

00579 6

25



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE  
CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO  
SOPORTADOS SOBRE ALUMINA  
RECUBIERTA POR 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 :**

**MARTHA EUGENIA GONZALEZ CRUZ**



**MEXICO, D. F.**

**1996**

**TESIS CON  
FALLA DE 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. Rafael Herrera Nájera
Primer Vocal	Dr. Todor Dimitrov Halatchev
Secretario	Dr. Adrián Benitez Patricio
Primer Suplente	Dr. Mario Vizcarra Mendoza
Segundo Suplente	Dra. Tatiana Klimova Barestneva

**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. Martha Eugenia González Cruz

## DEDICATORIAS

### A DIOS

A MI MADRE: **Nidia Ma. Cruz Aguirre**

Por compartir y motivar mis aspiraciones y proyectos. Gracias por la fe y confianza que haz depositado en mí. Quiero decirte que para mí eres lo más maravilloso y que atesoro la vida que me has dado.

A MI PADRE: **Dr. Luis González Roque (†)**

Aunque siempre estas conmigo, se que esto te hubiera llenado de orgullo. Te extraño!

### A MIS HERMANOS:

**Lucia Guadalupe, Ana Luisa y Luis Manuel**

Por su invaluable apoyo e interés, porque compartimos juntos nuestros sueños y anhelos, alentándonos mutuamente para alcanzarlos.

**María y Eduardo**

Gracias por el apoyo incondicional, por compartir tantos momentos maravillosos, por impulsarme para buscar y alcanzar más éxitos, y mayor felicidad.

**Nydia y Miguel**

Por permitirme formar parte de los momentos felices y difíciles que han tenido que enfrentar, enseñándome que siempre debemos de luchar juntos para alcanzar lo que deseamos.

**Adela y Ulises**

Sinónimos de amistad, cariño, compañía, apoyo sincero y sin límites, en cualquier momento. Gracias "Gordos".

A MIS SOBRINOS: **María Eugenia, Miguel Armando, Nidia Teresa y Nidia Cristina**

Quienes tienen un lugar muy especial en mi vida, ya que con su inocencia llenan mi corazón de ternura, alegría, risas y amor.

A TODOS USTEDES TODO MI AMOR

A MIS TIOS, PRIMOS Y SOBRINOS: Gracias.

A MIS AMIGOS: **Luisa y Yadira**

**Silvia, Aida, Lucia y Dora**

**José Luis y Sagrario**

**Xiomara, María Antonia, Imelda y Javier.**

Por disfrutar tantas cosas similares y por compartir muchos momentos maravillosos, divertidos y difíciles. Compañías sinceras en todo momento. GRACIAS POR PERMITIRME SER SU AMIGA.

## AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Jorge F. Ramírez Solís**, director de esta tesis, a quien agradezco su apoyo ilimitado, paciencia y confianza, además, de haberme brindado la oportunidad de aprender de él.

Al equipo de trabajo de UNICAT: Dr. Adrián Benitez Patricio, Dra. Tatiana Klimova Barestneva, Dr. Todor Dimitrov Hlatchev, M. en I. Q. Luis Cedeño Caero, M. en I. Q. Rogelio Cuevas García, e I. Q. Perla Castillo Villalón, por su vocación de instruir, de orientar y de entregar sus conocimientos para formar profesionistas útiles a la sociedad.

A los sinodales, por su paciencia en la lectura de este trabajo, así como por sus valiosos comentarios.

Por el trabajo interdisciplinario de la presente tesis, tuve la necesidad de interaccionar con un gran número de personas que siempre estuvieron dispuestas a ayudarme de manera desinteresada, por tal motivo agradezco la cooperación técnica de las siguientes personas:

Al laboratorista Guillermo Costilla M., por su amistad y colaboración técnica.

Al M. en I. Q. Luis Cedeño Caero, por su colaboración, la cual es parte fundamental en las bases de este trabajo, así, como por las facilidades otorgadas para realizar las técnicas de TPD y TPR, además, de que siempre que me surgieron dudas, me ayudó a resolverlas con gran paciencia. Gracias por su amistad.

A la I. Q. Perla Castillo Villalón y a la I. Q. Virginia Ortiz Carballo, por la obtención de los resultados de infrarrojo.

Al M. en I. Q. Rogelio Cuevas García, por el apoyo otorgado durante la realización de la prueba de actividad, así como por sus valiosos comentarios.

A la Dra. Tatiana Klimova Barestneva y al Dr. Adrián Benitez Patricio, por su apoyo e interés.

Al Dr. Victor M. Castaño Meneses del Instituto de Física de la U.N.A.M. (IFUNAM), por su apoyo ilimitado para facilitar el acceso a las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos x (DRX) y fotografía.

Al M. en C. Ventura Rodríguez Lugo, por su importante colaboración en la obtención de los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de difracción de rayos x (DRX).

A la M. en C. Jaqueline Cañetas, Sr. Edilberto Hernández y al Sr. Pedro Mexia técnicos del IFUNAM, por la asesoría y manejo de los equipos de SEM, DRX y de fotografía respectivamente.

Al Dr. Armando Vázquez del IFUNAM, por la obtención de las fotos de microscopía electrónica de transmisión de los soportes.

A la Dra. Patricia Santiago y al Sr. Luis Rendon, por la realización de las micrografías de microscopía electrónica de alta resolución (HREM).

Al Dr. Antonio López-Agudo, del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid, España, por la determinación de área superficial, volumen y diámetro de poros de los soportes y catalizadores.

Al Dr. Michel Vrinat y la Dra. Michel Breyse, por los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS) realizados a los catalizadores en el Institut de Recherches Sur La Catalyse Villeurbanne, Francia.

Al M. en I. Q. José Alfredo Tenorio López, por su apoyo y valiosos comentarios sobre el presente trabajo. Pero sobre todo gracias por tu amistad.

A mis compañeros del laboratorio UNICAT: Yadira, Aida, Dora, Marcela, Emiliana, Verónica, Tenorio, Rufino, Horacio, Angel, Guillermo, Marco, Leodegario, Gabriel, Rodolfo, Toño, Carlos, Alan y a muchos otros que escapan de mi memoria o que actualmente ya no están. Quienes, que con su compañerismo y alegría, facilitan y mejoran los "cortos momentos" de estancia en el laboratorio, que requiere un trabajo de investigación de la naturaleza que realizamos. Gracias por brindarme su amistad.

Para la realización del presente trabajo científico se requirió de el apoyo de varias instituciones:

Al CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Al convenio PEMEX-IMP-UNAM por el apoyo económico aportado para la realización de este trabajo.

A DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto DGAPA IN301493.

Finalmente, agradezco a la **Universidad Nacional Autónoma de México** por haberme dado la oportunidad de realizarme profesionalmente, en especial al Departamento de Ingeniería Química.

---

## INDICE

RESUMEN.....	i
INTRODUCCION.....	1
<b>CAPITULO I ANTECEDENTES.....</b>	<b>4</b>
1.1. Reacción de hidrodesulfuración.....	4
1.2. Catalizadores.....	6
1.2.1. Función del soporte.....	7
1.2.2. Propiedades de la alúmina como soporte.....	8
1.2.3. Propiedades de la titania como soporte.....	8
1.2.4. Soportes alúmina-titania.....	9
1.2.5. Catalizadores Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Mo/TiO <sub>2</sub> .....	9
1.2.6. Catalizadores Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	10
1.2.7. Catalizadores Mo depositados en alúmina modificada con titania.....	11
1.3. Objetivo del trabajo.....	11
<b>CAPITULO II DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>13</b>
2.1. Preparación experimental de los soportes catalíticos.....	13
2.2. Preparación experimental de los catalizadores.....	17
2.2.1. Catalizadores de Mo.....	17
2.2.2. Catalizadores NiMo.....	17
2.3. Caracterización de soportes y catalizadores.....	18
2.3.1. Area superficial.....	19
2.3.2. Difracción de rayos x (DRX).....	20
2.3.3. Acidez superficial.....	20
2.3.3.1. Titulación potenciométrica.....	20
2.3.3.2. Desorción a temperatura programada (TPD).....	21
2.3.4. Reducción a temperatura programada (TPR).....	22
2.3.5. Microscopía electrónica.....	23
2.3.5.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	23
2.3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	24
2.3.5.3. Microscopía electrónica de alta resolución (HREM).....	24
2.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS).....	25
2.3.7. Espectroscopía de infrarrojo (IR).....	26
2.4. Actividad catalítica.....	27
2.4.1. Equipo utilizado.....	27
2.4.2. Activación del catalizador.....	30
2.4.3. Prueba de actividad de los catalizadores.....	31
2.4.4. Velocidad de reacción.....	32

---

<b>CAPITULO III</b>	<b>CARACTERIZACION.....</b>	<b>37</b>
3.1.	Caracterización de soportes y catalizadores .....	37
3.1.1.	Area superficial .....	37
3.1.2.	Difracción de rayos x (DRX).....	39
3.1.3.	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	43
3.1.4.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	45
3.1.5.	Acidez superficial.....	49
3.1.5.1.	Titulación potenciométrica.....	49
3.1.5.2.	Desorción a temperatura programada (TPD).....	51
3.1.6.	Reducción a temperatura programada (TPR).....	56
3.1.7.	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS).....	70
3.1.8.	Espectroscopia de infrarrojo (IR).....	78
3.1.9.	Microscopia electrónica de alta resolución (HREM).....	88
<b>CAPITULO IV</b>	<b>ACTIVIDAD CATALITICA.....</b>	<b>92</b>
4.1.	Catalizadores de molibdeno.....	92
4.2.	Catalizadores níquel molibdeno.....	94
<b>CAPITULO V</b>	<b>DISCUSION DE RESULTADOS.....</b>	<b>96</b>
5.1.	Soportes.....	96
5.2.	Catalizadores oxidados.....	101
5.3.	Catalizadores NiMo/Al-Ti (x) sulfurados.....	104
5.4.	Actividad catalítica de Mo/Al-Ti (x).....	109
5.5.	Actividad catalítica de NiMo/Al-Ti (x).....	111
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>116</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>		<b>118</b>
<b>APENDICE.....</b>		<b>123</b>
1.-	Cálculo de la monocapa teórica de titania en la alúmina.....	123
2.-	Cálculos para la preparación de los soportes.....	124
3.-	Cálculos para la preparación de catalizadores.....	125
4.-	Determinación de la acidez superficial por TPD.....	127
5.-	Determinación del grado de reducibilidad total por TPR.....	128
6.-	Cálculo de la velocidad de reacción específica.....	131
7.-	Cálculo de la velocidad de reacción intrínseca.....	134
8.-	Determinación de la energía de activación.....	137
9.-	Determinación de la relación S/Mo.....	139



# RESUMEN

---

## RESUMEN

El tema central de la presente tesis se enfoca al estudio de la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de tiofeno que presentan los catalizadores Mo y NiMo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina recubierta con diferentes cantidades de titania en comparación a los catalizadores de Mo y NiMo depositados en  $\gamma$ -alúmina.

Los soportes modificados fueron preparados por impregnación de la  $\gamma$ -alúmina con una solución de isopropóxido de titanio y alcohol n-propílico, al cabo de la cual se deja reposar a temperatura ambiente. Para favorecer la formación de  $Ti(OH)_4$  se humidifica y se seca, por último se calcina para obtener el óxido de titanio ( $TiO_2$ ) sobre la superficie de la  $\gamma-Al_2O_3$ . Como la etapa de humidificación es una de las que mayor influencia tiene sobre la dispersión del  $TiO_2$  sobre la superficie de la  $\gamma-Al_2O_3$  se emplearon dos métodos de hidrólisis diferentes. Los catalizadores de Mo y NiMo depositados sobre estos soportes, fueron preparados por el método de impregnación sucesiva.

La reacción estudiada fue la hidrodesulfuración de tiofeno a diferentes temperaturas y a presión atmosférica, empleando para ello un reactor diferencial.

Los catalizadores de Mo y NiMo depositados sobre  $\gamma-Al_2O_3$  modificada con  $TiO_2$  presentan una mayor actividad que los catalizadores soportados sobre  $\gamma-Al_2O_3$ . Para tratar de explicar esto, se realizaron diversas caracterizaciones tanto a los soportes como a los catalizadores de Mo y NiMo.

La presente tesis esta estructurada de la siguiente manera: en el capítulo I se presentan los mecanismos probables para la hidrodesulfuración de tiofeno y algunos de los antecedentes para los catalizadores Mo y NiMo depositados en soportes de alúmina, titania y titania-alúmina, lo cual permitió proponer el objetivo de este trabajo de investigación. El capítulo II describe el trabajo experimental realizado para la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores. Además, se habla acerca de la reacción prueba utilizada para evaluar la actividad de los catalizadores. En el capítulo III se dan los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los soportes y catalizadores, y en el capítulo IV se muestran los resultados de actividad catalítica para los catalizadores estudiados. La discusión de los resultados de actividad con los resultados obtenidos en las caracterizaciones se presentan en el capítulo V. Finalmente se presentan las conclusiones de este trabajo y la bibliografía consultada. Los cálculos realizados se presentan en el apéndice.

Como resultado de este trabajo se puede decir que los catalizadores a base de Mo y NiMo soportados sobre alúmina recubierta con titania presentan una alternativa interesante como catalizadores de hidrodesulfuración, ya que se conservan las propiedades de área y porosidad de los catalizadores con soportes de alúmina y al mismo tiempo se mejoran las propiedades químicas del soporte.

---

# **INTRODUCCION**

---

## INTRODUCCION

La industria del petróleo se enfrenta a exigencias mucho más severas que se empiezan a imponer a los carburantes, cómo son una disminución en el contenido de azufre y aromáticos. Por otra parte, se observa una deterioro en la calidad de los petróleos crudos que alimentan dicha industria, ya que estos contienen altas concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y aromáticos. Por eso los procesos de hidrotratamiento tienen una importancia aun mayor en los procesos de refinación.

Los procesos de hidrotratamiento (HDT) son aplicados a procesos donde se desea purificar un residuo por medio de la reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador. Los procesos que se llevan a cabo durante el HDT reciben diferentes nombres, según sea la reacción empleada para eliminar al compuesto deseado:

Nombre de la reacción		Compuesto a eliminar
Hidrodesulfuración	HDS	Azufre
Hidrogenitrogenación	HDN	Nitrógeno
Hidrodesmetalización	HDM	Metales (V, Ni, etc.)
Hidrodesoxigenación	HDO	Oxígeno
Hidrogenación	HYD	Aromáticos, olefinas

Los procesos convencionales de HDT pueden desulfurar destilados del petróleo. A partir del año de 1964 se inició en México la operación de la primera unidad de HDS, la importancia de este proceso ha ido creciendo día con día, debido a que la demanda por destilados bajos en S se incrementa como consecuencia de un mayor interés en la protección del medio ambiente.

La HDS catalítica es un proceso de utilidad fundamental en el campo de la refinación del petróleo, mediante el cual se efectúa la eliminación de compuestos de azufre contenidos en las diferentes fracciones del petróleo, por medio de la reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación en un reactor de lecho fijo. Estas reacciones son exotérmicas del tipo hidrogenólisis, las cuales se caracterizan por el rompimiento del enlace C-S, seguida por la saturación de las valencias libres, así cómo de los dobles enlaces y el desprendimiento de ácido sulfhídrico.

El azufre esta presente en fracciones del petróleo formando una gran variedad de compuestos que van de los mercaptanos, los más sencillos, hasta los asfáltenos que son los más complejos. En general, al aumentar el punto de ebullición de la fracción del petróleo aumenta la proporción de azufre en ella, así cómo la complejidad de las moléculas que lo contienen. Además se tiene que entre más pesada sea la fracción, mayor es la dificultad de eliminar el S, pues éstos contienen compuestos de S de mayor peso molecular que son más difíciles de eliminar. Por otra parte estas fracciones llevan mayor cantidad de otros contaminantes cómo: nitrógeno, oxígeno y metales.

---

¿ Por qué se deben de eliminar los compuestos de azufre? Algunos de los motivos son los mencionados a continuación:

- a) Si no es eliminado se incrementan los costos de operación debido a que el azufre provoca problemas de corrosión en los equipos de proceso.
- b) La presencia de azufre en los productos disminuye su calidad. Al eliminarlo se mejora su calidad, esta mejora puede ser en olor, color, estabilidad en el almacenamiento, aumento en la susceptibilidad al plomo y mejor calidad de ignición.
- c) La necesidad de eliminar el azufre al máximo, en las fracciones que se someten al proceso de reformación, ya que si el contenido de S es grande (mayor de 10 ppm), el catalizador de platino se envenena por formación de sulfuro de platino, que no tiene actividad deshidrogenante. La disponibilidad, a bajo precio, de grandes volúmenes de hidrógeno en las refinerías, por el proceso de reformación catalítica.
- d) El alto contenido de azufre en la gasolina afecta al motor, al escape y al aceite de los automóviles.
- e) El uso de combustibles con alto contenido de azufre provoca la formación de  $SO_2$ , el cual contribuye a la contaminación del aire, además de afectar al medio ambiente, daña al sistema respiratorio afectando la salud, la calidad de vida y el bienestar humano.

Dentro de la variedad de cortes del petróleo que pueden hidrodesulfurarse se encuentran los siguientes: naftas, diesel, gasóleos, querosinas, turbosinas, aceites lubricantes, aceites cíclicos y residuos.

En lo que respecta al catalizador, se sabe en teoría que muchos óxidos metálicos, como los de vanadio, cromo, etc. son capaces de desulfurar, pero en la práctica, los catalizadores más empleados contienen fundamentalmente óxidos de W o Mo, junto con Co y Ni como promotores, todos ellos depositados sobre alúmina, los cuales son pretratados con una corriente de  $H_2$  y de  $H_2S$  para obtener la fase activa  $MoS_2$  ( $WS_2$ ).

Se sabe que los catalizadores tipo CoMo tienen una actividad más alta, los catalizadores tipo NiMo son menos activos, pero son muy recomendados porque poseen una capacidad más efectiva para eliminar Nitrógeno. Se aconseja utilizar catalizadores de este tipo cuando la fracción del petróleo por tratar sea particularmente rica en compuestos nitrogenados. Este tipo de catalizadores se puede aplicar en reacciones de HDS cuando los cortes a tratar sean: (a) querosinas para obtener turbosinas, tractomex y diáfanos; (b) gasóleo ligero para la producción de combustibles para turbinas, diesel; y (c) en general a combustibles que requieren una eliminación de azufre para el mejoramiento de su calidad.

La demanda por destilados bajos en S se incrementa debido a el aumento en el interés en la protección del medio ambiente, en lo que concierne a las emisiones de los motores.

Es conocido que combustibles destilados bajos en azufre (0.05% en peso de S) pueden reducir significativamente la contribución de partículas de sulfatos de las emisiones de los motores diesel (1). Las especificaciones del diesel, por ejemplo, son más exigentes. Desde octubre de 1993 en los Estados Unidos, el contenido de S del diesel usado para transitar en

carreteras esta limitado a 0.05% en peso. Actualmente el contenido máximo de S en el oeste de Europa es de 0.2-0.3% en peso, dependiendo del país, pero la especificación impuesta por la Unión Europea para el 1 de octubre de 1996 para 3 clases de diesel standard son: diesel clase 1 y 2, los cuales pueden ser usados para transportación en autobuses y carros en zonas urbanas los límites serán respectivamente 0.001 y 0.03% en peso de S; el diesel clase 3 para aplicación en carreteras 0.05% en peso de azufre (2). La norma oficial en Estados Unidos para la gasolina a partir de 1994, señala que este combustible debe contener un índice mínimo recomendado de 1,000 ppm de S para ser considerado un buen producto. En este sentido en México, actualmente solo la gasolina pemex nova (1,264 ppm de S) podría estar por arriba de esta norma, ya que las gasolinas pemex magna y pemex premium contienen 870 y 315 ppm de S respectivamente.

Estas restricciones han llevado a los grupos de investigación ha tratar de mejorar los procesos de hidredesulfuración. Las condiciones de operación han sido ampliamente estudiadas y se ha establecido el rango de operación dependiendo de los cortes ha tratar. Se ha intentado buscar nuevos catalizadores, pero los catalizadores tradicionales a base de Ni(Co)-Mo(W) han demostrado ser actualmente los adecuados para realizar HDS. Estos catalizadores por lo general son soportados en  $\gamma$ -alúmina.

Se ha tratado de mejorar la actividad depositando los catalizadores en diferentes soportes como por ejemplo: titania, zirconia, carbón, sílica, zeolitas; etc.; ya que las propiedades físicas y químicas del soporte influyen en la distribución del componente activo y por lo consiguiente en la actividad catalítica (3, 4). De los catalizadores ensayados los que parecen prometer son los soportados en titania (5-9).

Por lo anteriormente mencionado, en el presente estudio de esta tesis se prepararán catalizadores para HDS en base a catalizadores NiMo depositados en soportes de alúmina modificada con titania.

**CAPITULO I**

**ANTECEDENTES**

## ANTECEDENTES




En este capítulo se dan los antecedentes encontrados en la literatura para la reacción de hidrodesulfuración, así como de los diferentes catalizadores de Mo y NiMo ensayados.

### 1.1. REACCION DE HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración (HDS) es uno de los procesos más usados durante el proceso de refinación del petróleo, es por esto que ha sido ampliamente estudiada.

La HDS de compuestos organosulfurosos del petróleo es termodinámicamente completa y esencialmente irreversible bajo condiciones de operación industriales normales (300-450°C y 55-170 atm) (10, 11). Todas las reacciones de HDS son exotérmicas con elevadas constantes de equilibrio a las temperaturas empleadas en el proceso, sin embargo, si no se usa catalizador, la reacción no se efectúa, aún a 550°C, por lo que se puede ver que los factores que la controlan son de tipo cinético. Las reactividades de numerosos compuestos organosulfurosos han sido reportadas como constantes de velocidad de pseudo primer orden, las diferencias estructurales entre las diferentes moléculas que contienen azufre no permiten tener una expresión sencilla aplicable para todas las reacciones de HDS. Cada molécula que contiene azufre tiene su propia cinética de hidrogenólisis que es usualmente compleja porque muchas etapas sucesivas de equilibrio están involucradas.

La variedad de moléculas que contienen azufre en los cortes petroleros exhiben diferentes reactividades, de las cuales el azufre del mercaptano es el más fácil de eliminar, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o dibenzotiofeno es más difícil de eliminar, debido a la resonancia que presentan, como a continuación se presenta:

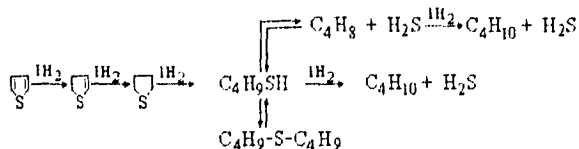
Compuesto	Reacción	$\Delta H$ (kcal/mol)
Mercaptanos	$R-SH + 2H_2 \rightarrow RH + H_2S$	-17
Sulfuros	$R-S-R' + 2H_2 \rightarrow R-H + R'-H + H_2S$	-28
Tiofeno	 + 4H <sub>2</sub> → C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + H <sub>2</sub> S	-67
Dibenzotiofeno	 + 5H <sub>2</sub> →  + H <sub>2</sub> S	>-67

El tiofeno es una de las moléculas prueba más utilizadas por los investigadores, debido a la dificultad con que sobre esta molécula se lleva a cabo la reacción de HDS.

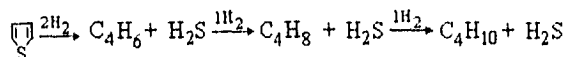
La compleja hidrogenólisis del tiofeno toma lugar de acuerdo a dos rutas distintas (12):

**Ruta I:** El primer camino es a través de tiofeno a butil-mercaptano en equilibrio con buteno y dibutiltioeter, y finalmente a buteno y H<sub>2</sub>S. Sin embargo, es posible que el butil-mercaptano pueda ser descompuesto de acuerdo a dos trayectorias paralelas: (a) desulfuración del mercaptano en el metal sulfurado seguido por la hidrogenación del butano intermedio; (b) hidrogenólisis directa del enlace C-SH en el sulfuro del metal activo.





**Ruta II:** La descomposición del tiofeno procede por la hidrogenólisis directa y subsecuente hidrogenación de butadieno, esta descomposición ha sido observada, pero es muy difícil y solo se detecta a bajas presiones parciales de hidrógeno.



Generalmente ha sido propuesto que los sitios catalíticos para la activación de compuestos de azufre, nitrógeno e hidrógeno son diferentes. En estudios (13-17) realizados en catalizadores de hidrotratamiento el papel atribuido a cada tipo de sitio se puede resumir en lo siguiente:

**Sitios Tipo I:** (a) son vacancias de S ( $\square$ ) asociadas con átomos de molibdeno; (b) Muralidhar y col. (13) propusieron que los sitios de vacancias en las esquinas son sitios activos para HDS, dado que los sitios de vacancias en las orillas están involucrados en hidrogenación; (c) son fácilmente envenenados con bases de nitrógeno; (d) estos sitios podrían facilitar la hidrogenólisis, por ejemplo, el rompimiento de enlaces sencillos C-N, C-S o C-O.



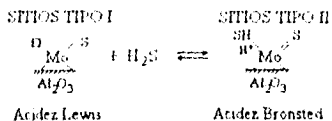
Acidez Lewis

**Sitios Tipo II:** (a) son sitios ácidos de Brønsted, consistiendo de  $\text{H}^+$  en la superficie formado a partir de la disociación del  $\text{H}_2\text{S}$  en la superficie del catalizador o a partir del soporte, como discutió Hadjiloizou (18, 19); (b) facilitan la hidrogenólisis, isomerización y craqueo que involucra un mecanismo carbocation; (c) son menos vulnerables al envenenamiento por bases de nitrógeno que los sitios I.

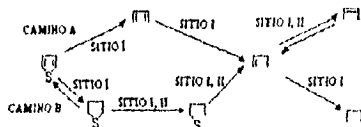


Acidez Brønsted

La adsorción y disociación de una molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  puede convertir una vacancia de azufre ( $\square$ ) en un sitio ácido de Brønsted ( $\text{H}^+$ ) y en un grupo sulfhídrico (SH), como se muestra en el siguiente esquema, pero la adsorción es realmente reversible si el  $\text{H}_2\text{S}$  es removido a partir de el sistema de reacción.

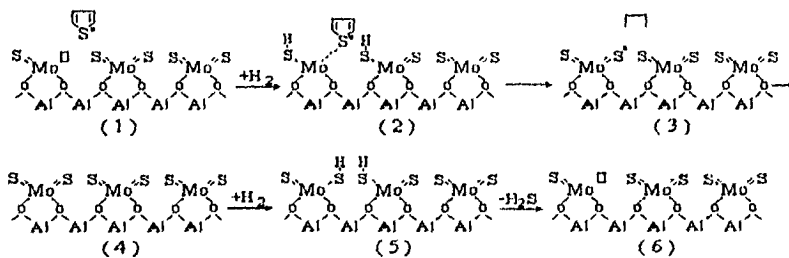


La HDS de tiofeno también fue estudiada en detalle por Desikan y Amberg (13), ellos propusieron que el azufre del tiofeno puede ser removido por 2 caminos: A y B, siendo A el mejor camino, aquí el tiofeno sufre una eliminación directa de S para formar butadieno, el cual es rápidamente hidrogenado a 1-buteno. El tiofeno también puede ser hidrogenado a través del camino B, a tetrahidrotiofeno, el cual sufre la hidrogenólisis a 1-buteno.



En base a estas observaciones Toshiaki Kabe (20) propuso que la reacción de HDS puede llevarse a cabo por las siguientes etapas:

- a) El compuesto de azufre se adsorbe en una vacante anionica del MoS<sub>2</sub> en el catalizador.
- b) Después ocurre la hidrogenólisis de los enlaces C-S, las especies formadas de hidrocarburos son liberadas a la fase gas, mientras que el átomo de S permanece en el catalizador.
- c) El azufre que permanece en el catalizador es hidrogenado y forma un nuevo grupo S-H.
- d) La liberación del sulfuro de hidrógeno genera una nueva vacancia anionica. Además, puede ocurrir un cambio en la localización del sitio activo en la superficie catalítica.



## 1.2. CATALIZADORES

Los catalizadores empleados para las reacciones de hidrodesulfuración son generalmente sulfuros de NiMo, CoMo, CoW y NiW soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, estos catalizadores ya han sido optimizados en su actividad catalítica por sitio de metal sulfurado, por lo que debido a las actuales exigencias por reducir los contenidos de azufre y de nitrógeno de los cortes del petróleo, es necesario desarrollar nuevos catalizadores que permitan mejorar la actividad catalítica.

Hoy en día numerosos investigadores han enfocado sus estudios en desarrollar nuevos catalizadores de hidrot ratamiento mediante la modificación de los soportes (B, P, F), el uso de nuevas fases activas ( $NbS_x$ ,  $RuS_2$ ) y en reemplazar a la alúmina por otros soportes (21).

Siguiendo este último camino un gran número de resultados concernientes a nuevos soportes se han acumulado en los últimos años y en la búsqueda de catalizadores más activos los que parecen prometer son los catalizadores  $Mo/TiO_2$  y  $Ni(Co)Mo/TiO_2$  (5-9).

El objetivo de esta revisión bibliográfica es dar un vistazo a los catalizadores  $Mo$  y  $NiMo$  con diferentes tipos de soportes como: alúmina, titania, óxidos mixtos titania-alúmina y alúmina modificada con titania, encontrados para catalizadores de hidrot ratamiento, con el propósito de tener una idea de la influencia que tienen la alúmina y la titania sobre la actividad catalítica y así poder proponer el objetivo principal de este trabajo.

En los recientes años se ha hecho un considerable esfuerzo por estudiar las propiedades de los catalizadores de sulfuros de  $NiMo$ ,  $CoMo$ ,  $CoW$  y  $NiW$  soportados en  $Al_2O_3$ . Esto ha incluido tratar de definir las especies activas del catalizador, el papel de los promotores, las influencias de las condiciones de preparación y de activación, etc. (22). Sorprendentemente hasta hace pocos años se ha puesto atención en el papel que tiene el soporte en las propiedades catalíticas (22).

### 1.2.1. FUNCIÓN DEL SOPORTE

Debido a la necesidad de desarrollar catalizadores de hidrot ratamiento (HDT) con mejores propiedades, otros soportes han sido estudiados: carbón, sílica, zeolitas, titania, etc. En varios casos se encontró una mayor actividad que la de los catalizadores soportados en  $Al_2O_3$ . Esto puede deberse a varias razones, tales como la morfología de la fase sulfurada, la existencia de enlaces químicos con el soporte, la presencia de diferentes propiedades ácidas, etc. Además, cambiando la naturaleza del soporte no se tiene una influencia similar en las propiedades catalíticas para una variedad de reacciones: HDS, HDN, HYD, las cuales toman lugar sobre catalizadores sulfurados durante el proceso de hidrot ratamiento (22, 23).

Los soportes catalíticos han dejado de ser considerados como inertes para la distribución del componente activo, ya que la naturaleza del soporte tiene una gran influencia en la estructura y propiedades superficiales del catalizador (24).

### 1.2.2. PROPIEDADES DE LA ALUMINA COMO SOPORTE

$\gamma-Al_2O_3$  es el material para soportes más usado para catalizadores de HDT de  $Mo$  promovido por  $Co$  o  $Ni$ . El origen del exclusivo uso de la alúmina puede ser atribuido a sus notables propiedades texturales, mecánicas y a su relativo bajo costo (25). Un factor importante también es la habilidad para regenerar la actividad catalítica después de uso intenso bajo condiciones de HDT (22). Otra de las propiedades que muestra la alúmina como soporte es su habilidad para dispersar arriba del 20% en peso de la fase metálica activa (26).

Sin embargo, fue reconocido, en varios de los primeros estudios relacionados a catalizadores  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ , que la alúmina no es un soporte inerte. Una considerable desventaja de la alúmina es las indeseables interacciones metal-soporte especialmente a bajas cargas, lo cual puede impedir reacciones deseables como por ejemplo: la conversión del metal oxidado en la fase activa sulfurada (27). Además, los iones de los metales promotores Co o Ni en particular, pueden interactuar con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y pueden ocupar sitios octaédricos y/o tetraédricos en las capas externas o de igual manera formar  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) dependiendo de las condiciones de preparación (temperatura de calcinación), ambos fenómenos son inactivos catalíticamente (22, 28, 29).

Estas cuestiones para preparar sistemas de soportes superiores a llevado a los investigadores a explorar nuevas alternativas de materiales para soportes. Con respecto a el efecto del soporte en la actividad de HDS de sulfuros de Mo, Nag y Gulari (30) han reportado que el catalizador sulfurado  $\text{Mo/TiO}_2$  es más activos en HDS de tiofeno en comparación al catalizador sulfurado  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ .

### 1.2.3. PROPIEDADES DE LA TITANIA COMO SOPORTE

Por sus propiedades especiales, la titania ( $\text{TiO}_2$ ) recientemente ha atraído mayor atención (31, 32, 33) especialmente para ser usada para HDS o HDN en los procesos de refinación del petróleo (34, 35), debido a que la actividad de los catalizadores con soportes de  $\text{TiO}_2$  es superior a la de los catalizadores con soportes de alúmina.

Sin embargo, la titania raras veces ha sido usada como soporte de catalizadores en procesos comerciales. La razón es que comparada con el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ampliamente usado en catalizadores industriales esta tiene dos desventajas, una es que su área superficial es pequeña, usualmente de 10 a 50  $\text{m}^2/\text{g}$  y preparada por métodos especiales solo puede crecer algunas decenas de  $\text{m}^2/\text{g}$ , la otra es su poca resistencia mecánica la cual es cinco veces menor comparada con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La titania existe en 3 fases cristalinas, anatasa, rutilo y brokita. En la anatasa y rutilo los átomos están coordinados en sitios octaédricos con una ligera desviación para una simetría octaédrica perfecta, mientras los oxígenos son triagonalmente coordinados a 3 átomos de titanio (36). La anatasa es la forma estable a bajas temperaturas (arriba de  $700^\circ\text{C}$  cambia a rutilo) lo que hace que su estabilidad térmica sea muy baja. Es fácilmente reducida por tratamiento con  $\text{H}_2$ , CO y otros agentes reductores.

Los soportes a base de titania parecen prometer para mejorar los derivados líquidos del petróleo. En orden para explicar estos efectos, detalladas caracterizaciones han sido hechas a  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  (5, 6, 8, 22, 37). De acuerdo a estos autores, una de las más importantes diferencias en comparación a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es el hecho de que con una carga mayor, MoO, no es formado en  $\text{TiO}_2$  y que los aniones de molibdeno están enlazados a la superficie de  $\text{TiO}_2$  uniformemente. Igualmente después de la reducción, enlaces remanentes Mo-O-Ti contribuyen a la estabilización de las especies Mo en la superficie sin una segregación o sinterización.

#### 1.2.4. SOPORTES ALUMINA-TITANIA

Claramente, ambos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  tienen ventajas y desventajas como soportes. Un soporte ideal puede resultar por la combinación de las propiedades de ambos sistemas de soportes. Si la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es cubierta por una capa de  $\text{TiO}_2$ , el soporte resultante puede heredar las propiedades físicas favorables de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mientras que también retiene las propiedades químicas de la titania para aumentar la actividad de los catalizadores de HDS.

Para aprovechar las propiedades de la  $\text{TiO}_2$  como soporte muchos investigadores han tratado varios métodos de preparación para modificar la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{TiO}_2$ , tales como coprecipitación (38), impregnación con soluciones acuosas (39, 40), gelatinización de mezclas (41) y procesos de amasado (42).

Es reconocido que el método de preparación puede influenciar fuertemente las propiedades superficiales del soporte (36). En un estudio realizado por Wei Zhaobin y col. (40), en soportes de alúmina modificada con titania por medio de los métodos de precipitación, "grafting" e impregnación, encontraron que el recubrimiento de la superficie de la alúmina depende del método empleado en la preparación de los soportes, ya que por el método de precipitación la cobertura de titania fue menor al 50% de la monocapa, por el método "grafting" y de impregnación se puede obtener una distribución homogénea casi perfecta, además que la técnica de TPD indica que los sitios ácidos de la alúmina modificada por la titania experimenta una fuerte influencia solamente en la muestra preparado por la técnica "grafting".

#### 1.2.5. CATALIZADORES $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y $\text{Mo}/\text{TiO}_2$

El Mo disperso fue relacionado a diferencias en la distribución de grupos OH superficiales sobre el soporte (43). La alúmina y la titania presentan aproximadamente concentraciones superficiales comparables de OH aniónicos. En la titania,  $\text{Ti}^{4+}$  superficiales son solamente coordinados octaédricamente y los grupos hidroxilos son uniformemente distribuidos generando una superficie homogénea para la absorción de aniones de molibdeno. Por otro lado, en alúmina, iones  $\text{Al}^{3+}$  son coordinados octaédricamente y tetraédricamente y sus grupos hidroxilos son ordenados en columnas paralelas (44). Tales arreglos preferenciales en columnas requiere el rearreglo de iones Mo durante la impregnación lo cual conduce a  $\text{MoO}_3$  en cargas iguales a la submonocapa (43, 45).

Asumiendo que la estructura superficial de los catalizadores sulfurados puede ser relacionada a la de los catalizadores oxidados, interesantes observaciones pueden ser deducidas por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). La reducibilidad de el molibdato depende del soporte y  $\text{Mo}/\text{TiO}_2$  es más fácil de reducir que  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (22, 43). La temperatura de reducción, así como el número de oxidación de Mo reducido soportado en  $\text{TiO}_2$  fue menor que en catalizadores soportados en alúmina (5, 46, 47). En base a resultados de TPR, los enlaces Mo-O-Ti son considerados como más fáciles de romper en reducción en comparación a los enlaces Mo-O-Al (48, 49).

Es un acuerdo general que la sulfuración a las mismas condiciones puede ser más fácil en  $\text{TiO}_2$  que en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , también es claro que las diferencias observadas en las estructuras de los catalizadores son mucho más pequeñas en la forma sulfurada que en el estado oxidado. Este hecho puede ser ilustrado por XPS donde ninguna variación en las energías de flexión (B. E.) de  $\text{Mo}_{3d}$  sobre sulfuros  $\text{Mo/TiO}_2$  y  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  fue observada por Ramírez y col. (50). Los valores de  $\text{Mo}3d_{5/2}$  son cercanos a  $\text{MoS}_2$  (229.0 eV). Esto es una consecuencia del insuficiente contacto electrónico entre  $\text{MoS}_2$  y la superficie del soporte (51, 52). Los espectros de XPS aparentemente sugieren que especies de Mo soportadas en  $\text{TiO}_2$  son más fácilmente reducibles y sulfurables que las soportadas en alúmina (23). La ausencia de un cambio significativo en las B.E de Mo, para ambos catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto a los catalizadores  $\text{MoS}_2$  no soportados, sugiere que la existencia de un efecto electrónico por el soporte no puede ser la causa de la gran diferencia en la actividad (22).

Además, recientemente la atención se ha puesto en la morfología de las especies de  $\text{MoS}_2$  para discutir estas diferencias en términos de un efecto geométrico (22). La evidencia para discutir la posibilidad de un efecto geométrico fue reportada usando microscopía electrónica de alta resolución (HREM) (53), donde se encontró que la morfología dominante de especies superficiales  $\text{MoS}_2$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son "cascaras" de  $\text{MoS}_2$  conteniendo de una a 6 capas localizadas perpendicularmente a la superficie del soporte. Por contraste, cuando el Mo es soportado en titanía, el  $\text{MoS}_2$  consiste de estructuras "como balsas" (raft-like) situadas a las orillas del soporte. Este fenómeno de "encascaramiento" no es claro y diferencias en las actividades específicas observadas a bajas cargas de Mo no son realmente explicadas en relación a estas observaciones. El tamaño del "slab" de  $\text{MoS}_2$  en  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  es comparable o ligeramente mayor que en  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (cerca de 1 nm) (37) en contenidos de Mo en la superficie similares.

La mayor facilidad de remover el anión sulfurado en la reacción de HDS para  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  comparado a  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue atribuido a las diferencias en la estructura de Mo sulfurado y/o a los modos de interacción entre Mo sulfurado y el soporte, el cual modifica la fuerza del enlace Mo-S. Se ha concluido que especies Mo soportadas en titanía son totalmente sulfuradas formando exclusivamente especies  $\text{MoS}_2$  (46).

La actividad específica de HDS en catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  depende del contenido de  $\text{MoO}_3$  en el catalizador. La mayor actividad específica se obtiene cuando el contenido de  $\text{MoO}_3$  en el catalizador es del 13% en peso, ya que cuando el contenido de  $\text{MoO}_3$  sigue aumentando la actividad específica decrece. Además, evidentemente el catalizador  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  exhibe una mayor actividad específica que el catalizador  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (54, 55).

### 1.2.6. CATALIZADORES Mo y NiMo SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Mucha atención se le ha dado a la aplicación de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soportes de catalizadores conteniendo Mo (56, 57), y es conocido que la introducción de  $\text{TiO}_2$  mejora su funcionamiento catalítico (58, 59), ya que mejoran la dispersión del  $\text{MoO}_3$  soportado

(24), promoviendo la formación de compuestos de "polioximolibdeno", donde el molibdeno esta coordinado octaédricamente (60).

Con respecto al empleo de soportes mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$ , Ramirez y col. (61) estudiaron el efecto del uso de estos soportes en catalizadores de HDT a base de Mo sin promover, encontrando que la relación de los óxidos en el soporte altera no solamente las propiedades físicas y químicas del soporte; sino que también el número y la reactividad de los sitios activos del Mo en el catalizador sulfurado.

Para tratar de entender el efecto de la  $TiO_2$  en la naturaleza de la fase activa se prepararon catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  (24, 62). La actividad de estos catalizadores es mayor que la de el catalizador soportado en  $Al_2O_3$ , la actividad se incrementa con el contenido de titania, hasta alcanzar un contenido máximo del 18% y entonces decrece repentinamente. El máximo de actividad observado es de 1.5 veces para la muestra NiMo/Al-Ti (18%) en comparación a NiMo/ $Al_2O_3$ . La reducibilidad del Mo mejora con el incremento de  $TiO_2$  y del Ni, como fue revelado por un decremento en la temperatura de reducción. Desafortunadamente el principal problema que presentan los catalizadores a base de óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  es una baja porosidad ( $dp=20-30 \text{ \AA}$ ).

### **1.2.7. CATALIZADORES DE MOLIBDENO DEPOSITADOS EN ALUMINA MODIFICADA CON TITANIA**

Los catalizadores de Mo depositados sobre soportes de alúmina modificada con titania por el método de impregnación fueron investigados por Wei Zhaobin y col. (47). Sus resultados de difracción de rayos x muestran que el molibdeno se dispersa homogéneamente sobre el soporte modificado. Los termogramas de la técnica de TPR de los catalizadores Mo/ $Al_2O_3-TiO_2$  muestran la presencia de dos picos de máxima temperatura entre 680-710 K y 1090-1100 K, la cantidad de hidrógeno consumida en el proceso de TPR aumenta con el incremento del contenido de titania, lo que sugiere que la titania promueve la reducción del Mo a una valencia más baja, lo que esta de acuerdo con sus resultados encontrados por la técnica de XPS.

Este estudio (47) se encontró que el uso de soportes de alúmina modificada con titania promueve la actividad primaria de hidrodesulfuración de el catalizador. Desafortunadamente, este incremento en la actividad se limitó a las primeras horas de la prueba de actividad, ya que estos catalizadores sufren una rápida desactivación. Además, de que la actividad catalítica depende del método empleado en la preparación del soporte.

### **1.3. OBJETIVO DEL TRABAJO**

Como se puede notar, hasta ahora solamente se han estudiado catalizadores a base de Mo soportados en: óxidos puros de alúmina o titania, óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  y muy pocos de alúmina recubierta por titania. En cuanto a los catalizadores NiMo existen pocas investigaciones en donde se empleen soportes mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  y ningún trabajo usando soportes de alúmina recubierta con titania.

El objetivo del trabajo es preparar catalizadores Mo y NiMo empleando como soporte a la alumina recubierta por titanio mas activos en la reaccion de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno que los catalizadores Mo y NiMo soportados sobre alumina.

Debido a lo anterior en el presente trabajo se prepararán soportes de  $Al_2O_3$  impregnada con diferentes porcentajes de  $TiO_2$ , con el fin de obtener soportes que posean las características mecánicas de la alumina (área superficial, porosidad y estabilidad térmica), pero con las propiedades químicas de la titanio.

Además, es de gran interés en el presente trabajo estudiar la interacción entre el metal base (Mo), el promotor (Ni) y el soporte (alumina recubierta por titanio), caracterizar las fases presentes, para poder así, tratar de entender los cambios en la actividad catalítica en HDS de tiofeno.

Los pasos a seguir para llevar a cabo este trabajo de investigación fueron los siguientes:

- Revisión bibliográfica.
- Preparación de los soportes de alumina modificada con diferentes cantidades de titanio empleando dos métodos diferentes de preparación.
- Preparación de los catalizadores de Mo y NiMo depositados sobre los soportes preparados anteriormente.
- Realizar la prueba de actividad catalítica para los catalizadores preparados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.
- Caracterización de los soportes y catalizadores.
- Análisis de los resultados obtenidos.
- Discusión de los resultados de la actividad catalítica con los resultados obtenidos en las caracterizaciones efectuadas.
- Conclusiones.

En este trabajo se presenta la preparación de los soportes y catalizadores, la caracterización de los soportes y catalizadores por las técnicas de: área superficial, difracción de rayos x (DRX), acidez superficial, reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS), espectroscopia de infrarrojo (IR), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y microscopia electrónica de alta resolución (HREM), los resultados de actividad catalítica y posteriormente una discusión de los resultados obtenidos en términos de las actividades encontradas previamente para la reacción prueba de hidrodesulfuración de tiofeno. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo, la bibliografía consultada y un apéndice con los cálculos efectuados.



**CAPITULO II**

**DESCRIPCION DEL TRABAJO  
EXPERIMENTAL**

## DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental para la preparación y caracterización de los soportes, catalizadores de molibdeno y níquel molibdeno, así como la descripción del trabajo experimental seguido en la prueba de actividad catalítica.

### 2.1. PREPARACION EXPERIMENTAL DE LOS SOPORTES CATALITICOS

La técnica escogida para preparar los soportes de alúmina recubierta por titanía toma en cuenta el hecho de que la energía libre superficial de la titanía ( $0.280-0.380 \text{ N/m}^2$ ) es menor que la de la alúmina ( $0.650-0.925 \text{ N/m}^2$ ) (46), por lo que de acuerdo a la regla termodinámica es posible dispersar  $\text{TiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Debido a que se desea lograr un recubrimiento similar al de una capa de titanía sobre la superficie de la alúmina, necesitamos saber la cantidad aproximada de titanía que nos permita lograr esto, por eso en este trabajo consideraremos uno de los trabajos que existen en la literatura para estimar el valor de una monocapa de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Debido a esto en este trabajo se estimó el valor de cobertura de una monocapa de  $\text{TiO}_2$  sobre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de acuerdo a la cantidad de OH que hay sobre la superficie de la alúmina pretratada a  $500^\circ\text{C}$  (44). Cabe aclarar que aunque nos basamos en este trabajo el objetivo principal del trabajo no se verá afectado, además de que las subsecuentes caracterizaciones que se realicen a los soportes determinaran si se logro obtener una cobertura igual o similar al de una monocapa.

Se prepararon 5 soportes con diferentes contenidos de titanía. La cantidad de titanía utilizada fue la necesaria para tener los siguientes porcentajes en peso (x): 0.0 ( $\gamma$ -alúmina), 3.0, 7.0, 11.0 y 25.0.

$$x = \frac{\text{gramos de TiO}_2}{\text{gramos de TiO}_2 + \text{gramos de Al}_2\text{O}_3} * 100$$

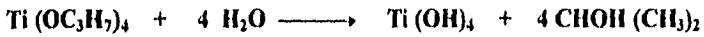
En lo sucesivo la nomenclatura de los soportes será: Al-Ti (x).

Los valores obtenidos del recubrimiento de la alúmina en base al cálculo de la monocapa teórica (44) (apéndice 1) se presentan a continuación:

SOPORTES Al-Ti (x)				
Al-Ti(x)	3	7	11	25
Monocapa	0.27	0.63	1.0	2.25

A continuación se describe el procedimiento experimental empleado en la preparación de una serie de cinco soportes catalíticos, de alúmina impregnada con diferentes porcentajes en peso de titanía. Los soportes se prepararon a partir de alúmina comercial Gilder T-126 con un área superficial de  $188 \text{ m}^2/\text{g}$ , tamaño de partícula de  $0.59-0.84 \text{ mm}$  y volumen de poros igual a  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La  $\gamma$ -alúmina fue tamizada en malla 100-150 y calcinada a  $500^\circ\text{C}$ , después fue

impregnada con una solución de isopropóxido de titanio IV (IPT) y alcohol n-propílico, para su posterior maduración mediante la cual se permite que se alcance uniformidad en la concentración de la superficie del soporte. Para favorecer la formación de  $Ti(OH)_4$  se humidifica y se seca para eliminar el agua. Por último se calcina para obtener el óxido de titanio sobre la superficie de la alúmina. Llevándose a cabo las siguientes reacciones:



Es necesario establecer que el método empleado en la preparación de los soportes influye de manera importante en la dispersión de la titania sobre la superficie de la alúmina (40, 47). Es por esto que a manera de comparación, en este trabajo se decidió emplear dos métodos de preparación del soporte, por lo que considerando que la etapa de humidificación es una de las etapas que mayor influencia tiene sobre la dispersión de la titania en la superficie de la alúmina, se decidió utilizar dos maneras diferentes de realizar la humidificación (método saturado y método fluidizado) como se verá posteriormente.

#### SECUENCIA EXPERIMENTAL

##### A. LIMPIEZA DE LA ALUMINA COMERCIAL

- A.1. Moler la alúmina comercial y tamizarla a malla 100-150 (0.149-0.105 mm).
- A.2. Calcinación de la alúmina a 500°C durante 18 horas para su limpieza.

##### B. MODIFICACION DEL SOPORTE

**B.1 IMPREGNACION:** A 10 gramos de alúmina comercial se le añade (gota a gota) un volumen igual al de poros, de la solución previamente preparada de IPT y alcohol n-propílico en las proporciones adecuadas (los cálculos se muestran en el apéndice 2). La principal característica de esta operación es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales.

**B.2. MADURACION:** Se deja reposar durante 4 horas a temperatura ambiente, para permitir que se alcance uniformidad en la concentración de la superficie de la alúmina.

##### C. HUMIDIFICACION

El objetivo de la humidificación es proporcionar humedad a la alúmina modificada, ya que la humedad favorece la formación de  $Ti(OH)_4$ .

Los métodos empleados para lograr la humidificación del soporte fueron dos: método saturado (s) y método fluidizado (f) los cuales se describen a continuación:

**C.1. METODO SATURADO:** El cual se ilustra en la figura 1 y consiste en colocar la alúmina impregnada con IPT en un recipiente desecador el cual contiene agua en la parte inferior y se le hace circular una corriente de aire saturado de humedad, esta pasa antes a través de un filtro de carbón para asegurar su limpieza y posteriormente, entra en un medidor de volumen con un flujo igual a 2.5 lt/min, presión de 2.8 in Hg y una temperatura de 24°C. De ahí pasa por dos saturadores con agua, esto es para saturar el aire de agua y que circule a través del desecador dentro del cual se mantiene una humedad relativa del 87% durante 24 horas. La humedad se mide con un higrómetro.

**C.2. METODO FLUIDIZADO:** Se coloca el soporte en una columna de vidrio con un plato poroso (figura 2) y se le hace pasar aire saturado de humedad (bajo el método y condiciones descritas anteriormente). El paso del aire provoca la fluidización del soporte, lo cual hace que se humidifique homogéneamente. Finalmente el aire sale a través de un ciclón que disminuye la velocidad de salida del aire para evitar pérdida del soporte por arrastre. Todo esto durante 24 horas.

#### D. SECADO

**D.1.** Después de la humidificación, se procede a secar el soporte dentro de una estufa de convección a 100°C durante 24 horas, para eliminar el exceso de agua.

#### E. CALCINADO

**E.1.** Finalmente se calcina a una temperatura de 500°C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°C por minuto en una mufla. El objetivo es favorecer la formación del óxido de titanio sobre la superficie de la alúmina, así como la completa eliminación de los residuos de la impregnación y el secado.

Solamente para la preparación del soporte Al-Ti (25%) el volumen requerido de IPT (11.858 ml) para lograr dicho porcentaje, que es mayor, que el volumen de impregnación (7 ml) de la alúmina, motivó a realizar la impregnación sucesiva dividiendo el volumen de IPT entre dos, después de la primera impregnación y maduración, se humidificó el soporte, al término del cual se seco el soporte en una estufa de convección a 100°C durante tres horas, al cabo de las cuales se procedió a la segunda impregnación y de ahí se siguieron los pasos C, D y E descritos anteriormente.

En lo sucesivo la nomenclatura que se empleará para distinguir a los soportes según sea el método de preparación empleado será:

Soportes preparados independientemente del método empleado:	Al-Ti (x)
Soportes preparados por el método saturado:	s-Al-Ti (x)
Soportes preparados por el método fluidizado:	f-Al-Ti (x)

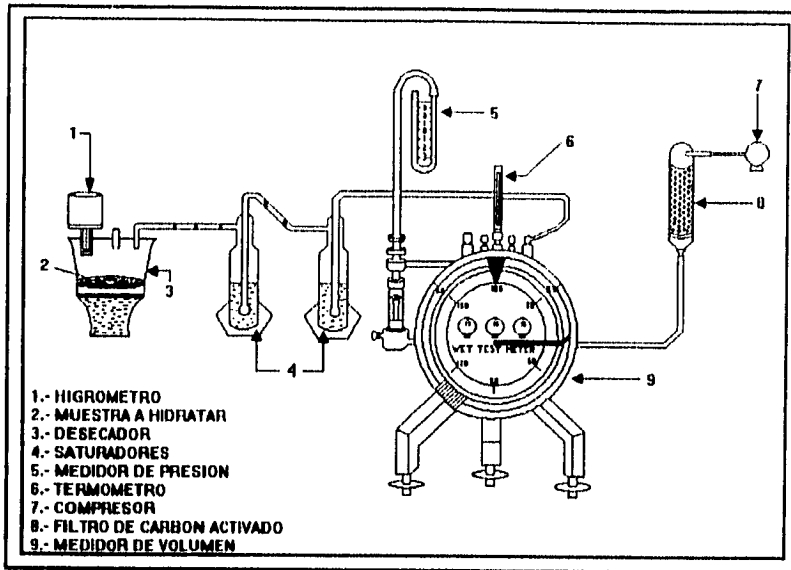


Figura 1. Preparación de los soportes por el método saturado.

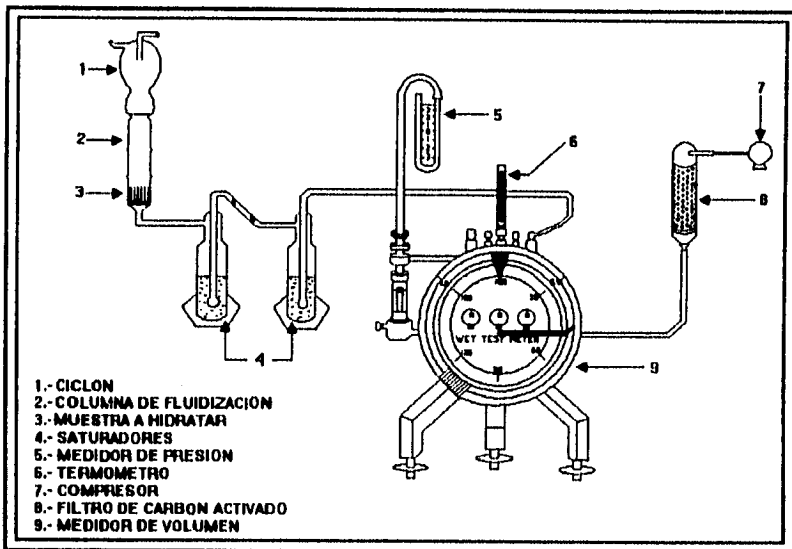


Figura 2. Preparación de los soportes por el método fluidizado.

## 2.2. PREPARACION EXPERIMENTAL DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon 9 catalizadores de Mo y 9 catalizadores de NiMo depositados sobre los soportes de alúmina modificada con titanía. Estos se muestran en la tabla 2.1.

Catalizador	Método de humidificación	% En peso de TiO <sub>2</sub> (x)				
		0.0	3.0	7.0	11.0	25.0
Mo/s-Al-Ti (x)	Saturado	0.0	3.0	7.0	11.0	25.0
Mo/f-Al-Ti (x)	Fluidizado		3.0	7.0	11.0	25.0
NiMo/s-Al-Ti (x)	Saturado	0.0	3.0	7.0	11.0	25.0
NiMo/f-Al-Ti (x)	Fluidizado		3.0	7.0	11.0	25.0

Tabla 2.1 Catalizadores Mo/Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (x) preparados.

La técnica utilizada para la preparación de los catalizadores es la de impregnación sucesiva.

### SECUENCIA EXPERIMENTAL

#### 2.2.1. CATALIZADORES DE Mo

A continuación se describe la técnica de preparación de los catalizadores de Mo:

**A. IMPREGNACION:** El soporte es impregnado usando una solución de heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (HMA) marca Merk. El volumen de solución impregnado es igual al volumen de poros del soporte multiplicado por la cantidad de catalizador. Los cálculos se muestran en el apéndice 3.

**B. MADURACION:** El catalizador se deja reposar durante dos horas a temperatura ambiente.

**C. SECADO:** Con el propósito de evacuar el solvente se seca el catalizador en una estufa de convección durante 18 horas a una temperatura de 100°C.

**D. CALCINACION INTERMEDIA:** El objetivo de la calcinación es el de obtener el óxido precursor del catalizador. Esta se lleva a cabo a 450°C durante dos horas con una rapidez de calentamiento de 3°C por minuto.

#### 2.2.2. CATALIZADORES NiMo

El catalizador de NiMo se prepara a partir del catalizador de Mo/Al-Ti (x) como se describe a continuación:

**A. IMPREGNACION:** El catalizador de Mo se impregna con níquel usando como sal impregnante el nitrato de níquel  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  marca J. T. Baker. Los cálculos se muestran en el apéndice 3.

B. MADURACION: A temperatura ambiente durante dos horas.

C. SECADO: En una estufa de convección a una temperatura de 100°C durante 18 horas.

D. CALCINACION: Se realiza a 450°C durante dos horas con una velocidad de calentamiento de 3°C por minuto.

### 2.3. CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES

La caracterización de los catalizadores es un factor importante para determinar el estado de las fases segregadas y entender los mecanismos de interacción entre metales y soportes. Para lograr esto se requiere del empleo de una serie de técnicas, las cuales darán información sobre la dispersión, estructura, tipos de enlace y coordinación de los metales, etc.

En el presente trabajo se hace uso de algunas técnicas de caracterización físicas y fisicoquímicas, las cuales nos ayudaran a tratar de entender mejor nuestro sistema catalítico.

Debido a que algunas de las técnicas empleadas en este trabajo se realizaron en equipos que se encuentran en otras instituciones, en algunas técnicas no fue posible realizar la caracterización de todas las muestras.

A continuación se mencionan las técnicas de caracterización empleadas para los soportes y los catalizadores tanto como precursores oxidados como catalizadores sulfurados.

#### SOPORTES

TECNICA	SOPORTES		
	Al-Ti (x)	s-Al-Ti (x)	f-Al-Ti (x)
Area superficial	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25
Difracción de rayos x (DRX)	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25
Acidez superficial por la técnica de titulación potenciométrica	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25
Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada (TPD)	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	0%	3, 25	3, 25
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25
Reducción a temperatura programada (TPR)	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25

#### CATALIZADORES

TECNICA	PRECURSORES OXIDADOS			CATALIZADORES Mo Y NiMo		
	Al-Ti (x)	s-Al-Ti (x)	f-Al-Ti (x)	Al-Ti (x)	s-Al-Ti (x)	f-Al-Ti (x)
Area superficial	0%	3, 7, 11, 25	3	0%	3, 7, 11, 25	3
Difracción de rayos x (DRX)	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25
Reducción a temperatura programada (TPR)	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25	0%	3, 7, 11, 25	3, 7, 11, 25

CATALIZADORES SULFURADOS	CATALIZADORES Mo Y NiMo		
	Al-Ti (x)	s-Al-Ti (x)	f-Al-Ti (x)
Microscopía electrónica de alta resolución (IREM)	0%	3, 7, 11, 25	-----
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS)	0%	3, 7, 11, 25	7
Espectroscopía de infrarrojo (IR)	0%	3, 7, 11, 25	-----

### 2.3.1. AREA SUPERFICIAL

El área superficial de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre su actividad como catalizador. La dependencia de las velocidades de adsorción y de las reacciones catalíticas de la superficie, impone la necesidad de contar con un método confiable para la medición del área superficial. De otra forma no sería posible comparar diferentes catalizadores (cuyas áreas fueran diferentes) para evaluar la actividad intrínseca como se verá posteriormente.

La caracterización de los soportes y catalizadores por la medición del área superficial se realizó en un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. La técnica de fisisorción empleada está basada en la isoterma de adsorción de BET (Brunnauer-Emmett-Teller). Esta técnica nos permite establecer con mayor precisión el cambio superficial de los distintos soportes.

#### A. CALIBRACION

Para llevarla a cabo se inyecta 1 ml de nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente por medio de una jeringa de precisión. Después de 5 minutos, el indicador proporcionará el área superficial, hasta completarla en tres minutos aproximadamente. Con el botón de calibración se ajusta la lectura al valor correcto de  $2.24 \text{ m}^2$  por cada ml de  $\text{N}_2$  adsorbido y se repite este procedimiento hasta que la lectura sea la correcta.

#### B. ADSORCION

La muestra se desgasifica a  $250^\circ\text{C}$  durante 20 minutos. Para adsorber el  $\text{N}_2$  de la mezcla de gases  $\text{N}_2/\text{He}$  al 30% mol de  $\text{N}_2$ , se emplea un baño de  $\text{N}_2$  líquido. El detector mide la cantidad adsorbida y el equipo da la lectura directa del área superficial de la muestra.

#### C. DESORCION

Se retira el  $\text{N}_2$  líquido, colocándose un vaso con agua y el gas adsorbido abandona la muestra (desorción) dando nuevamente el área superficial. La adsorción y desorción de la muestra se repite varias veces hasta obtener lecturas similares y constantes.

#### D. DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL

Debido a que la variación en las lecturas del área superficial es pequeña, se utiliza el último valor obtenido y se divide por la masa de la muestra, de esta manera se obtiene el área superficial en  $\text{m}^2/\text{gramo}$ .

Además se determinó en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid España, la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro de los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x), Mo/f-Al-Ti (3%), NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (3%).



### 2.3.2. DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos x se llevo a cabo en un difractómetro marca Siemens D5000 Kristalloflex ubicado en el Instituto de Física de la U.N.A.M. utilizando radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5409$ ). El intervalo de ángulos de Bragg ( $2\theta$ ) utilizado para obtener los diagramas de difracción de rayos x fue de 2 a 90 grados. Las muestras en forma de polvo, se colocaron en un portamuestras que no da interferencias en la línea base.

Esta técnica nos permite identificar fases cristalógicas del material en estudio. Para lo cual se usa el difractograma de la muestra y con la ayuda de la ecuación de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) se calcula la distancia  $d$  partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente ( $\lambda = 1.5409$ ) y del ángulo medido. Las tarjetas publicadas por la American Society for Testing Materials (ASTM) contienen espaciamentos de  $d$  en intensidades relativas para compuestos puros. La identificación de un compuesto se lleva a cabo comparando las líneas de difracción más intensas de la muestra con la de los compuestos puros.

$$\text{Ecuación de Bragg:} \quad n\lambda = 2d \sin \theta$$

### 2.3.3. ACIDEZ SUPERFICIAL

Se ha encontrado en trabajos anteriores (63, 64) que la acidez y basicidad de compuestos sólidos están generalmente relacionadas con las propiedades catalíticas. Por tal motivo en este trabajo experimental la caracterización de la acidez superficial se realizó por medio del método de titulación potenciométrica y por desorción de  $NH_3$  a temperatura programada (TPD).

#### 2.3.3.1. TITULACION POTENCIOMETRICA

La técnica de titulación potenciométrica empleada fue la de Rubi Cid y Gina Pecci (65). Para determinar la máxima fuerza de acidez (MFA), el número total de sitios ácidos (NTSA) y la densidad de sitios ácidos (DSA) se usó un electrodo combinado de Ag / AgCl / Vidrio y un pH-metro digital marca Phillips.

El sistema físico consiste en un sólido dispersado en un solvente no acuoso, el cual se titula con una solución de n-butilamina (NBA), la cual es una amina primaria considerada como una base tanto de Lewis como de Brönsted, la cual se adsorbe sobre los sitios del soporte catalítico.

La técnica empleada es la siguiente:

- A) Se pesa 0.15 gramos del soporte.
- B) En un vaso de precipitados se añaden 50 ml de acetonitrilo, 0.2 ml de NBA en acetonitrilo 0.025 molar (NBA) y el soporte.
- C) Se somete a agitación constante durante 3 horas; el electrodo es introducido.
- D) Al finalizar las tres horas de agitación, se toma la lectura del potencial inicial (mV).

- E) Se hace la valoración de la suspensión con NBA 0.25 molar, adicionando 0.2 ml cada 2 minutos, empleando un electrodo indicador de vidrio y uno de Ag/AgCl/Vidrio como referencia.
- F) La valoración termina cuando el valor del potencial ya no cambia con la adición de más NBA.

Se considera que el potencial inicial del electrodo indica la MFA (mV) de los sitios superficiales.

El volumen de NBA (V, (=) ml) en el que el valor de el potencial se mantiene constante determinará el número total de sitios ácidos (NTSA, meq/gramo). En los cálculos para determinar el NTSA consideramos que para la NBA la molaridad es igual a la normalidad y como se emplean 0.15 gramos del soporte, entonces:

$$NTSA = \frac{0.025 \text{ meq / ml}}{0.15 \text{ g}} * V \text{ ml} = 0.17 * V \text{ (=) } \frac{\text{meq}}{\text{g}}$$

A partir del NTSA se puede calcular la densidad de sitios ácidos (meq/m<sup>2</sup>).

$$DSA = \frac{NTSA}{\text{Area Superficial}} \frac{\text{meq / g}}{\text{m}^2 / \text{g}} \text{ (=) } \frac{\text{meq}}{\text{m}^2}$$

### 2.3.3.2. DESORCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

En dicha técnica se observa que conforme el soporte es calentado los gases adsorbidos se van evacuando y al incrementar la temperatura, la velocidad de desorción aumenta eventualmente llegando a un máximo, para luego regresar a cero (si es que la superficie ha quedado limpia de adsorbato). La concentración del gas de adsorción es monitoreada en función del avance del tiempo y la temperatura, dando como resultado un espectro de desorción en el cual se pueden distinguir 3 zonas (66):

- 1) Zona de débil acidez: esta compuesta por sitios ácidos débiles (SAD) y esta comprendida entre los 20 y 200°C.
- 2) Zona de acidez media: la comprenden los sitios ácidos medios (SAM) y esta comprendida entre los 200 y 350°C.
- 3) Zona de fuerte acidez: la forma los sitios ácidos fuertes (SAF) y esta comprendida entre los 350 y 500°C.

La información que se puede obtener es: número de especies adsorbidas (población aproximada de varios estados adsorbidos en la superficie) y la energía de enlace entre adsorbato y superficie.

Esta caracterización se efectuó en un aparato construido en el laboratorio de la Unidad de Investigación en Catálisis, en el cual se pueden hacer las técnicas de TPD, TPR y TPO (67, 68). El procedimiento seguido para determinar la cantidad de amoníaco desorbida se muestra en el apéndice 4.

A continuación se da una breve descripción de las condiciones a las que fueron corridas las muestras:

1. En un reactor de vidrio se coloca 0.15 gramos de muestra.
2. Pretratamiento con aire y helio 1 hora cada uno, con flujos de 130 y 150 cm<sup>3</sup>/min respectivamente a una temperatura de 495°C.
3. Adicionar una mezcla NH<sub>3</sub>/He (NH<sub>3</sub> 10.59% + 0.2% mol) durante una hora a temperatura ambiente con un flujo de 130 cm<sup>3</sup>/min.
4. Estabilización con He por una hora con un flujo de 25 cm<sup>3</sup>/min a temperatura ambiente.
5. TPD: velocidad de carta= 10 cm/h (1 mV), calibración del TCD= 30% y 150 mA, con una velocidad de calentamiento= 10 °C/min y un flujo de 25 cm<sup>3</sup>/min de He, el termograma se corrió de 25°C a 500°C.

### 2.3.4. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

La idea básica de esta técnica es monitorear la superficie de reacción del catalizador o del seno del fluido en un medio heterogéneo gas-sólido o sólido-gas, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa, lo que implica un estudio del comportamiento del catalizador dentro de un perfil de temperaturas lineal, controlado y constante. La reducción del óxido metálico (n Mo) por el hidrógeno está escrita por la ecuación:



Es una técnica de caracterización sencilla que nos permite obtener información acerca del número de especies reducibles, en que cantidad están presentes en nuestro catalizador y a qué temperatura se reducen, y así poder evaluar la reducibilidad de las diferentes especies presentes y conocer a priori el grado de activación del catalizador en HDS.

Las muestras fueron corridas a las siguientes condiciones (67):

- 1.- En un reactor de cuarzo se colocan 0.25 gramos de muestra.
- 2.- Pretratamiento con aire durante 2 horas con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min a una temperatura de 500°C.
- 3.- Estabilización con H<sub>2</sub>/Ar por 30 minutos a temperatura ambiente con un flujo de 25 cm<sup>3</sup>/min; la mezcla utilizada esta compuesta por 30% Ar y 70% H<sub>2</sub>.
- 4.- TPR: velocidad de carta= 10 cm/hr (2 mV), calibración del TCD= 50% sensibilidad y 150 mA, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, el termograma se corrió de 100°C hasta 1000°C.

El procedimiento seguido para determinar la cantidad de H<sub>2</sub> consumida se muestra en el apéndice 5.

### 2.3.5. MICROSCOPIA ELECTRONICA

La microscopía electrónica es un técnica extremadamente versátil capaz de dar información estructural sobre un amplio rango de magnificaciones.

Quando un haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de la muestra. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, Auger, transmitidos y rayos x características.

Los electrones Auger y los rayos x característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta.

#### 2.3.5.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de los sólidos, tiene un tipo de funcionamiento diferente respecto al microscopio electrónico de transmisión. Este se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. La imagen resultante tiene una calidad tridimensional definitiva.

La Microscopía electrónica de barrido nos permite estudiar la estructura, topografía y rasgos superficiales de polvos o piezas sólidas; lo cual nos puede dar una idea general de la morfología de las fases presentes, así como de la dispersión y tamaño de los cristales presentes (pueden ser vistos tamaños de décimas de micrones), ya que se tiene una idea más real de la tridimensionalidad de la muestra en análisis.

El análisis de las muestras se realizaron en el Instituto de Física de la U.N.A.M. en un microscopio JSM-5300, con voltajes de aceleración de 10, 15, 20 y 25 kV.

Preparación de la muestra:

- 1) Se tomaron pequeñas cantidades de la muestra en polvo.
- 2) Se seco la muestra, teniendo en cuenta de que al deshidratar el material no se modificara su estructura.
- 3) La muestra se colocó sobre barras cilíndricas de latón adhiriéndose a una película delgada de pintura de plata.

### **2.3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)**

TEM es una técnica de caracterización empleada en catálisis con el fin de obtener información de la estructura y morfología de los catalizadores y soportes, esta técnica se empleo en esta investigación con el objetivo de obtener información de la dispersión de la titanía sobre la superficie de la alúmina, mediante el empleo de las técnicas de campo claro y campo oscuro.

Si la imagen es producida dejando pasar sólo el haz de electrones transmitidos, se dice que se observa una imagen de campo claro. El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados; las regiones en las cuales se producen los haces difractados se observan oscuras en una imagen de campo claro. Por otro lado si la imagen es formada dejando pasar uno de los haces difractados se produce una imagen de campo oscuro. En este tipo de imágenes solo la región de donde proviene el haz difractado seleccionado se mostrará brillante; el resto de la imagen será oscura y de ahí su nombre.

El análisis de las muestras se llevo a cabo en un microscopio electrónico JEOL 100 EX ubicado en el Instituto de Física de la U.N.A.M. La muestra oxidada fue molida y dispersada ultrasónicamente en alcohol n-propílico, una gota de esta suspensión se seco en una rejilla cubierta con carbón para su examinación en el microscopio.

### **2.3.5.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION (HREM)**

La técnica de HREM es capaz bajo circunstancias favorables, de dar información en una escala atómica, por imágenes directas de la red, dando información sobre la estructura del cristal. Esta caracterización nos permite, mediante la medición de los tamaños de los microcristales (L) y el número de capas de los mismos (n), observar variaciones en la dispersión de la fase activa provocados por la modificación del soporte. Utilizando un método estadístico es posible calcular la distribución del tamaño de los cristales y de su número promedio de capas.

El análisis de las muestras se llevo a cabo en el Instituto de Física de la U.N.A.M., en un microscopio electrónico JEOL 4000 EX con una resolución de punto a punto de 0.17 nm. Las muestras sulfuradas fueron molidas y dispersadas ultrasónicamente en heptano; una gota de esta suspensión se seco en una rejilla cubierta con carbón para su examinación en el microscopio.

### 2.3.6. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

XPS es una técnica analítica ampliamente utilizada para investigar la composición química de la superficie de los sólidos.

Su fundamento físico consiste en irradiar una muestra con rayos x blandos monoenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos. Normalmente, se utiliza como fuente de emisión la radiación  $K\alpha$  del magnesio (1235.6 eV) o  $K\alpha$  del aluminio (1486.6 eV). Estos fotones tienen un poder limitado de penetración en el sólido, del orden de 1-10  $\mu\text{m}$ . Las interacciones de ellos con átomos en esta región superficial causan, por efecto fotoeléctrico, la emisión de electrones con energías cinéticas dadas por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_i$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $BE$  es la energía de ligadura del orbital atómico del cual se desprende el electrón, y  $\Phi_i$  es la función de trabajo del espectrómetro.

El espectro de XPS es una representación del número de electrones emitidos por intervalo de energía (como ordenada) frente a su energía cinética (como abscisa).

El análisis por XPS se restringe sólo al estudio de la superficie del sólido, de ahí la utilidad de la técnica de XPS en el campo de la catálisis, que está confinada a la superficie de los catalizadores heterogéneos.

Otra característica de la técnica de XPS es que se trata de un método directo de análisis elemental, ya que la energía de flexión, que puede ser considerada como la energía de ionización de un átomo para un orbital determinado, es característica de cada átomo o elemento en cuestión, y por consiguiente es útil para fines de identificación. Las excitaciones de los electrones internos involucrados en XPS dan origen a líneas en el espectro, las cuales son específicas de la identidad química de los átomos en los cuales la excitación ha ocurrido. Como además, hay una variedad de iones posibles para cada tipo de átomo (según sea el orbital donde se forma la vacante electrónica), hay también una correspondiente variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos. La técnica proporciona información sobre el entorno químico o estado de oxidación del elemento, ya que el pico correspondiente al fotoelectrón de un átomo dado no aparece siempre exactamente a la misma energía de ligadura; hay un ligero desplazamiento que depende del tipo de compuesto, debido a la influencia de los electrones de valencia. Para compensar la uniformidad de carga, se asigna normalmente el valor estándar al pico del C1s (284.6 o 285 eV), y este valor se toma de referencia para calcular las energías de enlace de los otros picos.

Esta técnica también proporciona información a nivel cuantitativo. Para ello se fijan una serie de factores relacionados con la geometría del instrumento, el detector y el flujo de rayos x. Una vez seleccionado el pico de análisis, se fijan también los factores relacionados con la producción fotoeléctrica y la atenuación, de modo que lo único que se desconoce es el número de átomos que hay en el recorrido analizado del elemento en cuestión.

El análisis efectuado por XPS de los catalizadores sulfurados NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (7%) se realizó en el Institut de Recherches Sur La Catalyse Villeurbanne, Francia. Los espectros fueron obtenidos con un espectrómetro Vacuum Generator Scientific Escalab 200 R, equipado con una fuente de rayos x con ánodo de aluminio usando radiación AlK $\alpha$  que opera a 15 kV y 20 mA. Todas las energías de flexión fueron referidas a la línea S<sub>2p</sub> (162 eV). las muestras en forma de polvo se sitúan en un portamuestras.

Las energías de flexión de los electrones en los distintos orbitales atómicos de los elementos analizados se calcularon a partir de los espectros obtenidos, midiendo las energías cinéticas de los correspondientes picos del espectro.

Así mismo, se llevo a cabo una determinación cuantitativa de las muestras. La concentración relativa de átomos superficiales es revelada por la intensidad de la señal específica del átomo bajo investigación. Para evaluar las fracciones atómicas la siguiente ecuación fue utilizada:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1}{I_2} \times \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \times \frac{\sqrt{Ec_2}}{\sqrt{Ec_1}}$$

Donde:

- n= número de átomos analizados
- I= intensidad del pico
- $\sigma$ = sección eficaz
- Ec= energía cinética

### 2.3.7. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

La espectroscopia de infrarrojo proporciona información cualitativa sobre la composición y estructura de los compuestos superficiales, la naturaleza de los enlaces formados entre las moléculas adsorbidas y la superficie de la muestra, los tipos de compuestos superficiales y los centros activos que existen, también proporciona información cuantitativa acerca de la cantidad de moléculas adsorbidas.

La molécula sonda empleada en el análisis de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) estudiados fue óxido nítrico (NO), ya que como se sabe esta molécula se adsorbe selectivamente sobre las vacantes aniónicas de los átomos de borde de los cristales de MoS<sub>2</sub> y NiS.

Infrarrojo es una técnica de caracterización que nos permite distinguir entre las contribuciones de los sitios de adsorción de NO sobre Mo y sobre Ni, ya que estos dan bandas de infrarrojo distintas, y la medición de su intensidad es proporcional al número de moléculas adsorbidas y por lo tanto a los átomos superficiales que hay de cada tipo.

El análisis de las muestras se realizó en un espectrómetro NICOLET 510 FTIR con una celda especial con ventanas de  $\text{CaF}_2$ , en donde se obtiene una señal de 4000 a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron perfectamente molidas y presionadas (de 9 a 10 toneladas) con el fin de obtener pastillas muy delgadas de alrededor de  $10\text{ mg/cm}^2$ .

Una vez obtenidas las pastillas, estas fueron sulfuradas a las mismas condiciones a las que son activados los catalizadores antes de realizar la prueba de actividad catalítica. Antes de realizar la adsorción de NO las muestras fueron desgasificadas durante dos horas a  $450^\circ\text{C}$  en vacío.

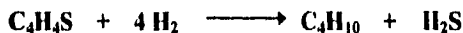
Los espectros de infrarrojo fueron tomados en la región de  $1950\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  después de realizar la adsorción de NO a temperatura ambiente (69).

Es importante señalar que solamente se realizó el análisis de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x), ya que estos fueron caracterizadas por FTIR como parte de una tesis (69) realizada en el laboratorio en la Unidad de Investigación en Catálisis de la U.N.A.M.

## 2.4. ACTIVIDAD CATALITICA

La reacción prueba que se utiliza para la medición de la actividad de los catalizadores es hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, ya que estudios anteriores indican que el soporte de alúmina modificada con titanía puede mejorar la dispersión del catalizador y por lo tanto la actividad del catalizador en HDS (47).

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



### 2.4.1. EQUIPO UTILIZADO

El equipo en donde se realizaron las pruebas de actividad catalítica esta representado en la figura 3 y se puede dividir en tres partes principales: sistema de alimentación, reactor y un sistema para el análisis de productos, las cuales se describen a continuación:

#### SISTEMA DE ALIMENTACION

- \* ROTAMETROS (1). Abriendo las válvulas de paso los gases entran al equipo pasando por una válvula de aguja y después por los rotámetros Gilmont. Los gases que se emplean son  $\text{H}_2$  para la reacción,  $\text{H}_2\text{S}$  para la sulfuración y  $\text{N}_2$  para la limpieza y calentamiento del equipo.
- \* SATURADORES DE TIOFENO (2). Son dos burbujeadores en serie inmersos en un baño de hielo, con el fin de que el  $\text{H}_2$  que pase por ellos los abandone saturado de tiofeno a la temperatura del baño de hielo ( $2^\circ\text{C}$ ).
- \* MEDIDOR DE PRESION (3). Es un medidor diferencial de presión tipo "U" cuyo líquido es agua, y se utiliza para medir la presión de la corriente que sale de los saturadores y entra al reactor.



- \* CONTROLADOR DE FLUJO DE HIDROGENO (4). Es un controlador de flujo marca LINDE que se utiliza para mantener el flujo de hidrógeno constante durante el tiempo de activación y de reacción.
- \* HORNO (5). El horno es un cilindro hueco de cerámica cuya temperatura se controla por medio de un controlador de temperatura. El horno sube y baja por medio de un elevador mecánico.

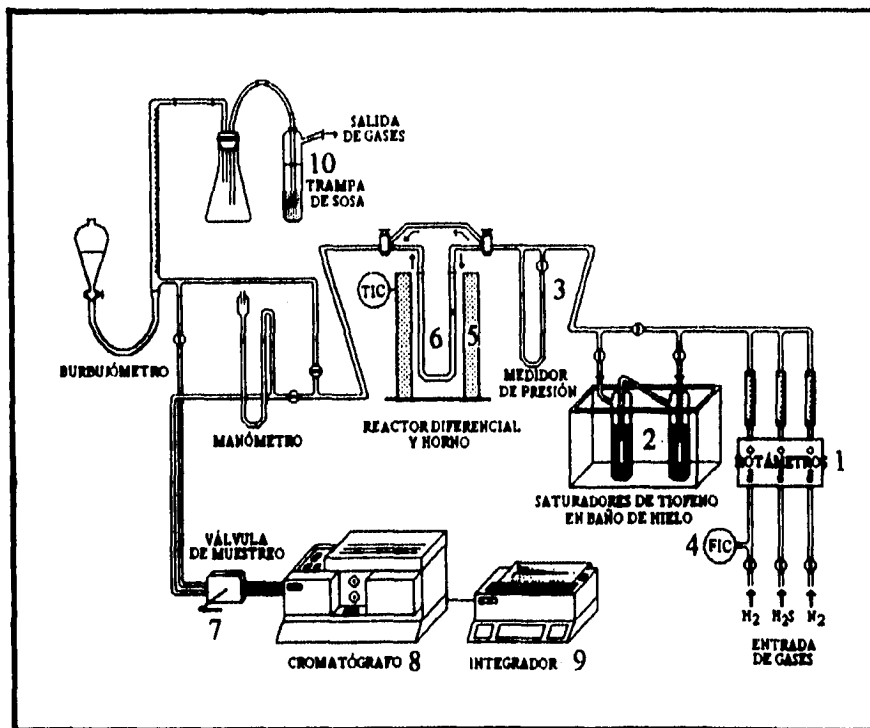


Figura 3. Equipo utilizado para la reacción de HDS de tiofeno.

## REACTOR

- \* REACTOR (6). Es un reactor diferencial el cual es un tubo de cuarzo en forma de "U" con un plato poroso en donde se deposita el catalizador. En él se encuentra un termopozo, donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno, así como el del indicador, lo que permite mantener al reactor en condiciones isotérmicas. El termopozo está colocado a una altura de 0.1 mm arriba del plato poroso, por lo cual siempre está en contacto con el lecho catalítico. Las dimensiones del reactor se muestran en la figura 4.

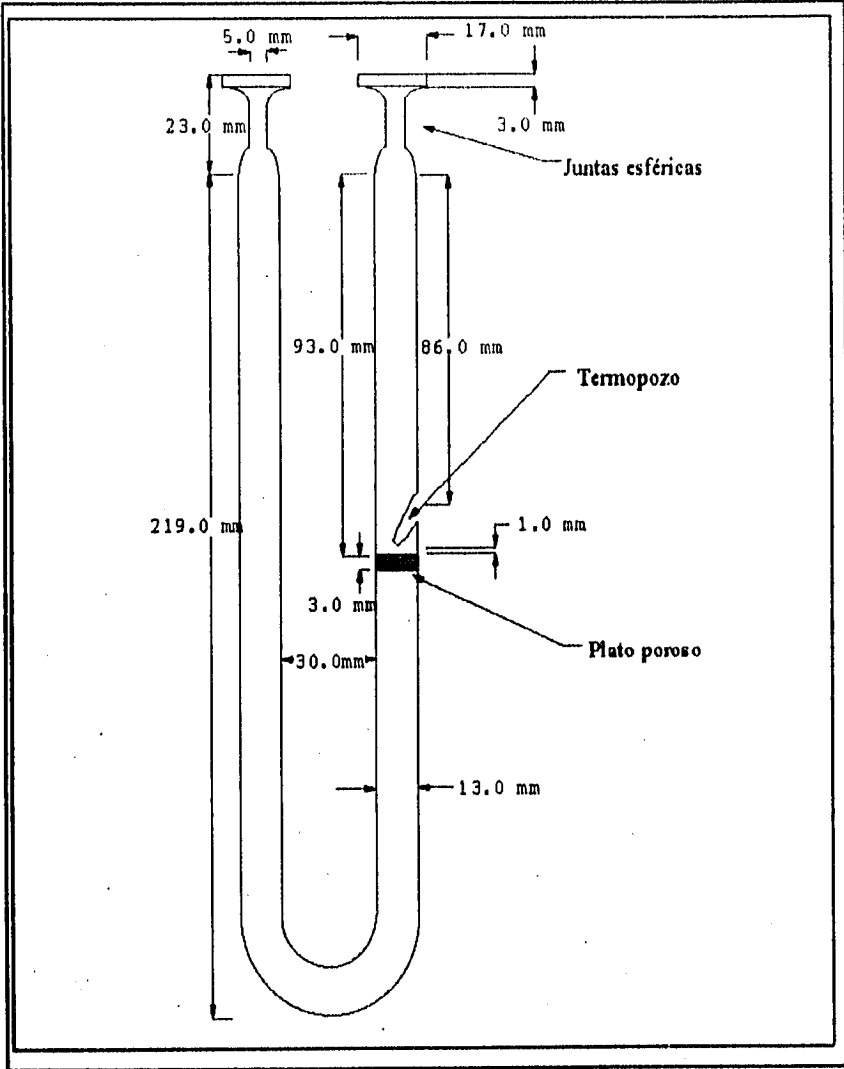


Figura 4. Reactor diferencial empleado en el equipo de HDS.

## ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS

- \* VALVULA DE MUESTREO (7). Es una válvula de seis vías que en una de sus posiciones permite recolectar la corriente de salida del reactor. El cambio de posición permite que el gas de arrastre analizador se lleve la muestra para su posterior análisis en el cromatógrafo.
- \* CROMATOGRAFO (8). Se trata de un Perkin Elmer Sigma 3B en el cual se hace el análisis de la corriente de salida del reactor utilizando un detector de ionización de flama y una columna OV-17 de 1/8 de pulgada de diámetro y 6 pies de longitud.
- \* INTEGRADOR (9). Es un Perkin Elmer modelo L.C-100 el cual interpreta la señal del cromatógrafo dando el área bajo la curva del cromatograma.
- \* TRAMPA DE SOSA (10). Antes de abandonar el equipo y salir a la atmósfera se hace pasar el gas por un baño de sosa que elimina el ácido sulfhídrico de la corriente de salida.

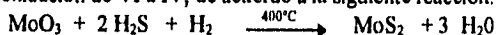
Existen varias opciones de la trayectoria del flujo en el equipo:

- A) El gas puede pasar o no por el sistema de saturación. Por ejemplo, no es necesario que pase por los saturadores cuando se efectúa la activación
- B) El flujo puede o no pasar por el reactor, ya que después de la activación el reactor se aísla en atmósfera de nitrógeno.
- C) Se puede hacer que el flujo de gas pase por la válvula de muestreo o abandone directamente el equipo hacia la atmósfera.

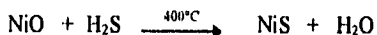
Quando se lleva a cabo la reacción prueba, las líneas por las que circula el gas se calientan con resistencias eléctricas enrolladas a la línea, las cuales evitan que se condense el tiofeno al encontrar un punto frío.

## 2.4.2. ACTIVACION DEL CATALIZADOR

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción prueba de tiofeno requieren ser activados para dar lugar a la especie que es el sulfuro metálico, mediante la reducción del Mo que pasa de un estado de oxidación de VI a IV, de acuerdo a la siguiente reacción:



Para catalizadores promovidos, el níquel presente como NiO es sulfurado:



A continuación se describe la técnica empleada para la activación del catalizador:

## A. CARGA DEL REACTOR

- 1) Pesar la cantidad de catalizador a utilizar (0.1 gramos de Mo/Al-Ti(x) y 0.05 gramos de NiMo/Al-Ti(x)).
- 2) Colocar el catalizador sobre el plato poroso del reactor.
- 3) Integrar el reactor con el resto del equipo.

#### B. PURGA Y CALENTAMIENTO DEL REACTOR

- 1) Introducir los termopares en el termopozo del reactor, y subir el horno hasta cubrir el reactor y tapar el horno.
- 2) Pasar una corriente de  $N_2$ .
- 3) Iniciar el calentamiento lentamente (aproximadamente  $10^\circ C$  por minuto) hasta  $400^\circ C$ .

#### C. SULFURACION

- 1) Una vez que se ha alcanzado los  $400^\circ C$  se cambia el flujo de  $N_2$  por el de mezcla con un flujo de 20 ml/min con una relación de 20% v ( $H_2S/H_2$ ) durante 4 horas a  $400^\circ C$ .

#### D. ENFRIAMIENTO DEL REACTOR

- 1) Terminado el tiempo de sulfuración del catalizador se cierran las válvulas de  $H_2$  y  $H_2S$ , se pasa una corriente de  $N_2$  para limpiar y enfriar el reactor hasta la temperatura a la cual se empezará la reacción.

### 2.4.3. PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA DE LOS CATALIZADORES

Se estableció que lo conveniente era trabajar en un reactor diferencial porque se quiere estudiar solamente la actividad catalítica, para así poder más fácilmente determinar cual de los catalizadores preparados es el más activo en HDS de tiofeno.

Un reactor es diferencial (70) cuando se puede considerar que la velocidad es constante en todos los puntos del reactor; como la velocidad depende de la concentración se cumple la condición anterior solamente cuando las conversiones son pequeñas o los reactores son pequeños y poco profundos. Sin embargo, un reactor grande puede comportarse como un reactor diferencial cuando las reacciones son lentas, puesto que la variación de la composición de los reactantes es pequeña y en consecuencia la velocidad puede suponerse constante. Del mismo modo, cuando se trata de reacciones de orden cero el reactor también se comporta como diferencial ya que la velocidad es independiente de la concentración.

#### REACCION DE HIDRODESULFURACION DE TIOFENO.

La reacción de HDS de tiofeno se llevo a cabo de la siguiente manera:

- 1) Una vez terminada la activación del catalizador y enfriado el reactor a la temperatura de reacción se hace pasar una corriente de 20 ml/min de  $H_2$  por los saturadores de tiofeno (los cuales están inmersos en un baño de hielo a la temperatura de  $2^\circ C$ ) y por el reactor.
- 2) Se espera 5 minutos antes de recolectar muestras en la válvula de seis vías y se manda al cromatógrafo cada 15 minutos la primera hora, se deja que se desactive el catalizador durante 12 horas aproximadamente.
- 3) Una vez que se observa la desactivación del catalizador se toman las lecturas cada 20 minutos, hasta observar que la conversión aproximada de tiofeno a través del porcentaje de área bajo la curva del pico de los cromatogramas es constante.

- 4) Se aumenta a la siguiente temperatura de reacción y se repite el paso 3 hasta alcanzar todas las temperaturas de reacción del catalizador.
- 5) Terminada la reacción se apaga el horno y se quita el flujo de hidrógeno, se abre el flujo de nitrógeno para enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y se apaga el flujo de  $N_2$ .

Las condiciones de operación del cromatógrafo son las siguientes:

La columna que se utiliza sólo separa el tiofeno de los productos.

Temperatura del horno	60°C
Temperatura del inyector	100°C
Temperatura del detector	100°C
Presión de aire	30 lb/plg <sup>2</sup>
Presión de hidrógeno	26 lb/plg <sup>2</sup>
Presión del gas de arrastre	12 lb/plg <sup>2</sup>
Columna	OV-17
Diámetro de la columna	1/8 plg
Longitud de la columna	6 pies

#### 2.4.4. VELOCIDAD DE REACCIÓN

En una reacción heterogénea la velocidad de reacción puede estar controlada por la transferencia de masa. Para el cálculo de la velocidad total se deben tomar en cuenta los problemas de difusión tanto internos como externos (70-76).

Los problemas de transferencia de masa que pueden existir son los siguientes:

a) **TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA:** este fenómeno se origina por la existencia de una película de gas estancada que rodea a la partícula del catalizador. Si en la superficie del catalizador se lleva a cabo una reacción química, es probable que se genere un gradiente de concentración entre la superficie del catalizador y el gas que fluye (bulk). La transferencia de masa a través de la película de gas también es llamada transporte de masa interfase.

Para un caso isotérmico:

$$r_p = k_m a_m (C_b - C_s)$$

Donde:

$r_p$  = es la velocidad total de reacción por unidad de masa de catalizador

$k_m$  = es el coeficiente de transferencia de masa entre el gas global y la superficie sólida

$a_m$  = es el área de la superficie externa por unidad de masa del gránulo

$C_b$  = es la concentración en el gas global

$C_s$  = es la concentración en la superficie

b) TRANSFERENCIA DE MASA INTERNA: la mayoría de los catalizadores son porosos y debido a que gran parte del área superficial de los catalizadores se encuentra en los poros, debemos esperar que la reacción química ocurra principalmente dentro de estos. Este hecho genera gradientes de concentración en el interior de los poros. La transferencia de masa dentro de los poros también es llamado transporte de masa intrapartícula.

Para un caso isotérmico:

$$r_p = \eta f(C_s)$$

$$\eta = V_r / V_s$$

Donde:

$C_s$  = es la concentración en la superficie externa

$\eta$  = es el factor de efectividad

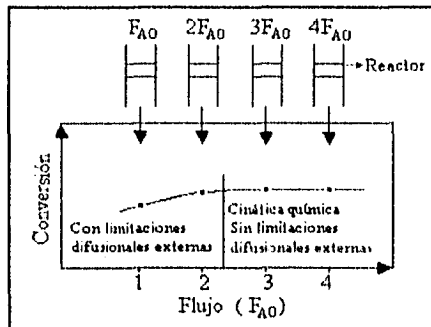
$V_r$  = velocidad real para la totalidad del granulo

$V_s$  = velocidad evaluada en condiciones de la superficie exterior

Existen técnicas experimentales (75) que permite detectar la influencia de limitaciones difusionales tanto externas como internas, como se describe a continuación:

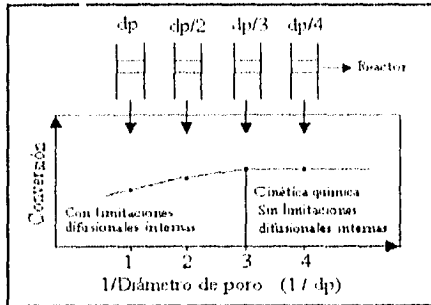
a) TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA:

- 1) Se seleccionan como condiciones de prueba la temperatura más alta y el gasto menor ( $F_{A0}$ ).
- 2) Se lleva a cabo la reacción utilizando una cierta cantidad de catalizador ( $W$ ), midiéndose la conversión ( $X$ ).
- 3) Se obtienen dos datos que son:  $X$  y  $W/F$ .
- 4) Se aumenta el gasto, y se repiten los paso 2 y 3 manteniendo constante el tiempo de contacto ( $1/\text{espacio velocidad}$ ), hasta tener varios puntos.
- 5) Se realiza una gráfica de  $F_{A0}$  vs.  $X$ .
- 6) Dado que en ausencia de resistencias difusionales la conversión debe ser la misma para una cierta relación  $W/F$ , independientemente de la cantidad de catalizador utilizado, y por lo tanto del flujo de reactivos; cualquier variación en la conversión al aumentar la masa de catalizador se atribuye a la presencia de resistencias difusionales externas.



## b) TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA

Se sigue el mismo criterio, solo que el parámetro a variar es el tamaño de partícula, manteniendo la cantidad de catalizador y flujo de reactivo constantes. Las experiencias se inician con un tamaño de partícula grande y se disminuye progresivamente hasta que no se observe cambio alguno en la conversión y, en consecuencia, en la velocidad de reacción.



Con el fin de determinar las condiciones de reacción que nos permitirán trabajar en un régimen cinético, sin que dominen los problemas de transferencia de masa internos y externos, se realizaron una serie de experimentos previos con los catalizadores NiMo/Al-Ti (0%) y NiMo/s-Al-Ti (11%) a la temperatura de 290°C, obteniéndose los siguientes resultados:

a) TRANSFERENCIA DE MASA EXTERNA: para determinar la zona en la que no existan problemas de transferencia de masa externa en el reactor diferencial se varió la velocidad del flujo de alimentación al reactor, observándose el siguiente comportamiento (figura 5):

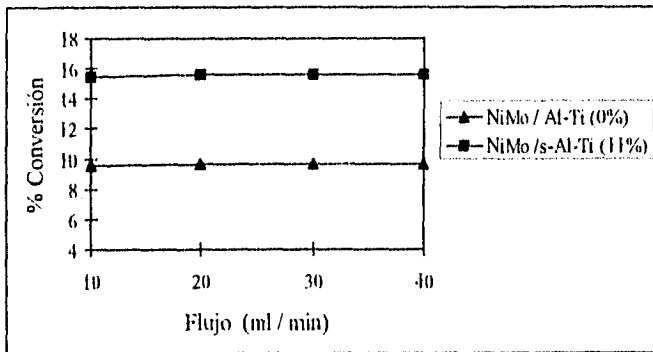


Figura 5. Efecto del flujo en la transferencia de masa externa.

En la figura anterior se observa que con flujos mayores a 10 ml/min no se presentan problemas de transferencia de masa externa, por lo cual se consideró trabajar con un flujo de 20 ml/min en la alimentación al reactor.

b) TRANSFERENCIA DE MASA INTERNA: se realizaron varias pruebas de actividad catalítica empleando diferentes tamices de grano con el objetivo de determinar en que rangos de tamaño de partícula no se presentan problemas de transferencia de masa interna. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.

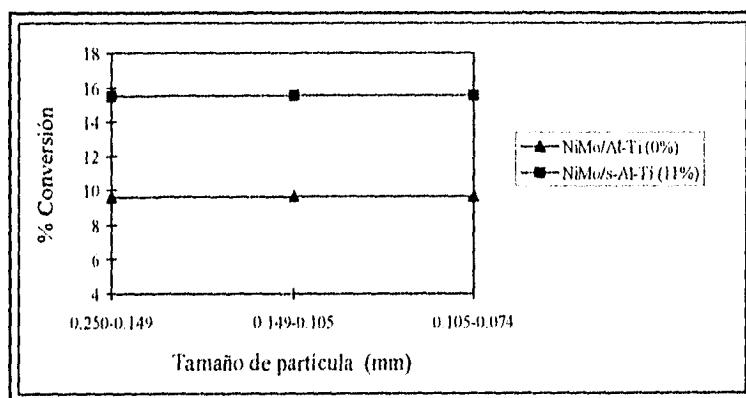


Figura 6. Efecto del tamaño de partícula en la transferencia de masa interna.

El comportamiento mostrado por los catalizadores al variar el tamaño de partícula muestra que en diámetros de partícula menores a 0.149 mm no se presentan problemas de transferencia de masa interna, por lo que se decidió utilizar catalizadores con tamaños de partícula entre 0.149-0.105 mm (malla 100-150).

Si los cálculos preliminares sugieren que las resistencias internas o externas son despreciables, la determinación de la velocidad de reacción total se simplifica:

$$r_p dW = F_{A0} dX$$

Donde:

- $r_p$  = velocidad total de reacción por unidad de masa de catalizador
- $W$  = masa del catalizador
- $F_{A0}$  = velocidad de alimentación del reactante
- $X$  = conversión del reactante a la salida del reactor



## DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Si la velocidad de reacción total es función únicamente de la conversión significa que, en primer lugar, elimina la posibilidad de resistencias intragranulares, pues de no ser así, el tamaño de los gránulos catalíticos afectaría a la velocidad total de reacción. Por ejemplo, el peso del catalizador,  $W$ , puede permanecer constante reduciendo el tamaño de los gránulos y aumentando su número, si las resistencias intragranulares fueran importantes, el valor de  $r_p$  variaría. Análogamente, se excluyen las resistencias externas, pues si estas fueran significativas, la velocidad sería una función del flujo. Por consiguiente la ecuación anterior es adecuada solo cuando la velocidad total está determinada por la velocidad intrínseca de la etapa química en el interior del gránulo catalítico. Además, la totalidad del reactor debe operar isotérmicamente o adiabáticamente, de otra forma la velocidad se vuelve una función de la temperatura además de la conversión.

En base a esto las condiciones de operación bajo las cuales se realizaron las reacciones son las siguientes:

Condiciones de Reacción	Catalizadores Mo/Al-Ti (x)	Catalizadores NiMo/Al-Ti (x)
Masa del catalizador	0.1 gramos	0.05 gramos
Tamaño de partícula:	0.149-0.105 mm (malla 100-150)	0.149-0.105 mm (malla 100-150)
Flujo de alimentación	20 ml/min	20 ml/min
Presión	1 atmósfera	1 atmósfera
Temperatura	320, 330, 340 y 350°C	260, 270, 280 y 290°C
Tiempo de reacción	24 horas aproximadamente	24 horas aproximadamente

El procedimiento de cálculo para obtener la velocidad de reacción específica (moles de tiofeno/gramo de catalizador segundo) e intrínseca (moléculas de tiofeno/átomo de catalizador en la carga por segundo) de los catalizadores analizados se muestra en el apéndice 6 y 7 respectivamente.

**CAPITULO III**

**CARACTERIZACION**

## CARACTERIZACION

### 3.1. CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización empleadas para los soportes y catalizadores.

#### 3.1.1. AREA SUPERFICIAL

En la figura 7 se muestran los resultados de área superficial para los diferentes soportes y catalizadores preparados por el método saturado (s).

##### SOPORTES Al-Ti (x)

Como se puede ver en la figura 7 existe un valor máximo de área superficial para el soporte de alúmina pura, y en general los soportes presentan una pequeña disminución no mayor a un 14% en el área superficial conforme aumenta el contenido de titanio depositado sobre la alúmina. En cuanto al método de preparación se puede decir que el área superficial de los soportes preparados por el método saturado y por el método fluidizado presentan el mismo valor, ya que las diferencias observadas (3%) podrían considerarse dentro del error experimental de la técnica.

La disminución del área superficial se debe posiblemente a la obstrucción de algunos de los poros de la alúmina durante la impregnación con la titanio.

##### CATALIZADORES DE Mo/Al-Ti(x) Y NiMo/Al-Ti(x):

En cuanto al área superficial de los catalizadores de Mo y NiMo se observa en la figura 7 que los que presentan mayor área superficial son los soportados sobre la alúmina pura, y conforme va aumentando en el soporte el contenido de titanio sobre la alúmina disminuye el área superficial.

En los catalizadores de Mo se observa un descenso poco considerable (entre 5 y 21 m<sup>2</sup>/g) del área con respecto a la de los soportes al hacer la impregnación con Mo. Cuando se impregna el Ni se observa nuevamente una pequeña disminución en el área superficial de 5 a 10 m<sup>2</sup>/g para todos los catalizadores NiMo con respecto a los catalizadores de Mo. La disminución en el área superficial se debe posiblemente a la obstrucción de algunos de los poros durante la impregnación, dado que el tamaño de poros disminuye desde 38 Å para la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta 33 Å para el catalizador de Mo/s-Al-Ti (25%) y con un volumen de poros de 0.32 a 0.23 cm<sup>3</sup>/g, mientras que para los catalizadores NiMo el tamaño de poros disminuye desde 38 Å para la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta 35 Å para el catalizador de NiMo/s-Al-Ti (11%) y con un volumen de poros de 0.31 a 0.28 cm<sup>3</sup>/g, lo cual se puede observar en la tabla 3.1 y 3.2 respectivamente.

Por otro lado, los resultados de porosidad muestran que los catalizadores analizados presentan una alta porosidad.

Por método de preparación podemos decir que el área superficial es practicamente la misma ya que las diferencias encontradas son menores del 10% lo cual se puede considerar dentro del error experimental.

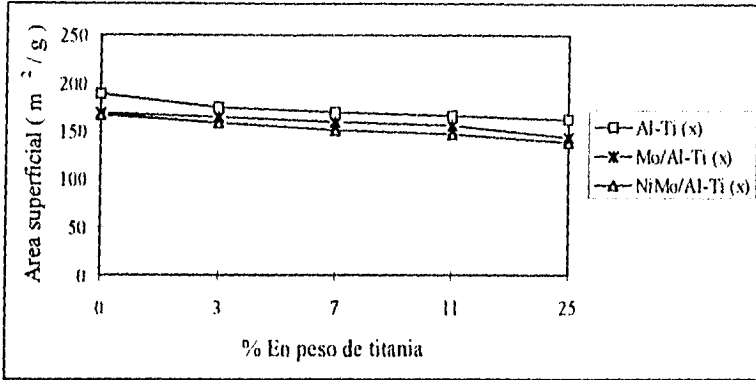


Figura 7. Resultados de área superficial (m<sup>2</sup>/g) de los soportes Al-Ti (x), catalizadores Mo/Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (x).

RADIO DE POROS (Å)						
CATALIZADORES						
x (% En peso de titanía)	0.0	3.0	7.0	11.0	25.0	3.0
Método de humidificación		s	s	s	s	f
Molibdeno	38.4	36.4	36.9	35.7	32.7	37.7
Níquel Molibdeno	38.1	36.6	37.3	35.2	---	37.4

Tabla 3.1. Resultados de la distribución del radio de poro.

VOLUMEN DE POROS (cm <sup>3</sup> /g)						
CATALIZADORES						
x (% En peso de titanía)	0.0	3.0	7.0	11.0	25.0	3.0
Método de humidificación		s	s	s	s	f
Molibdeno	0.323	0.299	0.293	0.292	0.233	0.311
Níquel Molibdeno	0.317	0.301	0.281	0.282	----	0.291

Tabla 3.2. Resultados del volumen de poros para los catalizadores.

### 3.1.2. DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

La técnica de DRX se realizó a los soportes y catalizadores preparados por los dos métodos, con la finalidad de establecer las fases cristalinas presentes. A continuación se muestran las fases, ángulos de aparición de las líneas, planos cristalinos e intensidades relativas más intensas que podrían ser detectadas en los soportes y catalizadores analizados

CRISTAL	FICHA	2 $\theta$	INTENSIDAD	h k l
$\gamma$ -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 <sub>2</sub> Anatasa	21-1272	25.28	100	1 0 1
		24.02	35	2 0 0
		37.80	20	0 0 4
		47.88	35	2 0 0
		53.89	20	1 0 5
TiO <sub>2</sub> Rutilo	21-1276	27.44	100	1 1 0
		38.08	50	1 0 1
		54.32	60	2 1 1
		69.00	20	3 0 1
TiO <sub>2</sub> Brokita	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 <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10-0339	37.01	100	3 1 1
		45.00	65	4 0 0
		65.53	60	4 4 0
NiTiO <sub>3</sub>	33-960	33.09	100	1 0 4
		35.65	70	1 1 0
		54.02	53	1 1 6
NiMoO <sub>4</sub>	33-948	14.30	80	2 2 0
		25.33	48	1 1 0
		28.82	100	1 1 2
Al <sub>2</sub> (Mo <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	23-764	22.16	60	3 1 0
		23.28	60	0 2 1
		23.47	100	1 2 1

SOPORTES Al-Ti (x)

En las figuras 8 y 9 se muestran los difractogramas de los soportes s-Al-Ti (x) y t-Al-Ti (x) respectivamente, en las cuales se observa, que para los soportes con menor contenido de titanía (x=0, 3) solo se observan líneas de difracción de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para los soportes con contenidos de titanía en el soporte mayores al 3% (x=7, 11 y 25) se observan líneas de difracción de las fases  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la aparición de líneas de difracción de titanía en su fase anatasa. La intensidad de los picos de alúmina tiende a disminuir, mientras que la intensidad de los picos de titanía anatasa crecen en el difractograma conforme aumenta el contenido de titanía en la alúmina. Cabe mencionar que no se encontraron líneas de difracción de alúmina o titanía en otras fases.

En la tabla 3.3 se muestran las principales fases, planos cristalinos e intensidades relativas obtenidas de los difractogramas de los soportes.

SOPORTES Al-Ti (x)				
FASE	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TITANIA ANATASA	
SOPORTES	PLANO	INTENSIDAD (%)	PLANO	INTENSIDAD (%)
Al-Ti (0 %)	4 0 0	100	---	---
	4 4 0	100	---	---
	3 1 1	80	---	---
Al-Ti (3 %)	4 0 0	100	---	---
	4 4 0	100	---	---
	3 1 1	80	---	---
Al-Ti (7 %)	4 0 0	100	1 0 1	100
	4 4 0	100	2 0 0	35
	3 1 1	80	1 0 5	20
Al-Ti (11 %)	4 0 0	100	1 0 1	100
	4 4 0	100	2 0 0	35
	3 1 1	80	1 0 5	20
Al-Ti (25 %)	4 0 0	100	1 0 1	100
	4 4 0	100	2 0 0	35
	3 1 1	80	1 0 5	20

Tabla 3.3. Resultados de los difractogramas de los soportes Al-Ti (x).

Lo anteriormente observado es independiente del método empleado para la preparación del soporte.

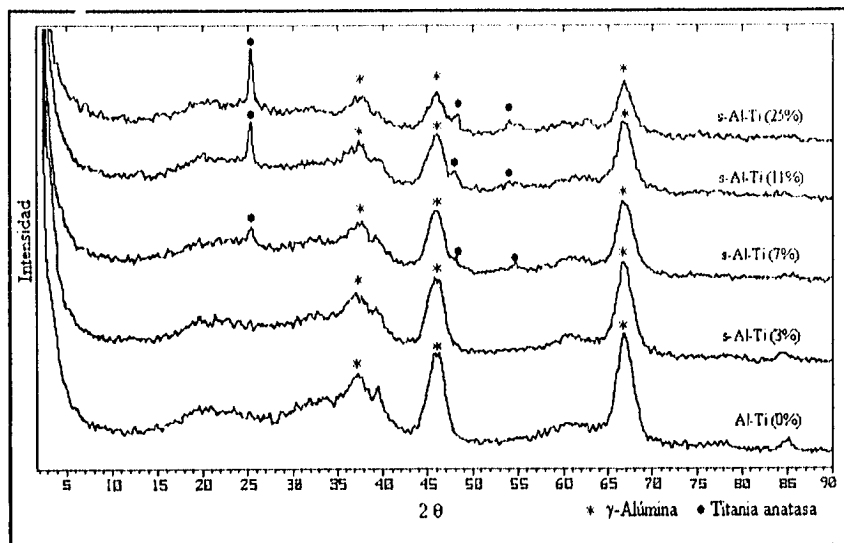


Figura 8. Difractogramas de rayos x de los soportes s-Al-Ti (x).

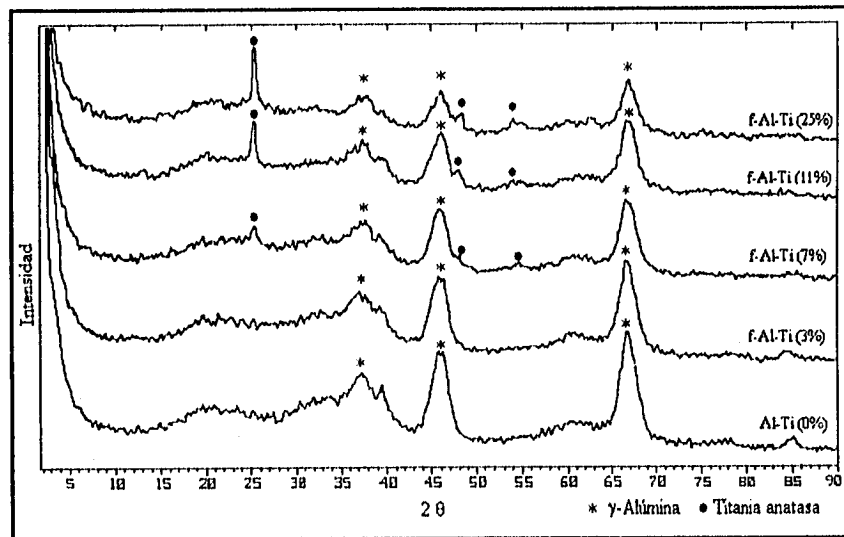


Figura 9. Difractogramas de rayos x de los soportes f-Al-Ti (x).

CATALIZADORES Mo/Al-Ti(x)

Debido a que no se han observado diferencias apreciables en cuanto al método de preparación del soporte empleado en los catalizadores (soportes saturados y soportes fluidizados), en la figura 10 se presentan los difractogramas de los catalizadores Mo/Al-Ti (x).

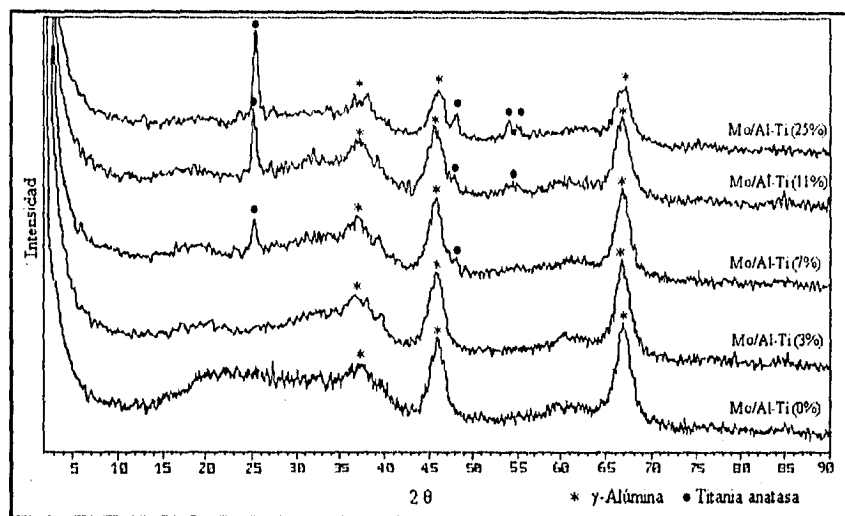


Figura 10. Difractogramas de rayos x de los catalizadores Mo/Al-Ti (x).

Aquí se observa que no hay evidencia de cristales de MoO<sub>3</sub>, ni de otras fases detectables por esta técnica diferentes a las encontradas en los soportes, lo cual es indicativo (por esta técnica de caracterización) de una buena dispersión del molibdeno sobre la superficie del soporte.

La única diferencia apreciable en estos difractogramas con los de los soportes correspondientes, es una pequeña deformación y disminución de la intensidad de los picos de alúmina conforme se impregna el molibdeno.

CATALIZADORES NiMo/Al-Ti(x):

Los difractogramas de DRX de los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) no presentan evidencia de líneas de difracción de cristales de NiO (figura 11). Las únicas diferencia apreciable en los difractogramas de los catalizadores NiMo con x=0, 3 y 7 con los difractogramas de los soportes, es una pequeña deformación y disminución de la intensidad de los picos de la  $\gamma$ -alúmina conforme se impregna el Mo y el Ni, y que en el catalizador con x=11 se empieza a observar la aparición de líneas de difracción de cristales de NiTiO<sub>3</sub>, las cuales se hacen más intensas en el catalizador NiMo/Al-Ti (25%).



En cuanto al método de preparación del soporte empleado, tampoco se han observado diferencias en los difractogramas de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (x).

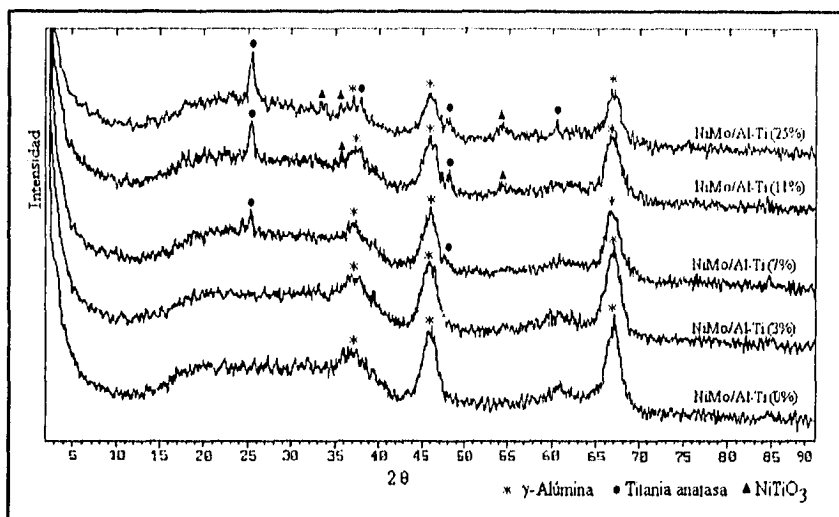


Figura 11. Difractogramas de rayos x de los catalizadores NiMo/Al-Ti (x).

### 3.1.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

SEM es una técnica de caracterización que nos puede dar información acerca de la morfología del soporte y del estado de dispersión de  $\text{TiO}_2$  sobre la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### SOPORTES Al-Ti (x)

Algunas micrografías típicas de los diferentes soportes Al-Ti(x) se muestran en la figura 12.

En la micrografía 12A se aprecia la superficie de la  $\gamma$ -alúmina y en la figura 12B se observa la superficie del soporte Al-Ti (3%) la cual es muy similar a la de la alúmina libre de titania.

La figura 12C muestra la micrografía correspondiente al soporte Al-Ti (7%) en la que podemos observar la aparición de partículas diferentes (probablemente titania) a las observadas en las micrografías anteriores, dichas partículas se encuentran dispersas en forma no homogénea sobre la superficie de la alúmina.

En la figura 12D se presenta una micrografía de una partícula de titania.

Una micrografía típica de la superficie del soporte Al-Ti (11%) se muestra en la figura 12E y 12F en la cual se aprecia una capa presumiblemente de  $TiO_2$  dispersa sobre la superficie de la alúmina en forma casi homogénea pero no perfecta, ya que se observan ligeros rompimientos de la capa formada sobre la superficie de la alúmina.

Se puede apreciar en la figura 12G y 12H una micrografía característica del soporte Al-Ti (25%) en la cual se observa un aglomeramiento mayor de partículas presumiblemente de titania sobre la superficie de la alúmina (la cual ya no se aprecia). A pesar de que la cantidad de titania presente en este soporte es 2.25 veces la monocapa teórica de titania sobre la alúmina, la dispersión observada sobre la superficie no es homogénea ya que se presentan rompimientos de las capas, así como cierta aglomeración en algunas zonas observadas.

Por método de preparación esta técnica no nos permite apreciar una diferencia significativa, ya que por la limitación de la disponibilidad del equipo no nos fue posible obtener las micrografías a la misma ampliación.

También cabe señalar que no se efectuó la medición de los cristales de los soportes debido a que se tienen pocas micrografías de cada soporte como para efectuar un análisis estadístico del tamaño de cristal.

De lo anterior se puede decir que la presencia de titania solo es observable a contenidos de titania iguales o mayores del 7% en peso, lo cual concuerda con los resultados de difracción de rayos x.

En cuanto al modelo de la monocapa teórica, podríamos decir que al parecer este no se cumple, ya que en contenidos de titania de  $x=11$  sobre la superficie de la alúmina (monocapa), nunca se forma una capa 100% homogénea, debido a que se observan ligeros rompimientos de la capa que cubre la superficie de la alúmina. Sin embargo, esto no puede ser asegurado solo con el análisis de las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que esta aseveración requiere de un estudio más detallado, que esta fuera de los objetivos de este trabajo de investigación.

### 3.1.4. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

Con objeto de observar la dispersión de las especies presentes en el soporte se hicieron observaciones de la superficie por TEM.

#### SOPORTES Al-Ti (x)

En la figura 13 se muestra la superficie de la alúmina y en la figura 14 se observa para el soporte s-Al-Ti (3%) que la titania segregada (puntos negros) sobre la superficie de la alúmina tiende a aglomerarse, es decir, que no se dispersa homogéneamente sobre la superficie de la  $Al_2O_3$ , esto se observa mejor al hacer una ampliación de la superficie del soporte (figura 15) donde se ve que la  $TiO_2$  tiende a formar "anillos".

La superficie del soporte f-Al-Ti (3%) se muestra en la figura 16, aquí se observa que la titania se dispersa homogéneamente sobre la superficie de la  $Al_2O_3$ . Cabe aclarar, que también

se realizo una amplificación de la superficie del soporte y no se observo la formación de "anillos".

Es importante señalar que al parecer que aunque el contenido de titania sobre la superficie de la alúmina aumente, la dispersión de la titania sobre la superficie de la alúmina presenta el mismo comportamiento, como se observa en la micrografía del soporte s-Al-Ti (25%), en la cual se observa (figura 17) que la titania al parecer cubre totalmente la superficie de la alúmina, sin embargo, en algunas zonas se presenta aglomeración de titania sobre la superficie del soporte.

Al adicionar  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la alúmina se observa que la uniformidad de la dispersión de la titania depende del método de hidrólisis usado durante la preparación del soporte.

De lo anterior se puede decir que el método fluidizado produce una mejor dispersión de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la alúmina.



Figura 13. Micrografía en la que se muestra la superficie de la alúmina.



Figura 14. Micrografia en donde se ve la superficie del soporte s-Al-Ti (3%).



Figura 15. Micrografia en la que se observa una amplificación de la superficie del soporte s-Al-Ti (3%).

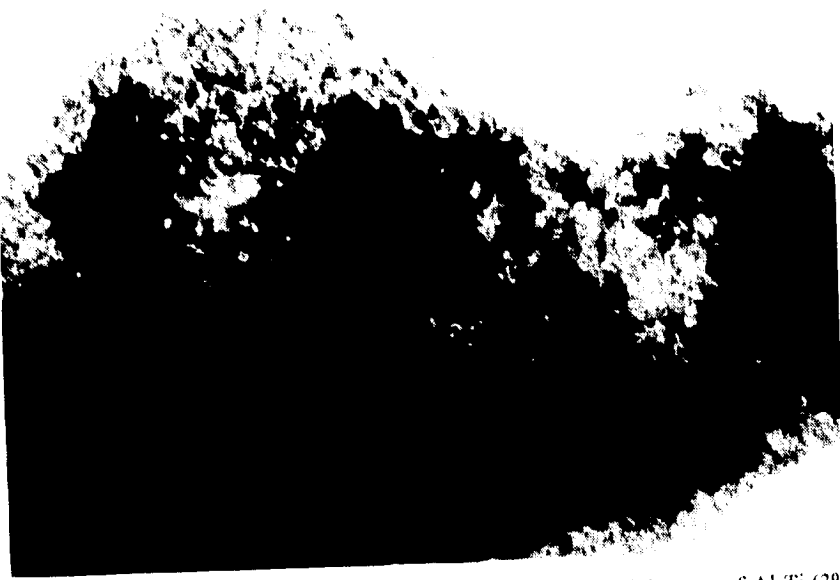


Figura 16. Micrografia en donde se muestra la superficie del soporte f-Al-Ti (3%).

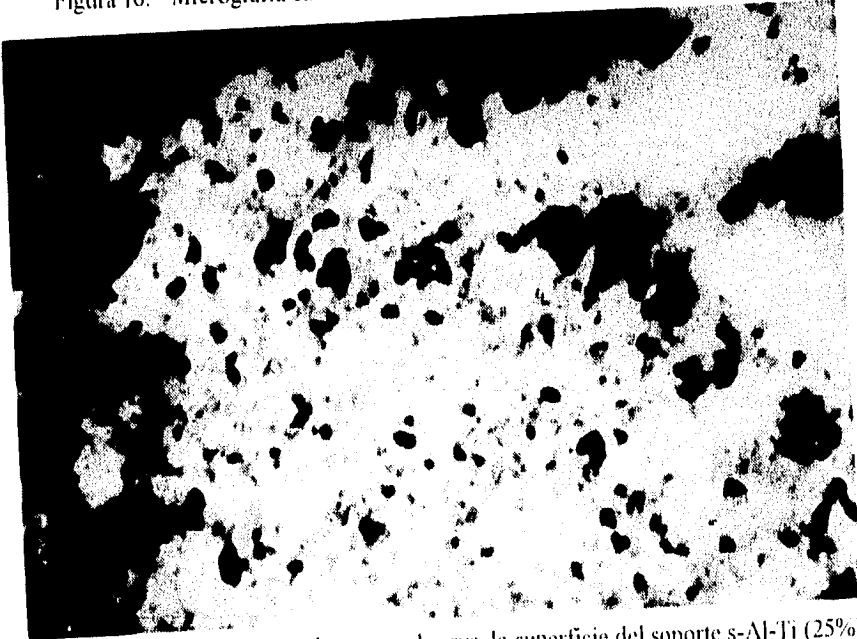


Figura 17. Micrografia en la que se observa la superficie del soporte s-Al-Ti (25%).

### 3.1.5. ACIDEZ SUPERFICIAL

La medición de acidez superficial se le realizó a los soportes de alúmina modificada con la titania para establecer si la titania impregnada a la alúmina modifica la acidez del soporte de alúmina. Las técnicas empleadas para lograr este propósito fueron la titulación potenciométrica con n-butilamina y la desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD).

#### 3.1.5.1. TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

##### SOPORTES Al-Ti (x)

En la figura 18 se pueden apreciar los resultados de la máxima fuerza de acidez (MFA) obtenidos para los soportes. Como se puede observar para los soportes, la alúmina presenta la mínima MFA y conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  en la alúmina se observa un aumento en la MFA, independientemente del método de preparación empleado. Para los soportes s-Al-Ti (x) el valor más alto en la MFA se obtiene en el soporte s-Al-Ti (7%), pero cuando el contenido de titania sigue aumentando ( $x=11, 25$ ) la MFA disminuye casi al valor del soporte s-Al-Ti (3%). Para los soportes f-Al-Ti (x) tenemos que al adicionar  $TiO_2$  en la  $Al_2O_3$  se tiene un aumento en la MFA y este permanece prácticamente constante aún a altos contenidos de titania.

Al comparar los resultados de MFA por método de preparación del soporte, se observa que los soportes s-Al-Ti (x) presentan sitios ácidos de una mayor fuerza, lo que se debe posiblemente a la forma en que esta distribuida la titania en el soporte. Por otra parte podemos decir que la incorporación de titania en el soporte provoca la formación de sitios ácidos con una MFA mayor que la que presenta la alúmina.

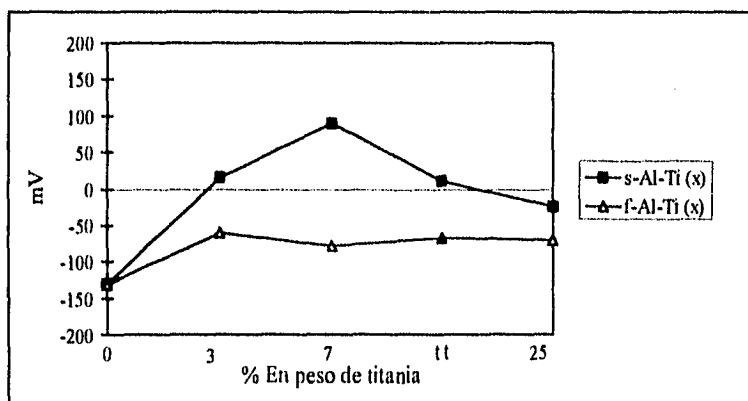


Figura 18. Resultados de máxima fuerza de acidez de los soportes Al-Ti (x).

En la figura 19 se muestran los resultados de los soportes s-Al-Ti (x) y f-Al-Ti (x) de la densidad total de sitios ácidos (DTSA) expresada en meq/m<sup>2</sup> obtenidos por la técnica de titulación potenciométrica.

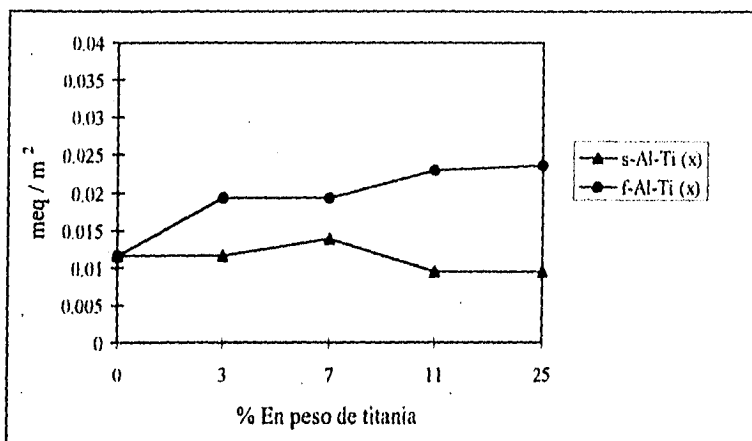


Figura 19. Resultados de densidad total de sitios ácidos de los soportes Al-Ti (x) obtenidos por la técnica de titulación potenciométrica.

En la figura anterior, se puede ver que para los soportes s-Al-Ti (x) la adición de titanio no provoca cambios muy significativos, ya que las diferencias observadas son tan solo de  $\pm 20\%$  en comparación con la DTSA que tiene la alúmina. En cambio para los soportes f-Al-Ti(x) tenemos que en general, la presencia de titanio en el soporte provoca un aumento en la densidad total de sitios ácidos en comparación a la DTSA de la alúmina, a bajos contenidos de titanio en el soporte (x=3, 7) el aumento en la densidad de sitios ácidos es la misma (66%), pero cuando el contenido de titanio es x=11, 25 la densidad total de sitios ácidos aumenta 98% y 104 % en comparación a la DTSA que tiene la alúmina.

Al comparar los dos métodos de preparación de soportes por la técnica de titulación potenciométrica de n-butilamina, se puede decir, que los soportes preparados por el método fluidizado tienen una densidad de sitios ácidos mayor que la que presentan los soportes s-Al-Ti (x). Esto al parecer se debe a la forma en que la titanio se dispersa sobre la superficie de la alúmina durante la etapa de humidificación empleada en la preparación del soporte.

**3.1.5.2. DESORCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)**

El espectro de desorción (termograma) esta comprendido de los 25°C a los 500°C. En el termograma se pueden distinguir tres zonas de acidez (66): la *zona de acidez débil* que se presenta a temperaturas bajas (20-200°C) y corresponde a los sitios en donde el NH<sub>3</sub> se desorbe más fácilmente, la *zona de acidez media* que se presenta a temperaturas medias (200-350°C) y por último la *zona de acidez fuerte* que se presenta a temperaturas altas (350-500°C) en donde existe una gran interacción entre las fases presentes.

La tabla 3.4 muestra los resultados de acidez total y por zonas de los soportes saturados y fluidizados.

TPD DE AMONIACO							
SOPORTE	Zona de Acidez Débil		Zona de Acidez Media		Zona de Acidez Fuerte		Acidez Total meq/m <sup>2</sup>
	meq/m <sup>2</sup>	%	meq/m <sup>2</sup>	%	meq/m <sup>2</sup>	%	
Al-Ti (0%)	0.0053	52	0.0030	30	0.0018	18	0.0101
s-Al-Ti (3%)	0.0050	52	0.0031	32	0.0015	16	0.0096
s-Al-Ti (7%)	0.0052	52	0.0030	30	0.0018	18	0.0100
s-Al-Ti (11%)	0.0053	52	0.0030	29	0.0019	19	0.0103
s-Al-Ti (25%)	0.0060	40	0.0061	40	0.0030	20	0.0151
f-Al-Ti (0%)	0.0053	52	0.0030	30	0.0018	18	0.0101
f-Al-Ti (3%)	0.0041	43	0.0029	30	0.0026	27	0.0096
f-Al-Ti (7%)	0.0042	44	0.0033	35	0.0019	21	0.0094
f-Al-Ti (11%)	0.0053	49	0.0033	30	0.0022	21	0.0108
f-Al-Ti (25%)	0.0042	30	0.0065	46	0.0035	24	0.0142

Tabla 3.4. Resultados de los termogramas de TPD de amoniaco de los soportes.

**SOPORTES s-Al-Ti (x)**

En la figura 20 se muestran los termogramas de los soportes preparados por el método saturado. Aquí podemos apreciar que de los picos que aparecen en los termogramas se observa un pico predominante comprendido en la zona de los sitios ácidos débiles de los 100°C a 160°C, el cual presenta desplazamientos a temperaturas mas altas de desorción de NH<sub>3</sub> al variar el contenido de titania en la alúmina, lo que probablemente se deba a que la titania promueve la formación de nuevos sitios más ácidos, esto provoca que el amoniaco se desorba a temperaturas más altas. En la zona de acidez media se observa la aparición de picos en el rango de 250°C a 340°C.

En la figura 21 podemos apreciar como ordenada la densidad de sitios ácidos total y por zonas de acidez en meq/m<sup>2</sup> y como abscisa el % en peso de titania para los soportes s-Al-Ti(x).



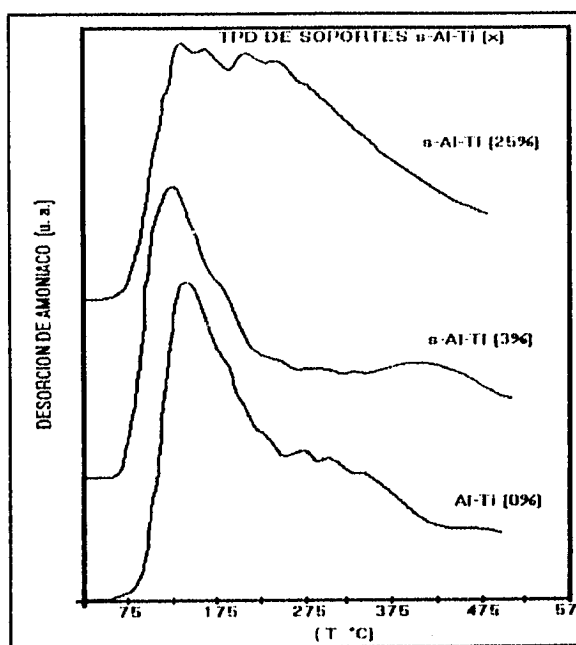


Figura 20. Termogramas de TPD de los soportes s-Al-Ti(x).

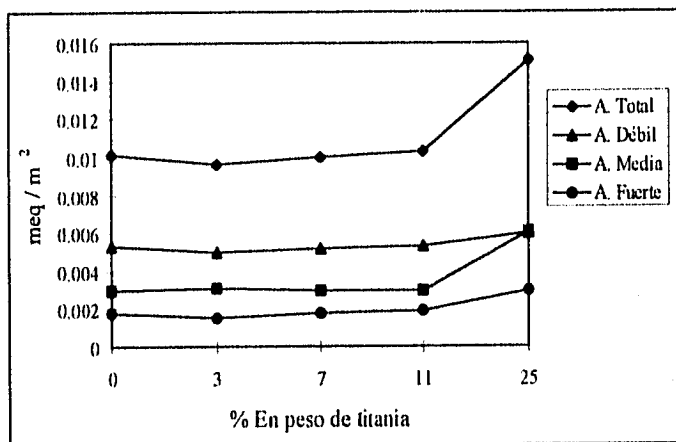


Figura 21. Resultados de TPD de la densidad de sitios ácidos de los soportes s-Al-Ti (x).

En cuanto a la *densidad total de sitios ácidos* expresada en meq/m<sup>2</sup> puede decirse que esta se mantiene casi constante al ir aumentando la cantidad de titanio en la alúmina hasta x=11. Pero cuando el contenido de titanio en la alúmina aumenta a x=25 el consumo de NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup> se incrementa en un 50%.

En la *densidad de sitios ácidos por zonas* se observa que los soportes con x=0, 3, 7 y 11 están compuestos del 52% de *sitios ácidos débiles*, 30% de *sitios ácidos medios* y 18% de *sitios ácidos fuertes* aproximadamente guardando una gran similitud con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; en cambio el soporte s-Al-Ti (25%) presenta una densidad de sitios ácidos muy diferente (40% *sitios ácidos débiles*, 40% *sitios ácidos medios* y 20% *sitios ácidos fuertes*), ya que se aprecia una disminución del 12% de los *sitios ácidos débiles*, un aumento del 10% en los *sitios ácidos medios* y 2% en los *sitios ácidos fuertes*.

#### Soportes f-Al-Ti (x)

En la figura 22 se muestran los termogramas correspondientes a los soportes preparados por el método fluidizado. En los termogramas aparece un pico predominante a bajas temperaturas comprendido entre los 130°C y 165°C hasta el soporte x=11, ya que para el soporte f-Al-Ti (25%) aparecen 4 picos, 2 en la zona de los *sitios ácidos débiles* en 160°C y 185°C y 2 en la zona de los *sitios ácidos medios* en 235°C y 265°C.

Se observa en la figura 23 que la *densidad total de sitios ácidos* para los soportes f-Al-Ti (x=3, 7, 11) presentan valores similares a los de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo, en contenidos de titanio de x=25 el número de sitios ácidos se incrementa en un 49% en comparación al soporte Al-Ti (0%).

En cuanto a la *densidad de sitios ácidos por zonas* tenemos lo siguiente:

- En la zona de *sitios ácidos débiles* se aprecia una disminución de estos como consecuencia de la presencia de TiO<sub>2</sub> en el soporte. Para el soporte f-Al-Ti (25%) se aprecia una disminución del 22%.
- La *densidad de sitios ácidos medios* para x=3, 7, 11 muestra valores semejantes a los encontrados para la alúmina, sin embargo, para el soporte f-Al-Ti (25%) se observa un incremento del 16% en comparación a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- En la zona de *sitios ácidos fuertes* se observa un incremento del número de estos sitios con la presencia de titanio en el soporte.

Al comparar los resultados de TPD por método de preparación del soporte, observamos, que las temperaturas máximas de desorción son menores para los soportes saturados (de 100 a 160°C) que las temperaturas de los soportes fluidizados (de 130 a 165°C), y esto se debe probablemente a que los soportes s-Al-Ti(x) presentan una mayor cantidad de *sitios ácidos débiles* que los soportes f-Al-Ti(x), lo que quizá provoca el desplazamiento del pico a temperaturas menores.

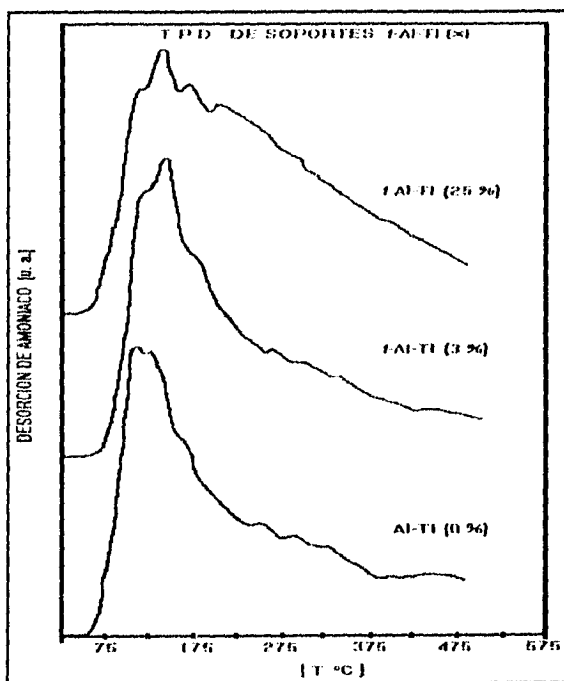


Figura 22. Termogramas de TPD de los soportes f-Al-Ti(x).

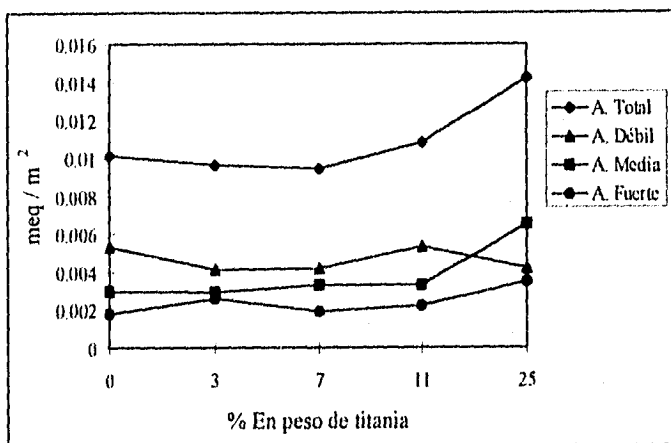


Figura 23. Resultados de TPD de la densidad de sitios ácidos de los soportes f-Al-Ti (x).

Al comparar los resultados de TPD obtenidos por método de preparación del soporte no se observan cambios muy significativos en la *densidad total de sitios ácidos*, sin embargo, si se aprecian diferencias en la *densidad de sitios ácidos por zonas* de la siguiente manera:

- En la *zona de débil acidez* se observa una mayor densidad de estos sitios para los soportes preparados por el método saturado que para el fluidizado. Para los soportes con  $x=25$  se ve una disminución en la cantidad de *sitios ácidos débiles* y esta es mayor para el método fluidizado que para el método saturado.

- Para las *zonas de acidez media y fuerte* se observa una densidad de sitios de estos tipos muy similares (ligeramente mayor para el método fluidizado que para el método saturado) entre sí. En los dos métodos de preparación se aprecia un incremento en la cantidad de *sitios ácidos medios y fuertes* para los soportes con  $x=25$ .

Las diferencias encontradas tanto en las temperaturas máximas de desorción como en la distribución de los sitios ácidos por zonas se puede deber a la forma en que la titania se dispersa en la superficie de la  $Al_2O_3$  durante el proceso de hidrólisis empleado.

Mc. Vicker y J. Ziemiak (39) prepararon soportes similares a los utilizados en este trabajo con  $x=0, 1.7, 8.3$  y  $16.7$  utilizando el método de titulación de sólidos con una solución estandarizada con n-butilamina/benceno en presencia de una serie de indicadores de Hammett, en este estudio ellos encontraron que los soportes preparados muestran una *acidez total* similar a la del  $Al_2O_3$ , además, que la incorporación de Ti no parece afectar el número o la densidad de sitios ácidos hasta  $x=16.7$ . En cuanto a la fuerza de acidez ellos encontraron que los soportes modificados exhiben una mayor fuerza ácida en comparación a la alúmina. Otra investigación realizada por Wei Zhaobin y col. (40) en soportes similares a los preparados en este trabajo con  $x=0, 7.8, 14.5, 25.4$  y  $40.5$  concluye que, empleando la técnica de TPD de  $NH_3$ , los soportes tienen una acidez total similar a la de la alúmina, aun a altos contenidos de titania. Sin embargo, el área de los termogramas de desorción de los soportes va cambiando con el contenido de titania, lo que sugiere que existe un cambio en la densidad de los sitios ácidos, débiles, medios y fuertes.

En resumen los resultados de TPD indican que los soportes modificados Al-Ti ( $x$ ), exhiben una acidez comparable a la de la alúmina hasta  $x=11$ . Los resultados indican que a concentraciones de titania menores ó iguales a  $x=11$  no se advierte un cambio significativo en la densidad total de sitios ácidos de la alúmina, independientemente del método de preparación empleado, lo cual concuerda con lo reportado (39, 40). Cuando la cantidad de titania es igual al 25 % en peso se tiene un incremento del 50% en la acidez total en comparación a la acidez que exhibe la alúmina y esto es observado en los dos métodos de preparación. Este comportamiento posiblemente se debe a que el  $TiO_2$  es más ácido que la alúmina (77).

### 3.1.6. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A continuación se presentan los resultados obtenidos para los soportes y catalizadores Mo y NiMo preparados en este trabajo. Como es conocido la técnica de TPR puede darnos diferentes tipos de información.

El análisis de los resultados obtenidos para cada una de las muestras preparadas se hará de la siguiente manera:

**A) ANALISIS CUALITATIVO.-** el cual consistirá en describir los espectros de desorción obtenidos (termogramas), en forma cualitativa como es: su forma, número de picos de reducción presentes (los cuales representan las temperaturas máximas de reducción de las especies presentes) y el desplazamiento de las temperaturas máximas de cada pico.

**B) ANALISIS CUANTITATIVO.-** el que se basará para cada uno de los catalizadores estudiados en la medición del consumo experimental de hidrógeno, así como de los resultados obtenidos del grado de reducibilidad total (%G.R.T.) el que se definió (78) como:

$$\% \text{ G.R.T.} = (\text{consumo de H}_2 \text{ teórico} / \text{consumo de H}_2 \text{ experimental}) * 100$$

Para tener una idea más clara del efecto de la titania en el soporte, se dividió el termograma total en tres zonas de acuerdo a los tres picos que aparecen, siendo estas las siguientes:

**ZONA I:** que comprende de los 100°C a los 450°C y es donde ubicamos a las especies más fáciles de reducir que son las de coordinación octaédrica.

**Zona II:** que abarca de los 450°C a los 650°C y es donde localizamos a las especies de coordinación polimérica, las cuales tienen un grado de reducción medio.

**Zona III** que comprende de los 650°C a los 1000°C y es donde se encuentran las especies más difíciles de reducir que son las de coordinación tetraédrica.

Resultados recientes sobre la reducción de catalizadores Mo y NiMo llevados a cabo en la unidad de investigación en catálisis (67, 68, 78) nos permiten hacer una identificación (por similitud en el comportamiento) de las especies obtenidas en los diferentes termogramas de reducción de los catalizadores máscos y soportados sobre óxidos puros de alúmina y titania como se verá a continuación:

- La reducción del catalizador Mo máscico (MoO<sub>3</sub>) inicia a los 550°C observándose un máximo alrededor de los 700°C lo cual se debe posiblemente a la reducción de MoO<sub>3</sub> a MoO<sub>2</sub> y otro pico con una temperatura máxima de 850°C (reducción de MoO<sub>2</sub> a Mo metálico) el cual termina a los 890°C ya que a esta temperatura el Mo se sublima (67).
- Los termogramas de los catalizadores soportados presentan dos picos de reducción, el primer pico es posiblemente la reducción del material en multicapas (especies de Mo octaédrico) a una temperatura máxima de 450°C. El segundo pico con una temperatura máxima alrededor de los 840°C, en esta zona ocurre posiblemente la reducción de especies de Mo tetraédricos, las cuales son las más difíciles de reducir (79).

- En el caso del catalizador Mo/TiO<sub>2</sub> los resultados fueron similares (78), el termograma obtenido presentó dos picos, uno entre 600 y 850°C bien definido y un segundo pico que está incompleto, lo cual es debido a las condiciones de operación del equipo.
- Al agregar Ni a los catalizadores de Mo (catalizadores NiMo) se observa en los termogramas de reducción, que los picos se presentan a una menor temperatura. Las temperaturas máximas de los picos son menores que las del catalizador sin promotor. Estos resultados muestran que aunque el Ni no incremento la cantidad de Mo reducible, si promueve la reducción de este a temperaturas menores (67).

#### SOPORTES Al-Ti(x)

Se puede afirmar que el soporte de alúmina (a las condiciones realizadas en esta técnica) no presenta reducción de sus especies ya que su termograma es una línea recta, lo cual se confirma en trabajos anteriores realizados en este equipo (68). Por otro lado, los termogramas realizados a los soportes de alúmina modificada con cantidades de titanio de  $x \leq 1$  no presentan reducción de sus especies, esto se puede afirmar ya que sus termogramas son una línea recta (62). En el espectro obtenido para el soporte Al-Ti (25%) se observa un pequeñísimo pico de reducción comprendido entre los 600°C y 700°C, probablemente debido a la reducción de titanio a un estado de valencia menor (ya que como se mencionó la alúmina no se reduce a estas condiciones). Cabe señalar que la cantidad de H<sub>2</sub> consumida para el soporte Al-Ti (25%) es despreciable en comparación con el consumo de los catalizadores, sin embargo, se tomó en cuenta en los cálculos efectuados para los catalizadores.

El comportamiento observado de los soportes en presencia de H<sub>2</sub> es independiente del método empleado en este trabajo para la preparación de los soportes.

#### CATALIZADORES DE Mo/s-Al-Ti (x)

En la figura 24 podemos observar los termogramas de los catalizadores de Mo depositados en soportes preparados por el método saturado. En la tabla 3.5 se dan los resultados del análisis de los termogramas de los catalizadores de Mo.

Los termogramas de los catalizadores de Mo presentan 3 picos, los cuales se describen a continuación:

**PICO I:** Se debe a la reducción del Mo octaédrico, el cual es más fácil de reducir, ya que esto ocurre a bajas temperaturas. En los termogramas de los catalizadores este pico aparece bien definido entre 400°C y 415°C, lo cual se confirma en la literatura (47, 80). También se observa el corrimiento del pico a temperaturas mas bajas conforme aumenta el contenido de titanio en la alúmina. Lo cual se debe probablemente a que la incorporación de titanio hace más fácil la reducción de las especies ya existentes.

**PICO II:** En la figura 24 se puede observar que estos picos no están bien definidos, ya que son muy anchos. La temperatura de máxima reducción es entre los 510°C y 525°C y es originado posiblemente por la reducción del Mo polimérico.

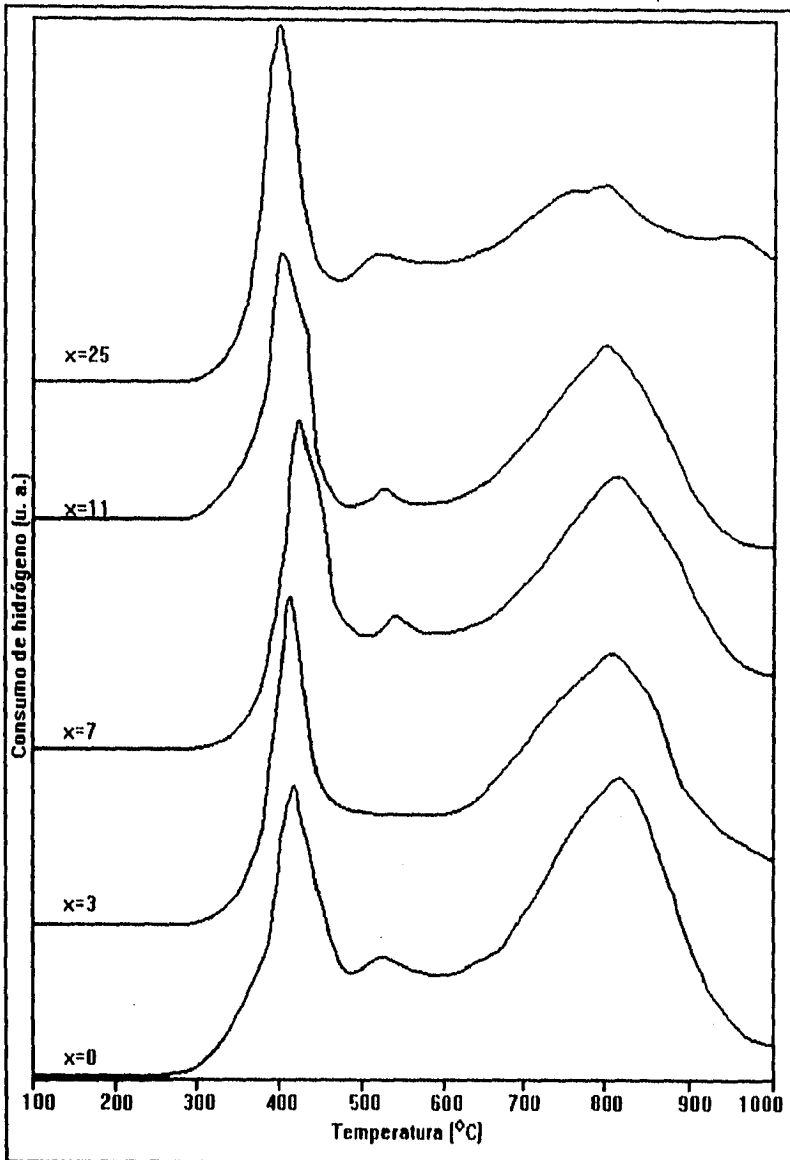


Figura 24. Termogramas de TPR de los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x).

**PICO III:** Este se debe al Mo tetraédrico, las cuales son las especies de Mo más difíciles de reducir, ya que la interacción metal-soporte es más fuerte, lo que provoca que la reducción de estas especies ocurra a altas temperaturas. En los termogramas de la figura 24, este pico está bien definido y su temperatura máxima aparece entre los 800°C y 820°C. Para el catalizador con un contenido del 25 % en titania se observa que el pico se achata completamente.

Los datos de la tabla 3.5 del consumo de H<sub>2</sub> experimental total y por zonas expresado en mmoles de H<sub>2</sub> nos revela lo siguiente:

**Consumo total:** aumenta en un 3% y 6% al depositar poca titania ( $x=3, 7$ ) en la superficie de la alúmina, pero cuando el contenido de titania aumenta a  $x= 11, 25$  se tiene el mismo consumo del catalizador con soporte de alúmina.

**Zona I:** El consumo aumenta en un 17% para los catalizadores con  $x=3,7,11$  y 25 en comparación con el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De lo anterior se ve que al adicionar titania en el soporte se genera la formación de especies de Mo octaédrico.

**Zona II:** El consumo de H<sub>2</sub> se incrementa en 14% para los catalizadores depositados en soportes con  $x=3, 7, 11$  y 25 en comparación con el catalizador soportado en alúmina. Por lo que se observa en general un incremento en la cantidad de especies poliméricas al aumentar el contenido de titania en la alúmina.

**Zona III:** Aquí se observa al hacer la comparación con el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que el consumo de H<sub>2</sub> disminuye un 5 % para el catalizador con  $x=3$ , pero para  $x=7$  permanece constante. Sin embargo, al aumentar el contenido de titania a un 11% y 25% en peso, el consumo de las especies tetraédricas disminuye aproximadamente en un 10% en comparación con el catalizador sin titania en el soporte.

Debido a que el consumo de hidrógeno solo nos puede dar una idea muy vaga de cuanto se está reduciendo el catalizador, se decidió realizar los cálculos para determinar el porcentaje del grado de reducción total del catalizador (%G. R. T.).

Los datos del % G. R. T. de la tabla 3.5 se muestran en la figura 25, estos nos indican que conforme se incrementa el contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte, el % G. R. T. de los catalizadores va aumentando, teniéndose el máximo aumento de un 13.43% para el catalizador Mo/s-Al-Ti (25%), en comparación con el catalizador soportado en alúmina.

En cuanto al % G. R. T. por zonas tenemos que en las zonas I y II se tiene una mayor reducibilidad de las especies octaédricas y poliméricas del Mo cuando se incrementa la titania en el soporte, en comparación con el catalizador con Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En cuanto a la zona III se puede decir que solo a altos contenidos de titania en el soporte se aprecia un aumento en la reducibilidad de las especies tetraédricas del Mo.



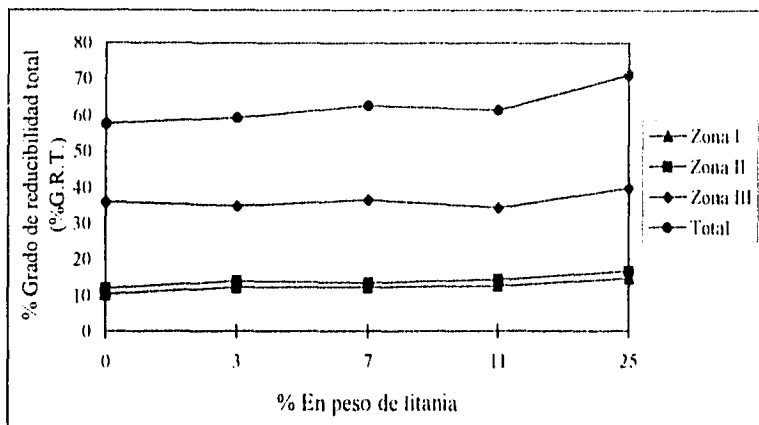


Figura 25. Resultados de TPR del %G.R.T. de los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x).

TPR DE CATALIZADORES Mo/Al-Ti (x)											
Catalizador Mo/Al-Ti (x)	TEMPERATURA DEL PICO (°C)			ZONA I 100-450°C		ZONA II 450-650°C		ZONA III 650-1000°C		TOTAL 100-1000°C	
	I	II	III	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T.	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T.	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T.	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T.
Al-Ti (0%)	415	525	812	0.06	10.31	0.07	12.02	0.21	36.07	0.34	57.67
s-Al-Ti (3%)	410	B.A.*	800	0.07	12.19	0.08	13.94	0.20	34.84	0.35	59.23
s-Al-Ti (7%)	410	525	800	0.07	12.19	0.08	13.42	0.21	36.59	0.36	62.72
s-Al-Ti (11%)	405	525	820	0.07	12.62	0.08	14.42	0.19	34.26	0.34	61.31
s-Al-Ti (25%)	400	510	800	0.07	14.64	0.08	16.73	0.19	39.74	0.34	71.10
f-Al-Ti (0%)	415	525	812	0.06	10.31	0.07	12.02	0.21	36.07	0.34	57.67
f-Al-Ti (3%)	412	525	820	0.07	12.19	0.08	13.94	0.21	36.58	0.36	62.72
f-Al-Ti (7%)	400	520	815	0.07	12.19	0.08	13.94	0.21	36.58	0.36	62.72
f-Al-Ti (11%)	407	525	815	0.08	14.43	0.09	16.23	0.21	37.87	0.38	68.52
f-Al-Ti (25%)	405	530	810	0.07	14.64	0.08	17.73	0.18	37.64	0.33	69.01

\* Banda ancha

Tabla 3.5. Resultados de TPR de los catalizadores de Mo/Al-Ti(x).

### CATALIZADORES Mo/f-Al-Ti (x)

En la figura 26 se pueden observar los termogramas de los catalizadores de Mo depositados en soportes preparados por el método fluidizado, en donde se ve que los termogramas de los catalizadores de Mo presentan 3 picos bien definidos, los cuales se describen a continuación:

**PICO I:** En los termogramas de los catalizadores este pico aparece bien definido entre 400°C y 415°C, también se observa el corrimiento del pico a temperaturas más bajas conforme aumenta el contenido de titanio en la alúmina. Lo cual se debe probablemente a que la titania promueve la formación de especies de molibdeno más fáciles de reducir debido a un posible aumento de especies octaédricas.

**PICO II:** En la figura 26 estos picos aparecen entre los 520°C y 530°C.

**PICO III:** Este pico aparece entre los 810°C y 820°C lo cual nuevamente concuerda con lo reportado (47). Para el catalizador con un contenido del 25% en titania se observa que el pico se achata completamente.

Para tener una idea más clara del efecto de la titania en el soporte, se dividió el termograma total en tres zonas de acuerdo a los tres picos que aparecen. Los datos de la tabla 3.5 del consumo experimental de hidrógenototal y por zonas nos revela lo siguiente:

**Consumo total:** Aumenta en un 6% al depositar poca titania ( $x=3, 7$ ) en la superficie de la alúmina, pero cuando el contenido de titania aumenta a 11 % en peso se tiene el máximo consumo, ya que este aumenta en un 12% en comparación al catalizador con soporte de alúmina, sin embargo, cuando el contenido de titania sigue aumentando hasta  $x=25$  el consumo de  $H_2$  disminuye un 14% menos que el catalizador con soporte de alúmina, lo cual indica que a altos contenidos de titania en el soporte la formación de especies de más difícil reducción disminuye.

**Zona I:** El consumo aumenta en un 17% para los catalizadores con  $x=3, 7$  y 25 y para el catalizador con  $x=11$  el consumo aumenta en un 33%, en comparación con el catalizador Mo/ $Al_2O_3$ . De lo anterior se observa que al parecer la adición de titania en el soporte genera la formación de especies de Mo octaédrico las cuales se reducen a bajas temperaturas.

**Zona II:** El consumo de  $H_2$  se incrementa en un 14% para los catalizadores con un soporte con  $x=3, 7$  y 25 y para el catalizador con un soporte con  $x=11$  el consumo aumenta en un 28% en comparación con el catalizador soportado en alúmina. Debido a lo anterior se observa en general un incremento en la cantidad de especies poliméricas al aumentar el contenido de titania en la alúmina.

**Zona III:** Aquí se observa que el consumo de  $H_2$  permanece constante hasta un 11% en peso de titania. Sin embargo, al aumentar el contenido de titania a un 25% en peso el consumo de las especies tetraédricas disminuye aproximadamente en un 14% en comparación con el catalizador soportado en  $Al_2O_3$ .

Los datos del % G. R. T. de la figura 27 nos indican que conforme se incrementa el contenido de titania en el soporte, el grado de reducibilidad total de los catalizadores aumenta hasta en un 11.34% para el catalizador Mo/f-Al-Ti (25%), en comparación con el catalizador soportado en alúmina.

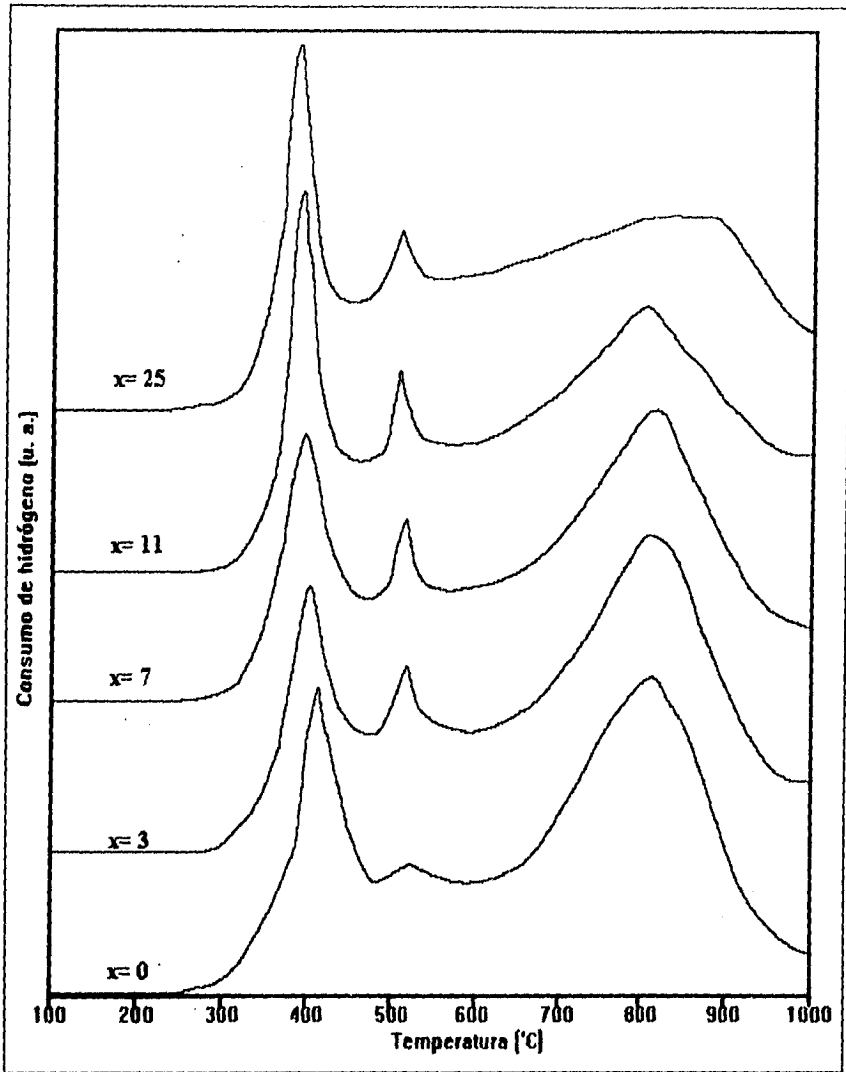


Figura 26. Termogramas de TPR de los catalizadores Mo/f-Al-Ti (x).

En cuanto al % G. R. T. por zonas tenemos que en las zonas I y II se tiene una mayor reducibilidad de las especies octaédricas y poliméricas del Mo cuando se incrementa la titanía en el soporte, en comparación con el catalizador con Mo/Al-Ti (0%). De la zona III se puede decir que solo a altos contenidos de titanía en el soporte se aprecia un pequeño aumento en la reducibilidad de las especies tetraédricas del molibdeno.

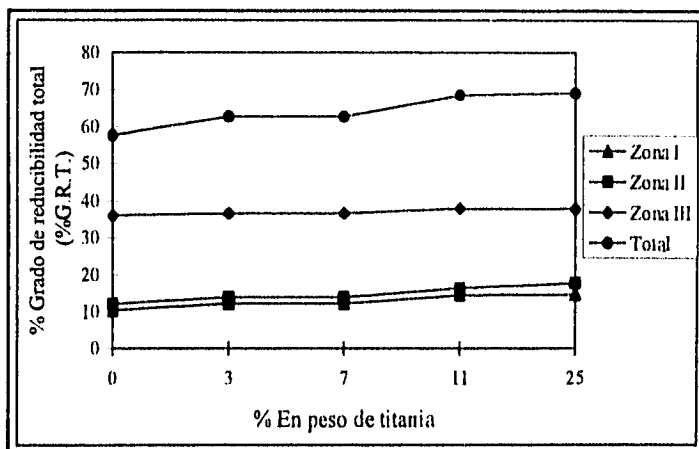


Figura 27. Resultados de TPR del %G.R.T. de los catalizadores Mo/f-Al-Ti (x).

Comparando los resultados anteriores por método de preparación se tiene que en cuanto a las temperaturas máximas de reducción, estas son muy similares, ya que la titanía presente en el soporte tiene el mismo efecto sobre la temperatura de reducción que es el de desplazar los picos máximos a menores temperaturas que las que presenta el catalizador Mo/Al-Ti (0%).

En cuanto a la reducibilidad total de las especies presentes en el catalizador, estas son muy similares, independientemente del método de preparación empleado en la obtención de los soportes, a excepción para contenidos de titanía iguales a 11% en peso, en donde se observa un mayor consumo de hidrógeno de las especies octaédricas y poliméricas. En las especies tetraédricas se observa que en el método saturado la tendencia general es la de disminuir el consumo de  $H_2$  de estas especies con la presencia de titanía en el soporte; mientras que en el método fluidizado el consumo de las especies tetraédricas permanece constante hasta  $x=11$ , para  $x=25$  el consumo de  $H_2$  disminuye 14% (4% más que en el método saturado).

El % G.R.T. de los catalizadores de Mo nos revela que en general en el método fluidizado el % G.R.T. es ligeramente mayor. En cuanto al % G.R.T. por zonas se tiene que independientemente del método de preparación, la zona I y II presentan una mayor reducibilidad de las especies octaédricas y poliméricas, mientras que en la zona III se puede decir que solo a contenidos altos de  $TiO_2$  se aprecia un aumento en reducibilidad de las especies tetraédricas del molibdeno.

De lo anterior se desprende que en los catalizadores de Mo, la adición de titanía en el soporte promueve la formación de especies de Mo octaédricas y poliméricas, que son fáciles de reducir a bajas temperaturas, así, como una disminución de las especies tetraédricas a altos contenidos de titanía. Lo que indica que se tienen catalizadores más fáciles de reducir, lo cual concuerda con que la titanía depositada en el soporte hace que los picos máximos se desplacen a temperaturas menores de reducción, esto se asemeja con lo reportado (7, 47, 62).

#### CATALIZADORES DE NiMo/s-Al-Ti (x)

En la figura 28 se pueden observar los termogramas de los catalizadores NiMo depositados en soportes preparados por el método saturado, en los que se aprecian dos picos bien definidos, pero a altos contenidos de titanía va apareciendo un tercer pico a temperaturas intermedias, los cuales se describen a continuación:

**PICO I:** En los termogramas de los catalizadores este pico aparece bien definido entre 350°C y 400°C, también se observa el corrimiento del pico a temperaturas más bajas que las que presentan los catalizadores de Mo/s-Al-Ti (x) conforme aumenta el contenido de titanía en la alúmina. Esto se debe probablemente a que la titanía y el níquel promueven la formación de especies más fáciles de reducir al disminuir la interacción del Mo con la alúmina.

**PICO II:** Para los catalizadores con bajos contenidos de titanía ( $x=0, 3$ ) solo aparece una banda ancha que une a los picos I y II. En la figura 28 este pico aparece en los catalizadores soportados en  $x= 7, 11$  y 25 entre los 550°C y 560°C.

**PICO III:** En los termogramas de la figura 28 este pico aparece entre los 765°C y 800°C y nuevamente se puede apreciar el corrimiento de los máximos de los picos a temperaturas más bajas de reducción que las que presentan los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x) y el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) se observa que la intensidad del pico disminuye.

En cuanto al consumo expresado en mmoles de H<sub>2</sub> podemos decir lo siguiente de la tabla 3.6 para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x):

**Consumo total:** permanece igual al catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a muy bajos o muy altos contenidos de titanía ( $x=3$  y 25). Sin embargo, en los catalizadores con  $x=7, 11$  en el soporte el consumo total aumenta 11% y 17% respectivamente en comparación con el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se puede decir en general que el consumo total de H<sub>2</sub> de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) es mayor que el consumo de los catalizadores de Mo/s-Al-Ti (x).

**Zona I:** Al ir aumentando el contenido de titanía en el soporte se observa como el consumo de H<sub>2</sub> de las especies octaédricas va aumentando de la siguiente manera: para el catalizador con  $x=3$  el consumo aumenta 16%, para los catalizadores con  $x=7$  y 25 el consumo aumenta un 33%, sin embargo, para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%) se tiene el máximo consumo de H<sub>2</sub> ya que este aumenta 50% en comparación con el catalizador NiMo/Al-Ti (0%).

**Zona II:** Para el catalizador con  $x=3$  el consumo de H<sub>2</sub> aumenta 11%, para los catalizadores con  $x=7$  y 25 el consumo aumenta 22% y para los catalizador con  $x=11$  el consumo aumenta 33%, en comparación con el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Zona III:** Aquí el consumo es el mismo, solamente el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) presenta una disminución del 21% en el consumo de H<sub>2</sub>. También es importante señalar que el consumo de H<sub>2</sub> en esta zona es el mismo para los catalizadores Mo/s-Al-Ti (0%) y NiMo/s-Al-Ti (0%).

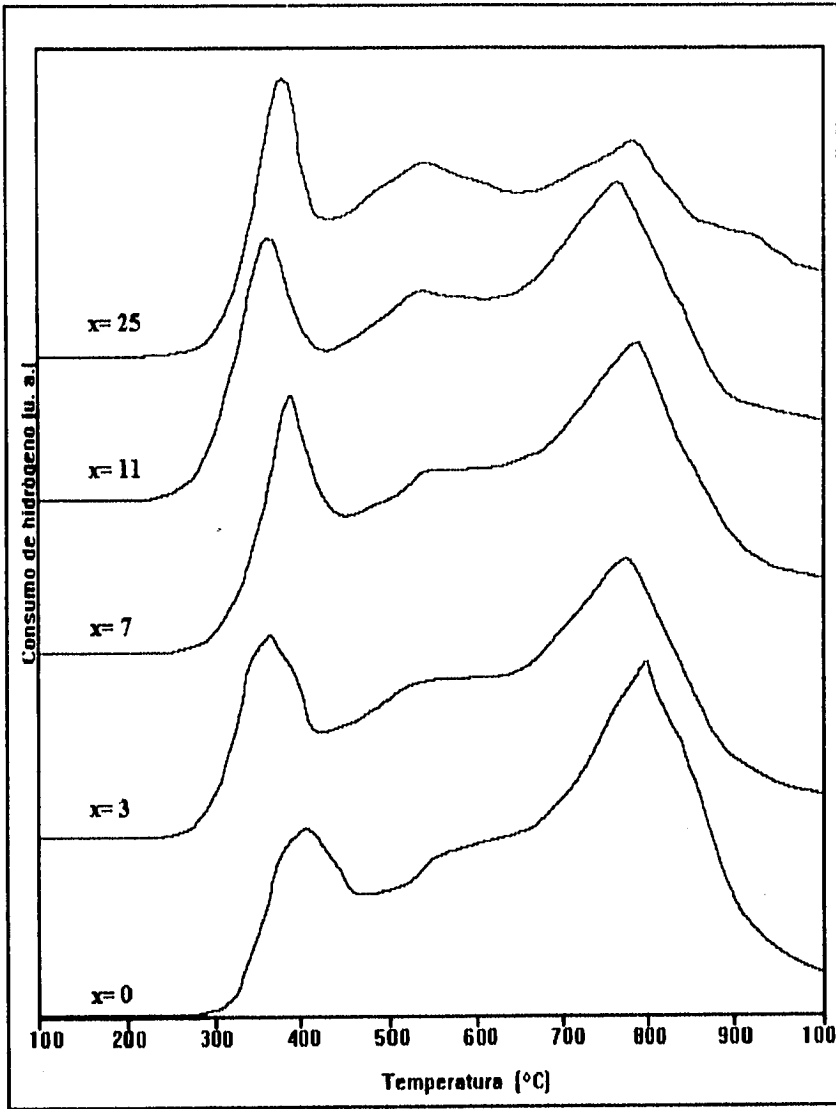


Figura 28. Termogramas de TPR de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x).

TPR DE CATALIZADORES NiMo/Al-Ti (x)											
CATALIZADOR NiMo/Al-Ti (x)	TEMPERATURA DEL PICO (°C)			ZONA I 100-450°C		ZONA II 450-650°C		ZONA III 650-1000°C		TOTAL 100-1000°C	
	I	II	III	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T	mmol H <sub>2</sub>	% G.R.T
	Al-Ti (0%)	400	B.A.*	800	0.06	9.24	0.09	13.86	0.21	32.34	0.36
S-Al-Ti (3%)	350	B.A.*	765	0.07	11.76	0.10	15.37	0.19	29.03	0.36	56.16
S-Al-Ti (7%)	395	560	790	0.08	11.82	0.11	16.57	0.21	33.44	0.40	61.83
S-Al-Ti (11%)	365	550	767	0.09	14.00	0.12	18.78	0.21	33.60	0.42	67.84
S-Al-Ti (25%)	380	550	780	0.08	14.94	0.11	20.54	0.17	31.74	0.36	67.22
Al-Ti (0%)	400	B.A.*	800	0.06	9.24	0.09	13.86	0.21	32.34	0.36	55.45
F-Al-Ti (3%)	390	B.A.*	780	0.09	14.05	0.10	15.40	0.21	33.88	0.40	64.03
F-Al-Ti (7%)	380	550	790	0.09	14.05	0.11	17.18	0.21	33.88	0.41	65.11
F-Al-Ti (11%)	380	550	790	0.09	14.53	0.12	19.38	0.21	33.92	0.42	66.22
F-Al-Ti (25%)	385	530	800	0.09	16.81	0.12	22.40	0.18	33.61	0.39	72.82

\* Banda ancha

Tabla 3.6. Resultados de TPR de los catalizadores NiMo/Al-Ti(x).

La figura 29 describe el comportamiento de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) en relación al % de reducibilidad de sus especies (% G.R.T.) y al % en peso de titania en el soporte.

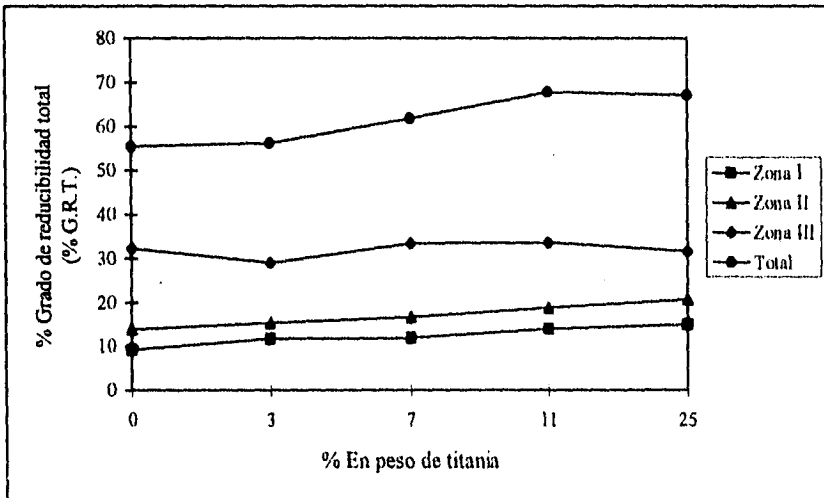


Figura 29. Resultados de TPR del %G.R.T. de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x).

Del análisis del % G.R.T. para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) se tiene que este se incrementa conforme aumenta el contenido de titanía en el soporte. Siendo este aumento hasta de un 11% para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%), en comparación con el catalizador soportado en alúmina

En cuanto al % G.R.T. por zonas tenemos:

**Zona I:** El % G.R.T. de las especies octaédricas se va incrementando conforme va aumentando el contenido de  $TiO_2$  en el soporte.

**Zona II:** Se tiene un mayor porcentaje de reducibilidad de las especies poliméricas cuando se incrementa la titanía en el soporte, en comparación con los catalizadores Mo/ Al-Ti (0%) y NiMo/Al-Ti (0%).

**Zona III:** El grado de reducibilidad de las especies tetraédricas es prácticamente el mismo para todos los catalizadores, pero este es menor en comparación a los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x).

#### CATALIZADORES DE NiMo/f-Al-Ti (x)

En la figura 30 podemos observar los termogramas de los catalizadores NiMo depositados en soportes preparados por el método fluidizado. Los termogramas presentan 2 picos bien definidos, pero a altos contenidos de titanía va apareciendo un pico a temperaturas intermedias, los cuales se describen a continuación:

**PICO I:** En los termogramas de los catalizadores este pico aparece bien definido entre  $380^{\circ}C$  y  $400^{\circ}C$ , se observa el corrimiento del pico a temperaturas más bajas conforme aumenta el contenido de titanía en el soporte. Estas temperaturas son menores que las que presentan los catalizadores Mo/Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (0%).

**PICO II:** Para los catalizadores con bajos contenidos de titanía ( $x=0, 3$ ) solo aparece una banda ancha que une al pico I y III. En la figura 30 este pico aparece en los catalizadores cuyos soportes tienen  $x=7, 11$  y  $25$  entre  $530^{\circ}C$  y  $550^{\circ}C$ .

**PICO III:** Este pico aparece entre los  $780^{\circ}C$  y  $800^{\circ}C$  y nuevamente se puede apreciar el corrimiento de los picos a temperaturas más bajas que las que presentan los catalizadores Mo/f-Al-Ti (x) y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para el catalizador con un contenido del 25% en peso de titanía se observa que la altura de el pico disminuye.

En cuanto al consumo de  $H_2$  expresado en mmol de  $H_2$  podemos decir lo siguiente de la tabla 3.6 para los catalizadores NiMo con soportes fluidizados:

**Consumo total:** Se incrementa en 11% y 14% al depositar poca titanía ( $x=3, 7$ ) en la superficie de la alúmina, pero cuando el contenido de titanía aumenta a un 11% en peso se tiene el máximo consumo, ya que este aumenta 17% en comparación al catalizador con soporte de alúmina, sin embargo, cuando el contenido de titanía sigue aumentando hasta  $x=25$  el consumo de  $H_2$  solo aumenta un 8%. También se puede decir en general que el consumo de  $H_2$  de los catalizadores NiMo con soportes con contenidos de titanía de  $x>0$  es mayor que el consumo de los catalizadores Mo/f-Al-Ti (x) y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Zona I:** Al impregnar titanía en el soporte se observa para todos los catalizadores un aumento en el consumo de las especies octaédricas del 50% en comparación con el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



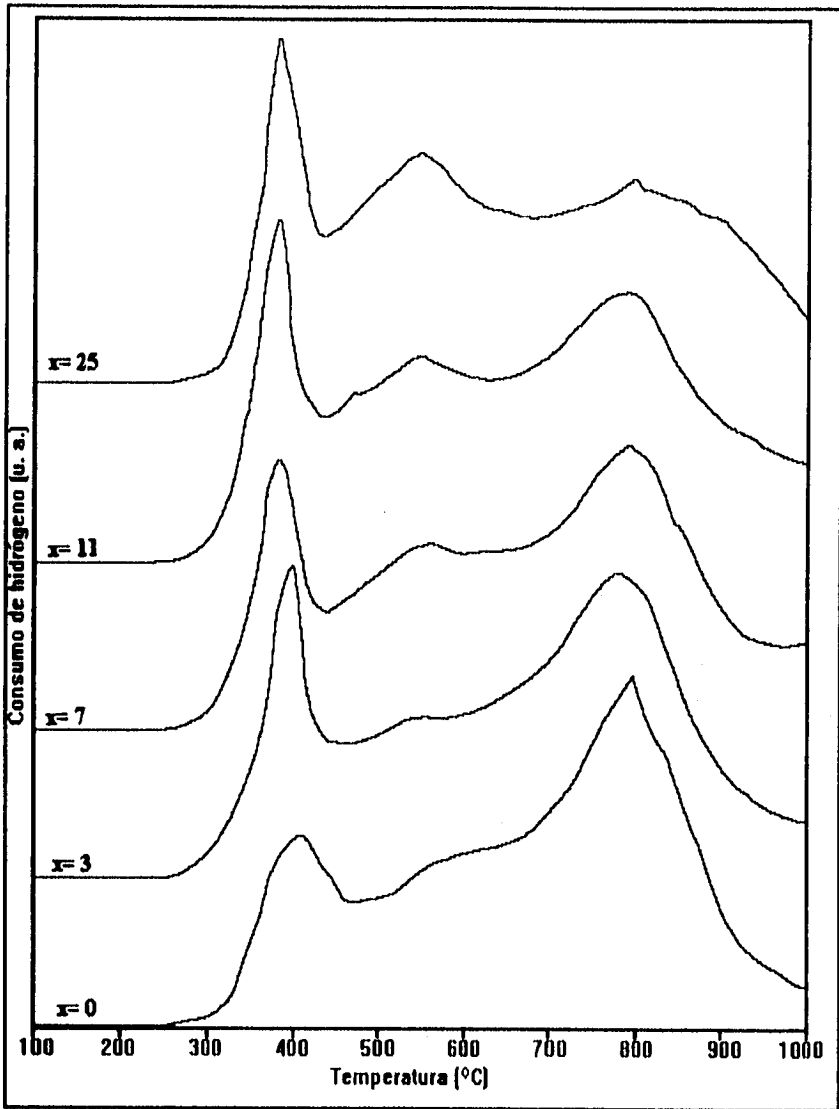


Figura 30. Termogramas de TPR de los catalizadores NiMo/f-Al-Ti (x).

**Zona II:** Para el catalizador con  $x=3$  el consumo aumenta 11%, para el catalizador con  $x=7$  el consumo aumenta 22% y para los catalizadores con  $x= 11$  y 25 el consumo aumenta en un 33%, en comparación con el catalizador  $NiMo/Al_2O_3$ .

**Zona III:** Aquí el consumo es prácticamente el mismo, solamente el catalizador  $NiMo/f-Al-Ti$  (25%) presenta una disminución del 14% en el consumo de  $H_2$  en comparación al catalizador  $NiMo/Al_2O_3$ . También cabe señalar que el consumo de  $H_2$  en esta zona es el mismo que en los catalizadores  $Mo/ Al_2O_3$  y  $Mo/f-Al-Ti$  (x).

Del análisis del % G.R.T. de la figura 31 se tiene que este se incrementa conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  en el soporte. Siendo este aumento hasta de un 17% para el catalizador  $NiMo/f-Al-Ti$  (25%), en comparación con el catalizador  $NiMo/Al_2O_3$ .

**Zonas I y II:** Se tiene un porcentaje mayor de reducibilidad de las especies octaédricas y poliméricas del Mo cuando se incrementa la titanía en el soporte en comparación con los catalizadores  $Mo/Al-Ti$  (x) y  $NiMo/Al-Ti$  (0%).

**Zona III:** Se tiene que el grado de reducibilidad de las especies tetraédricas es prácticamente el mismo para todos los catalizadores, pero menor que el de los catalizadores  $Mo/Al-Ti$  (x).

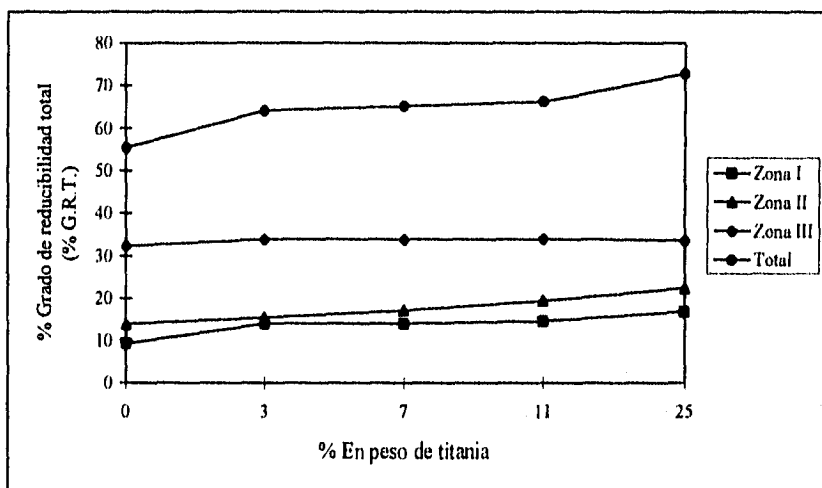


Figura 31. Resultados de TPR del %G.R.T. de los catalizadores  $NiMo/f-Al-Ti$  (x).

Al comparar los dos métodos de preparación del soporte se observa que las temperaturas máximas de los picos de las especies asignadas como octaédricas y poliméricas son ligeramente menores en el método saturado, mientras que la reducción de las especies poliméricas ocurre primero en el método fluidizado.

El consumo de H<sub>2</sub> total es mayor en los catalizadores NiMo/f-Al-Ti (x) en comparación con los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (0%); y en los dos métodos el consumo de H<sub>2</sub> es mayor que el de los catalizadores de Mo. Por zonas, el consumo de H<sub>2</sub> de la zona I es mayor en el método fluidizado, en la zonas II y III los dos métodos consumen la misma cantidad de H<sub>2</sub>, a excepción del catalizador con x=25 en la zona III, ya que en el método saturado el consumo de este disminuye 21% y en el método fluidizado disminuye solo 14% en comparación al catalizador con x=0.

En cuanto al %G.R.T. tenemos que la presencia de titanía en el soporte (en los dos métodos de preparación) genera un aumento en la reducibilidad total de las especies en comparación con el catalizador NiMo/Al-Ti (0%), y por zonas tenemos que en el método fluidizado las especies octaédricas y poliméricas tienen una reducibilidad mayor, mientras que en la zona III las especies tetraédricas presentan una reducibilidad similar.

### 3.1.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)

A continuación se presentan los resultados de XPS obtenidos para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (7%) en su forma sulfurada.

#### CATALIZADORES NiMo/Al-Ti (x)

Uno de los parámetros más importantes que se deben observar en XPS son los posibles desplazamientos de las energías de flexión (BE) dadas en eV para los diferentes niveles atómicos de los átomos presentes en los catalizadores. Las energías de flexión (BE) correspondientes a los diversos niveles de energía de los átomos presentes en los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) en su forma sulfurada se muestran en la tabla 3.7, donde todos los valores reportados se encuentran referidos a la línea S<sub>2p</sub> (162.0 eV).

ENERGIAS DE FLEXION (B.E.) (eV)	CATALIZADORES NiMo/Al-Ti (x)					
	Al-Ti (0%)	s-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (7%)	s-Al-Ti (11%)	s-Al-Ti (25%)	f-Al-Ti (7%)
Al <sub>2p</sub>	74.1	74.4	74.5	74.4	74.4	74.3
Ti <sub>2p</sub>	-----	459.1	458.5	458.2	458.4	458.6
Mo <sub>3d5/2</sub> <sup>(4+)</sup>	228.9	228.9	228.9	228.9	228.7	228.6
Mo <sub>3d5/2</sub> <sup>(6+)</sup>	232.8	232.9	232.9	232.6	232.4	232.7
Mo <sub>3p3/2</sub>	-----	395.0	394.8	394.9	394.7	-----
Ni <sub>2p3/2</sub>	854.4	854.4	854.2	854.3	853.9	854.1
O <sub>1s</sub>	534.0	531.3	531.3	531.2	530.9	530.9
C <sub>1s</sub>	285.2	284.8	284.7	285.0	284.6	284.5
S <sub>2s</sub> (S <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	226.4	226.2	226.3	226.6	226.1	226.0
S <sub>2s</sub> (SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup> )	234.2	234.2	233.4	233.6	233.7	234.4

Tabla 3.7. Energías de flexión de los catalizadores en su forma sulfurada.

Después de analizar la tabla anterior podemos decir que las energías de enlace permanecen prácticamente constantes, lo que indica que no existen estados de oxidación diferentes a los asignados en concentraciones apreciables, excepto en las B.E. del catalizador NiMo/s-Al-Ti (3%) en las que se observa un ligero cambio para el Ti<sub>2p</sub>. Otra observación es que en el caso del molibdeno los valores de B. E. encontrados experimentalmente para el Mo (VI) de 232.4-232.9 eV y Mo (IV) de 228.7-228.9 eV se ajustan a los reportados experimentalmente (81, 82) para el MoS<sub>2</sub> de 232.9 y 229.0 eV.

Como se indicó anteriormente en la descripción experimental de la técnica de XPS, la concentración relativa de los átomos superficiales es revelada por la intensidad relativa de la señal en XPS del metal respectivo sobre la intensidad del pico del metal de referencia. Los resultados obtenidos por XPS de las fracciones atómicas se resumen a continuación en la tabla 3.8:

CATALIZADORES	FRACCION ATOMICA XPS						
	% Al	% Ti	% Mo	% Ni	% S	% C	% O
NiMo/Al-Ti (0%)	35.82	----	1.62	0.65	4.81	2.65	54.38
NiMo/s-Al-Ti (3%)	31.91	1.22	1.79	0.71	5.00	4.68	54.13
NiMo/s-Al-Ti (7%)	31.35	2.72	1.93	0.84	6.04	4.33	53.24
NiMo/s-Al-Ti (11%)	29.72	3.99	2.13	0.98	6.30	3.19	53.68
NiMo/s-Al-Ti (25%)	21.57	17.9	2.29	0.83	6.24	2.84	48.30
NiMo/s-Al-Ti (7%)	31.35	2.72	1.93	0.84	6.04	4.33	53.24
NiMo/f-Al-Ti (7%)	24.50	6.20	2.35	1.29	7.05	4.70	54.12

Tabla 3.8. Fracción atómica para los catalizadores en su forma sulfurada.

A partir de los resultados obtenidos en la tabla anterior se realizó la figura 32, en la que se gráfico la fracción atómica de Al y Ti (figura 32a), Mo, Ni y S (figura 32b) contra el porcentaje en peso de titania en el soporte, obteniéndose los siguientes resultados:

**%Al:** va disminuyendo conforme se va incrementando el contenido de titania en la alúmina. Presentando el valor máximo para x=0 y el valor mínimo para una x=25. En cuanto a los catalizadores con soportes con x=7 preparados por el método saturado y fluidizado, tenemos que el %Al es mayor en un 6.85% para el método saturado que para el método fluidizado; esto puede indicar que en el método fluidizado se obtiene una mejor dispersión o mayor recubrimiento de las especies depositadas sobre la alúmina que en el catalizador con soporte preparado por el método saturado.

**%Ti:** este va aumentando conforme aumenta el % en peso de TiO<sub>2</sub> en el soporte, presentándose el máximo valor para el catalizador con x=25. El aumento en la fracción atómica se debe a que la superficie de la alúmina se va recubriendo con TiO<sub>2</sub>. Al comparar a los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (7%) y NiMo/f-Al-Ti (7%) podemos observar que este es mayor para el método fluidizado, lo que al parecer indica que la titania se dispersa mejor por este

método (lo que concuerda con TEM) En el método saturado se observa 2.3 veces menos  $TiO_2$  que en el método fluidizado.

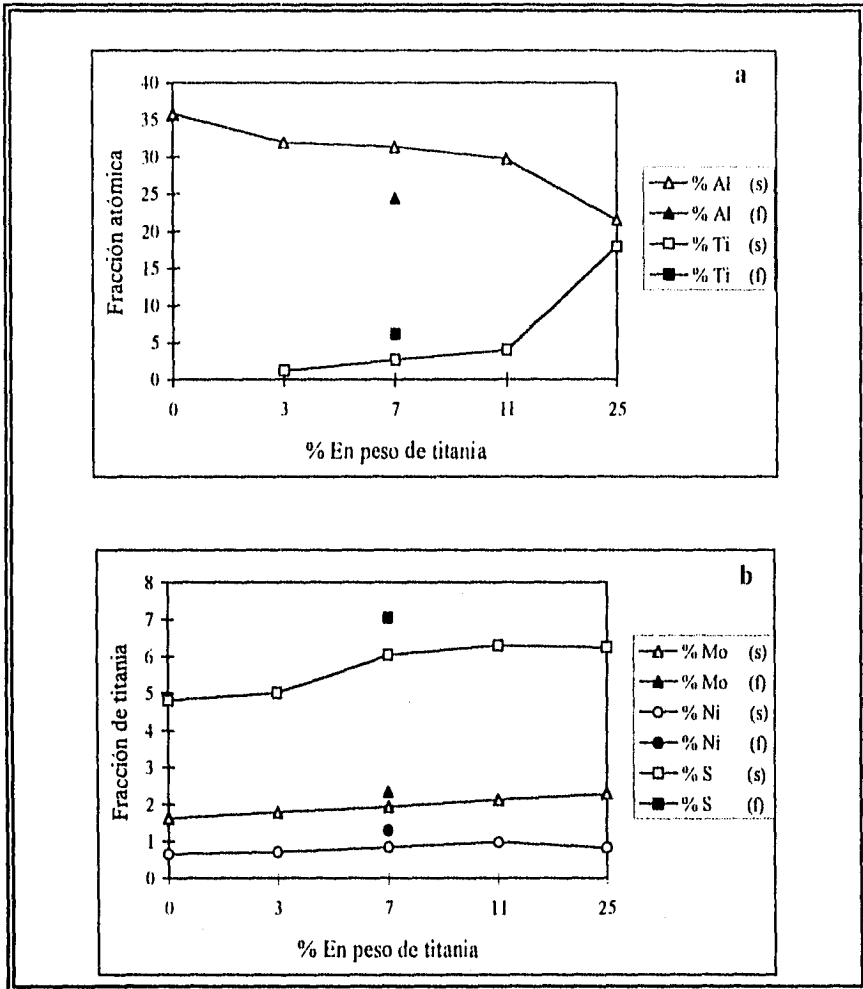


Figura 32. Resultados de las fracciones atómicas de XPS para los catalizadores sulfurados  $NiMo/s-Al-Ti$  (x) y  $NiMo/f-Al-Ti$  (7%), en donde la gráfica (a) corresponde a las fracciones atómicas de %Al y %Ti, y la gráfica (b) corresponde a las fracciones atómicas de %Mo, %Ni y %S.

**%Mo:** el %Mo observado en la superficie del catalizador se va incrementando conforme aumenta el contenido de titanía en el soporte, presentándose el menor %Mo para la relación  $x=0$  y el máximo %Mo para la relación  $x=25$ . Por método de preparación tenemos que este es mayor para el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%). Esto parece indicar que con la titanía agregada sobre la superficie de la alúmina en el soporte del catalizador tenemos una mejor dispersión del molibdena sobre la superficie del soporte.

**%Ni:** aquí la fracción atómica presenta un %Ni mínimo para  $x=0$ , conforme aumenta el contenido de titanía en la superficie de la alúmina, el %Ni se va incrementando presentándose el máximo %Ni para  $x=11$ , sin embargo, al seguir aumentando el contenido de titanía ( $x=25$ ) el %Ni disminuye prácticamente al mismo valor que cuando se tiene  $x=7$ , lo que puede indicar que altos contenidos de titanía en el soporte ya no ayudan a obtener una mayor dispersión del Ni en la superficie del catalizador, ya que la máxima dispersión de Ni se encuentra en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%). Por método de preparación se tiene una mayor fracción atómica del %Ni en el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%) que en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%).

**%S:** tenemos que aquí el %S en la superficie observado por esta técnica también se va incrementado por la cantidad de titanía en el soporte, presentándose el mínimo valor para el catalizador con  $x=0$  y el máximo valor para  $x=11$ . Al comparar los catalizadores con  $x=7$  por método de preparación, observamos que el %S en la superficie del catalizador es mayor para el método fluidizado.

Como se explicó anteriormente en la preparación experimental de los catalizadores en todos los catalizadores se deposita la misma cantidad de Mo y Ni, y lo que varió de un catalizador a otro fue el soporte (la cantidad de titanía depositada sobre la alúmina y el método de preparación), por lo que con el objeto de tener una idea más clara de como la concentración de las especies sobre la superficie del catalizador se modifica con la cantidad de titanía depositada en el soporte, se hicieron diferentes relaciones entre las especies presentes en el catalizador, basados en la tabla 3.8, y se graficaron contra el porcentaje en peso de titanía en el soporte, obteniéndose los siguientes resultados:

En la figura 33 podemos observar la medida de la concentración de los metales Mo y/o Ni sobre la superficie de la alúmina. En dicha gráfica se ve como las relaciones Mo/Al y Ni/Al se van incrementando conforme aumenta el contenido de titanía en la alúmina. Presentándose el mínimo valor para el catalizador con  $x=0$  y el máximo valor para  $x=25$ , esto se puede deber a que por XPS se va viendo menos aluminio sobre la superficie de el catalizador al ir modificando el soporte con la titanía. En cuanto al método de preparación de los catalizadores NiMo/Al-Ti (7%) se observa que este es mayor para el método fluidizado que para el método saturado.

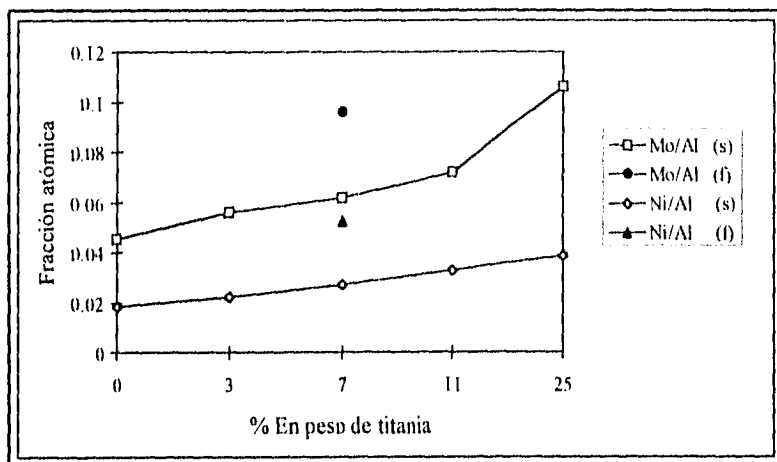


Figura 33. Resultados de las relaciones atómicas de XPS para los catalizadores sulfurados NiMo/Al-Ti (x) con soportes preparados por el método saturado (s) y por el método fluidizado (f).

Con el objeto de tener una idea de la dispersión de los metales sobre los diferentes soportes en la figura 34 se graficaron las relaciones Mo/(Al+Ti) y Ni/(Al+Ti) contra el % en peso de titanio en la alúmina. Cabe aclarar que las relaciones Mo/Al+Ti y Ni/Al+Ti solo pueden ser comparables cuando no existe una variación considerable en el metal que se tome de referencia (Al en nuestro caso). Por lo que estas relaciones atómicas solo podrían ser validas en los catalizadores con soportes saturados hasta contenidos de titanio de  $x=11$  (la variación hasta aquí es solo del 17% en comparación con el catalizador con  $x=0$ ), ya que cuando  $x=25$  el %Al desciende 40% en comparación con el catalizador con  $x=0$ . En cuanto al método de preparación del soporte la comparación podría no ser válida, ya que para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%) el %Al disminuye solo 12%, mientras que en el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%) el %Al desciende 32% en comparación con el catalizador NiMo/Al-Ti (0%).

En la figura 34 se ve como la concentración del metal Mo se va incrementando hasta alcanzar la máxima concentración en la relación  $x=11$ , para luego descender cuando se aumenta la cantidad de titanio hasta  $x=25$ . Por método de preparación este es mayor para el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%) que para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%). Esta gráfica también muestra que cuando se incrementa la cantidad de  $TiO_2$  en la alúmina se tiene más Ni en la superficie hasta  $x=11$ , que es donde se observa la máxima dispersión del níquel en la superficie. Por lo que el descenso en las relaciones Mo/Al+Ti y Ni/Al+Ti en contenidos de titanio de  $x=25$ , se puede deber a la disminución en la fracción atómica del %Al (tabla 3.8).

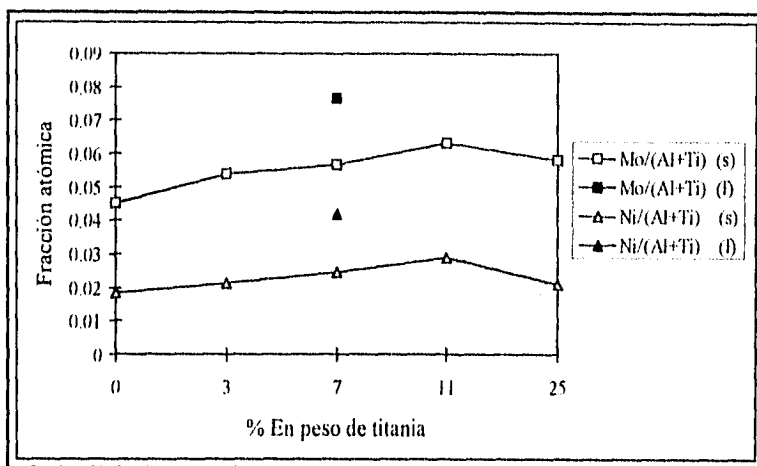


Figura 34. Resultados de las relaciones atómicas de XPS de los catalizadores sulfurados NiMo/Al-Ti (x) con soportes preparados por el método saturado (s) y por el método fluidizado (f).

De la figura anterior se desprende que la titanía parece promover la dispersión de los metales Mo y Ni sobre la superficie del soporte, lo que nos lleva a tener catalizadores más dispersos en comparación con el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, se observa que la máxima concentración del precursor y del promotor sobre la superficie del catalizador se alcanza en NiMo/s-Al-Ti (11%), también se observó por TPR que en la relación x=11 se obtuvo la máxima reducibilidad de las especies, lo cual se puede explicar en parte a que hay una mayor concentración de especies reducibles (Mo y Ni) en la superficie del catalizador como se ve por XPS.

En la figura 35 se gráfico la relación Ni/Mo contra el % en peso de titanio en el soporte. En dicha gráfica se observa como la relación Ni/Mo aumenta conforme se incrementa el contenido de titanio en el soporte, obteniéndose el mínimo valor de esta relación en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) y el máximo valor de la relación Ni/Mo en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%). En cuanto al método de preparación tenemos que este es mayor para el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%) que para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%).

Otra relación que XPS nos permite realizar es la relación S/Mo. Los resultados que se muestran en la figura 36 consideran que únicamente el Mo se sulfura. En esta figura podemos observar que los valores de la relación S/Mo permanecen muy cercanos a 3 ( $3 \pm 0.3$ ) para todos los catalizadores estudiados independientemente del % en peso de titanio en el soporte y del método de preparación empleado. Sin embargo, se puede decir que el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) presenta el valor más bajo ( $S/Mo=2.7$ ) y por método de preparación esta relación es ligeramente menor para el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%) que para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%).



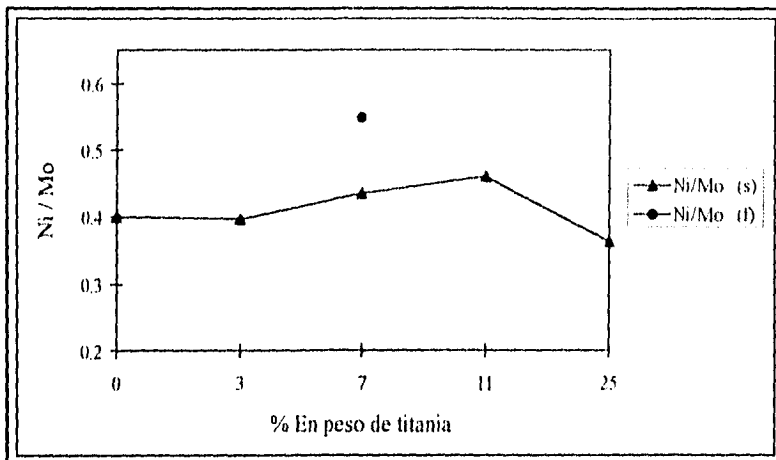


Figura 35. Resultados de XPS de la relación Ni/Mo de los catalizadores sulfurados NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (7%).

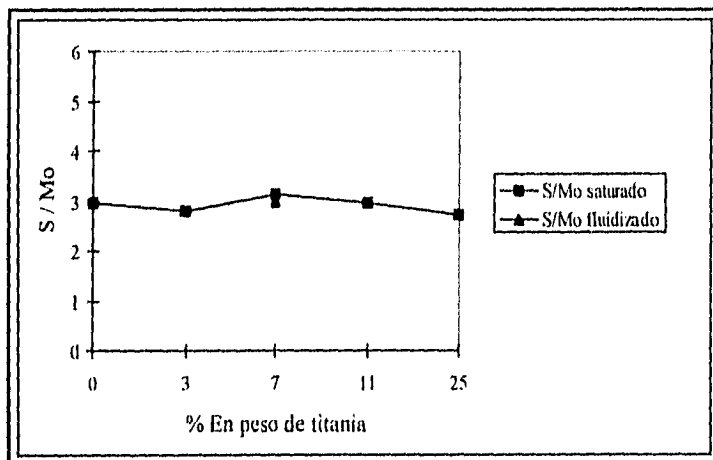


Figura 36. Resultados de la relación S/Mo de los catalizadores sulfurados NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (7%), en donde se considera que únicamente el molibdeno se sulfura (valores de la tabla 3.8 %S / %Mo).

Como nuestros resultados de la relación  $S/Mo=3\pm 0.3$  encontrados por XPS consideran que la fracción atómica del %S ( $S_f = S_{Mo} + S_{Ni}$ ) se debe solamente a la formación de  $MoS_2$ , sin tomar en cuenta que posiblemente el níquel también se sulfura ( $NiS$  o  $Ni_3S_2$ ), y como desafortunadamente, las respectivas cantidades de sulfuro de molibdeno ( $S_{Mo}$ ) o sulfuro de

níquel ( $S_{Ni}$ ) no pueden ser obtenidas directamente en el espectro de XPS a partir de el  $S_{2P}$ , debido a que la B. E. de el nivel  $S_{2P}$  es la misma para ambos sulfuros (162.0 eV), se decidió encontrar el valor de la relación S/Mo de los catalizadores NiMo, tomando como base el trabajo de Yosuki Okamoto y col. (83) efectuado por XPS a partir de las especies sulfuradas en el catalizador CoMo ( $MoS_2-CoS$  o  $MoS_2-Co_9S_8$ ) considerando la composición estequiométrica de las especies sulfuradas, con el fin de establecer la relación S/Mo mediante un análisis más cuantitativo, en orden de considerar el estado químico de las especies sulfuradas producidas durante la sulfuración.

El procedimiento de cálculo se muestra en el apéndice 9 y a los resultados obtenidos se muestran en la figura 37, asumiendo que en los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (7%) las especies sulfuradas pueden estar como  $MoS_2$  y NiS (ecuación a) o  $MoS_2$  y  $Ni_3S_2$  (ecuación b), por lo que la relación S/Mo de los catalizadores se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones:

Para  $MoS_2$  y NiS:  $(S/Mo) = (1) * (Ni/Mo) + 2$  (a)

Para  $MoS_2$  y  $Ni_3S_2$ :  $(S/Mo) = (2/3) * (Ni/Mo) + 2$  (b)

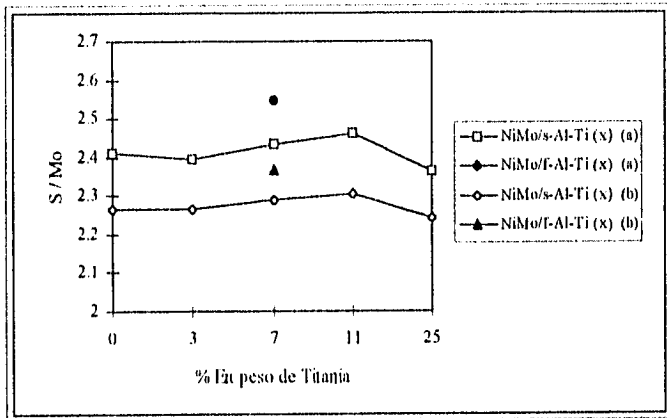


Figura 37. Resultados de la relación S/Mo de los catalizadores NiMo basados en las ecuaciones (a) y (b), en donde se considera que las especies sulfuradas están como  $MoS_2 - NiS$  y  $MoS_2 - Ni_3S_2$  respectivamente.

En la figura 37 se observa cómo el valor de la relación S/Mo se va incrementando conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  en  $Al_2O_3$  hasta alcanzar el mayor valor de la relación S/Mo en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%), sin embargo, en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) el valor de esta relación disminuye aun por debajo del valor que presenta el catalizador NiMo/Al-Ti (0 %). Al compara los resultados de los catalizadores con x=7 observamos que el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%) presenta un valor muy por encima del catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%).

### 3.1.8. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

A continuación se presentan los resultados de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) utilizando óxido nítrico (NO) como molécula sonda obtenidos para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) en su forma sulfurada. Es importante señalar que estas muestras fueron caracterizadas como parte de un estudio realizado en el laboratorio de la Unidad de Investigación en Catálisis (69).

Con el propósito de obtener toda la información posible acerca de los catalizadores caracterizados por la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se presentan los resultados experimentales de las muestras de la siguiente manera:

#### A) ANALISIS EXPERIMENTAL

1) PULSO DE NO: se refiere al análisis del espectro de la muestra con el gas NO dentro de la celda, al cual se le ha eliminado el espectro de la muestra inicial (muestra desgasificada o limpia), lo que nos permite obtener información de la posición e intensidad de las diferentes bandas localizadas en los números de onda analizados ( $1300-2000\text{ cm}^{-1}$ ), así como del área bajo la curva de los espectros obtenidos.

2) NO QUIMISORBIDO: el espectro de NO quimisorbido es aquel que contiene al gas NO adsorbido sobre la superficie de la muestra y se le ha restado el espectro de la muestra inicial, para así obtener información de la posición, intensidad y área bajo la curva de los espectros.

#### B) DECONVOLUCIÓN

El software del equipo de IR nos permite realizar la deconvolución matemática de los picos de cada espectro obtenidos del análisis experimental de las muestras, para así poder obtener una posible aproximación más exacta de la intensidad, posición y área total e individual de las bandas de los diferentes metales que contribuyen en los espectros.

Estudios realizados anteriormente nos permiten hacer una identificación (por similitud en el comportamiento) de las bandas de infrarrojo que muestran los metales Mo y Ni como se ve en la tabla 3.10.

METAL	Oxidado ( $\text{cm}^{-1}$ )	Reducido ( $\text{cm}^{-1}$ )	Sulfurado ( $\text{cm}^{-1}$ )
Mo(Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1804, 1693 (84)	1820, 1710 (85)	1780, 1685 (84)
Mo(NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-----	1800, 1690 (84)	1784, 1685 (84)
Ni(Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1848, 1865 (84)	-----	1830 (84)
Ni(NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1880 (84)	1860 (84)	1840 (84)

Tabla 3.10. Bandas de IR de Mo y Ni en catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es conocido que la frecuencia de vibración depende fuertemente del medio ambiente, por lo que se pueden observar desplazamientos de las bandas características hasta de  $40\text{ cm}^{-1}$  según sea el sistema analizado. Se sabe que el sistema NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta tres bandas de adsorción de NO de las cuales las dos primeras corresponden al molibdeno (una vibración simétrica y una vibración antisimétrica) y la tercera banda que aparece en frecuencias de onda mayores corresponde al níquel (84).

A continuación se presentan los resultados experimentales de las muestras con pulso de NO y con NO quimisorbido, así como los resultados de deconvolución para ambos tipos de muestras.

**CATALIZADORES NiMo/s-Al-Ti (x) CON PULSO DE NO**

En la figura 38 se observan tres bandas de adsorción bien definidas correspondientes al NO adsorbido sobre los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x), las bandas I y II corresponden al NO adsorbido sobre Mo sulfurado y la banda III de adsorción de NO que aparece hacia mayores números de onda corresponde al NO adsorbido sobre Ni sulfurado (84).

En la tabla 3.11 se presentan los resultados experimentales para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con pulso de NO. A partir de los datos aquí obtenidos se realizaron las figuras 39 y 40 en las que se puede observar la intensidad y área respectivamente. A continuación se describen los resultados obtenidos para el Mo y el Ni:

PULSO DE NO						
NiMo/s-Al-Ti (x)		0	3	7	11	25
Espesor de la pastilla (mg/cm <sup>2</sup> )		10.3	10.0	9.9	10.2	10.3
Banda I	Posición Mo	1715.8	1706.9	1708.9	1704.1	1711.7
	Intensidad	0.3235	0.4079	0.3915	0.2659	0.1957
	Area	28.293	37.619	34.854	24.011	15.014
Banda II	Posición Mo	1797.1	1798.3	1799.9	1799.7	1801.4
	Intensidad	0.5838	0.7352	0.6788	0.4905	0.3539
	Area	40.795	46.125	41.682	32.443	21.382
Banda III	Posición Ni	1836.2	1836.2	1836.6	1838.4	1840.6
	Intensidad	0.3447	0.4467	0.3508	0.3501	0.2483
	Area	13.212	18.907	14.681	15.578	11.584
Area total		82.071	102.45	91.054	71.815	47.828
Mo total		69.088	83.744	76.536	56.454	36.396

Tabla 3.11. Resultados para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti(x) con pulso de NO.

**MOLIBDENO**

Del análisis para Mo se observa una ligera asimetría de la banda I hacia menores números de onda (1715.8-1704.1 cm<sup>-1</sup>) conforme se adiciona titanía en el soporte. En cuanto a la intensidad y área que presentan las primeras bandas, se puede decir que al adicionar poca titanía en el soporte (x=3) se observa un máximo tanto en intensidad como en área. Cuando el contenido de titanía en el soporte de los catalizadores sigue aumentando se tiene un decremento en intensidad y área en estas bandas, presentándose el mínimo en x=25 como se observa en las figuras 39 y 40.

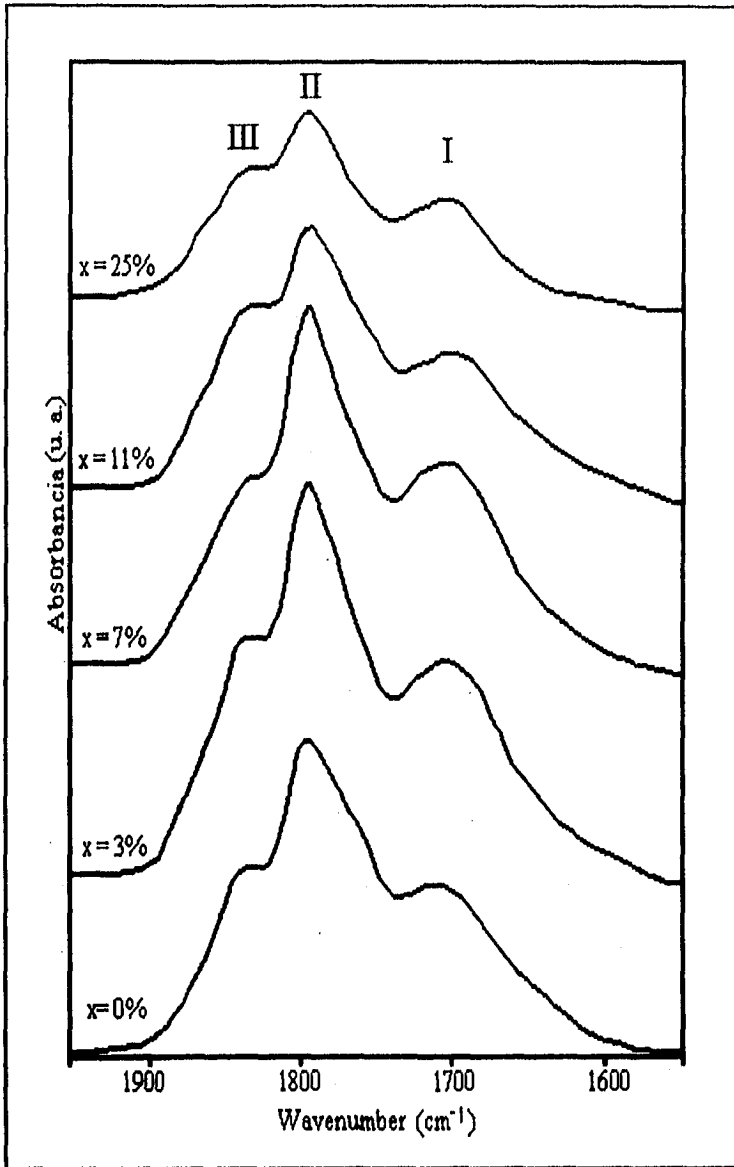


Figura 38. Espectros de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con pulso de NO.

En el análisis de la banda II asignada a la adsorción de NO sobre molibdeno se observa un ligero desplazamiento de las bandas hacia mayores números de onda ( $1797.1-1801.4\text{ cm}^{-1}$ ) conforme se adiciona titanio en el soporte de los catalizadores. En el catalizador NiMo/s-Al-Ti (0%) se observa la presencia de un hombro situado alrededor de  $1773\text{ cm}^{-1}$ , esta banda corresponde al NO adsorbido sobre Mo. Con la incorporación de titanio en el soporte de los catalizadores, este hombro se presenta como una ligera asimetría de la banda.

En cuanto a la intensidad y área (figuras 39 y 40) que presentan las bandas, se puede decir, que al adicionar poca titanio en el soporte ( $x=3$ ) se observa el mayor valor tanto en intensidad como en área. Cuando el contenido de titanio en el soporte de los catalizadores sigue aumentando se tiene un decremento en intensidad y área en estas bandas, presentándose el menor valor en  $x=25$ .

### NIQUEL

De la banda que corresponde a NO adsorbido sobre Ni se ve que la posición no cambia significativamente a bajos contenidos de titanio ( $x=0, 3, 7$ ), pero conforme se sigue aumentando el contenido de titanio en el soporte ( $x=11, 25$ ), la posición de la banda se va desplazando a números de onda mayores en comparación con el catalizador soportado en alúmina. Es importante señalar la aparición de un hombro en la banda asignada al níquel alrededor de  $1885\text{ cm}^{-1}$ , el cual se le atribuye al NO adsorbido sobre Ni en entorno de oxígeno, el aumento de titanio en el soporte hace que el hombro de Ni se vaya definiendo, es decir, al parecer la incorporación de titanio en el soporte promueve la presencia de Ni no sulfurado en la superficie, lo que podría concordar con la técnica de DRX en donde en los catalizadores NiMo con contenidos de titanio en el soporte de  $x=11$  y  $25$  se observa la presencia de cristales de  $\text{NiTiO}_3$ .

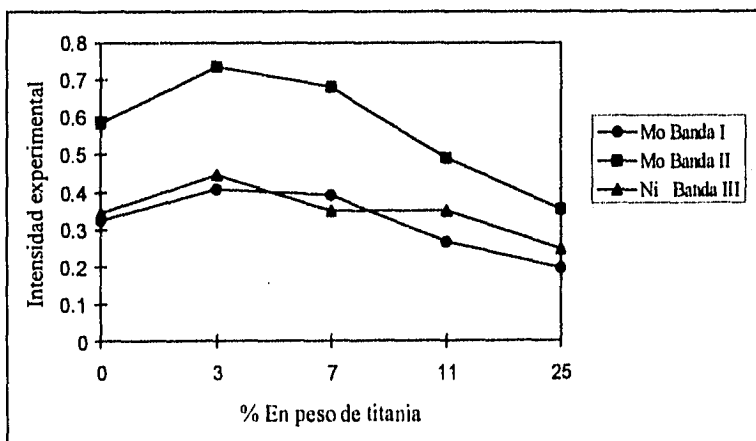


Figura 39. Resultados experimentales de intensidad para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con pulso de NO.

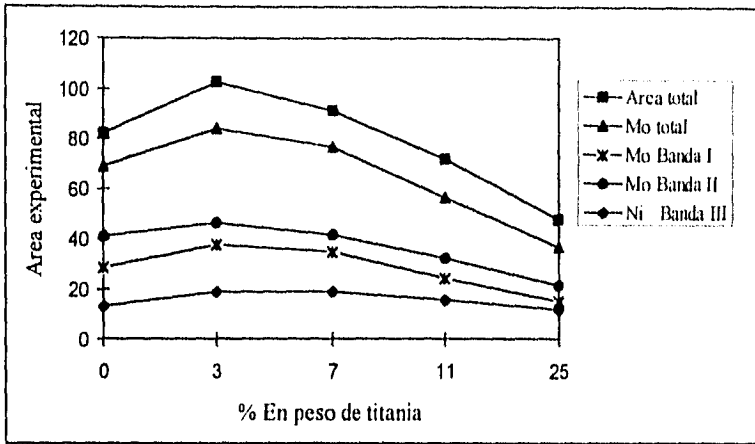


Figura 40. Resultados experimentales de área para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con pulso de NO.

En cuanto a la banda que corresponde a NO adsorbido sobre Ni se observa (figuras 39 y 40) en comparación al catalizador NiMo/Al-Ti (0%), un incremento tanto en área como en intensidad en x=3, para después disminuir y permanecer constante en x=7 y 11, en contenidos de x=25 los valores de área e intensidad disminuyen aún más.

**CATALIZADORES NiMo/s-Al-Ti (x) CON NO QUIMISORBIDO**

Cuando se someten a vacío las muestras se observa un decremento tanto en área como en intensidad y una mejor definición de las bandas (figura 41).

En la tabla 3.12 se presentan los resultados experimentales para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con NO quimisorbido, a partir de los datos obtenidos en esta tabla se realizaron las figuras 42 y 43 en las que se puede observar la intensidad y área respectivamente de los catalizadores analizados.

El comportamiento de las bandas en general es similar al observado en las muestras tomadas con pulso de NO. Respecto a la banda que representa al NO sobre los átomos de níquel se define más pero al mismo tiempo el hombro que se atribuye al níquel oxidado se hace más notorio.

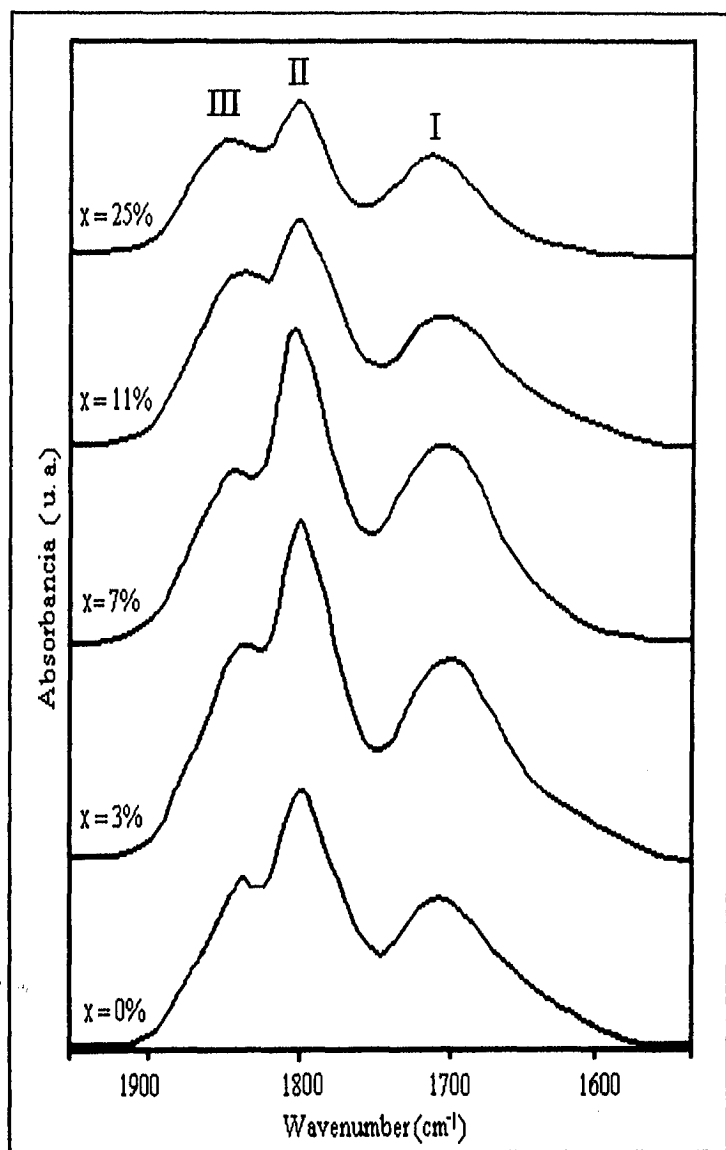


Figura 41. Espectros de infrarrojo de los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) con NO quimisorbido.



NO QUIMISORBIDO						
NiMo/s-Al-Ti (x)		0	3	7	11	25
Espesor de la pastilla (mg/cm <sup>2</sup> )		10.3	10.0	9.9	10.2	10.3
Banda I	Posición Mo	1705.5	1698.1	1702.4	1700.6	1710.0
	Intensidad	0.2835	0.3440	0.3449	0.2263	0.1747
	Area	27.311	32.346	31.226	25.498	13.597
Banda II	Posición Mo	1798.5	1799.1	1800.9	1800.7	1802.6
	Intensidad	0.4723	0.5821	0.5430	0.3971	0.2706
	Area	27.215	30.918	27.972	23.025	12.826
Banda III	Posición Ni	1836.7	1837.9	1841.4	1840.0	1844.7
	Intensidad	0.2966	0.3755	0.2936	0.3024	0.2005
	Area	12.552	17.116	13.152	17.049	10.236
Area total		67.001	80.353	72.336	65.470	36.648
Mo total		54.526	63.264	59.198	48.523	26.423

Tabla 3.12. Resultados para catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con NO quimisorbido.

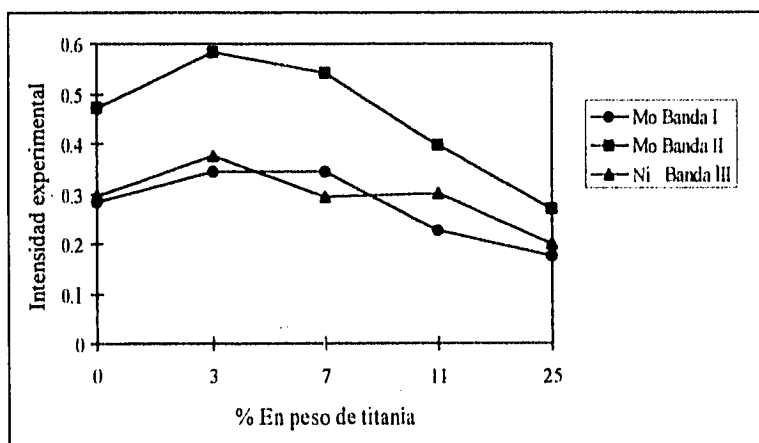


Figura 42. Resultados experimentales de intensidad de NO quimisorbido para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x).

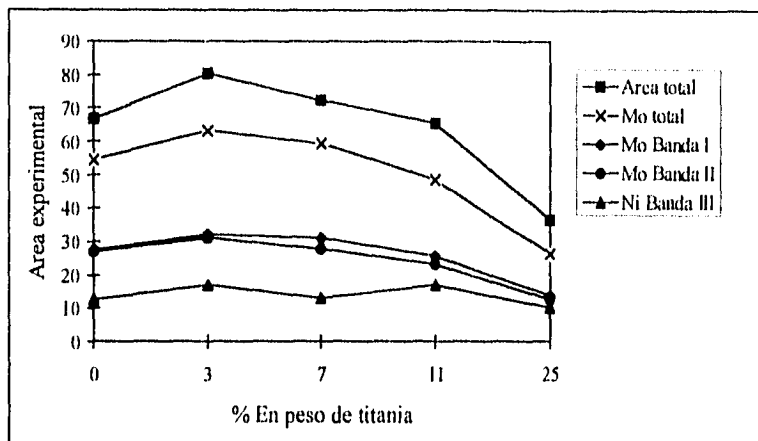


Figura 43. Resultados experimentales de área de NO quimisorbido para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x).

**DATOS OBTENIDOS DE LA DECONVOLUCION DE CATALIZADORES NiMo/s-Al-Ti (x)**

El software con que cuenta el equipo de infrarrojo permite realizar una deconvolución matemática a los espectros obtenidos experimentalmente con el objeto de poder asignar las áreas bajo la curva y las intensidades a cada una de las contribuciones de los metales.

**PULSO DE NO**

Al realizar la deconvolución, confirmamos la aparición del hombro con posición alrededor de 1773  $\text{cm}^{-1}$  asignado a NO adsorbido sobre Mo.

Los resultados obtenidos por la técnica de FTIR de la deconvolución del pulso de NO se muestran en la tabla 3.13.

El comportamiento de las bandas de adsorción es similar al reportado en el análisis de los resultados experimentales, ya que estos presentan un máximo en intensidad y área en 3% en peso de  $\text{TiO}_2$  para después decrecer conforme se aumenta la cantidad de titanía en los soportes de los catalizadores.

**NO QUIMISORBIDO**

Los resultados de la deconvolución de los catalizadores con NO quimisorbido se muestran en la tabla 3.14, en ella se observa que son similares a los obtenidos en los datos experimentales tanto en área como en intensidad.

PULSO DE NO DECONVOLUCION						
NiMo/s-Al-Ti (x)		0	3	7	11	25
Espesor de pastilla (mg/cm <sup>2</sup> )		10.3	10.0	9.9	10.2	10.3
Banda I	Posición Mo	1703.1	1700.0	1703.9	1700.8	1708.6
	Intensidad	0.2768	0.3650	0.3533	0.2332	0.1687
	Area	32.8954	41.7874	38.1523	27.0442	15.4194
Banda II	Posición Mo	1768.0	1774.2	1771.9	1772.6	1770.3
	Intensidad	0.1759	0.2466	0.2086	0.1606	0.0596
	Area	10.7070	17.2769	14.9591	10.5553	4.4162
Banda II	Posición Mo	1796.9	1800.0	1800.8	1803.1	1800.8
	Intensidad	0.4585	0.5179	0.5041	0.3685	0.2808
	Area	31.5539	30.0859	28.9502	25.0262	18.3494
Banda III	Posición Ni	1840.6	1841.4	1846.9	1846.9	1846.9
	Intensidad	0.2007	0.2972	0.2201	0.2278	0.1775
	Area	9.5528	16.4074	11.9821	11.8487	11.1111
Area total		82.5690	103.196	91.6483	72.8431	48.1173
Mo total		75.1563	89.1502	82.0616	62.6257	38.1850

Tabla 3.13. Resultados obtenidos en la deconvolución de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con pulso de NO.

NO QUIMISORBIDO DECONVOLUCION						
NiMo/s-Al-Ti (x)		0	3	7	11	25
Espesor de pastilla (mg/cm <sup>2</sup> )		10.3	10.0	9.9	10.2	10.3
Banda I	Posición Mo	1699.2	1694.5	1700.8	1696.1	1707.6
	Intensidad	0.2443	0.3238	0.3281	0.2082	0.1633
	Area	27.4048	34.3799	33.2153	22.8339	13.7979
Banda II	Posición Mo	1796.1	1796.1	1799.2	1796.9	1800.8
	Intensidad	0.3980	0.5061	0.4789	0.3297	0.2259
	Area	27.0353	32.3681	29.5257	22.5388	12.9333
Banda III	Posición Ni	1844.5	1846.1	1846.1	1845.3	1850.8
	Intensidad	0.2016	0.2586	0.1950	0.2193	0.1633
	Area	10.5005	15.3993	11.6426	13.9407	10.9600
Area total		63.7730	80.8525	72.7811	58.2663	36.8611
Mo total		54.4401	66.7480	62.7410	45.3772	26.7312

Tabla 3.14. Resultados obtenidos en la deconvolución de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) con NO quimisorbido.

## ANALISIS DE LOS RESULTADOS DE INFRAROJO

Los resultados obtenidos por la técnica de IR muestran comportamientos muy similares independientemente del método de análisis de los datos experimentales empleado (pulso de NO, NO quimisorbido o la deconvolución de los resultados experimentales de los dos anteriores).

Estos resultados muestran la presencia de tres bandas de adsorción de las cuales las dos primeras corresponden a NO adsorbido sobre Mo sulfurado (frecuencias menores), y la banda III corresponde a NO adsorbido sobre Ni sulfurado (frecuencias mayores), así como la presencia de un hombro en  $1885\text{ cm}^{-1}$  asignado a NO adsorbido sobre Ni en entorno de oxígeno.

Los resultados de intensidad y área para el Mo muestran un máximo en  $x=3$ , sin embargo, cuando el contenido de titanía sigue aumentando hasta  $x=25$ , la cantidad de NO adsorbida sobre las especies vuelve a descender, incluso por debajo de la cantidad de NO adsorbida en el catalizador NiMo/Al-Ti (0%).

Para el Ni los resultados de pulso de NO, NO quimisorbido y los de la deconvolución de los resultados experimentales de la intensidad de las bandas muestran la misma tendencia ya que también presentan un máximo en  $x=3$ , para luego disminuir cuando el contenido de  $\text{TiO}_2$  en el soporte aumenta hasta descender más allá del valor de NO adsorbido en NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En cuanto al área de las bandas atribuidas a NO sobre Ni se observa un comportamiento ligeramente diferente en los resultados de Pulso de NO y NO quimisorbido como se muestra a continuación: En los resultados del pulso de NO se observa en comparación al catalizador NiMo/Al-Ti (0%) un incremento en  $x=3$  del 43%, mientras que en  $x=7$  el aumento solo es del 11%, para luego aumentar ligeramente en  $x=11$  a un 18% y finalmente cuando  $x=25$  se observa una disminución del 12%. Por el otro lado en los resultados de área de NO quimisorbido se observa en comparación con el catalizador NiMo/Al-Ti (0%) que en  $x=3$  y 11 se tiene un incremento del 36% en la cantidad de NO quimisorbido, en  $x=7$  el aumento solo es del 5% y cuando el contenido de titanía aumenta a  $x=25$  se tiene una disminución del 19%.

Por otra parte el hombro asignado a la adsorción de NO sobre Ni no sulfurado se define más cuando el contenido de titanía en el soporte del catalizador aumenta, sin que esto provoque un corrimiento importante de la banda III correspondiente a Ni sulfurado.

Dado que FTIR nos permite distinguir entre los sitios de adsorción de NO del molibdeno y del níquel, y como se observa en los resultados de FTIR, la cantidad de titanía presente en los soportes de los catalizadores influye de una manera diferente sobre la cantidad de NO adsorbido sobre los átomos de Mo y Ni. Por esto y por las diferencias encontradas en los resultados, y como es conocido (86) que la actividad catalítica puede ser relacionada con la relación Ni/Mo, se determinó la relación  $[I(\text{NO}/\text{Ni}) / I(\text{NO}/\text{Mo})]$  en función del % en peso de titanía en el soporte de los catalizadores, la cual se muestra en la figura 44.

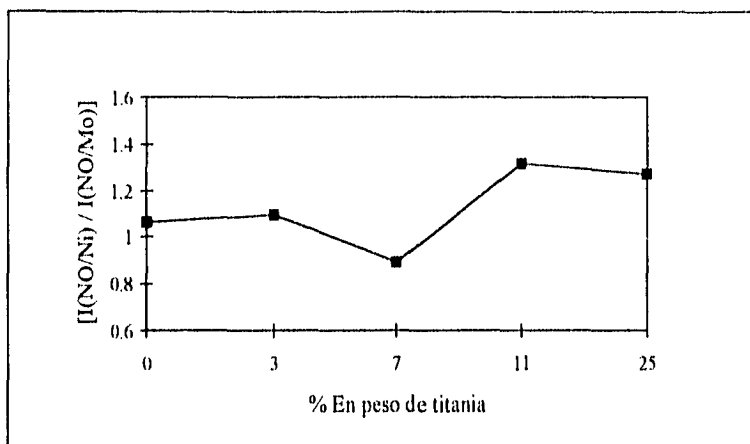


Figura 44. relación Ni/Mo en base a los resultados de FTIR del pulso de NO.

En la figura anterior se observa que la relación Ni/Mo aumenta conforme se incrementa el contenido de  $\text{TiO}_2$  en el soporte alcanzando la máxima relación del Ni sobre los átomos de Mo en  $x=11$  a excepción del catalizador con  $x=7$ , el cual muestra un comportamiento que no está dentro de la tendencia mostrada por la serie de catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x).

Es importante mencionar que la tendencia es la misma independientemente de los resultados de intensidad o área de las bandas NO adsorbido sobre los átomos de Mo y Ni, así como también si se emplean los resultados de pulso de NO, NO quimisorbido o los de la deconvolución de los resultados experimentales.

### 3.1.9. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION (HREM)

La técnica de HREM ha sido empleada en catálisis para obtener información de la dispersión de los cristales de  $\text{MoS}_2$  sobre los soportes de los catalizadores, mediante el análisis de la distribución por capas de los cristales y la medición de la distribución de tamaño de los cristales de  $\text{MoS}_2$  formados en la etapa de sulfuración de los catalizadores.

#### CATALIZADORES NiMo/s-Al-Ti (x)

En las micrografías de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti(x) en su forma sulfurada se observa que la fase activa aparece como líneas oscuras que proceden de cristales vistos a lo largo de la dirección de el plano basal y representan las imágenes de pequeños cristales con una estructura laminar de una o varias capas separadas entre sí 0.6 nm. Las estructuras y los espacios interplanares observados son los típicos del  $\text{MoS}_2$  (87).

Las figuras 45, 46, 47 y 48 muestran los resultados de HREM, mediante los cuales podemos observar las variaciones en la dispersión de la fase activa, provocados por la modificación del soporte por medio de la medición del número de capas de los cristales (N) y el tamaño de los cristales (L), empleando un método estadístico de promedios nos es posible calcular la distribución del tamaño de los cristales y su número promedio de capas.

En las figuras 45 y 46 se ve la distribución del número de capas en función del % en peso de titanía en la alúmina, en donde podemos observar que en los diferentes catalizadores predominan las especies de  $\text{MoS}_2$  con una sola capa, y que la adición de titanía en el soporte promueve la formación de más especies de  $\text{MoS}_2$  de una y dos capas, así como también se ve la disminución en el número de especies o cristalitas de  $\text{MoS}_2$  con más de 2 capas.

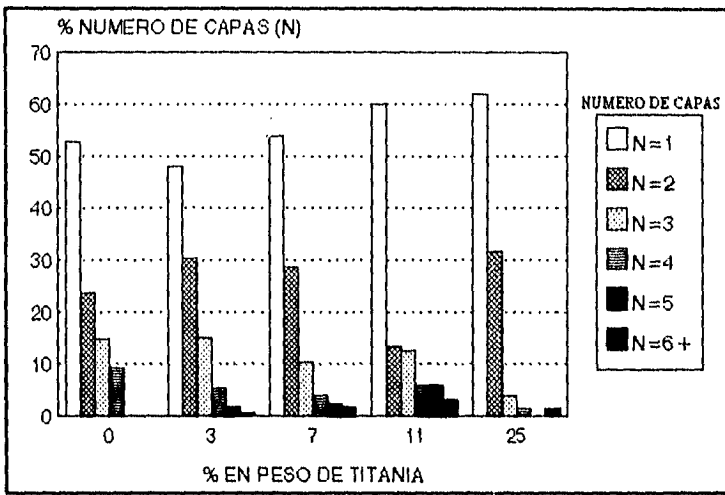


Figura 45. Resultados de HREM de la distribución del número de capas (N) de los catalizadores sulfurados  $\text{NiMo/s-Al-Ti}(x)$ .

Por otra parte, el número de capas promedio ( $N_p$ ) del  $\text{MoS}_2$  para el catalizador con  $x=0$  es de 1.8; con  $x=3$  en el soporte el  $N_p=1.85$ ; para el catalizador con  $x=7$  el  $N_p=1.76$ ; mientras que el máximo en el número de capas promedio ( $N_p=1.95$ ) se alcanza en  $x=11$ , para luego descender al mínima apilamiento de las capas ( $N_p=1.49$ ) en  $x=25$ .

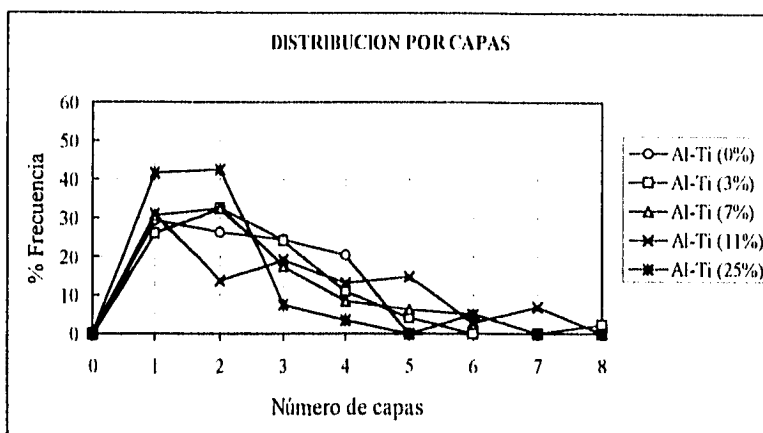


Figura 46. Resultados de HREM de la distribución del número de capas (N) de los catalizadores sulfurados NiMo/s-Al-Ti(x).

La figura 47 muestra la distribución de la longitud de los microcristales (L) dada en Å, en función del contenido de titanía en el soporte de los catalizadores.

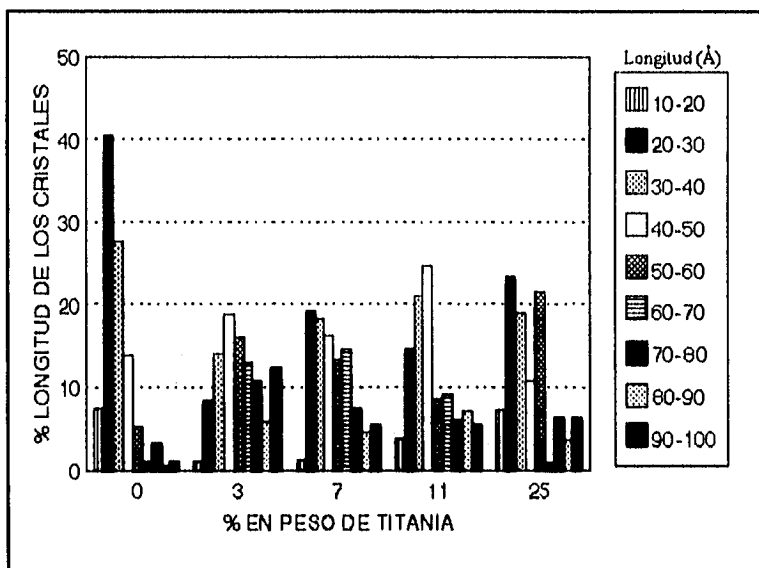


Figura 47. Resultados de HREM de los catalizadores sulfurados NiMo/s-Al-Ti (x) de la distribución de la longitud de los cristales (L) expresado en Å.

Aquí podemos ver que el máximo valor de la longitud de las especies de MoS<sub>2</sub> para el catalizador NiMo/Al-Ti (0%) se encuentra entre 20 y 30 Å, y para los catalizadores con soportes modificados con titania se observa un crecimiento en la longitud de las especies de MoS<sub>2</sub> cuyos máximos se encuentran entre 20 y 60 Å.

En la figura 48 se observa la distribución de la longitud de las especies de MoS<sub>2</sub> para los diferentes catalizadores, en donde se aprecia que la longitud promedio de las especies de MoS<sub>2</sub> (L<sub>p</sub>) del catalizador NiMo/Al-Ti (0%) es de 34.5 Å, mientras que cuando el contenido de titania es igual al 3% la L<sub>p</sub>=60 Å, sin embargo, cuando el contenido de titania en los soportes aumenta a x=7, 11 y 25 la longitud promedio de las especies de MoS<sub>2</sub> 50, 51 y 47 Å respectivamente.

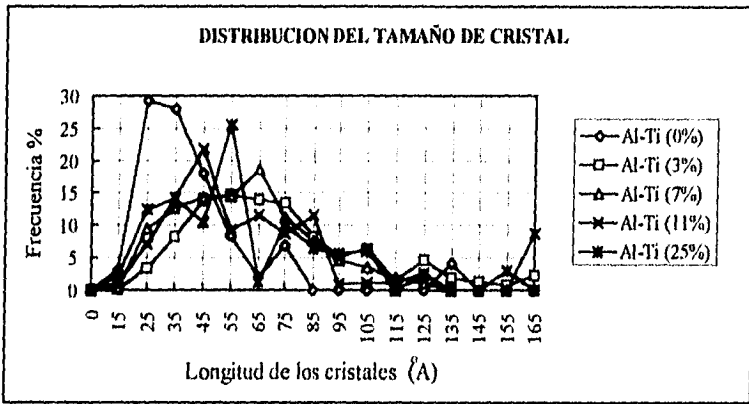


Figura 48. Resultados de HREM de los catalizadores sulfurados NiMo/s-Al-Ti (x) de la distribución de la longitud de los cristales (L) en Å.

Lo anterior parece indicar que la adición de TiO<sub>2</sub> en el soporte modifica la dispersión de la fase activa de dos maneras importantes y éstas son: aumentando la longitud de las especies de MoS<sub>2</sub> (L) y promoviendo la formación de las especies activas con un apilamiento menor (N=1), lo que nos parece indicar una mayor dispersión del MoS<sub>2</sub> al haber en los cristales un crecimiento lateral con pocas capas.



**CAPITULO IV**

**ACTIVIDAD CATALITICA**

## ACTIVIDAD CATALITICA

En el presente capítulo se describen los resultados de actividad catalítica obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno para los catalizadores Mo/Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (x). Con la finalidad de observar si el método de preparación de los soportes influye sobre el valor de la actividad catalítica de los catalizadores de Mo y NiMo, se comparó la actividad de los catalizadores con x=3 y x=11 depositados sobre soportes preparados por el método saturado (s) y por el método fluidizado (f).

### 4.1. CATALIZADORES DE MOLIBDENO

En la figura 49 se tiene como ordenada la velocidad de reacción (Ra) expresada en moles de tiofeno/gramo de catalizador segundo y como abscisa el porcentaje en peso de titanía en la alúmina a las temperaturas de 320, 330, 340 y 350 °C.

Para la serie Mo/s-Al-Ti (x) se observa como el valor de la actividad específica aumenta conforme se incrementa el contenido de TiO<sub>2</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hasta presentar el máximo valor de la actividad catalítica en el catalizador Mo/s-Al-Ti (11%), ya que cuando x=25 el valor de la actividad catalítica decrece casi hasta el valor que presenta el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual da el valor más bajo en actividad. La actividad catalítica de le catalizador Mo/Al-Ti (11%) en promedio se incrementa 1.28 veces en comparación con el catalizador soportado sobre alúmina.

En cuanto al método de preparación empleado en los soportes, se observa en la figura 49, para los catalizadores con x= 3, 11 una pequeña diferencia en los valores obtenidos y estos son ligeramente mayores en el método saturado.

En el apéndice 6 se muestra el procedimiento de cálculo de la velocidad de reacción específica, así como una tabla con los valores obtenidos.

Debido a la diferencia de área superficial obtenida y para una mejor comparación de los catalizadores, se procedió a calcular la velocidad intrínseca de reacción, es decir, la velocidad de reacción en moléculas de tiofeno/átomo de molibdeno en la carga segundo.

En la figura 50 se puede observar que la actividad intrínseca de los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x), se incrementa conforme aumenta el contenido de titanía depositado en el soporte. El catalizador Mo/Al-Ti (0%) presenta el valor más bajo en actividad y los valores más altos en la actividad intrínseca se obtienen en los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (11%) y NiMo/s-Al-Ti (25%), el incremento promedio en actividad para estos catalizadores es de 1.28 veces en comparación al catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En cuanto al método de preparación empleado en los soportes se observa una pequeña diferencia en los valores obtenidos para los catalizadores de Mo con x=3, 11 y estos son ligeramente mayores en el método saturado.

En el apéndice 7 se muestra el cálculo de la actividad intrínseca a partir de la velocidad de reacción, así como unas tablas con los valores obtenidos.

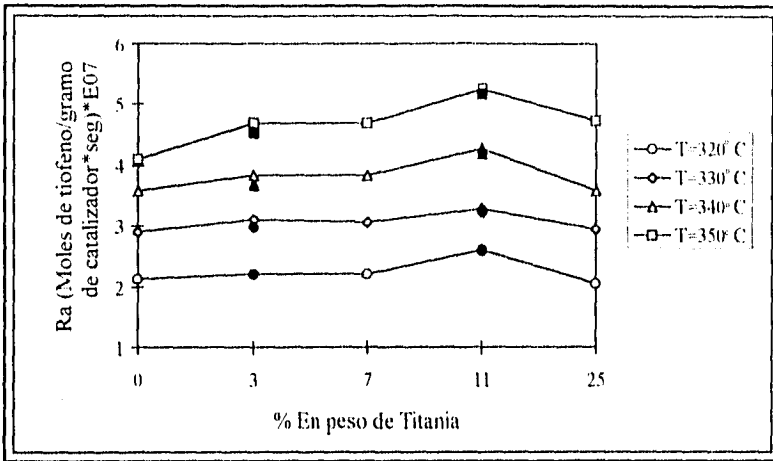


Figura 49. Resultados de actividad catalítica de HDS de tiofeno ((moles de tiofeno/gramo de catalizador \* segundo)\*E07) de los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x) (símbolos blancos), Mo/f-Al-Ti (3%) y Mo/f-Al-Ti (11%) (símbolos negros) a diferentes temperaturas.

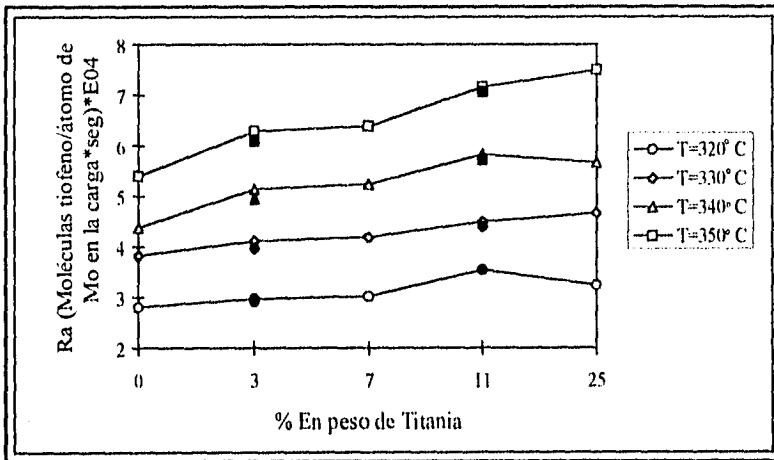


Figura 50. Resultados de actividad catalítica de HDS de tiofeno ((moléculas de tiofeno/átomo Mo en la carga segundo)\*E04) de los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x) (símbolos blancos), Mo/f-Al-Ti (3%) y Mo/f-Al-Ti (11%) (símbolos negros) a diferentes temperaturas.

## 4.2. CATALIZADORES NIQUEL MOLIBDENO

A continuación se presentan los resultados de actividad catalítica obtenidos para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (x=3, 11) en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a las temperaturas de 260, 270, 280 y 290 °C.

La actividad específica de los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) se muestra en la figura 51 (los valores se muestran en el apéndice 6), en la que se observa que la actividad de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) crece conforme aumenta el contenido de titanio en los soportes, y con la temperatura de reacción (260, 270, 280 y 290 °C). El mayor valor de actividad se presenta en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%) y el mínimo valor se observa para NiMo/Al-Ti (0%). Al aumentar el contenido de titanio a x=25 el valor de la actividad decrece, siendo este un poco mayor (1.24 veces) que el del valor del catalizador soportado en alúmina pura. El incremento promedio en actividad entre el catalizador con x=11 y el catalizador sobre alúmina es de 1.64 veces.

La velocidad de reacción intrínseca para los catalizadores NiMo en moléculas de tiofeno/átomo de molibdeno en la carga segundo, se muestra en la figura 52 (los valores se muestran en el apéndice 7). En la figura 52 se puede observar para la serie de catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x), que los valores de la actividad se incrementan al aumentar el contenido de titanio depositado en la alúmina. Presentándose el menor valor para el catalizador NiMo/Al-Ti (0%) y el mayor valor para el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%). El incremento promedio en actividad entre el catalizador con x=11 y el catalizador sobre alúmina es de 1.68 veces.

Al comparar los resultados de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) y NiMo/f-Al-Ti (x) con valores de x=3, 11, tenemos que los valores de las velocidades de reacción específica e intrínseca son superiores (1.16 veces aproximadamente) para el catalizador con soportes preparados por el método fluidizado en comparación con el catalizador con un soporte preparado por el método saturado, lo cual es un resultado diferente al encontrado para los catalizadores no promovidos. El incremento promedio en actividad entre el catalizador NiMo/f-Al-Ti (3%) y el catalizador sobre alúmina es de 1.5 veces, mientras que para el catalizador NiMo/f-Al-Ti (11%) el incremento es de 1.95 veces en comparación con el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dado que los resultados de caracterización de los soportes indican una mejor dispersión del titanio en la preparación del soporte por el método fluidizado, esto debe tener una influencia benéfica sobre el comportamiento del promotor (Ni) o puede estar involucrado en el mecanismo de la formación y transporte del hidrógeno atómico (H<sup>•</sup>), donde la existencia de H<sup>•</sup> es necesaria para que se lleve a cabo la reacción de HDS (88).

Los valores obtenidos de la energía de activación se muestran en el apéndice 8.

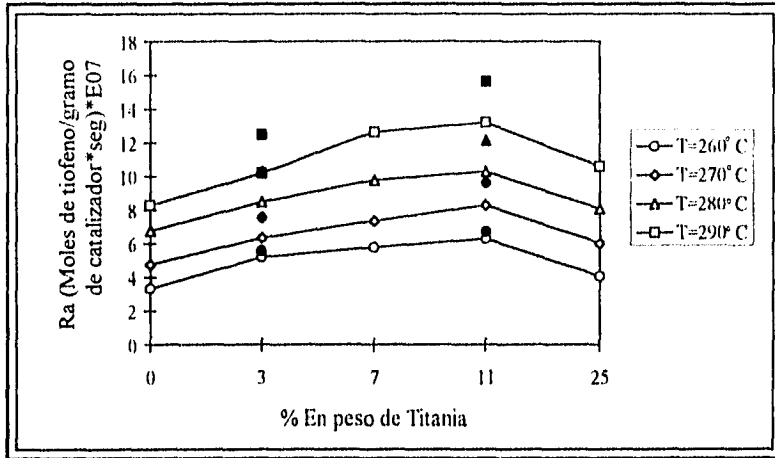


Figura 51. Resultados de actividad catalítica de HDS de tiofeno ((moles de tiofeno/gramo de catalizador \* segundo) \* E07) de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) (símbolos blancos), NiMo/f-Al-Ti (3%) y NiMo/f-Al-Ti (11%) (símbolos negros) a diferentes temperaturas.

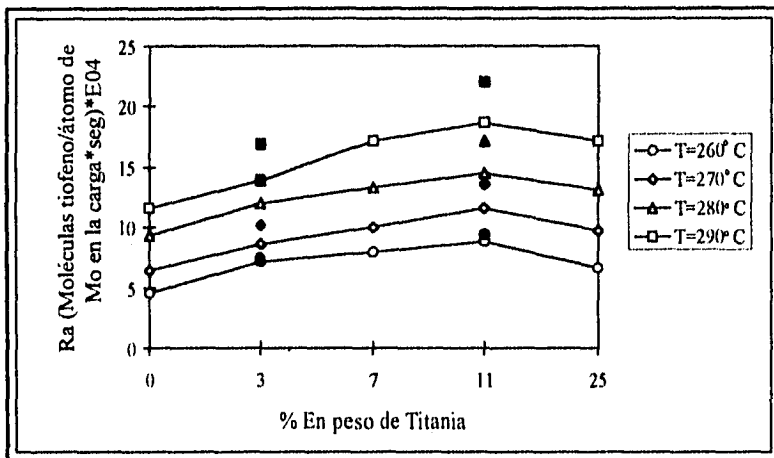


Figura 52. Resultados de actividad catalítica de HDS de tiofeno ((moléculas de tiofeno/átomo de molibdeno en la carga \* segundo) \* E04) de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) (símbolos blancos), NiMo/f-Al-Ti (3%) y NiMo/f-Al-Ti (11%) (símbolos negros) a diferentes temperaturas.

**CAPITULO V**

**DISCUSION DE RESULTADOS**

## DISCUSION DE RESULTADOS

Con el fin de darle un sentido a los resultados de las caracterizaciones hechas, se irá analizando, en primer lugar, la estructura del soporte y luego la de los catalizadores oxidados, para finalmente con esta base y con los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores sulfurados se tratarán de explicar los resultados de la actividad catalítica obtenidos para los catalizadores estudiados.

### 5.1. SOPORTES

Para ir analizando los diferentes cambios texturales, estructurales y químicos en el soporte provocados por los distintos porcentajes en peso de  $TiO_2$  depositado sobre  $Al_2O_3$  y por el método de preparación empleado en la obtención del soporte, se discutirán las técnicas de caracterización realizadas como son: área superficial BET, difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), junto con los resultados obtenidos de acidez superficial por las técnicas de titulación potenciométrica y desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD). Por último se discutirán los resultados de la reducibilidad del soporte obtenidos por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR).

En el aspecto textural de los soportes, se tiene que estos presentan solo una ligera disminución en el área superficial (14% para  $x=25$ ) en comparación con la alúmina después de depositar la  $TiO_2$ . La disminución en el área superficial se debe posiblemente a la obstrucción de algunos de los poros durante la impregnación del metal correspondiente. Estos resultados están de acuerdo con los reportados previamente (40, 80).

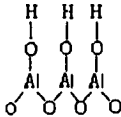
Los resultados de DRX de los soportes preparados muestran para todos los soportes líneas de difracción características de  $\gamma-Al_2O_3$ , las que van disminuyendo conforme se va aumentando la cantidad depositada de  $TiO_2$  sobre ella, hasta que en contenidos de  $x=7$ , 11 y 25 empiezan a aparecer las líneas de difracción características de titanía en su fase cristalina anatasa (estas aumentan de tamaño conforme se incrementa el contenido de  $TiO_2$  en el soporte). Estos resultados posiblemente indiquen la formación de estructuras del tipo Al-O-Ti-O-Al, así como un recubrimiento de la superficie de la  $\gamma-Al_2O_3$  con  $TiO_2$ . Esto ocurre para todos los soportes y al parecer es independiente del método empleado en su preparación. Estos resultados están de acuerdo con otros trabajos realizados anteriormente (38, 47, 80, 89).

Los resultados de la técnica de DRX concuerdan con los resultados observados en la microscopía electrónica de barrido realizada a los soportes, ya que por la técnica de SEM solo es posible detectar la presencia de  $TiO_2$  en la superficie del  $Al_2O_3$  en contenidos de titanía iguales o mayores al 7% en peso. Además, la técnica de SEM muestra que a pesar de que el contenido de titanía sea igual al 11% en peso no se logra obtener la monocapa teórica, porque si esta se formara no se observarían rompimientos de la capa de titanía depositada sobre la superficie de la alúmina como ocurre en este soporte, ya que se observan ligeros rompimientos

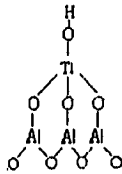
de la capa, así como pequeñas aglomeraciones de  $TiO_2$  en algunas zonas. Lo anterior se observa tanto en los soportes saturados como en los fluidizados por lo que se puede decir que es independiente del método empleado en la preparación del soporte.

Hasta el momento el analisis realizado a los resultados de las técnicas de área superficial, DRX y SEM obtenidos para los soportes s-Al-Ti (x) y f-Al-Ti (x) no permiten observar diferencias significativas en cuanto al método empleado en la preparación de los soportes. Es por esto que con estos resultados y por una analogia con los trabajos de P. M. Boorman y col (25) y Kuichi y col. (90) podriamos suponer que la titania provoca modificaciones en la estructura de la  $\gamma$ -Alúmina, formando diferentes estructuras (islas, monocapas o multicapas) dependiendo de la cantidad de titania depositada sobre la alúmina. A continuación se muestran las posibles estructuras formadas en los soportes:

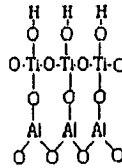
(a) Alúmina



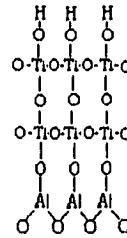
(b) Isla



(c) Monocapa



(d) Multicapas



De acuerdo a esto suponemos que los soportes estudiados presentan diferentes estructuras con las siguientes características:

- Al-Ti (0%): compuesto por la estructura de la  $\gamma$ -alúmina con un área superficial de 188  $m^2/g$ .
- Al-Ti (3%) y Al-Ti (7%): en estos soportes la estructura de la  $\gamma$ -alúmina se ha modificado por la formación de estructuras del tipo "islas" de  $TiO_2$  las cuales se forman a bajos contenidos de titania, provocando un pequeño decremento en el área superficial (2%). En estos soportes solo es posible detectar la presencia de  $TiO_2$  por las técnicas de DRX y SEM cuando un mayor número de "islas" de  $TiO_2$  esta presente en el soporte ( $x=7$ ).
- Al-Ti (11%): aquí la deposición de  $TiO_2$  forma principalmente una capa delgada no uniforme sobre la superficie de la alúmina a la cual llamaremos "monocapa". El aumento en el contenido de titania provoca un decremento mayor en al área superficial (6%) y permite detectar con mayor facilidad la presencia de  $TiO_2$  por las técnicas de difracción de rayos x y microscopia electronica de barrido. El rompimiento observado por SEM de la "monocapa" de titania formada sobre la superficie de la alúmina no permite descartar la posibilidad de que este soporte este compuesto por una combinación de estructuras del tipo "isla" y del tipo "monocapa".



- Al-Ti (25%): esta compuesto principalmente por estructuras del tipo "multicapas" de  $\text{TiO}_2$ . Aquí el decremento observado en el área superficial es del 14% a causa de la formación de "multicapas" de titania sobre la superficie de la alúmina. La presencia de titania es detectada fácilmente por DRX y SEM.

Sin embargo, el análisis de los resultados obtenidos por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), permite establecer diferencias en la dispersión de la titania sobre la superficie de la alúmina, inducidos por el método de humidificación empleado durante la preparación del soporte. Aquí se observa que en el método saturado el  $\text{TiO}_2$  tiende a aglomerarse en forma de "anillos" sobre la superficie de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aun a bajos contenidos de titania en el soporte, mientras que el método fluidizado dispersa homogéneamente el  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la alúmina. Esto hace suponer que la proporción de los diferentes tipos de estructuras formadas en los soportes s-Al-Ti (x) y f-Al-Ti (x) depende no solamente de la cantidad de titania presente en el soporte, sino también de la manera en que la titania se dispersa sobre la superficie de la alúmina.

Hasta el momento los resultados sugieren que la presencia de  $\text{TiO}_2$  genera cambios estructurales en el soporte y por lo mismo también provoca cambios químicos superficiales como se ha encontrado en los resultados de acidez superficial.

Cabe mencionar que las diferencias encontradas en los resultados de acidez superficial de los soportes estudiados en los dos métodos utilizados (titulación potenciométrica y TPD de  $\text{NH}_3$ ), ya han sido observados en otros sistemas de catalizadores en estudios anteriores realizados en nuestro laboratorio (78), en donde se concluyó que las diferencias en los resultados se deben, a que en el método de titulación potenciométrica existen mayores problemas difusionales intrapartícula de la molécula titulante que en TPD de  $\text{NH}_3$ , ya que la molécula de n-butilamina (fase líquida) es más grande comparada con la de amoníaco (fase gaseosa) y tanto su adsorción como su desorción son más difíciles de realizar. Debido a esto, para la discusión de resultados de acidez, solo se tomaran en cuenta los resultados de máxima fuerza de acidez obtenidos por la técnica de titulación potenciométrica y los resultados obtenidos por la técnica de TPD.

Los resultados obtenidos por la técnica de titulación potenciométrica de n-butilamina muestran que la titania depositada sobre la alúmina provoca que los soportes modificados Al-Ti (x>0) presenten un aumento en la máxima fuerza de acidez con respecto a la alúmina, este comportamiento es independiente del método empleado en la preparación de los soportes, sin embargo, los soportes s-Al-Ti (x) presentan una máxima fuerza de acidez mayor que la de los soportes f-Al-Ti (x).

El análisis de los resultados encontrados en la desorción a temperatura programada de  $\text{NH}_3$  (TPD) no muestran cambios muy significativos en la densidad total de sitios ácidos (DTSA) en contenidos de titania iguales a x=0, 3, 7 y 11, sin embargo, cuando x=25 la DTSA se incrementa un 50% en comparación con el soporte Al-Ti (0%). Este comportamiento es independiente del método empleado en la preparación del soporte.

Estos resultados concuerdan con los reportados por Mc. Vicker y J. Ziemak (39) para soportes Al-Ti similares a los preparados en este trabajo con contenidos de titanía de  $x=0$ , 1.7, 8.3 y 16.7, utilizando el método de titulación de sólidos con una solución estandarizada con *n*-butilamina/benceno en presencia de una serie de indicadores de Hanmatt, ellos encontraron que los soportes preparados muestran una acidez total similar a la de la alúmina, además, que la incorporación de  $TiO_2$  da una mayor fuerza ácida a los soportes en comparación a la alúmina y que el número o la densidad de sitios ácidos solo aumenta hasta  $x=16.7$ . Como se ve, al parecer este comportamiento es independiente del método empleado en la preparación de los soportes.

Sin embargo, el análisis de los resultados de TPD muestra diferencias en las temperaturas máximas de desorción y en la densidad de los sitios ácidos por zonas, ya que en el método saturado las temperaturas máximas de desorción son menores (100 a 160 °C) que en el método fluidizado (130 a 165 °C) y esto se debe a que los soportes s-Al-Ti ( $x$ ) presentan un mayor número de sitios ácidos débiles (de los que se desorbe  $NH_3$  a temperaturas menores), así como una cantidad de sitios ácidos medios y fuertes ligeramente menor que en el método fluidizado. Este comportamiento es debido a la presencia de titanía en los soportes y a la forma en que esta se dispersa sobre la superficie de la alúmina. Esto se hace más notorio al comparar el soporte Al-Ti (0%) con los soportes s-Al-Ti (25%) y f-Al-Ti (25%), ya que los dos últimos presentan una disminución apreciable en la cantidad de sitios ácidos débiles, sin embargo, esta es menor para el método saturado (12%) que para el método fluidizado (22%), además de un incremento menor en la cantidad de sitios medios y fuertes en el método saturado (10% y 2% respectivamente) en comparación con el método fluidizado (16% y 6% respectivamente).

Esto también fue observado por Wei Zhaobin y col. (40), en soportes similares a los preparados en este trabajo (por impregnación) con contenidos de titanía de  $x=0$ , 7.8, 14.5 y 40.5, en donde concluyen que empleando la técnica de TPD de  $NH_3$  los soportes estudiados tienen una acidez total similar a la de la alúmina, aun a altos contenidos de titanía. Sin embargo, el área de los termogramas de desorción de los soportes va cambiando con el contenido de titanía, lo que sugiere que existe un cambio en la densidad de sitios ácidos, débiles, medios y fuertes inducido por la presencia de  $TiO_2$  en el soporte.

Asociando los resultados de TEM, titulación potenciométrica y TPD con la dispersión de titanía sobre la superficie de la alúmina, observamos que cuando la titanía se dispersa en forma más homogénea sobre la alúmina como sucede con los soportes preparados por el método fluidizado, se observa un aumento en las temperaturas máximas de desorción y en la densidad de sitios ácidos total y con una mayor fuerza ácida en comparación con los soportes s-Al-Ti ( $x$ ), en donde la titanía tiende a aglomerarse formando estructuras de tipo "anillo" con la consecuente disminución en las temperaturas máximas de desorción, un decremento en la densidad de sitios ácidos total y con una mayor fuerza ácida.

En base a los resultados discutidos hasta el momento, podemos proponer el siguiente modelo (figura 53) de dispersión de  $TiO_2$  sobre la superficie de  $Al_2O_3$  de acuerdo al método de preparación empleado:

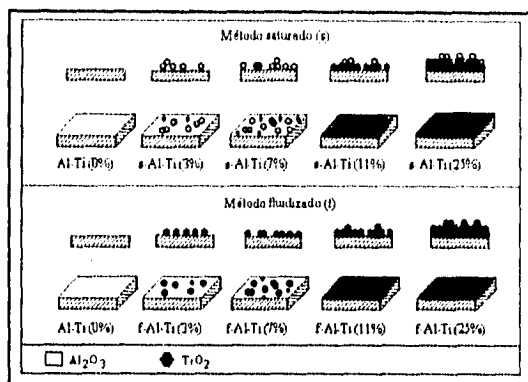


Figura 53. Modelo de dispersión de  $TiO_2$  sobre la superficie de  $Al_2O_3$  de acuerdo al método de preparación empleado en los soportes.

Los resultados obtenidos hasta el momento para los soportes indican que la presencia de titanio en los soportes y la forma en que esta se dispersa sobre la superficie de la alúmina durante el proceso de hidrólisis empleado en la preparación de los soportes genera cambios superficiales.

En cuanto a la reducibilidad de los soportes los resultados obtenidos por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) indican lo siguiente: la alúmina no presenta reducción lo que concuerda con los resultados obtenidos en este equipo (68). Los soportes modificados con contenidos de titanio de  $x \leq 11$  no presentan reducción de sus especies detectable por el equipo utilizado, lo que parece concordar con lo reportado (47, 62). Solamente el soporte Al-Ti (25%) presenta una ligerísima reducción comprendida entre los 600 y 700°C. Este comportamiento es independiente del método empleado en la preparación de los soportes.

Esto parece indicar que la influencia de la alúmina sobre la titanio en contenidos de  $x \leq 11$  es grande, ya que como se sabe la alúmina no se reduce a estas condiciones, mientras que el  $TiO_2$  es fácilmente reducido a 200-300°C en presencia de moléculas como  $H_2$ , CO y otros agentes reductores o por vacío a altas temperaturas (36, 91). En otro estudio realizado (92) en  $TiO_2$  pura se observó que la reducción de los sitios  $Ti^{4+}$  ocurre solamente en un grado muy limitado y depende en gran medida de las condiciones experimentales. Debido a esto el consumo de  $H_2$  observado en el soporte con  $x=25$  fue atribuido a la reducción del titanio a un estado de valencia menor. En el estudio realizado por R. Burwell y K. Stec (93) encontraron que la reducción de  $TiO_2$  pura solo puede ocurrir por una adsorción reductora. El electrón donado por el  $H_2$  puede reducir al titanio desde un estado de oxidación de +4 a +3, sin embargo, el titanio mantiene esta coordinación global y no son formados aniones. Por otro lado, la temperatura de reducción observada se puede deber a la influencia que ejerce la alúmina sobre la titanio lo que posiblemente provoca que se retarde la reducción del titanio (94).

## 5.2. CATALIZADORES OXIDADOS

En cuanto a las propiedades estructurales de los catalizadores oxidados se observa una ligera disminución en el área superficial en comparación con los soportes correspondientes, después de impregnar los metales correspondientes, para ambos tipos de catalizadores Mo/Al-Ti (0%) y NiMo/Al-Ti(0%), esto es independiente del método empleado en la preparación de los soportes. Por otro lado, los resultados de porosidad muestran que los catalizadores tienen un valor de diámetro de poro que indica que ocurre una ligera disminución con respecto a la alúmina original ( $\sim 40\text{-}50 \text{ \AA}$  a  $\sim 38\text{-}33 \text{ \AA}$ ). La disminución en el área superficial se debe posiblemente al bloqueo de algunos de los poros durante la impregnación. En los resultados de DRX no se observa la formación de cristales de  $\text{MoO}_3$  o  $\text{NiO}$ , la única diferencia observada con los soportes es una pequeña deformación y disminución de la intensidad de los picos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  después de impregnar los metales correspondientes; y como se sabe (5, 6, 8, 22, 37) en contenidos de Mo menores al 13% no se forman cristales de  $\text{MoO}_3$  en soportes de titania detectables por la técnica de DRX. Sin embargo, en los catalizadores NiMo/Al-Ti ( $x>7$ ) se detecta por medio de la técnica de DRX la formación de cristales de  $\text{NiTiO}_3$ , los que se detectan claramente en contenidos de titania de  $x=25$ .

Estos resultados parecen concordar con un estudio realizado en nuestro laboratorio (95), en donde se emplearon catalizadores de Mo y NiMo depositados sobre soportes f-Al-Ti (x), aquí ellos observaron por DRX la presencia de cristales de  $\text{NiTiO}_3$ ; también en esta investigación se concluyó por medio de las técnicas de espectroscopía láser Raman y espectroscopía de reflectancia difusa uv-vis (DRS), que uno de los papeles de la titania en los soportes de los catalizadores, es el de promover, en comparación a los catalizadores soportados en alúmina, una mayor formación de compuestos de molibdeno polimérico, donde el Mo está coordinado octaédricamente, así como una disminución de las especies tetraédricas.

Los resultados de TPR muestran para los catalizadores Mo/Al-Ti (x) que la adición de  $\text{TiO}_2$  en el soporte modifica las temperaturas máximas de reducción de las especies presentes provocando un ligero desplazamiento a temperaturas menores, lo que se asemeja a lo reportado (7, 47, 62), independientemente del método de preparación del soporte empleado. En lo que respecta a la reducción de las especies presentes, estudios anteriores (67, 68, 78, 79) han establecido las zonas y rangos de temperatura a los cuales se reducen las especies octaédricas, poliméricas y tetraédricas, es por esto que en base a los resultados obtenidos por la técnica de TPR observamos que la titania en el soporte promueve la reducción de especies de Mo octaédricas y poliméricas que son fáciles de reducir a bajas temperaturas, mientras que la reducibilidad de las especies tetraédricas solo aumenta a altos contenidos de  $\text{TiO}_2$  en el soporte. Esto indica que se tienen catalizadores con especies oxidadas de Mo más fáciles de reducir y que la adición de  $\text{TiO}_2$  en el soporte facilita la reducción del  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{3+}$  y/o  $\text{Mo}^{4+}$ .

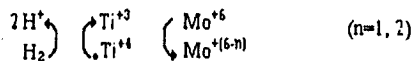
Estos resultados parecen concordar con A. Spojakina y col. (60) quienes muestran que el papel de la titania en catalizadores Mo/Al-Ti es el de promover una mayor formación de compuestos de molibdeno polimérico, donde el Mo está coordinado octaédricamente. Por otra parte, en base a resultados de TPR (48, 49) se sabe que los enlaces Mo-O-Ti son más fáciles de romper en reducción que los enlaces Mo-O-Al. De acuerdo a Quincy y col. (7) el decremento

en la máxima temperatura de reducción con un aumento en el contenido de  $TiO_2$  puede ser explicado, por el incremento en la reducibilidad de Mo en  $TiO_2$ , debido a la débil interacción de Mo con el  $TiO_2$  comparada a la interacción de Mo con  $Al_2O_3$ . Wei Zhaobin y col. (47) mostraron una dependencia similar para catalizadores de Mo soportados en óxidos  $TiO_2-Al_2O_3$ , similares a los preparados en este trabajo, además, encontraron que la temperatura máxima de reducción depende del método de preparación del soporte. En nuestro caso el efecto de la titanía en la reducibilidad del molibdeno es más pronunciada en comparación al catalizador  $Mo/Al_2O_3$ .

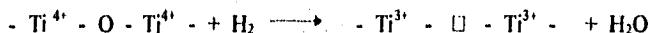
Por otra parte, al observar los termogramas de los catalizadores se nota que a los 1000 °C la reducción queda inconclusa y esto se debe, aparte de las condiciones experimentales del equipo, a que en cualquier muestra con  $Al_2O_3$  la reducción no es completa debido a la fuerte interacción entre las especies presentes (96), también se ve que el pico III de reducción (800-820°C) es más ancho que los picos de desorción a bajas temperaturas, esto nos indica que la fuerza de interacción entre las especies tetraédricas y el soporte es más fuerte (96) y que existe una variedad de especies tetraédricas con diversos niveles de interacción.

La literatura reporta (7) que la interacción entre Mo y  $Al_2O_3$  conduce a la formación de más de un tipo de especies  $Mo^{6+}$ , también que el tipo de especies  $Mo^{6+}$  en los catalizadores de Mo depende de la composición del soporte (60, 62). Por otra parte de los resultados obtenidos se desprende que especies de polimolibdatos predominantemente en coordinación octaédrica de  $Mo^{6+}$  no interactúan con el soporte modificado con titanía tan fuertemente como en el caso del catalizador  $Mo/Al-Ti$  (0%), de esto se deduce que el mayor efecto de polarización de iones  $Al^{3+}$  y  $Ti^{3+}$  producidos en la atmósfera de reducción (97) puede afectar los enlaces covalentes de Mo-O y promover la reducción de  $Mo^{6+}$  a un estado de valencia menor ( $Mo^{3+}$  y/o  $Mo^{4+}$ ).

Para explicar esto Wei Zhaobin y col. (80) propusieron dos diferentes razones, por un lado, el  $TiO_2$  depositado sobre el  $Al_2O_3$  debilita la interacción entre  $MoO_3-Al_2O_3$  y el  $MoO_3$  exhibe una estructura compuesta de pequeños cristalitas los cuales son más fáciles de reducir. Por otra parte, los iones  $Ti^{3+}$  producidos en una atmósfera de reducción pueden tener el papel de transmitir y promover la reducción de  $Mo^{6+}$  a un estado de valencia menor y transformarse por si solo a  $Ti^{4+}$ . Esto puede ser expresado como un ciclo electrónico como se muestra a continuación (80):



El papel de relevo de los iones  $Ti^{3+}$  y  $Ti^{4+}$  ha sido probado en otros sistemas (98). También ha sido observado previamente la reducción del soporte  $TiO_2$  en muestras de  $Rh/TiO_2$  (99-104). Laurent Banneviat y Gory L. Haller (105) reportaron que  $Ti^{3+}$  fue generado en  $TiO_2$  policristalino en presencia de  $H_2$ , en donde la reducción de los iones  $Ti^{4+}$  favorece la formación de  $Ti^{3+}$  por remoción del oxígeno mediante la siguiente ecuación:



Este proceso conduce a una estructura con una vacante de oxígeno en la cual se tienen iones titanio en un estado de oxidación de 3+ después de perder un ion oxígeno (106, 107). El

subsecuente tratamiento con  $H_2$  puede conducir a la adsorción heterolítica de  $H_2$  directamente en el soporte (93), las especies móviles  $H^-$  estabilizan a los iones  $Ti^{3+}$  y las especies  $H^+$  interactúan con especies de oxígeno. Sin embargo, estos estudios no pudieron establecer la posibilidad de que las especies móviles son especies atómicas las cuales son formadas en el metal por el fenómeno de división del  $H_2$  sobre la superficie del  $TiO_2$ .

Los resultados de TPR de los catalizadores  $NiMo/Al-Ti(x)$  muestran que la adición de Ni a los catalizadores de Mo ocasiona que las temperaturas de los picos de máxima reducción se recorran a temperaturas más bajas que las que presentan los catalizadores  $Mo/Al-Ti(x)$ , lo que esta de acuerdo con estudios realizados en nuestro laboratorio (67). Cuando se añade titanía al soporte del catalizador  $NiMo/Al_2O_3$  la temperatura de reducción observada es menor que la que presenta el catalizador  $NiMo/Al-Ti(0\%)$ . En cuanto al consumo total de  $H_2$  en los catalizadores se observa que este se incrementa con el contenido de  $TiO_2$  en el soporte y el máximo se tiene en la relación  $x=11$ . También se puede decir que en general el consumo de  $H_2$  de los catalizadores  $NiMo/Al-Ti(x>0)$  es mayor que el consumo del catalizador  $NiMo/Al-Ti(0\%)$  y por método de preparación este es mayor para el método fluidizado. En cuanto a la reducibilidad de las especies presentes en el catalizador, el análisis de los resultados muestra para el porcentaje del grado de reducibilidad total (%G.R.T.), que este se va incrementando conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  en el soporte presentando el máximo en  $x=11$  y 25. También se observa en la reducibilidad de las especies que la presencia de titanía en el soporte de los catalizadores  $NiMo$  promueve una mayor reducibilidad de las especies octaédricas y poliméricas del molibdeno en comparación con los catalizadores  $Mo/Al-Ti(x)$  y  $NiMo/Al-Ti(0\%)$ , mientras que el grado de reducibilidad de las especies tetraédricas es similar en todos los catalizadores  $NiMo/Al-Ti(x)$  (pero menor que el presentan los catalizadores  $Mo/Al-Ti(x)$ ).

Estos resultados están de acuerdo con estudios realizados en nuestro laboratorio (67), en donde se observó que al agregar Ni a los catalizadores de Mo las temperaturas máximas de reducción de cada pico se recorren a una menor temperatura, las temperaturas máximas de los picos son menores que las del catalizador sin promotor, estos resultados muestran que aunque el Ni no incremento la cantidad de Mo reducible, si promueve la reducción de este a temperaturas menores. Una posible explicación de este comportamiento observado fue dada en un estudio realizado (105) sobre la reducción del Ni y otros metales del grupo VIII en donde concluyeron que el níquel no consume mucho hidrógeno cuando especies  $TiO_x$  están presentes.

En un estudio realizado a catalizadores  $NiMo/Al_2O_3$  Burch y Collins (108) sugirieron que la mayoría del Ni se reduce simultáneamente con el Mo bajo el mismo pico de temperatura ( $500^\circ C$ ), pero una parte substancial del Ni no se reduce sino hasta una temperatura que excede los  $527^\circ C$ . En otro estudio (109) hecho en catalizadores  $Ni/TiO_2$  los picos de TPR fueron atribuidos a la descomposición y reducción de especies similares a los que existen en catalizadores  $Ni/Al_2O_3$ . En contraste con los catalizadores  $Ni/Al_2O_3$  y  $Ni/TiO_2$ , las menores temperaturas de reducción del Ni en catalizadores  $NiMo/Al-Ti(x)$  fueron explicadas (62) en base a que un pequeño número de iones de aluminio y titanio que rodean al níquel, fue reemplazado por iones de molibdeno. Por otra parte, el incremento en el contenido de titanía en el soporte conduce a un decremento de  $NiAl_2O_4$  difícil de reducir (110) y a un incremento en las especies superficiales conteniendo iones  $Ni^{2+}$  coordinados octaédricamente. Esto incrementa el

porcentaje de Ni reducible en la superficie catalítica como fue encontrado por Scheffery y col. (111).

De lo anterior podemos decir que el de Ni promueve el desplazamiento de los picos de reducción de los termogramas a valores considerablemente menores comparados a los de los catalizadores de Mo (tablas 3.5 y 3.6). Los resultados de TPR muestran que la cantidad consumida de  $H_2$  en los catalizadores NiMo se incrementa con el contenido de  $TiO_2$  en el soporte. El mayor consumo de  $H_2$  para los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) comparado a los catalizadores Mo/Al-Ti (x) demuestra que el Ni influye significativamente en la reducibilidad de las especies del Mo y esta influencia es mayor en el método fluidizado. Esto probablemente resulte del fenómeno de división del  $H_2$  generado en los átomos del Ni metálico, y dado que la reducción de Ni empieza a temperaturas menores, el Ni metálico podría actuar como un centro catalítico para la reducción de los átomos del metal remanente (Mo). Este proceso junto con el observado anteriormente en los catalizadores de Mo, posiblemente promueve una reducción mayor y más rápida (temperaturas de reducción menores) de las especies presentes en los catalizadores.

Estos resultados muestran que los catalizadores con soportes Al-Ti (x) tienen un grado de reducibilidad mayor en comparación con los catalizadores convencionales soportados en  $Al_2O_3$ , y esto es inducido por la presencia de  $TiO_2$  en el soporte, así como la forma en que la titania se dispersa sobre la superficie de la alúmina.

### 5.3. CATALIZADORES NiMo/Al-Ti (x) SULFURADOS

Los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) en estado sulfurado también muestran evidencia de la influencia que tiene la presencia de  $TiO_2$  en el soporte de acuerdo con los resultados de XPS, IR y HREM, que a continuación se discuten.

Los resultados de XPS muestran que las energías de flexión (B.E.) de los elementos presentes en la superficie del catalizador sulfurado permanecen prácticamente constantes. Por otra parte, el análisis de las fracciones atómicas superficiales obtenidas por XPS (tabla 3.8 y figura 32) muestra que conforme aumenta el contenido de titania en el soporte la fracción atómica del aluminio va disminuyendo indicando que la alúmina ha sido cubierta por las especies de Ti, Mo, Ni y S, ya que la superficie del catalizador se va enriqueciendo de estas (112). Los resultados de XPS (tabla 3.8) muestran que el  $TiO_2$  promueve una mayor dispersión del Mo en la superficie del catalizador, en comparación con el catalizador NiMo/Al-Ti (0%), mientras que la dispersión del Ni y del S en la superficie alcanza su máximo valor en x=11, ya que a contenidos de x=25 se observa una ligera disminución en la señal de estos iones indicando una posible aglomeración de los mismos; P. Gejardo y col. (112) encontraron que la disminución de la señal de XPS del  $Al_{2p}$  indica que el soporte fue cubierto por los iones de los metales depositados y que a su vez, cuando el contenido de la fase activa es el mismo en todos los catalizadores la disminución en la señal de XPS de uno de los iones metálicos de la fase activa (Mo ó Ni) puede ser debido a una de las siguientes causas entre otras: (i) un decremento de la dispersión del ion en la superficie; (ii) un recubrimiento de este por capas de un segundo

ion metálico (o una disminución de estas capas); (iii) una migración del ion metálico de referencia dentro del soporte.

Lo anterior apoya los resultados de la figura 33 en donde se observa que las relaciones  $Mo/Al$  y  $Ni/Al$  se van incrementando conforme va aumentando el contenido de  $TiO_2$  en el soporte, lo que indica que estos iones metálicos están más dispersos en relación al ion aluminio en los soportes modificados  $Al-Ti$  ( $x>0$ ) que en el soporte convencional de  $Al_2O_3$ , sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, la máxima influencia de la titania en la dispersión del  $Mo$  y del  $Ni$  en la superficie del soporte al parecer se alcanza en el catalizador  $NiMo/Al-Ti$  (11%) (figuras 32 y 34). Los resultados anteriores nos llevan a tener un aumento en la relación  $Ni/Mo$  conforme se deposita  $TiO_2$  en el soporte, presentándose el máximo valor en la relación  $Ni/Mo$  una vez más en el catalizador  $NiMo/s-Al-Ti$  (11%) (figura 35).

Por otra parte, estudios realizados de XPS en diferentes catalizadores sulfurados a 400 °C indican que la máxima actividad en HDS de tiofeno para los catalizadores  $Mo/Al_2O_3$  se tiene cuando la relación  $S/Mo=1$  (81), mientras que para catalizadores  $Mo/TiO_2$  en la relación óptima  $S/Mo=1.54$  se obtiene la mayor actividad en HDS (113), sin embargo, para catalizadores promovidos con  $Ni$  no se encontró reportada esta relación, solo se encontraron los trabajos (81, 114) realizados con catalizadores  $CoMo/Al_2O_3$  en el que la mayor actividad se presenta cuando la relación  $S/Mo=2.5$ . Por esto a partir de los resultados encontrados por XPS de la relación  $S/Mo$ , consideramos que la relación  $S/Mo=3\pm 0.3$  (figura 36) solo podría indicarnos que aparentemente todos los catalizadores estudiados están bien sulfurados, ya que en este cálculo se considera que todo el  $S$  presente en la superficie del catalizador esta como  $MoS_2$ ; mientras que en la figura 37, la relación  $S/Mo$  considera que el  $Mo$  y el  $Ni$  se sulfuran como  $MoS_2$  y  $NiS$  o  $MoS_2$  y  $Ni_3S_2$  (lo que se apega más a la realidad), sin embargo, es conocido que en catalizadores  $NiMo$  la mayor actividad se obtiene cuando las especies sulfuradas se encuentran preferencialmente como  $MoS_2$  y  $NiS$ , por lo que para esta discusión solo nos basaremos en estos resultados, los cuales se muestran en la figura 54, en ella se observa cómo la relación  $S/Mo$  se va incrementando conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  en  $Al_2O_3$  hasta alcanzar la máxima relación en el catalizador  $NiMo/s-Al-Ti$  (11%) y la mínima relación en el catalizador  $NiMo/s-Al-Ti$  (25%).

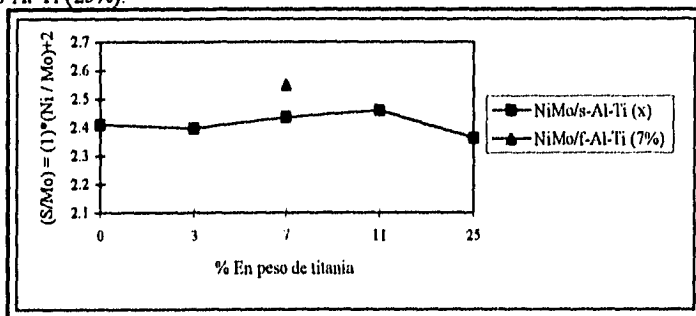


Figura 54. Resultados de la relación azufre/molibdeno de los catalizadores  $NiMo/s-Al-Ti$  (x) y  $NiMo/f-Al-Ti$  (7%), basados en la ecuación (a)  $(S/Mo) = (1) * (Ni/Mo) + 2$ , en donde se consideran las especies  $MoS_2$  y  $NiS$ .



El valor teórico de la ecuación (a) (calculado a partir de las cantidades de Mo y Ni puestas en el catalizador) de la relación S/Mo es igual a 2.22 por lo que los resultados de XPS posiblemente indican que hay una mayor concentración de especies de azufre en la superficie del catalizador (posiblemente especies sulfuradas de Ti). Los resultados anteriores apoyan los resultados encontrados por TPR, en donde se observa que la presencia de TiO<sub>2</sub> en el soporte aumenta la reducibilidad de los catalizadores, en comparación a los catalizadores con soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrándose la mayor reducibilidad de las especies presentes de los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) en x=11.

Lo anterior puede ser explicado en base a las estructuras propuestas para los soportes (partiendo del hecho que la  $\gamma$ -alúmina presenta geometría octaédrica y tetraédrica y la titania anatasa únicamente exhibe geometría octaédrica (22)), en donde se asume que a bajos contenidos de TiO<sub>2</sub> los iones de titanio se enlazan principalmente a los iones de aluminio vía puentes de oxígeno en los sitios octaédricos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que provoca que el Mo y el Ni dispersados se coloquen en sitios octaédricos y tetraédricos, lo que produce una ligera disminución en la interacción con el soporte como muestran los resultados de TPR y los resultados obtenidos por Tenorio López (95), donde se observa un ligero aumento en la reducibilidad y cantidad de las especies octaédricas y poliméricas respectivamente; esto puede suceder hasta alcanzar el límite de TiO<sub>2</sub> que pueda interactuar con la red de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formando estructuras del tipo "islas". En contenidos de TiO<sub>2</sub> mayores sobre la superficie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empiezan a aparecer cristales de TiO<sub>2</sub> recubriendo la superficie de la alúmina (como muestran DRX y SEM) provocando un cambio estructural del soporte, lo que hace que al depositar el Mo y el Ni estos se vean influenciados por la presencia de TiO<sub>2</sub> provocando la formación de especies superficiales en menor interacción con el soporte. Esto puede ser resultado de una disminución en el número de iones Al<sup>3+</sup> interactuando con los iones Mo<sup>6+</sup>, lo que se ve reflejado en una mayor dispersión en la superficie del soporte del Mo y del Ni con un aumento en la población de especies en coordinación octaédrica y polimérica (las que se reducen con una mayor facilidad) como indican los resultados de TPR permitiendo una mejor sulfuración de las especies y por lo tanto de los catalizadores.

De lo anterior podría pensarse que entre mayor sea la cantidad de titania que recubre la superficie de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la influencia de TiO<sub>2</sub> será mayor al disminuir la interacción de los iones del soporte con los iones del Mo y del Ni favoreciendo una mayor dispersión, reducción y sulfuración de los catalizadores, sin embargo, los resultados de XPS muestran que el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) exhibe una menor sulfuración de sus especies como se observó en la figura 37 y 54. Esto se puede deber a que a pesar de que una cantidad de TiO<sub>2</sub> mayor en el soporte (x=25) provoca un aumento en la dispersión del Mo sobre la superficie y en la reducibilidad de las especies octaédricas y poliméricas, se observa una disminución en la dispersión del Ni sobre la superficie del soporte, esto nos puede indicar, por un lado, que existe una disminución en la relación óptima Ni/Mo, lo que se ve reflejado en un decremento de la influencia que ejerce el Ni sobre el Mo para promover una mayor sulfuración de las especies y por otro lado que las especies de Ni se pueden estar aglomerando, ya que los resultados de XPS muestran una disminución en la fracción atómica del Ni y del S en la superficie del

catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%), otra posible explicación puede ser que este comportamiento se deba a la formación de cristales de  $\text{NiTiO}_3$  como se detectó por la técnica de DRX.

Por método de preparación del soporte se tiene que la dispersión, reducción y sulfuración de las especies presentes es mucho mayor en el método fluidizado que en el método saturado como fue mostrado por TPR y por XPS para los catalizadores NiMo/Al-Ti (7%). Esto se puede explicar en base a las estructuras propuestas anteriormente para los soportes (la titania se dispersa de manera diferente según sea la cantidad de titania depositada sobre la alúmina y del método de preparación empleado en la obtención del soporte), por lo que la mayor dispersión, reducción y sulfuración de las especies en el catalizador NiMo/f-Al-Ti (7%) se debe posiblemente a la forma en que el  $\text{TiO}_2$  se dispersa sobre la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Como en los soportes fluidizados se tiene una mayor dispersión de  $\text{TiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la interacción del Mo con el soporte es menor que la interacción que existe en los catalizadores con soportes preparados por el método saturado, esto al parecer promueve un incremento en la dispersión de las fases activas del catalizador sobre la superficie del soporte, lo que nos conduce a catalizadores más fáciles de reducir (ya que como se explicó anteriormente la titania ejerce un efecto benéfico sobre la reducción del Mo) y por lo tanto mejor sulfurados.

Hasta el momento el análisis de los resultados de las caracterizaciones indican que la cantidad y la forma en que la titania se dispersa sobre la superficie de la alúmina influye de manera importante en la dispersión, reducción, sulfuración de las fases activas del catalizador y por lo tanto en las estructuras de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  presentes en la superficie del soporte como muestran los resultados de HREM de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) (figuras 45 y 47), en donde se observa que la presencia de titania en el soporte modifica la dispersión de la fase activa de dos maneras importantes como son: el aumento de la longitud de las especies de  $\text{MoS}_2$  y la formación de estas especies con un apilamiento menor, lo que nos indica una mayor dispersión de las especies de  $\text{MoS}_2$  al haber un crecimiento lateral con pocas capas, lo que concuerda y apoya los resultados anteriores de XPS de los que se deduce un aumento en la dispersión superficial del  $\text{MoS}_2$  con el incremento de  $\text{TiO}_2$  en el soporte de los catalizadores.

Este comportamiento al parecer no puede ser atribuido al níquel, debido a que diversos estudios (115, 116) indican que los efectos que el Ni ejerce en la morfología de los cristales de  $\text{MoS}_2$  son dar una mayor estabilidad a los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  de mayor tamaño y también que el Ni mejora la cristalinidad del (W) $\text{MoS}_2$  al obtener cristales más apilados. Por lo que este comportamiento al parecer puede ser atribuido a que la presencia de titania modifica la estructura del catalizador de tal manera que permite obtener catalizadores más dispersos que el catalizador soportado en alúmina.

Los resultados de quimisorción de NO analizada mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), de los catalizadores sulfurados NiMo/s-Al-Ti (x), muestran que la cantidad de  $\text{TiO}_2$  presente en los soportes de los catalizadores influye de manera diferente en la adsorción del NO sobre el Mo y el Ni.

El análisis de los resultados de infrarrojo (figura 42) muestran que la cantidad total de NO adsorbido sobre los catalizadores NiMo presenta un máximo en  $x=3$  para luego ir

descendiendo cuando la cantidad de titanía aumenta en el soporte. Para la cantidad de NO adsorbido sobre Mo se observa que con muy poca titanía en el soporte ( $x=3$ ) se genera la mayor cantidad de vacantes de Mo. Sin embargo, cuando el contenido de  $TiO_2$  aumenta en el soporte ( $x=7, 11$  y  $25$ ), la influencia de la titanía es hacer que la cantidad de NO adsorbido sobre Mo vaya disminuyendo, hasta llegar incluso por debajo del valor de NO adsorbido en NiMo/Al-Ti (0%), cuando se tienen contenidos de titanía iguales a  $x=25$ . Por otro lado, el análisis de la cantidad de NO adsorbida sobre Ni muestra que la titanía ejerce una influencia un poco diferente y esta es la de aumentar la cantidad de NO adsorbido en 36% con contenidos de  $x=3$  y  $11$ , pero cuando  $x=7$  el incremento es tan solo de 5% y para  $x=25$  se tiene una disminución del 19% en la cantidad de NO adsorbida en comparación al catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte también se observa la aparición de un hombro asignado a níquel en estado oxidado, el cual se va definiendo mejor conforme aumenta la cantidad de titanía depositada en el soporte de los catalizadores

Los resultados de la cantidad total de NO adsorbido sobre los catalizadores NiMo, así como los resultados de la cantidad de NO adsorbida sobre los átomos de Mo no pueden ser correlacionados de una manera directa con la actividad catalítica como ya ha sido evidenciado anteriormente en la literatura (84), en donde además, se ha observado que los catalizadores con mayor cantidad de NO adsorbido tanto total como sobre los átomos de Mo tienden a ser los menos activos en HDS de tiofeno; en cuanto a las estructuras se ha dicho que parece probable que la adsorción de NO ocurre principalmente sobre los átomos de Mo presentes como MoS<sub>2</sub> y que los sitios de adsorción más probables son átomos de Mo localizados en las orillas del MoS<sub>2</sub>. Por otra parte la disminución en las bandas de Mo fue asociada con el aumento en la adsorción del NO sobre el Ni, el cual puede estar localizado en las orillas o esquinas de la estructura MoS<sub>2</sub>, lo que hace que la cantidad de NO adsorbido sobre el Mo disminuya, ya que el Ni puede estar ocupando o encubriendo los sitios de adsorción de NO causando el bloqueo de algunos de los sitios de adsorción. Este efecto fue asociado con la presencia de estructuras tipo Ni-Mo-S presentes en los catalizadores NiMo (84).

Por otro lado la actividad catalítica para HDS de tiofeno de los catalizadores NiMo fue correlacionada con la cantidad de NO adsorbida sobre los átomos de Ni (84). En nuestro caso los resultados de NO quimisorbido sobre los átomos de Ni de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x), dan evidencia de que los sitios del promotor tampoco pueden ser correlacionados con la actividad catalítica en HDS de tiofeno.

En otro estudio realizado (117) por IR se concluyó que un decremento en la adsorción de NO, es indicativo de un incremento en el tamaño de la estructura ("slab") de MoS<sub>2</sub>, lo cual concuerda con los resultados encontrados por HREM.

En un estudio de espectroscopía de infrarrojo realizado por Bernard Delmon (86), él encontró que el valor absoluto de los átomos expuestos es mucho menos importante que el balance entre el promotor expuesto (Co) y el precursor expuesto (Mo), por lo que la actividad dependerá en primer lugar de la "proporción relativa" de los átomos de cada tipo (precursor (Mo) y promotor (Ni o Co)). De acuerdo con esto y con nuestros resultados (figura 44), la proporción relativa de las vacantes tituladas por la adsorción del NO sobre el molibdeno y el

níquel ( $[I(\text{NO}/\text{Ni})] / [I(\text{NO}/\text{Mo})]$ ) en los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x), presenta una tendencia similar a la de la actividad catalítica (a excepción del catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%)), hasta alcanzar la relación óptima en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%). Cabe mencionar que el descenso observado en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (7%) no es fácil de explicar, debido a que en las demás caracterizaciones este catalizador presenta un comportamiento intermedio entre los catalizadores con  $x=3$  y 11, (suponemos que si se realizará una repetición del catalizador con  $x=7$  se espera posiblemente obtener un valor dentro de la tendencia mostrada por la serie). Mientras que el descenso en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) se debe al parecer a un aumento de Ni en estado oxidado como lo confirma la definición del hombro en  $1885 \text{ cm}^{-1}$  asignado a la adsorción de NO sobre Ni en entorno de oxígeno, lo que además concuerda con los resultados de la técnica de DRX en la que observa con facilidad la presencia de cristales de  $\text{NiTiO}_3$ .

Los resultados de las caracterizaciones nos indican que la cantidad y la forma en que la titania se dispersa sobre la superficie de la alúmina influye de manera importante en la dispersión, reducción y sulfuración de las fases activas del catalizador, y en el número de vacantes creadas en los catalizadores NiMo, como también ocasiona la modificación de las estructuras del  $\text{MoS}_2$  sobre la superficie de los catalizadores ya que se observa un crecimiento lateral de las especies de  $\text{MoS}_2$ , donde predominan las especies de una y dos capas.

#### 5.4. ACTIVIDAD CATALITICA DE Mo/Al-Ti (x)

Los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificados con  $\text{TiO}_2$  pueden promover la reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{3+}$  y/o  $\text{Mo}^{4+}$  como fue explicado anteriormente, además de reducir la interacción Mo-soporte, lo que permite obtener una dispersión adecuada del Mo sobre la superficie del catalizador (47, 89). Los catalizadores de Mo soportados son fácilmente sulfurados a  $400^\circ\text{C}$  en un ambiente  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{S}$ , a estas condiciones casi todo el Mo es transformado a  $\text{MoS}_2$  (47).

El hecho de que los catalizadores Mo/Al-Ti (x) con valores de x mayores de cero exhiban una mayor actividad catalítica para HDS de tiofeno puede ser explicado por que la presencia de  $\text{TiO}_2$  en los soportes modifica el estado de el catalizador después de la activación. Wei Zhaobin y col. (47) basándose en sus observaciones sugirieron que la reacción de HDS de tiofeno esta basada en los sitios  $\text{Mo}^{4+}$  con una vacante de oxígeno o en un estado de valencia mucho menor de los sitios de molibdeno. Además, el incremento en la actividad de HDS de tiofeno con la carga de titania en los soportes es consistente con la mayor reducibilidad del Mo soportado en Al-Ti (x) como se muestra en la figura 55.

En la figura 55 se observa claramente el efecto promotor de la titania en la reducibilidad de las especies de Mo. Como se ha mencionado anteriormente una de las principales ventajas que exhibe la titania sobre la alúmina como soporte, es la capacidad de los cationes de  $\text{TiO}_2$  de existir en diferentes estados de valencia. El cambio de valencia del titanio durante la etapa de reducción de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  puede estar acompañado por la transferencia de la densidad electrónica

a otras especies que componen al catalizador, esto nos conduce a una mayor sulfuración (55, 118) lo que posiblemente se vea reflejado en un incremento en la actividad catalítica para HDS de tiofeno.

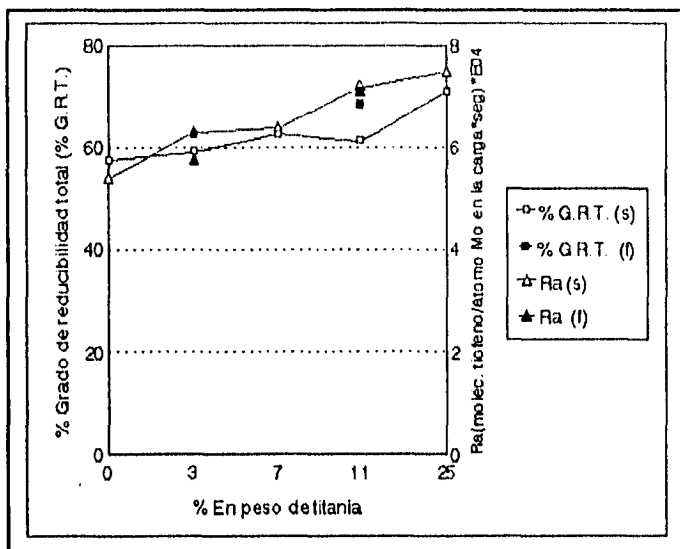


Figura 55. Resultados de TPR y de actividad intrínseca de los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x) (símbolos blancos), Mo/f-Al-Ti (3%) y Mo/f-Al-Ti (11%) (símbolos negros).

En cuanto a la actividad catalítica por método de preparación del soporte, tenemos que las diferencias entre los catalizadores de Mo con contenidos de titanio de x=3, 11, pueden ser despreciables, si tenemos en cuenta que el catalizador Mo/s-Al-Ti (3%) es solamente en promedio 1.07 veces más activo que el catalizador Mo/f-Al-Ti (3%); mientras que el catalizador Mo/s-Al-Ti (11%) es 1.014 veces más activo en promedio que el catalizador Mo/f-Al-Ti (11%).

Esto nos indica, que la titanio principalmente promueve la actividad catalítica de Mo en la reacción de HDS de tiofeno de acuerdo a las estructuras propuestas para los soportes, ya que se observa una actividad característica para el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, otra ~1.14 veces mayor para los catalizadores de Mo depositados en soportes que forman estructuras tipo "islas" (x=3, 7) y la más activa (1.28 veces mayor) para los catalizadores de Mo con soportes que forman estructuras tipo "capas" (x=11, 25).

Lo anterior puede ser explicado en base a que la morfología de las especies de MoS<sub>2</sub> varían en cada soporte, debido posiblemente, a que las interacciones óxido de molibdeno-soporte o sulfuro de molibdeno-soporte han sido modificadas, lo que nos conduce a catalizadores de Mo/Al-Ti (x>0) más activos que el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.5. ACTIVIDAD CATALITICA DE NiMo/Al-Ti (x)

La actividad de los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) para la reacción de HDS de tiofeno se incrementa cuando aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub> en el soporte, alcanzando el máximo valor en actividad en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%) para después decrecer (x=25).

En la figura 56 se muestra en general una buena correlación entre la actividad catalítica (figuras 51 y 52) y los resultados de las técnicas de TPR (tabla 3.6), XPS (figuras 32, 35 y 54) e IR (figuras 45 y 44).

Los resultados de las caracterizaciones nos indican que la cantidad y la forma en que la titania se dispersa sobre la superficie de la alúmina influye de manera importante en la dispersión, reducción y sulfuración de las fases activas del catalizador, así como en el número de vacantes creadas en los catalizadores NiMo, como también ocasiona la formación de diferentes tipos de estructuras del MoS<sub>2</sub> sobre la superficie de los catalizadores ya que en los resultados de HREM se observa un crecimiento lateral de los cristales de MoS<sub>2</sub>, donde predominan las especies de una y dos capas.

Todo lo anterior, es causado posiblemente por las diferentes estructuras formadas en los soportes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con TiO<sub>2</sub>, como consecuencia de la cantidad y forma en que la titania recubre a la alúmina, ya que esto cambia las fuerzas de las interacciones Mo-O-Metal, Ni-O-Metal o Ni-O-Mo-O-Metal.

Numerosos estudios han sido realizados (88, 119-121), con la finalidad de explicar el efecto de promoción del Co o Ni en catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Uno de las propiedades que se le han atribuido al níquel, es que incrementa el número de sitios activos en la superficie del catalizador como consecuencia de un cambio en la estructura de la superficie del catalizador (119), esto fue explicado en otro estudio (120) en donde asumieron que los átomos del promotor inducen una reconstrucción de la superficie de los cationes de Mo lo que provoca un aumento en la actividad. Otra explicación del efecto promotor del Ni o del Co es la transferencia de electrones del promotor al molibdeno (45, 121), lo que provoca un enriquecimiento en electrones de el cation de Mo (120). El aumento en la densidad electrónica de los sitios de Mo es provocada por los iones de Co o Ni, lo que hace que los sitios de Mo reducidos tengan una más alta actividad (121). Delmon (88) propuso que el papel del promotor; sulfuro de cobalto, es proveer átomos de hidrógeno al MoS<sub>2</sub>, estos átomos de H pueden crear centros reducidos en la superficie del MoS<sub>2</sub>, los cuales pueden ser los sitios activos catalíticamente. Entonces el sulfuro de cobalto ejerce un "control remoto" sobre la superficie del MoS<sub>2</sub>.

Por los resultados de TPR y por los resultados obtenidos por Tenorio López de DRS y Láser Ramam, podemos suponer que la adición de Ni en los catalizadores de Mo/Al-Ti (x) conduce posiblemente a la formación de nuevas especies con iones coordinados octaédricamente, las cuales son responsables de un significativo incremento en la actividad catalítica de los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) comparado a los catalizadores Mo/Al-Ti (x).

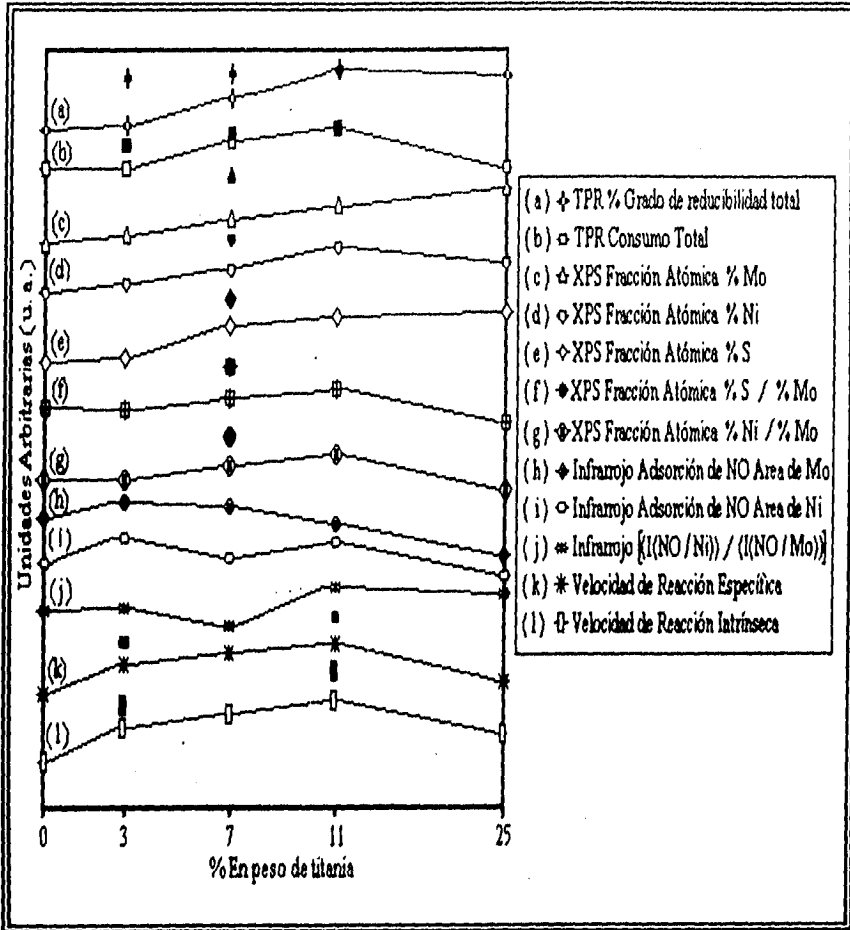


Figura 56. Resultados obtenidos para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) (símbolos blancos) y NiMo/f-Al-Ti (x) (símbolos negros):  
 -TPR: (a) % Grado de reducibilidad total, (b) Consumo de H<sub>2</sub>.  
 -XPS: Fracciones atómicas: (c) % Mo, (d) %Ni, (e) %S, (f) %S / %Mo, (g) %Ni / %Mo.  
 -IR: Área: (h) NO/Mo, (i) NO/Ni (área NO quimisorbido)  
 Intensidad: (j) [ I(NO/Ni) / I(NO/Mo) ]  
 -Velocidad de reacción para HDS de tiofeno a 260°C:  
 (k) Específica, (l) Intrínseca,

La literatura reporta para diferentes sistemas de catalizadores que el aumento en la actividad catalítica en las reacciones de HDS y HDN se debe a la existencia de dos tipos de estructuras principalmente en la fase Co(Ni)MoS. Candia y col. (122) fueron los primeros en observar tales estructuras en catalizadores CoMo, ellos definieron las estructuras tipo II como las estructuras CoMoS que después de la sulfuración a alta temperatura tienen una actividad intrínseca alta y sugirió que mientras las estructuras tipo I son caracterizadas por interacciones entre la fase Co-Mo-S y el soporte via uniones Mo-O-Al, la estructura tipo II tiene pocas de tales uniones. En estudios subsecuentes Visser y col. (123) sugirieron que la alta actividad de HDS de los catalizadores con soporte de carbón se debía a la presencia de estructuras CoMoS tipo II, a causa de la débil interacción catalizador-carbón. Veen y col. (124) supusieron que la alta actividad obtenida con catalizadores CoMo también se debía a la presencia de estructuras tipo II. R. Prints (125) y A. Benitez y col. (126) en catalizadores NiMo y W soportados en  $Al_2O_3$  modificada con diferentes cantidades de fósforo respectivamente encontraron que el aumento en la actividad catalítica para HDS y HDN se debía a la formación de estructuras del tipo I y II en diferentes relaciones. Ellos definieron que el tipo de estructuras I se debe a que existen numerosas uniones (W)Mo-O-Al (o Ni-O-Al) y es probable que varíen con las condiciones de sulfuración y de reacción, mientras que el tipo II esta totalmente en forma de sulfuro sin interacciones con el soporte, y deducen que la baja actividad en el tipo I, puede ser causada por un bloqueo estérico del soporte, ya que en las estructuras del tipo I los reactivos no pueden aprovechar esos sitios que están cerca de las uniones M-O-Al. Otra observación que hicieron fue que los cristallitos de  $MoS_2$  del tipo II son más largos que los del tipo I (125, 126), dado que el tipo II es generado a partir del óxido de Mo en débil interacción con el soporte.

Por una analogía con estos trabajos y basándonos en los resultados encontrados en las caracterizaciones realizadas, podríamos proponer que las estructuras tipo I se caracterizan por poseer numerosas uniones Mo-O-Al con cristales de  $MoS_2$  pequeños ( $L \sim 30 \text{ \AA}$ ) lo que conduce a una baja actividad para HDS de tiofeno. Las estructuras del tipo II están totalmente en forma de sulfuros con pocas interacciones, lo que ocasiona un crecimiento en el tamaño de los cristales de  $MoS_2$  y a una actividad catalítica alta para la reacción de HDS de tiofeno. Además, se puede decir que las estructuras del tipo II presentan una mayor reducibilidad de las especies activas del catalizador como consecuencia de que existe una mayor dispersión superficial del Mo y del Ni sobre los soportes, ya que las interacciones entre las especies son más débiles.

Los resultados muestran que el  $TiO_2$  tiene un efecto de promoción sobre la actividad catalítica de HDS de tiofeno ya que conforme se va depositando sobre el soporte, esta va aumentando (hasta  $x=11$ ), esto al parecer nos indica, que la presencia de titanía sobre la superficie de la alúmina, tiene el papel de ir transformando las estructuras del tipo I menos activas (características de los catalizadores con soportes de  $Al_2O_3$ ) en estructuras del tipo II más activas.

En resumen, los resultados de la serie de catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x) muestran que el máximo efecto de promoción de  $TiO_2$  se alcanza en el catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%), ya que aquí se obtiene un aumento promedio en la actividad catalítica para HDS de tiofeno de 1.68 veces más que la actividad del catalizador NiMo/ $Al_2O_3$ .



Estos resultados nos muestran que contenidos de  $\text{TiO}_2$  iguales al 11 % en peso en el soporte, modifican la superficie del catalizador (en comparación con los otros catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x≠11)) de la siguiente manera:

- Un grado óptimo de enlaces del precursor oxidado es realizado a través de la formación de estructuras de molibdeno polimérico junto con Ni coordinados octaédricamente.
- Mayor dispersión de los iones de Mo y Ni durante la etapa de impregnación.
- Mayor reducibilidad de las especies presentes en el catalizador, una mejor sulfuración y una mayor dispersión de la fase activa.
- Mayor relación atómica Ni/Mo encontrada por XPS.
- Relación óptima de vacantes de Ni y Mo de acuerdo con la adsorción de NO de espectroscopia de infrarrojo ( $[I(\text{NO}/\text{Ni})] / [I(\text{NO}/\text{Mo})]$ ).
- Una posible mayor formación de estructuras de  $\text{MoS}_2$  del tipo II (más activas).

En cuanto al comportamiento mostrado en la actividad catalítica para HDS de tiofeno por el catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%), observamos en los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas que este catalizador presenta las siguientes características en comparación al catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%):

- \* Mayor formación de cristales de  $\text{NiTiO}_3$  como muestran los resultados de DRX.
- \* Un incremento en la reducibilidad de las especies signadas como octaédricas y poliméricas, así como una disminución considerable de las especies tetraédricas en el catalizador NiMo; posiblemente como resultado de una menor interacción del Mo y del Ni con el soporte.
- \* Mayor dispersión del Mo sobre la superficie del catalizador observada por XPS.
- \* Disminución en la dispersión del Ni y del S sobre la superficie del catalizador, y por lo tanto una disminución en las relaciones de XPS Ni/Mo y S/Mo.
- \* Disminución en el número de vacantes creadas (menor adsorción de NO sobre el Mo y el Ni) como se observa por infrarrojo, así como una disminución en la relación de vacantes  $[I(\text{NO}/\text{Ni})/I(\text{NO}/\text{Mo})]$  y mayor presencia de Ni en estado oxidado.

Por lo que el decremento en la actividad catalítica del catalizador NiMo/s-Al-Ti (25%) con respecto al catalizador NiMo/s-Al-Ti (11%), se debe posiblemente a que existe una disminución en el efecto de promoción del Ni sobre el molibdeno, lo que se ve reflejado en un decremento en la influencia que ejerce el Ni sobre el Mo para promover una mayor sulfuración de las especies del catalizador NiMo/Al-Ti (25%), así como una disminución en el número de vacantes que pueden ser creadas en el catalizador, lo que nos conduce a una posible disminución en la transformación de estructuras del tipo I (menos activas) en estructuras del tipo II más activas.

Por otra parte tenemos que los catalizadores NiMo/Al-Ti (3%) y NiMo/Al-Ti (11%) depositados en soportes preparados por el método fluidizado son 1.16 veces más activos que los catalizadores NiMo con soportes preparados por el método saturado. Esto posiblemente se debe, a que la mayor dispersión de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie de la alúmina observada en el método fluidizado, conduce a una disminución mayor de el número de uniones M-O-Al en los catalizadores, lo que ocasiona un decremento en el número de estructuras del tipo I con el

consecuente aumento de estructuras del tipo II, ya que se observa una mayor dispersión, reducción, sulfuración de las especies activas del catalizador.

Por otra parte, es importante señalar que de los catalizadores estudiados, el catalizador que presenta mayor actividad catalítica para la hidrodesulfuración de tiofeno es el catalizador NiMo/f-Al-Ti (11%), ya que es 1.95 veces más activo que el catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es por esto que sería interesante a futuro estudiar con mayor detalle la serie completa de catalizadores NiMo/f-Al-Ti (x), así como posiblemente preparar algunos catalizadores con contenidos de titania intermedios entre 11 y 25% en peso.

Estas observaciones muestran que la cantidad y forma en que la titania esta presente en el soporte de los catalizadores influirá en el efecto de promoción del Ni sobre los catalizadores de molibdeno, en la creación de nuevos sitios con mayor actividad intrínseca de HDS.

## **CONCLUSIONES**

---

## CONCLUSIONES

Se estudio la actividad catalitica en HDS de catalizadores a base de NiMo soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  recubierta de cantidades variables de titania y se caracterizaron los soportes y catalizadores por diversas técnicas. Se pueden mencionar las siguientes conclusiones:

### SOPORTES

- \* Los métodos de preparación empleados permiten preservar el área superficial y la estructura porosa de la alúmina, formando una capa exterior de titania, la cual a altos contenidos de titania ( $\leq 11\%$  en peso) se segrega.
- \* A bajos contenidos de titania es posible la formación de un óxido mixto superficial.
- \* La fuerza de acidez de los soportes se incrementa con el contenido de titania, especialmente en sitios de acidez media. El número de sitios ácidos permanece constante en contenidos de titania menores o iguales al 11% en peso.
- \* El método de hidrólisis empleado durante la preparación del soporte, influye de manera importante en la dispersión superficial de la titania sobre la superficie de la alúmina.

### CATALIZADORES

- \* Se obtuvieron catalizadores de Mo sobre soportes de alúmina con diferentes porcentajes de titania 1.28 veces más activos que el catalizador tradicional de Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- \* Al Adicionar Ni a los catalizadores como promotor se obtienen catalizadores de NiMo sobre soportes de alúmina con diferentes porcentajes de titania 1.95 veces más activos que el catalizador NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- \* Se obtiene un aumento en la actividad catalítica en la HDS de tiofeno conforme aumenta el contenido de titania en el soporte de los catalizadores hasta alcanzar el máximo en actividad en el catalizador con 11% en peso de titania en el soporte.
- \* La presencia de titania en el soporte de los catalizadores aumenta la formación de estructuras de Mo poliméricas junto con Mo y Ni coordinados octaédricamente, lo que se refleja en la disminución de las temperaturas máximas de reducción, debido a la débil interacción de las especies presentes.
- \* La adición de Ni en los catalizadores de Mo influye significativamente en la reducibilidad de las especies del Mo y esta influencia es mayor en el método fluidizado.
- \* Se obtiene un máximo de reducibilidad de las fases precursoras en el contenido de 11% en peso de titania.

- \* XPS muestra que la adición de  $\text{TiO}_2$  al catalizador genera un aumento en la dispersión superficial de Mo y Ni hasta un 11% en peso. Por método de preparación del soporte se obtiene una mayor dispersión superficial de los metales presentes en el método fluidizado.
- \* En 11% de titania se obtiene un máximo en la relación Ni/Mo analizada por XPS.
- \* La relación de vacantes de níquel a molibdeno analizadas por adsorción de NO muestra un máximo para el catalizador con 11% de  $\text{TiO}_2$  en el soporte.
- \* Los resultados de las técnicas de XPS, adsorción de NO y HREM indican un crecimiento lateral de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  y un apilamiento menor a medida que se incrementa el contenido de  $\text{TiO}_2$ , posiblemente debido a una mejor sulfuración del óxido precursor de Mo.
- \* El efecto benéfico sobre la actividad en HDS relativa al catalizador sin titanio, aportada por la adición de  $\text{TiO}_2$  al catalizador, es mayor para el catalizador promovido que para el no promovido.
- \* El método fluidizado utilizado en la preparación de los soportes da como resultado catalizadores NiMo más activos. En los catalizadores no promovidos no se nota este efecto.

Los catalizadores a base de Mo y NiMo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  recubierta con  $\text{TiO}_2$  presentan una alternativa interesante como catalizadores de HDS, pues se ven mejoradas las propiedades químicas del soporte y por otro lado se conservan las propiedades de área y porosidad de los catalizadores con soportes de alúmina.

## **BIBLIOGRAFIA**

---

## BIBLIOGRAFIA

1. EATWOOD AND VAN DE VENNE, PRESENTED AT THE NPRA ANNUAL MEETING, SAN ANTONIO, TX., MARCH 1990.
2. GILBERT F. FROMENT, GUY A. DEPAUW, AND VALERIE VANRY SSELBERGHE, "IND. ENG. CHEM. RES.", VOL. 33, 1994, pp 2975-2988.
3. THOMAS, R., VAN OERS, E. M. DE BEER, V. H. J. MOULIJN, J. A., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 84, 1983, pp 275-287.
4. CID, R., ORELLANA, F., AGUDO, A. L., "APPLIED CATALYSIS", VOL. 32, 1987, pp 327-336.
5. K. Y. S. NAG AND GULARI, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 92, 1985, pp 340.
6. A. NISHIJMA, H. SHIMADA, J. TI-SATO, Y. YOSHIMURA AND J. HIRAIISHI, "POLYHEDRON", VOL. 5, 1986, pp 243.
7. R. B. QUINCY, M. HOUALLA AND D. M. HERCULES, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 100, 1987, pp 85.
8. I. E. WACHS AND F. D. HARDCASTLE, "PROC. 9th, INTER. CONGR. CATALYSIS, CALGARY, VOL. 3, 1988 pp 1449.
9. J. RAMIREZ, S. FUENTES, G. DIAZ, M. VRINAT, M. BREYSSE AND M. LACROIX, "APPLIED CATALYSIS", VOL 52, 1989, pp 211.
10. J. MICHEL GIRGIS AND BRUCE C. GATES, "IND. ENG. CHEM. RES.", VOL. 30, 1991, pp 2021-2038.
11. B. C. GATES, KATZER, J. R. SCHORT, A. C. A., "CHEMISTRY OF CATALYTIC PROCESS", MC. GRAW HILL, NEW YORK, 1979.
12. J. F. PAGE, "APPLIED HETEROGENEOUS CATALYSIS", INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE PUBLICATIONS, EDITIONS TECHNIP, 1987, pp 379-380.
13. P. DESIKAN AND C. H. AMBERG "CANADA JOURNAL CHEM.", VOL. 42, 1964, pp 843.
14. C. N. SATTERFIELD, M. MODELL, J. F. MAYER, "AIChE J.", 21(6), 1975, pp 1100-1107.
15. S. H. YANG AND C. N. SATTERFIELD, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 81, 1983, pp 168.
16. G. MURALIDHAR, F. E. MASSOTH AND J. SHABTA, "AMER. CHEM. SOC. DIV. PET. C. PRER.", VOL. 27, 1982, pp 722.
17. H. KAWART, J. KATZER AND J. HORGAN, "JOURNAL PHYS. CHEM.", VOL. 86, 1982, pp 2647.
18. G. C. HADJILOIZOU, "TESIS", NORTH WESTERN UNIVERSITY, EVANSTON, IL, 1989.
19. G. C. HADJILOIZOU, JONH B. BUTT AND JOSHUA S. DRANOFF, "IND. ENG. CHEM. RES.", VOL. 31, 1992, pp 2503-2516.
20. TOSHIAKI KABE, WEIHUA QIAN AND ATSUSHI ISHIHARA, "JOURNAL PHYS. CHEM.", VOL. 98, 1994, pp 912-916.
21. B. DELMOND, "CATALYSIS LETTERS", VOL. 22, 1993, pp 1.
22. M. BREYSSE, J. L. PORTEFAIX AND M. VRINAT, "CATLYSIS TODAY", VOL. 10, 1991, pp 489-505.
23. F. LUCK, "BULL. SOC. CHIM. BELG.", VOL. 100, 1991, pp 981.
24. C. MARTIN, I. MARTIN, V. RIVES, S. DANYANOVA AND A. SPOJAKINA, "REACT. KINET. CATAL. LETT.", VOL. 54, N° 1, 1995, pp 203-208.
25. P. M. BOORMAN, K. CHONG, R. A. KIDD AND J. M. LEWIS, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 128, 1991, pp 537-550.
26. VISSER, J. P. R., PH. D. THESIS, EINDHOVEN UNIVERSITY, THE NETHERLANDS, 1985, pp 7.

27. ARNOLDY, P. VANDEN HEYKANT, J. A. M. DE BOK.
28. G. D. AND MOULIJN, J. A., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 92, 1985, PP 35.
29. BURGGRAF, L.W., LEYDEN, D. E. CHIN, R. L. AND HERCULES, D. M., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 78, 1982, pp 360.
30. K. Y. S. NAG. AND E. GULARY, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 95, 1985, pp 33-34.
31. LUI YINGJUN, ZHANG QINPEI, ZHU YONGFA, GUI LINLIN AND TANG YOUGI, "PREPARATION OF CATALYSIS V", 1991, pp 69-76.
32. S. J. TAUSTER, S. C. FUNG AND R. L. GARTEN, "J. A. C. S.", VOL. 1, 1978, pp170-175.
33. R. T. K. BAKER, E. B. PRESTIDGE AND R. L. GARTEN, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 56, 1979, pp 390-406.
34. M. TAKEUCHI, S. MATSUDA, H. OKADA, H. KAWAGOSHI, F. NAKAJIMA, "GER OFFEN" 2838231, 1979.
35. H. B. JONES AND R. SMITH, US PAT 4206038, 1980.
36. J. L. G. FIERRO "STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS", ELSEVIER, pp A196-A200.
37. R. B. QINCY, M. HOUALLA, A. PROCTOR AND D. M. HERCULES, "J. PHYS. CHEM.", VOL. 93, 1989, pp 5882.
38. E. RODENAS, T. YAMAGUCHI, H. HATTORI AND K. TANABE, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 69, 1981, pp 434-444.
39. G. B. Mc VICKER AND J. J. ZIEMIAK, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 95, 1985, pp 473-481.
40. WEI ZHAOBIN, XIN QIN, GUO XIEXIAN, E. L. SHAM, P. GRANJE AND B. DELMON, "APPLIED CATALYSIS" VOL. 63, 1990, pp 305.
41. ZHU YONGFA, GUI LINLIN AND TANG YOUQUI CUIHAU XUEBAD, "JOURNAL OF CATALYSIS CHINA", VOL. 10, 1989, pp 118-122.
42. LIU YINGJUN, LUO SHENGCHENG, GUI LINLIN, 2ANNUAL REPORT OF NATIONAL LABORATORY FOR STRUCTURAL CHEMISTRY OF UNSTABLE AND STABLE SPECIES, BEIJING, CHINA", 1987, pp 61.
43. C. V. CACERES, J. L. FIERRO, J. LAZARO, A. LOPEZ AGUDO AND J. SORIO, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 122, 1990, pp 133.
44. H. KNÖZINGER AND P. RATNASAMY, "CATAL. REV. SCI. ENG.", VOL. 17, 1978, pp 31.
45. N. K. NAG, "JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY", VOL. 91, 1987, pp 2324.
46. YASAKI OKAMOTO, AKINORI MAEZAWA, AND. TOSHINOBU IMANAKA, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 120, 1989, pp 29-45.
47. WEI ZHAOBIN, XIN QIN, GUO XIEXIAN, P. GRANJE AND B. DELMON, "APPLIED CATALYSIS" VOL. 75, 1991, pp 179-191.
48. OKAMOTO Y. AND IMANAKA, T., "JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY", VOL. 92, 1988, pp 7102.
49. HALL, W. K. "PROCEEDINGS OF THE CLIMAX FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE CHEMISTRY AND USES OF MOLIBDENUM", (H. F. BARRY AND P. C. MITCHELL, EDS.), CLIMAX MOLIBDENUM COMP., ANN ARBOR, MI, 1982, pp 224.
50. J. RAMIREZ, S. FUENTES, G. DIAZ, M. VRINAT, M. BREYSSE AND M. LACROIX, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 152, 1989, pp 211.
51. S. EIJSBOUTS, C. SUDHAKAR, V. H. J. DE BEER AND R. PRINS, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 127, 1991, pp 619.
52. D. RALSTON, M. GOVEK, C. GRAF, D. S. JONES, K. TANABE, K. S. KLABURDE, N. F. WOOLSEY, R. S. BALTISBERGER AND V. I. STENBERG, "FUEL PROCESS TECHNOL.", VOL. 1, 1977/1978, pp 143.
53. BURCH, R. AND COLLINS, A., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 97, 1986, pp 385.



54. NAG, K. Y. S. AND GULARI, E., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 95, 1985, pp 34.
55. SHIMADA, H., SATO, T., YOSHIMURA, Y. AND NISHIJIMA, A., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 110, 1988, pp 275.
56. M. STRANICK, M. HOULLA, D. M. HERCULES, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 125, 1990, pp 214.
57. W. X. GIN, G. XIEXIAN, E. L. SHAM, P. GRANGE, B. DELMON, "APPLIED CATALYSIS" VOL. 123, 1990, pp 305.
58. G. MURALI DHAR, F. MASSOTH, J. SHABTAI, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 85, 1984, pp 44.
59. J. L. GARCIA-FIERRO, F. L. GIL-LLAMBIAS, A. LOPEZ-AGUDO, V. RIVES-ARNAU: "PROC. 8th IBEROAMERICAN SYMPOSIUM ON CATALYSTS", LA RABIDA, HUELVA, SPAIN, 1982, pp 615.
60. A. SPOJAKINA, S. DANYANOVA, K. JIRATOVA, "12th IBEROAMERICAN SYMPOSIUM ON CATALYSIS", RIO DE JANEIRO, BRASIL, 1990, pp 571.
61. J. RAMIREZ, L. RUIZ-RAMIREZ, L. CEDEÑO, V. HARLE, M. VRINAT AND M. BREYSSE, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 93, 1993, pp 166-180.
62. S. DANYANOVA, A. SPOJAKINA, K. JIRATOVA, "APPLIED CATALYSIS A: GENERAL", VOL. 125, 1995, pp 257-269.
63. TANABE, K., "SOLID ACIDS AND BASES", ACAD. PRESS. NEW YORK, 1970.
64. FORNI, L., "CATAL. REVIEW", VOL. 8, 1974, pp 65.
65. CID, R. AND PECCHI, GINA, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 18, 1985, pp 357.
66. CURTIN T. AND Mc MONAGLE, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 93, 1992, pp 75.
67. PEÑA OLGUIN LUISA FERNANDA, "TESIS", U. N. A. M., MEXICO, 1993.
68. CASTILLO DEL RIO MARCO ANTONIO, "TESIS", U. N. A. M., MEXICO, 1993.
69. VIRGINIA ORTIZ CARBALLO, "TESIS", UNIVERSIDAD VERACRUZANA, POZA RICA, VER., 1995.
70. J. M. SMITH, INGENIERIA DE LA CINETICA QUIMICA, EDITORIAL C. E. C. S. A., MEXICO, 1983.
71. CARBERRY J. J., "CHEMICAL AND CATALYTIC REACTION ENGINEERING", Mc GRAW HILL, 1976.
72. FROMENT G. F., BISCHOFF K. B., "CHEMICAL REACTOR ANALYSIS AND DESIGN", 2nd ED. JOHN WILEY & SONS., 1990.
73. SATTERFIELD N. C., "MASS TRANSFER IN HETEROGENEUS CATALYSIS", M. J. T. PRESS, 1970.
74. LEVENSPIELD O., "INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS", DE. REPLA, S. A., 1986.
75. JEAN MIQUEL, MARTIN HERNANDEZ LUNA, JOSE LUIS HARCE VIGIL "BASES PARA LA PREPARACIÓN Y EMPLEO DE CATALIZADORES SOLIDOS", ED. U.N.A.M, 1983.
76. LEON LAPIDUS, NEAL R. AMUNDSON, "CHEMICAL REACTOR THEORY A REVIEW", EDITORS PRENTICE HALL.
77. JIANKE LIU, PINGLIANG YING, HUI ZHANG, SHIFU FU, QIN XIN AND CAN LI, "11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS-40TH ANNIVERSARY", BALTIMORE, MARYLAND, U. S. A., JUNE 30-JULY 5, 1996.
78. PIÑA SANDOVAL FLORA MARCELA, "TESIS", U. N. A. M., MEXICO, 1995.
79. LOPEZ CORDERO, R. LAZARO, J., et. al. "ACTAS DEL XI SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATALISIS", GUANAJUATO, MEXICO, JUNIO 1988.
80. Z. B. WEI, Q. XIN, X. X. GUO. P. GRANGE AND B. DELMON, "CATALYSIS SCIENCE AND TECHNOLOGY", VOL. 1, 1991, pp 147-152.

81. YASUAKI OKAMOTO, HIROYUKI TOMIOKA, YOKILHIRO KATCH, TOSHINOBU IMANAKA, Y. SHILCHIRO TERANISHI, "JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY", VOL. 84, 1980, pp 1833-1840.
82. DECLERK-GRIMEE R. I., P. CANNESON, R. M. FRIEDMAN Y J. J. FRIPIAT, "JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY", VOL. 82, 1978, pp 885.
83. YOSUAKI OKAMOTO, TOKOFUM SHIMOKOWAY, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 57, 1979, pp 153-166.
84. NAN-YU TOPSØE AND HENRIK TOPSØE, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 84, 1983, pp 386-401.
85. Y. VALYON AND W. K. HALL, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 131, 1991, pp 234-242.
86. BERNARD DELMON, "CATALYST IN PETROLEUM REFINNING", TOMO 53, 1989, pp 1-32.
87. VRINAT "CATALYSIS LETTER", VOL. 26, 1994, pp 25-35.
88. DELMON B., "BULL. SOC. CHIM. BELG", VOL. 88, 1979, pp 979.
89. K. FOGER AND J. R. ANDERSON, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 23, 1986, pp 139-155.
90. KUICHI OKAWA, ATSUSCHI, SATSUMA, TADASHI HATTOSHI AND YOUCHI, "CATALYTIC SCIENCE AND TECHNOLOGY", VOL. 1, 1991, pp 507-508.
91. T. J. WISEMAN "CHARACTERIZATION OF POWER SURFACES", EDITION BY G. D. PARFITT AND KIWISING, ACADEMIC PRESS LONDON N. Y., SAN FRANCISCO, CH. 4. INORGANIC WHITE PIGMENTS, pp 169.
92. G. CENTI, E. GIAMELLO, D. PINELLI AND F. TRIFIRO "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 130, 1991, pp 220-237.
93. BURWELL, R. Jr. AND STEC, K., "JOURNAL COLLOID INTERFASE SCI.", VOL. 58, 1977, pp 54.
94. SHANNON, R. D. AND PASK, J. A., "JOURNAL AMER. CHEM. SOC.", VOL. 77, 1965, pp 391.
95. TENORIO LOPEZ JOSE ALFREDO, "TESIS", U.N.A.M., MEXICO, 1996.
96. JOHN R. REGALBUTO AND JIN-WOOK HA, "CATALYSIS LETTERS", VOL. 29, 1994, pp 159-207.
97. P. ARNOLDY AND J. A. MOULIJN, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 93, 1985, pp 38.
98. Z. B. WEI, Y. X. CHEN, W. Z. LI., "CHINESE JOURNAL OF CHEM. PHYS.", VOL. 4, 1988, pp 945.
99. ASUNCIÓN FERNANDEZ, J. JÜRGEN LEYRER, AGUSTIN R. GONZALEZ-ELIPE, GUILLERMO MUNUERA AND HELMUT KNOZINGER, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 112, 1988, pp 489-494.
100. CONESA, J. C. MALET, P. MUNUERA, G., SANZ J., AND SONA J., "JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY", VOL 88, 1984, pp 2986.
101. GÖPEL, W., ROCKER, G. AND FEIERABEND, R., "PHYS. REV." VOL B28, 1983, pp 3427.
102. KNOTEK, M. L., "SURF. SCI." VOL 91, 1980, pp L-17.
103. MUNUERA, G., GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. ESPINOS, J. P. CONESA, J. C., SORIA, J. AND SANZ, J., "JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY", VOL 91, 1987, pp 6625.
104. DONG-KEUN LEE AND JOO HONG CHOI, "11TH INTERNATIONAL CONGRESS ON CATALYSIS-40TH ANNIVERSARY", BALTIMORE, MARYLAND, U. S. A., JUNE 30-JULY 5, 1996.
105. LAURENT BANNEVIAT AND GORY L. HALLER, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL 130, 1991, pp 359-373.
106. THOMAS M. APPLE, PATRICIA GAJARDO AND CECIL DYBOWSKI, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 68, 1981, pp 103-108.

- 
107. WITTGEN, P. GROENVEID, C. JANNSENS, H. WETZEIS, M. AND SCHUIT, G., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 59, 1979, pp 168.
  108. R. BURCH AND A. COLLINS, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 18, 1985, pp 389.
  109. N. K. NAG, D. FRAENKELL, J. A. MOULIJN AND B. C. GATES, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 66, 1980, pp 62.
  110. P. DRUFRESNE, E. PAYEN, J. GRMBLOT AND J. P. BONELLE, "JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY", VOL. 85, 1981, pp 2344.
  111. B. SCHEFFER, P. MOLHOEK AND J. A. MOULIJN, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 46, 1989, pp 11.
  112. P. GEJARDO, P. GRANGE AND B. DELMON, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 63, 1980, pp 201-216.
  113. K. SEGAWA, T. SOEYA, AND D. S. KIM, "CATALIC SCIENCE AND TECHNOLOGY", VOL. 1, 1991, pp 153-158.
  114. S. C. FUNG, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 58, 1979, pp 454-469.
  115. HAGENBACH G. COURTY P. Y. DELMON B., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 31, 1973, pp 264.
  116. DESPCK S. THAKUR, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 94, 1985, pp 310-312.
  117. TOPSØE N. Y. AND CLAUSEN, B. S., "APPLIED CATALYSIS", VOL. 25, 1986, pp 273.
  118. G. C. BOND, "INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON METAL-SUPPORT AND METAL-ADDITION EFFICIENT CATALYSIS", PROCESS, AMSTERDAM, 1982, pp 1.
  119. VOORHOEVE, R. J. Y. H. STUIVER, "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 23, 1971, pp 228-243.
  120. A. L. FARRANGHER Y P. COSSEE, "PROC. 5th. INT. CONG. CAT. J. W. HIGHTAWER DE NORTH HOLLAND", AMSTERDAM, 1973, pp 1301.
  121. HARRIS S. Y. CHIANELLI R., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 98, 1986, pp 17.
  122. R. CANDIA, O. SORENSEN, J. VILLADSEN, N. Y. TOPSOE, B. S. CLAUSEN AND H. TOPSOE, "BULL. SOC. CHIM. BELG.", VOL. 93, 1984, pp 763.
  123. VISSERS, J. P. R., SCHEFFER, B., DE BEER, V. H. J., MOULIJN, J. A. AND PRINS, R., "JOURNAL OF CATALYSIS", VOL. 105, 1987, pp 277.
  124. VAN VEEN, J. A. R., GERKEMA, E., VAN DER KRAAN, A. M., HENDRIKS, P. A. J. M. AND BEENS, H., "JOURNAL OF CATALYSIS", TO BE PUBLISHED.
  125. R. PRINS, "ADVANCES IN CATALYSIS DESING", M. GRAZIANI Y C. N. RAO EDITORES, WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING Co., 191, pp 42-66.
  126. A. BENITEZ, J. RAMIREZ, A. VAZQUEZ, D. ACOSTA, A. LOPEZ AGUDO, "APPLIED CATALYSIS A: GENERAL", VOL. 133, 1995, pp 103-119.
  127. G. C. BOND, J. P. ZWRITA, S. FLAMERZ, P. J. GELLINGS, H. BOSH, J. G. VAN OMMAN AND B. J. KIP, "APPLIED CATALYSIS", VOL. 22, 1986, pp 361.

**APENDICE**

## 1. CALCULO DE LA MONOCAPA TEORICA DE TITANIA EN LA ALUMINA

La cantidad necesaria de titania para obtener la cobertura teórica de una monocapa de  $\text{TiO}_2$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puede ser estimado de dos maneras:

- 1) Puede ser estimado asumiendo que la densidad iónica de el plano (010) de titania anatasa es  $6.25 \text{ Ti}^{4+}$  por  $\text{nm}^2$  (127). Por lo que, ellos estimaron que para depositar una monocapa de titania sobre la superficie de una alúmina con  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  se necesita tener 14.5 % en peso de titania.
- 2) Puede ser estimado de acuerdo a la cantidad de grupos OH en la superficie de la alúmina. De acuerdo a esto, se supone que la deposición de titanio se llevo a cabo por medio de la reacción de hidróxido de aluminio con  $\text{TiCl}_4$ . La alúmina pretratada a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  contiene  $5 \text{ OH}/\text{nm}^2$  (44). En base a esto, ellos calcularon que para depositar una monocapa de titania sobre la superficie de una alúmina con  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  se necesita tener 11.71 % en peso de titania.

Por lo que, considerando que la alúmina con la que trabajaremos después de ser calcinada a  $500^\circ\text{C}$  tiene un área superficial de  $188 \text{ m}^2/\text{g}$ , decidimos realizar el cálculo de la monocapa teórica de titania sobre la superficie de la alúmina, de acuerdo al trabajo realizado por Knözinger y col. (44). A continuación se presentan los cálculos para determinar el % en peso de titania para obtener una monocapa teórica sobre la superficie de la alúmina .

Considerando que la alúmina contiene  $5 \text{ OH}/\text{nm}^2$  y un área superficial de  $188 \text{ m}^2/\text{g}$ .

$$188 \frac{\text{m}^2}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} = 1.88 \times 10^{20} \frac{\text{nm}^2}{\text{g}}$$

Si un titanio (Ti) reacciona con un grupo OH, se obtiene:

$$1.88 \times 10^{20} \frac{\text{nm}^2}{\text{g}} \cdot \frac{5 \text{ OH}}{1 \text{ nm}^2} \cdot \frac{1 \text{ átomo Ti}}{1 \text{ OH}} = 9.4 \times 10^{20} \frac{\text{átomos Ti}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

$$9.4 \times 10^{20} \frac{\text{átomos Ti}}{\text{g}} \cdot \frac{1 \text{ mol Ti}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} \cdot \frac{79.9 \text{ g TiO}_2}{1 \text{ mol TiO}_2} = 0.1247 \text{ g TiO}_2$$

$$\% \text{ en peso de TiO}_2 = \frac{0.1247 \text{ g TiO}_2}{1 \text{ g Al}_2\text{O}_3 + 0.1247 \text{ g TiO}_2} \cdot 100 = 11.08$$

Por lo tanto para obtener una monocapa teórica de titania sobre la superficie de la alúmina necesitamos 11.08 % en peso de titania.

## 2. CALCULOS PARA LA PREPARACION DE SOPORTES

Los cálculos que se realizaron para preparar 10 gramos de soporte de alúmina ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) impregnada con titanía ( $\text{TiO}_2$ ), dependen del porcentaje en peso ( $x= 0.0, 3.0, 7.0, 11.0$  y  $25.0$ ) de titanía deseado en el soporte:

$$x = \frac{\text{gramos TiO}_2}{\text{gramos TiO}_2 + \text{gramos Al}_2\text{O}_3} * 100 \quad (1)$$

Tomando como ejemplo el soporte con una  $x = 3.0$

Los gramos de titanía empleados se calcularon a partir de la ecuación (1)

$$3. = \frac{\text{gramos TiO}_2 \times 100}{\text{gramos TiO}_2 + 10 \text{ gramos Al}_2\text{O}_3}$$

Obteniéndose:

$$\text{TiO}_2 = 0.309 \text{ g}$$

Los gramos de titanía se necesitan obtener a partir del IPT por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{g. IPT} = \text{g. TiO}_2 \times \frac{\text{PM}_{\text{IPT}}}{\text{PM}_{\text{TiO}_2}}$$

$$\text{gramos de IPT} = 1.099 \text{ g}$$

Los gramos de IPT ocupan un volumen ( $V_{\text{IPT}}$ ) de:

$$V_{\text{IPT}} = \frac{\text{g de IPT}}{\text{densidad}}$$

$$V_{\text{IPT}} = \frac{1.099 \text{ g}}{0.995 \text{ g/ml}}$$

$$V_{\text{IPT}} = 1.105 \text{ ml}$$

El volumen de impregnación ( $V_i$ ) de la alúmina comercial es de 0.7 ml por gramo, entonces el volumen necesario para impregnar 10 gramos será:

$$V_i = 7.0 \text{ ml}$$

Para obtener el soporte con una  $x= 3.0$  se necesita preparar una solución que contenga el  $V_{\text{IPT}}$  en el volumen de impregnación, o sea:

$$V_i = 1.105 \text{ ml de IPT} + 5.895 \text{ ml de alcohol}$$

### 3. CALCULOS PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES

Aquí se muestran los cálculos que se realizaron para la preparación de los catalizadores de Mo y NiMo. Tomando en consideración que el volumen de impregnación permanece constante e igual a 0.7 ml/g, y que el área superficial para la impregnación de los soportes con  $x= 0.0, 3.0, 7.0$  se consideró de  $185 \text{ m}^2/\text{g}$ , para el soporte con una  $x= 11.0$  su área superficial fue de  $178 \text{ m}^2/\text{g}$  y para una  $x= 25.0$  fue de  $151 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### CATALIZADORES DE MOLIBDENO

Los catalizadores de Mo a preparar requieren una carga de  $2.8 \text{ átomos}/\text{nm}^2$ .

Considerando los siguientes datos del soporte como ejemplo:

- Área superficial:  $185 \text{ m}^2/\text{g}$
- Volumen de poros:  $0.7 \text{ ml}/\text{g}$

La sal impregnante de molibdeno es heptamolibdato de amonio (HMA) cuya formula es  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y su peso molecular es  $1235.86 \text{ g}/\text{gmol}$ .

$$2.8 \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2} \cdot \frac{1 \text{ molécula HMA}}{7 \text{ átomos de Mo}} \cdot \frac{1 \text{ átomo HMA}}{6.023 \times 10^{23} \text{ molec. HMA}} \cdot \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{\text{mol}} = 8.207 \times 10^{-22} \frac{\text{g HMA}}{\text{nm}^2}$$

La cantidad de sal impregnante requerida para los catalizadores de Mo se calcula así:

$$8.207 \times 10^{-22} \frac{\text{g HMA}}{\text{m}^2} \cdot 185 \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{sop}}} \cdot 4 \cdot \text{g}_{\text{sop}} \cdot \frac{\text{moles HMA}}{1235.86 \text{ g HMA}} = 4.91 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Para obtener esto se requiere una concentración en la solución de:

$$\frac{4.91 \times 10^{-4} \text{ moles HMA}}{2.8 \text{ ml}} \cdot 25 \text{ ml} \cdot 1235.86 \frac{\text{g HMA}}{\text{mol HMA}} = 5.423 \text{ g HMA}$$

Por lo cual para preparar 25 ml de la solución impregnante se disuelven 5.423 gramos de HMA en 25 ml de agua destilada.

En base a que el soporte tiene un volumen de impregnación igual a  $0.7 \text{ ml}/\text{g}$ , el volumen de solución impregnante que requiero para preparar 4 gramos de catalizador es de 2.8 ml.

CATALIZADORES NIQUEL MOLIBDENO

Para el promotor (Ni) se requiere una relación atómica igual a:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.3$$

Para Ni tenemos: Ni = 0.4286 Mo

Si en la solución impregnante tenemos: 4.91E-04 mol HMA

$$4.91 \text{E} - 04 \text{ mol HMA} * 6.023 \text{E} - 23 \frac{\text{moléculas}}{\text{mol HMA}} * 7 \frac{\text{átomos Mo}}{\text{molécula}} = 2.07 \text{E}21 \text{ átomos de Mo}$$

Y requerimos:

$$2.07 \text{E}21 * 0.4286 = 8.88 \text{E}20 \text{ átomos Ni}$$

La sal impregnante fue el nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) cuyo peso molecular es 290.81 g/mol

$$8.88 \text{E}20 \text{ átomos Ni} * \frac{\text{mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{6.023 \text{E}23 \text{ átomos Ni}} = 1.474 \text{E} - 3 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2$$

La concentración en la solución requerida es:

$$\frac{1.474 \text{E} - 3 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{2.8 \text{ ml}} = 5.247 \text{E} - 4 \frac{\text{mol}}{\text{ml}}$$

Para preparar 25 ml de solución:

$$5.247 \text{E} - 4 \frac{\text{mol}}{\text{ml}} * 25 \text{ ml} * 290.81 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3.83 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para preparar 25 ml de la solución impregnante se disuelven 3.83 gramos de nitrato de níquel hexahidratado en 25 ml de agua destilada.

Para preparar 4 gramos de catalizador:

$$0.7 \text{ ml/g} * 4 \text{ g} = 2.8 \text{ ml}$$

Por lo tanto, a 4 gramos de catalizador de Mo se agregan 2.8 ml de la solución impregnante.



#### 4. DETERMINACION DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL POR TPD

Para determinar la cantidad de amoniaco desorbida bajo las condiciones de operación del equipo, se procedió según la técnica descrita por Castillo del Rio (68):

- Se hace fluir He, a través del equipo y del detector de termo-conductividad (TCD).
- Después de un tiempo de estabilización, se cambia el flujo de He por el de la mezcla NH<sub>3</sub>/He para determinar el cambio de concentración en el flujo de entrada y con ello las moles de NH<sub>3</sub> referidas al área del termograma obtenido.

Los datos que se obtuvieron para esta calibración se presentan a continuación:

- Una función escalón de altura igual a 8.4 mV.
- Para una hora de corrida (como base de cálculo) se determinó un área de 84 mVcm.
- Para un flujo de mezcla de 4.8 lt (y= 10.59%) se determinó que la cantidad de amoniaco consumido fue:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.7671 \text{ atm}) \left( 0.1059 \frac{\text{mol NH}_3}{\text{mol mezcla}} \right) (4.8 \text{ lt})}{\left( 0.08205 \frac{\text{lt} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right) (298.15 \text{ K})} \approx 0.0159 \text{ moles NH}_3$$

Las cuales son relacionadas al área de 84 mVcm de la siguiente manera:

$$5.94 \text{ mmoles NH}_3 = 84 \text{ mVcm}$$

Por lo tanto:

$$\text{mmol NH}_3 = 5.27 \text{ mVcm}$$

Mediante esta relación y conociendo el área de un termograma (mVcm) se conoce la cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido para cada catalizador de acuerdo a lo siguiente:

$$A_{\text{termograma}} (\text{mVcm}) * \frac{1 (\text{mmol NH}_3)}{5.27 (\text{mVcm})} * \frac{1}{P (\text{g}_{\text{sop}})} [=] \frac{\text{mmoles NH}_3}{\text{g}_{\text{sop}}}$$

Donde:

$A_{\text{termograma}}$   
P

es el área de un termograma (TPD) en mVcm.  
es el peso de soporte usado.

Para el caso en donde se desee compara soportes con diferentes áreas superficiales (Sg) tenemos que:

$$\text{NH}_3 (\text{desorbido}) \left( \frac{\text{mmoles NH}_3}{\text{g}_{\text{sop}}} \right) * \frac{1}{S_g \left( \frac{\text{g}_{\text{sop}}}{\text{m}^2} \right)} [=] \frac{\text{mmoles NH}_3}{\text{m}^2}$$

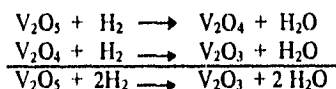
## 5. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE REDUCCION TOTAL POR TPR

### DETERMINACION DEL CONSUMO DE H<sub>2</sub>

La obtención de la cantidad de H<sub>2</sub> consumido a condiciones de operaciones del equipo es determinada mediante una señal absoluta, tomando como patrón de referencia una muestra de pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), tal y como lo describe Peña Olguin (67):

- \* Se pesan 0.25 gramos de pentóxido de vanadio (grado reactivo).
- \* Se precalcina la muestra por cuatro horas para efectuar una oxidación y limpieza total de la muestra.
- \* Además se hace un precalentamiento "In Situ" por una hora con aire seco a un flujo de 25 ml/min y temperatura de 500°C.
- \* Se enfría la muestra por medio de una corriente de Ar hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- \* Se hace la reducción de la muestra por medio de una mezcla de gases de H<sub>2</sub>/Ar (70/30), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, velocidad de carta de 10 cm/h y calibración del TCD al 50%, 150 mA, 10 mV.

Para la reducción del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cuya reacción se muestra a continuación, se obtiene un pico simétrico y característico en el termograma de TPR donde se observa que por cada mol de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se consumen 2 moles de H<sub>2</sub>.

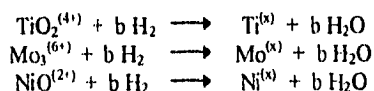


Entonces se puede medir la cantidad de H<sub>2</sub> consumido por unidad de área (mVcm) de cada termograma es posible relacionar la cantidad de H<sub>2</sub> consumido para una muestra de soporte o catalizador y con ello determinar el grado de reducción de los mismos.

Para el cálculo del consumo de H<sub>2</sub> para cualquier termograma de TPR se tiene que:

$$A_{\text{termo grama}} \text{ (mVcm)} * A_{H_2} \left( \frac{\text{mmoles H}_2}{\text{mVcm}} \right) [=] \text{ mmoles H}_2$$

Las ecuaciones generales de reducción se presentan a continuación:



Donde:

**b** es el coeficiente estequiométrico de H<sub>2</sub> definido como:

$$b = \left( \frac{\text{mmoles de H}_2}{\text{mmoles de Ti, Mo o Ni}} \right)$$

**x** es la valencia final definida como:  $x = (4-2b)$  para el Ti  
 $x = (6-2b)$  para el Mo  
 $x = (2-2b)$  para el Ni

La siguiente tabla muestra los resultados teóricos de valencia y de coeficiente estequiométrico para los casos de reducción de el Ti, Mo y Ni:

Reacción	b (teórica)	x (teórica)
$\text{TiO}_2^{(4+)} + 1/2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ti}^{(3+)} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	1/2	3+
$\text{TiO}_2^{(4+)} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ti}^{(2+)} + \text{H}_2\text{O}$	1	2+
$\text{TiO}_2^{(4+)} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ti}^{(0)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	2	0
$\text{Mo}_3^{(6+)} + 1/2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo}^{(3+)} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	1/2	5+
$\text{Mo}_3^{(6+)} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo}^{(4+)} + \text{H}_2\text{O}$	1	4+
$\text{Mo}_3^{(6+)} + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo}^{(0)} + 3 \text{H}_2\text{O}$	3	0
$\text{NiO}^{(2+)} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ni}^{(0)} + \text{H}_2\text{O}$	1	0

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, observamos en los termogramas correspondientes, que en general los soportes Al-Ti (x) no presentan una reducción apreciable de las especies de titania.

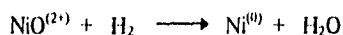
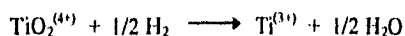
El grado de reducción total se determina por medio de la siguiente relación (78):

$$\% \text{G. R. T.} = \left[ \frac{(C_{\text{H}_2})_{\text{experimental}}}{(C_{\text{H}_2})_{\text{teórico}}} \right] * 100$$

Donde:

$(C_{\text{H}_2})$  es el consumo de hidrógeno

Considerando que el consumo teórico de hidrógeno en el catalizador de NiMo/Al-Ti (x) puede ocurrir de acuerdo a las siguientes ecuaciones.



Basándonos en esto, los consumos de H<sub>2</sub> teóricos tanto para el TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO y como para el total se derivan de la siguiente manera:

$$(C_{H_2})_{Ti} = \frac{\text{moles de TiO}_2}{2}$$

$$(C_{H_2})_{Mo} = \text{moles de MoO}_3 * 3$$

$$(C_{H_2})_{Ni} = \text{moles de NiO} * 1$$

Por lo tanto el consumo de hidrógeno teórico se calcula a partir de la siguiente ecuación, considerando solamente los términos de los elementos que se reducen, según sea el caso:

$$(C_{H_2})_{Teorico} = (C_{H_2})_{Ti} + (C_{H_2})_{Mo} + (C_{H_2})_{Ni}$$

Donde:

$(C_{H_2})_{Ti}$  es el consumo de H<sub>2</sub> teórico para el Ti

$(C_{H_2})_{Mo}$  es el consumo de H<sub>2</sub> teórico para el Mo

$(C_{H_2})_{Ni}$  es el consumo de H<sub>2</sub> teórico para el Ni

## 6. CALCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCION ESPECIFICA

El balance de materia para un reactor tipo flujo tapón empacado con gránulos catalíticos es (70):

$$(-R_A) = -\frac{dF_A}{dW}$$

En donde:

$$-dF_A = F_{A0} dX_A$$

$$F_{A0} = \text{constante}$$

El reactor con el que se trabajó en el laboratorio es un microreactor isotérmico en el que dadas las condiciones de operación se obtienen bajas conversiones. Es por esto que se tiene un reactor diferencial. El balance de materia aplicable en este caso es:

$$-R_A = \frac{F_{A0}}{W} * X_A \quad (1)$$

en donde:

$F_{A0}$  = Flujo de alimentación de tiofeno en gmol/seg

$R_A$  = Velocidad de reacción en gmol de tiofeno/gramo de catalizador

$W$  = Masa del catalizador en gramos

$X_A$  = Conversión de tiofeno a la salida del reactor

La ecuación (1) está en función de las moles de tiofeno que entran y de las que reaccionan, las cuales se registran en el cromatógrafo.

Para calcular el flujo de alimentación de tiofeno ( $F_{A0}$ ) se utiliza la siguiente relación:

$$F_{A0} = \frac{Q_{A0} P}{RT} \quad (2)$$

donde:

$Q_{A0}$  = Flujo volumétrico de tiofeno en ml/seg

Para calcular el flujo volumétrico de tiofeno ( $Q_{A0}$ ) se utiliza la siguiente relación:

$$Q_{A0} = Y_A Q_T \quad (3)$$

donde:

$Q_1$  = Flujo total de gas que se mide en la corrida, el cual es estable en cada una de ellas, teniendo un valor de 20 ml/min, a las condiciones de la Cd. de México.

La fracción mol de tiofeno ( $Y_A$ ) se puede calcular de la siguiente manera:

$$Y_A = \frac{P^\circ \text{ tiofeno}}{P \text{ total}} = \frac{P^\circ \text{ tiofeno}}{P_{\text{man}} + P_{\text{atm}}} \quad (4)$$

Como se menciona en la descripción del equipo, los saturadores de tiofeno se encuentran sumergidos en un baño de hielo que lo mantiene a temperatura de 2°C. Con la ecuación de Antoine a esta temperatura se calcula la presión de vapor del tiofeno dando un valor de 21.92 mm de Hg.

Sustituyendo este valor en la ecuación (4) se obtiene:

$$Y_A = \frac{21.92}{P_{\text{man}} + 585}$$

Donde el flujo de alimentación de tiofeno ( $F_{A0}$ ) es igual a:

$$F_{A0} = \frac{20}{60000} * \frac{21.92}{P_{\text{man}} + 585} * \frac{P_{\text{man}} + 585}{62.32(275.15)} = 4.261 \times 10^{-7} \text{ gmol tiofeno / seg}$$

Sustituyendo el valor de  $F_{A0}$  en la ecuación de balance de materia para un reactor de tipo flujo tapón, obtenemos la velocidad de reacción

$$-R_A = 4.261 \times 10^{-7} * \frac{X_A}{W} = \text{gmol de tiofeno / gramo de catalizador * segundo}$$

Por lo cual resulta sencillo calcular la velocidad de reacción, sólo se necesita conocer los valores de  $X_A$  y  $W$ .

A continuación en las tablas 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 se presentan los valores obtenidos de actividad catalítica para los catalizadores Mo/Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (x).

R <sub>A</sub> (Moles de tiofeno/gramo de catalizador segundo)*E07					
CATALIZADORES MOLIBDENO/s-Al-Ti (x)					
Temperatura	Al-Ti (0%)	s-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (7%)	s-Al-Ti (11%)	s-Al-Ti (25%)
320°C	2.131	2.216	2.216	2.599	2.045
330°C	2.897	3.110	3.110	3.281	2.940
340°C	3.579	3.835	3.835	4.265	3.579
350°C	4.091	4.687	4.687	4.730	4.730

Tabla 6.1. Resultados de velocidad específica para los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x).

R <sub>A</sub> (Moles de tiofeno/gramo de catalizador segundo)*E07				
CATALIZADORES MOLIBDENO/Al-Ti (x)				
Temperatura	s-Al-Ti (3%)	f-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti(11%)	f-Al-Ti(11%)
320°C	2.216	2.216	2.599	2.590
330°C	3.110	2.855	3.281	3.226
340°C	3.835	3.579	4.265	4.189
350°C	4.687	4.346	4.730	5.171

Tabla 6.2. Resultados de velocidad específica para los catalizadores Mo/Al-Ti (x) con x= 3 y 11 con soportes preparados por el método saturado y fluidizado.

R <sub>A</sub> (Moles de tiofeno/gramo de catalizador segundo)*E07					
CATALIZADORES NIQUEL MOLIBDENO/s-Al-Ti (x)					
Temperatura	Al-Ti (0%)	s-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (7%)	s-Al-Ti (11%)	s-Al-Ti (25%)
260°C	3.338	5.224	5.795	6.306	4.091
270°C	4.758	6.323	7.329	8.265	5.965
280°C	6.818	8.522	9.775	10.260	8.096
290°C	8.257	10.226	12.613	13.227	10.567

Tabla 6.3. Resultados de velocidad específica para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x).

R <sub>A</sub> (Moles de tiofeno/gramo de catalizador segundo)*E07				
CATALIZADORES NIQUEL MOLIBDENO/Al-Ti (x)				
Temperatura	s-Al-Ti (3%)	f-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti(11%)	f-Al-Ti(11%)
260°C	5.224	5.539	6.306	6.729
270°C	6.323	7.585	8.265	9.641
280°C	8.522	10.316	10.260	12.173
290°C	10.226	12.527	13.227	15.616

Tabla 6.4. Resultados de velocidad de reacción específica para los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) con x= 3 y 11 con soportes preparados por el método saturado y fluidizado.

## 7. CALCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCION INTRINSECA

La actividad intrinseca de los catalizadores nos permite comparar catalizadores, cuyas áreas son diferentes.

Para calcular la actividad intrinseca o turnover (TOF) es necesario partir de la velocidad de reacción específica, en gramos mol de tiofeno por gramo de catalizador segundo, cuya ecuación (del apéndice 4) es:

$$(-R_A) = 4.261E - 07 * \frac{X_A}{W}$$

Una vez determinada la velocidad de reacción específica se puede determinar el TOF para un catalizador mediante las siguientes relaciones:

$$TOF = (-R_A) \left[ \frac{\text{Mol de tiofeno}}{g_{cat} * s} \right] * N \left[ \frac{\text{Molec. tiofeno}}{\text{Mol de tiofeno}} \right] * \left[ \frac{nm^2}{2.8 \text{ Atomo Mo}} \right] * \left[ \frac{10^{-18} m^2}{1 nm^2} \right] * \frac{1}{S_g} \left[ \frac{g_{sop}}{m^2} \right] * W \left[ \frac{g_{cat}}{g_{sop}} \right]$$

$$TOF = \frac{(-R_A) * 10^{-18} * N * W}{2.8 * S_g} = \frac{\text{Molec. tiofeno}}{\text{Atomo Mo} * s} \quad (1)$$

Donde:

N = Número de Avogadro

S<sub>g</sub> = Area superficial del soporte

Definiendo W como la relación de masa del catalizador al soporte, para 1.0 gramo de soporte tenemos:

$$W = \frac{1 \text{ gramo soporte} + X_g \text{ MoS}_2 + Y_g \text{ NiS}}{1 \text{ gramo soporte}} \quad (2)$$

Donde los gramos de MoS<sub>2</sub> (X<sub>g</sub> MoS<sub>2</sub>) y de NiS (Y<sub>g</sub> NiS) están dados por:

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

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



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

$$TOF = \frac{(-R_A) * 10^{-18} * N}{2.8 * S_g} \left[ 1 + \frac{2.8E18 * PM_{MoS_2} * S_g}{N} + \frac{2.8E18 * PM_{NiS} * S_g * 3}{7 * N} \right] \quad (5)$$

Reduciendo términos tenemos:

$$TOF = (-R_A) \left[ \frac{N}{2.8E18 * S_g} + PM_{MoS_2} + \left( \frac{3}{7} \right) PM_{NiS} \right] \quad (6)$$

Donde:

- (-R<sub>A</sub>) es la velocidad de reacción específica
- S<sub>g</sub> es el área superficial del soporte
- N es el número de Avogadro
- PM<sub>MoS<sub>2</sub></sub> es el peso molecular del MoS<sub>2</sub>
- PM<sub>NiS</sub> es el peso molecular del NiS

Por lo que a partir de la ecuación (6) se puede conocer la actividad específica (moléculas de tiofeno /átomo de Mo en la carga segundo) del catalizador en estudio.

Los valores obtenidos se presentan a continuación en las tablas 7.1 y 7.2 para los catalizadores Mo/Al-Ti (x) y los valores de los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) se muestran en la tablas 7.3 y 7.4.

R <sub>A</sub> (Moléculas de tiofeno/átomo de Mo en la carga segundo)*E04					
CATALIZADORES MOLIBDENO/s-Al-Ti (x)					
Temperatura	Al-Ti (0%)	s-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (7%)	s-Al-Ti (11%)	s-Al-Ti (25%)
320°C	2.817	2.9731	3.021	3.558	3.241
330°C	3.832	4.116	4.183	4.491	4.659
340°C	4.374	5.145	5.228	5.838	5.672
350°C	5.112	6.287	6.389	7.174	7.496

Tabla 7.1. Resultados de velocidad intrínseca para los catalizadores Mo/s-Al-Ti (x).

R <sub>A</sub> (Moléculas de tiofeno/átomo de Mo en la carga segundo)*E04				
CATALIZADORES MOLIBDENO/Al-Ti (x)				
Temperatura	s-Al-Ti (3%)	f-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (11%)	f-Al-Ti (11%)
320°C	2.9731	2.939	3.558	3.545
330°C	4.116	3.787	4.491	4.415
340°C	5.145	4.748	5.838	5.733
350°C	6.287	5.765	7.174	7.077

Tabla 7.2. Resultados de velocidad intrínseca para los catalizadores Mo/Al-Ti (x) con x= 3 y 11 con soportes preparados por el método saturado y fluidizado.

R <sub>A</sub> (Moléculas de tiofeno/átomo de Mo en la carga segundo)*E04					
CATALIZADORES NIQUEL MOLIBDENO/s-Al-Ti (x)					
Temperatura	Al-Ti (0%)	s-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (7%)	s-Al-Ti (11%)	s-Al-Ti (25%)
260°C	4.545	7.114	7.89	8.876	6.642
270°C	6.479	8.610	9.979	11.631	9.684
280°C	9.283	12.013	13.31	14.440	13.144
290°C	11.611	13.925	17.175	18.687	17.155

Tabla 7.3. Resultados de velocidad intrínseca para los catalizadores NiMo/s-Al-Ti (x).

R <sub>A</sub> (Moléculas de tiofeno/átomo de Mo en la carga segundo)*E04				
CATALIZADORES NIQUEL MOLIBDENO/Al-Ti (x)				
Temperatura	s-Al-Ti (3%)	f-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (11%)	f-Al-Ti (11%)
260°C	7.114	7.474	8.876	9.4706
270°C	8.610	10.234	11.631	13.569
280°C	12.013	13.913	14.440	17.133
290°C	13.925	16.902	18.687	21.978

Tabla 7.4. Resultados de velocidad intrínseca para los catalizadores NiMo/Al-Ti (x) con x= 3 y 11 con soportes preparados por el método saturado y fluidizado.

## 8. DETERMINACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION

Para una cinética a del tipo ley de potencia a partir de la velocidad de reacción

$$R_A = K C_A^n \quad (1)$$

Sacando el logaritmo de la ecuación anterior

$$\ln R_A = \ln K + n \ln C_A \quad (2)$$

Ecuación de Arrhenius:

$$\ln K = \ln A + \left( \frac{-E_A}{R T} \right) \quad (3)$$

Sustituyendo la ecuación de Arrhenius en la ecuación (2) obtenemos:

$$\ln R_A = \ln A + \left( \frac{-E_A}{R T} \right) + n \ln C_A \quad (4)$$

Considerando que durante la reacción que se lleva a cabo en un reactor diferencial el cambio de concentración es mínimo, entonces los siguientes términos pueden ser expresados de la siguiente manera:

$$\ln A + n \ln C_A = \left( C_A^n A \right) \quad (5)$$

Donde:

$$A' = A C_A^n = \text{cte.}$$

$$A' = \text{cte.}$$

La velocidad de reacción entonces quedaría definida como:

$$\ln R_A = \ln A' + \left( \frac{-E_A}{R T} \right) \quad (6)$$

Si graficamos el  $\ln R_A$  vs.  $(1/T)$  para cada catalizador, siendo T la temperatura de reacción, obtendremos una línea recta cuya pendiente nos dará la energía de activación correspondiente.

Los valores de la energía de activación se dan en la tabla 8.1 y en las figuras 8.1 y 8.2 se muestran las gráficas de el  $\ln R_A$  vs.  $(1/T)$  para los catalizadores de Mo/Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (x) respectivamente.

Energía de activación ( $E_a$ ) (—) Kilocalorias / mol							
	Al-Ti (0%)	s-Al-Ti (3%)	s-Al-Ti (7%)	s-Al-Ti (11%)	s-Al-Ti (25%)	f-Al-Ti (3%)	f-Al-Ti (11%)
Mo/Al-Ti (x)	15.99	18.10	18.10	17.41	19.98	16.53	17.17
NiMo/Al-Ti (x)	18.01	15.03	15.63	14.63	18.83	16.45	16.51

Tabla 8.1. Energías de activación de los catalizadores Mo/Al-Ti (x) y NiMo/Al-Ti (x)

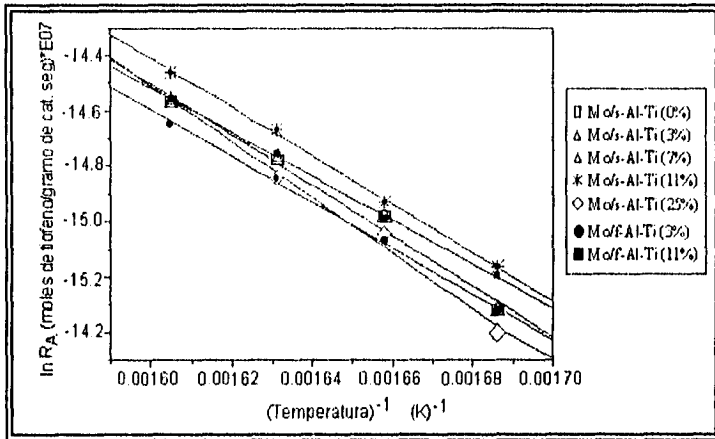


Figura 8.1 Curva de Arrhenius para los catalizadores Mo/Al-Ti (x).

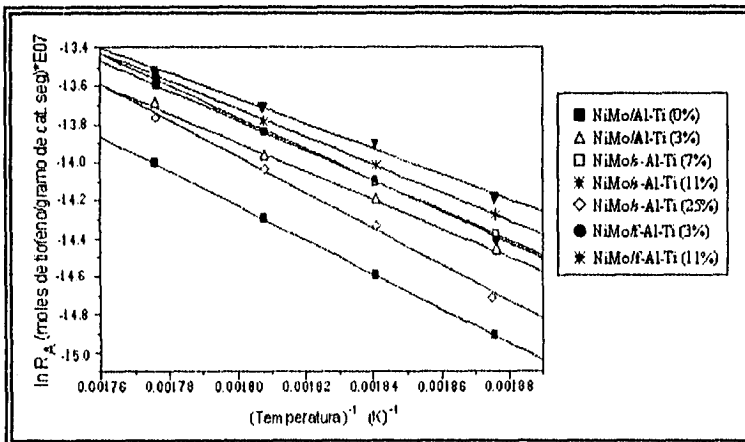


Figura 8.2. Curva de Arrhenius para los catalizadores NiMo/Al-Ti (x).

## 9. DETERMINACION DE LA RELACION S/Mo

Yosuki Okamoto y col. (83) realizaron un estudio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS) en catalizadores CoMo, en el cual proponen, que la relación S/Mo debe ser obtenida a partir de las especies sulfuradas en el catalizador, considerando la composición estequiométrica de las especies sulfuradas

El número total de átomos de azufre en la superficie del catalizador,  $S_T$ , se puede representar como en la ecuación (1).

$$S_T = S_{Ni} + S_{Mo} = (S_{Ni} / N_{Ni}) N_{Ni} + (S_{Mo} / N_{Mo}) N_{Mo} \quad (1)$$

Donde:

$S_{Ni}$  y  $S_{Mo}$  son el número de átomos de S atribuidos al Ni y Mo  
 $N_{Ni}$  y  $N_{Mo}$  representan el número de átomos de Ni y Mo en la superficie del catalizador

Además, la ecuación (1) puede ser derivada:

$$(S_T / N_{Mo}) = (S_{Ni} / N_{Ni}) (N_{Ni} / N_{Mo}) + (S_{Mo} / N_{Mo}) \quad (2)$$

Donde:

$(S_T / N_{Mo})$  corresponde a la relación (S/Mo)

$(N_{Ni} / N_{Mo})$  corresponde a la relación (Ni/Mo)

Las siguientes ecuaciones pueden ser obtenidas, suponiendo que en los catalizadores NiMo las especies sulfuradas formadas durante la sulfuración, tienen composiciones estequiométricas:

Para  $MoS_2$  y NiS:  $(S/Mo) = (1) * (Ni/Mo) + 2 \quad (a)$

Para  $MoS_2$  y  $Ni_3S_2$ :  $(S/Mo) = (2/3) * (Ni/Mo) + 2 \quad (b)$

*Ten confianza en tu propia capacidad.*

*Dentro de tí hay un espíritu  
capaz de alcanzar las estrellas.*

*Dentro de tí hay la capacidad  
de lograr tus metas  
y convertir en realidad tus sueños.*

*No escuches a los demás.*

*No temas la competencia.*

*Ni te preocupes si te equivocas.*

*De cada experiencia  
se gana sabiduría.*

*Ten fe en tí*

*y sigue adelante con confianza,  
creyendo plenamente  
en tu capacidad  
como la persona especial  
que has sido destinada a ser.*