

00579

10

23



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**Hidrogenación de Naftaleno en Presencia de
Compuestos de Nitrógeno y Azufre sobre
Catalizadores NiMo/Al₂O₃ Modificados con
Titania**

T E S I S

**Que para obtener el Grado de
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)**

p r e s e n t a

JOSE ALFREDO TENORIO LOPEZ



**ASESOR DE TESIS:
DR. JORGE F. RAMIREZ SOLIS**

MEXICO, D.F. 1996

**TESIS CON
FALLA LE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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:

Presidente	Dr. Mario G. Vizcarra Mendoza
Vocal	Dr. Sergio Trejo Martínez
Secretario	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Suplente	Dr. Todor Dimitrov Halatchev
Segundo Suplente	Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Lugar donde se desarrolló el tema:

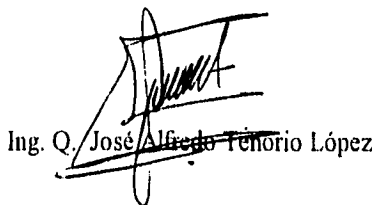
Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del Tema:



Dr. Jorge F. Ramírez Solís

Sustentante:



Ing. Q. José Alfredo Tenorio López

DEDICATORIAS

*A la Sra. Cecilia López Jacobo por su amor y apoyo por tantos años,
y por llenar mi vida de motivación. Gracias Madre.*

*Al señor Onesimo Cruz Vázquez por su apoyo en los momentos
dificiles de la vida. Gracias Padre.*

*A Fabiola Cruz López por ser un apoyo en mi vida.
Gracias Faby.*

*A Jesús Hermila Rosales Ortiz por su cariño y haber llenado
mi vida de amor. Gracias Chusy.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a las siguiente personas, las cuales me mostraron un apoyo permanente.

A mis tios y primos por su hospitalidad brindada; a Juan José González y Moisés por su amistad y ayuda.

A Guillermo Costilla M. por su amistad y colaboración técnica en este trabajo. Gracias

A Rufino Nava Mendoza, Horacio González, María del C. Chairez y Raúl Flores P. por su amistad; a Marcela F. Piña Sandoval por su ayuda, a Martha E. González y Luis Cedeño C.

A todos los maestros de la Maestría de Ingeniería Química por sus conocimientos.

Agradezco la cooperación técnica de las siguientes personas para la realización de este trabajo.

A la Ing. Leticia Baños:
del Instituto de Investigación de Materiales, UNAM, por las mediciones de difracción de rayos X.

A la Dra. Nora Barba:
de la Facultad de Química, UNAM, por las facilidades otorgadas para la realización de la espectroscopia de reflectancia difusa.

A la Dra. Patricia Santiago:
del Instituto de Física, UNAM, por las fotos de microscopia electrónica de alta resolución.

Al M en I. Q. Rogelio Cuevas García:
por las facilidades otorgadas para la realización de la quimisorción de óxido nítrico y su apoyo. Gracias Rogelio.

A la M. en I. Q. Alda Gutiérrez:
por la realización de los espectros Raman de los soportes y catalizadores.

Quiero darle las gracias de forma especial a mi asesor de tesis, al doctor Jorge F. Ramírez Solís por haberme permitido aprender de él y por el apoyo económico brindado.

Quiero dar mi agradecimiento a las siguientes Instituciones.

Al CONACyT:

por la apoyo otorgado para la realización de mis estudios.

A PEMEX-Refinación:

por el financiamiento brindado para la realización de este trabajo, a través del convenio
UNAM-PEMEX-IMP

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitir que muchos mexicanos logren sus sueños.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la actividad catalítica en la hidrogenación de naftaleno que presentan los catalizadores NiMo soportados en γ -alúmina como referencia y γ -alúmina modificada con diferente contenidos de titania. Estos catalizadores se prepararon por dos métodos diferentes de impregnación de los metales Mo y Ni. Donde las diferencias en los métodos es el pH de la solución impregnante y el orden de impregnación de los metales. La serie preparada a un pH ácido e impregnación sucesiva de los metales se denomina NiMoSC y con una alúmina de área superficial igual a $174 \text{ m}^2/\text{g}$, y la otra serie preparada a un pH básico e impregnación simultánea de los metales y con una alúmina de área superficial igual a $248 \text{ m}^2/\text{g}$.

la reacción estudiada se llevo a cabo en la presencia y ausencia de N como quinoleína y S como tinfoeno en un reactor por lotes a $325 \text{ }^\circ\text{C}$ y 660 psig . de presión de H_2 a temperatura ambiente.

Los catalizadores NiMoSC muestran una menor actividad que un catalizador industrial para todas reacciones realizadas, y los catalizadores NiMoSM muestran una ligera mayor actividad que el catalizador industrial. Los catalizadores NiMoSM son más activos para las reacciones estudiadas que los NiMoSC.

La presencia de titania en cantidades menores a la monocapa en el soporte para los catalizadores NiMoSC da como resultado un ligero aumento de la actividad hidrogenante así como en la presencia de quinoleína. El mismo efecto se observa para la serie de catalizadores NiMoSM. Pero cuando la reacción se efectúa en presencia de N y S el efecto de la titania ya no es el mismo.

El aumento de la carga de Mo en la serie NiMoSM conduce a una mayor actividad hidrogenante que se obtiene con 12 % en peso de Mo.

El aumento de la relación atómica Ni(Ni + Mo) en el catalizador Ni(12)MoSM/3 por arriba de 0.30 no permite aumentar la actividad hidrogenante.

Se realizó la caracterización de las dos series de catalizadores por determinación del área superficial, difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa, espectroscopia de láser Raman, quimisorción de óxido nítrico y microscopia electrónica de alta resolución.

Las caracterizaciones realizadas permiten decir que un mayor contenido de titania favorece un incremento de especies de Mo en coordinación octaédrica y que la quimisorción de óxido nítrico no correlaciona en este caso con la actividad catalítica mostrada por las dos series de catalizadores.

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
GENERALIDADES	
1.1 Tipos de compuestos aromáticos en las fracciones de petróleo	4
1.2 Efecto de la presencia de compuestos aromáticos en los productos	4
1.3 Catalizadores Ni(Co)Mo(W)	5
1.4 Efecto del soporte	5
1.5 Reacción de hidrogenación de aromáticos (HDA)	7
1.5.1 Termodinámica	8
1.6 Efecto de los compuestos de nitrógeno y azufre en HDA	8
1.6.1 Compuestos de azufre	9
1.6.2 Compuestos de nitrógeno	9
1.7 Sistema de reacción de aromáticos	9
1.7.1 Esquema de reacción del naftaleno e inhibidores	10
1.8 Distribución de productos de la hidrogenación de naftaleno	12
1.9 Sitios activos para hidrotratamiento	
1.10 Definición del trabajo	17
CAPÍTULO II	
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Preparación de soportes modificados	19
2.2 Preparación de catalizadores Mo y NiMo por impregnación sucesiva (SC) e impregnación simultánea (SM)	20
2.3 Pruebas de actividad catalítica	
2.3.1 Sulfuración del catalizador	22
2.3.2 Descripción del equipo de reacción	23
2.3.3 Procedimiento de reacción	23
2.3.4 Análisis de los productos de reacción	24
2.4 Caracterización de los catalizadores	
2.4.1 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)	25
2.4.2 Difracción de rayos X (DRX)	25
2.4.3 Espectroscopía de láser Raman (LRS)	26
2.4.4 Quimisorción de óxido nítrico	26
2.4.5 Área superficial	27
2.4.6 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)	27

**CAPÍTULO III
RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1	Área superficial	29
3.2	Difracción de rayos X	30
3.3	Reflectancia difusa uv-vis	39
3.4	Espectroscopia de láser Raman	48
3.5	Quimisorción de óxido nítrico	53
3.6	Microscopía electrónica de alta resolución	57
3.7	Actividad catalítica	64
	3.7.1 Catalizadores industriales	67
	3.7.2 Catalizadores NiMoSC	68
	3.7.3 Catalizadores NiMoSM	70
	3.7.4 Catalizadores Ni(x)MoSM/3	73
	3.7.5 Catalizadores (x)Ni(12)MoSM/3	74
	3.7.6 Catalizadores MoSC y MoSM	75
3.8	Discusión	77

CONCLUSIONES	87
---------------------	-----------

APÉNDICE

A	Cálculo del % en peso de titania para la monocapa teórica	89
B	Cálculos efectuados para la preparación de los soportes modificados	89
C	Cálculos para la preparación de los catalizadores Mo y NiMo por el método sucesivo (SC)	90

BIBLIOGRAFÍA	93
---------------------	-----------

INTRODUCCIÓN

El petróleo crudo contiene moléculas de nitrógeno, azufre, oxígeno, metales y aromáticos. La presencia de estos compuestos origina diversos problemas tanto de operación como ambientales. En el aspecto de operación, la presencia de azufre, nitrógeno, oxígeno, fósforo e impurezas metálicas (Pb, As) en la alimentación de la reformación catalítica envenenan el catalizador de platino usado. El uso de combustibles que contienen estas moléculas generan contaminación por SO_2 , SO_3 , NO_x y corrosión en las partes mecánicas de equipos. La presencia de aromáticos en la turbosina aumenta la radiación en el jet de la flama y efectos dañinos en las partes mecánicas expuestas, y en el diesel disminuyen su calidad medida a través del número de cetano.

Debido a lo anterior, la eliminación de estos compuestos es necesaria, por lo cual se generaron los procesos de hidrot ratamiento (HDT). Durante estos procesos se lleva a cabo el rompimiento de los enlaces C-S, C-N, C-O (hidrogenólisis), así como la hidrogenación de algunas olefinas insaturadas o componentes aromáticos de las fracciones de petróleo. El hidrot ratamiento involucra solamente un cambio menor en el peso molecular promedio, estructura molecular de la alimentación de hidrocarburos y consiste de las siguientes reacciones:

a) Hidrodesulfuración	HDS
b) Hidrodenitrógenación	HDN
c) Hidrodemetalización	HDM
d) Hidrodeoxigenación	HDO
e) Hidrogenación (de aromáticos y olefinas)	HDA y HYD

El proceso industrial de hidrot ratamiento estuvo limitado, durante mucho tiempo, por el elevado costo del hidrógeno. La disponibilidad de éste en grandes cantidades, como subproducto de las unidades de reformación catalítica, permitió bajo condiciones económicas favorables el hidrot ratamiento de destilados y residuos.

En los procesos de hidrot ratamiento se emplean catalizadores para llevar a cabo las reacciones deseadas. Los catalizadores están formados de óxidos de molibdeno o tungsteno promovidos por cobalto o níquel soportados tradicionalmente sobre γ -alúmina, los cuales son sulfurados "in situ". Sin embargo, las posibles parejas de sulfuros no tienen la misma actividad para las diferentes reacciones de hidrot ratamiento y dependiendo del propósito, los sulfuros asociados pueden ser seleccionados.

Las restricciones a nivel de contaminantes impuestas por los gobiernos, ha originado productos de mayor calidad; bajo contenido de azufre o el mejoramiento de sus características como estabilidad, color, olor, punto de humo y número de cetano. Estas restricciones han conducido a un amplio desarrollo industrial y de investigación de los procesos de hidrot ratamiento.

La eficiencia de los procesos de hidrot ratamiento puede ser mejorada optimizando las condiciones de operación, o aumentando la actividad catalítica de los catalizadores empleados, tomando en

cuenta el factor económico. En el aspecto de los catalizadores las investigaciones se proyectan en las siguientes direcciones:

- a) Búsqueda de nuevos sulfuros metálicos con mayor actividad que los actuales de Mo y W.
- b) Sustitución del soporte usual de alúmina, por otros soportes tales como zirconia, titania y zeolitas.
- c) Precursores de la fase activa (Mo, W) distintos de los tradicionales.
- d) Modificación del soporte tradicional por medio de la incorporación de aditivos adecuados.

Debido a las restricciones cada vez mayores en el contenido de aromáticos en el diesel, este trabajo se centró en el estudio del efecto que sobre la hidrogenación de aromáticos tiene el utilizar soportes de alúmina modificada con cantidades variables de TiO_2 , ya que la titania ha demostrado ser un buen material para promover las reacciones de hidrotratamiento.

El estudio de actividad catalítica se realizó en un reactor batch, por medio de la hidrogenación de naftaleno disuelto en n-hexadecano para simular los aromáticos en el diesel. Estas pruebas se realizaron en ausencia y presencia de tiofeno y quinoleína como inhibidores, estos compuestos contienen azufre y nitrógeno respectivamente.

Este trabajo se encuentra estructurado de la siguiente forma: en el capítulo I se presentan las características de la reacción de hidrogenación de aromáticos. El capítulo II, presenta las técnicas empleadas en la preparación de los soportes modificados y catalizadores, la descripción de la reacción de hidrogenación utilizada en este estudio y las técnicas de caracterización empleadas. El capítulo III, presenta y discute los resultados obtenidos en cada técnica de caracterización, así como los de actividad catalítica. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas a partir del análisis de los resultados.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

El presente capítulo tiene como finalidad mostrar el efecto de los aromáticos en la calidad de los productos y una breve descripción de las reacciones de hidrogenación de aromáticos, para establecer con ello las bases del trabajo experimental.

I GENERALIDADES

I.1 TIPOS DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LAS FRACCIONES DE PETRÓLEO

Los aromáticos encontrados en los destilados intermedios del petróleo se clasifican en cuatro grupos principales:

- i) Monoaromáticos:
 - a) Alquilbencenos b) Benzocicloparafinas c) Benzodiecicloparafinas
- ii) Diaromáticos:
 - a) Naftaleno y alquilnaftaleno b) Bifenil c) Indenos d) Naftacicloparafinas
- iii) Triaromáticos:
 - a) Antracenos b) Fenantrenos c) Fluorenos
- iv) Aromáticos policíclicos

Los aromáticos policíclicos con cuatro o más anillos de benceno están en gran proporción en las fracciones de petróleo de alto punto de ebullición (BP > 350 °C), los otros tres tipos son importante componentes de destilados intermedios (1).

I.2 EFECTO DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LOS PRODUCTOS

Ha sido reconocido que el alto contenido de aromáticos en el diesel baja la calidad del combustible y contribuye a la formación de emisiones indeseables (2, 3). Si estos aromáticos son hidrogenados (aumenta la relación H/C) se mejora la potencia del combustible, debido a que el calor de combustión de los aromáticos es menor que sus equivalentes compuestos cíclicos saturados. Este aumento en la calidad del combustible se cuantifica por el número de cetano, por ejemplo el compuesto aromático metil-naftaleno tiene un número de cetano igual a 0 y la hidrogenación de un anillo aromático del metil-naftaleno tiene un número de cetano igual a 48 (4). En la tabla 1.1 se ejemplifican estos conceptos para la molécula aromática de naftaleno.

Compuesto	Relación H/C	Calor de combustión (kcal/mol)
Naftaleno	0.80	1232.54 (5)
Tetralina	1.20	1340.70 (6)
Trans-decalina	1.80	1500.23 (7)
Cis-decalina	1.80	1502.92 (7)

Tabla 1.1 Efecto de la hidrogenación de naftaleno en la relación H/C y calor de combustión.

1.3 CATALIZADORES Ni(Co)Mo(W)

La hidrogenación de los aromáticos requiere condiciones severas de operación y es usualmente catalizada por dos clases de sólidos: metales, tales como platino, paladio, rodio, y metales sulfurados, Ni(Co)-W y Ni(Co)-Mo. Los primeros son catalizadores mucho más activos, pero son fuertemente envenenados por compuestos de azufre los cuales están presentes en la alimentación a tratar, los segundos son más resistentes al envenenamiento por compuestos de azufre y nitrógeno. Es por esta razón que los catalizadores a base de sulfuros de tungsteno y molibdeno son usados en los procesos industriales.

En la industria del petróleo se ha encontrado por muchos años que los catalizadores NiMo, NiW son mejores que los catalizadores CoMo para la reacción de HDN y es conocido que los catalizadores CoMo y NiMo tienen aproximadamente la misma actividad catalítica para la reacción de HDS (8, 9, 10). El catalizador NiW es más activo para hidrogenación y reducción de aromáticos, pero requiere un alto consumo de hidrógeno, sin embargo, en términos de mejoramiento del número de cetano el catalizador NiMo tiene un comportamiento comparable (11). El grado de actividad de los sulfuros y parejas de sulfuros de los metales de los grupos VIB y VIIB es el siguiente, tabla 1.2 (12):

Hidrogenación de aromáticos y olefinas.	Pareja óptima: Sulfuro puro:	NiW > NiMo > CoMo > CoW Mo > W >> Ni > Co
Hidrosulfuración	Pareja óptima: Sulfuro puro:	CoMo > NiMo > NiW > CoW Mo > W > Ni > Co
Hidrogenación	Pareja óptima: Sulfuro puro:	NiMo = NiW > CoMo > CoW Mo > W > Ni > Co

Tabla 1.2 Grado de actividad de los sulfuros y parejas de sulfuros de metales del grupo VIB y VIIB en hidrot ratamiento

Aunque los autores no mencionan si los sulfuros y parejas de sulfuros de los metales de los grupos VIB y VIIB están soportados, consideramos que el grado de actividad catalítica de estos metales al ser soportados en distintos materiales es el mostrado en la tabla 1.2.

Sería idóneo contar con un catalizador que realice la hidrogenación de aromáticos, pero que en la presencia de nitrógeno y azufre la actividad de HDA no disminuya demasiado.

1.4 EFECTO DEL SOPORTE

Los soportes catalíticos no se consideran inertes, además de que promueven la distribución del componente activo y aumentan la estabilidad térmica a elevadas temperaturas. Las propiedades físicas y químicas del soporte usualmente influyen en la dispersión del componente activo y por lo tanto en la actividad catalítica (13). La interacción entre el molibdeno y el soporte puede afectar la dispersión del precursor de la fase activa, trióxido de molibdeno (MoO₃) y su actividad catalítica en HDS y HYD. El grado de sulfuración (reducibilidad) del molibdeno no depende solamente de la cantidad de molibdeno presente, también de la interacción del

precursor con el soporte (14, 15) Así, un mejor catalizador de hidrotratamiento puede ser diseñado seleccionando un soporte apropiado que sea capaz promover la formación de fase activa con sitios adicionales de hidrogenación (16).

Tradicionalmente el soporte utilizado en los catalizadores de hidrotratamiento ha sido la γ -alúmina, sin embargo, recientemente la titania ha recibido mayor atención ya que los metales de transición soportados en esta presentan más altas actividades que cuando son soportados en alúmina o sílica (17, 18). Se ha encontrado una actividad más alta para los catalizadores Mo/TiO_2 y NiMo/TiO_2 en comparación con los catalizadores $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, respectivamente, en la remoción de azufre (19, 20), oxígeno (21) e hidrocrqueo (19, 22), por átomo de molibdeno. Un catalizador NiMo soportado en alúmina impregnada con 11 % en peso de titania, presenta una mayor actividad catalítica por gramo y átomo de Mo que el soportado en alúmina para la reacción de HDS de tiofeno (23).

El catalizador Mo/TiO_2 es menos activo que un $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y desnitrogenación (19, 20, 22). Un significativo incremento en las actividades de hidrogenación y desnitrogenación con el soporte de titania es alcanzado en el caso del catalizador NiMo o en una mezcla de soporte alúmina-titania (20, 22). Stracnick y col. (24) reportaron una detallada caracterización de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ como una función de la carga de titania por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), y difracción de rayos X (DRX).

La desventaja de la titania como soporte es la relativa baja área superficial y la baja estabilidad de la fase anatasa a altas temperaturas (25). Para evitar las desventajas de la titania y conservar sus propiedades catalíticas se ha dispersado la titania en diversos soportes (26, 27). Tomando en cuenta el hecho de que la energía libre superficial de la titania ($0.280\text{-}0.380 \text{ N/m}^2$) es menor que la de la alúmina ($0.650\text{-}0.925 \text{ N/m}^2$), es posible dispersar la titania en la alúmina de acuerdo a la regla termodinámica (28). Xie y col. (29) interpretó la dispersión de un óxido en la superficie de un segundo óxido (soporte) por la razonable suposición que la energía libre total decrece debido a la formación de enlaces superficiales entre los iones del óxido dispersado y la superficie del soporte en combinación con el incremento de entropía el cual es inducido por cambio de la fase cristalina ordenada en tres dimensiones hacia una menos ordenada de dos dimensiones.

Se ha reportado que la titania contiene una cantidad más pequeña de grupos OH superficiales por nm^2 para ser intercambiados con aniones de molibdeno y que la distribución de los grupos hidróxilos que recubren la titania y la alúmina son diferentes (30, 31, 32). Los grupos hidróxilos en la superficie de la alúmina están unidos a iones aluminio con coordinaciones tetraédricas y octaédricas arregladas en columnas paralelas (31, 33). La distribución de los grupos OH para la titania es uniforme debido a la idéntica coordinación octaédrica de los iones Ti^{4+} (31, 34).

Una especial ventaja que exhibe la titania es la capacidad de los cationes de titania de existir en diferentes estados de valencia. El decremento en la valencia del Ti durante la reducción puede ser acompañada por la transferencia de la densidad electrónica a especies de otros componentes del catalizador (MoO_3) para una mayor sulfuración (35). Esto aparentemente, explica el efecto promotor de la titania en la reducción del molibdeno (19).

La capacidad del titanio para efectuar esta transferencia de carga al interactuar con el molibdeno puede ser la razón de la ventaja de los catalizadores soportados en titanía (35). Un mecanismo análogo podría explicar el efecto del Ni o Co en la hidrogenólisis de compuestos de azufre en un catalizador Mo/Al₂O₃, mediante la transferencia de carga del promotor al molibdeno (36).

1.5 REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS (HDA)

En el presente, la tecnología del hidrotratamiento convencional es adoptada para la saturación de aromáticos, y se ha reconocido que la hidrogenación de aromáticos es más difícil que la hidrodesulfuración e hidrodénitrogenación bajo condiciones que son normalmente usadas para hidrotratamiento (37, 38). Si el propósito principal es la hidrogenación de aromáticos, la presión parcial de hidrógeno debe ser más alta que para la hidrodesulfuración. La temperatura debe ser determinada de acuerdo a la termodinámica y el LHSV de acuerdo a los datos cinéticos (12). La HDA requiere condiciones mucho más severas que las usadas para HDS y HDN, principalmente por las siguientes razones (39):

- a) Las alimentaciones típicas en hidrotratamiento contienen más aromáticos que compuestos de azufre y nitrógeno. También, las reacciones de HDS y HDN producen aromáticos.
- b) Los compuestos aromáticos generalmente se adsorben más débilmente que los compuestos aromáticos de azufre y nitrógeno.
- c) La hidrogenación de monoaromáticos es muy lenta.
- d) Los catalizadores sulfurados comerciales están básicamente orientados a la remoción de heteroátomos más que para la hidrogenación de aromáticos.

Los procesos para la reducción de aromáticos en destilados intermedios han recibido considerable atención en años recientes. Los estudios realizados han mostrado que el hidrotratamiento de los destilados intermedios reduce los niveles de azufre y nitrógeno pero baja solo marginalmente los aromáticos en el diesel (40, 41).

Un problema adicional es que existe la limitante del equilibrio termodinámico a las condiciones de operación establecidas para procesos de hidrotratamiento. Es entonces necesario un claro entendimiento de los efectos de las variables de proceso, tipo de catalizador y la interacción de estas variables en la química y equilibrio termodinámico de diferentes tipos de compuestos presentes en la alimentación, para determinar la estrategia óptima de operación para manejar los aromáticos presentes en las corrientes de mezcla de diesel (37).

1.5.1 TERMODINAMICA

Las reacciones de hidrogenación de aromáticos son altamente exotérmicas, con calores de reacción típicos en el intervalo 63-71 kJ/mol H₂ (42, 43). La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es reversible, con conversiones de equilibrio de hidrocarburos muchas veces menores del 100 % bajo condiciones prácticas de procesamiento. Debido a que estas reacciones son exotérmicas, la concentración de equilibrio de los productos decrece con la temperatura. Así, el incremento en la temperatura para obtener mayores velocidades de reacción, da como resultado más bajas conversiones de equilibrio. De hecho, bajas conversiones de equilibrio son especialmente significativas a bajas presiones (44).

Las constantes de equilibrio de hidrogenación son menores que la unidad para el naftaleno, fenantreno, fluoreno a las temperaturas típicas de hidroprocesamiento (usualmente mayores de 340 °C para alimentaciones pesadas) (45). La tabla 1.3 muestra los valores de las constantes de equilibrio para los aromáticos mencionados (45, 46).

	log K a		
	300 °C	350 °C	400 °C
Naftaleno + 2H ₂ → tetralina	-1.13	-2.03	-2.80
Fenantreno + H ₂ → 9,10- dihidrofenantreno	-1.57	-1.94	-2.25
Fluoreno + 3H ₂ → cis- hexahidrofluoreno	-2.88	-4.17	-5.27

Tabla 1.3 Constantes de equilibrio (K) para la hidrogenación de aromáticos

Consecuentemente, una alta presión parcial de hidrógeno es necesaria para hidrogenar los hidrocarburos aromáticos apreciablemente. Por ejemplo, un incremento en la presión parcial de hidrógeno de 9.7 a 37 atm, incrementa la conversión de equilibrio de naftaleno desde 17 hasta 84 % a 396 °C (45, 46).

1.6 EFECTO DE LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO Y AZUFRE EN HDA

La presencia de heteroátomos puede tener una amplia influencia en las reacciones de hidrogenación de aromáticos (47). Los compuestos de azufre y nitrógeno pueden inhibir fuertemente la reacción de hidrogenación de aromáticos por medio de la adsorción competitiva. La presencia de estas especies en bajas concentraciones pueden limitar la actividad catalítica observada y se necesita el uso de altas presiones y temperaturas para obtener las conversiones deseadas (48). El efecto del envenenamiento en la actividad catalítica es generalmente en un sitio específico y puede ser reversible o irreversible (49).

Las investigaciones de las reactividades de hidroprocesamiento de mezclas han sido hechas con parejas de reactivos orgánicos, además, la concentración de uno de ellos es variada para determinar la inhibición en la actividad del otro. Pocas investigaciones han sido realizadas con tres o más reactivos, porque el análisis cuantitativo de los productos es más difícil, los

resultados son limitados a comparaciones de las velocidades de reacción o de la conversión de los reactivos en la presencia y ausencia de inhibidores (49).

1.6.1 COMPUESTOS DE AZUFRE.

El estudio de la inhibición por compuestos de azufre tales como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, especialmente sulfuro de hidrógeno (H_2S), es complicado por el hecho de que el sulfuro de hidrógeno puede modificar la superficie del catalizador (por ejemplo, por incremento de la densidad de los sitios ácidos de Brønsted) y se utiliza además para mantener el catalizador en la forma sulfurada (49). Así, las expresiones de velocidad Langmuir-Hinshelwood no expresan la interconversión de sitios catalíticos, y el modelo puede no ser teóricamente válido sobre el amplio intervalo de concentraciones de sulfuro de hidrógeno (44).

1.6.2 COMPUESTOS DE NITRÓGENO.

Los compuestos de nitrógeno son fuertes inhibidores de la hidrogenación de aromáticos. El papel de los compuestos de nitrógeno como inhibidores de las reacciones de hidrogenación de aromáticos ha sido conocido por años (51), pero solo ha sido cuantificado recientemente (52, 53). La inhibición por compuestos de nitrógeno es más fuerte que la del amoníaco. Una adecuada aproximación al modelamiento de la inhibición puede ser lograda usando en los experimentos compuestos de nitrógeno con reacciones sencillas (por ejemplo, aminas que rápidamente forman amoníaco), estimar los correspondientes parámetros de adsorción, y entonces repetir el proceso usando compuestos de nitrógeno con reacciones más complejas (por ejemplo, anilina, quinoleína).

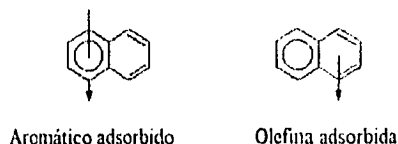
1.7 SISTEMA DE REACCIÓN DE AROMÁTICOS

Diversos tipos de compuestos aromáticos han sido usados como compuestos modelos representativos en el estudio de hidrogenación de aromáticos. Estos incluyen benceno, tolueno, alquilbencenos, naftaleno, fenantreno, pireno, fluoreno, y fluorantreno (44, 54, 55). Para los cortes de diesel se ha encontrado que los diaromáticos están en mayor proporción (1), por lo cual se eligió al naftaleno como la molécula prueba del presente estudio.

El enlace de una molécula aromática a una superficie depende de la densidad electrónica local de la molécula reactiva sobre la vacante existente en la superficie del catalizador, aunque también esta en función de la fuerza de la vacante. Es conocido que compuestos aromáticos tales como benceno y tolueno se enlazan a la superficie metálica vía enlaces π involucrando una transferencia de electrones desde el anillo aromático a los orbitales metálicos d no ocupados (56, 57, 58). La adsorción de benceno en Rh (111) ha sido investigada empleando difracción de electrones de baja energía (LEED) (59, 60, 61, 62), microscopía de baja energía del electrón de alta resolución (HREELS) (59, 61, 62), resolución de ángulo UPS (60, 63), medidas de función trabajo (62) y desorción a temperatura programada (TPD) (59, 60, 61, 62). Los resultados de

estos estudios demuestran que el benceno es adsorbido molecularmente, con el anillo aromático paralelo a la superficie vía la formación de un intermediario superficial π (59).

De la analogía de la hidrogenación de aromáticos en metales, la adsorción del naftaleno se lleva a cabo de la misma forma. De acuerdo con Weitkamp (64), la naturaleza del estado del naftaleno que permita la hidrogenación, pueden ser probablemente dos formas isoméricas las cuales son una olefina adsorbida y la otra un aromático adsorbido.



Ambas formas deben permitir la hidrogenación, pero con diferencias en la velocidad de formación de los productos, dependiendo de la adsorción y etapa de saturación (64).

Se ha propuesto que las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis están influenciadas por la deslocalización de los electrones π por medio de resonancia. La hidrogenación es favorecida por la donación de electrones por sustituyentes, electrodonadores unidos al anillo aromático (63, 65). Cuando el benceno es adsorbido, este dona la densidad de electrones π a la superficie (66), la cual es dispersada a los átomos adyacentes (59). La hidrogenación es más fácil cuando el anillo ha sido hidrogenado es menos aromático (63); la hidrogenación del primer anillo de un poliaromático es más fácil que un anillo de benceno.

Una analogía con lo anterior puede ser establecida en la relación de velocidades de hidrogenación/hidrogenólisis, la cual es más alta en HDN que en HDS, en parte porque los heterocíclicos de nitrógeno son menos aromáticos que su contraparte de azufre y porque la hidrogenólisis del enlace σ -C-N es más difícil que el enlace σ -C-S (67).

1.7.1 ESQUEMA DE REACCIÓN DEL NAFTALENO E INHIBIDORES

La hidrogenación de naftaleno presenta un esquema de reacción en serie. Obteniéndose como primer producto de hidrogenación el 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina), el cual resulta de la hidrogenación de uno de los anillos del naftaleno. La hidrogenación del anillo aromático de la tetralina da como resultado el trans-decahidronaftaleno (trans-decalina) y el cis-decahidronaftaleno (cis-decalina). El esquema de reacción del naftaleno se presenta en la figura 1.1 (68):

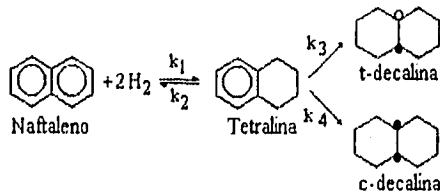


Figura 1.1 Secuencia de reacción y productos de la hidrogenación de naftaleno.

Los inhibidores presentes en la reacción de hidrogenación de naftaleno fueron tiofeno y quinoleina los cuales presentan el siguiente esquema de reacción:

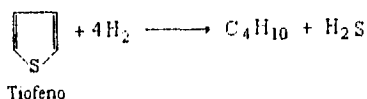
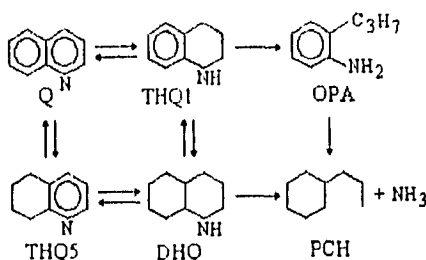


Figura 1.2 Productos de la desulfuración de tiofeno (69, 70)



Q: quinoleina, THQ1: 1,2,3,4-tetrahydroquinoleina, THQ5: 5,6,7,8-tetrahydroquinoleina
DHQ: decalhidroquinoleina, PCH: propilciclohexano, OPA: o-propil-anilina

Figura 1.3 Secuencia de reacción y productos de la hidrogenación de quinoleina (71, 72).

La secuencia de la hidrogenación de la quinoleina puede ser expresada cualitativamente como sigue (73, 74):

- La remoción del nitrógeno está precedida por la hidrogenación de la quinoleina (Q). La hidrogenación de Q a THQ1 es mucho más rápida que la hidrogenación de Q a THQ5. Esto es esperado porque la hidrogenación de piridina es mucho más rápida que la hidrogenación de benceno. Similarmente, la hidrogenación de THQ5 es más rápida que la hidrogenación de THQ1.
- La hidrogenación de Q a THQ1 es también mucho más rápida que la subsecuente hidrogenólisis de THQ a o-propil-anilina (OPA) y la hidrogenación de THQ1 a decahidroquinoleina (DHQ). Como resultado, la saturación del heteroanillo del nitrógeno fácilmente alcanza un pseudoequilibrio.
- La hidrogenación de Q a THQ1 es mucho más rápida que de THQ5 a DHQ.
- La remoción del nitrógeno de OPA generalmente requiere la hidrogenación del anillo aromático. El OPA solo es más reactivo que cualquiera de los compuestos del esquema de reacción, pero es menos reactivo en mezcla con ellos. Esto probablemente por una adsorción competitiva.

- e) La hidrogenólisis de la ligadura C-N de THQ1 es más lenta que la hidrogenación de THQ1. Por consiguiente la remoción del nitrógeno es preferencialmente a través de DHQ, la etapa más lenta mostrada en la figura 1.3.

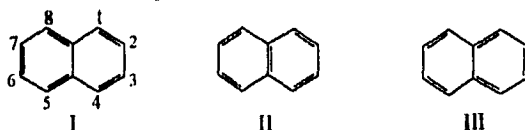
De la secuencia de HDN de la quinoleína, es claro que la hidrogenación del anillo bencénico es requerido antes de remover el nitrógeno como amoniaco.

Para la hidrogenación del naftaleno el efecto de inhibición se incrementa en el orden dibenzotiofeno < amoniaco < indol e intermediarios < quinoleína e intermediarios (75).

1.8 DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE LA HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO

Diversos trabajos en la hidrogenación de naftaleno (74, 75) reportan una más rápida hidrogenación del naftaleno a tetralina que de la tetralina a decalinas, así como un rendimiento más alto de trans-decalina que su estereoisómero la cis-decalina. El comportamiento anterior se puede explicar cualitativamente en función de los enlaces de valencia, la energía de resonancia y la mayor estabilidad de la trans-decalina.

En función de los enlaces de valencia, el naftaleno puede considerarse como un híbrido de resonancia de las estructuras I, II, y III.

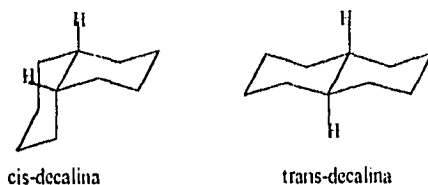


Estudios realizados por rayos X muestran que, a diferencia del benceno, no todos los enlaces carbono-carbono del naftaleno son iguales: específicamente, el enlace C₁-C₂ es considerablemente más corto (1.365 Å) que el C₂-C₃ (1.404 Å). El examen de las estructuras I, II, y III indica que tal diferencia es de esperar: el enlace C₁-C₂ es doble en dos estructuras y simple en sólo una, lo que permite anticipar que el enlace C₁-C₂ tiene más carácter de doble que de simple, mientras que el enlace C₂-C₃ tiene más carácter de sencillo que de doble (76). Lo cual le concede al naftaleno un carácter menos aromático de lo esperado.

Se mencionó que la hidrogenación es más fácil cuando el anillo a ser hidrogenado es menos aromático. La energía de resonancia del naftaleno es de 61 kcal/mol, la cual es menor a dos moléculas de benceno (2 x 36 = 72 kcal/mol) (77). La determinación de la energía de resonancia puede llevarse a cabo mediante los calores de combustión. Consiste en comparar el calor de combustión experimental de una molécula dada con el calor de combustión calculado de una molécula hipotética en la que el esqueleto atómico es el de la molécula estudiada, pero con las dobles ligaduras localizadas. La diferencia entre los dos valores, experimental y calculado, es precisamente la energía de resonancia de la molécula. La hidrogenación del primer anillo del naftaleno involucra la pérdida de solamente 25 kcal de energía de resonancia comparada a 36 kcal/mol para el anillo de benceno (64). Lo anterior hace que la energía de resonancia del anillo

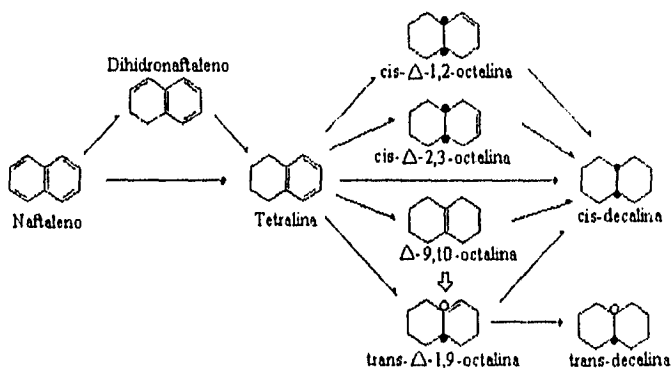
de la tetralina sea igual a la del benceno. Sin embargo, la velocidad de reacción relativa no es controlada enteramente por la diferencia en energía de resonancia del anillo a ser hidrogenado del naftaleno y tetralina, ya que debe ser afectada por la competencia de los sitios catalíticos (64).

La trans-decalina es más estable que la cis-decalina por aproximadamente 2 kcal/mol y la conversión de una a otra sólo es posible en condiciones muy severas. La mayor estabilidad es debida a que los hidrógenos ligados a los carbonos que unen los dos anillos, se encuentran unidos por medio de dos enlaces ecuatoriales en la trans-decalina, mientras que en la cis-decalina un hidrógeno está unido por un enlace axial y el otro por un enlace ecuatorial (76).



Los enlaces ecuatoriales conceden un mayor espacio y por lo tanto, una mayor estabilidad. Dado que una mayor estabilidad implica un menor consumo energético durante la formación de un compuesto y puesto que las condiciones para la formación de ambos productos son las mismas, la mayor concentración de la trans-decalina con respecto a la cis-decalina puede ser explicada por su mayor estabilidad.

De acuerdo con las etapas de reacción sugerida por Weitkamp (64), la tetralina puede reaccionar directamente con hidrógeno para formar cis-decalina o a través del intermediario octalina. Pero la tetralina no puede convertirse directamente hacia trans-decalina, es necesario que ocurra a través del intermediario Δ 1,9-octalina, y luego a trans-decalina. El mecanismo propuesto por Weitkamp en la saturación de naftaleno, como un proceso de adición de hidrógeno de dos en dos se muestra en el esquema siguiente:



Todas las etapas deben ser reversibles, la composición a cualquier tiempo debe ser un resultado de las velocidades de todas las reacciones operando en ambas direcciones, tendiendo eventualmente al equilibrio termodinámico para el sistema total.

1.9 SITIOS ACTIVOS PARA HIDROTRATAMIENTO

Para poder explicar el comportamiento de reacciones competitivas se ha propuesto que la hidrogenación e hidrogenólisis ocurren en dos sitios diferentes (51, 78, 79, 80). Esta propuesta puede ser usada para racionalizar el fenómeno de adsorción competitiva observado en reacciones simultáneas de HDS/HDN (81), reacciones de HDO/HDN, e hidrogenación de tetralina en presencia de quinoleína, así como una variedad de estudios de hidrogenación, HDN y HDS (82).

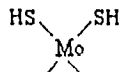
Basados en estudios anteriores Yang y Satterfiel (82) resumieron las características de las diferentes propuestas de los sitios catalíticos:

SITIOS TIPO I.

- a) Estos son vacantes de azufre asociadas con el átomo de molibdeno.
- b) Estos pueden facilitar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación (unido con sitios I'), así como el rompimiento de las dos ligaduras C-S en el mismo paso (extrusión) en la eliminación de azufre del tiofeno (83). Muralidhar y col. (84) propusieron que los sitios vacantes de las esquinas son los sitios activos para HDS por lo cual los sitios vacantes de la orilla, teniendo menor coordinación, están involucrados en la hidrogenación. La hidrogenación de una molécula heterocíclica adsorbida en una vacante puede ser facilitada por los átomos de hidrógeno o por el hidrógeno de un grupo SH (sitio I').
- c) Estos sitios son envenenados por bases de nitrógeno tales como quinoleína las cuales pueden adsorberse en ellos.
- d) Deben facilitar la hidrogenólisis, por ejemplo, el rompimiento de un solo enlace C-N, C-S o C-O.



Sitio I



Sitio I'

SITIOS TIPO II.

- a) Estos son sitios ácidos de Brønsted, consistiendo de H⁺ en la superficie proveniente de la disociación de H₂S en la superficie. Por ejemplo, la conversión de piperidina a hidrocarburos no correlaciona con la acidez total, pero sí con la acidez de Brønsted (85).

- b) Estos sitios facilitan las reacciones de hidrogenólisis, craqueo e isomerización que involucran un mecanismo de carbocación.
- c) Estos sitios son menos vulnerables al envenenamiento por bases de nitrógeno que los sitios I



Sitio II

Del modelo anterior de los sitios, se observa que la presencia de H₂S durante la reacción reduce el número de vacantes de azufre e incrementa el número de sitios ácidos de Bronsted (H⁺) y grupos sulfhidrilos (SH). Esta reacción se muestra en la figura 1.4.

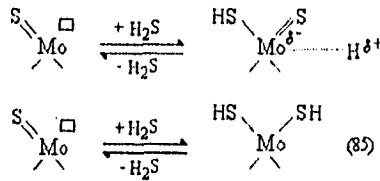
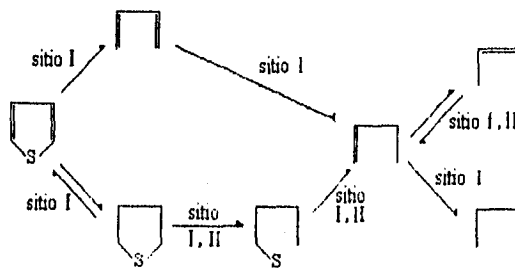
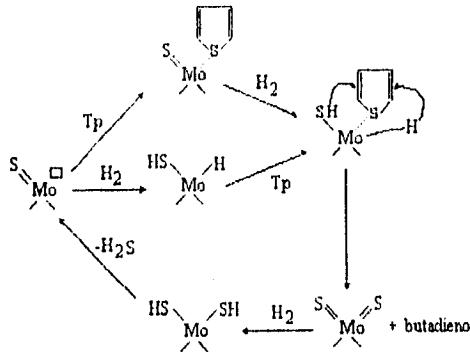


Figura 1.4 Generación de sitios ácidos débiles por la adsorción disociativa de H₂S en vacantes aniónicas (72, 82, 87, 88).

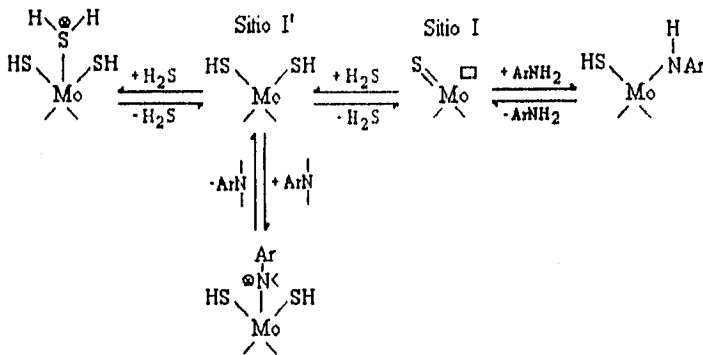
De acuerdo a la descripción de los sitios I y II, el tiofeno presentaría el siguiente esquema de reacción en estos sitios (51):



La HDS del tiofeno (Tp) en el sitio I por extrusión, presenta el siguiente mecanismo (86):



El envenenamiento de los sitios de hidrogenación por aminas aromáticas y H_2S (86) puede ser representado de la siguiente forma:



De lo anterior podemos decir que los inhibidores actuarán como un veneno permanente o competirán por los sitios de hidrogenación junto con el naftaleno. El H_2S producto de la HDS de tiofeno podrá convertir los sitios de hidrogenación a sitios de hidrogenólisis.

1.10 DEFINICIÓN DEL TRABAJO

La revisión bibliográfica realizada muestra por un lado la necesidad de desarrollar mejores catalizadores de hidrogenación y por el otro realizar estudios que tiendan a dilucidar el papel que juegan los compuestos de azufre y nitrógeno en la actividad de hidrogenación de aromáticos. Debido a lo anterior en el presente trabajo se realiza un estudio sobre el efecto que tiene la incorporación de titanio al soporte convencional de alúmina en catalizadores de hidrot ratamiento a base de NiMo en presencia y ausencia de compuestos de nitrógeno y azufre.

Se prepararon dos series de catalizadores NiMo donde la diferencia radica en el orden de impregnación de los metales Mo y Ni, y la alúmina utilizada como soporte a modificar. Por lo cual solamente se compararan las actividades catalíticas de los catalizadores y se tratara de explicar sus diferencias de actividad con las caracterizaciones realizadas.

La hidrogenación de los aromáticos, se simuló considerando como molécula prueba al naftaleno disuelto en n-hexadecano, realizando las pruebas catalíticas en ausencia y presencia de tiofeno y quinoleína, a una temperatura en la que la reacción de hidrogenación no estuviera controlada por el equilibrio.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presentan las técnicas experimentales para la preparación de los soportes modificados y catalizadores, así como las pruebas de caracterización y actividad catalítica.

II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES MODIFICADOS

Como este trabajo fue financiado por Pemex-Refinación, se solicitó la utilización del soporte y el método de preparación de los catalizadores industriales. Se utilizaron dos alúminas comerciales para la preparación de los soportes modificados con titania. La alúmina A se utilizó para la preparación de los catalizadores NiMo por el método de impregnación sucesivo (SC) y la alúmina B para el método de impregnación simultánea (SM) similar a los catalizadores industriales. Estas fueron tamizadas para obtener un tamaño de partícula entre 0.105-0.15 mm (malla 100-150). Ya tamizadas fueron calcinadas a 500 °C para su limpieza durante 18 horas. En la tabla 2.1 se presentan los valores de volumen de poros (Vg) y área superficial (Sg) de las alúminas A y B.

Alúmina	Vg (cm ³ /g)	Sg (m ² /g)	Malla
A: Impregnación sucesiva	0.70	174	100-150
B: Impregnación simultánea	0.80	248	100-150

Tabla 2.1 Características de las alúminas utilizadas.

Se prepararon dos series de soportes modificados, recubriendo la alúmina con los siguientes contenidos de titania: 0.84, 3.0, 7.0, 11.0, 25.0 % en peso como TiO₂.

$$\% \text{ peso de TiO}_2 = \frac{\text{g TiO}_2}{\text{g Al}_2\text{O}_3 + \text{g TiO}_2} * 100$$

Los valores obtenidos de recubrimiento de las alúminas en base a la monocapa teórica se presentan en las tablas 2.2 y 2.3. Los cálculos para la monocapa teórica se muestran en el apéndice A. Para la alúmina A, el % en peso de titania para la monocapa es igual a 10.34 %, y para la alúmina B, es igual a 14.12 %.

Alúmina A modificada					
% peso TiO ₂	0.84	3	7	11	25
Monocapa	0.081	0.29	0.67	1.06	2.42

Tabla 2.2 Valores de monocapa depositado en la alúmina A.

Alúmina B modificada					
% peso TiO ₂	0.84	3	7	11	25
Monocapa	0.06	0.21	0.46	0.77	1.77

Tabla 2.3 Valores de monocapa depositados en la alúmina B.

Los soportes modificados se prepararon por la siguiente técnica:

- 1) La cantidad correspondiente de isopropóxido de titanio (IPT, marca Aldrich) se disolvió en alcohol n-propílico (marca Aldrich). Los cálculos realizados para la cantidad de IPT se muestran en el apéndice B.
- 2) Impregnación por volumen de poros de la alúmina.
- 3) Maduración por 2 horas a temperatura ambiente, para permitir que se alcance uniformidad de concentración en la superficie de la alúmina.
- 4) Humidificación de la alúmina, utilizada para favorecer la formación del hidróxido de titanio mediante fluidización con aire húmedo por 24 horas.
- 5) Secado del soporte modificado en una estufa de convección a 100 °C por 2 horas.
- 6) Calcinado a 500 °C por 4 horas a una velocidad de calentamiento de 2.8 °C por minuto. Para facilitar la formación del óxido de titanio sobre la superficie de la alúmina.

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Mo y NiMo

IMPREGNACIÓN SUCESIVA (SC)

- 1) El molibdeno es impregnado en el soporte usando una solución de heptamolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por volumen de poros. Los cálculos de la preparación de estos catalizadores se muestran en el apéndice C.
- 2) Maduración a temperatura ambiente por 2 horas.
- 3) Secado a 100 °C por 2 horas.
- 4) Calcinado a 450 °C por 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 2.8 °C por minuto.

Para la impregnación del níquel se realizan los mismos pasos anteriores, utilizando como sal impregnante el nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IMPREGNACIÓN SIMULTÁNEA (SM)

La preparación simultánea no puede desglosarse en detalle a causa de la confidencialidad pactada con el Instituto Mexicano del Petróleo, sin embargo a continuación se da una breve descripción de este método.

- 1) Impregnación de los metales Mo y Ni en forma simultánea en los soportes por volumen de poros a temperatura ambiente.

- 2) Maduración a temperatura ambiente por 2 horas
- 3) Secado a 100 °C por 2 horas.
- 4) Calcinado a 450 °C por 4 horas, a una velocidad de calentamiento de 2.8 °C por minuto

En las tablas 2.4 y 2.5 se proporcionan los porcentajes en peso y la relación atómica de Mo y Ni de los catalizadores preparados por los dos métodos de impregnación.

IMPREGNACIÓN SUCESIVA (SC)						
Formulación	NiMoSC/0	NiMoSC/.84	NiMoSC/3	NiMoSC/7	NiMoSC/11	NiMoSC/25
Mo	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80	6.80
Ni	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78
TiO ₂	-	0.73	2.62	6.12	9.63	21.88
Al ₂ O ₃	87.54	86.81	84.92	81.42	77.91	65.66
Ni/(Ni+Mo)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	MoSC/0	MoSC/.84	MoSC/3	MoSC/7	MoSC/11	MoSC/25
Mo	6.95	6.95q	6.95	6.95	6.95	6.95
TiO ₂	-	0.78	2.80	6.51	10.23	23.26
Al ₂ O ₃	93.05	92.27	89.47	86.54	82.82	69.79

Tabla 2.4 Por ciento en peso de los catalizadores MoSC y NiMoSC.

IMPREGNACION SIMULTÁNEA (SM)							
Formulación	NiMoSM/0	NiMoSM/0.84	NiMoSM/3	NiMoSM/7	NiMoSM/11		
Mo	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2		
Ni	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4		
TiO ₂	-	0.70	2.5	5.81	9.14		
Al ₂ O ₃	88.4	87.7	85.9	82.59	79.26		
Ni/(Ni+Mo)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
	MoSM/0	MoSM/3	MoSM/25	A	B	C	D
Mo	9.20	9.20	9.20	12	14	12	12
Ni				3.14	3.67	4.90	7.33
TiO ₂	-	2.72	22.7	2.34	2.34	2.27	2.18
Al ₂ O ₃	90.80	88.08	68.10	82.52	79.99	80.83	78.44
Ni/(Ni+Mo)				0.30	0.30	0.40	0.50

A= Ni(12)MoSM/3, B= Ni(14)MoSM/3, C= (4.9)Ni(12)MoSM/3, D= (7.3)Ni(12)MoSM/3

Tabla 2.5 Por ciento en peso de los catalizadores MoSM y NiMoSM

Los catalizadores NiMoSC y NiMoSM tienen 2.8 átomos de Mo/nm² y una relación atómica de Ni/(Ni+Mo) = 0.30.

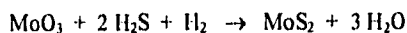
Los catalizadores MoSC y MoSM tienen 2.8 átomos de Mo/nm².

El catalizador Ni(12)MoSM/3 tiene 3.89 átomos de Mo/nm² y el catalizador Ni(14)MoSM/3 tiene 4.54 átomos de Mo/nm² y una relación atómica Ni/(Ni+Mo) igual a 0.40 y 0.50 respectivamente.

2.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

2.3.1 SULFURACIÓN DEL CATALIZADOR

La sulfuración es una etapa importante en los procesos de hidrotratamiento, consistiendo en la transformación del precursor MoO₃ a la fase activa (MoS₂), para obtener un catalizador estable y activo, la cual tiene lugar mediante reacciones de intercambio O-S y reducción simultánea. Ocurriendo la siguiente reacción (12):



En la etapa de sulfuración el Mo pasa del estado de oxidación 6 al 4.

La sulfuración del catalizador se lleva a cabo a 400 °C. El realizar la sulfuración del catalizador por reacciones simultáneas o consecutivas de reducción-sulfuración, permite una buena activación del catalizador (89).

El catalizador es sulfurado en un sistema continuo. El cual consta de un reactor de vidrio en forma de "U", un horno cilíndrico de cerámica en el cual se controla la temperatura con un reóstato, un burbujeador y una trampa de sosa para el H₂S. La sulfuración se realiza en las siguientes etapas:

- 1) Pesar 0.10 g. de catalizador.
 - 2) Depositar el catalizador en el reactor.
 - 3) Colocar el termopar al reactor e introducirlo en el horno.
 - 4) Pasar una corriente de nitrógeno, iniciando el calentamiento a una velocidad de 10 °C por minuto hasta la temperatura de sulfuración, 400 °C.
 - 5) A la temperatura de 400 °C se deja de pasar nitrógeno y se inicia la sulfuración con una mezcla de H₂S/H₂ (15 % vol) con un flujo de 20 ml. por minuto durante 4 horas.
 - 6) Después de las 4 horas se suspende la sulfuración y se enfría con una corriente de nitrógeno hasta temperatura ambiente.
-

2.3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE REACCIÓN

La evaluación de la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de naftaleno, con los diferentes catalizadores se llevó a cabo en un reactor por lotes marca Parr (serie 4561), el cual consta de las siguientes partes:

1. Vaso de reacción, fabricado de acero inoxidable tipo 316 de 300 ml. de capacidad, para una presión máxima de trabajo de 3000 psig.
2. Manómetro bourdon de acero inoxidable, con un intervalo de 0 a 2000 psig.
3. Disco de ruptura, de inconel con presión de relevo a 2000 psig.
4. Válvula de admisión de gas, empleada para cargar el reactor con hidrógeno.
5. Válvula de muestreo, por la cual se muestreo continuamente la fase líquida del reactor.
6. Válvula de descarga de gas, requerida para despresionar el sistema después de probar fugas y al terminar la reacción.
7. Sistema de agitación magnética, para mantener la mezcla de reacción homogénea
8. Termocople, a base de hierro constantano o tipo J.

2.3.3 PROCEDIMIENTO DE REACCIÓN.

El catalizador previamente sulfurado se coloca en el reactor junto con 1 gramo de naftaleno purificado ($C_{10}H_8$, Mallinckrodt) y 50 ml. de n-hexadecano ($CH_3(CH_2)_{14}CH_3$ al 99 %, Aldrich). La reacción de hidrogenación de naftaleno (HDA) en presencia de compuestos de nitrógeno y azufre se realizó con los siguientes contenidos de N como quinoleína y S como tiofeno.

- HDA, 120 ppm de N (42 μ L de quinoleína).
- HDA, 120 ppm de N, 180 ppm de S (17.5 μ L de tiofeno).
- HDA, 120 ppm de N, 707 ppm de S (68 μ L de tiofeno).
- HDA, 180 ppm de S.

A continuación se presionó el reactor con H_2 hasta 1100 psig. (después de haber expulsado el aire), para comprobar la hermeticidad del reactor por inmersión en agua. Si el resultado de la anterior prueba es positivo se ajusta la presión del sistema a 660 psig. y se instala el reactor en la mantilla de calentamiento dentro de la caja de guantes.

La temperatura de reacción fue de 325 °C, ya que a temperaturas bajas el control cinético domina la conversión de aromáticos mientras que a temperaturas altas esta controlado por el equilibrio termodinámico (90).

Se programó el controlador de temperatura para llevar la mezcla de reacción de temperatura ambiente hasta 325 °C en un lapso de 30 min., para luego conservar esta temperatura por 6 horas. El sistema de reacción alcanza una presión de 1100 psig. La reacción se efectuó con agitación constante, aproximadamente a 345 r.p.m. La reacción se monitoreo cada hora, para cada una de las pruebas durante el periodo de reacción tomando muestras líquidas para su análisis posterior.

A los catalizadores industriales IMP DSD-3(+), IMP DSD-5E(+) y ACREON, usados como referencia, se les efectuaron las mismas pruebas de actividad catalítica. Los catalizadores industriales tienen la proporción de metales indica en la tabla 2.6.

	IMP DSD-3(+)	IMP DSD-5E(+)
metales	%	%
Mo	10	10
Ni	2.30	3.50
Co		0.12
P	1.50	1.50

Tabla 2.6 Porcentaje en peso de metales en los catalizadores industriales.

2.3.4 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

Las muestras líquidas, obtenidas del reactor fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Sigma 2000 Perkin-Elmer equipado con un detector de ionización de flama y con un integrador Chromatography Data Station Sigma 15.

La temperatura inicial del horno es de 80 °C, con velocidad de calentamiento de 3 °C por minuto hasta alcanzar 160 °C, permaneciendo a esta temperatura durante 30 minutos. El inyector y detector operan a 285 °C.

La separación de cada uno de los compuestos se logró en una columna empacada con las siguientes características, dadas en la tabla 2.7.

Columna	Diámetro	Longitud	Fase activa	Fase estacionaria
	1/8 plg.	2 mts.	15 % carbowax 20 M	Chromosorb 80/100

Tabla 2.7 Características de la columna cromatografica.

Los tiempos de retención aproximados de reactivo y productos se dan en la tabla 2.8.

Compuesto	t-Decalina	c-Decalina	Tetralina	Naftaleno
Tiempo de retención (min)	8.12	10.43	22.24	31.39

Tabla 2.8 Tiempos de retención en la columna cromatografica del naftaleno y productos.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

2.4.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa aportan información sobre el tipo de coordinación (tetraédica u octaédrica) y naturaleza de los óxidos de molibdeno y níquel presentes en los catalizadores.

Los soportes y catalizadores en estado oxidado se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa uv-visible. Las muestras se analizaron en un espectrómetro Cary | 5E| uv-vis-NIR. Como referencia para la línea base se utilizó sulfato de bario. Los espectros se corrieron en el intervalo 250-2500 nm.

2.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X en el caso particular de catalizadores soportados, es una técnica de caracterización, en parte, limitada. Si la identificación en el catalizador soportado, da líneas de difracción iguales a los de compuestos puros, es una evidencia inequívoca de la presencia en el catalizador de una fase similar a la del compuesto puro. Sin embargo, lo contrario, la ausencia de líneas de difracción iguales a los de compuestos puros, no es una prueba concluyente de que una especie química esté ausente en la superficie del catalizador.

En los catalizadores de óxidos soportados, la técnica de difracción de rayos X está limitada a tamaños de partículas superiores a los 40 Angström (Å), ya que en tamaños inferiores a ese valor, no se aprecian líneas de difracción diferentes a las líneas características que da generalmente el soporte de alúmina. Esta técnica no detecta, pues, la presencia de una fase cristalina muy dispersa sobre la superficie del soporte.

El análisis por difracción de rayos X se realizó por el método de polvo en un difractómetro Philips con filtro de Fe y radiación de CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Para la determinación de especies cristalinas presentes en los catalizadores se realizó un barrido a una velocidad de giro de 2 °/min. en el intervalo de 20 comprendido entre 3 y 90 grados.

2.4.3 ESPECTROSCOPIA DE LÁSER RAMAN (LRS)

La LRS provee información estructural de los componentes de la superficie, revelando diferencias en microestructura y cristalinidad (91).

Los espectros de láser Raman se obtuvieron en un equipo Nicolet 950 FT, con un detector de InGa As y con una fuente de láser He-Ne. Los espectros de los soportes y catalizadores fueron obtenidos bajo condiciones ambientales y sin rotación de la celda.

2.4.4 QUIMISORCIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO

La quimisorción es un fenómeno de superficie selectivo, que permite cuantificar los sitios activos. El método consiste en adsorber sobre los sitios activos un átomo o una molécula sonda.

La adsorción de óxido nítrico (NO) ha sido ampliamente usada para proveer información de la naturaleza de la fase activa en los catalizadores de hidrot ratamiento (92). El NO se adsorbe principalmente en las vacantes de azufre (CUS) del MoS₂ (varias vacantes dan un CUS por Mo), y este comportamiento puede ser correlacionado con la actividad catalítica.

La caracterización de los catalizadores por quimisorción de NO, se realizó en un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics.

La quimisorción de los catalizadores se realiza en la siguiente forma:

- 1) Activación o sulfuración del catalizador. Encender el equipo y colocar en una celda de vidrio 0.15 gramos de catalizador, cubriéndola con una mantilla de calentamiento, la cual está conectada al aparato. Se empieza a subir la temperatura poco a poco, circulando una mezcla de H₂S/H₂ 15 % vol. a razón de 20 ml/min., hasta alcanzar la temperatura de activación igual a 400 °C, dejando la sulfhidración durante 4 horas.
- 2) Enfriamiento. Después del procedimiento anterior, es necesario empezar el enfriamiento antes de realizar la quimisorción. Se empieza a bajar lentamente la temperatura, quitando la mantilla cuando el detector nos indique que el catalizador esta a 100 °C. Entonces se cambia la mezcla por hidrógeno, con el fin de limpiar el sistema de compuestos de azufre, por lo menos durante 15 minutos.
- 3) Quimisorción. Permitir el paso del gas portador helio, fijando un baño de hielo en la celda y en la otra celda anexa, colocar la trampa de nitrógeno líquido para eliminar impurezas, entre ellas la humedad, entonces programar el equipo estableciendo las condiciones de operación. También se cuenta con una trampa de oxígeno, con el fin de evitar la oxidación del catalizador. Cuando el detector de conductividad térmica, se estabiliza en ceros, entonces se procede a agregar al catalizador el NO en pulsos, un pulso cada 5 minutos. El volumen del loop es de 53 microlitros. Cuando el detector empieza a registrar un valor constante en la lectura, esto indica que no se está quimisorbiendo NO. La técnica finaliza cuando las lecturas

por inyección son constantes, es decir, el volumen inyectado de entrada y de salida de NO es el mismo.

2.4.5 ÁREA SUPERFICIAL.

Se determinó el área superficial de los soportes modificados SC para valorar el efecto de la titania.

La determinación del área superficial fue llevada a cabo en un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics mediante una técnica de fisiorción de N₂ basada en el método de BET. La técnica empleada es la siguiente:

- 1) Calibración. Para llevarla a cabo se inyecta 1 cm³ de nitrógeno gas a temperatura ambiente por medio de una jeringa de precisión. Después de cinco minutos, el indicador comenzará a sumar información de área superficial, hasta completarla en tres minutos aproximadamente. Con el botón de calibración se ajusta la lectura (2.21) al valor correcto. Este procedimiento se repite hasta que la lectura sea constante.
- 2) Adsorción. La muestra se desgasifica a 250 °C durante 20 minutos. Para adsorber el nitrógeno de la mezcla de gases se utiliza un baño de nitrógeno líquido. El detector mide la cantidad adsorbida y el equipo da una lectura directa del área superficial de la muestra.
- 3) Desorción. Enseguida se retira el nitrógeno líquido, colocándose un vasu con agua y el gas adsorbido abandona la muestra, obteniéndose nuevamente el área superficial.

La adsorción y desorción se repiten varias veces hasta obtener una lectura constante, pesándose la muestra para obtener el área superficial en m²/g.

2.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)

Esta técnica ha sido utilizada en catálisis para medir la distribución de tamaño y la morfología de los cristales de MoS₂ formados durante la sulfuración de los catalizadores. La técnica de HREM nos ayuda a obtener información de la dispersión de la fase MoS₂ en los soportes.

La microscopia electrónica de alta resolución se realizó por la siguiente técnica:

Los catalizadores sulfurados son molidos y dispersados con ultrasonido en heptano. Una gota de la suspensión fue secada en una rejilla cubierta con carbón para su examen en un microscopio electrónico Jeol 400 EX con una resolución de punto a punto de 0.17 nm.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el siguiente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos de las diferentes caracterizaciones y actividad catalítica, así como la discusión de los mismos.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ÁREA SUPERFICIAL

En la figura 3.1 se presentan los resultados de área superficial (S_g) de la alúmina A modificada con diferentes contenidos de titanio.

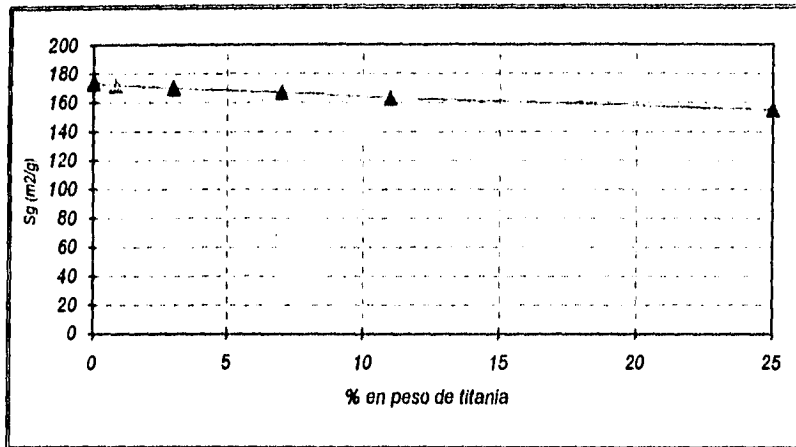


Figura 3.1 Área superficial de la alúmina A modificada.

De la figura 3.1 se observa que el área superficial de la alúmina A modificada gradualmente decrece con el incremento del contenido de titanio. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados de Wei Zhaobin y col. (25). El decremento en el área superficial es debido probablemente al bloqueo de los poros del soporte por el óxido de titanio (TiO_2).

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Al realizar la difracción de rayos X de los soportes y catalizadores, se puede esperar la aparición de líneas de difracción de los componentes de los catalizadores. En la tabla 3.1 se muestran las fases, ángulos de aparición de las líneas, planos cristalinos e intensidades relativas más intensas que podrían ser detectados en estos catalizadores.

Cristal	Ficha	2 θ	Intensidad	h k l
γ -alúmina	10-0425	37.60	80	3 1 1
		39.50	50	2 2 2
		45.86	100	4 0 0
		67.03	100	4 4 0
TiO ₂ anatasa	21-1272	25.28	100	1 0 1
		24.02	35	2 0 0
		37.80	20	0 0 4
		53.89	20	1 0 5
TiO ₂ rutilo	21-1276	27.44	100	1 1 0
		38.08	50	1 0 1
		54.32	60	2 1 1
		69.0	20	3 0 1
TiO ₂ brookita	29-1360	25.34	100	1 2 0
		25.68	80	1 1 1
		30.80	90	1 2 1
		48.01	30	2 3 1
MoO ₃	5-0508	23.32	82	0 2 1
		27.33	100	1 1 0
		33.73	35	1 1 1
NiO	44-1159	37.24	60	1 0 1
		43.28	100	0 1 2
		62.85	30	1 1 0
NiAl ₂ O ₄	10-0339	37.01	100	3 1 1
		45.00	65	4 0 0
		65.53	60	4 4 0
Ni ₂ Al ₁₆ O ₂₉ (9Al ₂ O ₃ :2NiO)	22-0451	37.58	100	1 6 1
		45.62	100	0 8 0
		60.33	100	-4 1 4
		66.87	100	5 5 1
NiTiO ₃	33-960	33.09	100	1 0 4
		35.65	70	1 1 0
		54.02	53	1 1 6

Tabla 3.1 Fases cristalinas de los componentes del catalizador

Cristal	Ficha	2θ	Intensidad	h k l
NiMoO ₄	33-948	14.30	80	2 2 0
		25.33	48	1 1 0
		28.82	100	1 1 2
Al ₂ (MoO ₄) ₃	23-764	22.16	60	3 1 0
		23.28	60	0 2 1
		23.47	100	1 2 1

Tabla 3.1 cont. Fases cristalinas de los componentes del catalizador

El Al₂(MoO₄)₃ es formado cuando las especies de MoO₃ interactúan con el soporte a alta temperatura (≥ 600 °C) (93).

En la figuras 3.2 se muestran los difractogramas correspondientes para las series de soportes modificados SC. Los difractogramas de los soportes SC muestran la presencia de líneas características de la γ-alúmina.

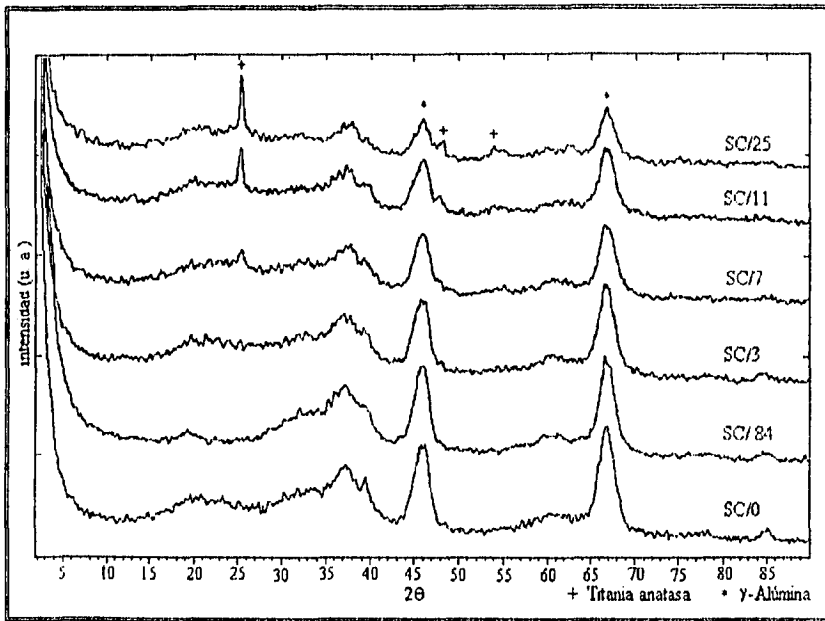


Figura 3.2 Difractogramas de la alúmina A modificada.

La intensidad de las líneas de la γ-alúmina disminuyen al aumentar el contenido de titanio. A partir del soporte SC/7 se aprecian líneas características de titanio anatasa, la cual se presenta a partir de un recubrimiento de 0.67 veces la monocapa teórica. Los difractogramas de la figura 3.2 no presentan picos característicos de la titanio rutilo.

La figura 3.3 presenta los difractogramas para la serie de soportes SM y la respectiva alúmina. El difractograma de la alúmina B (SM/0), muestra líneas características de la γ -alúmina. Estas líneas aparecen en la alúmina B modificada disminuyendo su intensidad al aumentar el contenido de titanía. Se aprecia la formación de titanía anatasa solamente en la alúmina modificada con 25 % en peso de titanía. Este soporte modificado tiene un recubrimiento de 1.77 veces la monocapa.

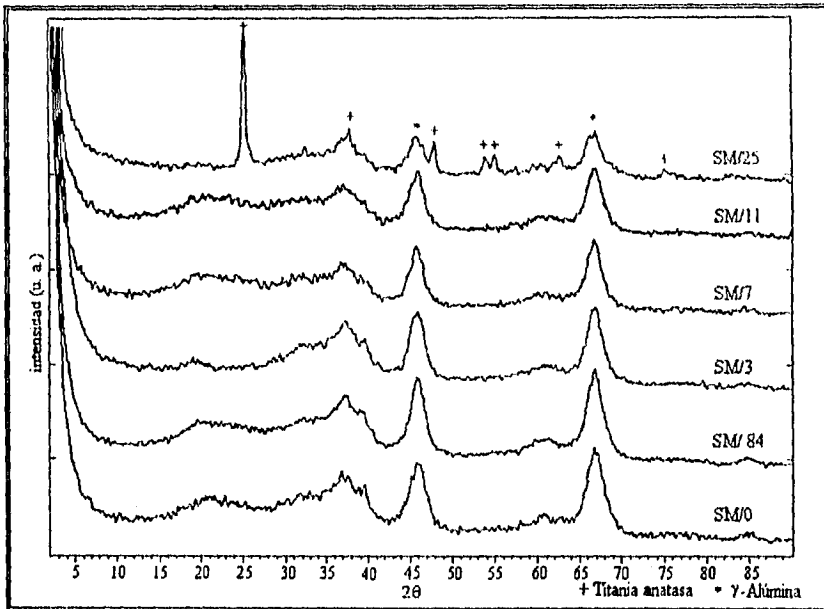


Figura 3.3 Difractogramas de la alúmina B modificada.

Los difractogramas de la figura 3.3 no presentan picos característicos de la titanía rutilo.

La diferencia en el porcentaje en peso de titanía para que esta sea observada por DRX en la alúmina A y B modificada, es debido a que la alúmina B presenta una mayor área superficial para dispersar la misma cantidad de titanía, que la alúmina A. Esto nos indica que el área superficial del soporte, para dispersar una cantidad determinada de titanía es un factor importante. Lo anterior está de acuerdo con los trabajos realizados con la misma técnica de impregnación de titanía, en los cuales se difiere en el por ciento en peso de titanía para la identificación de cristales por DRX, debido a diferencias en el área superficial del soporte (24, 25, 26).

Aunque la dispersión de la titanía en la alúmina por unidad de superficie debe ser independiente del tipo de alúmina utilizada.

En la figuras 3.4 se presentan los difractogramas de los catalizadores MoSC

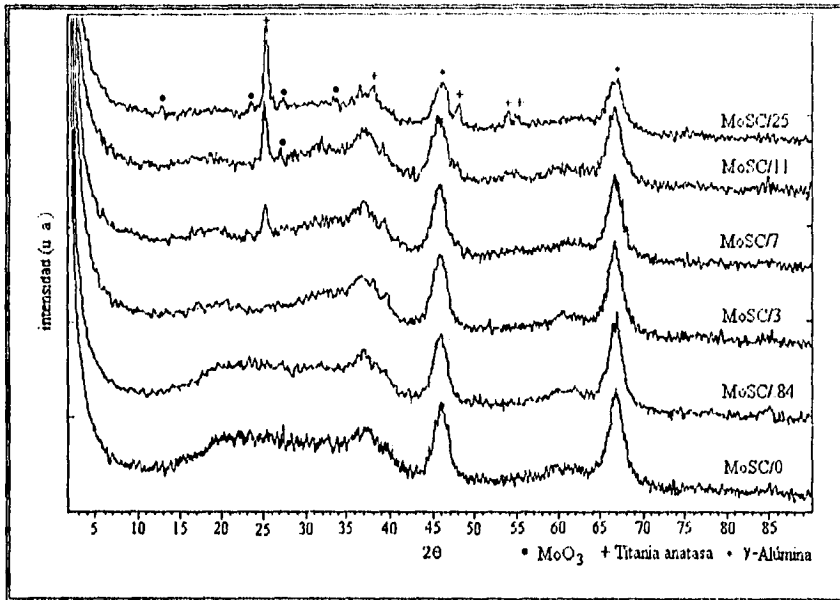


Figura 3.4 Difractogramas de los catalizadores MoSC

Los difractogramas de los catalizadores MoSC muestran claramente líneas características de la γ -alúmina y titania anatasa. En los difractogramas de los catalizadores con bajos contenidos de titania se nota la ausencia de líneas características del trióxido de molibdeno, aunque en los catalizadores MoSC/11 y MoSC/25 se detectan picos que pudieran asignarse a la presencia de MoO₃.

En la figura 3.5 se muestran los difractogramas de los catalizadores MoSM.

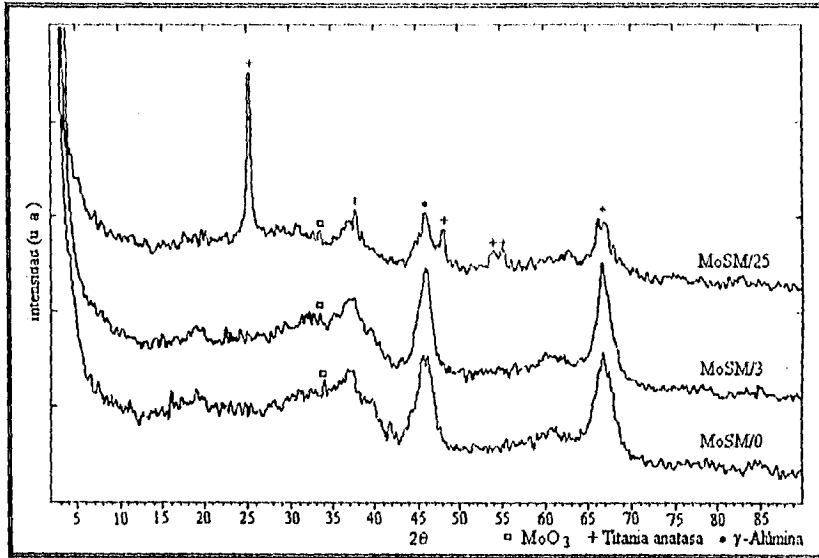


Figura 3.5 Difractogramas de los catalizadores MoSM

Los difractogramas de los catalizadores MoSM presentan líneas características de la γ -alúmina, titania anataza, y la posible presencia de MoO_3 en todos los catalizadores.

La figura 3.6 presenta los difractogramas de los catalizadores NiMoSC.

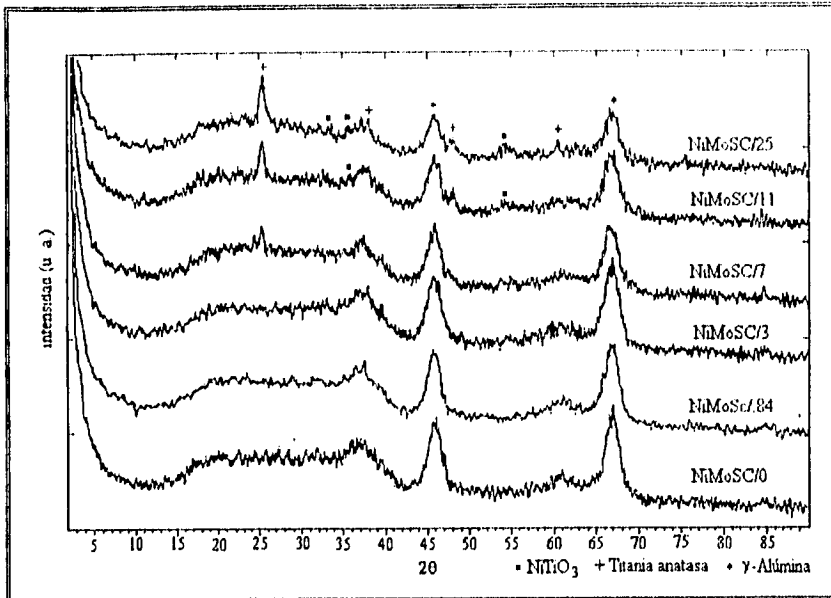


Figura 3.6 Difractogramas de los catalizadores NiMoSC

Los catalizadores NiMoSC solo presentan líneas características de la γ -alúmina y titania anatasa. En ningún catalizador NiMoSC se observan los picos asignados al trióxido de molibdeno, óxido de níquel ó NiMoO_4 .

Parece que al adicionar Ni los picos de MoO_3 visibles en las muestras sin promotor desaparecen lo cual indica que el Ni ayuda a la dispersión del Mo. A altos contenidos de Ti se observan pequeños picos que pudieran indicar la presencia de NiTiO_3 .

La figura 3.7 muestra los difractogramas de los catalizadores NiMoSM, los difractogramas de estos catalizadores solo presentan líneas características de la γ -alúmina. En estos catalizadores no se observan picos característicos del trióxido de molibdeno o del óxido de níquel.

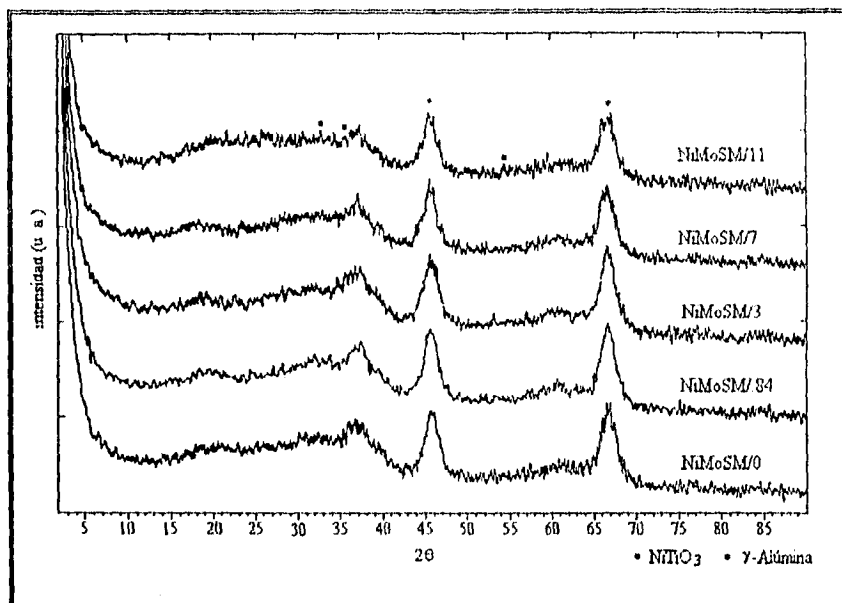


Figura 3.7 Difractogramas de los catalizadores NiMoSM

La ausencia de líneas características del óxido de níquel en las figuras 3.6 y 3.7, es indicativo que el Ni se encuentra disperso en el soporte, en una fase amorfa o cristalitas más pequeños que 4 nm.

En el difractograma del catalizador NiMoSM/11 se observa la presencia de picos que parecen corresponder al NiTiO_3 .

En la figura 3.8 se presentan los difractogramas de los catalizadores Ni(x)MoSM/3. Al variar la carga de molibdeno en base al catalizador NiMoSM/3 el cual tiene 9.2 % en peso de Mo, con cargas de 12 y 14 % en peso de Mo, solamente el catalizador Ni(14)MoSM/3 presenta pequeños picos característicos del trióxido de molibdeno. La presencia de picos del trióxido de molibdeno en el catalizador Ni(14)MoSM/3 indica que el Mo en este catalizador se encuentra menos disperso que los otros dos catalizadores y con cristales mayores a 4 nm.

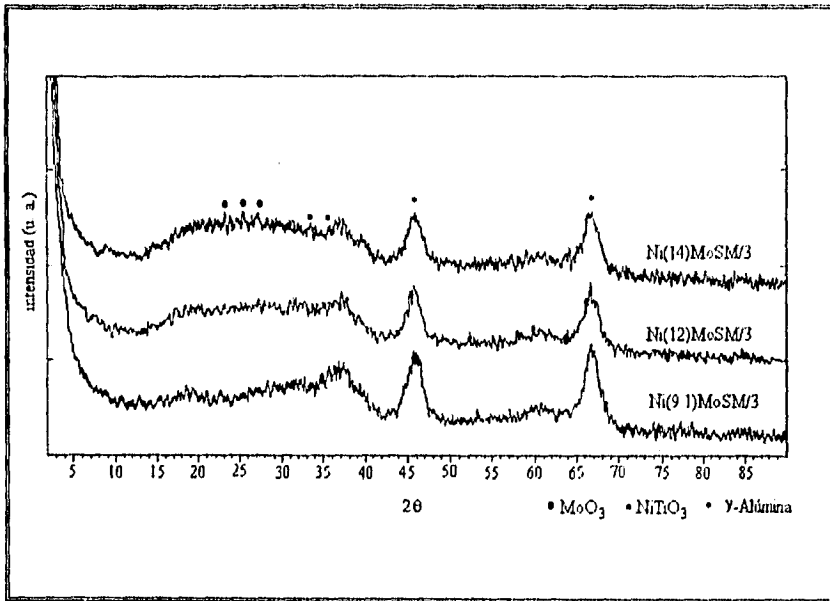


Figura 3.8 Difractogramas de los catalizadores Ni(x)MoSM/3

En los difractogramas de la figura 3.8 se observan pequeños picos que pueden ser asignados al NiTiO₃.

La aparición de picos de MoO₃ al aumentar la carga de Mo, esta de acuerdo con lo establecido con la literatura y también indica que el Mo esta presente en el catalizador arriba de la monocapa de Mo en el soporte.

En la figura 3.9 se presentan los difractogramas de los catalizadores (x)Ni(12)MoSM/3. Al variar la relación atómica Ni/(Ni + Mo) en el catalizador Ni(12)MoSM/3, se observan picos característicos de MoO_3 , $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ y NiAl_2O_4 en los catalizadores (4.9)Ni(12)MoSM/3 y (7.3)Ni(12)MoSM/3.

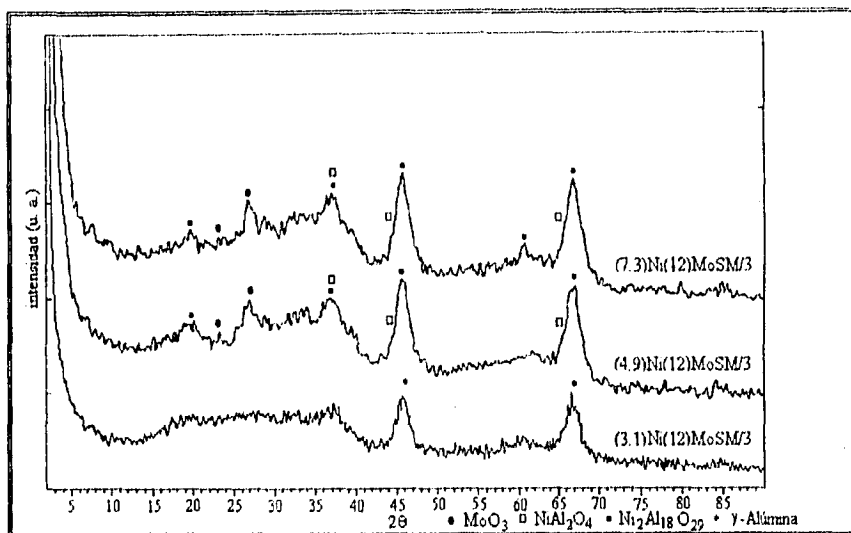


Figura 3.9 Difractogramas de los catalizadores (x)Ni(12)MoSM/3

La mayor intensidad de los picos del $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$ en relación a los del NiAl_2O_4 indican que probablemente el $\text{Ni}_2\text{Al}_{18}\text{O}_{29}$, es un precursor del NiAl_2O_4 . Esto apoyado en lo expresado por Scheffer y col. (94) "Si el Ni esta presente como NiO, entonces un compuesto como el NiAl_2O_4 puede ser formado antes que la difusión del níquel hacia el soporte se lleve a cabo" y que arriba de 600 °C el óxido de níquel con Al_2O_3 forma una espinela de NiAl_2O_4 (95).

3.3 REFLECTANCIA DIFUSA UV - VIS

De acuerdo a la literatura, el molibdeno tetraédrico (T) presenta un intervalo entre 200-250 nm con un máximo a 220 nm y el molibdeno octaédrico (o) presenta una banda de absorción entre 320-350 nm (96, 97, 98).

El níquel puede presentar las siguientes bandas:

Una división de bandas en 645-660 y 745 nm que pueden relacionarse con la distorsión de Ni^{2+} en simetría octaédrica, debido a la incorporación de iones MoO_4^{2-} (T) en la esfera de coordinación de los iones Ni^{2+} y/o formación de heteropolimolibdatos de níquel (99).

La banda a 590-610 nm es característica de los iones Ni^{2+} coordinados tetraédricamente debido a la formación de una estructura NiAl_2O_4 durante la calcinación (97, 100).

Una banda cerca de 415 nm caracteriza iones Ni^{2+} (o) rodeados por iones O^{2-} o OH^- (97, 99).

Para discernir el efecto de la titania en las bandas de Mo y Ni, se graficaron los respectivos DRS de catalizadores y soportes con el mismo contenido de titania. Para el método sucesivo se muestran en las figuras 3.10 a 3.12.

En la figura 3.10 se observa que claramente se puede separar el efecto del molibdeno y níquel.

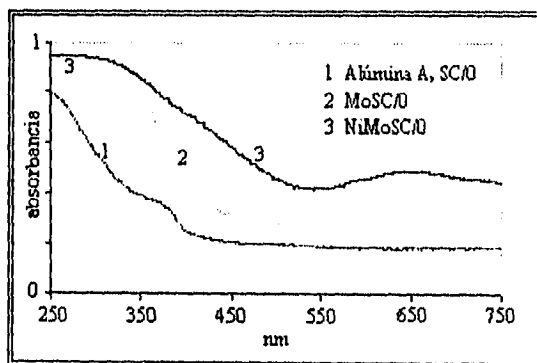


Figura 3.10 DRS de SC/O, MoSC/O y NiMoSC/O

En la figura 3.11 se observa el efecto del Ti en el espectro de los catalizadores Mo y NiMo, donde para el Mo(T) y Mo(o) no se puede separar el efecto del Ti en los valores de absorbancia.

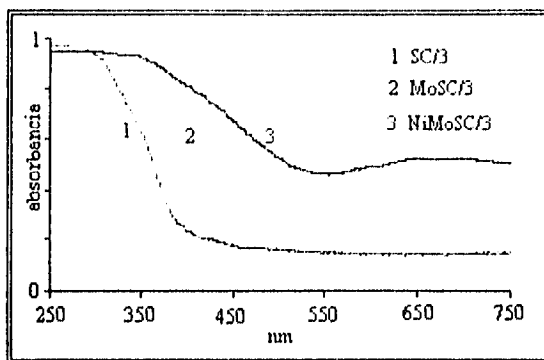


Figura 3.11 DRS de SC/3, MoSC/3 y NiMoSC/3

En la figura 3.12 se observa que un mayor contenido de titanio en los catalizadores tiene un mayor efecto en los valores de absorbancia para el Mo y Ni.

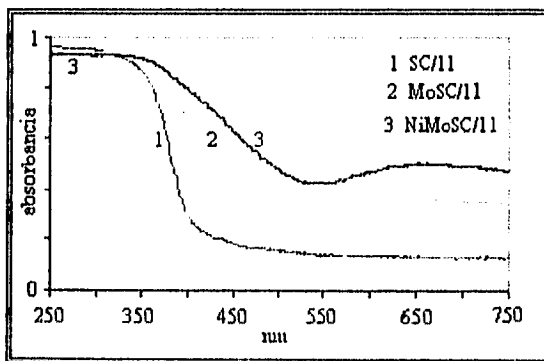


Figura 3.12 DRS de SC/11, MoSC/11 y NiMoSC/11

El efecto de la titanio en los catalizadores preparados por el método de impregnación simultánea se muestran en las figuras 3.13 a 3.15.

Al igual que en los MoSC/0 y NiMoSC/0, en la figura 3.13 se puede separar el efecto debido al molibdeno y níquel.

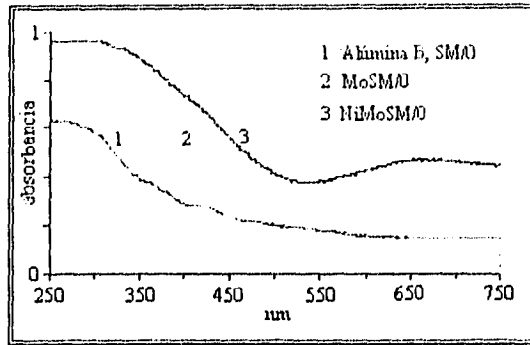


Figura 3.13 DRS de SM/0, MoSM/0 y NiMoSM/0

De las figuras 3.14 y 3.15 se observa una mayor cooperación del titanio al aumentar su contenido en los valores de absorbancia del Mo.

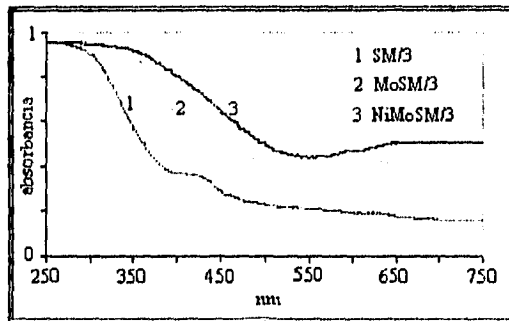


Figura 3.14 DRS de SM/3, MoSM/3 y NiMoSM/3

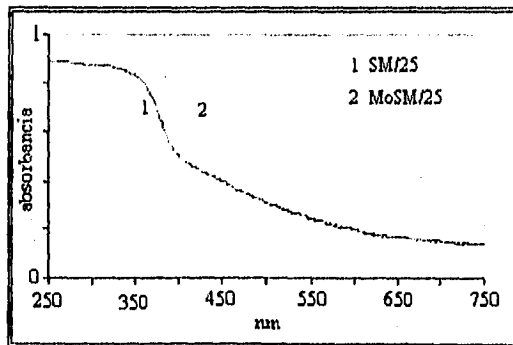


Figura 3.15 DRS de SM/25 y MoSM/25

Los espectros de reflectancia difusa de los soportes SC y SM se muestran en la figuras 3.16 y 3.17, en las que se incluye el espectro de una titania preparada por el método sol-gel (100). Estos espectros muestran, que con el incremento del contenido de titania ocurre un cambio del borde de adsorción de la banda de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ a mayores longitudes de ondas cercanas a la de la titania (101), esta transferencia de carga corresponde a la transición: banda de valencia -

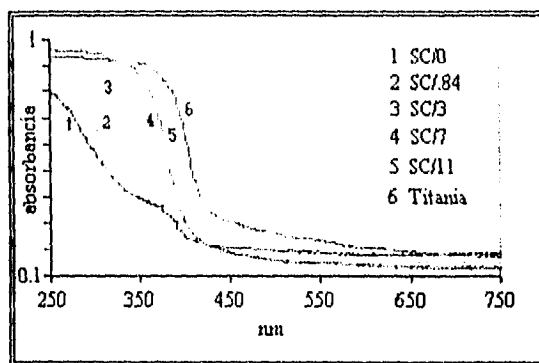


Figura 3.16 DRS de soportes SC

banda de conducción, en la estructura donde el Ti esta coordinado octaédricamente (102). Lo anterior significa una menor interacción entre los iones titanio y aluminio a más altos contenidos de titania debido a una alta proporción de enlaces Ti-O-Ti en la superficie.

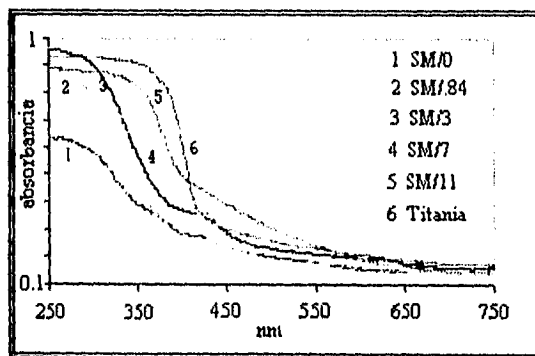


Figura 3.17 DRS de soportes SM

Las figuras 3.18 y 3.19 muestran los espectros de DRS para los catalizadores MoSC y MoSM respectivamente. En los espectros de Mo y NiMo debe tenerse en cuenta la interferencia de las bandas de titania en su fase anatasa, y el borde de absorción a 420 nm para titania pura, correspondiente a la titania cristalina (103) y de la intensa banda de adsorción cerca de 260-300 nm en el espectro uv-visible del molibdeno soportado en alúmina, esta debido a la transferencia de

carga metal-ligante: $(Mo^{6+}=O^2) \leftrightarrow (Mo^5 \cdot O)^+$ en los enlaces puentes en estructuras poliméricas Mo-O-Mo (96, 104).

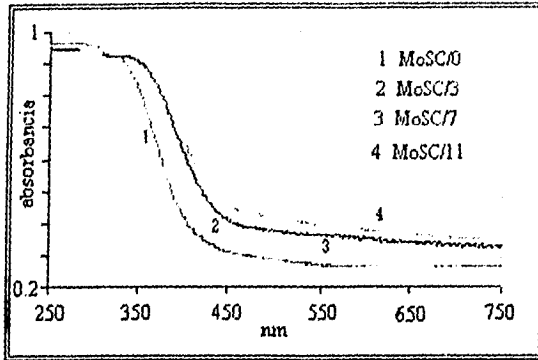


Figura 3.18 DRS de los catalizadores MoSC

Debido a la interferencia de la titanía y de la posible banda de estructuras poliméricas, no es posible identificar adecuadamente el molibdeno tetraédrico. Aunque en los espectros de los catalizadores MoSC y MoSM no se aprecian claramente las bandas asignadas a Mo(o) y Mo(T) se obtuvo la relación de ellas, asignando al molibdeno tetraédrico la banda de 250 nm y al molibdeno octaédrico la banda de 335 nm.

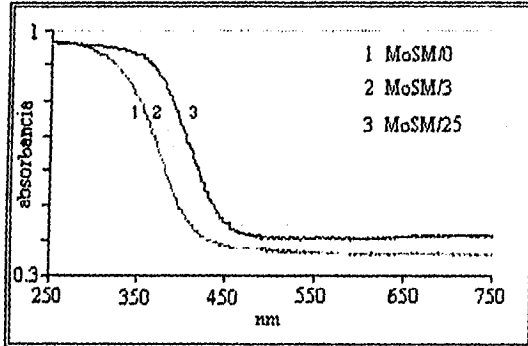


Figura 3.19 DRS de los catalizadores MoSM

En las figuras 3.18 y 3.19 se aprecia que el valor de la absorbancia aumenta para el molibdeno octaédrico, y un desplazamiento de los espectros con el aumento del contenido de titanía. El desplazamiento de la banda puede ser simplemente debido a un aumento en la concentración de TiO_2 en el soporte y/o a una mayor población de Mo(o). El desplazamiento de absorción en la región de 400-500 nm que se presenta en las figuras 3.18 y 3.19 no es intrínseco de las especies de molibdeno superficial en todos los soportes, en su lugar, se ha sugerido que la absorción en la

región 400-500 nm puede ser debida a una transición de una sub-banda en la región cercana a la superficie de la titanía que es inducido por la presencia de una monocapa de molibdeno superficial (105). Los valores de absorbancia de los catalizadores MoSC y MoSM se pueden observar en la tabla 3.2

% TiO ₂	0	3	7	11	25
	Mo(T) 250 nm				
MoSC	0.963	0.956	0.947	0.941	
MoSM	0.966	0.962			0.964
	Mo(o) 335 nm				
MoSC	0.900	0.927	0.920	0.931	
MoSM	0.868	0.928			0.941
	Mo(o)/Mo(T)				
MoSC	0.934	0.969	0.971	0.990	
MoSM	0.898	0.964			0.976

Tabla 3.2 Valores de absorción para Mo(T), Mo(o) y su relación de los catalizadores MoSC y MoSM

De los resultados de DRS de los catalizadores MoSC y MoSM, debido a la disminución de la intensidad de la banda de Mo(T) al aumentar el contenido de titanía, se puede indicar que la titanía tiene un mayor efecto en la disminución de la intensidad relativa del Mo(T) para un mismo método de preparación, en el método sucesivo (SC) que por el método de impregnación simultáneo (SM). Con respecto al Mo(o), los catalizadores MoSC presentan un menor incremento relativo de la intensidad de la banda para el Mo(o) comparado con el obtenido en los catalizadores MoSM al aumentar el contenido de titanía. Desde luego, una comparación del efecto de la titanía no es posible de manera estricta pues no se puede separar el efecto del método de preparación del efecto de la titanía, además de que el soporte de alúmina es diferente para cada caso.

Es difícil relacionar los corrimientos de los espectros de DRS para los catalizadores MoSC y MoSM debido a los diferentes espectros que presentan las alúminas A y B.

Las figuras 3.20 y 3.21 muestran los DRS de los catalizadores NiMoSC y NiMoSM respectivamente. En estos espectros se observaron las bandas características del níquel.

Aunque para la banda a 414 nm asignada al Ni²⁺ (o) se observa que al aumentar el contenido de titanía en los espectros de los catalizadores NiMoSC y NiMoSM se presenta un corrimiento sobre la anterior banda. Se considero que el efecto de la titanía en la banda de 415 nm no afecta demasiado de acuerdo con el borde de adsorción que presenta la titanía a diferentes contenidos en el catalizador, con la anterior consideración se obtuvo el valor de absorción para el Ni²⁺ (o) a 415 nm.

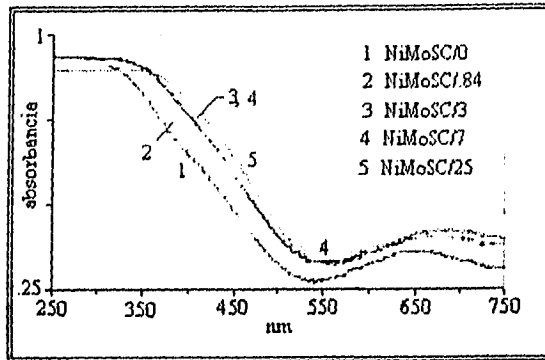


Figura 3.20 DRS de los catalizadores NiMoSC

Los espectros de los catalizadores NiMoSC y NiMoSM en la banda de 415 nm presentan un incremento de la intensidad con el aumento de titania y además se presenta un desplazamiento de la banda. Este comportamiento puede ser debido al aumento en la concentración de TiO_2 en el soporte y/o a una mayor proporción de Ni (o).

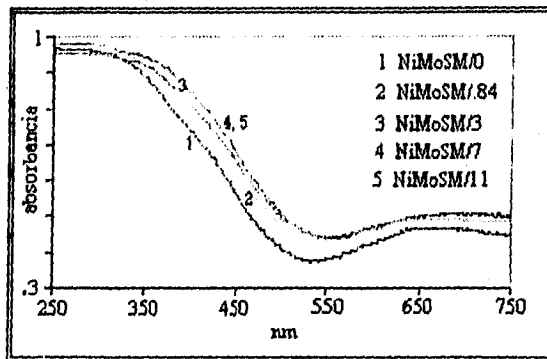


Figura 3.21 DRS de los catalizadores NiMoSM

El incremento de la intensidad de la banda a 415 nm designada a Ni(o) también puede ser atribuido a la oxidación del Ni^{2+} a Ni^{3+} a consecuencia del efecto de la litania en el soporte (106, 107).

La tabla 3.3 muestra los valores de la relación de la absorción de Ni(o) y Ni(T).

De los valores de la relación $\text{Ni(o)}_{415 \text{ nm}}/\text{Ni(T)}_{600 \text{ nm}}$, se observa que los catalizadores NiMoSM presentan un valor mayor de la intensidad a 415 nm de absorción que los catalizadores NiMoSC. Sin embargo, esta diferencia puede ser debido a la mayor área que tienen los catalizadores NiMoSM. Para ambos catalizadores el aumento del contenido de titania en el soporte aumenta la relación $\text{Ni(o)}_{415 \text{ nm}}/\text{Ni(T)}_{600 \text{ nm}}$.

% TiO ₂	0	8.4	3	7	11	25
	$Ni(o)_{415nm}/Ni(T)_{600nm}$					
NiMoSC	1.481	1.450	1.579	1.535	1.597	1.667
NiMoSM	1.616	1.594	1.624	1.709	1.697	
	$Ni(o)_{630nm}/Ni(T)_{600nm}$					
NiMoSC	1.053	1.058	1.051	1.049	1.066	1.085
NiMoSM	1.084	1.057	1.060	1.068	1.057	

Tabla 3.3 Relación de Ni(o) y Ni(T) para los catalizadores NiMoSC y NiMoSM

Respecto a la relación $Ni(o)_{630nm}/Ni(T)_{600nm}$, los catalizadores NiMoSC muestran un incremento de la relación al aumentar el contenido de titanía y los catalizadores NiMoSM con diferentes contenidos de titanía muestran una disminución de la relación en comparación al catalizador NiMoSM/0. Sin embargo, esta relación es aproximadamente constante en todos los catalizadores con titanía. El comportamiento anterior puede implicar que los catalizadores NiMoSC tienen una mayor generación de heteropolimolibdatos de níquel que los catalizadores NiMoSM, y cada vez es mayor en los SC al incrementarse el contenido de titanía, mientras que en los catalizadores NiMoSM se mantiene la proporción de heteropolimolibdatos.

La figura 3.22 muestra los espectros de los catalizadores Ni(x)MoSM/3, y la tabla 3.4 muestra los valores de las relaciones de absorción para estos catalizadores.

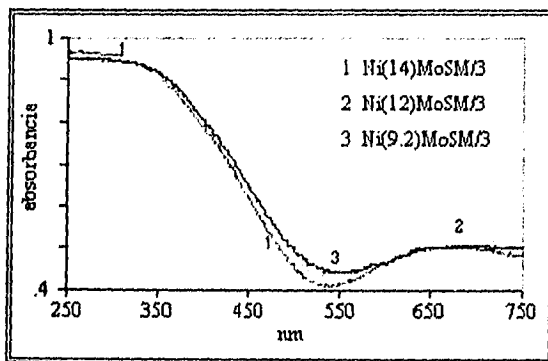


Figura 3.22 DRS de los catalizadores Ni(x)MoSM/3

Catalizador	$Mo(o)_{335}/Mo(T)_{250}$	$Ni(o)_{415}/Ni(T)_{600}$	$Ni(o)_{630}/Ni(T)_{600}$
Ni(9.2)MoSM/3	0.981	1.624	1.062
Ni(12)MoSM/3	0.976	1.210	1.071
Ni(14)MoSM/3	0.962	1.247	1.075

Tabla 3.4 Valores de la relación de Mo y Ni de los catalizadores Ni(x)MoSM/3

De los valores de la relación de $Mo(o)/Mo(T)$ de los catalizadores $Ni(x)MoSM/3$ se observa un aumento de la intensidad de la banda asignada al $Mo(T)$ al incrementarse la cantidad de Mo presente en el catalizador. Con respecto a la relación $Ni(o)_{415nm}/Ni(T)_{600nm}$ su valor disminuye al aumentar la carga de Mo , lo cual puede implicar una menor proporción de $Ni(o)$ y un aumento de especies tetraédricas de Ni , posiblemente en combinación con Mo . Se ha mencionado (99) la posibilidad de una distorsión de la geometría del Ni^{2+} , debido a la incorporación de iones MoO_4^{2-} en la esfera de coordinación del Ni^{2+} . Además, en un estudio realizado por Sheffer y col. (94) para catalizadores NiW se observó que la presencia de W en el catalizador llevó a un incremento mayor en la población de especies $Ni(T)$ en el catalizador NiW que en el catalizador solo con Ni . Debido a que los espectros de los catalizadores $Ni(x)MoSM/3$ no presentan una tendencia clara en la banda de $Ni(o)_{600nm}$, es difícil decir algo sobre el comportamiento de esta banda de níquel.

La figura 3.23 muestra los espectros de los catalizadores $(x)Ni(12)MoSM/3$ y la tabla 3.5 muestra los valores de las relaciones de absorción para los catalizadores.

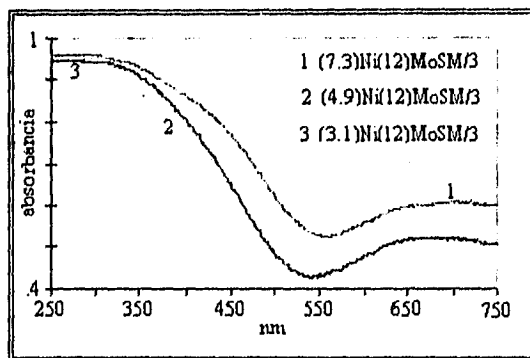


Figura 3.23 DRS de los catalizadores $(x)Ni(12)MoSM/3$

Catalizador	$Mo(o)_{335}/Mo(T)_{250}$	$Ni(o)_{415}/Ni(T)_{600}$	$Ni(o)_{650}/Ni(T)_{600}$
$(3.1)Ni(12)MoSM/3$	0.977	1.593	1.014
$(4.9)Ni(12)MoSM/3$	0.970	1.582	1.014
$(7.3)Ni(12)MoSM/3$	0.979	1.505	0.730

Tabla 3.5 Valores de las relaciones de absorción de catalizadores $(x)Ni(12)MoSM/3$

En este caso se ve que los catalizadores $(3.1)Ni(12)MoSM/3$ y $(4.9)Ni(12)MoSM/3$ son casi iguales y que en el catalizador $(7.3)Ni(12)MoSM/3$ si hay cambios en la proporción de especies de níquel. El aumento de las intensidades asignadas al níquel inducen un desplazamiento del espectro, lo cual se puede apreciar con mayor claridad a bajas longitudes de onda.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE LÁSER RAMAN

Al obtener los espectros Raman de los soportes y catalizadores, se observa que los soportes presentan una fuerte fluorescencia, la cual es debida a la excitación electrónica de los iones hidróxilo. La fluorescencia se reduce en los catalizadores, debido a la reacción del paramolibdato de amonio con los grupos hidróxilo del soporte, como se ha mostrado por espectroscopia de infrarrojo (33). Al realizar los espectros Raman sin rotación de las muestras se induce una fuerte fluorescencia y llega a ser difícil obtener el espectro (108). La alúmina presenta bandas entre 50 y 150 cm^{-1} , pero en los espectros obtenidos las bandas de la alúmina no están presentes (109).

La titania exhibe bandas Raman intensas a 148, 395, 516 y 637 cm^{-1} y bandas débiles a 446 cm^{-1} y 790 cm^{-1} . Las bandas intensas a 148, 395, 516 y 637 cm^{-1} son atribuidas a la fase anatasa y la banda débil a 446 cm^{-1} se debe a la fase rutilo (110).

El espectro Raman de la titania preparada por el método sol-gel presenta las bandas mencionadas para la titania en fase anatasa y rutilo.

Los espectros Raman de los soportes SC, muestran las bandas de la titania anatasa a partir del soporte SC/7 aumentando la intensidad de las bandas de titania con el incremento de la carga de titania. Estos espectros se muestran en la figura 3.24.

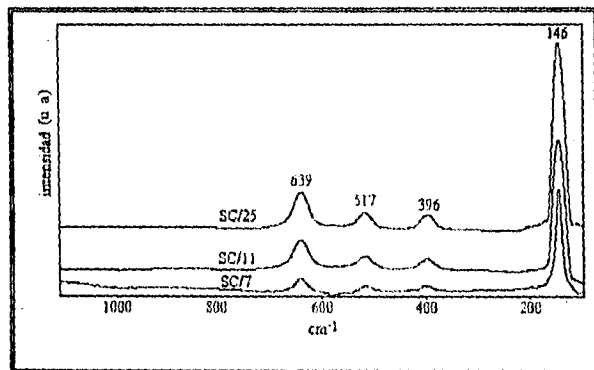


Figura 3.24 Espectro Raman de los soportes SC.

Los espectros para los soportes SM, solo muestran las bandas de la titania anatasa en el soporte SM/25, por lo cual no se muestran los espectros.

Muchos investigadores usan los espectros Raman de compuestos puros como una herramienta para caracterizar las especies de molibdeno encontrados en los catalizadores soportados (111, 112, 113, 114). Es importante mencionar, que las coordinaciones tetraédricas (T) y octaédricas (O) son las dos geometrías de óxido de molibdeno idealizadas para catalizadores soportados (115). Estos involucran el uso de compuestos cristalinos tales como los precursores cristalinos

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{o})$, $\text{MoO}_3(\text{o dist})$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{T})$ o $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3(\text{T})$ ó el uso de aniones acuosos $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{o dist})$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}(\text{o})$, o $\text{MoO}_4^{2-}(\text{T})$ como modelos apropiados

Algunos investigadores usan espectros de soluciones acuosas aniónicas que se consideran más apropiadas debido a que los catalizadores soportados están frecuentemente hidratados debido a su exposición al aire (114, 116, 117). La tabla 3.6 resume las bandas más prominentes de $\text{MoO}_3(\text{o dist})$ y de los aniones molibdatos $\text{MoO}_4^{2-}(\text{T})$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{o dist})$ para propósitos de comparación

Compuesto	Longitud de onda (cm^{-1})
$\text{MoO}_3(\text{s})^a$	117, 129, 158, 284, 667, 820, 996
$\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq.})^b$	318, 846, 896
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{aq.})^c$	218, 359, 895, 938

^aReferencia 118 ^bReferencia 119 ^cReferencia 120

Tabla 3.6 Bandas Raman más intensas de $\text{MoO}_3(\text{o dist})$, $\text{MoO}_4^{2-}(\text{T})$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{o dist})$

La identificación de las bandas características del MoO_3 de acuerdo a la literatura, es fácil en muestras donde la cobertura por una monocapa de Mo ha sido alcanzada, y debido a la gran sección que atraviesan las vibraciones (34, 96, 121, 122).

La facilidad de identificación de compuestos de Mo tales como $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{MoO}_3(\text{s})$ y MoO_3 soportado presentan diferentes relaciones siendo 100:5:1 respectivamente.

Las regiones características de las especies de molibdeno son 200-250, 300-370, 700-850 y 900-1000 cm^{-1} , las cuales son asignadas respectivamente a vibraciones de deformación simétrica Mo-O-Mo, flexión terminal Mo=O, alargamiento antisimétrico Mo-O-Mo, y alargamiento terminal simétrico y antisimétrico Mo=O (96, 123).

La banda $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo-O})$ asignada a una longitud de onda de 950 cm^{-1} es usada para determinar las especies de molibdenos porque es usualmente la banda más intensa en el espectro y es sensible a los cambios de coordinación, el grado de hidratación de la superficie, y a la longitud del cristal de molibdeno (117).

Las figuras 3.25 a, b, c, muestran los espectros Raman para los catalizadores MoSC, estos espectros muestran amplias bandas en el rango de 870-1000 cm^{-1} . Si es asumido que el MoO_6 octaédrico presenta una fuerte interacción química con la superficie del soporte estando distorsionado irregularmente, esta distorsión debe ser responsable de la gran amplitud de las bandas Raman comparadas a los espectros de soluciones de Mo (124). Estos espectros muestran un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda del máximo de la banda 900-1000 cm^{-1} , el desplazamiento del máximo de la banda es debido al incremento de la longitud de los cristales de molibdeno. En estos catalizadores, en la región de 300-370 cm^{-1} asignada a vibraciones terminales del Mo=O se presenta una disminución y la región de 200-250 cm^{-1} asignada a la vibración de alargamiento simétrico Mo-O-Mo presenta un aumento al incrementarse el contenido de titanio.

El comportamiento de los catalizadores MoSC, muestra que en estos catalizadores se encuentran presentes ambas especies de molibdeno (tetraédricas y octaédricas) por la amplitud de la banda de

la frecuencia $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo-O})$. La disminución de la frecuencia de enlace $\delta(\text{Mo-O})$ asignada a la región 300-370 cm^{-1} del Mo=O y el aumento de $\delta(\text{Mo-O-Mo})$ asignada a la vibración de alargamiento simétrico en la región 200-250 cm^{-1} , es explicado por una disminución de las especies monoméricas tetraédricas y un aumento de las especies octaédricas poliméricas.

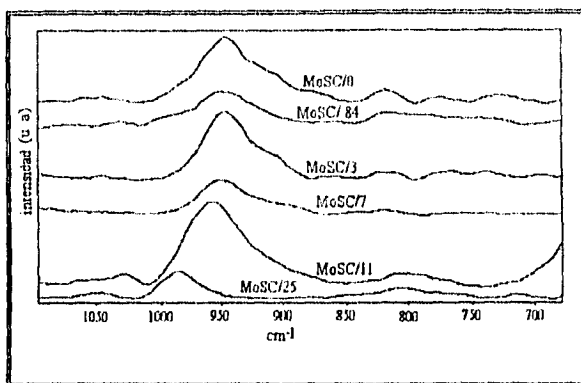


Figura 3.25 a Espectros Raman de los catalizadores MoSC

El catalizador MoSC/25 presenta el mayor desplazamiento de la banda de frecuencia $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo-O})$ de la vibración del Mo=O , indicando la mayor formación de especies octaédricas poliméricas a mayores contenidos de titanio.

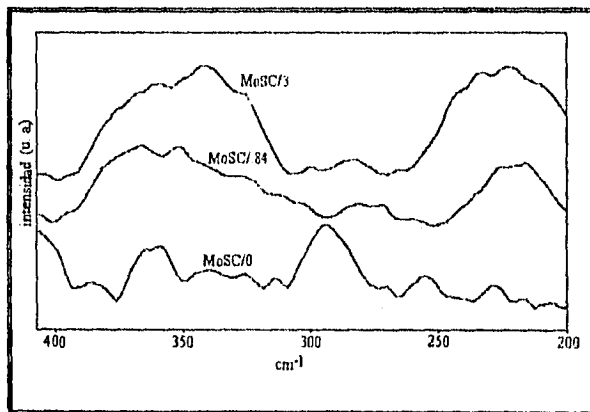


Figura 3.25 b Espectros Raman de los catalizadores MoSC

Los espectros Raman para los catalizadores MoSM se presentan en las figuras 3.26 a y b. Estos espectros muestran una amplia banda para los catalizadores MoSM/0 y MoSM/3, a la vibración $\nu_{\text{sym}}(\text{Mo-O})$ en la región 900-1000 cm^{-1} . El catalizador MoSM/25 observa una intensa banda

alrededor de 1000 cm^{-1} , una pequeña banda de 920 a 955 cm^{-1} aproximadamente asignada a las vibraciones de alargamiento terminal simétrico y antisimétrico del Mo-O, presentando una amplia banda desde 750 - 910 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración de alargamiento antisimétrico del Mo-O-Mo. En las regiones de 200 - 250 cm^{-1} asignadas a la vibración simétrica de alargamiento del Mo-O-Mo y 300 - 370 cm^{-1} asignada a la vibración terminal Mo=O, la intensidad de la vibración Mo=O muestra cambios de la amplitud de las bandas y para el catalizador MoSM/25 se observa un hombro en la banda asignada a la titania a 395 cm^{-1} y en la región de 200 - 250 cm^{-1} asignada a Mo-O-Mo, presenta un aumento en intensidad al incremento del contenido de titania.

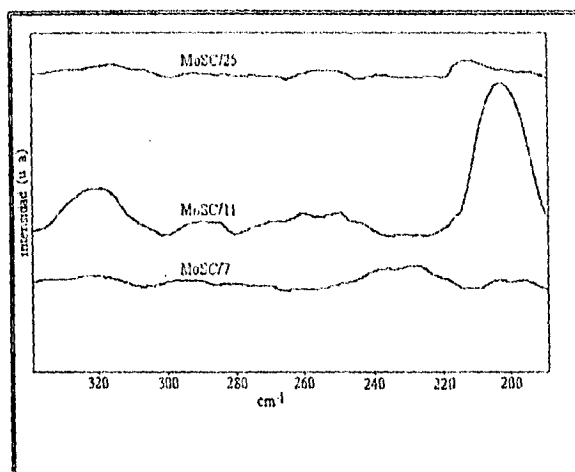


Figura 3.25 c Espectros Raman de los catalizadores MoSC

En los catalizadores MoSM/0 y MoSM/3 (figura 3.26 a y b) están presentes ambas especies de molibdeno (tetraédricas y octaédricas), pero el grado de polimerización aumenta a mayores contenidos de titanio. Las intensas bandas mostrada por el catalizador MoSM/25 a 1000 y 210 cm^{-1} puede ser asignada a la formación de MoO_3 y a especies poliméricas de molibdeno. Sin embargo, esta banda puede también ser asignada a la presencia de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ que presenta bandas a 1026 , 1004 y 381 cm^{-1} , aunque a los altos contenidos de titania esta especie es poco probable.

Las bandas Raman del NiO cristalino están localizadas en la región de 400 a 550 cm^{-1} y pueden consistir de dos bandas superpuestas. La banda Raman asociada con la vibración Ni=O está centrada a 550 cm^{-1} . El NiAl_2O_4 presenta bandas Raman a 200 , 375 y 600 cm^{-1} , las bandas intensas son al igual que las del NiO también relativamente débiles y pueden ser difíciles de observar en muestras conteniendo bandas esparcidas tales como las del molibdeno (125).

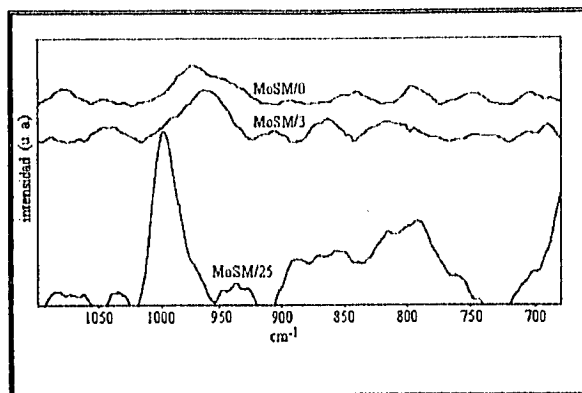


Figura 3.26 a Espectros Raman de los catalizadores MoSM

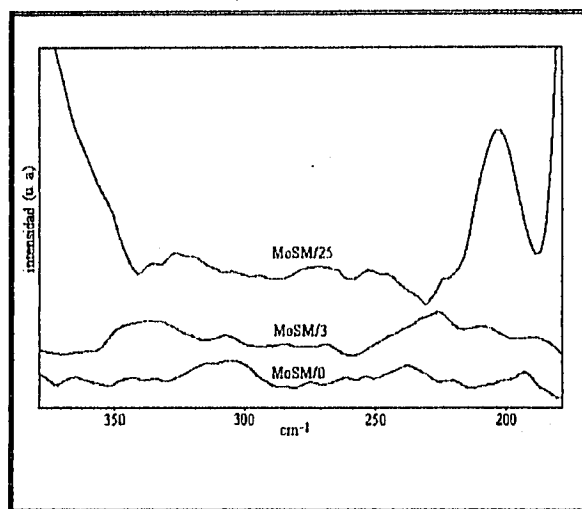


Figura 3.26 b Espectros Raman de los catalizadores MoSM

En los espectros Raman de los catalizadores con Ni, las bandas del Mo desaparecen y las del Ni²⁺ no se observan, debido a un posible efecto de termoluminiscencia del níquel.

3.5 QUIMISORCIÓN DE ÓXIDO NÍTRICO

Átomos o grupos de átomos los cuales están en la superficie de una fase difieren fundamentalmente de aquellos que están dentro del cuerpo de la fase. Ellos no pueden interactuar simétricamente con sus átomos vecinos y su efecto está desbalanceado. Por esta razón los átomos superficiales frecuentemente exhiben valencias no saturadas las cuales son capaces de formar enlaces con átomos externos o moléculas en la superficie (126). Este proceso, el cual es llamado adsorción, es de considerable interés para la caracterización de catalizadores de hidrot ratamiento.

Se han hecho pruebas usando varias moléculas prueba para correlacionar la capacidad de adsorción de catalizadores de HDT con las actividades catalíticas observadas. Entre los diferentes gases que han sido usados en estas investigaciones están el O_2 , NO, CO y H_2 que han demostrado la habilidad de adsorberse selectivamente en los sitios de la orilla de la estructura del MoS_2 . Se han establecido correlaciones entre la extensión de quimisorción y la actividad catalítica para la hidrogenación (127, 128, 129), deshidrogenación (130) y para HDS (131, 132); también se han hecho correlaciones similares (128, 129) con el grado de insaturación de los iones de molibdeno (CUS). Los gases NO, CO y O_2 actúan como veneno para la hidrogenación de olefinas (133).

Jung y col. (134) observaron que una pequeña cantidad consumida de NO al realizar la quimisorción de NO en catalizadores $Mo/\gamma-Al_2O_3$ lo cual fue atribuido a la quimisorción de NO en la superficie de la alúmina expuesta. Algunas veces hay indicaciones de la transformación química de NO en las superficies de los catalizadores a temperatura ambiente. La oxidación por NO puede llevarse a cabo abajo de 573 K (135). Interesantemente, las frecuencias infrarrojas características observadas para las especies de dinitrosilos o diméricas de NO son muy cercanas para catalizadores sulfurados, reducidos y libres de azufre (136, 137).

Sin embargo, otros investigadores dudan de la validez de la correlación adsorción-actividad (138). Zmierczak y col. (131) encontraron que la quimisorción de O_2 no correlaciona con la actividad de HDS y concluyó que los datos de adsorción reflejan el estado de dispersión de la fase activa de Mo más bien que los centros activos.

La cantidad de adsorción de NO fue medianamente bien correlacionada para la actividad de HDS de tiofeno del catalizador MoO_3/Al_2O_3 (139, 140), mientras que no se obtuvo una buena correlación para la hidrogenación de 1-hexeno a 673 K (141), sugiriendo diferentes sitios activos para la HDS e hidrogenación.

La caracterización por quimisorción de NO de los catalizadores preparados, se realizó con el fin de tratar de correlacionarla con la actividad en la hidrogenación del naftaleno.

En la figura 3.27 se pueden observar los resultados de quimisorción de NO por gramo de catalizador para la serie MoSC. Esta serie de catalizadores presenta una tendencia ascendente-descendente al aumentar el contenido de titanía, obteniéndose un máximo en el catalizador MoSC/7, disminuyendo a partir de este catalizador. El catalizador MoSC/25 presenta un valor de la cantidad de NO quimisorbida 3.6 veces menor que el MoSC/7.

La diferencia de los catalizadores MoSC/0 y MoSC/25 es debido a que el Mo en el catalizador MoSC/25 está depositado totalmente sobre titania (2.42 veces la monocapa) y este soporte promueve una mayor sulfuración. Yasuaki y col. (142) obtiene el mismo comportamiento para los catalizadores Mo/Al₂O₃ y Mo/TiO₂ los cuales tienen el mismo porcentaje en peso de Mo.

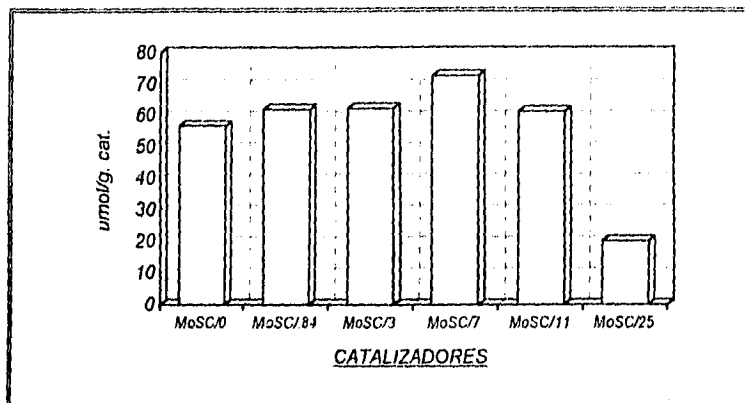


Figura 3.27 Quimisorción de NO de los catalizadores MoSC

Estableciendo como posibles valores límites de quimisorción de NO los que mostrarían los catalizadores Mo/Al₂O₃ y Mo/TiO₂, sería lógico esperar una disminución lineal en la cantidad de NO adsorbido en función de la cantidad de titania, sin embargo los resultados de la figura 3.27 no presentan este comportamiento lineal. El comportamiento observado en la figura 3.27 muestra el efecto del soporte en la cantidad de vacantes.

Desde el catalizador MoSC/0 hasta el MoSC/11 se observa un aumento en la cantidad de NO quimisorbido, donde teóricamente el MoSC/11 representa la monocapa de titania sobre la alúmina. Lo anterior indica que existe una carga de titania a la que se crea el mayor número de vacantes.

La figura 3.28 muestra los resultados de quimisorción para los catalizadores NiMoSC. En esta figura se observa que el catalizador NiMoSC/3 presenta el valor más alto de quimisorción, y los catalizadores NiMoSC/0, NiMoSC/7, NiMoSC/11 tienen el mismo valor. Presentando el catalizador NiMoSC/84 un valor inferior a los anteriores, y siendo el NiMoSC/25 con el valor más bajo de quimisorción. Sin embargo, este método de caracterización no distingue entre las vacantes presentes en el Mo y Ni.

Por lo anterior, solamente cabe señalar que al Ni se le han atribuido diferentes papeles: como el de incrementar el número de vacantes aniónicas (142), pero otros investigadores le han atribuido al níquel la formación cualitativa de nuevos tipos de vacantes aniónicas (140-145), o que funciona como un modificador del enlace de los sitios de Mo (145).

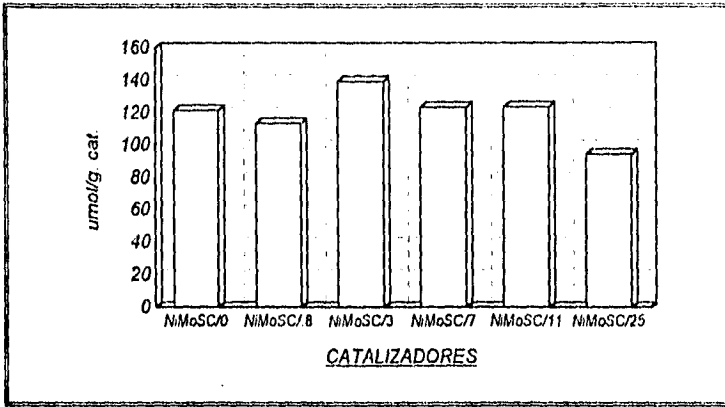


Figura 3.28 Quimisorción de NO de los catalizadores NiMoSC

Los resultados de quimisorción de NO por gramo de catalizador de la serie NiMoSM muestra una tendencia descendente en la cantidad quimisorbida de NO al aumentar el contenido de titanio. Los resultados se muestran en la figura 3.29. En estos resultados se puede apreciar la tendencia mencionada anteriormente debido a la titanio, aunque no se puede asegurar completamente si este comportamiento es debido al Mo o al Ni, o una cooperación de los dos.

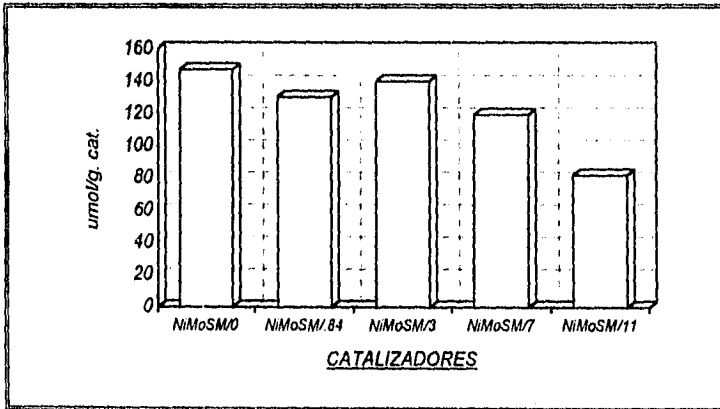


Figura 3.29 Quimisorción de NO de los catalizadores NiMoSM

La cantidad quimisorbida de NO en los catalizadores NiMoSC y NiMoSM muestra ser casi la misma, aunque algunos de los valores de quimisorción mostrados por los catalizadores NiMoSM son menores que los catalizadores NiMoSC. Para una comparación adecuada hay que considerar que los catalizadores NiMoSM contienen 35 % más Mo por gramo que los catalizadores NiMoSC. Debe recordarse que de manera estricta la comparación de los catalizadores está

afectada por el cambio en área superficial del soporte usado en cada uno de ellos y que por ello la cantidad de molibdeno por gramo es mayor en los catalizadores NiMoSM que en los NiMoSC.

En la figura 3.30 se muestran los resultados de quimisorción de NO de los catalizadores Ni(x)MoSM/3 observándose claramente un aumento de la cantidad quimisorbida de NO al incrementar la cantidad presente de Mo y Ni. Se ha reportado que a más altos valores de Mo o Ni la cantidad quimisorbida tiende a ser constante (147, 148).

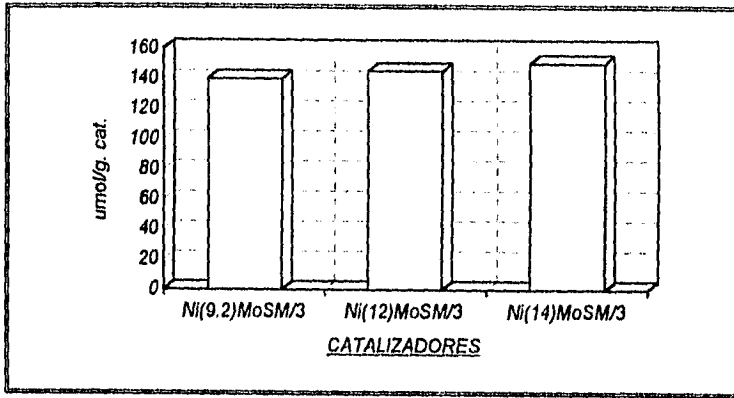


Figura 3.30 Quimisorción de catalizadores Ni(x)MoSM/3

3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (IREM)

Se realizó la microscopia de los catalizadores sulfurados NiMoSC, NiMoSM, Ni(x)MoSM/3 y MoSM. A continuación se muestran los resultados obtenidos gráficamente para la frecuencia de longitud de cristalitas y número de capas, presentándose una descripción del comportamiento para los catalizadores.

La figura 3.31 muestra la distribución del tamaño (longitud) de los cristalitas de MoS₂ de los catalizadores NiMoSC. En esta figura se observa que la frecuencia de cristalitas con longitudes superiores a 60 Angström (Å) es mayor para el catalizador NiMoSC/0, disminuyendo con el contenido de titanía en el soporte. En general, la frecuencia de cristalitas con longitudes de 20-30 Å, 30-40 Å, y 50-60 Å crece con el contenido de titanía. Lo anterior es indicativo que al impregnar el NiMo por el método sucesivo sobre los soportes modificados, la titanía favorece la formación de cristalitas pequeños y menores a 60 Å.

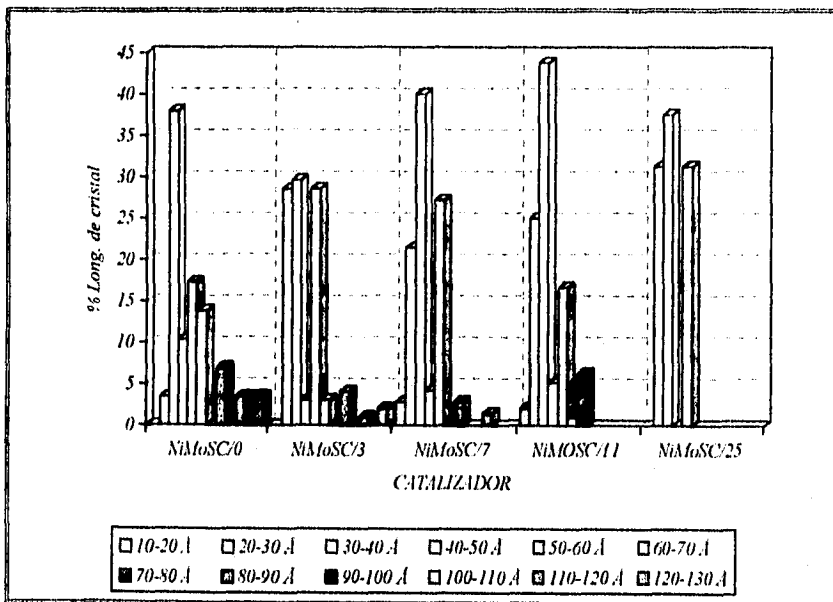


Figura 3.31 Distribución de cristalitas por longitud de los catalizadores NiMoSC

La figura 3.32 muestra la distribución porcentual por número de capas de los catalizadores NiMoSC, en los cuales el porcentaje de cristalitas con una capa se mantiene aproximadamente constante con excepción del catalizador NiMoSC/0 donde no se detectan cristalitas con una capa. Observándose una tendencia en los cristalitas con 4 capas a disminuir con el aumento de titania y se formen más cristalitas con 2 y 3 capas, a excepción del catalizador NiMoSC/11 que presenta un comportamiento diferente

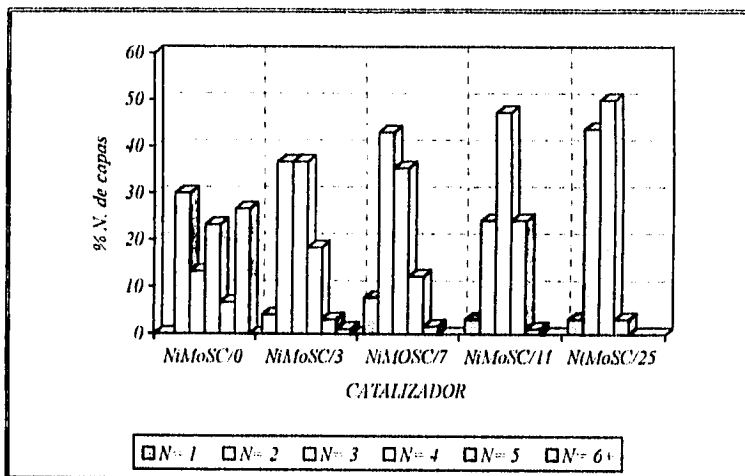


Figura 3.32 Distribución porcentual por número de capas de los catalizadores NiMoSC

Lo anterior es indicativo de que el porcentaje del número de capas para el catalizador NiMoSC/0 es amplio, y que al incorporar titania al soporte aumenta la proporción de cristalitas con 2 y 3 capas.

La figura 3.33 muestra la distribución porcentual de la longitudes de cristalitas de los catalizadores NiMoSM, observándose la ausencia de una tendencia clara, aunque en cuanto al tamaño (longitud) de los cristalitas de MoS₂ al incorporar titania se nota una tendencia de los cristalitas pequeños (20-30 Å) a disminuir.

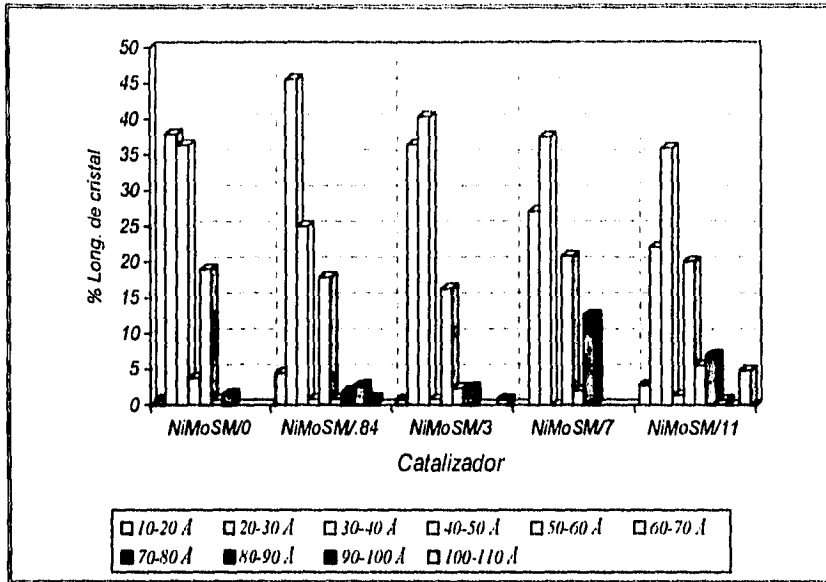


Figura 3.33 Distribución porcentual de longitud de cristalitas de los catalizadores NiMoSM

La figura 3.34 muestra la frecuencia por número de capas de los catalizadores NiMoSM. El apilamiento de los cristalitas de estos catalizadores observan un comportamiento muy diverso. Para los cristalitas con una capa, el intervalo de variación es de 16.6-4.8 %. Los cristalitas con dos capas tienen un intervalo de variación de 42-20 %. Para los cristalitas con 3 capas el intervalo de variación es estrecho con un valor promedio de 34.60 %, lo que permite decir que es aproximadamente constante. Los cristalitas con 4 capas no presentan un comportamiento definido. El catalizador NiMoSM/11 presenta una mayor cantidad de cristalitas con 5 y 6 capas.

Por lo anterior, no es posible detectar una tendencia clara. Sin embargo, parece que a altos contenidos de TiO₂, el número mayoritario de capas pasa de 2 a 3 y la distribución tiende a hacerse más gaussiana.

Generalizando, el apilamiento solo se ve afectado significativamente a contenidos de 11 % en peso de titanio.

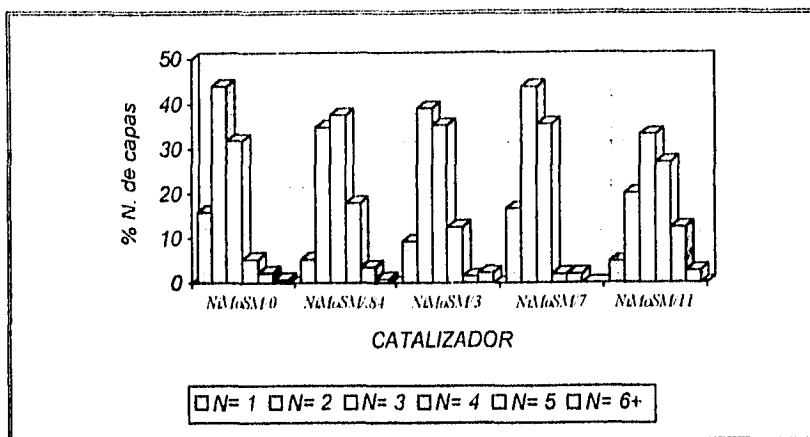


Figura 3.34 Porcentaje de número de capas para los catalizadores NiMoSM

Al realizar un análisis cuidadoso de la longitud de los cristalitas en las dos serie de catalizadores NiMoSC y NiMoSM se observa que los catalizadores NiMoSM en los cuales los metales Mo y Ni se impregnaron en forma simultánea existe una mayor proporción de cristalitas de MoS₂ más pequeños que en los catalizadores NiMoSC, en los cuales los metales Mo y Ni se impregnaron en forma sucesiva. Con respecto al número de capas, los catalizadores NiMoSM muestran la mayor proporción de cristalitas con menor número de capas. Las diferencias en la distribución de los cristalitas de MoS₂ en las dos series de catalizadores puede ser atribuido a las diferencias en procedimiento de preparación y tipo de soporte.

La figura 3.35 muestra el porcentaje por longitud de cristalitas para los catalizadores Ni(x)MoSM/3. Al aumentar el contenido de Mo en el catalizador NiMoSM/3, el porcentaje de cristalitas con longitudes de 20-30 Å disminuye, aumentando la cantidad de cristalitas de 30-40 Å. Las proporciones de cristalitas de 40-50 Å y 50-60 Å pueden decirse que permanecen constantes.

Una mayor carga de molibdeno a partir del catalizador Ni(9.2)MoSM/3 permite la formación de cristalitas cada vez de mayor longitud, lo que es atribuible a las especies octaédricas poliméricas.

La figura 3.36 muestra la distribución porcentual por número de capas de los catalizadores Ni(x)MoSM/3, en esta figura se observa que los cristalitas con 1 capa, presentan un valor ligeramente más alto en el catalizador Ni(12)MoSM/3, los cristalitas con 2 y 3 capas presentan la misma tendencia, con un menor porcentaje en el catalizador Ni(12)MoSM/3 y la cantidad de cristalitas con 4 capas baja ligeramente al aumentar el contenido de molibdeno.

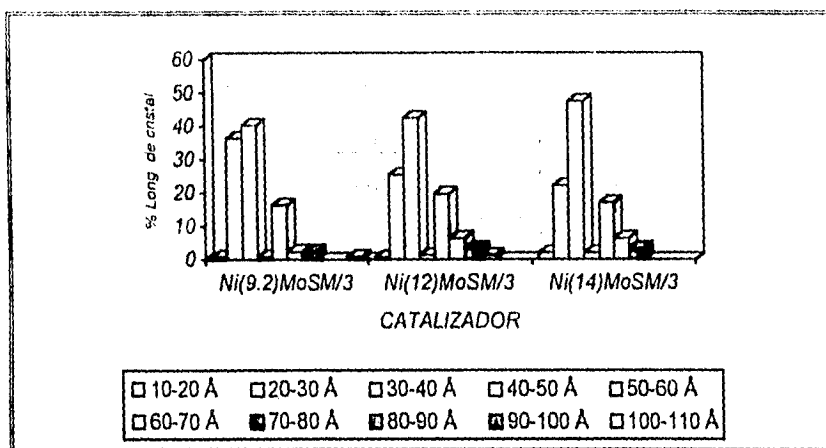


Figura 3.35 Porcentaje de longitud de cristalitas para los catalizadores Ni(x)MoSM/3

Si se considera que en el catalizador con 14 % de Mo se rebasa la monocapa de NiMo esto inducirá la formación de cristalitas con un mayor número de capas, lo cual se observa en el incremento de la proporción de cristalitas con 2 y 3 capas.

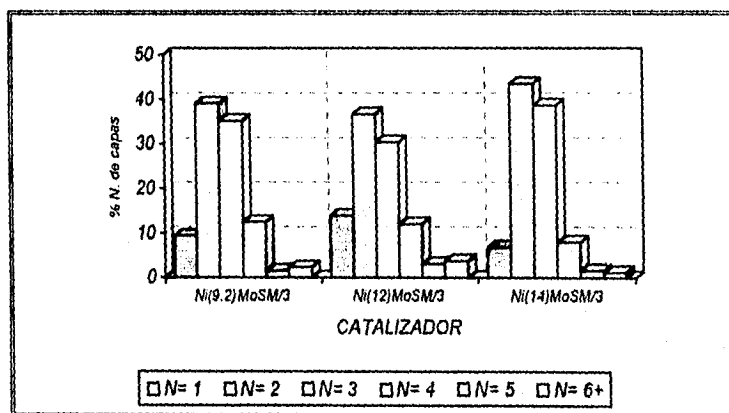


Figura 3.36 Porcentaje por número de capas de los catalizadores Ni(x)MoSM/3

La figura 3.37 muestra la distribución porcentual de los cristalitas por longitud de los catalizadores MoSM/0 y MoSM/3. En la figura 3.37 se muestra que la proporción de cristalitas con un tamaño de 10-20 Å y 20-30 Å aumenta del catalizador MoSM/0 al MoSM/3. A consecuencia de esto, los cristalitas con longitudes de 30-40 Å y 50-60 Å disminuyen en el mismo sentido. Esto indica que la adición de titanio tiende a incrementar la dispersión del molibdeno solo, sin embargo cuando se adiciona simultáneamente el promotor las tendencias ya no son tan claras.

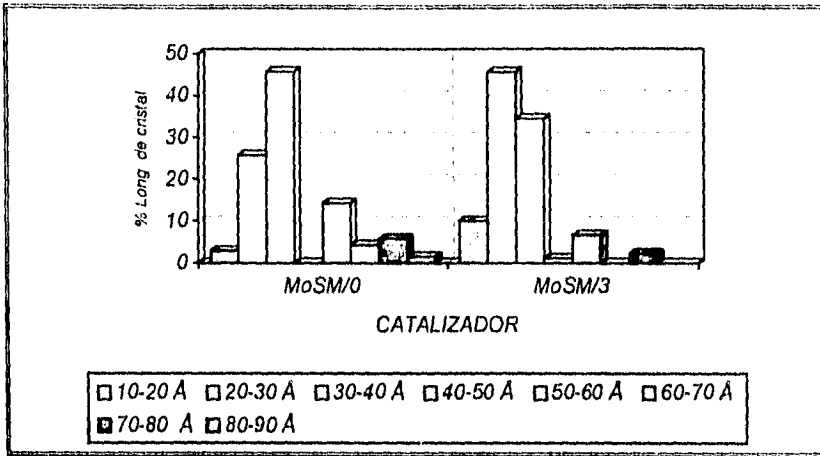


Figura 3.37 Porcentaje de cristalitas por longitud de los catalizadores MoSM

La figura 3.38 muestra la distribución porcentual por número de capas para los catalizadores MoSM/0 y MoSM/3, en esta figura se observa que el catalizador MoSM/3 genera más cristalitas con una sola capa que el catalizador MoSM/0. El aumento de cristalitas de una sola capa lleva a una disminución de los de 3 y 4 capas.

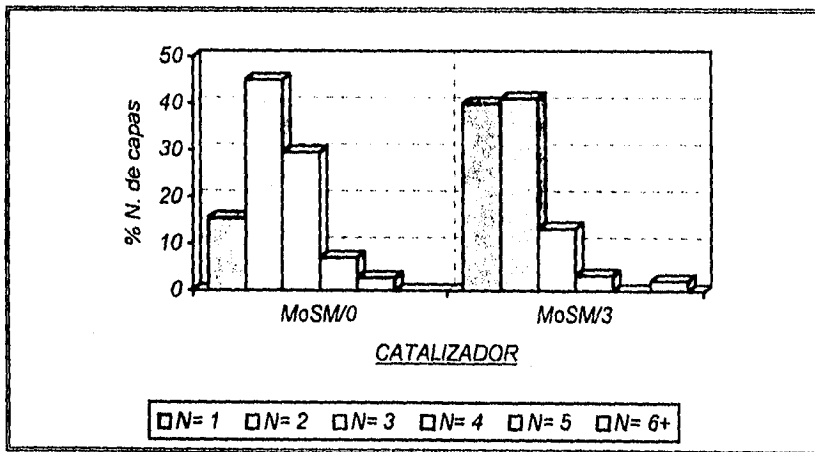


Figura 3.38 Porcentaje de número de capas para los catalizadores MoSM

De lo anterior decimos que la titania permite la formación de una mayor cantidad de cristalitas más pequeños y una mayor dispersión del Mo cuando este es impregnado solo, a las condiciones del método simultáneo. Al comparar la morfología de los catalizadores MoSM con los NiMoSM se observa que para el catalizador NiMoSM/0 la distribución del número de capas permanece prácticamente constante mientras que la longitud decrece ligeramente al adicionar el promotor. Para el catalizador NiMoSM/3 disminuye la proporción de cristalitas de 20-30 Å al incorporar el promotor y el número de cristalitas de una capa disminuye con la presencia del promotor.

En resumen, parece ser que el níquel favorece un tamaño y apilamiento mayor de los cristalitas de MoS₂ cuando es incorporado este.

3.7 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se midió la actividad catalítica de los catalizadores preparados, así como de los catalizadores de referencia en la hidrogenación de naftaleno, sin y con inhibidores a las condiciones dadas en la parte experimental.

Las reacciones realizadas fueron las siguientes:

- I Hidrogenación de naftaleno (HDA).
- II HDA con 120 ppm de N como quinoleína.
- III HDA con 120 ppm de N como quinoleína y 180 ppm de S como tiofeno.
- IV HDA con 120 ppm de N como quinoleína y 707 ppm de S como tiofeno.
- V HDA con 180 ppm de S como tiofeno.

Diversos estudios (144, 150) han concluido que la cinética para el esquema de reacción de la hidrogenación de naftaleno bajo condiciones de alta presión de hidrógeno y utilizando catalizadores de óxidos metálicos o metales sulfurados, presenta una dependencia de primer orden para el naftaleno y tetralina, y mientras que es de pseudo orden cero para el hidrógeno, ya que este último está presente en exceso.

Las ecuaciones cinéticas de acuerdo al esquema de reacción (figura 1.1) son:

$$\frac{d C_N}{dt} = k_2 C_T - k_1 C_N \quad (1)$$

$$\frac{d C_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T - k_3 C_T - k_4 C_T \quad (2)$$

$$\frac{d C_{T-D}}{dt} = k_3 C_T \quad (3)$$

$$\frac{d C_{C-D}}{dt} = k_4 C_T \quad (4)$$

donde:

- C_N = concentración de naftaleno.
- C_T = concentración de tetralina.
- C_{T-D} = concentración de trans-decalina.
- C_{C-D} = concentración de cis-decalina.

De acuerdo a la ley de acción de masas y considerando que se trabaja con un exceso de hidrógeno bajo presión, la posición de equilibrio para la hidrogenación de naftaleno, se desplazara hacia la derecha, por lo que se espera que el valor de k_2 sea pequeño en relación a k_1 .

3.7 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se midió la actividad catalítica de los catalizadores preparados, así como de los catalizadores de referencia en la hidrogenación de naftaleno, sin y con inhibidores a las condiciones dadas en la parte experimental.

Las reacciones realizadas fueron las siguientes:

- I Hidrogenación de naftaleno (HDA).
- II HDA con 120 ppm de N como quinoleína.
- III HDA con 120 ppm de N como quinoleína y 180 ppm de S como tiofeno.
- IV HDA con 120 ppm de N como quinoleína y 707 ppm de S como tiofeno.
- V HDA con 180 ppm de S como tiofeno.

Diversos estudios (144, 150) han concluido que la cinética para el esquema de reacción de la hidrogenación de naftaleno bajo condiciones de alta presión de hidrógeno y utilizando catalizadores de óxidos metálicos o metales sulfurados, presenta una dependencia de primer orden para el naftaleno y tetralina, y mientras que es de pseudo orden cero para el hidrógeno, ya que este último está presente en exceso.

Las ecuaciones cinéticas de acuerdo al esquema de reacción (figura 1.1) son:

$$\frac{dC_N}{dt} = k_2C_T - k_1C_N \quad (1)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1C_N - k_2C_T - k_3C_T - k_4C_T \quad (2)$$

$$\frac{dC_{t-D}}{dt} = k_3C_T \quad (3)$$

$$\frac{dC_{c-D}}{dt} = k_4C_T \quad (4)$$

donde:

- C_N = concentración de naftaleno.
- C_T = concentración de tetralina.
- C_{t-D} = concentración de trans-decalina.
- C_{c-D} = concentración de cis-decalina.

De acuerdo a la ley de acción de masas y considerando que se trabaja con un exceso de hidrógeno bajo presión, la posición de equilibrio para la hidrogenación de naftaleno, se desplazará hacia la derecha, por lo que se espera que el valor de k_2 sea pequeño en relación a k_1 .

Debido a que se dispone de los datos de concentración en función del tiempo, es posible obtener los valores de las constantes de velocidad. Estos valores se determinaron numéricamente ajustando los datos experimentalmente con el método de estimación de parámetros de Marquard (151). Este método aplica un sistema de regresión no lineal para ajustar los datos a un modelo matemático y determinar los parámetros no conocidos, minimizando la suma de los pesos residuales de los cuadrados de todas las respuestas (152).

En este caso en particular, el modelo matemático está formado por las cuatro ecuaciones diferenciales (1), (2), (3), (4) las cuales tienen cuatro parámetros no conocidos, que son las constantes de velocidad k_1 , k_2 , k_3 y k_4 .

Las figuras 3.39 a la 3.43 muestran el ajuste obtenido para el catalizador Ni(12)MoSm/3 el cual resulta ser el más activo en la hidrogenación de naftaleno. Los valores obtenidos por el ajuste se muestran por líneas continuas.

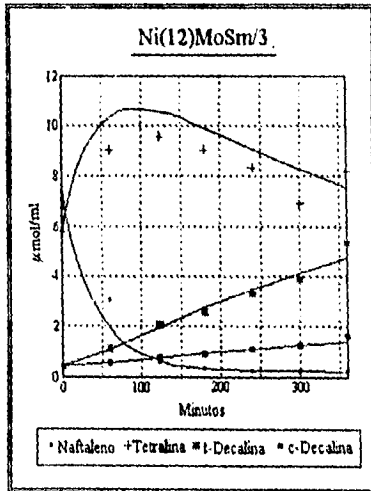


Figura 3.39 Hidrogenación de naftaleno

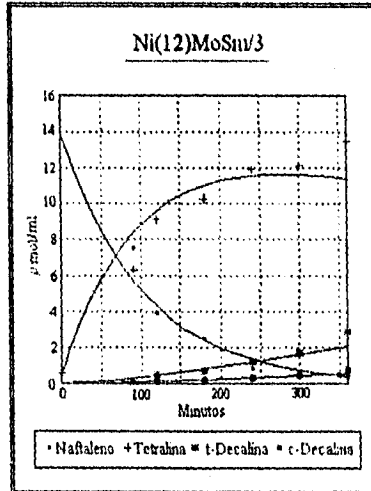


Figura 3.40 Hidrogenación de naftaleno con 120 ppm de N como quinoleína

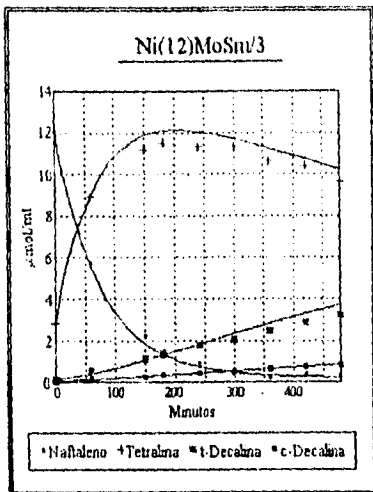


Figura 3.41 Hidrogenación de naftaleno con 180 ppm de S como tiofeno

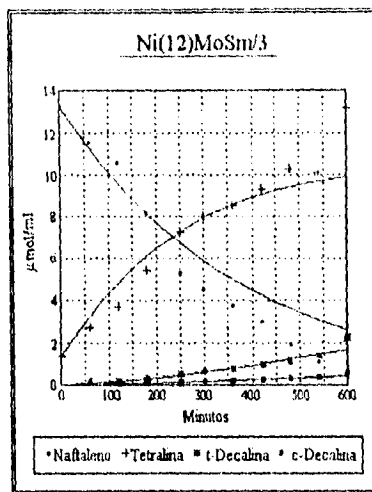


Figura 3.42 HDA con 120 ppm de N como quinoleína y 180 ppm de S como tiofeno

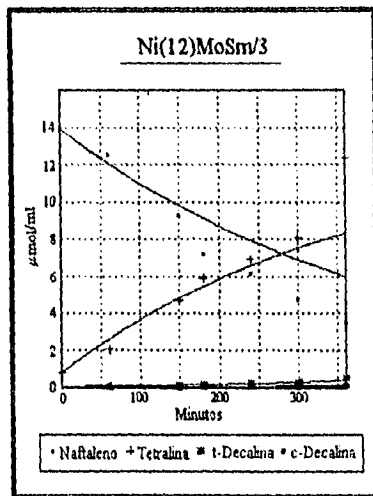


Figura 3.43 HDA con 120 ppm de N como quinoleína y 707 ppm de S como tiofeno

Se realizó la hidrogenación de naftaleno con el catalizador Ni(12)MoSM/3 reducido a las mismas condiciones de sulfuración (sin H₂S), los resultados de esta reacción muestran que la concentración de equilibrio se encuentra aproximadamente a 0.0971 μmol/μl de naftaleno, 4.309 μmol/μl de tetralina, 6.011 μmol/μl de trans-decalina y 3.873 μmol/μl de cis-decalina. Al comparar la distribución de productos de HDA con el tiempo, del catalizador Ni(12)MoSM/3

reducido con el mismo pero sulfurado, el catalizador reducido muestra una más rápida conversión del naftaleno y valores aproximadamente constantes de tetralina, trans y cis-decalina a partir de los 250 minutos de reacción. El anterior comportamiento del catalizador reducido indica que las reacciones realizadas no estuvieron controladas por el equilibrio.

Las reacciones tuvieron como máximo un error del 10 % en el balance de masa. De las figuras se observa que el modelo ajusta razonablemente bien, para las reacciones de HDA sin y con inhibidores a excepción de la HDA con 120 ppm de N y 707 ppm de S, donde el ajuste no es el adecuado

Para obtener un mejor ajuste de los datos de hidrogenación de naftaleno en presencia de nitrógeno y/o azufre sería más adecuado trabajar con una expresión de velocidad del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H), pero si los datos no ajustan a la suposición requerida por la ecuación L-H de que la adsorción de los inhibidores sea rápida y reversible, otra opción sería la de una adsorción quasiirreversible, la cual requerirá una isoterma de adsorción de los inhidores (153).

3.7.1 CATALIZADORES INDUSTRIALES

La tabla 3.7 muestra los valores de las constantes de velocidad para los catalizadores industriales usados como referencia. Los catalizadores IMP DSD-3(+) e IMP DSD-5E(+), presentan casi el mismo valor de k_1 y siendo mayor que el ACREON. Aunque el catalizador ACREON presenta un valor de las constantes de formación de decalinas mayor que los otros dos, este catalizador no es el más activo porque k_1 es menor.

Constantes de velocidad ($\times 10^{-5}/\text{min}$)				
Catalizador	k_1	k_2	k_3	k_4
IMP DSD-3(+)				
I HDA	1226	13.31	69.11	17.171
II HDA 120 N	431.50	0	20.23	3.371
III HDA 120 N 180 S	170.64	0	15.89	3.60
IV HDA 120 N 707 S	187.50	0	12.30	0.93
IMP DSD-5E(+)				
I HDA	1201	2.57	62.30	16.47
II HDA 120 N	1069	31.03	40.53	12.30
III HDA 120 N 180 S	239.50	0	12.30	2.71
IV HDA 120 N 707 S	163.10	0	12.16	3.60
ACREON				
I HDA	740.4	0	79.62	25.67
II HDA 120 N	371.0	0	26.45	8.91
III HDA 120 N 180 S	164.96	0	25.77	7.27
IV HDA 120 N 707 S	98.0	0	17.73	4.64

Tabla 3.7 Constantes de velocidad para la hidrogenación de naftaleno de los catalizadores industriales

Cuando la hidrogenación de naftaleno se lleva a cabo en presencia de 120 ppm de N, y 120 ppm de N y 180 ppm de S el catalizador IMP DSD-5E(+) presenta el mayor valor para las constantes de velocidad. Cuando la reacción de hidrogenación de naftaleno se lleva a cabo con 120 ppm de N y 707 ppm de S el catalizador IMP DSD-3(+) presenta ligeramente un valor mayor de k_1 que el IMP DSD-5E(+), pero como las reacciones realizadas fueron en su mayoría con 120 ppm de N y 180 ppm de S, por lo cual el catalizador IMP DSD-5E(+) será tomado como el catalizador de referencia debido a que tiene una mayor resistencia a la inhibición por compuestos de nitrógeno y azufre a bajas concentraciones de estos.

3.7.2 CATALIZADORES NiMoSC

De los resultados obtenidos del ajuste de las constantes de velocidad se aprecia que los valores de k_2 son pequeños para ser tomados en cuenta, y no todas las reacciones presentan valores para k_2 . La suma de las constantes k_3 y k_4 para la formación de decalinas se especifica como k_D . Definiendo la relación de constantes de velocidad de los catalizadores utilizados para la conversión de naftaleno k_1 como P_1 y formación de decalinas k_D como P_2 tomando como referencia las reacciones realizadas con el catalizador NiMoSC/0 y NiMoSM/0. Para obtener el efecto inhibitor del N y S en la reacción de hidrogenación de naftaleno para cada catalizador se calcularon las relaciones de las constantes, tomando como referencia los valores de la reacción de HDA sin inhibidor especificandolas como C_1 y C_2 para k_1 y k_D respectivamente.

La tabla 3.8 muestra los valores de las constantes de velocidad y las relaciones de las constantes. Los valores de P_1 y P_2 se muestran en las figuras 3.44 y 3.45 respectivamente, así también para los valores de C_1 figura 3.46 y C_2 figura 3.47. De las figuras 3.44 y 3.45, los catalizadores NiMoSC para la reacción HDA muestran una tendencia a aumentar con el contenido de titanía hasta 7 % para P_1 y P_2 . Los valores de P_1 y P_2 del catalizador con 11 % de titanía indican un valor próximo al NiMoSC/0. El catalizador con 25 % de titanía muestra un mayor valor de P_1 y P_2 en comparación al NiMoSC/0.

Constantes de velocidad ($\times 10^{-3}/\text{min}$) y su relación							
Catalizador	k_1	k_2	k_D	P_1	P_2	C_1	C_2
NiMoSC/0							
I HDA	706.10	0	36.138	1	1	1	1
II HDA 120 N	233.40	0	9.814	1	1	0.33	0.27
III HDA 120 N 180 S	186.12	0.38	11.564	1	1	0.26	0.32
NiMoSC/.84							
I HDA	647.57	15.92	34.825	0.917	0.963	1	1
II HDA 120 N	249.43	0	15.464	0.935	1.575	0.38	0.44
III HDA 120 N 180 S	135.42	0	16.686	0.727	1.443	0.21	0.48
NiMoSC/3							
I HDA	706.20	0	43.15	1.00	1.194	1	1
II HDA 120 N	229.60	0	11.836	0.98	1.206	0.32	0.27
III HDA 120 N 180 S	202.86	51.11	8.924	1.09	0.771	0.29	0.21

Tabla 3.8 Constantes de velocidad y relaciones de catalizadores NiMoSC

NiMoSC/7	k_1	k_2	k_D	P_1	P_2	C_1	C_2
I HDA	910.60	29.24	43.737	1.290	1.210	1	1
II HDA 120 N	255.53	0	15.307	1.095	1.560	0.280	0.35
III HDA 120 N 180 S	170.60	44.95	5.80	0.916	0.501	0.187	0.13
NiMoSC/11							
I HDA	621.50	0	36.453	0.880	1.008	1	1
II HDA 120 N	223.30	0	16.491	0.956	1.680	0.36	0.45
III HDA 120 N 180 S	150.0	0	6.909	0.805	0.600	0.24	0.19
NiMoSC/25							
I HDA	727.0	0	45.878	1.029	1.270	1	1
II HDA 120 N	113.20	0	6.736	0.485	0.686	0.15	0.14
III HDA 120 N 180 S	129.0	11.98	4.284	0.693	0.370	0.17	0.09

Tabla 3.8 cont. Constantes de velocidad y relaciones de catalizadores NiMoSC

Para las reacciones con 120 ppm de N los catalizadores con contenidos de 0.84, 3, 7 y 11 % en peso de titanio muestran una mayor resistencia a la inhibición por N de la reacción de HDA, de acuerdo a los valores de P_1 y P_2 . El catalizador NiMoSC con 25 % de titanio presenta el mayor efecto de inhibición.

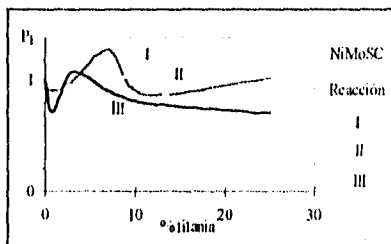


Figura 3.44 P_1 de NiMoSC (relación de k_1)

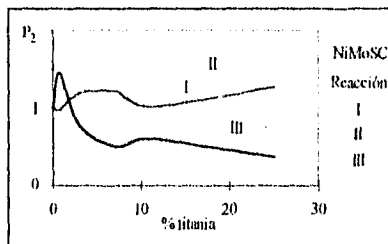


Figura 3.45 P_2 de NiMoSC (relación de k_D)

El comportamiento de los catalizadores NiMoSC para la reacción con 120 ppm de N y 180 ppm de S se observa una mayor inhibición en comparación a la reacción con 120 ppm de N. Las figuras 3.46 y 3.47 muestran que los catalizadores más activos para la hidrogenación presentan una fuerte inhibición (7 % para P_1 y 3, 7 % para P_2); el catalizador NiMoSC/25 presenta la mayor inhibición por N y S para la hidrogenación de naftaleno y tetralina.

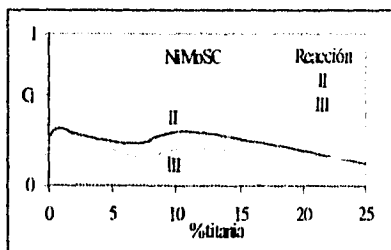


Figura 3.46 C_1 de NiMoSC

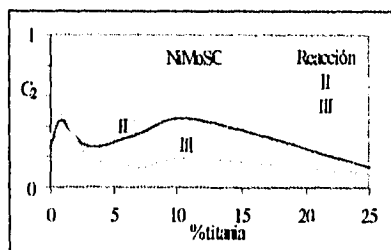


Figura 3.47 C_2 de NiMoSC

Generalizando el comportamiento de los catalizadores NiMoSC en la hidrogenación de naftaleno sin inhibidores, los catalizadores NiMoSC soportados en alumina recubierta con bajos contenidos de titanía (0.84, 3, 7 % en peso) permiten aumentar la actividad y a mayores contenidos de titanía la actividad se mantiene en comparación al NiMoSC/0. En presencia de 120 ppm de N la actividad catalítica de los catalizadores con bajos contenidos de titanía (0.84, 3 % en peso) es mayor en comparación al NiMoSC/0. En presencia de N y S la actividad de los catalizadores NiMoSC modificados con titanía es menor al del NiMoSC/0.

3.7.3 CATALIZADORES NiMoSM

Los valores de las constantes de velocidad para los catalizadores NiMoSM y sus relaciones se muestran en la tabla 3.9. Los valores de P_1 y P_2 se muestran las figuras 3.48 y 3.49 y los de C_1 y C_2 en las figuras 3.50 y 3.51. Para la hidrogenación sin inhibidores, el catalizador NiMoSM/.84 presenta el mismo comportamiento que el NiMoSC/.84, es decir, se observa una ligera disminución en la hidrogenación de naftaleno a tetralina (hidrogenación suave) y de tetralina a decalinas (hidrogenación fuerte) de acuerdo a los valores de P_1 y P_2 . A excepción del comportamiento de este catalizador, los catalizadores NiMoSM/3 y NiMoSM/7 presentan una mayor actividad para la hidrogenación suave, ya que el catalizador NiMoSM/11 muestra una pérdida de actividad para la primera hidrogenación. Para la hidrogenación fuerte los catalizadores NiMoSM/3, NiMoSM/7, y NiMoSM/11 presentan una mayor actividad que el catalizador NiMoSM/0, presentando el NiMoSM/7 el valor más alto.

Para la hidrogenación suave y fuerte, los catalizadores NiMoSM con bajos contenidos de titanía observan un comportamiento análogo a los NiMoSC con respecto al efecto de la titanía. En los catalizadores NiMoSM la incorporación de titanía al soporte permite una mayor hidrogenación suave, obteniéndose un máximo para el catalizador soportado con 3 % de titanía y para la hidrogenación fuerte se observa un máximo en 7 % de titanía. Lo anterior permite decir que la titanía depositada en el soporte a bajos contenidos permite sitios más activos en los catalizadores NiMoSM. Si se compara la actividad catalítica de HDA de naftaleno sin y con inhibidores de los catalizadores NiMoSC y NiMoSM, los catalizadores NiMoSM resultan ser más activos. Esto claramente se observa para los catalizadores NiMoSM/0 y NiMoSC/0.

Constantes de velocidad ($\times 10^{-3}$) y sus relaciones							
Catalizador	k_1	k_2	k_D	P_1	P_2	C_1	C_2
NiMoSM/0							
I HDA	1507	26.138	85.716	1	1	1	1
II HDA 120 N	588.09	0	29.098	1	1	0.39	0.34
III HDA 120 N 180 S	343.16	0	28.004	1	1	0.23	0.32
IV HDA 120 N 707 S	318.04	0	17.191	1	1	0.21	0.20
NiMoSM/.84							
I HDA	1377.68	11.064	76.442	0.914	0.891	1	1
II HDA 120 N	488.98	0	28.766	0.831	0.988	0.35	0.376
III HDA 120 N 180 S	287.31	0	32.755	0.903	1.169	0.21	0.430

Tabla 3.9 Constantes de velocidad y relación de catalizadores NiMoSM

NiMoSM/3	k_1	k_2	k_D	P_1	P_2	C_1	C_2
I HDA	1883.89	41.90	93.132	1.250	1.086	1	1
II HDA 120 N	470.02	0	34.553	0.800	1.187	0.25	0.37
III HDA 120 N 180 S	367.70	0	37.543	1.071	1.340	0.19	0.40
IV HDA 120 N 707 S	301.78	0	24.925	0.948	1.450	0.16	0.27
NiMoSM/7							
I HDA	1663.0	34.360	99.43	1.103	1.16	1	1
II HDA 120 N	479.24	0	24.26	0.815	0.815	0.29	0.24
III HDA 120 N 180 S	241.31	0	28.60	0.703	0.703	0.14	0.24
NiMoSM/11							
I HDA	1247.0	30.41	95.87	0.827	1.111	1	1
II HDA 120 N	450.08	0	28.70	0.765	0.986	0.36	0.30
III HDA 120 N 180 S	146.90	0	22.60	0.428	0.807	0.12	0.23

Tabla 3.9 cont. Constantes de velocidad y relación de catalizadores NiMoSM

La hidrogenación en presencia de 120 ppm de nitrógeno para los catalizadores NiMoSM en base en la relación de las constantes (P_1 y P_2) indica un valor constante de P_1 al incrementarse el contenido de titania en los soportes para la hidrogenación suave. Para la hidrogenación fuerte (P_2), la relación de las constantes muestra que el catalizador NiMoSM/3 tiene un menor efecto de inhibición por nitrógeno y los demás catalizadores muestran una tendencia casi similar al efecto de inhibición.

Para la reacción con 120 ppm de N y 180 ppm de S de estos catalizadores los valores de P_1 y P_2 muestran un valor mayor de los catalizadores NiMoSM con 3 y 7 % de titania para la hidrogenación suave y para la hidrogenación fuerte con .84, 3, 7, 11 % de titania, siendo estos valores mayores a la reacción con 120 ppm de N. Con mayor contenido de azufre en la reacción de HDA (120 ppm de N y 707 ppm de S) los valores de P_1 y P_2 indican una menor inhibición por S de la esperada, al tener esta reacción cuatro veces más azufre que la reacción de HDA con 120 ppm de N y 180 ppm de S.

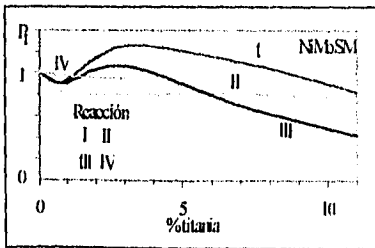


Figura 3.48 P_1 de NiMoSM (relación de k_1)

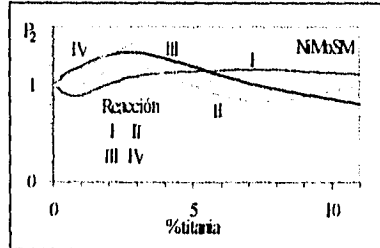


Figura 3.49 P_2 de NiMoSM (relación de k_D)

Al comparar el efecto de inhibición en presencia de nitrógeno para cada uno de los catalizadores, el catalizador NiMoSM/3 muestra el efecto de inhibición más pronunciado en hidrogenación suave, este catalizador tiene la mayor hidrogenación suave sin inhibidor. El efecto de inhibición en la hidrogenación suave para los catalizadores NiMoSM muestra ser

pequeño y constante si se compara con los resultados de actividad sin nitrógeno del catalizador NiMoSM/0. Los catalizadores NiMoSM con bajos contenidos (0.84, 3 % en peso) de titanía muestran una mayor actividad para la reacción de HDA en presencia de 120 ppm de nitrógeno de acuerdo con los valores de P_2 , un mayor contenido de titanía en los catalizadores a los anteriores provoca una disminución de la actividad en comparación al NiMoSM/0.

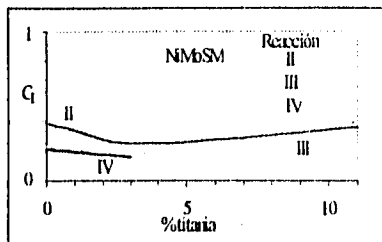


Figura 3.50 C_1 de NiMoSM

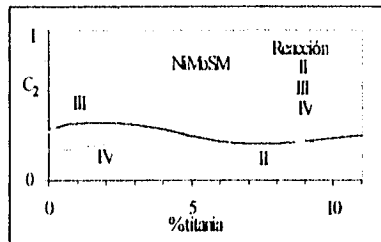


Figura 3.51 C_2 de NiMoSM

Los valores de P_1 y P_2 de la serie NiMoSM para la reacción de HDA con 120 ppm N y 180 ppm S se pueden observar en las figuras 3.48 y 3.49. Los catalizadores NiMoSM con diferentes contenidos de titanía para la reacción de HDA con 120 ppm de N y 180 ppm de S muestran una menor actividad a excepción del catalizador NiMoSM/3, el cual presenta un valor mayor de actividad que todos.

Ahora con respecto al efecto inhibitorio de la presencia de moléculas de N y S en la HDA de naftaleno en los catalizadores NiMoSM, con la presencia de 120 ppm de N para la hidrogenación suave el catalizador NiMoSM/3 y para la hidrogenación fuerte el catalizador NiMoSM/7 presentan la mayor inhibición para cada uno de las hidrogenaciones que se llevan a cabo, lo cual es indicado por los valores de C_1 y C_2 los cuales se muestran en la figura 3.50 y 3.51.

Si se compara el efecto de inhibición por 120 ppm de nitrógeno, y 120 ppm de nitrógeno y 180 ppm de azufre se observara que la inhibición causada a la hidrogenación suave aumenta conforme se incrementa la cantidad presente de inhibidor en la reacción pero para la hidrogenación fuerte se invierte ligeramente el efecto de inhibición lo cual se puede observar en las figuras 3.50 y 3.51. Los valores de C_1 y C_2 muestran que la inhibición es mayor para la hidrogenación suave que para la hidrogenación fuerte.

El efecto de la concentración de S como inhibidor en la reacción de hidrogenación de naftaleno en presencia de 120 ppm de N se aclara al comparar los resultados de actividad catalítica de las reacciones de hidrogenación de naftaleno con 120 ppm de N y 180 ppm de S, y la hidrogenación con 120 ppm de N y 707 ppm de S en los catalizadores NiMoSM/0 y NiMoSM/3, donde la inhibición por azufre en la reacción con mayor contenido de azufre no es grande en comparación a la reacción con 180 ppm de S si se considera que se tiene cuatro veces más la cantidad de azufre. Lo anterior implica que a mayores concentraciones de S el efecto de inhibición se va reduciendo, esto concuerda con los resultados de la literatura (12, 150). Un comportamiento similar se debe esperar con el envenenamiento por nitrógeno.

La actividad catalítica de los catalizadores NiMoSM muestran en términos generales una ligera mayor actividad que el catalizador de referencia, a excepción para la reacción de HDA con 120 ppm de N donde el catalizador de referencia presenta una mayor actividad.

3.7.4 CATALIZADORES Ni(x)MoSM/3

Al mostrar el catalizador NiMoSM soportado en alúmina recubierta con 3 % en peso de titania mayor actividad en la conversión de naftaleno y formación de decafinas, se decidió modificar la carga de molibdeno de este catalizador conservando la relación atómica entre el Ni y Mo igual a 0.30.

La tabla 3.10 muestra los resultados de las constantes de velocidad y las relaciones entre ellas. En las figuras 3.52 y 3.53 se muestran los valores de P_1 y P_2 , y en las 3.54 y 3.55 los valores de C_1 y C_2 respectivamente. Para la hidrogenación suave sin inhibidor se presenta un incremento de la actividad al aumentar la carga de molibdeno, pero se observa que a partir del catalizador con 12 % de Mo muestra una tendencia a ser constante o disminuir a mayores cargas. Lo mismo sucede para la hidrogenación fuerte, pero se presenta una caída en la actividad para una carga mayor al 12 % en peso de Mo.

Constantes de velocidad ($\times 10^3$) y su relación							
Catalizador	k_1	k_2	k_p	P_1	P_2	C_1	C_2
Ni(9.2)MoSM/3							
I HDA	1883.89	41.90	93.132	1	1	1	1
II HDA 120 N	470.02	0	34.553	1	1	0.25	0.37
III HDA 120 N 180 S	367.70	0	37.543	1	1	0.19	0.40
IV HDA 120 N 707 S	301.78	0	24.925	1	1	0.16	0.27
Ni(12)MoSM/3							
I HDA	2364	59.07	159.71	1.254	1.714	1	1
II HDA 120 N	967.42	0	76.75	2.058	2.221	0.41	0.48
III HDA 120 N 180 S	269.39	0	48.98	0.732	1.304	0.11	0.30
IV HDA 120 N 707 S	233.90	0	23.15	0.775	0.928	0.10	0.15
V HDA 180 S	1299	25.76	86.81			0.55	0.54
Ni(14)MoSM/3							
I HDA	2414	33	125.60	1.281	1.348	1	1
II HDA 120 n	311.50	0	39.26	0.662	1.136	0.13	0.31
III HDA 120 N 180 S	300.91	0	31.832	0.818	0.847	0.124	0.25
IV HDA 120 N 707 S	289.91	0	25.95	0.960	1.041	0.120	0.21

Tabla 3.10 Constantes de velocidad y su relaciones para los catalizadores Ni(x)MoSM/3

La realización de la reacción de hidrogenación de naftaleno en presencia de 120 ppm de nitrógeno para los catalizadores Ni(x)MoSM/3 y de acuerdo con los valores de las relaciones de las constantes, muestra que el catalizador Ni(12)MoSM/3 tiene una mayor actividad para la hidrogenación suave y fuerte. Además, el catalizador Ni(14)MoSM/3 tiene una menor actividad

que el Ni(9.2)MoSM/3 para la hidrogenación suave y ligeramente mayor para la hidrogenación fuerte.

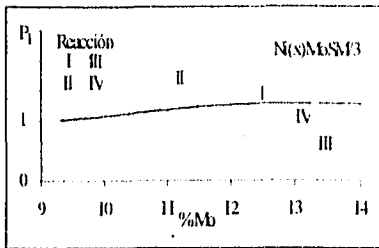


Figura 3.52 P_1 de Ni(x)MoSM/3 (relación de k_1)

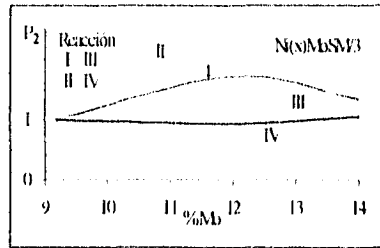


Figura 3.53 P_2 de Ni(x)MoSM/3 (relación de k_1)

En presencia de 120 ppm de N y 180 ppm de S los valores de P_1 muestran que a valores mayores de 9.2 % de Mo la velocidad de reacción del naftaleno a tetralina es aproximadamente constante. Para la hidrogenación fuerte los valores de P_2 muestra un valor mayor para el catalizador Ni(12)MoSM/3, con lo cual se puede decir que se sostiene la mayor actividad de este catalizador en comparación a los otros dos. Los catalizadores Ni(x)MoSM/3 para la reacción de HDA en presencia de 120 ppm de N y 707 ppm de S muestran valores de P_1 (hidrogenación suave) y P_2 (hidrogenación fuerte) con una tendencia a disminuir con el aumento de la carga de Mo.

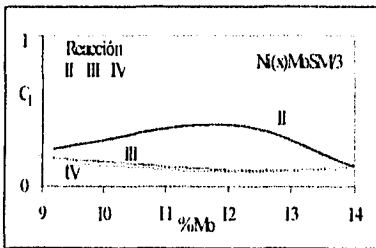


Figura 3.54 C_1 de Ni(x)MoSM/3

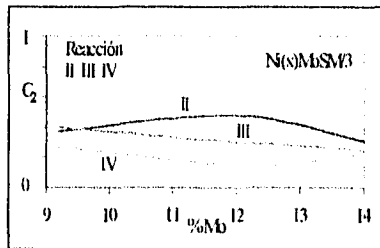


Figura 3.55 C_2 de Ni(x)MoSM/3

La tendencia mostrada por los valores C_1 y C_2 (figuras 3.54 y 3.55) indican que el catalizador con 12 % de Mo presenta la menor inhibición por nitrógeno para la hidrogenación suave y fuerte, pero en presencia de N y S el grado de inhibición es mayor en comparación al catalizador con 9.2 % de Mo para la hidrogenación suave y fuerte. Con N y S la inhibición para la hidrogenación fuerte se incrementa al aumentar el contenido de Mo presente en el catalizador. De la tendencia de las constantes de C_1 y C_2 para la reacción con 120 ppm de N y 707 ppm de S se observa que para la hidrogenación suave y fuerte la inhibición es mayor para el catalizador más activo, el Ni(12)MoSM/3.

3.7.5 CATALIZADORES (x)Ni(12)MoSM/3

Los resultados del ajuste de constantes de velocidad para los catalizadores (x)Ni(12)MoSM/3 en la hidrogenación de naftaleno se presentan en la tabla 3.11, la figura 3.56 muestra los valores de P_1 y P_2 de estos catalizadores. Los valores muestran que el aumento de la relación atómica entre el Ni y el Mo no es adecuado para aumentar la actividad de hidrogenación. Una disminución de la relación atómica menor a 0.30 tal vez resulte en una mayor actividad de hidrogenación.

Constantes de velocidad ($\times 10^{-3}/\text{min}$)						
Catalizador	Ni/(Ni+Mo)	k_1	k_2	k_D	P_1	P_2
A	0.30	2364	59.07	160.34	1	1
B	0.40	1225	8.52	69.08	0.518	0.430
C	0.50	1006	0	75.87	0.425	0.473

A: (2.4)Ni(12)MoSM/3, B: (4.9)Ni(12)MoSM/3, C: (7.3)Ni(12)MoSM/3

Tabla 3.11 Constantes de velocidad para los catalizadores (x)Ni(12)MoSM/3 en la hidrogenación de naftaleno (I)

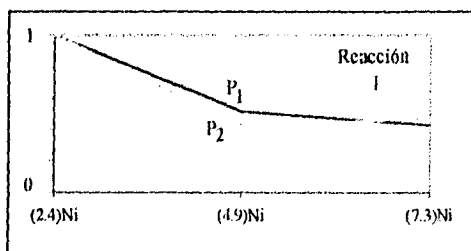


Figura 3.56 P_1 y P_2 de (x)Ni(12)MoSM/3

3.7.6 CATALIZADORES MoSC y MoSM

Para las dos series de catalizadores MoSC y MoSM se realizó la prueba de hidrogenación de naftaleno, para conocer la influencia de la titanía en la actividad catalítica del molibdeno para la reacción de hidrogenación.

La tabla 3.12 muestra los valores de las constantes de velocidad para los catalizadores MoSC y MoSM en la hidrogenación de naftaleno. Estos valores y su relación indican que el efecto de la titanía en los catalizadores MoSC no es extraordinariamente positivo, solamente ayuda a mejorar un poco la hidrogenación suave y fuerte. Aunque la relación de las constantes para el catalizador MoSC/25 es mayor para la hidrogenación de naftaleno la diferencia radica en la relación de constantes para la formación de decalinas, y hay que apreciar que los valores de k_D son muy pequeños, en comparación a los valores K_1 de los catalizadores NiMoSM.

Constantes de Velocidad ($\times 10^{-5}/\text{min}$)					
Catalizador	k_1	k_2	k_D	P_1	P_2
MoSC/0	140.52	20.74	-	1	-
MoSC/.84	136.65	22.47	3.431	0.97	1
MoSC/3	164.93	97.15	7.86	1.17	2.30
MoSC/7	115.20	0	5.0	0.82	1.45
MoSC/11	150.43	2.73	5.11	1.07	1.49
MoSC/25	184.32	0	0.82	1.31	0.23
<hr/>					
MoSM/0	351.5	71.04	7.63	1	1
MoSM/3	250.1	0	9.55	0.71	1.25
MoSM/25	269.5	0	9.91	0.76	1.30

$$P_1 = (k_1 \text{MoSM}/x) / (k_1 \text{MoSM}/0) \quad P_2 = (k_D \text{MoSM}/x) / (k_D \text{MoSM}/0)$$

Tabla 3.12 Constantes de velocidad para los catalizadores MoSc y MoSM en la hidrogenación de naftaleno (1)

Para los catalizadores MoSM, los catalizadores MoSM/3 y MoSM/25 muestra una disminución de la hidrogenación suave pero esta disminución de actividad se compensa con el aumento de actividad en la hidrogenación de tetralina siendo un 25 % mayor que el MoSM/0.

En términos generales la actividad hidrogenante de los catalizadores MoSM es mayor que los MoSC tanto para la hidrogenación suave y fuerte, sin embargo hay que considerar que los catalizadores MoSM tienen 35 % más Mo que los catalizadores MoSC. Además la relación de las cantidades de Mo presente por gramo de catalizador es de MoSM/MoSC = 1.35 mientras que la relación de constantes de velocidad son de 2.50, 1.51 y 1.46 para el valor de K_1 en los catalizadores con 0, 3 y 25 por ciento de titanio.

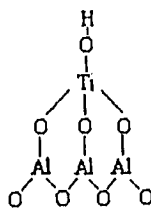
Aparentemente, las diferencias de actividad decrecen con el contenido de titanio. La complejidad y las diferencias entre los dos tipos de catalizadores no permiten dar una explicación de este hecho.

3.8 DISCUSIÓN

Los resultados de DRX de los soportes modificados revelan que la titania esta bien dispersa o en estado amorfo en recubrimientos menores a la monocapa y el valor del % en peso para la detección de la titania depende de las características de la alúmina utilizada, pero debe de existir un valor de carga de titania por superficie para su detección por rayos X. A cargas mayores de la monocapa la titania se segrega en partículas cristalinas. El efecto de la titania en la textura de la superficie no es severo, lo cual se afirma por los resultados de área superficial de los soportes modificados. Los espectros Raman de los soportes modificados muestran lógicamente que a mayor contenido de titania la intensidad de las bandas de la titania aumentan. La no identificación de titania a bajos porcentajes muestra que la titania esta probablemente en una fase superficial $TiO_2 \cdot Al_2O_3$ inactiva al Raman (131).

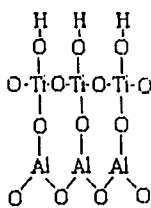
De los resultados de DRS, de la propuesta de Xie y col. (29) y de la analogía con el trabajo de Kuichi y col (155). puede decirse que la titania en la alúmina estará básicamente representada por las siguientes estructuras:

a) Islas de titania

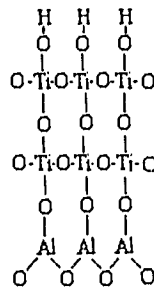


Bajos contenidos de titania

b) Monocapa de titania



c) Multicapas



Altos contenidos de titania

Los resultados de actividad catalítica para los catalizadores MoSC muestran un efecto positivo de la titania en la hidrogenación en términos generales. De los resultados mostrados en la tabla 3.12, el catalizador MoSC/0 no presenta formación de decalinas, mientras que para los catalizadores con 0.84, 3, 7, y 11 % de titania en el soporte se observa la formación de decalinas mostrando un máximo en el catalizador MoSC/3. El catalizador MoSC/25 presenta la mayor conversión de naftaleno a tetralina pero la menor conversión de este a decalinas. El comportamiento anterior de los catalizadores MoSC indica que la titania mejora la actividad hidrogenante del Mo en estos catalizadores.

Diversos investigadores (156, 157, 158) han señalado que la hidrogenación se realiza en átomos de Mo que presentan una insaturación de tres, aunque también se puede llevar a cabo en una insaturación de dos pero con una menor actividad, sin embargo, la actividad de los Mo con dos o tres vacantes depende también de la molécula a ser hidrogenada. Voorhoeve y col. (153)

concluyeron que los sitios con doble insaturación son activos para adsorber e hidrogenar ciclohexeno y los sitios que presentan triple insaturación son activos para adsorber benceno. Al quimisorber NO en los catalizadores sulfurados MoSC estamos determinando la cantidad total de vacantes que presenta el catalizador, aunque no podemos diferenciar la cantidad de sitios de Mo correspondiente a 2 ó 3 vacantes. Esto nos sirve para señalar que la quimisorción de NO no nos proporciona la cantidad exacta de sitios para llevar a cabo la hidrogenación, aunque si puede indicar la dispersión de la fase activa.

Al comparar los resultados de quimisorción y actividad para los catalizadores MoSC/0 y MoSC/25, observamos que el catalizador MoSC/25 presenta una mayor actividad en la hidrogenación de naftaleno que el catalizador MoSC/0. Ahora con respecto a los resultados de quimisorción de NO, el catalizador MoSC/25 presenta una quimisorción de NO 3.6 veces menor que para el catalizador MoSC/0. Los resultados de quimisorción indican que el MoSC/25 con 25 % en peso de titanía en el soporte tiene un menor número de vacantes que el catalizador MoSC/0 soportado solamente sobre alúmina. Entonces, si señalamos que en las vacantes de Mo se lleva cabo la hidrogenación existe una contradicción en la correlación de los resultados de actividad y quimisorción para estos dos catalizadores.

La diferencia en el número de vacantes entre los catalizadores MoSC/0 y MoSC/25, y la mayor actividad del MoSC/25 con respecto al MoSC/0 puede ser explicado considerando que la etapa lenta de la reacción es la hidrogenación de los anillos aromáticos. Esta aseveración esta de acuerdo con la investigación de R. Badilla y col. (159) en la cual se sugiere una adsorción competitiva de benceno e hidrógeno en la superficie, con la reacción superficial como la etapa controlante de la reacción, indicando que la desorción de los productos no es la etapa lenta.

El hidrógeno necesario para llevar a cabo la hidrogenación es un hidrógeno disociado (H^{\cdot}) el cual es proporcionado por las especies Mo-S-H y/o Mo-H adyacentes a las vacantes donde se adsorbe el naftaleno o la tetralina (157). Entonces la disminución de sitios hidrogenantes en el catalizador MoSC/25 se compensa con la cantidad de hidrógeno (H^{\cdot}) disponible sosteniéndose así el valor de la actividad catalítica en comparación al MoSC/0.

La menor proporción de vacantes del catalizador MoS₂-SC soportado en alúmina recubierta con 25 % de titanía, es debido a que la interacción entre el molibdeno y la titanía es más débil que entre el molibdeno y alúmina (160), lo cual favorece una mayor sulfuración del MoO₃. En base a lo observado por Candia y col. (161), la titanía favorecería la formación de la estructura tipo II M'-Mo-S completamente sulfurada la cual no interacciona con el soporte, mientras que la alúmina favorece la formación de la estructura tipo I M'-Mo-S, la cual esta caracterizada por la interacción entre la fase M'-Mo-S y el soporte vía enlaces Mo-O-Al, donde M' indica la presencia de Ni o Co en la estructura del MoS₂. La presencia de enlaces Mo-O-Al resulta en la polarización de los enlaces Mo-S en el sulfuro de Mo, lo cual decrece el carácter covalente del enlace Mo-S (162). Se supone que un catalizador con una baja covalencia en el enlace Mo-S tiene una baja actividad en HDS (163). El uso de estructuras tipo I y II para explicar la hidrogenación se confirma por la actividad en HYD por átomo de Mo para los catalizadores (10)MoS₂/Al₂O₃ y MoS₂ no soportado la cual es mayor para el catalizador (10)MoS₂/Al₂O₃ que para el MoS₂ (164). Otro ejemplo es la baja actividad de hidrogenación de catalizadores

soportados en SiO_2 (no hay interacción del Mo con el soporte) (165) en comparación con el caso de Mo depositado sobre alúmina, en donde la hidrogenación de olefinas es apreciable (166). Entonces la presencia en menor o mayor grado del carácter covalente del enlace Mo-S está relacionado con la posibilidad de generar vacantes de Mo, por lo cual al usar un soporte de alúmina impregnada con una cantidad de titanía mayor a la monocapa se generan menos vacantes.

Los resultados de actividad para los catalizadores MoSM muestran que la titanía no tiene un efecto favorable hacia la hidrogenación suave, en comparación al MoSM/0, pero los catalizadores MoSM/3 y MoSM/25 muestran la misma actividad en la hidrogenación fuerte y mayor al MoSM/0. Por otro lado, los catalizadores MoSM presentan una mayor actividad que los MoSC tanto por gramo de catalizador como por átomo de Mo por nm^2 . En esta comparación sin embargo debe considerarse la proporción de molibdeno que presentan estas series.

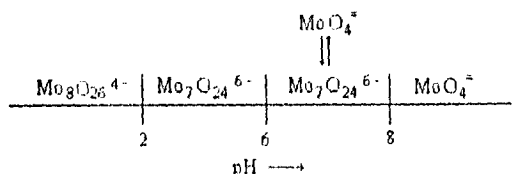
Los resultados de DRX para los catalizadores MoSC (donde no ocurre una detección de MoO_3 a bajos contenidos de titanía en el soporte) indican que los cristales de MoO_3 se encuentran dispersos y/o con un tamaño menor a 40 nm. La ausencia de líneas de difracción de rayos X de MoO_3 para los catalizadores MoSC a bajos contenidos de titanía y posiblemente para los catalizadores MoSM es explicado por el grado de desorden y la pequeña extensión de los dominios organizados del MoO_3 (< 40 nm). Lo que señala que los cristales se encuentran dispersos, aunque esta dispersión puede depender de la cantidad de titanía que presenta el soporte y del método de impregnación; de acuerdo con los resultados de DRS y Raman.

Al comparar el resultado de cambiar el método de impregnación, se observa que el catalizador MoSM/0 presenta una mayor actividad que el MoSC/0 ya sea por gramo de catalizador o por átomo de Mo (1.9 veces más). Debido a que la naturaleza de la estructura de las especies de molibdeno es altamente compleja y es gobernada por una variedad de factores que incluyen la estructura y composición del soporte, los óxidos precursores del molibdeno y el pH de la solución de impregnación, la concentración (carga) del óxido, la temperatura de calcinación, la diferencia en actividad es atribuida al método de impregnación de los precursores considerando que los dos catalizadores tienen 2.8 átomos de Mo/ nm^2 y que los soportes utilizados tienen el mismo efecto en el óxido precursor.

La mayor actividad de los catalizadores MoSM puede ser atribuida a que el método de impregnación favorece una mejor dispersión del óxido precursor, ya que la literatura menciona que la proporción de sitios insaturados para la hidrogenación dependen de la dispersión y desorden del Mo (164).

La mayor actividad de los catalizadores MoSM en comparación a los MoSC no se comprende fácilmente si se considera que el pH de la solución de impregnación simultánea es aproximadamente de 8, y que a este pH hay una mayor proporción de especies $\text{MoO}_4^{2-}(\text{T})$, ya que a diferentes pH de la solución de Mo existen diferentes especies de Mo en solución, las cuales muestran el siguiente intervalo (167, 168, 169).

ESTA COPIA NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



Entonces, a un pH de 8 el cual corresponde al método de impregnación simultánea tenemos presentes en equilibrio dos especies de Mo, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{o}) \leftrightarrow \text{MoO}_4^{2-}(\text{T})$. Por el contrario, el pH de la solución de impregnación en el método sucesivo es igual a 5.2, y a este pH tenemos casi exclusivamente especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}(\text{o})$.

Otro factor que interviene en el proceso de impregnación de Mo, es el punto isoeléctrico (PIE) de los soportes. Si consideramos que el punto isoeléctrico de la alúmina es de 8.5 y el de la titania de 6, entonces los puntos isoeléctricos de los soportes de alúmina impregnados con titania deben presentar valores comprendidos entre 8.5 y 6.

El punto isoeléctrico de los soportes juega un papel importante en el proceso de impregnación del Mo, debido a que puede originar una menor dispersión del Mo conforme el PIE del soporte disminuye. Una menor interacción del Mo con la titania en comparación a la alúmina ocurrirá por el método de impregnación sucesiva, esto puede explicarse por la diferencia de la energía superficial libre entre el molibdeno y la alúmina (cerca de 0.65 N/m) la cual es más grande a la del molibdeno y titania (cerca de 0.30 N/m) (160, 170).

En el caso de usar una solución de impregnación de Mo con un pH mayor a 8 donde se permitiera alcanzar el equilibrio, la cantidad de Mo adsorbido en alúmina sería menor al soportado con un pH de 5.2. Pero como en el método de impregnación de los catalizadores no se alcanza el equilibrio, para el caso de $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ con un $\text{pH} > 8$ la cantidad retenida por adsorción, presuntamente como $\text{MoO}_4^{2-}(\text{T})$ debe ser muy pequeña comparada con la cantidad retenida por deposición. Diversos investigadores atribuyen al proceso de deposición una menor dispersión del MoO_3 .

La deposición de Mo por el método de impregnación simultánea permitiría obtener una mayor proporción de especies tetraédricas que octaédricas de Mo. Entonces, el decir que las especies de Mo en solución a un pH básico generan especies de Mo tetraédricas no explica la mayor actividad de los catalizadores MoSM debido a que las especies octaédricas son más fáciles de reducir lo cual indirectamente implica que son las especies más fáciles de sulfurar, y las que proporcionaría la mayor cantidad de vacantes de molibdeno.

La mayor actividad de los catalizadores MoSM puede ser atribuida a la formación de especies octaédricas de molibdeno formadas durante el proceso de secado y calcinación pero con una mayor dispersión que los MoSC.

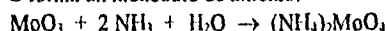
Al realizar la impregnación de Mo por el método simultáneo a través de volumen de poros y un secado a 100 °C, permite explicar la mayor actividad de los catalizadores MoSM al aceptar lo

mencionado por Jeriowski y Knözinger (171) que a altos pH de la solución de impregnación los iones MoO_4^{2-} (1) son preferencialmente adsorbidos y más tarde forman especies poliméricas durante el secado y la calcinación. Wang y Keit (169) explica mejor este concepto, al mencionar que el contenido de la solución no precipita uniformemente hacia la superficie del soporte cuando el solvente es removido, como es evidenciado por líneas Raman de MoO_3 . Los agregados así formados pueden ser responsables de la generación de especies de polimolibdatos durante el secado al disminuir el pH cuando el NH_3 es evaporado.

Entonces, debido a que el pH disminuye cuando se evapora el NH_3 , un factor importante en la impregnación simultánea es el punto isoelectrónico de los soportes para la dispersión del Mo.

Los resultados de DRS para los catalizadores MoSM no muestran diferencias apreciables en los valores de absorbancia del Mo(1) a los MoSC, y en los espectros Raman de los catalizadores MoSM el Mo muestra una menor facilidad de detección lo cual pudiera indicar una mayor dispersión del molibdeno. Los resultados anteriores ayudan a afirmar que el Mo disuelto en un medio básico no está en función exclusivamente del pH, sino también de la concentración de NH_3 . Esta dependencia del Mo en solución a un pH básico permite proponer la siguiente explicación para la mayor actividad de los catalizadores preparados por el método simultáneo, la cual se basa en lo siguiente (172):

El óxido de molibdeno (MoO_3) disuelto en una solución de hidróxido de amonio a una temperatura entre 40-80 °C forma un molibdato de amonio:



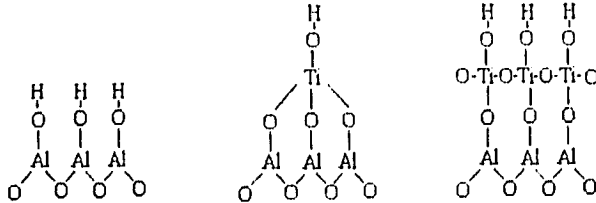
Cuando ocurre el calentamiento, el secado y calcinación a 450 °C el molibdato de amonio pasa por dos etapas:

- a) Formación de dimolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ o heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- b) A una temperatura mayor a 420 °C se forma MoO_3 puro.

El MoO_3 formado a partir del heptamolibdato de amonio tiene como precursor un MoO_6 octaédrico distorsionado y la estructura del dimolibdato de amonio consiste de cadenas de MoO_6 octaédricas ligadas por MoO_4 tetraédricas. Entonces, el precursor del Mo soportado forma un factor importante en la actividad debido a que origina una mayor cantidad de especies octaédricas y/o una mayor dispersión del óxido de molibdeno. Por otro lado, Abhay Kumar (173) ha postulado que el amoniaco actúa como un agente mojante que permite dispersar mejor las especies de Mo; también investigadores rusos (174) por medio de un microscopio Raman observaron que la impregnación de γ -alúmina con una solución amoniacal de compuestos de Mo y Ni permite una distribución uniforme de Mo y Ni sobre el soporte, la cual es también retenida después de la calcinación de la muestra a 500 °C. En este caso el amoniaco permite una mayor dispersión de las especies octaédricas.

Algo que pudiera explicar la mayor actividad que presentan los catalizadores NiMoSC y NiMoSM con bajos contenidos de titania, es por medio del análisis de la superficie del soporte

en la cual se observaría que los OH superficiales tienen diferencias en la densidad electrónica. Los OH de la alúmina modificada con bajos contenidos de titania presentarían la menor densidad de electrones, lo cual afectaría la fuerza de la interacción metal-soporte. Los OH superficiales se pueden observar en la figura inferior. Esto de alguna forma explica la mayor quimisorción de NO de los catalizadores MoSC con bajos contenidos de titania.



El efecto de la titania en los dos métodos de impregnación es una mayor generación de especies de Mo octaédricas conforme se incrementa del contenido de titania, como se observa en los resultados de Raman y DRS. Esta mayor cantidad de especies de Mo(o) no lleva a una mayor proporción de vacantes, debido posiblemente a que el soporte tiene una fuerte influencia en la generación de vacantes.

Al referirnos a los resultados de actividad por los valores de las constantes de velocidad de los catalizadores NiMoSC y NiMoSM en la hidrogenación de naftaleno se observa que en ambos el efecto del Ni es el de incrementar la actividad de hidrogenación en comparación a los catalizadores MoSC y MoSM.

En los catalizadores Ni-MoS₂ la fase activa principal catalítica se supone que es una fase mixta Ni-Mo-S en la cual los átomos de Ni pueden en algunos casos decorar las orillas de los cristallitos de MoS₂. Los iones Ni en sitios octaédricos del soporte pueden contribuir a la formación de la fase mixta Ni-Mo-S, y los iones Ni en sitios tetraédricos permanecen en su posición. A altas relaciones de Ni/Mo y alta temperatura de sulfuración de los óxidos precursores se favorece la formación de Ni₃S₂; sin embargo, algo de Ni está siempre presente en la estructura del soporte.

Diversos investigadores han tratado de explicar el incremento en la actividad causado por el Ni, lo cual ha llevado a diferentes propuestas:

Al Ni le ha sido atribuido que incrementa el número de sitios activos en la superficie del catalizador. Por alteración de la textura de la superficie del catalizador, el promotor crea más sitios activos, sin que por esto este involucrado en la catálisis. Así, Voorhoeve propuso que el papel del Ni en la hidrogenación de ciclohexeno y benceno sobre Ni-WS₂/Al₂O₃ es crear más sitios W³⁺ (143), los cuales son asumidos que son los sitios activos catalíticamente. Farragher y Cossee asumieron que los átomos promotores inducen una reconstrucción de la superficie de los cationes de Mo y así un aumento de la actividad (175).

Un modelo completamente diferente fue propuesto por Delmon (176). Él observó que en la preparación de un catalizador de MoS_2 no soportado promovido por cobalto a partir de un óxido de molibdeno, óxido de cobalto y una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, cristalitas separadas de Co_9S_8 y MoS_2 son formados, y que esta mezcla muestra un efecto promotor. Como explicación él propuso que el papel del promotor, sulfuro de cobalto, es proveer átomos de hidrógeno al MoS_2 . Estos átomos de hidrógeno pueden crear centros reducidos en la superficie del MoS_2 , los cuales pueden ser los sitios activos catalíticamente. El Co_9S_8 entonces ejerce un "control remoto" sobre la superficie del MoS_2 . Un modelo similar puede ser establecido entre el MoS_2 y el NiS_2 y/o Ni_3S_2 .

Harris y Chianelli propusieron que el aumento en la densidad electrónica de los sitios de Mo es debido a los iones de Co y Ni, y que esta modificación hace que los sitios de Mo reducidos tengan una actividad más alta (146). La donación de electrones permite un debilitamiento del enlace Mo-S (175).

Un modelo completamente diferente basado en las observaciones de actividad catalítica en reacciones de HDS de sulfuros de cobalto y níquel soportados en carbón las cuales fueron más altas que las del MoS_2 , lo cual sugiere que el cobalto y níquel deben actuar también como catalizador (177). De acuerdo con esto, el MoS_2 actúa como un soporte para la fase sulfurada de níquel, permitiendo que el sulfuro de níquel sea óptimamente disperso y previniendo su desaparición en la alúmina, cuando ésta es utilizada como soporte.

La mayor actividad catalítica de los catalizadores NiMoSM en comparación a los NiMoSC no puede ser explicada por los resultados de quimisorción de NO de estos catalizadores, ya que los valores de quimisorción de NO de los catalizadores muestran ser aproximadamente constantes y entonces la técnica de quimisorción de NO en este caso no es adecuada para explicar la actividad catalítica.

El efecto del níquel en la morfología de los cristales de MoS_2 es tomado de los resultados de HREM de los catalizadores MoSM y NiMoSM, donde se aprecia que el níquel permite la formación de cristalitas de MoS_2 de mayor longitud y con capas mayores a los MoSM lo cual se puede apreciar más claramente en los catalizadores conteniendo titanio. Este comportamiento permite decir que el Ni favorece una mayor estabilidad de cristalitas de MoS_2 de mayor tamaño. Hegenbach y col. (178) encontraron que el Co facilita una mejor cristalización del MoS_2 , también Voorhoeve y Stuijver (143) observaron que el Ni mejora la cristalinidad del WS_2 , al obtener cristales más apilados, resultados similares fueron obtenidos por Despak (179).

Al impregnar en forma simultánea el Ni y Mo, las especies de níquel y molibdeno tienen mutua influencia no solamente en el estado de cada uno, sino también en la concentración relativa de los diferentes grupos hidroxilos de la alúmina (180). Una importante influencia del Ni es controlar la interacción del molibdeno con el soporte de alúmina. En ausencia de Ni, las especies de molibdeno interactúan indiscriminadamente con todos los grupos hidroxilos de la alúmina. La impregnación de molibdeno primero resulta en grandes agregados de molibdeno la cual persiste en la forma calcinada, esta fase que se obtiene es mucho menos ordenada y estequiométrica que la se obtiene por una impregnación simultánea de Mo y Ni.

No es posible hacer una comparación correcta del efecto del Ni entre los dos métodos de impregnación en la actividad hidrogenante debido a que el efecto se puede atribuir a la impregnación simultánea del Mo y Ni o al efecto de la solución impregnante. Solo se puede decir que el nitrato de níquel se solubiliza en agua en el método SC generando un catión octaédrico $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y para el método SM el carbonato de níquel en presencia de hidróxido de amonio, el ion níquel (II) muestra una fuerte tendencia a formar complejos con el amoniaco de color azul, por ejemplo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, o $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (181, 182, 183). Dependiendo de la cantidad presente de amoniaco en la solución amoniaca, este puede desplazar las moléculas de agua del catión octaédrico $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ resultando un complejo amino $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_{6-x}]^{2+}$, donde $x = 0-6$ (184). El objetivo de aplicar calentamiento al disolver el NiCO_3 es el aumentar su solubilidad en la solución y así más níquel pueda formar el complejo con el amoniaco. Tal vez el complejo amoniaca inhibe la formación de NiAl_2O_4 permitiendo así una mayor proporción de Ni en la superficie para promover los sitios activos del MoS_2 .

Las dos series de catalizadores NiMo a bajos porcentajes en peso de titanio muestran un incremento de la actividad hidrogenante. En la presencia de nitrógeno y azufre el efecto de inhibición es mayor para los catalizadores que presentan una mayor hidrogenación. Los catalizadores con un mayor contenido de titanio en el soporte presentan una fuerte inhibición por nitrógeno y azufre debido posiblemente a que disminuye la proporción de vacantes en comparación a los otros catalizadores.

La inhibición por nitrógeno y azufre puede ser explicada de acuerdo con la literatura (142, 157) considerando que la hidrogenación se lleva a cabo en vacantes de azufre que presentan los molibdenos (CUS) y esta deficiencia de azufre puede presentar diferentes números de vacantes (1, 2, y 3 vacantes por molibdeno) donde la facilidad para que se lleve a cabo la hidrogenación fuerte (tetralina \rightarrow decalinas) se presenta en los molibdenos con un número mayor de vacantes (tres) o en sitios con una vacante y dos grupos -SH adyacentes (185), y la hidrogenación suave (naftaleno \rightarrow tetralina) se lleva a cabo en los sitios con menor número de vacantes (dos). De acuerdo a la aromaticidad que presentan el naftaleno y la tetralina es más fácil hidrogenar el primer anillo del naftaleno en comparación con el anillo aromático de la tetralina. Entonces cuando la reacción de HDA se realiza en presencia de los inhibidores como el H_2S , estos envenenan con mayor facilidad los sitios que presentan la mayor insaturación y así en forma descendente con el número de vacantes que presentan los molibdenos. Este fenómeno permite una disminución de la cantidad de sitios de hidrogenación con 3, 2 y 1 vacantes, lo cual favorece una menor hidrogenación que dependerá de la proporción de sitios con 3, 2 vacantes o de sitios con una vacante y dos grupos -SH adyacentes. Claramente el tipo y número de vacantes dependerá de la cantidad de inhibidor presente.

Los valores de C_1 y C_2 de los catalizadores Ni(x)MoSM/3 de la tabla 3.10 para la reacción de HDA en presencia de 120 ppm de N y 180 ppm de S, indican que aunque es posible que la hidrogenación suave y fuerte se lleven a cabo en un cierto grado en sitios con dos y tres vacantes, también revelan que al tener un alto grado de envenenamiento, donde sitios con una vacante y dos grupos -SH adyacentes se ven favorecidos, la hidrogenación fuerte decrece en menor grado. De acuerdo con la literatura (143) las dobles ligaduras olefinicas requerirán de un ataque perpendicular del hidrocarburo el cual puede llevarse a cabo adecuadamente en sitios de

dos vacantes mientras que el ataque de un anillo aromático debe realizarse mediante la formación de un complejo π paralelo a la superficie catalítica. Este tipo de ataque podrá realizarse en sitios con tres vacantes o en sitios con una vacante y dos grupos -SH adyacentes. En este último mecanismo propuesto por Kwart y col. (185) y mostrado en la figura 3.57, el primer paso, que deslocaliza los electrones del anillo aromático, puede ser visto como una reacción de sustitución aromática electrofílica, estando el sitio catalítico como un electrofílico. La adición de hidrógeno desde grupos cercanos -SH vía un intermediario σ completa el proceso de hidrogenación. Esta afirmación es similar al mecanismo de sustitución disociativo π - σ propuesto por Garnett y Sollich (186) para la hidrogenación de aromáticos en metales.

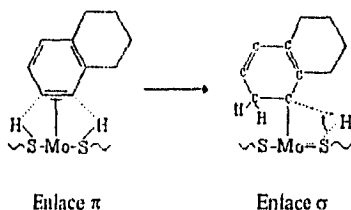


Figura 3.57 Mecanismo π - σ para la hidrogenación de aromáticos

Hay otra forma de visualizar la posible interacción entre los aromáticos adsorbidos π y la superficie catalítica. Farragher y Cossee (187) consideraron que el catión de Mo que es rico en electrones, presuntamente debido a la transferencia de electrones del promotor (tales como Co y Ni) al Mo (146). Con estas bases, la unión entre los orbitales d llenos del Mo y los orbitales π antienlazantes vacíos de los aromáticos pueden destruir la aromaticidad.

Otra manera más de analizar las interacciones entre aromáticos y catalizador es considerar que los electrones localizados en las nubes electrónicas π pueden moverse libremente en los anillos aromáticos. Entonces el efecto mostrado por los catalizadores Ni(x)MoSM/3 para la reacción de HDA en presencia de 120 ppm de N y 180 ppm de S puede ser explicado considerando que cuando se tiene una insaturación con dos grupos SH adyacentes es más fácil que en esta vacante permanezca por más tiempo una molécula de tetralina que una de naftaleno, también por cuestiones geométricas.

La mayor actividad que presenta el catalizador Ni(12)MoSM/3 puede ser atribuida a que el catalizador presenta una mayor dispersión del Mo, la cual debe estar cercana a la monocapa o en la monocapa porque con más molibdeno la DRX identifica la formación de MoO₃ cristalino. La cantidad de molibdeno óptima en la actividad puede ser relacionada a la cantidad máxima de molibdeno que puede establecer la interacción química con el soporte (177). Lo anterior originara una mayor cantidad de sitios hidrogenantes y estos tal vez sean del tipo que contienen tres insaturaciones para una hidrogenación completa del naftaleno (naftaleno \rightarrow tetralina \rightarrow decalinas). A más altas concentraciones de Mo este tiende a formar MoO₃ cristalino lo cual lleva a un aumento de vacantes, pero este aumento no puede ser atribuido a los de tres insaturaciones debido a que se presenta una menor interacción con el soporte, y ya no se presenta un aumento de la actividad en la hidrogenación completa del naftaleno.

La relación de las constantes de los mismos catalizadores permite observar que la inhibición por nitrógeno o azufre es mayor en el catalizador que presenta una mayor hidrogenación. Lo anterior implica que no se puede predecir el efecto del envenenamiento sino solamente experimentalmente. El valor de las constantes de hidrogenación con inhibición estará en función de la dispersión, cantidad y fuerza (número de vacantes por Mo) de los sitios insaturados

La disminución en actividad que presentan los catalizadores (x)Ni(12)MoSM/3 al aumentar la relación atómica Ni/Mo, puede deberse a que por un lado más Ni está presente del que puede ser acomodado en la fase Ni-Mo-S (188, 189), y por el otro lado, puede darse el caso de formación de fases de Ni no activas. Así, los catalizadores sulfurados contienen níquel sulfurado en adición a la fase Ni-Mo-S. Al incrementar la relación Ni/Mo se favorece la formación de Ni_3S_2 , y así una concentración cada vez mayor de Ni_3S_2 provoca un bloqueamiento de los sitios de hidrogenación en la fase Ni-Mo-S, lo anterior explica la caída de la actividad al aumentar la relación Ni/Mo. Aunque el Ni_3S_2 provoca un bloqueamiento de los sitios de hidrogenación, el Ni_3S_2 puede ser activo en la hidrogenación (190), pero no con la actividad necesaria para compensar la de los sitios de Mo como se aprecia en los valores de las constantes de velocidad.

De acuerdo con la literatura (12), un catalizador con una menor relación atómica Ni/Mo a 0.30 mostraría una mejor actividad para hidrogenar. La relación óptima para la hidrogenación de naftaleno estaría entre 0.20-0.25.

La relación óptima Ni/Mo para la hidrogenación es atribuida a que los iones Ni^{2+} se insertan en las vacantes octaédricas entre dos elementos estructurales de sulfuro de molibdeno (12, 191). Entonces al aumentar la relación Ni/Mo, es posible que empiece a segregarse como Ni_3S_2 .

CONCLUSIONES

En ausencia de venenos, la modificación de la alúmina con bajos contenidos de titania (menores al 7% en peso de titania) permite que los catalizadores soportados en este material tengan una mayor actividad catalítica para la HDA.

El comportamiento mostrado por los catalizadores NiMoSC y NiMoSM en la reacción de hidrogenación de naftaleno en presencia de inhibidores es complejo debido posiblemente a cambios en la proporción de estructuras de las fases de Mo y Ni, las cuales afectarán el tipo y forma de fases activas sulfuradas.

De los resultados de actividad del catalizador Ni(12)MoSM/3 el N como quinoleína presenta una mayor inhibición para la HDA que el S como tiofeno.

La modificación de la alúmina con bajo contenido de titania (menor a la monocapa) permite que los catalizadores soportados en este material tengan una mayor actividad catalítica para la HDA y una mayor resistencia a la inhibición por N y S, que los catalizadores soportados solamente en alúmina.

Aunque una comparación estricta entre los dos métodos de preparación no es estrictamente válida debido a la diferencia del soporte utilizado, parece ser que el método de impregnación simultánea lleva a catalizadores más activos.

Existe una carga óptima de Mo en el método de preparación simultáneo la cual se encuentra alrededor del 12 % en peso. Esto puede relacionarse con la aparición de MoO₃ a cargas mayores lo cual indica una aglomeración de las especies de Mo.

El aumento de la relación atómica Ni/(Ni + Mo) en el catalizador Ni(12)MoSM/3 por arriba de 0.30 no permite aumentar la actividad hidrogenante.

El método de quimisorción de NO en este caso no se puede tomar como una medida adecuada del número de sitios activos.

APÉNDICE

En esta sección se presentan los cálculos para la preparación de los soportes modificados y catalizadores.

APÉNDICE

A. CÁLCULO DEL % EN PESO DE TITANIA PARA LA MONOCAPA TEÓRICA

Considerando que la alúmina contiene 5 OH/nm² (la cantidad de OH en la alúmina puede cambiar debido a la temperatura de calcinación, y a la cantidad de agua presente)

Para la alúmina A, con una área superficial de 174 m²/g.

$$174 \frac{\text{m}^2}{\text{g. Al}_2\text{O}_3} * \frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} = 1.74 \times 10^{20} \frac{\text{nm}^2}{\text{g.}}$$

Si se considera que un Ti reacciona con un OH, se obtiene

$$1.74 \times 10^{20} \frac{\text{nm}^2}{\text{g. Al}_2\text{O}_3} * \frac{5 \text{ OH}}{1 \text{ nm}^2} = 8.7 \times 10^{20} \frac{\text{atomos Ti}}{\text{g. Al}_2\text{O}_3}$$

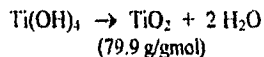
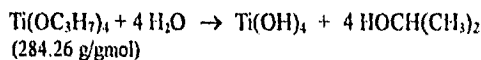
$$8.7 \times 10^{20} \frac{\text{atomos Ti}}{\text{g. Al}_2\text{O}_3} * \frac{1 \text{ mol TiO}_2}{6.023 \times 10^{23} \text{ atomos Ti}} * \frac{79.9 \text{ g. TiO}_2}{1 \text{ mol TiO}_2} = 0.115412 \text{ g. de TiO}_2$$

$$\% \text{ en peso de TiO}_2 = \frac{0.115412 \text{ g. TiO}_2}{1 \text{ g. Al}_2\text{O}_3 + 0.115412 \text{ g. TiO}_2}$$

El % en peso de TiO₂ para la monocapa es igual a 10.34 %

B. CÁLCULOS EFECTUADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES MODIFICADOS

Los cálculos se realizan considerando el siguiente esquema de reacción:



Se presentan los cálculos para el soporte modificado SM/0.84

$$\frac{\text{g. TiO}_2}{\text{g. TiO}_2 + \text{g. Al}_2\text{O}_3} * 100 = 0.84$$

$$100 \text{ TiO}_2 = 0.84 \text{ TiO}_2 + 3.36 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$99.16 \text{ TiO}_2 = 3.36 \text{ g Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{TiO}_2 = 0.0338 \text{ g}$$

Cálculo de la cantidad de isopróxido de titanio (IPT) para la obtención de 0.0338 g. de titania

$$\begin{array}{r} 79.9 \text{ g. TiO}_2 \text{ ----- } 284.26 \text{ g. IPT} \\ 0.0338 \text{ g. TiO}_2 \text{ ----- } X \\ X = 0.12025 \text{ g. de isopróxido de titanio.} \end{array}$$

$$\text{Volumen de isopróxido de titanio} = 0.12025 \text{ g.} / (0.955 \text{ g./ml}) = 0.1259 \text{ ml. de IPT}$$

$$\text{Volumen de poros de la alúmina} = 0.8036 \text{ ml./g}$$

$$\text{Volumen para la impregnación} = (0.8036 \text{ ml./g})(4 \text{ g.}) = 3.2144 \text{ ml de la alúmina}$$

Para preparar una solución de 10 ml. de la solución impregnante

$$\begin{array}{r} 3.2144 \text{ ml. de solución ----- } 0.1259 \text{ ml. de IPT} \\ 10 \text{ ml. de solución ----- } X \\ X = 0.3916 \text{ ml. de IPT, diluido en alcohol n-propílico} \end{array}$$

Para los otros soporte modificados se sigue la misma secuencia de cálculo.

La preparación del soporte modificado con 25 % peso de titania se realizó en dos etapas.

C. CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Mo Y NiMo POR EL MÉTODO SUCESIVO (SC).

Para la impregnación con molibdeno se uso como sal impregnante el heptamolibdato de amonio (HMA), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cuyo peso molecular es 1235.86 g/gmol.

Se considero una carga de molibdeno de 2.8 átomos/nm².

1 molécula de HMA = 7 átomos de Mo.

$$2.8 \times 10^8 \frac{\text{atomos Mo}}{\text{nm}^2} * \frac{1 \text{ molecula HMA}}{7 \text{ atomos de Mo}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molec. HMA}} * \frac{1,235.86 \text{ g. HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 8.207 \times 10^{-4} \text{ g. de HMA/m}^2$$

IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE SC/O.

$$8.207 \times 10^{-4} \frac{\text{g. de HMA}}{\text{m}^2} * \frac{174 \text{ m}^2}{1 \text{ g. soporte}} * 5 \text{ g. de soporte} = 0.7140 \text{ g. de HMA.}$$

$$\text{moles de HMA} = \frac{0.7140 \text{ g. HMA}}{1235.86 \text{ g/gmol}} = 5.7773 \times 10^{-4} \text{ moles de HMA.}$$

$$\text{Volumen de impregnación} = 5 \text{ g.} * 0.70 \text{ ml/g} = 3.5 \text{ ml.}$$

Concentración de la solución:

$$\frac{0.57773 \text{ mmoles HMA}}{3.5 \text{ ml.}} = 0.16508 \text{ mmol/ml.}$$

$$\text{mmol de HMA} = 0.16508 \frac{\text{mmol}}{\text{ml.}} * 10 \text{ ml.} = 1.6508 \text{ mmol de HMA.}$$

$$\text{g. de HMA} = 1.6508 \text{ mmol HMA} * \frac{1 \text{ mol}}{1,000 \text{ mmol}} * \frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} = 2.0401 \text{ g. de HMA.}$$

IMPREGNACIÓN DEL PROMOTOR Ni.

Para la impregnación con níquel, se usa la sal precursora de nitrato de níquel.

La carga del promotor níquel, en relación atómica, es:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.30$$

de donde los átomos de Ni a emplear son: Ni = 0.4286 Mo.

Cálculos realizados:

$$\text{g. de HMA} = 2.0401 \text{ g. de HMA en } 10 \text{ ml.}$$

$$\begin{aligned} 2.0401 \frac{\text{g. de HMA}}{10 \text{ ml.}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{1,235.86 \text{ g}} &= 0.001650 \text{ moles de HMA en } 10 \text{ ml.} \\ &= 0.0001650 \text{ moles de HMA en } 1 \text{ ml.} \end{aligned}$$

Para impregnar 3 g. de soporte SC/O con Mo se utilizaron 2.1 ml. de solución.

igual a 0.000346 moles de HMA.

$$0.000346 \text{ moles de HMA} * \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ molec. HMA}}{1 \text{ mol HMA}} * \frac{7 \text{ átomos Mo}}{1 \text{ molec. HMA}} = 1.46087 \times 10^{21} \text{ átomos de Mo.}$$

$$1.46087 \times 10^{21} \text{ átomos de Mo} * 0.4286 = 6.26132 \times 10^{20} \text{ átomos de Ni.}$$

$$6.26132 \times 10^{20} \text{ átomos de Ni} * \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos de Ni}} = 0.001039 \text{ moles de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O.}$$

Para 10 ml. de solución de = $0.49476 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}}$ de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
solución impregnante

$$\text{g. de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 4.9476 \text{ mmol} * \frac{1 \text{ mol}}{1,000 \text{ mmol}} * \frac{290.81 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.4388 \text{ g. de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

a disolver en 10 ml.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Antonymuthu Stanislaus y Barry H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1) (1994) 75-123
- (2) T. L. Ullman, SAE paper 89072, International fuel and lubricants meeting and exposition, Baltimore, M. D. september (1989) 26-28
- (3) P. Crow y B. Williams, *U. S. Oil Gas J.*, january 23 (1989) 15-18
- (4) Marc J. Ledoux y col., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100 N. 11-12 (1991)
- (5) Browne C. C. y Rossini F. D., *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 927
- (6) Constance Loeffler S. M. y Rossini F. D., *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1530
- (7) Speres D. M. y Rossini F. D., *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1723
- (8) Marc. Ledoux y Brahim Djellouli, *Applied catalysis* 67 (1990) 81-92
- (9) Katzer J. R. y Sivasubramanian R., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 20 (1979) 155
- (10) Kellet T. F. y col., *Hydrocarbon Process* 59 (1980) 139
- (11) Jamal A. Anabtani y col., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100 N. 11-12 (1991)
- (12) J. F. Le Page, *Applied Heterogenous Catalysis*, Institut Français du Pétrole Publications, Éditions Technip (1987)
- (13) Z. B. Wei y col., *Catalytic Science and Technology* Vol. 1 (1991)
- (14) J. Valyon y col., *React. Kinet. Catal. Letter* 38 (1989) 265
- (15) J. Brito y J. Loine, *Polyhedron* 5 (1986) 179
- (16) Ikai Wang y Rey Cheing Chang, *J. Catalysis* 117 (1989) 266-274
- (17) Rieck J. S. y Ball A. T., *J. Catalysis* 99 (1986) 262
- (18) Ichikawa N. y col., *J. Mol. Catalysis* 11 (1981) 167
- (19) H. Shimada, T. Sato, Y. Yushimura y col., *J. Catalysis* 110 (1988) 275
- (20) A. Nishijima, H. Shimada y Y. Yashimura, *International Conference on Coal Science*, Sydney (1985) 201
- (21) I. Muchidaj y K. Sakaniski, *Fuel* 66 N. 11 (1987) 1584
- (22) A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato y col., *Polyhedron* 5 N. 1-2 (1986) 243
- (23) González Cruz M. E., Tesis Licenciatura, Universidad Veracruzana, Veracruz, México (1993)
- (24) Stranick M. A., Houlla M. Y col., *J. Catalysis* 106 (1987) 362-368
- (25) Wei Zhabin y col., *Applied catalysis* 63 (1990) 305-317
- (26) Asunción Fernández y col., *J. Catalysis* 112 (1988) 489-494
- (27) Michael A. Stranick y col., *J. Catalysis* 125 (1990) 214-226
- (28) S. H. Overbury, P. A. Bertrand y G. A. Somarjai, *Chem. Res.* 75 5 (1975) 547
- (29) Xie You Chang, Gui Linlin, Lin Yingjun y col., *In Adsorption and Catalysis on Oxides Surfaces*, Che M., G. C., Eds.; Elsevier: Amsterdam (1985) 139
- (30) J. A. R. Van Veen y P. A. J. Henbriks, *Polyhedron* 5 1-2 (1986) 75
- (31) M. A. Luré, I. Z. Kuretz y col., *Kinetika i Kataliz* 32 3 (1991) 652-658
- (32) Bond G. C., Fuller M. J. y Molly L. R., in "Proceedings 6th international Congress an Catalysis, London 1976" (G. C. Bond, P. B. Wells y F. C. Tampkis Eds.) The Chemical Society London (1976) p. 356
- (33) H. Knözinger y P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 31
- (34) K. Y. S. Nag y E. Gulari, *J. Catalysis* 92 2 (1985) 340
- (35) G. C. Bond, *International Symposium on Metal-Support and Metal-Addition Efficient Catalysis Process*, Amsterdam (1982) p. 1
- (36) N. K. Nag, *J. Phys. Chem.*, 91 9 (1987) 2324
- (37) Antony Muthu Stanislaus y Barry H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 36 1 (1994) 75-123
- (38) Ajit V. Sapre y Bruce C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 68-73

- (39) Teh C. Ho, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1568-1572
- (40) M. Y. Asim y J. R. Voets, *Confronting New Challenges in Distillate Hydrotreating*, AM-87-59, NPRA Annual Meeting, March (1987)
- (41) D. C. Mc. Cullach, M. D. Edger y J. T. Pistorious, *High Severity Diesel Hydrotreating*, AM 87-58, NPRA Annual Meeting, March (1987)
- (42) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, Mc. Graw-Hill, New York (1977)
- (43) S. B. Jaffe, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 13 (1974) 34
- (44) Michael J. Girgis y Bruce C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021-2058
- (45) Frye C. G., Weitkamp A. W., *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 592-595
- (46) Frye C. G., Weitkamp A. W., *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 372-376
- (47) J. F. Patzer y col., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 4 (1979)
- (48) Vito La Vopa y col., *J. Catalysis* 110 (1988) 375-387
- (49) J. E. Massath y Miciukiewicz, *J. Catalysis* 101 (1986) 505-514
- (50) Broderick D. H. y col., *J. Catalysis* 37 (1982) 45-49
- (51) Desikan P., Amberg C. H., *Can. J. Chem.* 42 (1964) 843-850
- (52) Sapre A. V., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 86-94
- (53) Gultekin S. y col., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (1984) 179-181
- (54) P. Chou y M. A. Vannice, *J. Catalysis* 107 (1987) 129
- (55) A. T. Lapines y col., *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1026
- (56) G. Leitz y J. Volter, *In Mechanism of Hydrocarbon Reaction*; Elsevier, Amsterdam (1975) p. 151-162
- (57) J. J. Rooney y G. Webb, *J. Catalysis* 3 (1964) 488
- (58) J. J. Rooney, *J. Molecular Catalysis* 31 (1985) 147
- (59) Koel B. E. y col., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1988
- (60) Bertel F. y col., *Surf. Sci.* 172 (1986) L 515
- (61) Lin R. F. y col., *Surf. Sci.* 134 (1983) 16
- (62) Koel B. E. y col., *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2949
- (63) C. Huang K. Wang y H. W. Heynes, *In Liquid Fuels from Coal* (R. T. Ellington, Ed.) Academic Press, New York, 1977 p. 63
- (64) A. W. Weitkamp, *Advances of catalysis*, 18 (1968) 1-110
- (65) C. Moreau y P. Geneste, *Factors of facting the reactivity of organic model compounds in hydrotreating reactions, in theoretical aspects of heterogenous catalysis* (J. B. Moffat, Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, (1990) p. 256
- (66) Volter J., *J. Catalysis* 3 (1964) 297
- (67) M. Zdrzil, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 200 N. 11-12 (1991)
- (68) A. V. Spare y B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20 (1981) 68
- (69) S. S. Chan, I. E. Wachs y col., *J. Catalysis* 92 (1985) 1-10
- (70) B. S. Cheffer, P. Molhach y J. A. Moulijn, *Applied catalysis* 46 (1989) 11
- (71) C. N. Satterfiel y J. F. Cocchetto, *IEC Proc. Des. Dev.*, 20 (1981) 83
- (72) C. N. Satterfiel y S. H. Yang, *IEC Proc. Des. Dev.*, 23 (1984) 11
- (73) Lo H., Ph. D. Thesis, University of Delaware (1981)
- (74) Bliinde M. V., Ph. D. Dissertacion, University of Delaware, New York (1979)
- (75) Sapre A. V., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 68-73
- (76) Morrison T. R., Boyd N. R., *Quimica organica*, Addison-Woley Iberoamericana E.U.A (1990)
- (77) Hatch L. F., *Hydrocarbon Process Petrol. Refiner* 42 N. 3 (1963) 113
- (78) Gates B. C. y col., *Chemistry of Catalytic Process*, Mc. Graw Hill, New York (1979)
- (79) Shih y col., *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 22 (1977) 919-940
- (80) Broderick D. H. y Gates B. C., *AIChE J.* 27 (1981) 663

- (39) Teh C. Ho, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1568-1572
- (40) M. Y. Asim y J. R. Voes, *Confronting New Challenges in Distillate Hydrotreating*, AM-87-59, NPRA Annual Meeting, March (1987)
- (41) D. C. Mc. Cullach, M. D. Edger y J. T. Pistorious, *High Severity Diesel Hydrotreating*, AM 87-58, NPRA Annual Meeting, March (1987)
- (42) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y T. K. Sherwood, *The properties of gases and liquids*, Mc. Graw-Hill, New York (1977)
- (43) S. B. Jaffe, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 13 (1974) 34
- (44) Michael J. Girgis y Bruce C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021-2058
- (45) Frye C. G., Weitkamp A. W., *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 592-595
- (46) Frye C. G., Weitkamp A. W., *J. Chem. Eng. Data* 14 (1969) 372-376
- (47) J. F. Patzer y col., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 18 4 (1979)
- (48) Vito La Vopa y col., *J. Catalysis* 110 (1988) 375-387
- (49) J. E. Massath y Miciukiewicz, *J. Catalysis* 101 (1986) 505-514
- (50) Broderick D. H. y col., *J. Catalysis* 37 (1982) 45-49
- (51) Desikan P., Amberg C. H., *Can. J. Chem.* 42 (1964) 843-850
- (52) Sapre A. V., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 86-94
- (53) Gultekin S. y col., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23 (1984) 179-181
- (54) P. Chou y M. A. Vannice, *J. Catalysis* 107 (1987) 129
- (55) A. T. Lapines y col., *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1026
- (56) G. Leitz y J. Volter, *In Mechanism of Hydrocarbon Reaction*; Elsevier, Amsterdam (1975) p. 151-162
- (57) J. J. Rooney y G. Webb, *J. Catalysis* 3 (1964) 488
- (58) J. J. Rooney, *J. Molecular Catalysis* 31 (1985) 147
- (59) Koel B. E. y col., *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1988
- (60) Bertel F. y col., *Surf. Sci.* 172 (1986) L 515
- (61) Lin R. F. y col., *Surf. Sci.* 134 (1983) 16
- (62) Koel B. E. y col., *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2949
- (63) C. Huang K. Wang y H. W. Heynes, *In Liquid Fuels from Coal* (R. T. Ellington, Ed.) Academic Press, New York, 1977 p. 63
- (64) A. W. Weitkamp, *Advances of catalysis*, 18 (1968) 1-110
- (65) C. Moreau y P. Geneste, *Factors of facting the reactivity of organic model compounds in hydrotreating reactions, in theoretical aspects of heterogenous catalysis* (J. B. Moffat, Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, (1990) p. 256
- (66) Volter J., *J. Catalysis* 3 (1964) 297
- (67) M. Zdrzil, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 200 N. 11-12 (1991)
- (68) A. V. Spare y B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20 (1981) 68-73
- (69) S. S. Chan, I. E. Wachis y col., *J. Catalysis* 92 (1985) 1-10
- (70) B. S. Cleaveffer, P. Molhach y J. A. Mouljin, *Applied catalysis* 46 (1989) 11
- (71) C. N. Satterfiel y J. F. Cocchetto, *IEC Proc. Des. Dev.*, 20 (1981) 83
- (72) C. N. Satterfiel y S. H. Yang, *IEC Proc. Des. Dev.*, 23 (1984) 11
- (73) Lo H., *Ph. D. Thesis*, University of Delaware (1981)
- (74) Bhide M. V., *Ph. D. Dissertacion*, University of Delaware, New York (1979)
- (75) Sapre A. V., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 68-73
- (76) Morrison T. R., Boyd N. R., *Química organica*, Addison-Wesley Iberoamericana E.U.A (1990)
- (77) Hatch L. F., *Hydrocarbon Process Petrol. Refiner* 42 N. 3 (1963) 113
- (78) Gates B. C. y col., *Chemistry of Catalytic Process*, Mc. Grav Hill, New York (1979)
- (79) Shih y col., *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 22 (1977) 919-940
- (80) Broderick D. H. y Gates B. C., *AIChE J.* 27 (1981) 663

- (81) Satterfield C. N., Modell M. y col., *AIChE J.* 21 (1975) 1100
- (82) Shan Hsi Yang y Charles N. Satterfield, *J. Catalysis* 81 (1983) 168-178
- (83) Lipsch J. M. y J. G. Suhuit, *J. Catalysis* 15 (1969) 174-178
- (84) Muralidhar G., Massoth F. E. y col., *Prer.-Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 27 (1982) 722-731
- (85) S. Rajagopal y col., *J. Catalysis* 137 (1992) 453-461
- (86) Harold Kwart y col., *J. Phys. Chem.* 82 (1982) 2641-2646
- (87) A. Olalde y G. Perot, *Applied catalysis* 13 (1985) 373-384
- (88) N. Y. Topsøe y H. Topsøe, F. E. Massoth, *J. Catalysis* 119 (1989) 252
- (89) D. L. Trim y col. (Editor). *Catalysts in Petroleum Refining* (1989) 233, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1990)
- (90) M. F. Wilson y col., *J. Catalysis* 95 (1985) 155-166
- (91) P. A. Spevack y N. S. Mc. Intyre, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 9029-9035
- (92) Topsøe N. Y. y Topsøe H., *J. Catalysis* 84 (1983) 386
- (93) Chin-Lin O'Yaung, Chau-Hwa Yang y col., *J. Catalysis* 113 (1988) 307-316
- (94) B. Siceffer, J. J. Heijeinga y J. A. Mouljin, *J. Phys. Chem.* 91 (1981) 4752-4759
- (95) Calvin H. Bartholomew, *J. Catalysis* 45 (1976) 41-53
- (96) Jeziorowski H. y Knozinger H., *J. Phys. Chem.* 83 (1977) 1166
- (97) Gil Llambias F. J., Mandierez S. y col., *Applied catalysis* 8 (1983) 335
- (98) López Cordero R., Esquivel N. y col., *Applied catalysis* 48 (1989) 341
- (99) A. Spejakina, R. Karoljewa y col. (Editores), *Proc. Vth Int. Symp. Heterog. Catal.*, Varna Bulgaria (1983) p. 353
- (100) Tenorio López J. A., Tesis Licenciatura, Universidad Veracruzana, Veracruz, México (1992)
- (101) J. Ramírez, R. Cuevas y col., *Applied catalysis* 71 (1991) 351
- (102) Ermanno A., John B. P. y col., *J. Catalysis* 130 (1991) 359-373
- (103) Krylov A. V., *Catalysis by nonmetals*, Academic Press, New York (1970)
- (104) Anpo M., Tanashasni I. y Kubakawa Y., *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3440
- (105) Y. C. Liu, G. L. Griffin y col., *J. Catalysis* 94 (1985) 108-119
- (106) J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipo, *J. Catalysis* 136 (1992) 41
- (107) S. Danyanova, A. Spajakina y K. Jiratova, *Applied catalysis* 125 (1995) 257-269
- (108) J. Medema, C. Van Stam y col., *J. Catalysis* 53 (1978) 386-400
- (109) H. Knözinger y H. Jeziorawki, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 519
- (110) Chan S. S., Wach I. E. y col., *J. Phys. Chem.* 88 (1981) 5831
- (111) Ng K. Y. S. y S. Gulari E., *J. Catalysis* 92 (1985) 340
- (112) Cheng C. P. y P. Scharader G. L., *J. Catalysis* 60 (1979) 276
- (113) Zingg D. S., McKovsky L. E. y col., *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2898
- (114) Stencel J. M., Makovsky L. E. y col., *J. Catalysis* 90 (1984) 314
- (115) Perry A. Spevack y N. S. McIntyre, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11020-11030
- (116) Giordano N., Bart J. C. J. y col., *J. Catalysis* 36 (1975) 81
- (117) Williams C. C., Ekerdt J. G. y col., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8781
- (118) J. Leyrer, M. I. Zaki y H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4775-4780
- (119) Müller R., Weinstock y col., *Appl. Spectrosc.* 27 (1973) 257
- (120) Mattes R., Bierbüsse y col., *Anorg. Allg. Chem.* 385 (1971) 230
- (121) Dufresne P., Payen E. y col., *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2344
- (122) Jeziorowski H., Knozinger H. y col., *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1825
- (123) Knozinger H. y Jeziorowski H., *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2002
- (124) Helge Jeziorowski, Helmut Knozinger y col., *J. Catalysis* 80 (1983) 286-295
- (125) John M. Stencel, *Raman Spectroscopy for Catalysis*, Van Nostrand Reinhold, U.S.A (1990)
- (126) Gerd Wedler, *Chemisorption: An Experimental Approach*, Butterworth & Co. Publishers Ltd. Great Britain (1976)

- (127) Bodrero A. T., Berthalamew C. H. y Prott K. C., *J. Catalysis* 78 (1982) 253
(128) Millman W. S. y Hall W. K., *J. Catalysis* 59 (1979) 311
(129) Lombardo E. A., La Jacono M. y Hall W. K., *J. Catalysis* 78 (1982) 380
(130) Liu H. C. y Weller S. W., *J. Catalysis* 66 (1980) 65
(131) Zmierczak W., Murali Dher G. y Massoth F. E., *J. Catalysis* 77 (1982) 432
(132) Daly F. P., Ando H. y col., *J. Catalysis* 108 (1987) 1401
(133) Juzset Valyan y Keith Hall, *J. Catalysis* 84 (1983) 216-228
(134) Jung H. J., Schlmitt J. L., y Ando H., "Proceeding, 4th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum," p.246 Climax Molybdenum Co. Ann Arbor MI, (1982)
(135) Zhuang Shuxion, W. Keith Hall y col., *J. Catalysis* 100 (1986) 167-175
(136) Valyon J. y Hall W. K., *J. Catalysis* 84 (1983) 216
(137) Delgado E., Fuentes G. A. Y col., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1987) 735
(138) F. P. Daly, *J. Catalysis* 116 (1989) 600-603
(139) Topsøe H., Candia R. y col., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 783
(140) Miciukiewicz J., Zwierzak W. y Massoth F. E., *Bull. Soc. Chem. Belg.* 96 (1987) 915
(141) Saini A. R., Johnson B. G. y Massoth F. E., *Applied catalysis* 40 (1988) 157
(142) Yasuaki Okamoto, Akinori Maezawa y Toshinobu Imanaka, *J. Catalysis* 120 (1989) 29-45
(143) Voorhoeve R. J. y H. Stuver, *J. Catalysis* 23 (1971) 228-243
(144) M. L. Vrinat, *Applied catalysis* 6 (1993) 137
(145) H. Topsøe y B. S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 395
(146) Harris S. y Chianelli R. R., *J. Catalysis* 98 (1986) 17
(147) Nan Yu Topsøe y Henrik Topsøe, *J. Catalysis* 77 (1982) 293-296
(148) L. Portela, P. Grange y B. Delmon, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 37 4 (1995) 694-731
(149) Girgis J. M., Gates C. B., *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 9 (1991) 2021
(150) M. Kausathana y col., *Applied catalysis* 80 (1992) 99
(151) Constantinides A., *Applied Numerical Methods with Computer.* Mc. Graw Hill, Singapur (1977)
(152) Marquart D. W., *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431
(153) F. E. Massoth y J. Miciukiewicz, *J. Catalysis* 101 (1986) 505-514
(154) Ahuja S. P., Ph D. Thesis, Paris (1967)
(155) Kuichi Okada, Atsushi Satsuma y col., *Catalytic Science and Technology* Vol. 1 (1991) 507
(156) Wambeke A. y col., *J. Catalysis* 109 (1981) 320-328
(157) Kastolan S. y col., *J. Catalysis* 124 (1990) 12-21
(158) Jalowiecki-Duhamel y col., *J. Catalysis* 129 (1991) 511-518
(159) R. Badilla-Ohlbaum, H. J. Neuburg y col., *J. Catalysis* 47 (1977) 273-279
(160) Wei Zhaobin, Xin Qin y Guo Xiexion, *Applied catalysis* 75 (1991) 179-191
(161) Candia R., Sorensen O., Villadsen J. y col., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 763
(162) Seo Il Kim y Seang Ihl Woo, *J. Catalysis* 133 (1992) 124-135
(163) Harris S. y Chianelli R. R., *J. Catalysis* 86 (1984) 400
(164) Yasuaki Okamoto, Mitsuhiro Odawara y col., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 3703-3712
(165) V. H. Debear, M. J. M. Vander Aalst y col., *J. Catalysis* 43 (1976) 78-79
(166) Van Sint Fiet, T. H. M., Ph D. Thesis (in Dutch), Eindhoven, The Netherlands (1973)
(167) Aveston J., Anacker E. W. y Jojinson J. S., *Inorg. Chem.* 3 (1964) 735
(168) Hanig D. S. y Kustina K., *Inorg. Chem.* 11 (1972) 65
(169) Li Wang y W. Keith Hall, *J. Catalysis* 77 (1982) 232-241
(170) P. Gajardo, A. Mathieux, P. Grange y B. Delmon, *Applied catalysis* 3 (1982) 347
(171) Jeriorowski H. y Knözinger H., *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1166
(172) Philip C. H. Mitchell, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol. A15 Barbara Elvers. Stephen Hawkins, Gail Seulz (Ed.) VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (Federal Republic of Germany) 1990 pp. 675-682

-
- (173) Abhay Kumar, Ph. D. University of Illinois, Chicago (1990)
- (174) N. R. Gazimzyanov, V. I. Mikhailov y I. I. Zadko, *Kinetika i Kataliz* 33 4 (1992) 737-743
- (175) R. Prins, *Advances in Catalyst Design*. M. Graziani y C. N. Rao Editores, World Scientific Publishing Co. (1991) 42-66
- (176) Delmon B., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 88 (1979) 979
- (177) Duchet J. C., Van Oers E. M. y col., *J. Catalysis* 80 (1983) 386
- (178) Hegenbach G., Courty P. y Delmon B., *J. Catalysis* 31 (1973) 264
- (179) Despack S. Thakur, *J. Catalysis* 94 (1985) 310-312
- (180) C. P. Chang y G. L. Schrader, *J. Catalysis* 60 (1979) 276-294
- (181) D. Nicholls: *The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel*, Pergamon Text in Inorganic Chemistry, Vol. 24, Pergamon Press, Oxford 1975
- (182) Cotton y Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa, México (1981)
- (183) James E. Huheey, *Química Inorgánica*, Ed. Harla, México (1981)
- (184) Keit Lascelles, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* Vol. A15 Barbara Elvers, Stephen Hawkins, Gail Sculz (Ed.) VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (Federal Republic of Germany) 1990 pp. 237
- (185) H. Kwart, G. C. A. Schuit y B. C. Gates; *J. Catalysis* 61 (1980) 128
- (186) L. L. Garnett y W. A. Sollich, *J. Catalysis* 2 (1963) 339
- (187) A. L. Farragher y P. Cossee, *Proc. 5th. Int. Cong. Cat. (J. W. Hightower Ed.)* North Holland, Amsterdam (1973) p. 1301
- (188) P. Ratnasamy y S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 3 (1980) 401-429
- (189) R. W. Phillips y A. A. Fote, *J. Catalysis* 41 (1976) 168
- (190) A. Takeuchi, K. Tanaka y col., *J. Catalysis* 40 (1975) 94
- (191) Paul Grange, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 21 1 (1980) 135-181
-