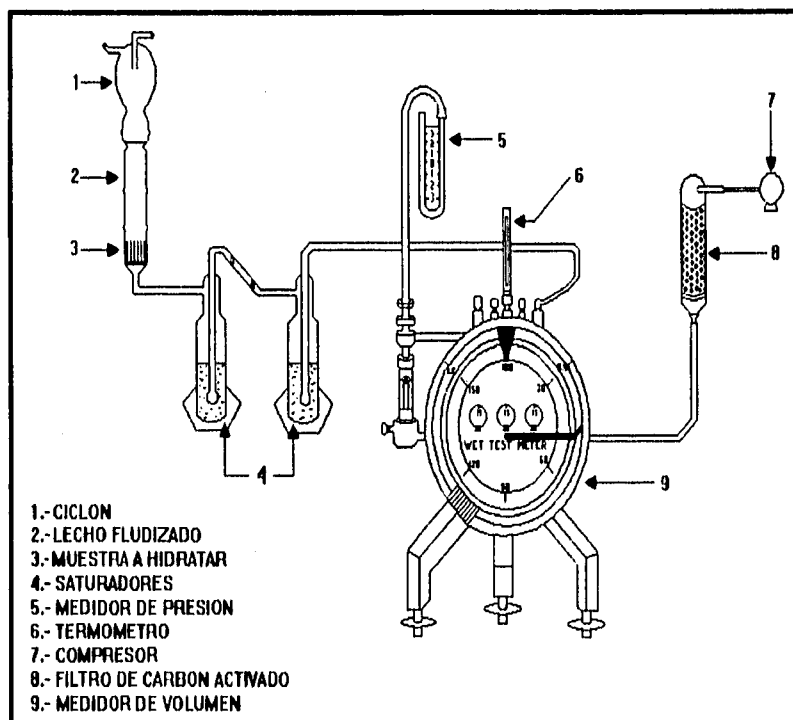


FIGURA 2.2. Esquema del equipo de fluidización utilizado para la preparación de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

2.2 Caracterización de los soportes

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los soportes fueron:

- Medición del área superficial (BET)
- Difracción de rayos x

2.2.1 ÁREA SUPERFICIAL

Medición del área superficial. Al comparar diferentes catalizadores en actividad catalítica, es necesario conocer el grado en el que un cambio en la actividad es causado por un cambio en el área del soporte puesto que esta característica está directamente relacionada con la cantidad fijada de metal. El principal método para medir el área superficial de una estructura porosa es por adsorción de un gas o líquido en la superficie, ya que conociendo las condiciones bajo las cuales una capa es completamente adsorbida, se puede saber el área cubierta por molécula y entonces la cantidad de material adsorbido nos dará directamente el área superficial total de la muestra (soporte).

El área superficial de un sólido tiene un efecto pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador (esta dependencia impone la necesidad de contar con un método confiable para la medición del área superficial) ya que de contar con catalizadores de área diferente sólo es posible la comparación entre ellos si evaluamos la actividad intrínseca, la cual toma en cuenta la actividad catalítica por unidad de superficie.

La caracterización de los soportes por esta técnica se realizó en el equipo *Accusorb 2100E*, mediante la adsorción física de N_2 (frecuentemente referida como adsorción de Van Der Waals); dicha adsorción es el resultado de una interacción relativamente débil entre un sólido y un gas; este tipo de adsorción tiene una característica esencial: todo el gas adsorbido puede removerse evacuándolo a la misma temperatura a la que fue adsorbido. Esta técnica se fundamenta en la isoterma de adsorción de BET (Brunnauer-Emmet-Teller), permitiéndonos a través de su resultado establecer con mayor precisión el cambio superficial de los distintos soportes.

2.2.2 RAYOS X

Difracción de rayos x. En el estudio y caracterización de materiales se ha hecho imprescindible la identificación de fases cristalinas presentes en dicho material, ya sean fases conocidas o nuevas fases.

Uno de los métodos basados en los rayos x, es la difracción de los mismos en los planos de un cristal (análisis por difracción), el cual depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal. Aunque esta técnica puede utilizarse para análisis cuantitativos, su mayor utilidad radica en la identificación cualitativa de fases cristalinas.

Cualquier átomo de un cristal dispersa los rayos incidentes en todas direcciones. Puesto que aún los cristales mas pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas

se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos x en un cristal, esta dada por la ley de Bragg:

$$m\lambda = 2d \sin\theta$$

que es la relación existente entre la longitud de onda del citado haz, el ángulo de difracción "teta" y la distancia que hay entre cada serie de planos atómicos en la red cristalina siendo "d" el orden de difracción.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz refractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos x depende de su número de electrones. Por lo tanto, la posición de los haces refractados por un cristal solo depende del tamaño y forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos x incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad. Por consiguiente no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados; sin embargo algunos compuestos orgánicos complejos de tipo similar producen modelos muy parecidos. Esto quiere decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes de una mezcla.

La técnica de difracción de rayos x es comúnmente utilizada para obtener información acerca de la estructura y composición de materiales cristalinos; los compuestos son identificados utilizando patrones de referencia.

Experimentalmente las muestras son previamente molidas en un mortero de ágata, procurando la eliminación total de pedazos grandes; una vez pulverizada la muestra, se coloca en el portamuestras del equipo de rayos x y se corre a un ángulo 2θ igual a 70° , que es hasta donde se espera que aparezcan las posibles fases dentro de las muestras.

2.3 Preparación de los catalizadores.

2.3.1 Generalidades.

El término de catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con que ocurre una reacción se incremente *in-situ*. La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. La presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de transformación.

Definiciones de catalizador:

- Es una sustancia que sin estar involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción, así como la velocidad total de la misma.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general existirá una etapa más lenta que las otras y será esta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador¹⁶.

2.3.2 Experimental.

Lo que se busca al preparar los catalizadores, es la dispersión del agente activo, en este caso molibdeno sobre la superficie del soporte.

El método utilizado para la preparación de los catalizadores de Mo y NiMo fue el de impregnación de volumen de poro para los de molibdeno e impregnación sucesiva para los de níquel molibdeno. El método de impregnación sucesiva consiste, como su nombre lo dice, en impregnar uno de los metales y enseguida se adiciona el otro (níquel). Considerando que se prepararon soportes con cuatro diferentes óxidos en tres relaciones cada uno, se tienen 12 catalizadores de Mo y 12 de NiMo con su respectivo patrón (los patrones son los catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre alúmina sin modificar). Se tiene un total de 26 catalizadores.

CATALIZADORES DE Mo

El trióxido de molibdeno (MoO_3) es el precursor a partir del cual se forma la fase activa, este es adicionado a partir de una solución de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HIMA) de marca comercial Merck; para llevar a cabo la impregnación se utiliza un volumen determinado de esta solución a modo que el soporte quede totalmente mojado y no exista exceso, volumen que corresponde al volumen de poro del soporte multiplicado por la masa del catalizador a preparar. Para todos los catalizadores se utilizó una carga de 2.8 átomos de Mo/ nm^2 correspondientes a una monocapa teórica. En la figura 1.3 se esquematiza el seguimiento para la preparación de los catalizadores.

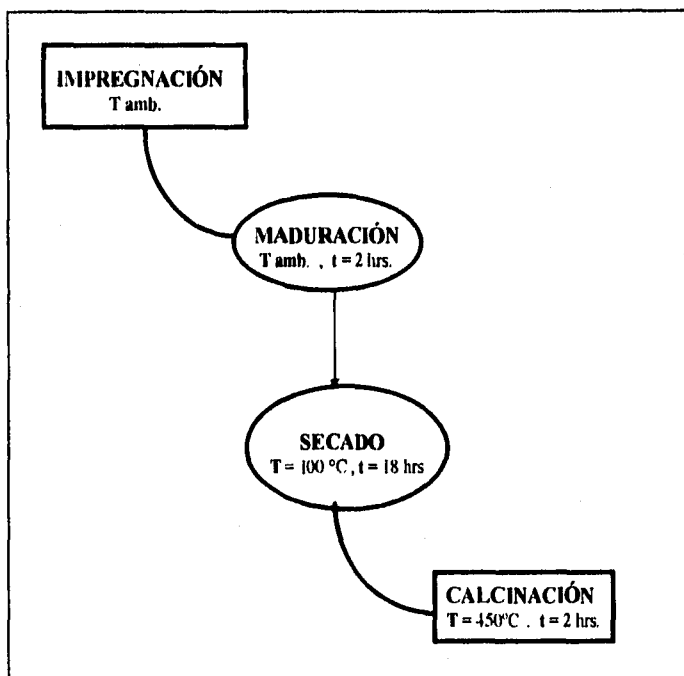


FIGURA 2.3. Seguimiento en la preparación de los catalizadores.

Después de la etapa de impregnación se deja reposar a temperatura ambiente para alcanzar uniformidad en la superficie del soporte (etapa de maduración); enseguida se deja secar durante 18 horas a una temperatura de 97 °C con el propósito de eliminar el solvente (agua) y por último se calcina la muestra para favorecer la formación del óxido precursor.

CATALIZADORES DE NiMo

A los catalizadores antes preparados de Mo, se les adiciona un promotor, en este caso níquel, el cual es integrado a partir de una solución de la sal de nitrato de níquel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ en una relación atómica $(\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$ para todos los catalizadores. Ya que se han impregnado, se siguen los mismos pasos que para los catalizadores de Mo: maduración, secado y calcinación, bajo las mismas condiciones.

De la preparación de los soportes y catalizadores se puede hallar mayor información en la referencia número 15 de la página 7.

2.4 Caracterización de los catalizadores.

Al igual que los soportes, los catalizadores se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos x, de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y además se les realizaron las pruebas de actividad catalítica en la reacción de hidrogenación (HYD) de ciclohexeno.

2.4.1 Rayos x

Las bases de la técnica ya se describieron previamente; fueron caracterizados por esta técnica todos los catalizadores como precursores, esto es, en su fase oxidada con el fin de identificar las posibles fases presentes y observar que tan dispersas se encuentran en la superficie del soporte.

2.4.2 HREM

Los avances en instrumentación han hecho posible en los últimos años el estudio de la microestructura de diversos materiales por resolución atómica usando la técnica de HREM, la cual proporciona información acerca de partículas pequeñas y de superficies, llegando a ser una invaluable herramienta para la caracterización dentro de la catálisis heterogénea.

La resolución se define como el espacio más pequeño entre dos puntos que puede ser claramente visto como entidad separada a través del microscopio. La base de la técnica es que a condiciones apropiadas, las imágenes representan una proyección del potencial cristalino¹⁷.

La HREM es usada para determinar la morfología de los cristales de MoS_2 formados durante la sulfuración de los catalizadores. En estos catalizadores la carga de molibdeno se mantuvo constante (2.8 átomos/nm^2) y las variables fueron dos, la presencia de níquel como promotor y la más importante a analizar en este trabajo: la naturaleza del soporte.

¹⁷ Fis. Arenas Alatorre Jesús Angel. Tesis de Maestría en Ciencias de Materiales, 1994.

En la mayoría de los casos los resultados observados generalmente se tratan estadísticamente para obtener un promedio del apilamiento de los cristales y su longitud, análisis que serán útiles para comparar el papel del soporte en el catalizador.

2.5 Pruebas de actividad catalítica

2.5.1 Generalidades

Una reacción se puede llevar a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos; en general, existirá una etapa más lenta que las otras y será esta la que determine la velocidad global de la transformación. Cuando hablamos de catalizar una reacción, esto implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador.

Por otro lado, la aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador:

La **actividad**, que es la consecuencia directa del efecto acelerador, y está definida como una velocidad de reacción en moles transformadas por segundo y por gramo de catalizador; ésta actividad o eficiencia puede también ser expresada por unidad de área superficial y es de esta manera como se pueden comparar diferentes catalizadores.

La **selectividad** de un catalizador está relacionada con el efecto orientador durante la reacción en una dirección preferente; esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto deseado que se forma en función de la cantidad total de productos formados.

La **estabilidad** del catalizador se relaciona directamente con la vida útil del mismo, la cual debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados de manera que en el mínimo tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso.

2.5.2 Reacción: hidrogenación de ciclohexeno.

El término de hidrotratamiento es usado como un concepto general que incluye una variedad de procesos de hidrogenación catalítica usados en la refinación del petróleo o para la purificación de ciertos productos.

La más importante aplicación de los sulfuros metálicos usados como catalizadores es en el proceso de hidrodesulfuración, aún cuando también poseen actividad catalítica

hidrogenación (HYD) y deshidrogenación (DHYD) debido a que son más resistentes que los catalizadores metálicos a la deposición de coque. Así que a ciertas condiciones, un sulfuro de níquel, por ejemplo, puede ser más activo que un níquel metálico para la HYD de un hidrocarburo. También estos catalizadores pueden ser más resistentes al envenenamiento por compuestos que contienen azufre que los catalizadores metálicos.

Regularmente los catalizadores son evaluados catalíticamente sobre una molécula prueba representativa. Dentro de los procesos de hidrotratamiento, la hidrogenación juega un papel importantísimo.

El ciclohexeno es una molécula simple que representa uno de los diversos cortes del petróleo y es utilizada en el presente trabajo para evaluar el comportamiento de los catalizadores tomando en cuenta la influencia del soporte.

En la figura 2.4 se muestra el esquema de reacción para la hidrogenación de ciclohexeno; en la que podemos observar la hidrogenación hacia ciclohexano (del lado derecho), la deshidrogenación para dar como producto benceno (del lado izquierdo) y la formación de isómeros (en la parte de abajo) la cual se debe al reacomodo de enlaces carbono-carbono saturados (hidrogenólisis).

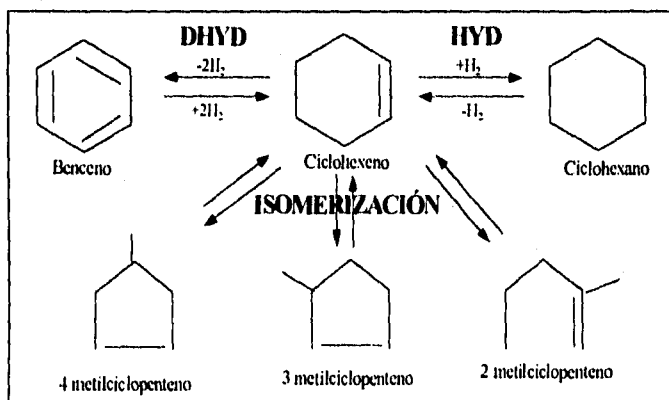


FIGURA 2.4. Esquema de reacción.

2.5.3 Equipo de reacción.

El equipo donde se llevó a cabo la reacción se muestra en la figura 2.5, su descripción se dará a continuación identificando los equipos con los números que se señalan en la figura.

Como podemos observar en la figura 2.5, el equipo de reacción consta de tres partes fundamentales que son: un sistema de alimentación de gases (H₂S/H₂ y N₂), el reactor en donde se lleva a cabo la reacción y un cromatógrafo en el que se realiza el análisis de los productos finales.

Alimentación de gases. Para llevar a cabo la reacción se utilizan dos gases, una mezcla de ácido sulfhídrico e hidrógeno (H_2S/H_2) al 15% en volumen que se emplea para activar el catalizador y para la reacción en sí, ya que se hace pasar esta corriente a través de dos saturadores en serie que contienen ciclohexeno y así alimentar al reactor una corriente de hidrógeno saturada de ciclohexeno; para el control de este flujo se utiliza la válvula V2. El nitrógeno se utiliza para el calentamiento y limpieza de las líneas del equipo mientras que el flujo es controlado por la válvula V1.

Rotámetros. Una vez abiertos los tanques que contienen los gases de reacción, enseguida se abren las válvulas de paso hacia el equipo (V1 y V2). La alimentación de los gases estará controlada por los rotámetros R1 y R2 que se encuentran al inicio del equipo, los cuales constan de válvulas de aguja que darán una mayor precisión en el control de los flujos.

Saturadores o burbujeadores de ciclohexeno. El saturador doble (1) consiste en dos bulbos de vidrio en serie que contienen ciclohexeno y se encuentran inmersos en un baño de hielo (2) a una temperatura de 2°C aproximadamente, que se va controlando para que se mantenga a tal temperatura y así asegurar que el flujo alimentado sea constante en cualquier momento de la reacción; el acceso a el saturador estará controlado por las válvulas de paso V3 y V4. A través de los saturadores se pasa una corriente de la mezcla H_2S/H_2 con el fin de que el hidrógeno entre saturado de ciclohexeno al reactor.

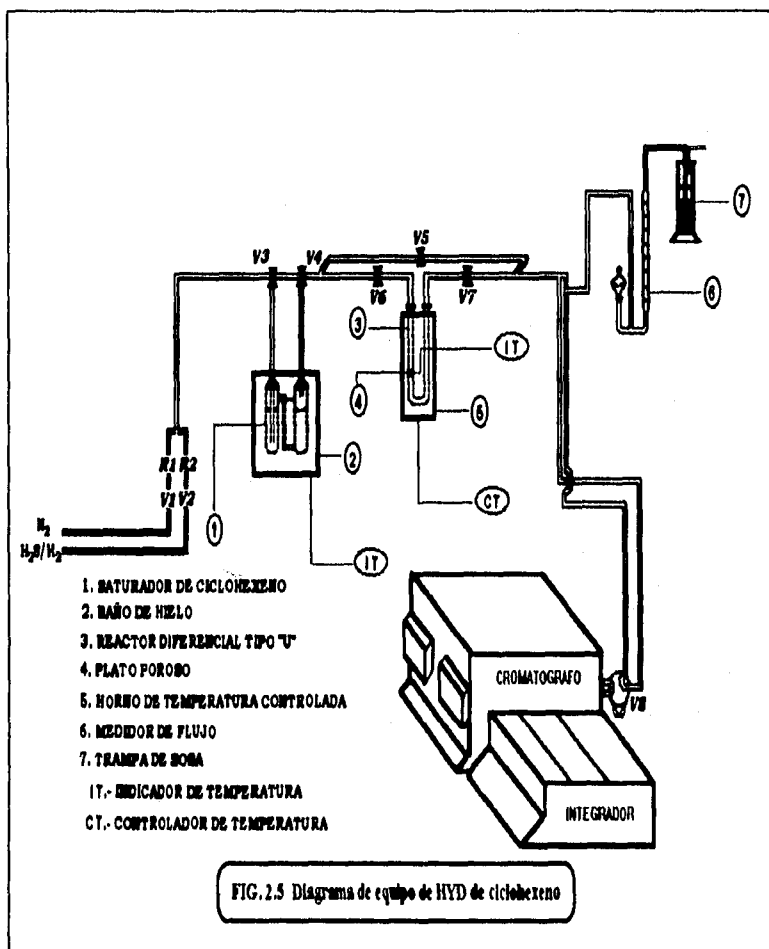
El gas que proviene del saturador puede tomar dos caminos: ya sea fuera del reactor pasando por la válvula V5, encontrándose V6 y V7 cerradas o viceversa pasando por V6 y V7 a través del reactor manteniéndose V5 cerrada; esto es con el fin de poder registrar la corriente de entrada antes de empezar a pasar el flujo por el reactor.

Horno. Para llevar a cabo la activación del catalizador y la reacción es necesario elevar la temperatura a 400 °C y 280 °C respectivamente, dicho calentamiento se logra gracias a un horno cilíndrico (5) en el que esta inmerso el reactor. En el reactor se colocan dos termopares, uno que está regulando el calentamiento del horno y el otro para registrar la temperatura.

Reactor. Es un microreactor diferencial en forma de "U" (3) con un plato poroso (4) que sirve para depositar el catalizador (en polvo); cerca del plato poroso se encuentra un termopozo en el que se coloca el termopar que controla la temperatura del horno (CT) mediante un controlador de temperatura marca *Philips* y uno adicional que manda la señal de temperatura a un registrador o indicador de temperatura marca *Cole Parmer*; la temperatura que se está registrando será aquella a la que está en contacto la mezcla de reacción con el catalizador.

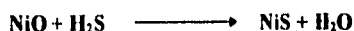
Cromatógrafo de gases. Una vez que ha pasado la mezcla de reacción por el reactor y a su vez estuvo en contacto con el catalizador, los productos para su análisis serán alimentados a un cromatógrafo de gases (marca *Perkin-Elmer* con un integrador adaptado *LCT-100*) media

reactor. Finalmente se cuenta con un medidor de flujo volumétrico (6) y una trampa de sosa en la cual desembocan los productos de reacción (7).



2.5.4 Activación del catalizador. Sulfuración

Hasta ahora los catalizadores se encuentran como precursores, es decir en forma de óxidos (MoO_3 o NiO en donde se utilizó Ni como promotor), por lo que se requiere sean activados para dar lugar a la formación del sulfuro metálico que es la especie catalíticamente activa. En este paso ocurre la reducción de Mo (VI) a Mo (IV) de acuerdo a las siguientes reacciones:



Procedimiento:

1. Se colocan 0.15 g. de catalizador dentro del reactor (para NiMo 0.10 g.).
2. Una vez instalado el reactor al equipo de reacción, se revisa que no existan fugas utilizando un flujo de N_2 ; ya que se ha corroborado lo anterior se colocan los termopares y se sube el horno hasta cubrir el reactor.
3. Se empieza a calentar hasta llegar a 100°C mientras se pasa un flujo de N_2 de 20 ml/min., con el fin de limpiar la superficie del precursor e ir calentando el equipo.
4. Se cambia el flujo de N_2 por una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 %) a un flujo de 20 ml/min. y se continúa calentando hasta llegar a 400°C .
5. Se mantiene a 400°C durante 4 hrs. con un flujo constante de la mezcla.
6. Se deja enfriar poco a poco con el mismo flujo hasta llegar a temperatura ambiente.

2.5.5 Descripción de una corrida de reacción.

En la HYD de ciclohexeno los catalizadores presentan una desactivación inicial durante las primeras 5 horas, por lo que a fin de comparar, los catalizadores fueron evaluados a un tiempo de 10 horas de reacción, tiempo en el que la conversión para una misma reacción se mantenía constante. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 280°C .

La curva de desactivación típica se muestra en la figura 2.6; esta forma la presentan todos los catalizadores a las 10 horas de reacción, solo que a diferentes conversiones.

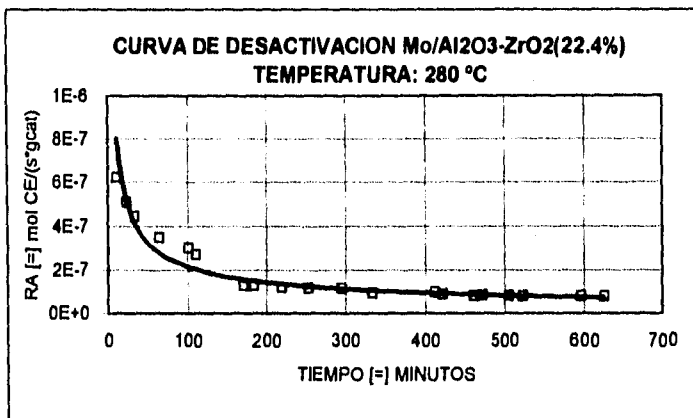


FIGURA 2.6. Curva típica de desactivación que presentan los catalizadores a 10 hrs. de reacción.

Descripción

Una vez que ha sido activado el catalizador, experimentalmente la reacción es de la siguiente manera:

- 1) Con un flujo de 20 ml./min de N₂ se calienta el reactor hasta alcanzar la temperatura de 280°C (temperatura de reacción).
- 2) Se cierran las válvulas V4 y V5 a modo de que el flujo de N₂ no pase por el reactor. Se cierra el flujo de N₂ y se abre la válvula V3 para comenzar a pasar la mezcla de H₂-H₂S (15-75% v/v) a 40 ml./min. a través del saturador que contiene el ciclohexeno a una temperatura de 2°C.
- 3) El H₂ saturado de ciclohexeno que abandona el saturador va a ser la corriente de entrada al reactor, por lo que antes de pasarlo se verifica que este flujo sea constante realizando varias inyecciones al cromatógrafo a fin de ver la estabilidad del equipo y para conocer la alimentación a la entrada del reactor.
- 4) Ya que se estabilizó el sistema, el flujo de entrada se pasa por el reactor que se encuentra ya a la temperatura de reacción (abriendo V4 y V5).

- 5) Se comienza a analizar por cromatografía de gases los productos obtenidos durante la reacción; se empiezan a hacer inyecciones continuas para observar la desactivación del catalizador; durante las primeras dos horas, aproximadamente, el tiempo entre cada inyección es cada 10 minutos y después son más espaciadas ya que dependen de la variación de la conversión. El tiempo de análisis en el cromatógrafo tiene una duración de 10 minutos.
- 6) El tiempo base que se tomó para todos los catalizadores como ya se mencionó fue de 10 horas, tiempo al que la conversión se mantiene constante según se puede apreciar en la figura 2.6.

Para el sistema de análisis de los productos de reacción se utilizó un cromatógrafo marca Perkin-Elmer 53B, mismo que cuenta con un detector de ionización de flama y un integrador LCI-100 de la misma marca.

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron:

Columna de carbowax 20m/cromosorb GMW, long. 14 ft. (3.5 mts.), diámetro 1/8 in.

Temperaturas:

Horno = 60°C

Inyector = 100°C

Detector = 100°C

Velocidad de flujo del gas de arrastre (He) = 35 ml./min.

Presión de aire = 30 lb/in²

Presión de hidrógeno = 26 lb/in²

- 7) Una vez finalizada la reacción se baja la temperatura hasta 100°C y se cambia el flujo de la mezcla por el de N₂ hasta alcanzar temperatura ambiente.

Los cálculos para las moles de alimentación y de productos de reacción se realizó mediante una curva de calibración. Ésta se construye inyectando ciertos volúmenes de los compuestos puros (se escoge un rango en donde entren todas las corridas) y se va registrando el número de conteos que da el cromatógrafo. De esta manera se construye una gráfica de μ moles contra el número de conteos con el fin de investigar la equivalencia de conteos-concentración. Ver apéndice I.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

3.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

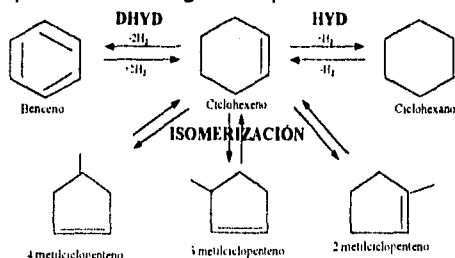
3.1 Resultados de actividad catalítica

REACCIÓN: HIDROGENACIÓN DE CICLOHEXENO

Antes de analizar los resultados de la caracterización tanto de soportes como catalizadores se presentan los resultados de actividad catalítica con el fin de usarlos como referencia para discutirlos posteriormente con las diferentes técnicas de caracterización.

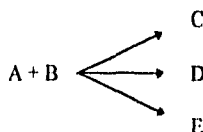
El cálculo de la actividad que se obtiene a las 10 horas de reacción se presenta en el apéndice II. La velocidad de reacción se encuentra expresada en g/mol de ciclohexeno por gramo de catalizador por segundo, y a partir de ésta fue obtenida la velocidad de reacción intrínseca o Turnover Frequency, misma que nulifica el efecto de las diferencias existentes en áreas superficiales de los soportes (ya que en este caso la actividad toma en cuenta un área superficial unitaria)*.

Como ya se mencionó en la parte experimental, ésta reacción da tres productos que son el resultado de la HYD (formación de ciclohexeno), isomerización (formación de isómeros) y deshidrogenación (formación de benceno), aunque sabemos que la HYD y DHYD es mas comúnmente vista como una sola reacción reversible, en el siguiente análisis se manejan como dos productos independientes puesto que se esta partiendo de una especie intermedia (ciclohexeno) como reactivo, lo cual podemos ver en el siguiente esquema:



de donde decimos que a partir de ciclohexeno es posible obtener: ciclohexano, benceno e isómeros.

- A = ciclohexeno
- B = hidrógeno
- C = ciclohexano
- D = benceno
- E = isómeros



* Ver apéndice III.

De una forma particular y para un mejor análisis de la actividad para cada una de las posibles reacciones, se presentará la velocidad de reacción (R_a) para cada producto, esto es, tomando en cuenta la velocidad de reacción total y la selectividad como se muestra a continuación:

$$R_{a_{prod. x}} = \left(\frac{\text{moles. totales. transformadas}}{\text{atomo. de. Mo.} \cdot \text{segundo}} \right) * \text{Selectividad. prod. x}$$

$$\text{Selectividad de prod. x} = \frac{\text{moles. de. prod. x}}{\text{moles. totales. transformadas}}$$

$$R_{a_{prod. x}} = \frac{\text{moles. de. producto. x}}{\text{atomo. de. Mo.} \cdot \text{segundo}}$$

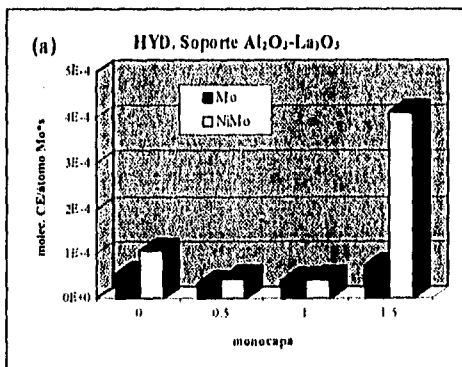
donde X puede ser C, D ó E.

Las velocidades para cada reacción se presentan a continuación. En el caso de HYD están dadas en moléculas de ciclohexano, para isomerización en moléculas de isómeros (metilciclopentenos) y para DHYD en moléculas de benceno.

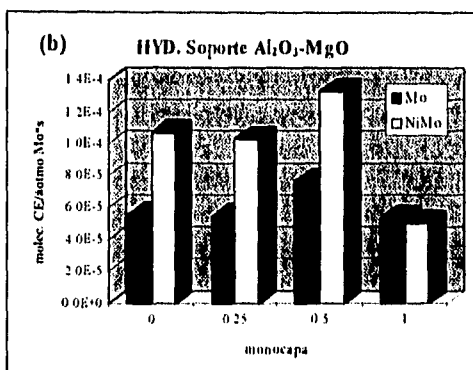
HIIDROGENACIÓN (HYD)

A continuación se muestran las gráficas de velocidad de reacción para hidrogenación de cada una de las series de catalizadores (Mo y NiMo) utilizando los diferentes soportes.

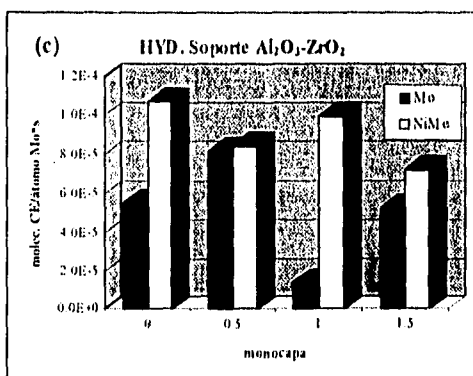
Modificador: La_2O_3 . En la gráfica (a) vemos que para Mo la R_a es casi constante; la máxima actividad se registra en la máxima relación de modificador. Para NiMo tiende a disminuir hasta la monocapa (33.71%) registrándose un cambio brusco en la siguiente relación (42.39%), siendo este valor el máximo para toda la serie. En ambas series, la máxima relación de La_2O_3 agregado a la alúmina presenta la máxima actividad.



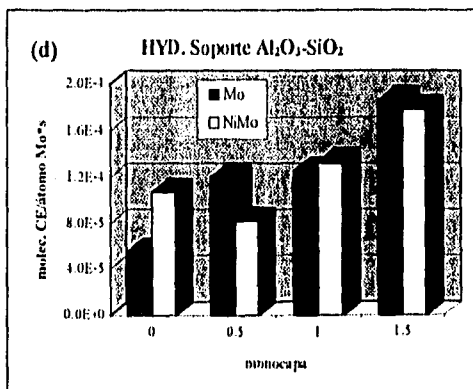
Modificador: MgO . Como podemos ver en la gráfica (b) la actividad se mantiene casi constante para Mo teniendo un máximo en media monocapa (3.41%). Para el caso de NiMo no se observa una tendencia clara pero, de igual manera, la máxima actividad se registra en la misma relación decreciendo nuevamente para la siguiente.



Modificador: ZrO_2 . Se puede apreciar en la gráfica (c) que no existe tendencia alguna en ninguna de las dos series. En Mo, el máximo valor se registra para la relación más baja de zirconia y el mínimo en la monocapa (16.13%) mientras que en NiMo se está viendo favorecida la HYD, puesto que los tres catalizadores con las diferentes relaciones de modificador se encuentran por debajo de la Ra que presenta el catalizador sobre alúmina sin modificar.



Modificador: SiO_2 . En la gráfica (d) para las dos series de catalizadores se presenta una tendencia de aumento conforme se adiciona el SiO_2 y por tanto siendo la máxima actividad de ambas series, la presentada por el catalizador sobre alúmina con la más alta carga de sílice agregada.



En general, la mayor actividad registrada para esta reacción la presenta el catalizador de NiMo con una y media monocapa de La_2O_3 (42.39%) mientras que en el Mo, fue para el catalizador soportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en la relación de 12.33% de modificador (equivalente también a una y media monocapa).

Los resultados anteriores son presentados en la tabla 3.1 señalando las tendencias por monocapas; cabe mencionar que las velocidades de reacción de los catalizadores de NiMo se encuentran por encima de los de Mo excepto en aquellos fijados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, que sin incluir el soportado sobre alúmina pura, sucede lo contrario. Aunque la siguiente tabla no presenta relaciones en por ciento del óxido agregado, el orden en que aumentan las monocapas es como se va incrementando la cantidad de modificador.

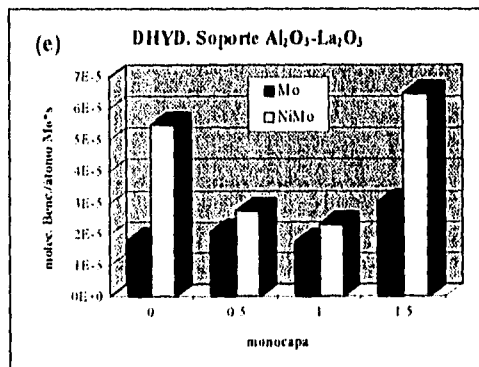
SOPORTES	Mo	NiMo
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$	1.5 > 0 > 1 > 0.5	1.5 >> 0 > 0.5 > 1
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	0.5 > 0 > .25 > 1	0.5 > 0 > 0.25 > 1
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	0.5 > 0 > 1.5 > 1	0 > 1 > 0.5 > 1.5
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1.5 > 1 > .5 > 0	1.5 > 1 > 0 > 0.5

TABLA 3.1. HIDROGENACIÓN. Tendencias de la Ra por monocapas.

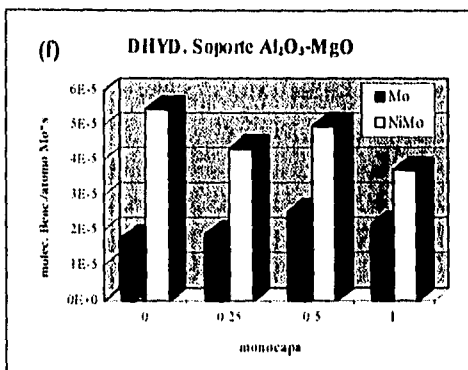
DESHIDROGENACIÓN (DHYD)

Para la reacción de DHYD se presentan las gráficas de actividad siguientes:

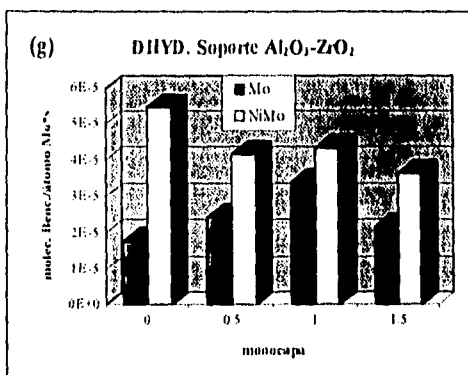
Modificador: La_2O_3 . Como se observa en la gráfica (e) la velocidad de reacción se mantiene constante para el catalizador de Mo, solo se registra un ligero incremento para la relación más alta. En NiMo disminuye la Ra casi a la mitad excepto para la misma relación que en el Mo, en donde aumenta y de hecho es el valor más grande en toda la serie.



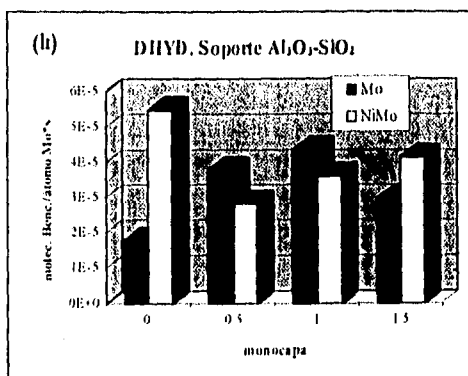
Modificador: MgO . En la gráfica (f) los catalizadores de Mo se comportan de una manera similar al anterior, sólo que en la media monocapa (3.41%) es donde se aprecia el aumento. Para los de NiMo vemos que la adición de magnesio no está afectando la reacción y además la velocidad de reacción se mantienen por debajo de la alúmina sin modificar.



Modificador: ZrO_2 . Analizando la gráfica (g) en la serie de Mo observamos que se incrementa la Ra hasta la monocapa (16.13%) descendiendo para la siguiente relación. En NiMo ninguno de los soportes con alúmina modificada con este óxido tiene mayor actividad que el patrón.



Modificador: SiO_2 . En los catalizadores de Mo se aprecia un comportamiento muy similar al caso anterior, se incrementa hasta la segunda relación y vuelve a disminuir para la siguiente. En cambio para NiMo al agregar la sílice descende la velocidad, y conforme se adiciona mas óxido la actividad tiende a aumentar pero sin alcanzar el valor de la alúmina sin modificar, el cual es el valor más alto en toda la serie según se aprecia en la gráfica (h).



En NiMo el catalizador soportado sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ con una y media monocapa resultó ser el más activo para esta reacción; en el caso de Mo el de mejor actividad hacia DHYD es el fijado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ con una monocapa. Las tendencias por monocapas son tabuladas en la tabla 3.2.

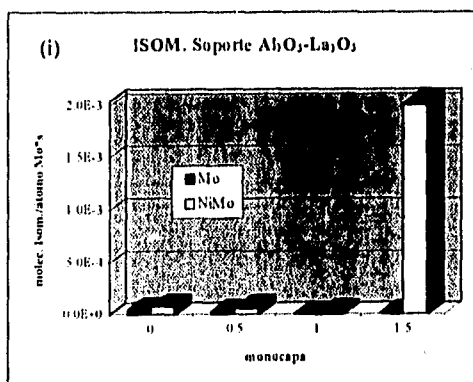
SOPORTES	Mo	NiMo
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	$1.5 > 0.5 > 1 = 0$	$1.5 \gg 0 > 0.5 > 1$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	$0.5 > 1 = 0.25 = 0$	$0 > 0.5 > 0.25 > 1$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$1 > 0.5 > 1.5 > 0$	$0 > 1 = 0.5 > 1.5$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$1 > 0.5 > 1.5 > 0$	$0 > 1.5 > 1 > 0.5$

TABLA 3.2. DESHIDROGENACIÓN. Tendencias de la Ra por monocapas.

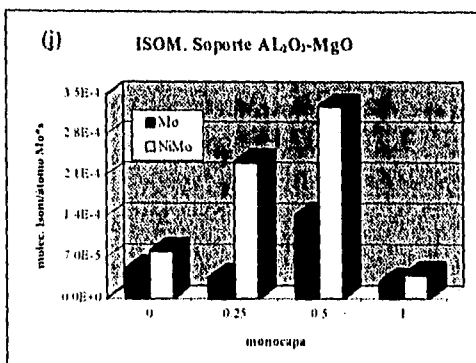
ISOMERIZACIÓN

Los resultados de actividad para esta reacción se exhiben a continuación.

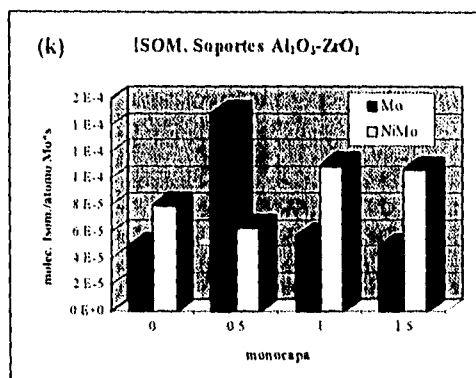
Modificador: La_2O_3 . En la gráfica (i) podemos observar que en la serie de los catalizadores de Mo la velocidad de reacción va decreciendo al aumentar el contenido de lantana y lo mismo sucede en NiMo, sólo que en este caso, al llegar al más alto contenido de lantana la formación de isómeros se ve extremadamente favorecida, siendo éste el máximo valor registrado entre los diferentes soportes.



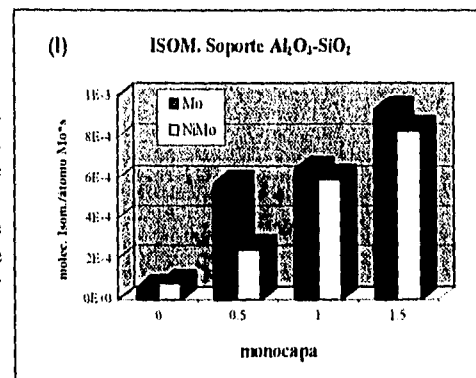
Modificador: MgO . En la gráfica (j) vemos que sólo para la relación de 3.4% de modificador (media monocapa) se ve favorecida la reacción de isomerización en el catalizador de Mo. Para NiMo, sucede lo mismo con la diferencia de que decae drásticamente para la más alta relación (5.91%).



Modificador: ZrO_2 . En la serie de Mo, como se muestra en la gráfica (k), se registra un valor máximo para la primera relación siendo para las demás relaciones similar a la alúmina sin modificar. Por otro lado, en NiMo decae cuando el contenido de zirconia es mínimo volviéndose a incrementar para las siguientes relaciones (16.13% y 22.4%).



Modificador: SiO_2 . Para Mo la velocidad de reacción tiende a elevarse conforme se va adicionando el SiO_2 . De hecho la más alta relación coincide con el valor máximo de Ra. Se observa la misma tendencia en NiMo, solo que en este caso los valores de Ra se mantienen por debajo de las actividades de los catalizadores de Mo como podemos ver en la gráfica (l).



El valor más alto de velocidad de reacción para isomerización se presentó en el catalizador NiMo/Al₂O₃-La₂O₃ en la relación más alta de modificador seguido por el catalizador de Mo/Al SiO₂ en la misma relación. Se presenta en la tabla 3.3 las tendencias por monocapas para reacción.

SOPORTES	Mo	NiMo
Al ₂ O ₃ - La ₂ O ₃	0 > 0.5 > 1.5 > 1	1.5 >> 0 > 0.5 > 1
Al ₂ O ₃ - MgO	0.5 > 0 > .25 > 1	0.5 > 0.25 > 0 > 1
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	0.5 > 1 > 0 > 1.5	1 > 1.5 > 0 > 0.5
Al ₂ O ₃ - SiO ₂	1.5 > 1 > .5 > 0	1.5 > 1 > 0.5 > 0

TABLA 3.3. ISOMERIZACIÓN. Tendencias de la Ra por monocapas.

Generalizando, en las tablas 3.4 y 3.5 se exhiben los resultados de actividad total y selectividad hacia la formación de cada uno de los productos para ambas series de catalizadores selectividad, tomando como ejemplo el anterior esquema de reacción, viene definida por:

$$\text{Selectividad de } C = \frac{\text{moles. producidas de } C}{\text{moles. totales. producidas. (C + D + F)}}$$

Soporte/ % Modificador	Velocidad de Reacción. Mo.	Selectividad (%)		
		HYD	ISOM.	DHYD
Al ₂ O ₃	1.23	44.91	40.52	14.57
Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃				
20.27	0.79	42.91	31.16	25.93
33.71	0.63	64.82	5.52	26.66
42.39	1.12	67.96	7.65	24.39
Al ₂ O ₃ -MgO				
1.16	1.10	49.53	33.13	17.34
3.42	2.42	31.48	58.14	10.38
5.91	1.03	51.62	27.59	20.80
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂				
8.77	2.56	28.17	55.93	15.90
16.31	1.05	15.27	60.91	23.82
22.40	1.22	43.30	39.63	17.07
Al ₂ O ₃ -SiO ₂				
4.48	7.29	16.48	78.33	5.19
8.51	7.95	15.72	80.79	3.49
12.33	11.50	16.16	81.26	2.58

TABLA 3.4. Velocidad de reacción (10⁴) y Selectividad para los catalizadores de M

Soporte/ % Modificador	Velocidad de Reacción. NiMo.	Selectividad (%)		
		HYD	ISOM.	DHYD
Al ₂ O ₃	2.42	44.28	33.09	22.64
Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃				
20.27	1.37	33.51	46.22	20.27
33.71	0.79	41.66	27.56	30.78
42.39	25.00	16.47	80.93	2.60
Al ₂ O ₃ -MgO				
1.16	3.79	27.21	61.62	11.17
3.42	5.11	25.95	64.32	9.73
5.91	1.28	40.25	32.69	27.06
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂				
8.77	1.89	31.69	46.94	21.37
16.31	2.53	39.58	43.84	16.58
22.40	2.16	33.65	49.68	16.67
Al ₂ O ₃ -SiO ₂				
4.48	3.60	22.74	69.39	7.87
8.51	7.71	17.15	78.23	4.62
12.33	10.06	16.84	79.24	3.92

TABLA 3.5. Velocidad de reacción (10^4) y Selectividad para los catalizadores de NiMo.

Como podemos observar, la actividad total en los catalizadores donde se utilizó Al₂O₃-La₂O₃ como soporte decrece para las primeras dos relaciones habiendo un cambio para la relación más alta que es en donde se vuelve a incrementar la actividad siendo dicho cambio muy notable para el catalizador de NiMo. La selectividad en ambas series de catalizadores se ve favorecida hacia la HYD con el contenido de La₂O₃, pero en la tercera relación de NiMo la selectividad cambia bruscamente hacia la formación de isómeros.

Para los catalizadores soportados en Al₂O₃-MgO la máxima actividad se registra en la segunda relación (media monocapa) tanto en Mo como NiMo y de igual manera se presenta la máxima selectividad hacia la formación de isómeros. Sólo en el catalizador de NiMo sobre el soporte con más alta cantidad de magnesia la selectividad se desvia hacia HYD además de que la velocidad de reacción disminuye.

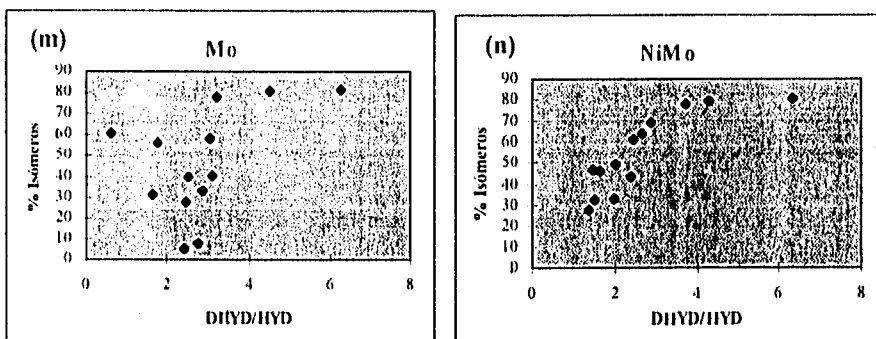
En los catalizadores de Mo sobre Al₂O₃-ZrO₂ la actividad máxima la presenta la primera relación (8.77%), mientras que para el NiMo se da en la relación de 16.13% (una monocapa). En ambas series hay un aumento en la selectividad hacia isómeros, siendo ésta más marcada para los catalizadores de Mo en la relación intermedia.

En el caso de los catalizadores sobre Al₂O₃-SiO₂, ambas series tienden a incrementar tanto en la actividad como la selectividad hacia isómeros conforme aumenta el contenido de SiO₂.

Así, en los resultados es muy claro que el efecto de la modificación del soporte nos está favoreciendo la formación de isómeros más que la HYD, lo cual se tratará de explicar más adelante ya que se cuenta con las técnicas utilizadas para la caracterización tanto de soportes como de catalizadores.

En cuanto a lo mencionado al principio del capítulo sobre tomar la HYD y DHYD como una sola reacción reversible, se realizó el siguiente análisis:

A partir de la selectividad elaboramos una gráfica con el cociente de selectividades de la HYD y DHYD contra la de isómeros, con el fin de observar que la aparición o desaparición de isómeros tenga consigo una dependencia directa con el cociente mencionado, encontrando que no hay una relación directa entre la HYD y la DHYD tomando al ciclohexeno como reactivo inicial según se muestra en las de gráficas *m* y *n* siguientes:



Asimismo, notamos que valores similares de isomerización en distintas series de catalizadores, no siempre vienen acompañados de un cociente HYD/DHYD igual, mismo que nos sugiere que la reacción de ciclohexeno, hacia cualquiera de ambos caminos no tiene una relación muy clara como se podría esperar si se toma a este compuesto como un "intermediario" de la hidrogenación de benceno para dar ciclohexano o bien en el camino inverso, la deshidrogenación del ciclohexeno para obtener benceno.

No obstante, podemos observar en las tablas 3.4 y 3.5 que un aumento en la selectividad hacia la HYD viene a la par del incremento en la DHYD y viceversa, aún a pesar de que esta variación no es constante. Muy posiblemente para corroborar lo anterior se debe de efectuar un estudio más detallado del equilibrio de este sistema, lo cual está fuera del alcance de este trabajo.

Estas variaciones en la reacción de HYD, tomándola como una sola reacción, nos indican que existen algunos factores que producen este comportamiento de los catalizadores, uno de los cuales es muy probable que sea el efecto de la modificación del soporte. Estos factores pueden relacionarse con las posibles alteraciones que sufre el soporte al ser modificado: su área superficial, su acidez y las especies que pueden llegar a formarse en la superficie de la alúmina y la manera en que esto contribuya a la estabilidad de la fase activa.

3.2 Resultados de la caracterización de los soportes catalíticos.

3.2.1 Medición del área superficial

En la tabla 3.6 se muestran los resultados de área superficial obtenidos para los diferentes soportes. Podemos observar que conforme se incrementa el contenido del modificador el área superficial tiende a disminuir para todas las series de soportes, siendo dicha disminución más marcada para la alúmina modificada con óxido de lantano y magnesio (La_2O_3 y MgO) ya que en zirconia y sílice una vez que se agrega la primera relación el área decae no habiendo mucha variación para las siguientes dos relaciones.

SOPORTES	% EN PESO DEL ÓXIDO MODIFICADOR	ÁREA SUPERFICIAL (m^2/g)
Al_2O_3	0	200
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$	20.27	165
	33.71	158
	42.39	109
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	1.16	210
	3.41	181
	5.91	143
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	8.77	159
	16.13	147
	22.40	145
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	4.48	190
	8.57	186
	12.33	180

TABLA 3.6. Área superficial de los soportes.

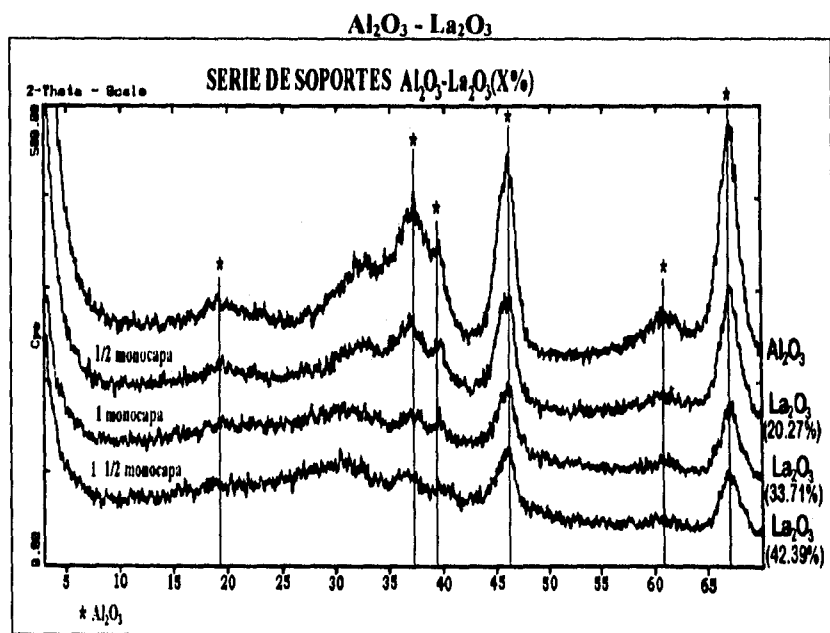
Esta disminución del área superficial puede ser debido a la obstrucción de los microporos de la alúmina al ser incorporados cada uno de los óxidos. Para el caso de la alúmina modificada con ZrO_2 y SiO_2 se puede decir que dicha obstrucción se da desde que se agrega la primera relación (media monocapa) y que posiblemente el área superficial no esté en función de la cantidad de modificador agregado, ya que la variación para las siguientes relaciones es mínima.

Para poder analizar cada uno de los soportes en cuanto a la modificación del área superficial, y la forma en que esto está afectando la actividad catalítica, las velocidades de reacción fueron reportadas como velocidades de reacción intrínseca, la cual involucra el área superficial y está dada en moléculas de ciclohexeno*átomo de $\text{Mo}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (el cálculo se reporta en el apéndice III). Observando en los resultados de actividad que se presentaron anteriormente (tablas 3.4 y 3.5) la variación en la actividad catalítica total para cada una de las series de catalizadores con los diferentes soportes parece no haber una relación directa con el área superficial. Mientras que en las

actividades no siempre se presentan tendencias para las series de catalizadores, el área superficial siempre tiende a disminuir con el contenido de óxido agregado; sólo en el caso de los catalizadores soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se observa una relación inversa entre la actividad y el área superficial, puesto que, conforme disminuye el área superficial aumenta la actividad en ambas series de catalizadores (Mo y NiMo). Es difícil decir hasta ahora que la variación en el área superficial sea la causa de los diferentes comportamientos de los catalizadores en la reacción prueba ya que hace falta tomar en cuenta otros parámetros que serán proporcionados por las técnicas de caracterización realizadas a los catalizadores.

3.2.2 Rayos X

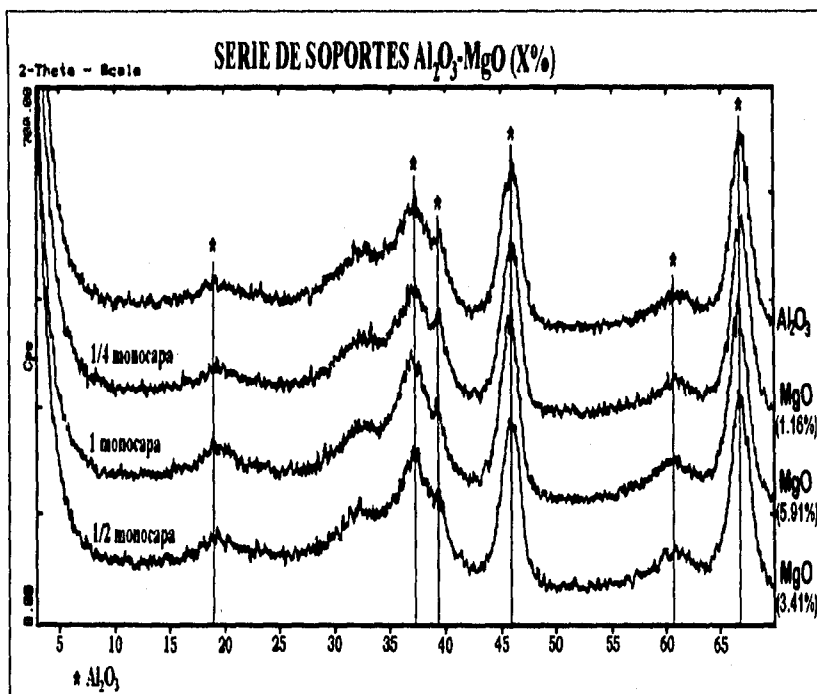
Los resultados de rayos x (difractogramas) serán presentados por series junto con el difractograma de la alúmina sin modificar (patrón), siempre con el fin de visualizar las distintas especies que se van haciendo presentes al ir incrementando las relaciones de cada uno de los óxidos utilizados como modificadores de la alúmina. Dichas relaciones equivalen a media, una y una y media la monocapa teórica.



Difractograma No.1 Serie de soportes de alúmina modificada con La_2O_3 .

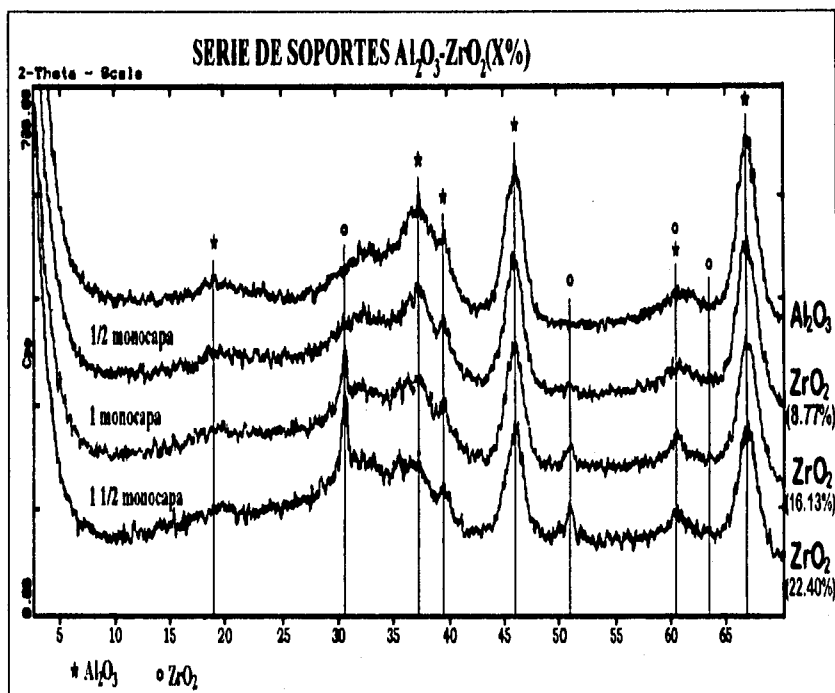
En los resultados obtenidos para los soportes modificados con La_2O_3 se observa que conforme se adicionan las diferentes relaciones de lantana la dispersión en la superficie de la alúmina se ve favorecida ya que la intensidad de los picos que la representan van disminuyendo y no se nota la aparición de ninguna otra especie. No aparece el La_2O_3 en ninguna fase.

Al_2O_3 - MgO

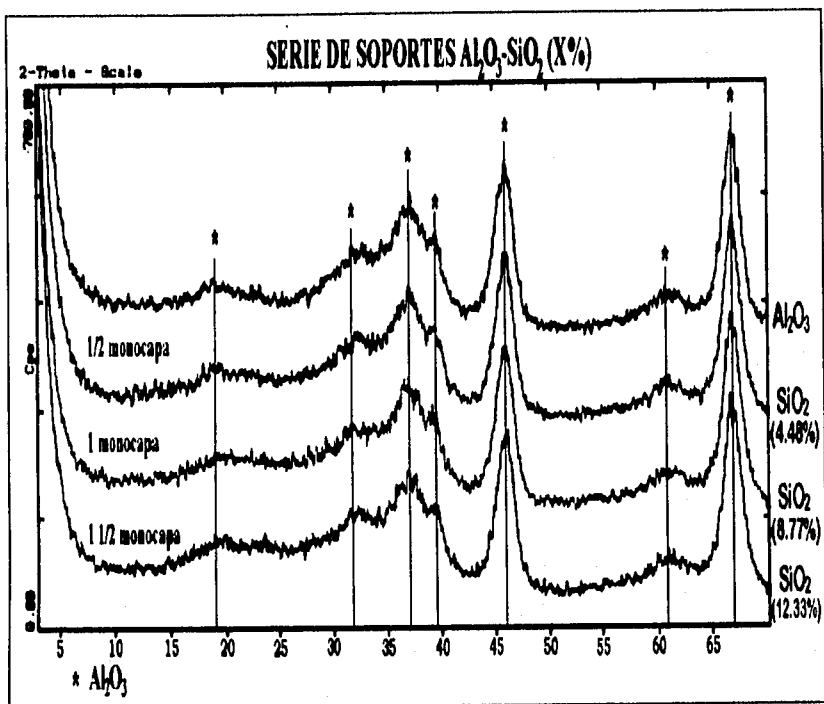
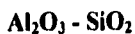


Difractograma No.2 Serie de soportes de alúmina modificada con MgO .

Para los soportes modificados con MgO se observa en el difractograma No.2 que los cuatro difractogramas son muy similares, no se observa variación alguna, solo aparecen los espectros de la alúmina. Se alcanza a apreciar un ligero incremento en la intensidad de la alúmina para la monocapa (5.91%). No está presente el óxido de magnesio.

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ Difractograma No.3 Serie de soportes de alúmina modificada con ZrO_2 .

En el difractograma No.3 se observa que al agregar la primera relación de zirconia no se ven afectados los picos correspondientes a la alúmina y es hasta la segunda relación en donde aparecen tres pequeños picos atribuidos a la especie ZrO_2 (en su fase monoclinica) que aumentan en poca intensidad para la siguiente relación.



Difractograma No.4 Serie de soportes de alúmina modificada con SiO_2 .

Para el difractograma No.4 solo se observa el espectro característico de la alúmina para los cuatro difractogramas, incluso no se aprecia alguna en las intensidades. La fase SiO_2 no aparece.

Discusión.

Analizando los resultados de rayos x obtenidos en los soportes, podemos mencionar que para todos los soportes excepto el modificado con ZrO_2 , no se hacen presentes ninguna de las fases del óxido modificador, lo cual podría ser debido a varias causas, entre ellas:

- los cristales son muy pequeños y no se alcanzan a detectar por esta técnica,
- que la influencia del óxido no sea hacia la formación del mismo, sino hacia una mejor dispersión en la superficie de la alúmina, como parece ser el caso del soporte modificado con tantalana,
- otra podría ser que en realidad no se esté formando la fase debido a la técnica de preparación de los soportes (como se dijo anteriormente en la parte experimental, el óxido adicionado se pretende formar agregando una solución de la sal que lo contiene y así formar un óxido mixto).

Por lo que se refiere a actividad catalítica, es difícil relacionarla con los resultados de rayos x de los soportes, puesto que no sabemos que nuevas fases puedan formarse al agregar Mo y Ni y la influencia que tengan los tratamientos que se les dan una vez adicionados cada uno de ellos. En realidad el fin fundamental de caracterizar los soportes mediante esta técnica es ver las especies que se van haciendo presentes al adicionar cada una de las relaciones y la influencia del método que se utilizó para la preparación de los mismos.

3.2.3 Acidez Superficial (TPD)

La caracterización por métodos térmicos se llevan a cabo por técnicas analíticas basadas en la relación de algunas propiedades características de la muestra sólida y su temperatura; la temperatura característica a la cual ocurre un cambio específico depende de la naturaleza del sistema en estudio. Estudios sobre técnicas de desorción a temperatura programada (TPD)¹⁸ han establecido que la desorción térmica de gases en los sólidos puede utilizarse como una técnica capaz de describir en detalle el comportamiento de los enlaces de interacción del sólido y el gas adsorbido.

Esta técnica no se reporta en la parte experimental debido a que sólo se están retomando los resultados de acidez superficial obtenidos por Ortiz, Lucia¹⁹ mediante la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada usando una muestra de 0.15g. de soporte y realizando la desorción en un flujo de helio y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los resultados obtenidos de acidez total expresada en $\mu\text{moles de NH}_3/\text{m}^2$ se muestran en la tabla 3.7, al mismo tiempo se dan los valores de acidez por sitios (débiles y fuertes).

¹⁸ R.J. Cvelanovic, Y. Amenomiyu. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1972).

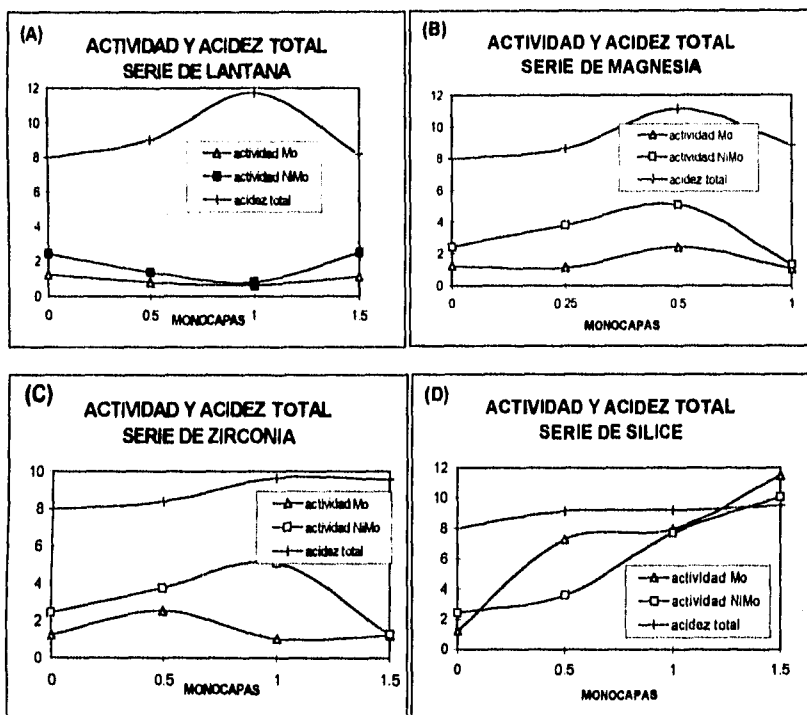
¹⁹ Ortiz Lucia. Op. cit.

Soporte	% Óxido Modificador	Acidez total $\mu\text{moles NH}_3/\text{m}^2$	Sitios de acidez Débil	Sitios de acidez Fuerte
Al_2O_3	0	7.98	6.29	1.69
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	20.27	9.01	7.44	1.58
	33.71	11.73	9.44	2.29
	42.39	8.18	5.62	2.57
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	1.16	8.63	7.56	1.07
	3.41	11.16	9.10	2.06
	5.91	8.87	7.79	1.08
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	8.77	8.39	7.13	1.29
	16.13	9.66	7.68	1.98
	22.40	9.57	7.66	1.85
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	4.48	9.15	8.03	1.12
	8.57	9.21	8.08	1.12
	12.33	9.5	8.27	1.25

TABLA 3.7. Resultados de acidez superficial de los soportes (TPD).

Estos resultados fueron retomados con el fin de dar una explicación de la actividad relacionada con la acidez, ya que como se verá, es uno de los principales factores que están influyendo en la reacción prueba.

Como se puede observar en los resultados de actividad catalítica y selectividad reportados en la tabla 3.4 para Mo y 3.5 para NiMo, para la serie de lantana la velocidad de reacción en los catalizadores de Mo es inversamente proporcional a los resultados de acidez total según podemos observar en la figura 3.1(A). Lo anterior nos sugiere que para esta reacción el aumento en la acidez del soporte no favorece la actividad catalítica. En cuanto a selectividad podemos decir que ésta se va incrementando hacia la formación de ciclohexano (HYD) a mayor contenido del óxido agregado, lo cual concuerda con un aumento en la densidad de sitios ácidos fuertes y un decremento de los débiles (ver figura 3.2(A)).



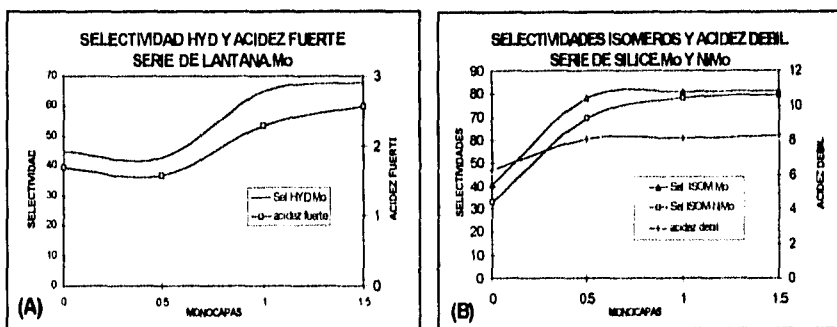
FIGURAS 3.1. Acidez total contra actividad catalítica.

Para NiMo no se aprecia una tendencia clara, lo que si podemos ver es que a altos contenidos de lantana y en presencia de níquel la selectividad aumenta bruscamente hacia la isomerización debido muy probablemente a que la formación de isómeros es más propensa en los sitios ácidos. Parece ser que el Ni le confiere otro efecto a la selectividad, pues para esta serie la isomerización se ve muy favorecida para la más alta relación (monocapa y media).

En ambas series de catalizadores (Mo y NiMo) soportados en alúmina modificada con magnesia la acidez total es directamente proporcional a la actividad, siendo el catalizador más ácido el más activo, que es aquél sobre el soporte con la relación intermedia de modificador (3.42%) tal cual se observa en la figura 3.1(B). La máxima selectividad hacia la formación de isómeros que presentan estos catalizadores concuerda con la mayor densidad de sitios de acidez débil, cuyo aumento parece ser el causante del incremento en la selectividad hacia isomerización. En NiMo este

incremento hacia la formación de isómeros es mayor posiblemente debido a la adición del Ni de manera similar a el caso anterior.

En la serie de Mo usando el soporte modificado con zirconia, la máxima actividad se presenta en el catalizador con menor contenido de ZrO_2 decreciendo para las siguientes dos relaciones. Con la acidez total sucede lo contrario, la misma relación presenta el valor más bajo de actividad aumentando para las siguientes relaciones, lo cual indica que la actividad se ve favorecida a menor acidez total del soporte. Lo que si está mejorando es la selectividad hacia isomerización pero sólo hasta la segunda relación (16.131%) volviendo a tener un comportamiento muy similar al de la alúmina sin modificar en cuanto a actividad. En NiMo la máxima actividad la presenta la monocapa, lo cual concuerda con la máxima acidez total como se muestra en la figura 3.1(C). Por lo que respecta a selectividad, ésta tiene una ligera tendencia hacia isomerización igual que en los catalizadores de Mo.



Figuras 3.2. Selectividad contra acidez. a) Serie de $Al_2O_3-La_2O_3$. b) Serie de $Al_2O_3-SiO_2$

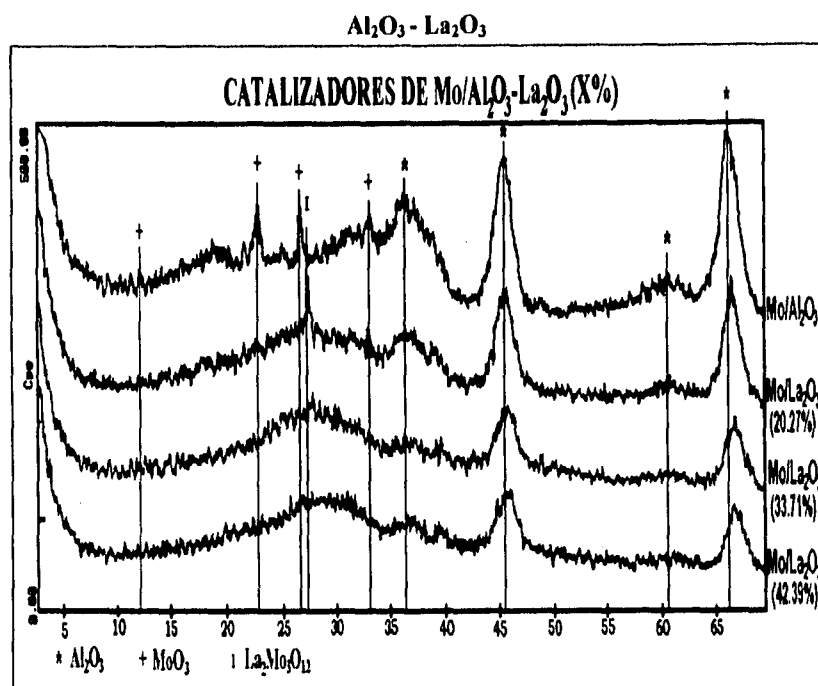
Para los catalizadores soportados en alúmina modificada con SiO_2 , ambas series son muy similares sin embargo, en cuanto a acidez podemos decir que al adicionar sílice a la alúmina la actividad catalítica mejora sin estar directamente ligada con la acidez total del soporte como podemos observar en la figura 3.1(D), en donde, mientras la actividad se va incrementando, la acidez total casi no varía. De la misma manera, la selectividad aumenta hacia la formación de isómeros, pero esta selectividad también se mantiene casi constante para las tres relaciones, sólo que aquí parece existir cierta relación con la densidad de sitios ácidos débiles (ver figura 3.2(B)). La acidez al igual que la selectividad hacia la isomerización, aumenta para la primera relación manteniéndose casi constante para las dos siguientes.

Como resumen llegamos a que la acidez total de los soportes tiende a incrementarse al ser adicionados los óxidos, existiendo además un aumento principalmente en los sitios de acidez débil, pareciendo ser un factor muy importante para que la isomerización se vea favorecida.

3.3 Resultados de la caracterización de los catalizadores

3.3.1 Rayos x

Los resultados de difracción de rayos x para los catalizadores serán presentados de la misma forma que los soportes, esto es, por series; primero los de molibdeno (Mo) seguidos de los níquel-molibdeno (NiMo) para después irse correlacionando con los resultados de actividad catalítica expuestos anteriormente.

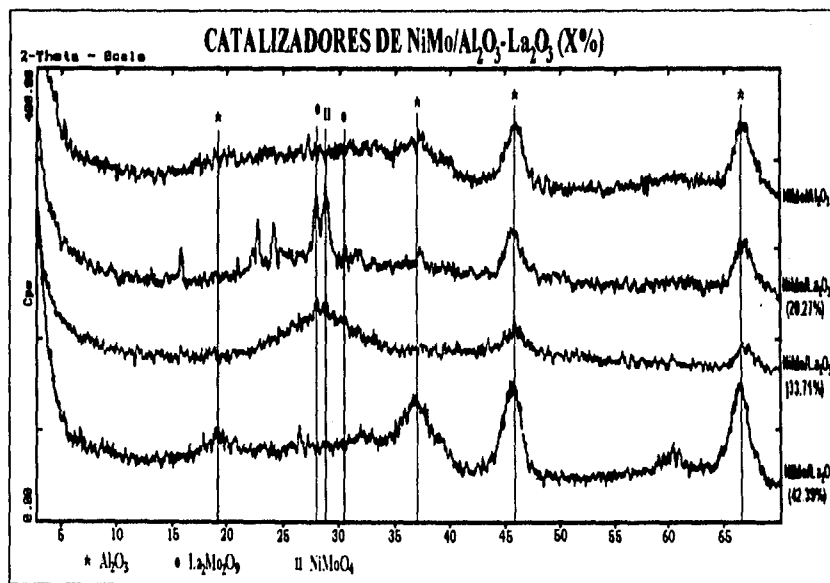


Difractograma No.5 Catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con La_2O_3

Mo. Se observa el mismo comportamiento que en los soportes. Conforme aumenta el contenido de lantana va disminuyendo la intensidad de los picos de alúmina. Solo en el catalizador sobre Al_2O_3 aparece la especie MoO_3 , la cual desaparece totalmente para las tres relaciones en que se agrega el óxido. La ausencia de los picos correspondientes al MoO_3 que se encontraban en el

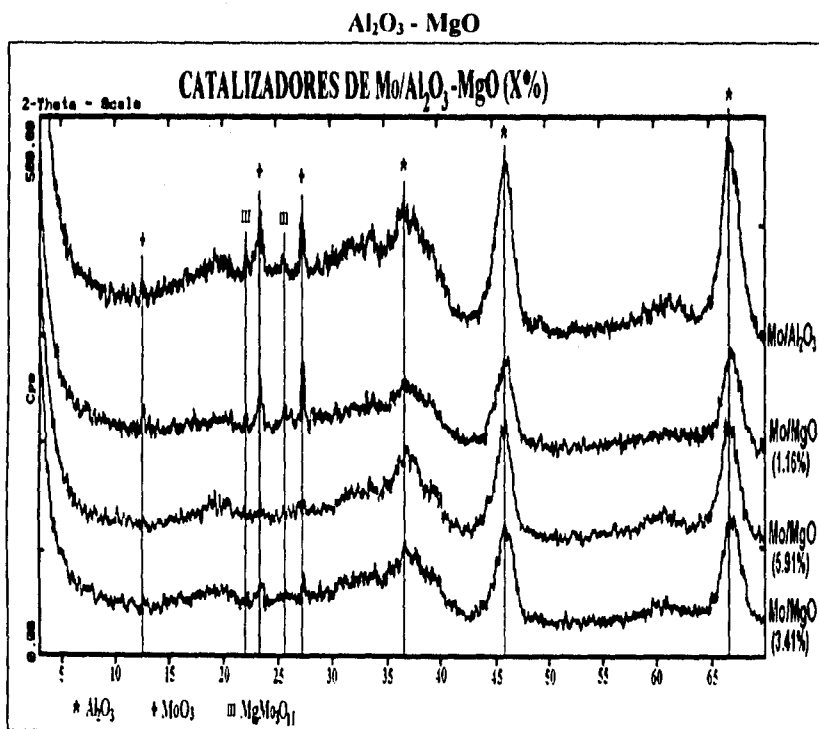
catalizador sobre alúmina para los tres casos en que se adiciona La_2O_3 puede ser debido a que la presencia de éste óxido reduce el tamaño de los cristales y provoca que éstos se encuentren altamente dispersos en la superficie del soporte, además de que los picos que corresponden a la alúmina van decreciendo, señal de que la dispersión de MoO_3 se ve favorecida con la presencia de La_2O_3 . Para la relación de 20.27% de lantana aparece un pico correspondiente a la fase de $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ el cual no refleja ninguna alteración en la serie de catalizadores.

En cuanto a actividad catalítica, como ya se vió en la tabla 3.4, la velocidad máxima de reacción para esta serie de catalizadores la presentan los modificados con la relación más alta (42.39%) del modificador, pero no existe una tendencia en dicho aumento, ya que los primeros dos soportes no favorecen la actividad. Lo que si es claro es un incremento en la selectividad para la hidrogenación (HYD), lo cual puede relacionarse con un aumento en la dispersión que se observa para el difractograma correspondiente a éste catalizador, aun cuando cabe mencionar que conforme a la serie completa de difractogramas se esperaría que la actividad fuera aumentando con el contenido del óxido adicionado. Esto nos sugiere que es a altos contenidos de lantana cuando la actividad catalítica presenta sus mejores resultados. Sin embargo, considerando las selectividades es muy claro que la forma en que afecta es distinta para cada serie de catalizadores.



Difractograma No.6 Catalizadores de NiMo soportados en alúmina modificada con La_2O_3

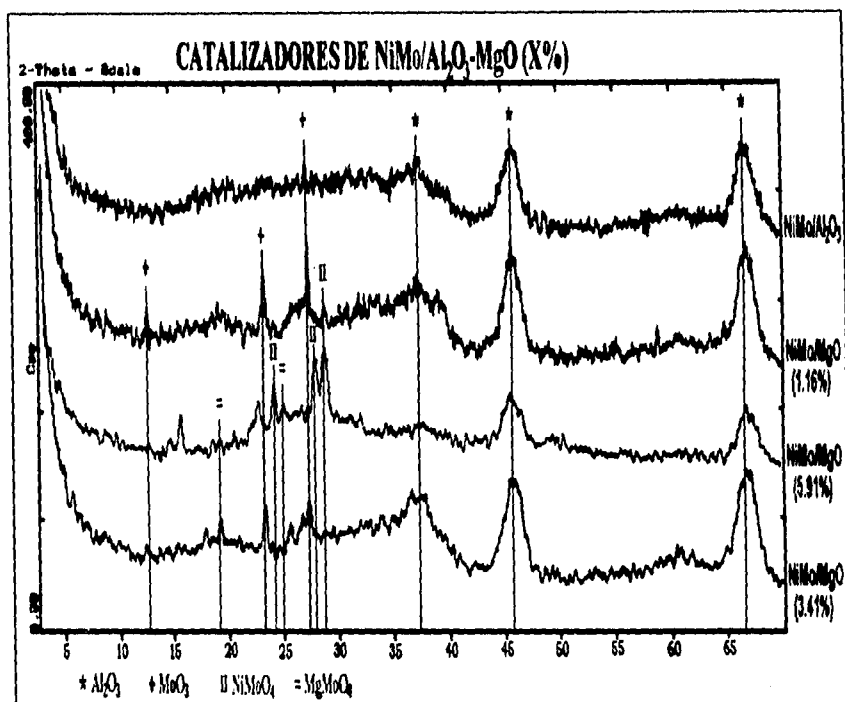
NiMo. Para estos catalizadores, el patrón y los diferentes soportes modificados no presentan la fase MoO_3 , como en el caso anterior. Disminuyen notablemente las intensidades de los picos correspondientes a la alúmina. Para la relación al 20.27% aparece la especie $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ y NiMoO_4 , mismas que parecen segregarse en la siguiente relación (33.71%) observándose una superficie muy uniforme la cual no registra alteración alguna en la actividad. La última relación, de 43.39%, (una y media monocapa) presenta una superficie muy similar a la de la alúmina y es en donde se presenta un marcado aumento en la actividad, mismo que viene acompañado de un incremento en la selectividad hacia isomerización, debido posiblemente a una gran dispersión de las especies presentes. Aunque en esta última relación no se aprecian especies distintas a la alúmina, parece ser que tanto el níquel como la cantidad de lantana adicionada son los responsables del gran aumento registrado en la actividad ya que dicha variación no ocurre en los catalizadores de Mo.



Difractograma No.7 Catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con MgO Mo. Los picos que se presentan en el patrón correspondientes al MoO_3 van disminuyendo conforme se incrementa el contenido de magnesio, desapareciendo totalmente para la máxima

relación (5.91%). Por otro lado, los picos correspondientes a la especie $\text{MgMo}_3\text{O}_{11}$ se revelan en muy baja intensidad para el catalizador sobre alúmina sin modificar y de igual forma van desapareciendo al incrementarse el contenido de magnesía.

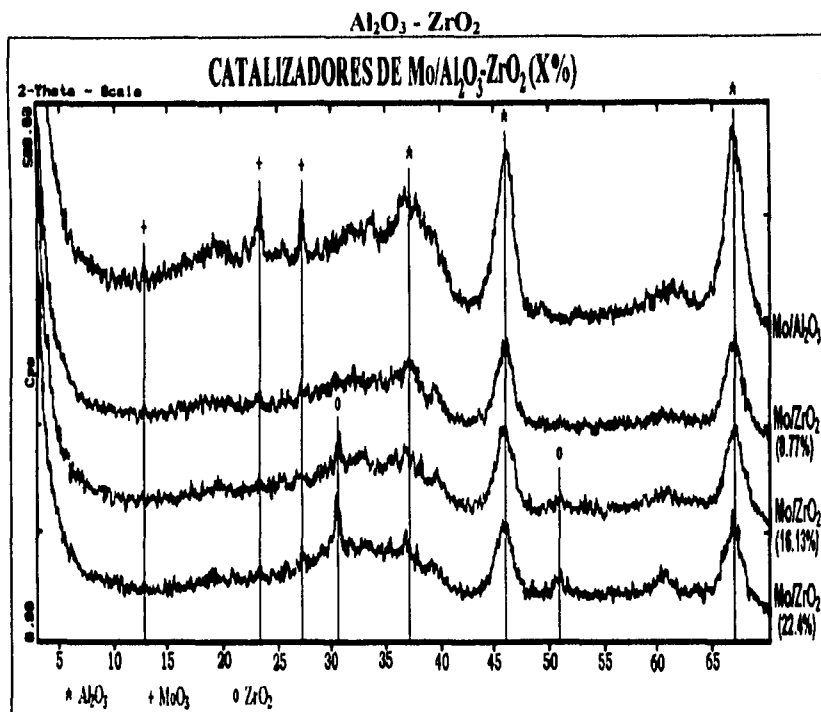
La máxima actividad para la reacción la presenta el catalizador soportado en alúmina con 3.41% de MgO (media monocapa) según vemos en la tabla 3.4, la cual está relacionada con el difractograma de la parte de abajo que no muestra variación significativa comparado con el siguiente (5.91% de MgO), aún cuando el primero exhibe el doble de actividad.



Difractograma No.8 Catalizadores de NiMo soportados en alúmina modificada con MgO

NiMo. En la primera relación (1.16% de MgO) los picos de la alúmina y MoO_3 aumentan de tamaño con respecto al patrón, para la media monocapa (3.41%) decrecen nuevamente y es en estas dos primeras relaciones en donde se registra una tendencia en el aumento de la actividad y selectividad hacia la isomerización, misma que decrece para la monocapa (5.91%) en donde

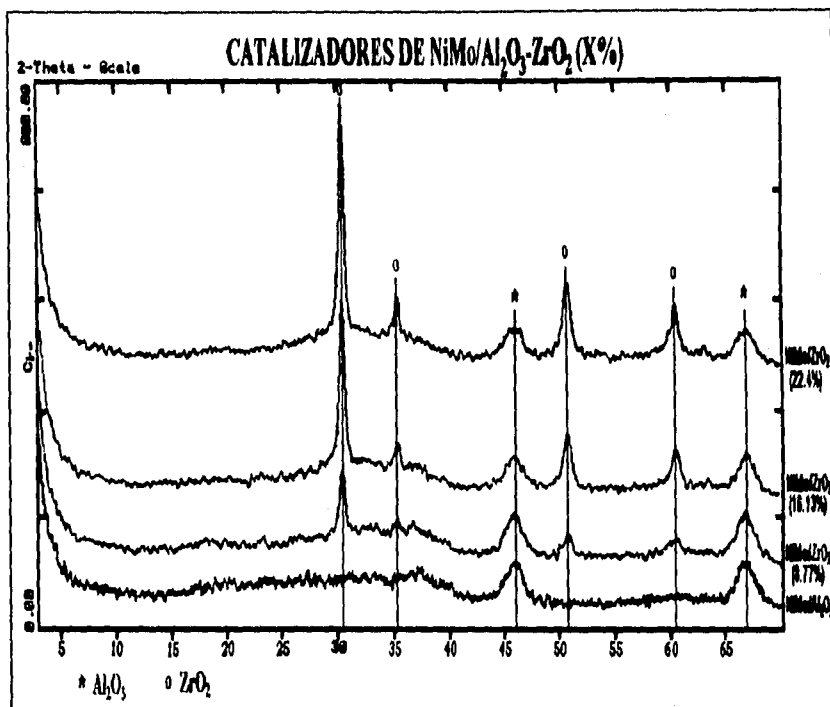
además se hace presente la especie NiMoO_4 que posiblemente es la causa de esta disminución en la actividad, ya que como se sabe, los molibdatos no favorecen la actividad catalítica en este tipo de reacciones. Por último, aparece la especie MgMoO_4 que no produce alteración alguna.



Difractograma No.9 Catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con ZrO_2

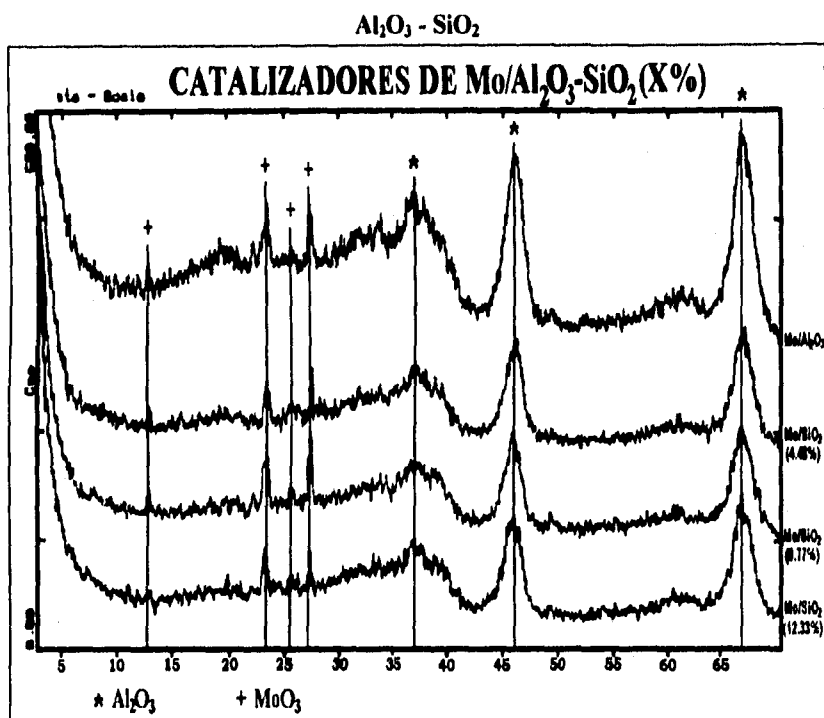
Mo. Los difractogramas son muy similares a los de los soportes, sólo que en el momento en que se adiciona la zirconia parece ya no haber variaciones en la superficie de la alúmina para las siguientes dos relaciones. En la relación de 16.13% (monocapa) aparece la especie ZrO_2 (fase monoclinica) misma que aumenta al incrementar el contenido de zirconia, lo cual puede ser debido al subsecuente tratamiento que se le dió a los catalizadores y se esta viendo favorecida la aparición de ésta especie. Es muy claro que el catalizador soportado sobre la mínima relación de zirconia (8.77%) presenta la superficie más uniforme o dispersa, lo cual está contribuyendo a un incremento en la actividad catalítica y la selectividad hacia isomerización. En las dos relaciones subsecuentes donde aparece la fase ZrO_2 la actividad vuelve a ser muy similar a la de la alúmina lo

que muestra que se está viendo favorecida a bajos contenidos de ZrO_2 ya que en cuanto esta fase aparece la actividad decrece. Ver tabla 3.4.



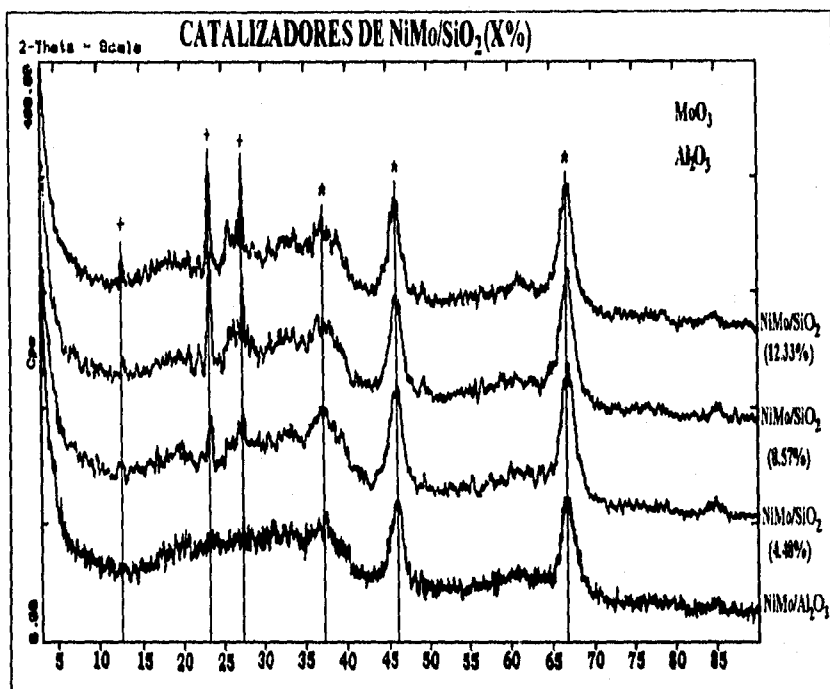
Difractograma No.10. Catalizadores de NiMo soportados en alúmina modificada con ZrO_2

NiMo. Al ir agregando la zirconia los picos que aparecen de ZrO_2 van aumentando en intensidad considerablemente afectando escasamente la superficie de la alúmina. Al igual que para los catalizadores de Mo, se puede decir que la especie ZrO_2 se va haciendo presente debido a que un periodo de calentamiento mayor favorece su formación (observable en los difractogramas), además de que incrementan los picos correspondientes a mayor cantidad de zirconia agregada. Podemos ver en la tabla 3.5 que es en la relación de 16.13% (monocapa) donde se presenta la máxima actividad, la cual varía con los catalizadores de Mo. Esto último parece indicar que la presencia de níquel altera la actividad catalítica.



Difractograma No. 11 Catalizadores de Mo soportados en alúmina modificada con SiO_2

Mo. En los cuatro difractogramas aparecen los picos del MoO_3 mismos que van decreciendo en poca intensidad al ir agregando SiO_2 . Aunque la diferencia entre los cuatro difractogramas no es muy marcada, estos pequeños cambios si se ven muy reflejados en la actividad, ya que existe un aumento en la actividad a mayor contenido del óxido modificador, como podemos ver en la tabla 3.4. Entonces podemos decir que la SiO_2 está teniendo una gran influencia para este tipo de catalizadores y en general para la reacción en sí, puesto que la actividad se ve favorecida al adicionar mayor cantidad de este óxido aunque cabe aclarar que este incremento en la actividad es acompañado de un aumento hacia la isomerización.



Difractograma No. 12 Catalizadores de NiMo soportados en alúmina modificada con SiO₂

NiMo. En esta serie de catalizadores sucede que al ir adicionando mayor cantidad de sílice los picos correspondientes al MoO₃ se van intensificando. Este aumento en la intensidad de los picos concuerda con un incremento gradual en la actividad catalítica.

Como vimos tanto en los catalizadores de Mo como de NiMo, la presencia y aumento de los picos de la especie MoO₃ provoca un incremento en la actividad catalítica así como en la selectividad hacia isómeros.

Lo anterior se puede explicar como la suma de dos efectos: por un lado la acidez del soporte que le confiere la sílice y por el otro la presencia de la especie MoO₃ que al no ser sulfurado incrementa el carácter ácido del catalizador.

3.3.2 Resultados de microscopía electrónica de alta resolución. HREM

Debido a la cantidad de catalizadores, la caracterización por HREM sólo se les realizó a los catalizadores de Mo. Las líneas negras observadas en las micrografías representan los cristales de MoS_2 , mismas que fueron medidas encontrándose un espacio interplanar entre ellas de aproximadamente $6.2 \text{ \AA}$ que corresponden al $\text{MoS}_2(0002)$, plano basal.

Mo/ Al_2O_3 . En la figura 3.3 se exhibe la imagen más representativa del catalizador soportado sobre alúmina en donde se observa que en algunas zonas los cristales de MoS_2 parecen estar dispersos en la superficie del soporte, aunque otros parecen estar un poco aglomerados ya que se observan unos encima de otros y además hay partes en donde los sulfuros parecen bordear los granos del soporte, con bordes entre dos y tres monocapas.

Mo/ La_2O_3 . En esta serie de soportes existe muy poca sulfuración denotada en las micrografías (ver figura 3.4); al parecer la adición de lantana no está favoreciendo la formación de la fase activa, ya que aunque aumenta un poco el grado de sulfuración para la más alta relación (42.39%), como vemos en la figura 3.4, (e igualmente lo hace para la actividad) siguen existiendo muy pocos cristales; además esta poca sulfuración se refleja en que en ninguno de los tres soportes modificados se registra una mayor actividad que el soportado sobre alúmina sin modificar.

Lo que sí es claro para esta serie de soportes es el aumento en la selectividad hacia la reacción de HYD, lo cual no se encontró tener relación alguna con los resultados obtenidos de microscopía.

Mo/ MgO . Para los soportes modificados con magnesia en la primera relación (1.16%) existe muy poca sulfuración, mientras que para la siguiente (5.91%) como se muestra en la figura 3.5, los cristales se encuentran bordeando al soporte con líneas continuas entre 3 y 4 monocapas. Estas observaciones parecen estar relacionadas con la actividad puesto que es éste el catalizador más activo y además este catalizador es el único que presenta el bordeamiento de los cristales al soporte.

Para la máxima relación (5.91%) la actividad decrece al mismo tiempo que en las micrografías se observa cierta aglomeración en los cristales de MoS_2 .

Mo/ ZrO_2 . Como podemos ver en la figura 3.6(a) para el soporte con la mínima relación de zirconia (8.77%) es en donde se registra el mayor grado de sulfuración en cuanto a las tres relaciones, observándose además un apilamiento de entre 3 y 4 monocapas de MoS_2 . Es en la misma relación en la que se da el valor más alto de actividad para toda la serie con un ligero

incremento en la selectividad hacia la formación de isómeros. Para las dos relaciones siguientes decrece la actividad catalítica y en las micrografías se observan menos cristales de MoS_2 . Por ejemplo para la relación de 22.4% (monocapa y media) los cristales de MoS_2 se encuentran bordeando al soporte (ver figura 3.6(b)), lo que al parecer no está favoreciendo la actividad ya que para éste catalizador observa un comportamiento muy similar a aquel soportado en alúmina.

Mo/SiO₂. En general, para esta serie de catalizadores los cristales formados de sulfuros de molibdeno se encuentran bordeando al soporte con un promedio de entre dos y tres monocapas como se puede apreciar en la figura 3.7 (a) y (b). En este caso se observan líneas continuas muy bien definidas que forman especies de islas. Es claro que en estas micrografías no fue posible medir longitud de los cristales, pero en cuanto a lo observado podemos decir que es la formación de estos cristales "largos" lo que provoca el aumento de la actividad.

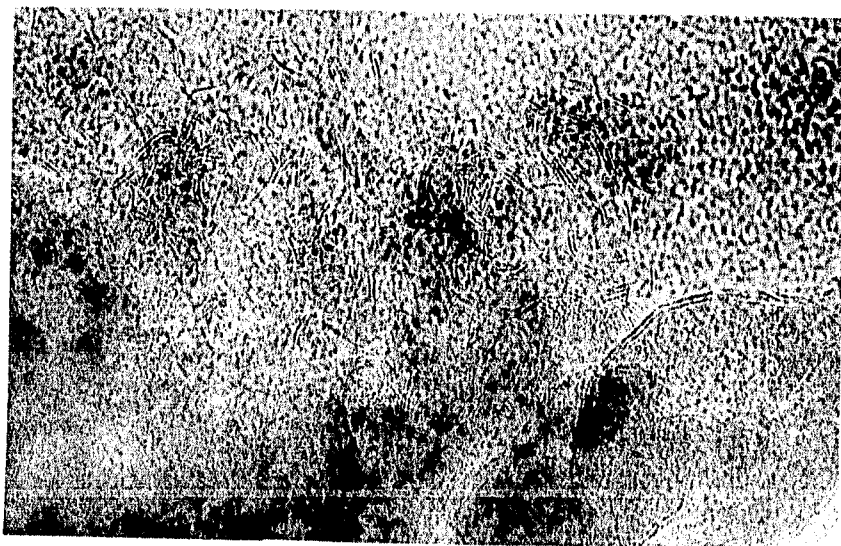


FIGURA 3.3. Microscopia electrónica de alta resolución del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

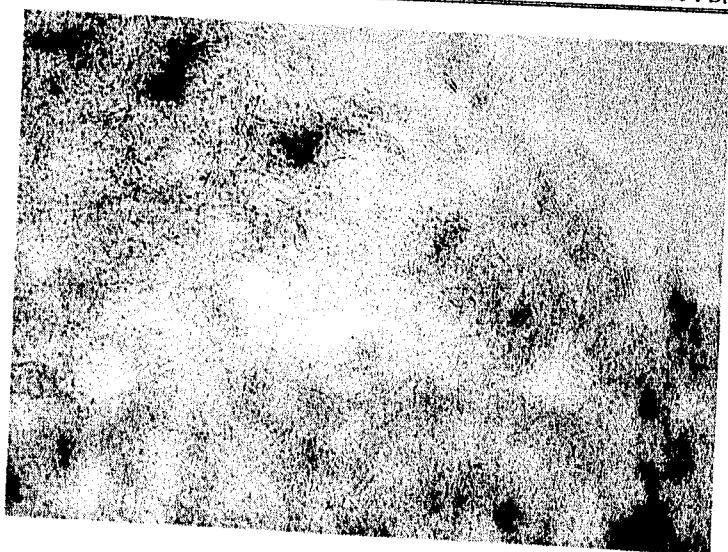


FIGURA 3.4. Microscopía electrónica de alta resolución del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (33.71%).

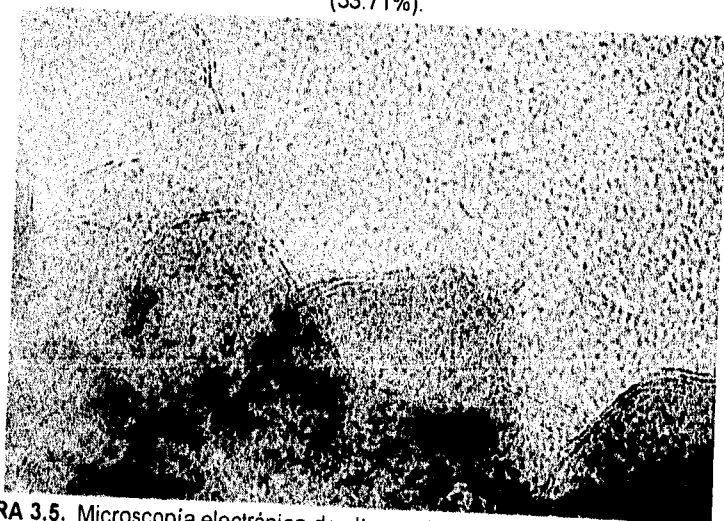
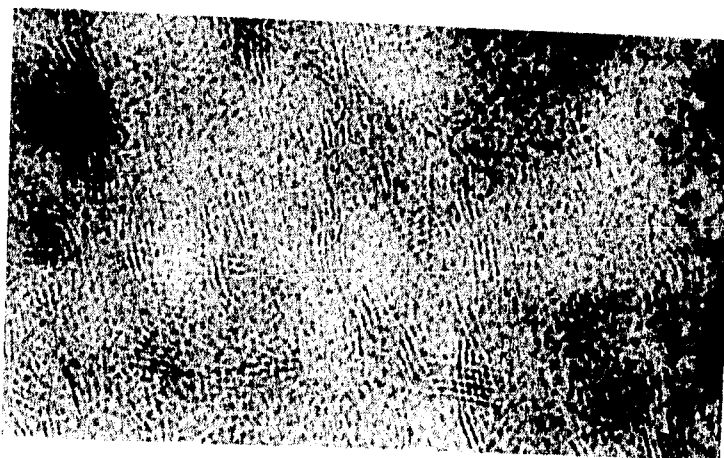


FIGURA 3.5. Microscopía electrónica de alta resolución del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (3.41%).

(a)



(b)



FIGURA 3.6. Microscopía electrónica de alta resolución de los catalizadores (a) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8.77%) y (b) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (22.4 %).

(a)



(b)

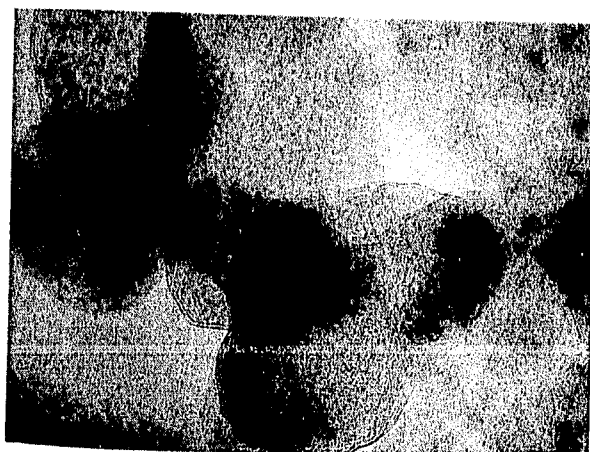


FIGURA 3.7. Microscopía electrónica de alta resolución de los catalizadores (a) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (8.57%) y (b) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (12.33 %).

De las micrografías también se obtuvieron resultados de apilamiento y longitud de los cristales, sólo que en este segundo caso el medir la longitud resultó un poco difícil debido a que los sulfuros llegan a curvarse o en algunos casos forman círculos que nos son posibles de medir como se puede confirmar en las micrografías presentadas. En cuanto a los resultados de longitud de los cristales sólo podemos decir que entre los que fueron posibles de medir no existe una diferencia muy grande entre sus valores, encontrándose entre 30-50 Å; lo que si es importante mencionar es que en la mayoría de las ocasiones en las que los sulfuros llegaban a ser muy largos y formaban "islas" (bordeaban los granos del soporte) la actividad catalítica se incrementaba.

En los resultados obtenidos del apilamiento de los cristales se observó una gran variación; dichas mediciones son presentadas en histogramas de frecuencia para cada serie de catalizadores, figura 3.8.

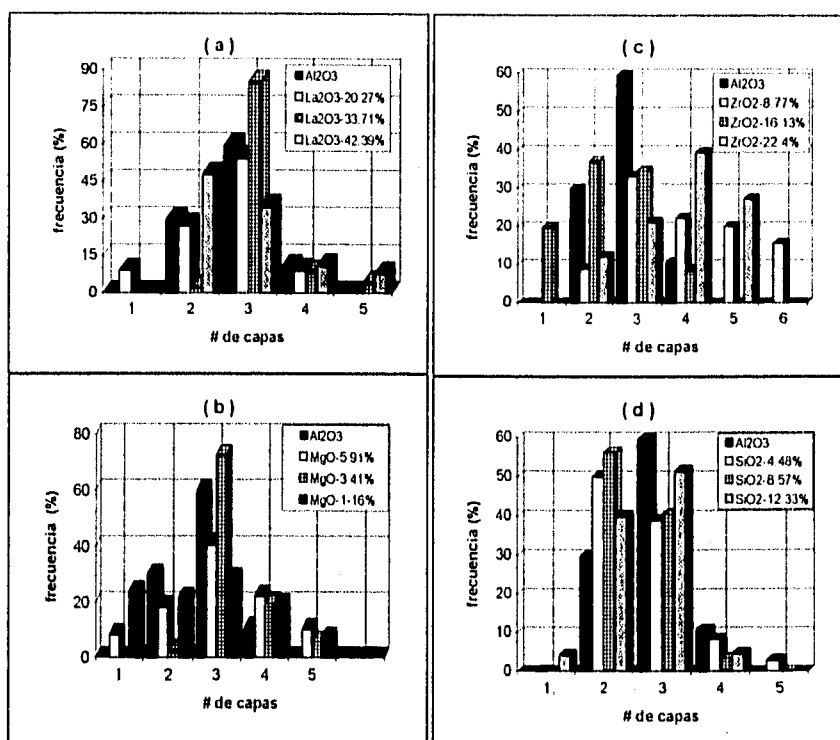


FIGURA 3.8. Histogramas de frecuencia.
a) Al_2O_3 - La_2O_3 . b) Al_2O_3 - MgO . c) Al_2O_3 - ZrO_2 . d) Al_2O_3 - SiO_2 .

De las distribuciones presentadas en las histogramas de la figura 3.8 se obtuvo un valor promedio de apilamiento el cual es presentado en la tabla 3.8 y a su vez correlacionados con los valores obtenidos de actividad.

SOPORTE	% PESO DEL ÓXIDO MODIFICADOR	HREM APILAMIENTO PROMEDIO	ACTIVIDAD, Mo Ra*10 ⁴
Al ₂ O ₃	0	2.81	1.23
Al ₂ O ₃ - La ₂ O ₃	20.27	2.64	0.79
	33.71	3.19	0.63
	42.39	2.71	1.12
Al ₂ O ₃ - MgO	1.16	2.64	1.10
	3.41	3.28	2.42
	5.91	3.08	1.03
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	8.77	3.91	2.56
	16.13	2.32	1.05
	22.40	3.82	1.22
Al ₂ O ₃ - SiO ₂	4.48	2.63	7.29
	8.57	2.47	7.95
	12.33	2.57	11.5

TABLA 3.8. Resultados de HREM (apilamiento promedio) y actividad para los catalizadores de Molibdeno.

Para la serie Al₂O₃-La₂O₃ no existe relación entre el apilamiento y la actividad, pero como ya se observó en la figura 3.4 es el poco grado de sulfuración lo que no está favoreciendo la actividad.

Los resultados para Al₂O₃-MgO parecen indicar que entre más apilados se encuentran los cristales de sulfuro de molibdeno la actividad se incrementa; esta actividad corresponde a 3.41% del óxido modificador (media monocapa), puesto que para las otras dos relaciones, además de haber menos apilamiento en los cristales, en la relación más alta de MgO (5.91%) los sulfuros comienzan a aglomerarse.

En la serie Al₂O₃-ZrO₂ sucede exactamente lo mismo que en el caso anterior, el que presenta un mayor apilamiento promedio (8.77%) también presenta la máxima actividad.

Para los catalizadores soportados en Al₂O₃-SiO₂ no existe relación alguna entre los resultados de actividad y el apilamiento promedio, mientras que la actividad tiende a incrementarse el apilamiento no parece variar aún cuando, como ya se mencionó, la adición de SiO₂ al soporte parece estar favoreciendo la aparición de líneas continuas más largas alrededor del soporte correspondientes al MoS₂ lo cual puede ser causa de este incremento en la actividad.

Con el fin de corroborar lo antes escrito se consultaron resultados obtenidos por Ortiz, Lucia¹⁹ de adsorción de NO en los cuales se encuentra que a mayor contenido de sílice la cantidad de sitios activos disminuye, lo cual indica que este descenso en la dispersión puede ser debido a un aumento en el tamaño de los cristales.

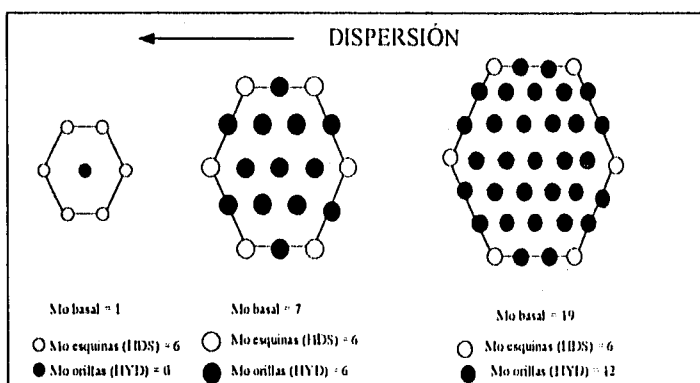
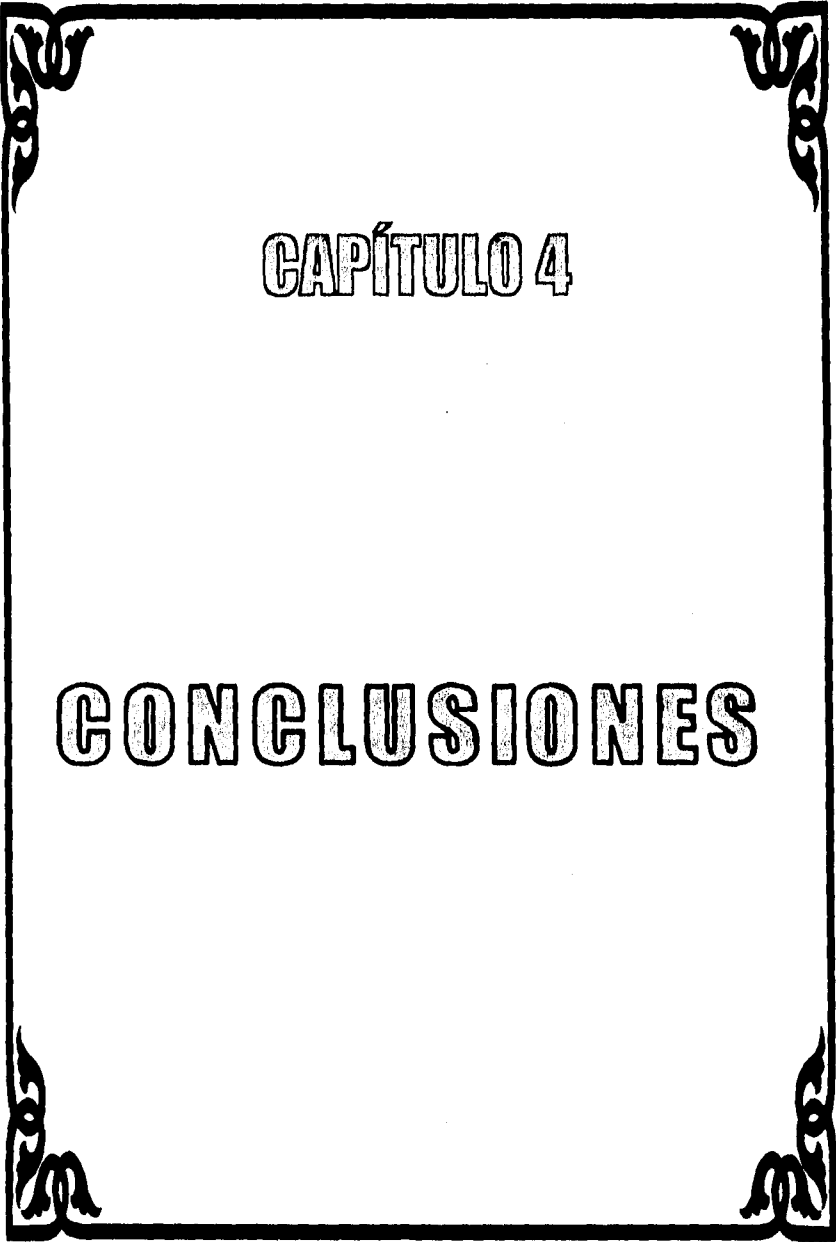


FIGURA 3.9. Esquema del modelo de Kasztelan.

En base a el modelo propuesto por Kasztelan²⁰ en el que se menciona que los sitios activos para las reacciones de HDS y HYD son distintos, para HDS los sitios activos se encuentran en las esquinas del cristal y para HYD en las orillas, trataremos de explicar esta serie. El modelo se representa en la figura 3.9. Se representa el cristal de MoS_2 como un hexágono regular, en donde n indica el número de molibdeno por lado del cristal, siendo $n=2, 3$ y 4 ; entonces se observa que a mayor dispersión (cristales pequeños) se favorece la reacción de HDS y a menor dispersión (cristales grandes) la reacción favorecida es la de HYD. Tal es el caso de los catalizadores soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, los cuales presentan baja actividad para la reacción de HDS¹ y una gran actividad para HYD.

²⁰ Kasztelan S., H. Toulhoat, J. Grimblot y J.P. Bonelle, Bull. Soc. Chim. Belgs., Vol 91 Num. 8-9, (1984), 807



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.0 CONCLUSIONES

Como conclusión tenemos que efectivamente los óxidos modificadores adicionados a la alúmina para la preparación de catalizadores de HDT (Mo y NiMo) están afectando sus propiedades catalíticas o mejor dicho, el soporte está contribuyendo en dichas propiedades.

Debido a los diversos comportamientos que exhiben cada una de las series de soportes utilizadas en este trabajo, las conclusiones serán expuestas por separado para cada una de ellas.

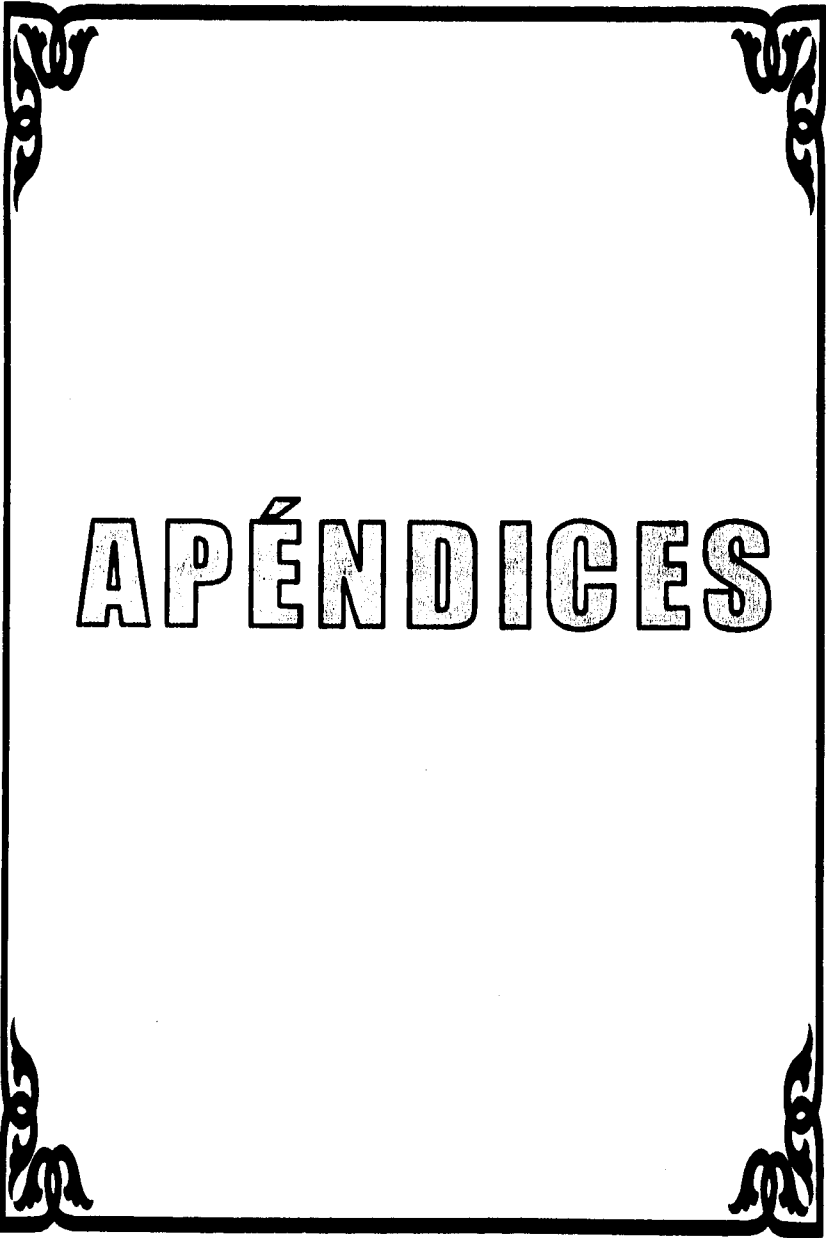
- La adición de La_2O_3 a la alúmina parece inhibir la formación de la fase activa (MoS_2), ya que la actividad catalítica no se está viendo favorecida. Lo que sí es muy claro es el aumento en la selectividad hacia la formación de ciclohexeno, en el caso de Mo, conforme se incrementa el contenido de lantana; esto parece estar relacionado con la acidez del soporte y en particular con el incremento de la densidad de sitios ácidos fuertes.

- Cuando adicionamos MgO como modificador, sólo a bajos contenidos de magnesia se presentan cambios favorables en la actividad (3.41%) ya que a mayor contenido no existe una buena sulfuración de los catalizadores ni tampoco buena dispersión de la fase activa. La acidez del soporte al agregar la magnesia está afectando proporcionalmente la actividad catalítica, además de que el carácter ácido del óxido de magnesio produce un aumento en la densidad de sitios de acidez débil y éste a su vez promueve la formación de isómeros.

- En los soportes modificados con ZrO_2 no existe una tendencia muy clara en los resultados obtenidos, pero sí podemos concluir que la formación de la fase de la zirconia no está afectando positivamente los resultados de actividad.

- Para la serie de catalizadores sobre soportes modificados con SiO_2 se obtuvo que a mayor contenido del óxido agregado, la actividad catalítica aumenta proporcionalmente. Estos resultados pueden deberse a que la sílice provoca que los cristales de MoS_2 se formen en los bordes del soporte, lo cual está favoreciendo la actividad en todos los casos, sólo que en sílice este bordeamiento de los cristales es mucho más marcado y se ve más definido a mayor contenido del óxido según lo muestran los resultados de HREM. A pesar de que éste es el óxido modificador más interesante, debido al incremento en la actividad, las propiedades como lo son el área superficial y acidez así como los resultados de rayos x e incluso la selectividad (hacia isómeros) se ven modificadas para la primera relación pero no muy afectadas a mayor contenido de sílice lo cual nos indica que estas propiedades no están en función de la cantidad agregada.

Como pudimos ver, cada soporte presenta diferentes comportamientos, tanto en actividad como en selectividad, lo cual nos da una referencia para poder elegir el soporte y la relación óptima.



APÉNDICES

CURVAS DE CALIBRACIÓN

El objetivo de una curva de calibración es obtener la concentración de las lecturas leídas directamente en el cromatógrafo (conteos).

Se realizan varias disoluciones de una mezcla que contiene el compuesto que se quiere cuantificar, hasta encontrar una en donde los conteos de un cierto volumen se encuentran entre los registrados a lo largo de la reacción, dándoles un cierto intervalo de seguridad para que dicha curva sea útil para determinar las concentraciones de ese componente en todas las reacciones.

CICLOHEXENO.

Para elaborar esta curva se utilizó una mezcla de ciclohexeno (C_6H_{10}) diluido en alcohol etílico (C_2H_6O) en relación 1:1 en volumen de la cual obtenemos una disolución con la siguiente concentración:

DATOS: ciclohexeno = 1ml.

alcohol etílico = 1ml.

$V_{total} = 2 \text{ ml.}$

densidad de ciclohexeno = 0.811 g/ml

PM ciclohexeno = 82.15 g/mol

$$\text{Concentraci3n inicial} = C_i = \frac{1 \text{ ml.}}{2 \text{ ml.}} \times 0.811 \frac{\text{g}}{\text{ml.}} = 0.4055 \frac{\text{g}}{\text{ml.}}$$

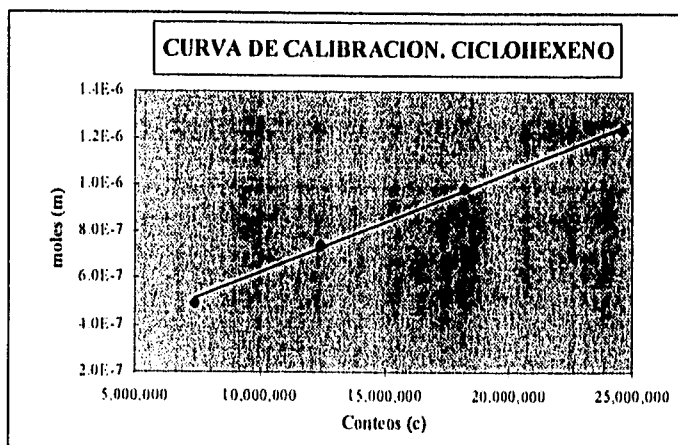
$$C_i = \frac{0.4055 \frac{\text{g}}{\text{ml.}}}{82.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4.936092514 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{ml.}} = 4.9361 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\mu\text{l.}}$$

De esta soluci3n se van inyectando al cromatógrafo diferentes volúmenes y leyendo sus conteos correspondientes. La concentraci3n en micromoles depende del volumen inyectado, de la siguiente manera:

$$C_i \left(\frac{\text{mol}}{\mu\text{l.}} \right) * Vol. \text{inyectado} (\mu\text{l.}) = \text{moles inyectadas}$$

De esta forma se obtienen los datos de la siguiente tabla, a los cuales se les realiza un ajuste por regresi3n lineal (debido a la tendencia de los puntos) y poder así extraer cualquier valor de concentraci3n a un determinado número de conteos.

$\mu\text{l. inyectados}$	moles (m)	conteos (c)
0.10	4.9361×10^{-7}	7341387
0.15	7.4041×10^{-7}	12381928
0.20	9.8722×10^{-7}	18236741
0.25	1.2340×10^{-6}	24620606



La ecuación que se obtiene de la regresión lineal es:

$$\mu m = 0.196 + 4.27 \cdot 10^{-8} \cdot c$$

CICLOHEXANO

Se realizaron las siguientes diluciones:

0.5 ml. de ciclohexano (C_6H_{12}) aforados a 10 ml con alcohol etílico. Como esta disolución daba conteos muy altos se diluyó tomando un mililitro de esta y aforando a 5 ml., obteniéndose así la siguiente concentración:

DATOS: ciclohexeno = 1 ml.

alcohol etílico = 9 ml.

$V_{total} = 10$ ml.

densidad de ciclohexeno = 0.774 g/ml

PM ciclohexano = 84.14 g/mol

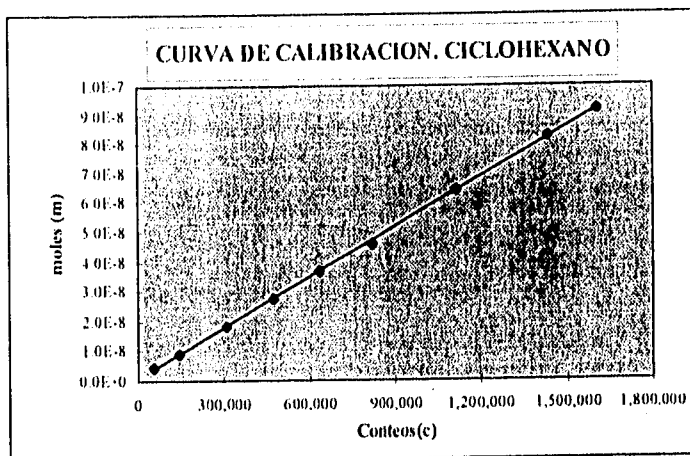
$$C_1 = \frac{0.5ml.}{10ml.} \cdot 0.774 \frac{g.}{ml.} = 0.0387 \frac{g.}{ml.}$$

$$C_2 = \frac{0.0387g.}{5ml.} = 7.74 \cdot 10^{-3} \frac{g.}{ml.}$$

$$C_2 = \frac{7.74 \cdot 10^{-3} \frac{g.}{ml.}}{84.14 \frac{g.}{mol}} = 9.198954124 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{ml.} = 9.1989 \cdot 10^{-8} \frac{mol}{\mu l.}$$

Se utilizó la misma formula para obtener las μ moles y se obtiene la siguiente tabla:

μl.	moles (m)	conteos (c)
0.05	4.5995 ⁻⁹	52301
0.10	9.1990 ⁻⁹	143483
0.20	1.8398 ⁻⁸	307283
0.30	2.7597 ⁻⁸	472061
0.40	3.6796 ⁻⁸	634201
0.50	4.5995 ⁻⁸	815852
0.70	6.4393 ⁻⁸	1113189
0.90	8.2791 ⁻⁸	1431238
1.00	9.1990 ⁻⁸	1604236



La ecuación que se obtiene de la regresión lineal es:

$$\mu\text{m} = 0.00098 + 45.67 \cdot 10^{-8} \cdot c$$

BENCENO

Se hacen las mismas disoluciones que para el ciclohexano.

DATOS: ciclohexano = 1 ml.

alcohol etílico = 9 ml.

V_{total} = 10 ml.

densidad de ciclohexano = 0.880 g/ml

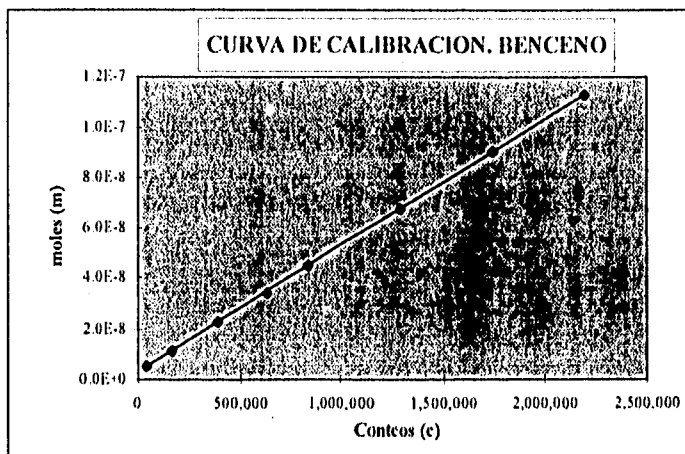
PM ciclohexano = 78.11 g/mol

$$C_1 = \frac{0.5\text{ml}}{10\text{ml}} \cdot 0.880 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 0.044 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

$$C_2 = \frac{0.044g.}{5ml.} = 8.80 \cdot 10^{-3} \frac{g.}{ml.}$$

$$C_3 = \frac{8.80 \cdot 10^{-3} \frac{g.}{ml.}}{78.11 \frac{g.}{mol}} = 1.12661631 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{ml.} = 1.1266 \cdot 10^{-7} \frac{mol}{\mu l.}$$

$\mu l.$	moles (m)	conteos (c)
0.05	$5.6331 \cdot 10^{-9}$	42382
0.10	$1.1266 \cdot 10^{-8}$	162306
0.20	$2.2532 \cdot 10^{-8}$	392194
0.30	$3.3798 \cdot 10^{-8}$	635668
0.40	$4.5065 \cdot 10^{-8}$	836712
0.60	$6.7597 \cdot 10^{-8}$	1290845
0.80	$9.0129 \cdot 10^{-8}$	1737543
1.00	$1.1266 \cdot 10^{-7}$	2190252



La ecuación que se obtiene de la regresión lineal es:

$$\mu m = 0.003 + 2 \cdot 10^{-8} * c$$

Una vez que se tienen las curvas de calibración es posible obtener las micromoles a partir de los conteos registrados. En el caso de los isómeros el ajuste se hace a partir de una aproximación con la curva obtenida para el ciclohexeno.

CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

-Reactor tipo flujo tapon

Balance de Materia $\dots\dots\dots (Ra) = -\frac{dF_i}{dW}$
 $-dF_i = F_{i0} * dX_i$

Haciendo una simplificación por conversiones menores del 10% (Reactor diferencial), tenemos:

$$(-Ra) = \frac{F_{i0}}{W} * X_i \longrightarrow (1)$$

donde

(Ra) = Velocidad de reacción en g/mol de ciclohexeno/(g. cat. * seg)

F_{i0} = Flujo de alimentación del ciclohexeno en g/mol/seg

X_i = Conversión de ciclohexeno a la salida del reactor

W = Masa del catalizador en gramos

$F_{i0} = Q * C_i$

con Q = flujo volumétrico de CE [ml/s]

$Q_A = Y_A * Q_i$

con Y_A = Fracción mol de CE y

Q_i = Flujo que pasa a través del reactor = 40 ml/min = 0.67 ml/s

$$Y = \frac{P_{CE}^0}{P_{TOTAL}^0} = \frac{P_{CE}^0}{P_{m.m} + P_{atm}}$$

$$F_{a_i} = \frac{Q * P^0}{P_{total} * R * T}$$

donde

P^0 calculada por la ecuación de Antoine a 2°C = 24.975

R = constante de los gases = 0.082 l-atm/mol-K

T = temperatura del baño de hielo = 2°C

$$F_{a_i} = 1086 * 10^{-6} \text{ mol/s}$$

Con este valor y la masa del catalizador (0.15 g para Mo y 0.10 g para NiMo), la única variable en la ecuación (1) sería la conversión que se obtiene de la diferencia de las moles de entrada de ciclohexeno menos las moles de salida entre las moles de entrada:

$$\text{Conversion} = X = \frac{\text{moles de entrada de CE} - \text{moles de salida de CE}}{\text{moles de entrada de CE}}$$

CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD INTRÍNSECA O TURNOVER (TOF)

La velocidad de reacción intrínseca involucra el área superficial (que es distinta para los diferentes soportes) de los soportes utilizados en la preparación de los catalizadores, lo que nos permite compararlos ya que en este caso la actividad toma en cuenta un área superficial unitaria.

Para calcular el TOF partimos de la velocidad de reacción obtenida en el anexo anterior, expresada en gramos mol de ciclohexeno por gramo de catalizador por segundo, de donde se obtuvo:

$$(-Ra) = 1.086 * 10^{-6} * \frac{X_A}{W}$$

A partir de ésta velocidad de reacción en función de la conversión, ya que W (masa del catalizador) es un valor constante, obtenemos el TOF mediante las siguientes relaciones:

$$TOF = (-Ra) \left[\frac{\text{mol. CE}}{\text{g}_{\text{catalizador}} * \text{seg}} \right] * N \left[\frac{\text{molec. CE}}{\text{mol. CE}} \right] * \left[\frac{\text{nm}^2}{2.8 \text{atomoMo}} \right] * \left[\frac{10^{-18} \text{m}^2}{1 \text{nm}^2} \right] * \left[\frac{1}{S_g} \left[\frac{\text{g}_{\text{soport}}}{\text{m}^2} \right] * W \left[\frac{\text{g}_{\text{cat}}}{\text{g}_{\text{soport}}} \right] \right]$$

$$TOF = \frac{(-Ra) * 10^{-18} * N * W}{2.8(S_g)} \quad [=] \quad \frac{\text{molec. CE}}{\text{atomo. Mo} * \text{seg}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

Donde:

N = Número de Avogadro

Sg = Área superficial del soporte

y definiendo W como la relación de masa del catalizador al soporte, para 1.0 gramo de soporte se tiene:

$$W = \frac{1. \text{ gramo. de. soporte} + x_g \cdot \text{MoS}_2 + y_g \cdot \text{NiS}}{1. \text{ gramo. de. soporte}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

En donde los gramos de MoS_2 ($X_g \text{ MoS}_2$) y de NiS ($Y_g \text{ NiS}$) están dados por:

$$X_g \text{ MoS}_2 = S_g * \frac{2.8E18}{N} \left[\frac{\text{mol Mo}}{\text{m}^2} \right] * PM_{\text{MoS}_2} \dots\dots\dots(3)$$

$$Y_g \text{ NiS} = S_g * \frac{2.8E18}{N} \left[\frac{\text{mol Mo}}{\text{m}^2} \right] * PM_{\text{NiS}} * \left[\frac{3}{7} \left[\frac{\text{mol Ni}}{\text{mol Mo}} \right] \right] \dots\dots\dots(4)$$

Sustituyendo la ecuación (2) en la ecuación (1) tenemos:

$$TOF = \frac{(-Ra) * 10^{-18} * N}{2.8 * S_g} \left[1 + \frac{2.8E18 * PM_{\text{MoS}_2} * S_g}{N} + \frac{2.8E18 * PM_{\text{NiS}} * S_g * 3}{7 * N} \right]$$

Reduciendo términos:

$$TOF = (-Ra) \left[\frac{N}{2.8E18(S_g)} + PM_{\text{MoS}_2} + (3 / 7) PM_{\text{NiS}} \right]$$

Y a partir de esta última ecuación se puede conocer la actividad intrínseca de los catalizadores; para los de molibdeno, solo se elimina el último término.

BIBLIOGRAFÍA

1. Reddy, B.M.P., Rama Rao, B., Nag, N.K. *Polyhedron* 5, (1986) 1991.
2. Shimada, H., Sato, T., *Journal of Catalysis* 110, (1988) 275.
3. E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and J. Grimblot, *Journal of Catalysis* 147, (1994) 123-132.
4. Acrea, G.J.K. Bird, A.J., et al., "Catalysis" (1981).
5. Muralidhar G., F.E. Massoth y J. Shabtai, *Journal of Catalysis* 85, (1984) 35-42.
6. J.C. Duchet, M.J. Tilliette, D. Cornet, *Catal. Today* 10, (1991).
7. Breysse, J.L. Portefaix and M. Vrinat, *Catal. Today* 10, (1991).
8. J.-W. Cui, F. E. Massoth, and N.-Y. Topsøe, *Journal of Catalysis* 136, (1992) 361.
9. J. Schwank, S. Galvango, *Journal of Catalysis* 63, (1980) 415.
10. S.R. Satmpil, Y. Chen, *Journal of Catalysis* 105, (1987) 445.
11. F. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, E.A. Sturn, *Journal of Catalysis* 108, (1987) 401.
12. T.W. Matheson & K.C. Pratt, *React. Kinet. Cat. Lett.* 18, (1981) 21.
13. K.C. Pratt, J.V. Sanders, V. Chritov, *Journal of Catalysis* 124, (1990) 416.
14. G. Muralidhar, F.E. Massoth, *Journal of Catalysis* 85, (1984) 44.
15. Ortiz Lucia. Tesis de maestría en Ing. Química (Procesos). Facultad de Química, UNAM. Por publicar.
16. Sergio Fuentes/ Gabriela Díaz. *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*. Fondo de Cultura Económica.
17. Fis. Arenas Alatorre Jesús A. Tesis de maestría en Ciencias de Materiales, 1994.
18. R.J. Cvetanovic, Y. Amenomiya. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, (1972).
19. M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez and F. Massoth. *Catalysis Letters* 26, (1994) 25.
20. Kasztelan S., H. Toulhoat, J. Grimblot and J.P. Bonelle, *Bull. Soc. Chem. Belgs.*, Vol 93 Num. 8-9, (1984), 807.
21. R.R. Chianelli, M. Daage and M.J. Ledoux. "Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Catalytic Materials".
22. Prins, Beer and Somorjai., *Cat. Rev. Sci. Eng.* 31(1989).
23. J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz and M. Vrinat. *Applied Catalysis.*, 52 (1989) 211.
24. Abhaya K. Datye, David J. Smith. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 34 (1&2), (1992) 129.
25. Arias E. Alma. Tesis de Licenciatura en Ing. Química, Coatzacoalcos Ver., 1995. Universidad Veracruzana.