

147

2eq.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CATALIZADORES DE Mo PROMOVIDOS POR  $TiO_2$ :  
SINTESIS Y CARACTERIZACION"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
R O J A S      L E O N      J U A N

MEXICO, D. F.

264338

EXAMENES DE  
FAC. DE QUIMICA

1998.

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 asignado**

Presidente	Prof. Cedeño Caero Luis
Vocal	Prof. Torres Lomeli María Cristina
Secretario	Prof. Gutiérrez Lara María Rafaela
1er. Suplente	Prof. Ruiz Trejo Rodolfo
2do. Suplente	Prof. Cenicerros Gómez Agueda Elena

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

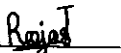
UNICAT, Laboratorio de Catálisis.  
Edificio E Facultad de Química.  
Circuito de la investigación científica.  
Ciudad Universidad.

**Asesor del tema**



M.C. Luis Cedeño Caero

**Sustentante**



Rojas León Juan

## AGRADECIMIENTOS

**A mis padres** Juan y Marcela por haber confiado en mi y por todo lo que me han dado.

**A mis hermanas:** Diana y Pili y **a mis sobrinos:** Nono, Chevo y Chiquito por la ayuda que me han brindado y por hacer el ambiente tan agradable en mi casa.

**A mi asesor M. en C. Luis Cedeño** por el apoyo y ayuda para realizar esta tesis.

**A Marcela** por haber compartido más de la mitad de la carrera conmigo.

**A los compañeros de la UNICAT** por su amistad y apoyo.

**Al convenio UNAM-IMP-PEMEX Refinación** por el apoyo brindado para la elaboración de este trabajo.

# ÍNDICE

## INTRODUCCIÓN

### CAPÍTULO I

<b>GENERALIDADES</b>	<b>1</b>
----------------------	----------

### CAPÍTULO II

#### PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de catalizadores	4
2.2 Reducción a temperatura programada de catalizadores oxidados	6
2.3 Sulfuración a temperatura programada y reducción de catalizadores sulfurados	8
2.4 Actividad catalítica	9
2.5 Difracción de rayos X	12

### CAPÍTULO III

#### RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Reducción a temperatura programada	
3.1.1 Serie de catalizadores Mo (1.4)	13
3.1.2 Serie de catalizadores Mo (2.8)	16
3.1.3 Serie de catalizadores Mo (4.2)	18
3.1.4 Catalizadores preparados por impregnación invertida	19
3.2 Reducción a temperatura programada de catalizadores sulfurados antes de reacción	
3.2.1 Catalizadores Mo (1.4) sulfurados a 400 °C	22
3.2.2 Catalizadores Mo (1.4) sulfurados a 500 °C	25
3.3 Reducción de catalizadores sulfurados a temperatura programada (TPR-S) después de reacción	
3.3.1 TPR-S de catalizadores Mo (1.4) sulfurados a 400 °C	27
3.3.2 TPR-S de catalizadores Mo (1.4) sulfurados a 500 °C	30
3.3.3 TPR-S de catalizadores Mo (2.8) sulfurados a 400 °C	32
3.3.4 TPR-S de catalizadores preparados por impregnación invertida	35
3.3.5 TPR-S de catalizadores Mo (4.2)	37
3.4 Actividad catalítica	
3.4.1 Serie de catalizadores Mo (1.4) sulfurados a 400 °C	41
3.4.2 Serie de catalizadores Mo (1.4) sulfurados a 500 °C	41
3.4.3 Serie de catalizadores Mo (2.8) sulfurados a 400 °C	42
3.4.4 Serie de catalizadores Mo (4.2) sulfurados a 400 °C	42

3.5 Sulfuración a temperatura programada	44
3.6 Caracterización Raman y difracción de rayos X	47
3.7 Discusión general	53
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>57</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>58</b>
<b>APÉNDICES</b>	
APÉNDICE I	60
APÉNDICE II	64

## INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla compuesta principalmente de hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno o metales pesados en su estructura. Aunque sólo se encuentran en pequeñas cantidades resultan perjudiciales para algunos procesos de purificación, además de repercutir en el medio ambiente. Por esto, el petróleo, primero pasa por una serie de procesos de refinación que consisten en separarlo en fracciones de acuerdo al punto de ebullición de cada una y , dentro de estos procesos se encuentra el hidrotratamiento que se lleva a cabo mediante el contacto de hidrogeno, fracciones de petróleo y catalizador en reactores de camas fijas o fluidizadas con el propósito de eliminar algunos de los compuestos dañinos.

El hidrotratamiento abarca una serie de reacciones: hidrosulfuración (HDS), hidrogenación, hidrodeoxigenación, hidrogenación e hidrodemetalación y estas reacciones no serian posibles sin el uso de catalizadores.

En la HDS se usan principalmente catalizadores de molibdeno (Mo) o tungsteno (W) soportados sobre alúmina y promovidos por un metal que puede ser cobalto o níquel. Sin embargo siempre se busca mejorar fórmulas para obtener combustibles con mejor calidad en condiciones menos drásticas que provoquen abatimiento de costos y eviten el exceso de contaminantes emanados a la atmósfera.

Actualmente se hace investigación sobre estos catalizadores de diferente manera: se modifica el soporte, promotor, forma de sintetizarlos o simplemente se hacen mezclas mecánicas entre estos.

Un estudio reciente<sup>1</sup> muestra resultados interesantes de actividad catalítica en mezclas mecánicas entre catalizadores que contienen titania y molibdeno; por esto el objetivo de este trabajo es preparar catalizadores de molibdeno, en alúmina, con diferente contenido de titania y caracterizarlos mediante pruebas de actividad catalítica (HDS de tiofeno) y técnicas termoanalíticas a fin de obtener información sobre el proceso de sulfuración y su relación con la actividad.

---

<sup>1</sup> Cedeño L., Ramírez J., y Gutiérrez A., Revista de la academia de Catálisis, Vol. 2 No 1, 1997, p. T94.

Los resultados de esta investigación contribuirán a mejorar la formulación de catalizadores para reacciones de hidrodesulfuración, ya que al obtenerlos y analizarlos se sabrá si pueden ser usados como tales, si se desechan o simplemente ayudan para seguir con otras investigaciones sobre este tema.

La tesis se ha dividido en tres capítulos; en el capítulo I se hace mención a estudios recientes sobre la investigación de catalizadores relacionados con Mo y  $TiO_2$  y su aplicación; en el capítulo II se habla del desarrollo experimental, primero de los pasos específicos para preparar los catalizadores a partir de compuestos más simples y después de las técnicas de caracterización como son: Reducción a Temperatura Programada de Óxidos y Sulfuros, pruebas de actividad catalítica mediante la reacción de HDS de tiofeno y por último una breve explicación de la Difracción de Rayos X; en el capítulo III se presentan y discuten los resultados experimentales que se obtuvieron en todas las caracterizaciones así como la relación entre ellos.



## CAPÍTULO I

### GENERALIDADES

Los procesos de hidrotratamiento (HDT) incluyen la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) hidrodesoxigenación (HDO), hidrodemetalación (HDM) y rompimiento de moléculas (hidrocraqueo) entre otros. El petróleo crudo contiene azufre en forma de sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofenos y para removerlos se usa el proceso HDS que requiere de catalizadores para llevarse a cabo.

Debido a la necesidad de procesar mayor cantidad de petróleo se han desarrollado diferentes tipos de catalizadores a lo largo del tiempo; sin embargo, los más utilizados para estos tipos de reacciones son los sulfuros de Mo promovidos por Ni o Co y soportados en un óxido metálico (normalmente alúmina) el cuál puede ayudar de diferentes maneras a la actividad catalítica, la selectividad, la resistencia mecánica o la vida promedio de los catalizadores.

Los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  han sido una buena alternativa en las reacciones de HDT ya que dependiendo del método de preparación, estos combinan las características de alta actividad catalítica y estabilidad térmica de catalizadores soportados en titania así como la gran área específica que presenta la alúmina<sup>1</sup>

Se han realizado algunos estudios donde se prepararon soportes para catalizadores de HDT de alúmina recubierta con titania y se obtuvo que mejoran las propiedades químicas del soporte conservándose las superficiales (área y porosidad)<sup>2</sup>.

Los catalizadores son sulfurados antes de usarse, ya que la fase activa es el sulfuro del metal usado en el catalizador; además pasan por un proceso de desactivación para que se ajuste el grado de sulfuración de la superficie del catalizador. La estructura del catalizador sulfurado es diferente al del óxido precursor ya que éste forma una estructura en la cual los átomos de azufre alternan con los átomos del metal<sup>3</sup> formando así los sitios activos.

<sup>1</sup> Sandoval Pifia Marcela, Tesis: "Actividad hidrodesulfuradora de catalizadores a base de W soportados en óxidos mixtos titania-alúmina preparados por el método sol-gel", UNAM, 1995, pp 4-5.

<sup>2</sup> González Cruz Martha, Tesis "Hidrotratamiento con catalizadores NiMo soportados sobre alúmina recubierta con titania", Universidad Veracruzana, 1993, p. 52.

<sup>3</sup> Topsoe H and Clausen B., Catalysis Reviews Science and Engineering, 1984, vol. 26 p. 395.

Los estudios hechos de Mo soportados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indican que el  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  fue completamente sulfurado mientras que el catalizador  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue parcialmente sulfurado produciendo especies de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ , además del  $\text{MoS}_2$  y la actividad de HDS del primero fue mayor que la del segundo<sup>3</sup>.

La presencia de la titanía en la alúmina facilita la reducción del  $\text{Mo}^{6+}$  al  $\text{Mo}^{4+}$  y se mejora la actividad inicial en la HDS de tiofeno y en la HYD de ciclohexeno<sup>4</sup>.

Con el fin de mejorar los catalizadores se han desarrollado numerosas investigaciones: modificando el promotor, el metal activo, el soporte o simplemente haciendo mezclas mecánicas entre catalizadores. Así se ha encontrado que los catalizadores a base de Mo y soportados en  $\text{TiO}_2$  para HDS de tiofeno resultan 4.4 veces más activos que los catalizadores tradicionales sobre alúmina<sup>5</sup>. Este efecto se ha atribuido a diferentes razones: aumento en la dispersión de la fase activa, incremento en la acidez superficial, un mejor grado de sulfuración del Mo o a un decremento en la interacción Mo- soporte.<sup>6</sup>

Se han hecho catalizadores soportados en mezclas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  para contrarrestar algunas desventajas de los óxidos simples como actividad y área específica; también se han hecho mezclas mecánicas entre catalizadores  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dando resultados interesantes de actividades que proponen que la  $\text{TiO}_2$  puede ser un promotor ya que se encontró un efecto sinérgico<sup>7</sup>. En la figura 1.1 se aprecia éste efecto, encontrado por Ramírez y colaboradores, en donde  $R_{\text{Mo}}$  es la relación  $(\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$  y  $R_i$  es la velocidad intrínseca en la reacción de HDS y en la cual se puede observar que la  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  prácticamente no es activa y el catalizador de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  convierte  $3 \cdot 10^{-4}$  moléculas de tiofeno por cada átomo de Mo presente en un segundo. Cuando se mezclan estos dos catalizadores ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en diferentes proporciones ( $R_{\text{Mo}}$ ) se obtiene una

<sup>3</sup> Okamoto, Journal of Catalysis, 1989, Vol. 120, pp 29-45.

<sup>4</sup> Delmon, Applied Catalysis, 1991, Vol. 75, pp 179-191.

<sup>5</sup> J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse and M. Lacroix, Applied. Catalysis, Vol. 52, 1989, pp 211-224.

<sup>6</sup> Cedeño L, Ramírez J, Gutiérrez, A, "El papel de la  $\text{TiO}_2$  sobre catalizadores de Mo para HDT" Revista de la academia de catálisis, Vol. 2 No 1, 1997, p. T94.

<sup>7</sup> Ramírez J, Cedeño L, and Busca G. "The role of titania in Mo based hydrodesulfuration catalysts modified with  $\text{TiO}_2$ . Enviado para publicar en Journal of Catalysis, (1998).

actividad mayor a la contribución proporcional al contenido de cada uno, que representa la línea recta punteada de la figura 1.1. Este incremento en la actividad es atribuible al papel promotor de la titania, dado que ésta promueve<sup>7</sup> la formación de una mayor cantidad de sitios activos. Por lo cual resulta de gran interés buscar las condiciones adecuadas para aprovechar el papel promotor de la titania en catalizadores para hidrotratamiento a base de molibdeno.

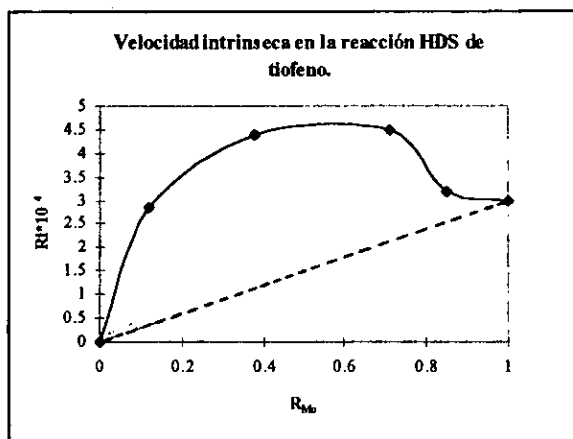


Figura 1.1 Efecto sinérgico de la mezcla de catalizadores  $Mo/Al_2O_3 - TiO_2/Al_2O_3$

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan las técnicas y procedimientos experimentales mediante los cuales se prepararon y caracterizaron los catalizadores. Primero se impregnó el Mo a la alúmina y después a este catalizador se le impregnó  $\text{TiO}_2$  en diferentes cantidades. Se prepararon tres series de catalizadores con carga de 4.2, 2.8 y 1.4 átomos de Mo/  $\text{nm}^2$ . De acuerdo a los resultados obtenidos por Ramírez y colaboradores el máximo punto del efecto sinérgico (figura 1.1) corresponde a un bajo porcentaje de  $\text{TiO}_2$  en el catalizador, a partir de esto se decidió preparar catalizadores con 0, 2, y 6% en peso de  $\text{TiO}_2$ , además de 0.5% para la serie Mo(2.8). También se prepararon catalizadores por impregnación invertida, es decir, a la alúmina primero se le impregnó  $\text{TiO}_2$  en diferentes porcentajes y después molibdeno de tal forma que la carga fuera de 2.8 átomos de Mo/ $\text{nm}^2$ , esto se hizo con el fin de comparar los catalizadores preparados por diferente técnica.

La caracterización se llevó a cabo por las técnicas de: Reducción a Temperatura Programada de óxidos (TPR) y sulfuros (TPR-S), Sulfuración a Temperatura Programada (TPS), Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X y actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno.

#### 2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores se prepararon por el método de volumen de poros, que consiste en agregar gota a gota la solución de la sal precursora al soporte en un volumen igual al de poros.

Se utilizó como soporte  $\gamma$ -Alúmina comercial con un área específica de 188  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poros de 0.7  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; se molió en el mortero hasta obtener un polvo malla 40 y después, para limpiarla, se calcinó a 500°C durante 18 horas.

Primero se impregnó, la alúmina, con solución de heptamolibdato de amonio, después se dejó madurar por 2 horas a temperatura ambiente, con el fin de alcanzar uniformidad de concentración en la superficie, posteriormente se puso en un horno de convección a 100°C

durante 18 h para evaporar el disolvente y finalmente se calcinó a 500°C durante 4 h para formar el  $\text{MoO}_3$ . La secuencia de preparación se muestra en la figura 2.1.

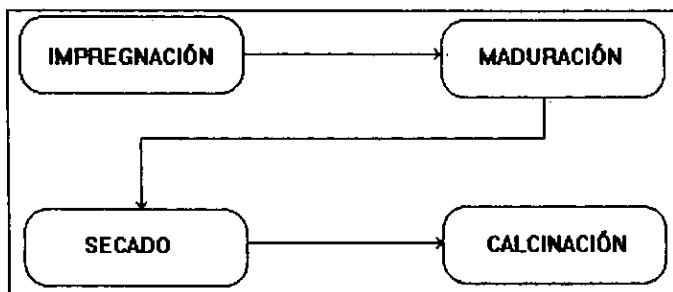
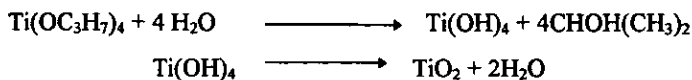


Figura 2.1 Diagrama de preparación de catalizadores

El  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  se impregnó con una solución de isopropóxido de titanio en alcohol n-propílico y también se usó el método de volumen de poros, los pasos fueron:

1. **Impregnación:** se considero constante el volumen de poros y el cálculo para la solución de isopropóxido de titanio fue en base a  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ .
2. **Maduración.** Se llevó a cabo durante 4 h.
3. **Humidificación.** Se hizo en una columna de lecho fluidizado haciéndole pasar aire húmedo durante 24 h con el fin de formar el hidróxido de titanio.
4. **Secado.** Durante 24 h se dejó en la estufa a  $100^\circ\text{C}$ .
5. **Calcinación.** Se hizo durante 4 horas a  $500^\circ\text{C}$  con el fin de formar  $\text{TiO}_2$ . Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Se prepararon tres series de catalizadores con una carga de: 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  y diferente contenido de titanía como se indica en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Catalizadores preparados

Catalizador	Carga de Mo(átomos/nm <sup>2</sup> )	% de TiO <sub>2</sub>
Mo(1.4)-0% T	1.4	0
Mo(1.4)-2%T	1.4	2
Mo(1.4)-6%T	1.4	6
Mo(2.8)-0% T	2.8	0
Mo(2.8)-0.5%T	2.8	0.5
Mo(2.8)-2%T	2.8	2
Mo(2.8)-6%T	2.8	6
Mo(4.2)-0% T	4.2	0
Mo(4.2)-2%T	4.2	2
Mo(4.2)-6%T	4.2	6

## 2.2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) DE CATALIZADORES OXIDADOS

Existe una variedad de técnicas termoanalíticas para caracterizar sólidos, las cuales se basan en monitorear una muestra sometida a velocidad de calentamiento constante, en un flujo de un gas determinado por la técnica. Puesto que los cambios térmicos están en función de muchos factores tales como naturaleza del sólido, atmósfera que lo rodea, velocidad de flujo y resistencia a la transferencia de masa entre otros, se puede obtener un termograma que da información del sólido en función de la temperatura.

Esta técnica se usa para caracterizar catalizadores en su forma oxidada y principalmente proporciona información estructural de las especies presentes.

El equipo que se usó fue armado en el laboratorio (ver figura 2.2) y esta formado principalmente de:

- Horno con controlador de temperatura.
- Un espectrofotómetro Perkin Elmer en el cual se trabaja en la región ultravioleta a una longitud de onda de 200 nm para detectar únicamente  $H_2S$ .
- Un detector de termoconductividad (TCD) que mide la diferencia de concentraciones de hidrogeno entre la entrada y la salida del reactor de acuerdo a su conductividad térmica.
- Un sistema de registro donde aparecen graficadas las señales del TCD y UV.
- Un reactor tubular de cuarzo en forma de U que soporta temperaturas superiores a  $1000^{\circ}C$ .
- Una trampa de zeolita para atrapar el agua generada durante la reacción y que no la registre el TCD.

En la técnica TPR de óxidos primero se hace un pretratamiento al catalizador para garantizar que este totalmente oxidado, calentando hasta  $500^{\circ}C$  durante dos horas y pasando un flujo de aire; después se hace la reducción pasando un flujo de  $H_2/Ar$  por el catalizador durante el tiempo necesario para llegar a  $1000^{\circ}C$  a una velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) de  $10^{\circ}C/min$ .

La técnica experimental es la siguiente: se ponen 0.25g del catalizador en un reactor de cuarzo, se le hace pasar aire con un flujo aproximadamente de  $25 mL/min$  y se programa el controlador de temperatura para que caliente a  $500^{\circ}C$  durante 2 horas a una  $\beta$  de  $10^{\circ}C/min$ . Después se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se pasa la mezcla de  $H_2/Ar$  por el reactor y el detector de termoconductividad (TCD), se deja estabilizar por lo menos durante una hora, se programa el controlador de temperatura de tal modo que caliente hasta  $1000^{\circ}C$  a una  $\beta$  de  $10^{\circ}C/min$ . Una vez estabilizado el TCD, se corre el programa registrando la señal. Cuando termina el programa de calentamiento se hace pasar  $Ar$  o  $N_2$  por el reactor mientras se enfría hasta temperatura ambiente.

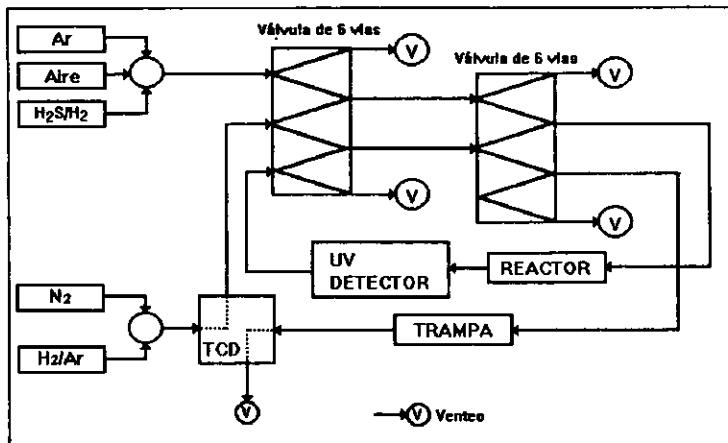


Figura 2.2 Diagrama del equipo TPR.

### 2.3 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS) Y REDUCCIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS (TPR-S)

La reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S) es similar a la TPR de óxidos pero se aplica a catalizadores sulfurados, por esto primero se explicará la técnica de sulfuración.

El equipo utilizado es el mismo que para la reducción a temperatura programada de óxidos y como se aprecia en la figura 2.2 en este equipo se puede variar la técnica de acuerdo al gas que fluya por el reactor. Los pasos a seguir para la sulfuración a temperatura programada se mencionan a continuación.

- Poner 0.25g de catalizador en el reactor y colocarlo en el equipo.
- Colocar las válvulas de forma que fluya por el reactor Ar y por la trampa N<sub>2</sub>; prender el reóstato para activar la zeolita
- Después de 30 min., en el espectrofotómetro ajustar la absorbancia mínima a cero, la máxima a 3.0 y la longitud de onda a 200 nm.
- Cambiar el flujo de Ar por el de H<sub>2</sub>S a 10mL/ min y empezar a registrar la señal.
- Esperar a que la absorbancia sea constante a temperatura ambiente.



- Programar el controlador de temperatura para que caliente a una velocidad de 10 °C/min hasta 400 °C durante 30 min.

- Empezar el programa de calentamiento y apagar el réostato.

Cuando termina el programa de calentamiento se cambia el flujo de H<sub>2</sub>/Ar por el de Ar y se procede a la reducción de sulfuros, para esta reducción se sigue el mismo procedimiento que para la de óxidos, sólo que además se registra la señal del ultravioleta para que detecte el H<sub>2</sub>S generado.

La reducción de sulfuros después de reacción se hace exactamente igual que la reducción de sulfuros sin reacción. Se inicia colocando en el reactor la cantidad de catalizador que proviene del equipo de hidrodesulfuración, después se le hace fluir Ar durante aproximadamente 15 min y se procede a la reducción.

#### 2.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La prueba de actividad catalítica es otra forma de caracterizar catalizadores, la cuál se basa en hacer reaccionar un compuesto determinado sobre el catalizador activado. Este compuesto debe ser alguno de los que se hidrodesulfuran en las refinerías y no debe ser tan reactivo, pero tampoco muy inerte, sino que sea representativo del proceso industrial.

La reacción llevada a cabo fue la hidrodesulfuración de tiofeno la cual se representa en la figura 2.3.

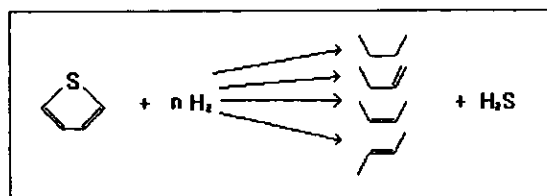


Figura 2.3 Esquema de reacción de la HDS de tiofeno

La reacción de HDS de tiofeno se llevo a cabo en un equipo a presión atmosférica compuesto básicamente por tres partes: alimentación, reacción y análisis de productos (ver figura 2.4).

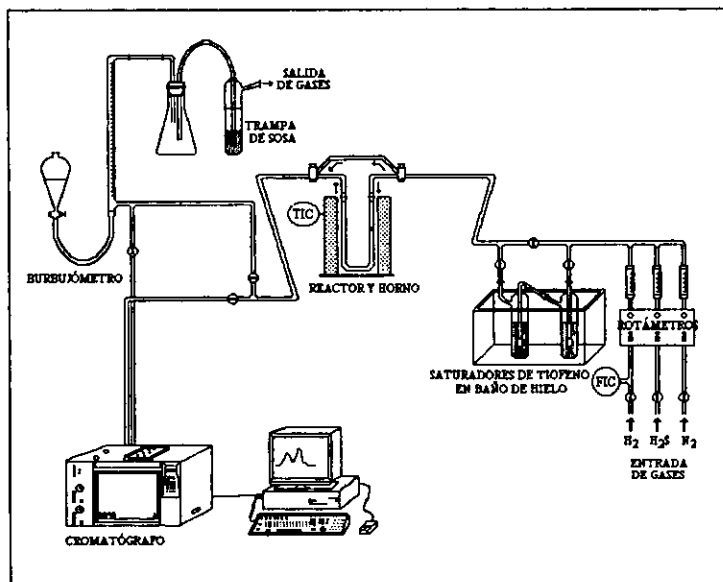


Figura 2.4 Diagrama del equipo de hidrodesulfuración a presión atmosférica.

**Alimentación.** Esta parte consiste de la alimentación de gases  $N_2$ ,  $H_2$  y  $H_2S$  provenientes de los tanques de almacenamiento; el  $H_2$  se alimenta mediante un controlador de flujo y el  $N_2$  y  $H_2S$  mediante rotámetros. En esta parte hay dos saturadores de hidrogeno que contienen tiofeno y que deben estar a  $2\text{ }^\circ\text{C}$  durante la reacción para obtener una concentración de tiofeno en  $H_2$  similar a la de procesos industriales.

**Reacción.** En esta parte se encuentra el reactor de vidrio que tiene un plato poroso para contener el catalizador y un termopozo donde se introduce el termopar para medir la temperatura. El reactor se introduce en un horno que esta conectado a un controlador e indicador de temperatura el cual permite mantener la temperatura constante del catalizador.

**Análisis de productos.** Los gases después de reaccionar pasan a un cromatógrafo HP 5890 donde se separan los compuestos obtenidos, este equipo usa una columna HP ultra 1 de 30 m de longitud. El cromatógrafo es controlado por una computadora.

Para hacer la prueba de actividad se siguen los siguientes pasos:

1. Pesar 0.25 g del catalizador.
2. Vaciarlo en un reactor de vidrio y colocar este en el equipo de hidrodesulfuración.
3. Subir el horno y pasar la mezcla  $H_2S/H_2$  (15% de  $H_2S$ ) para sulfurar el catalizador a 400 °C durante 4 horas con un flujo de 20 mL/min; esta parte corresponde a la activación del catalizador.
4. Después de las 4 horas bajar la temperatura a 300 °C y pasar la mezcla de  $H_2$  saturado de tiofeno.
5. Dejar la reacción hasta que el catalizador se desactive (aproximadamente 24 h). Esto sucede cuando la conversión de tiofeno permanece constante; después bajar la temperatura 20 °C y mantenerla hasta que la conversión sea constante; este procedimiento se repite para varias temperaturas y al final se regresa a la temperatura inicial con el objetivo de comprobar si el catalizador estaba realmente desactivado. Con los datos de conversión se obtiene una gráfica de desactivación como la mostrada en la figura 1.4.

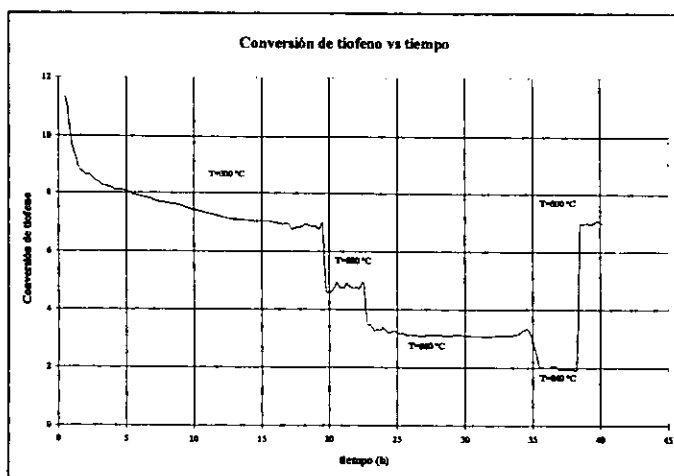


Figura 2.5 Desactivación del catalizador 2.8-0%T.

## 2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A una muestra se le hace incidir un haz de rayos X, el cual difracta al rayo con una orientación al azar de dichos cristales, así se asegura que algunas de las partículas están orientadas junto con el haz. Se utiliza un equipo de rayos X para identificar los elementos de una muestra a analizar. Para su preparación el catalizador se debe hacer lo mas fino posible y para esto se utiliza un mortero. El polvo se deposita en el portamuestras de tal forma que quede adherido en el recuadro. Posteriormente se coloca dentro del aparato de rayos-X y en la computadora del equipo se programa lo que se desea analizar.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de las técnicas de caracterización: TPR, TPR-S antes y después de reacción, espectroscopía Raman y difracción de rayos X; cabe señalar que la técnica de sulfuración a temperatura programada (TPS) se aplicó únicamente a la serie Mo (1.4) al igual que la reducción de sulfuros (TPR-S) antes de reacción. Por otro lado se tienen resultados de rayos X sólo para el catalizador Mo (1.4)-6%T, esto debido a la disposición del equipo.

También se presentan resultados de catalizadores que se prepararon por impregnación invertida, es decir que el Mo se impregnó a el soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente impregnada con  $\text{TiO}_2$ .

#### 3.1 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

En esta sección se analiza y discute los resultados obtenidos de la TPR de los catalizadores. Esta prueba se les hizo a los catalizadores con el fin de observar qué especies, a qué temperatura y qué tanto se reducían. Para mayor facilidad se ha nombrado a los catalizadores preparados (tabla 2.1) únicamente por la carga de Mo seguida del contenido de titania ya que todos fueron soportados en alúmina.

##### 3.1.1 SERIE DE CATALIZADORES Mo (1.4)

En la figura 3.1 se muestran los termogramas de reducción a temperatura programada de los catalizadores en su forma oxidada. En estos se observan dos picos o regiones, el primero entre temperaturas que van de 350 a 450 °C, el cuál corresponde a la reducción de especies de Mo octaédricas y el segundo entre 700 y 900 °C a especies tetraédricas; entre estas dos regiones hay otra que corresponde a la reducción de especies de Mo poliméricas<sup>1</sup> o segregadas.

<sup>1</sup> López Cordero, Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores de  $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, vol. 198, p. 569.

De acuerdo a los consumos de  $H_2$  que se presentan en el cuadro 3.1, el primer pico presenta un consumo mínimo para el catalizador 1.4-2%T y un consumo máximo para el catalizador 1.4-6%T lo que indica que la titania en gran cantidad provoca un aumento en especies de Mo octaédricas. En el segundo pico el consumo de  $H_2$  disminuye conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$ ; al parecer ésta interacciona con el Mo provocando un aumento en la fracción de especies octaédricas y una disminución en las tetraédricas.

En el cuadro 3.1 se observa que la presencia de  $TiO_2$  provoca un desplazamiento en la temperatura máxima del primer pico hacia temperaturas menores, pero para el segundo permanecen prácticamente iguales, por tanto se tienen especies octaédricas más fáciles de reducir.

Tabla 3.1 Temperaturas máximas y consumo de  $H_2$  de la serie Mo (1.4)

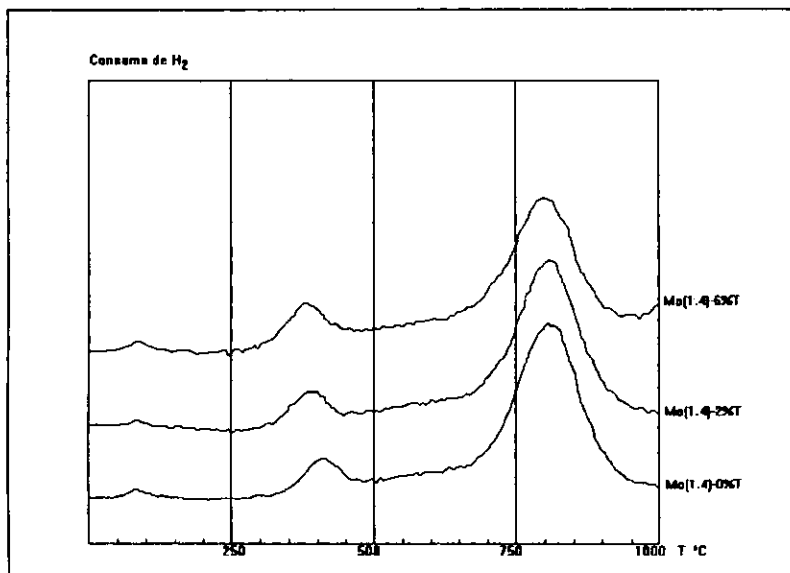
Catalizador	Temperatura máxima ° C		Consumo de $H_2$ (nmoles)			
	1er pico	2° pico	total	1er pico	2° pico	polim
1.4-0% T	410	805	0.1983	0.01929	0.12909	0.04997
1.4-2% T	390	805	0.1913	0.01877	0.12269	0.04983
1.4-6%T	380	800	0.2029	0.02281	0.11798	0.06211

El grado de reducción total (GRT) que se presenta en el cuadro 3.2 y que se obtuvo a partir del contenido de las especies reducibles en el catalizador ( $MoO_3$  y  $TiO_2$ ), disminuye conforme aumenta el contenido de titania lo cual no concuerda con el consumo de  $H_2$  experimental, pero sí con el grado de reducción considerando únicamente al Mo (GR-Mo) como especie reducible.

De esta manera, la reducción es debida principalmente a este elemento, pero no únicamente, ya que en el catalizador 1.4-6%T se observa un aumento en la señal de consumo de  $H_2$  a altas temperaturas ( $900^\circ C$ ) lo cual es característico de un cambio cristalográfico para la titania al pasar de su fase anatasa a su fase rutilo.

Entre los picos o regiones antes descritos se encuentra un consumo de  $H_2$ , que corresponde a reducción de especies poliméricas de Mo y prácticamente es constante para los

catalizadores 1.4-0%T y 1.4-2%T lo que indica la reducción de  $\text{TiO}_2$  ya que por la forma de integrar el termograma se consideró el  $\text{H}_2$  correspondiente a Mo polimérico como la diferencia entre el consumo total y la suma de los dos picos.



**Figura 3.1 Termogramas TPR de la serie Mo (1.4)**

A partir de los resultados de la relación de  $\text{H}_2/\text{Mo}$  y de acuerdo a la reacción de reducción del  $\text{MoO}_3$ , se puede obtener el estado de oxidación ( $x$ ) que alcanza el Mo; y dados los resultados de la tabla 3.2 se observa que disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  lo que indica que ésta provoca algunas especies que no se reducen aunque también algunas que se reducen a temperaturas menores dado el corrimiento del primer pico en los termogramas.

En la siguiente reacción, 6 es el número de oxidación del Mo en el  $\text{MoO}_3$ , b es el coeficiente estequiométrico del  $\text{H}_2$  y del  $\text{H}_2\text{O}$  y el valor que se obtiene de la diferencia:  $6-2b$  es igual al estado de oxidación ( $x$ ) que alcanza el Mo y el cual aparece en las tablas 3.2, 3.4 y 3.6

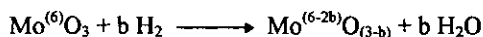


Tabla 3.2 Grados de reducción de la serie Mo (1.4)

Catalizador	GRT	GR-Mo	H <sub>2</sub> /Mo	Mo <sup>(x)</sup>
1.4-0%T	64.01	64.01	1.92	2.16
1.4-2% T	44.06	63.54	1.90	2.2
1.4-6%T	28.12	70.96	2.12	1.76

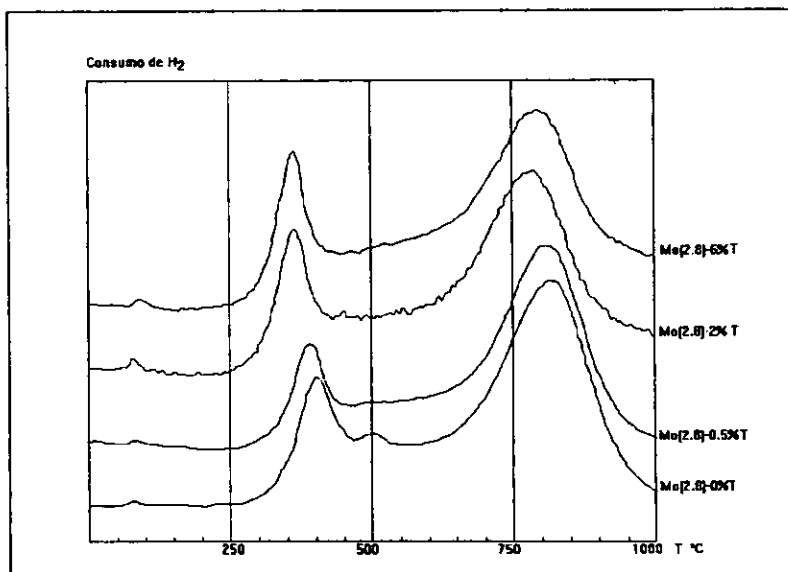


Figura 3.2 Termogramas TPR de la serie Mo (2.8)

### 3.1.2 SERIE DE CATALIZADORES Mo (2.8)

En la figura 3.2 se presentan los termogramas de TPR para la serie 2.8. En esta figura se observa un corrimiento de la temperatura máxima del primer pico conforme aumenta el contenido de titania, como se muestra también en el cuadro 3.3 lo que indica una interacción más débil entre Mo octaédrico y soporte; sin embargo los resultados cuantitativos indican que el contenido mayor de estas especies es para el catalizador sin TiO<sub>2</sub> seguido del 2.8-6%T y 2.8-2%T.



El catalizador que presentó mayor consumo de  $H_2$  en la segunda región fue el 2.8-0%T seguido del 2.8-2%T y 2.8-6%T. Las especies octaédricas se reducen a un estado de oxidación equivalente a las especies tetraédricas por lo que el consumo de  $H_2$  de la segunda región se debe a la reducción de ambas especies por esto siempre presenta un consumo mayor. La tendencia de reducción de la primera región no concuerda con la segunda lo que significa que el catalizador con mayor contenido de especies tetraédricas fue el 2.8-2%T seguido del 2.8-0%T, 2.8-0.5%T y 2.8-6%T.

Tabla 3.3 Temperaturas máximas y consumo de  $H_2$  de la serie Mo (2.8)

Catalizador	Temperatura máxima °C		Consumo de $H_2$ (mmoles)			
	1er pico	2° pico	total	1er pico	2° pico	polim
2.8-0% T	400	810	0.3770	0.06814	0.1961	0.1128
2.8-0.5% T	380	810	0.3058	0.04813	0.1558	0.1018
2.8-2% T	360	785	0.3773	0.06386	0.1956	0.1178
2.8-6%T	355	790	0.3641	0.06686	0.1706	0.1266

Entre las regiones antes mencionadas se encuentra un consumo de  $H_2$  que se debe a la reducción de especies poliméricas, como ya se ha mencionado, en esta zona se encuentra un pequeño pico únicamente para el catalizador 2.8. Al parecer la titania aumenta la dispersión del Mo polimérico, puesto que disminuye la cantidad de éste como se observa en el cuadro 3.3, a excepción del catalizador 2.8-6%T pues parte de este consumo se debe a la reducción de la  $TiO_2$ .

Se obtuvo el GRT y el GR-Mo los cuales se muestran en el cuadro 3.4; la secuencia que sigue el GRT de esta serie no coincide con la de consumo de  $H_2$  experimental ya que el catalizador 2.8-6%T tiene mayor consumo que el 2.8-0.5%T. El GR-Mo es más congruente con este consumo si se considera que en el catalizador 2.8-6%T también se reduce  $TiO_2$  como se alcanza a apreciar en el termograma.

Tabla 3.4 Grados de reducción de la serie Mo (2.8)

Catalizador	GRT	GR-Mo	H <sub>2</sub> /Mo	Mo <sup>(x)</sup>
2.8-0% T	64.54	64.54	1.93	2.14
2.8-0.5% T	49.61	52.56	1.57	2.86
2.8-2% T	53.39	65.95	1.97	2.04
2.8-6%T	37.16	67.18	2.01	1.98

La relación H<sub>2</sub>/Mo aumenta conforme se incrementa el contenido de TiO<sub>2</sub> a excepción del catalizador 2.8-0.5 donde se puede apreciar que poca titania provoca una disminución del grado de reducción. Esto hace suponer que la TiO<sub>2</sub> en esta proporción interacciona con Mo y alúmina formando especies difíciles de reducir.

### 3.1.3 SERIE DE CATALIZADORES Mo (4.2)

En la figura 3.3 se observan los termogramas de TPR de la serie 4.2 en su forma oxidada. En la primera región, que corresponde a especies de Mo octaédrico como ya se ha mencionado, los resultados cuantitativos indican que el mayor consumo de H<sub>2</sub> es para el catalizador sin titania (4.2-0%T) seguido del 4.2-6%T y del 4.2-2%T como se muestra en el tabla 3.5.

Tabla 3.5 Temperaturas máximas y consumo de H<sub>2</sub> de la serie Mo (4.2)

Catalizador	Temperatura máxima ° C		Consumo de H <sub>2</sub> (mmoles)			
	1er pico	2° pico	total	1er pico	2° pico	polim
4.2-0% T	400	800	0.5435	0.1077	0.2995	0.1362
4.2-2% T	385	805	0.4830	0.0927	0.2452	0.1450
4.2-6% T	375	800	0.5144	0.0933	0.2558	0.1682

La tendencia de consumo de H<sub>2</sub> para la segunda región fue la misma que para la primera. A temperaturas altas (900-950 °C) el consumo de H<sub>2</sub> aumenta conforme aumenta el contenido

de titania, esta reducción se debe al cambio de fase pero sólo se nota un poco debido a que el programa de calentamiento termina en 1000 °C.

Entre las regiones antes descritas hay una zona donde hay un pequeño pico que desaparece conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$  y se debe al Mo segregado pues primero se cubre una monocapa sobre la alúmina y después al estar en exceso comienza a segregarse. Esto indica que la titania promueve una mayor dispersión del Mo polimérico.

Se observa también que la temperatura máxima de la primera región disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{TiO}_2$ , lo que indica una interacción más débil entre Mo octaédrico y alúmina, pero al parecer la titania también interacciona con este Mo ya que si bien la reducción se da a temperaturas menores la cantidad de estas especies disminuye con el contenido de ésta teniendo un valor mínimo para el catalizador 4.2-2%T.

Tabla 3.6 Grados de reducción de la serie Mo (4.2)

Catalizador	GRT	GR-Mo	$\text{H}_2/\text{Mo}$	$\text{Mo}^{(x)}$
4.2-0% T	65.18	65.18	1.95	2.1
4.2-2% T	51.95	58.94	1.76	2.48
4.2-6%T	43.00	66.18	1.98	2.04

En la tabla 3.6 se muestra el GRT para la serie Mo (4.2), e indica que conforme se aumenta titania a los catalizadores se reducen menos especies, sin embargo el consumo de hidrogeno no presenta esa tendencia puesto que el máximo lo presenta el catalizador 4.2-0%T y el mínimo el 4.2-2%T lo que indica que la  $\text{TiO}_2$  hace más fácil la reducción, pues las temperaturas máximas de los termogramas disminuyen, pero también provoca la formación de especies de  $\text{TiO}_2$  y Mo difíciles de reducir a estas condiciones. sobre todo cuando se agrega en una proporción de 2%.

### 3.1.4 CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACIÓN INVERTIDA

Con el propósito de comparar los resultados de los catalizadores preparados se caracterizaron por TPR dos catalizadores preparados por impregnación invertida. Estos

tienen 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> pero sobre un soporte mixto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> con diferente contenido de TiO<sub>2</sub> (3 y 11%). Los termogramas se muestran en la figura 3.4 y se observa que el Mo segregado desaparece cuando se agrega TiO<sub>2</sub> a la alúmina mientras que el primer pico para el catalizador con 3% permanece a 400 °C para el de 11% se recorre aproximadamente 85 °C y aparece en 315 °C. El segundo pico tiene la misma tendencia sólo que el corrimiento es de 50 °C.

Aunque el desplazamiento en los picos se puede interpretar como que estas especies se reducen más fácilmente, los resultados cuantitativos indican que la mayor cantidad de especies reducibles fue para el catalizador con 3% de TiO<sub>2</sub>. El consumo total y de cada pico se observan en la tabla 3.7 para los catalizadores de referencia.

Tabla 3.7 Temperaturas máximas y consumo de H<sub>2</sub>

Catalizadores	Temperatura máxima ° C		Consumo de H <sub>2</sub> (mmoles)			
	1er pico	2ºpico	Total	1er pico	2º pico	polim
Mo(2.8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	810	0.3770	0.06814	0.1961	0.1128
Mo(2.8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (3%)	400	810	0.4108	0.0762	0.2080	0.1265
Mo(2.8)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> (11%)	315	750	0.3723	0.06726	0.2018	0.1033

Todos estos resultados muestran, en general, que la presencia de la TiO<sub>2</sub> promueve una mayor reducibilidad de las especies de Mo, así como que este efecto se consigue tan solo con una pequeña cantidad de ésta (2%), cuando es agregada encima del Mo. En las figuras 3.2 y 3.4 se observa que el termograma del catalizador soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub> es el que presenta mayor desplazamiento de los picos correspondientes a Mo octaédrico y tetraédrico, sin embargo parece que la TiO<sub>2</sub> provoca también la presencia de algunas especies que son difíciles de reducir, ya que no presenta el mayor consumo de H<sub>2</sub>.

De acuerdo a los resultados de la TPR la adición de titania a los catalizadores permite disminuir la temperatura máxima de la primera región, lo cual implica que disminuye la interacción Mo - soporte, sin embargo también disminuye el grado de reducción total sobre todo si se pone en pequeña cantidad, por lo tanto la cantidad de especies que se reducen es menor pero más fácil.

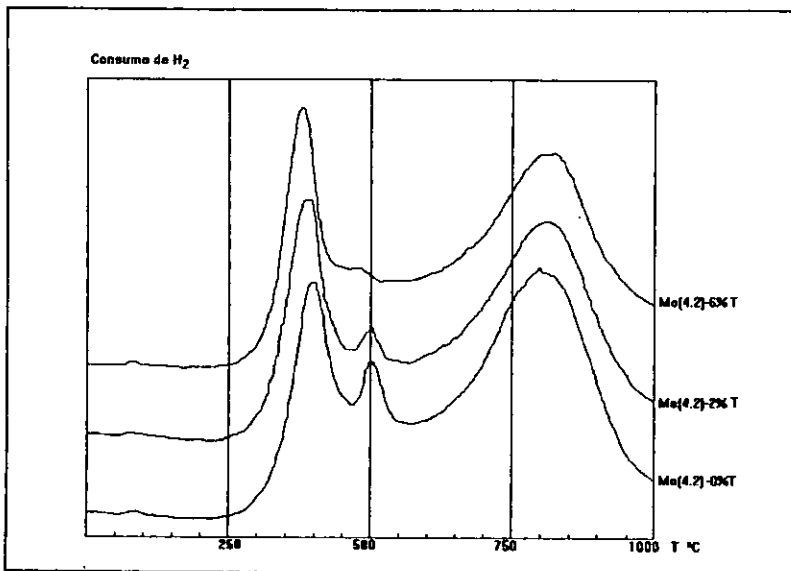


Figura 3.3 Termogramas TPR de la serie Mo (4.2)

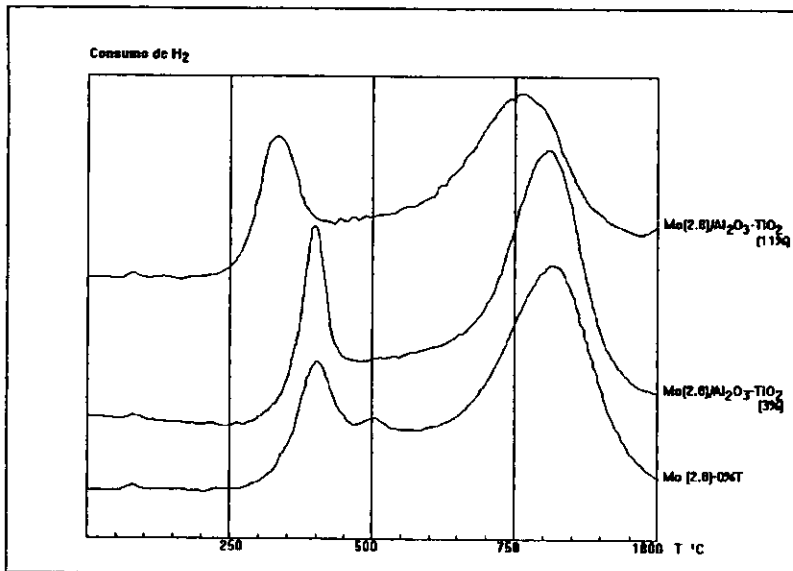


Figura 3.4 Termogramas TPR de los catalizadores preparados por impregnación invertida

### 3.2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CATALIZADORES SULFURADOS ANTES DE REACCIÓN

Esta técnica se hizo con el fin de comparar el proceso de reducción de sulfuros de los catalizadores sin reacción de la serie Mo (1.4), sulfurada a temperaturas de 400 y 500 °C con una mezcla de 5% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> durante 30 min. Con el propósito de hacer más fácil la descripción y análisis de los termogramas se dividieron en tres regiones:

Región I. Comprende temperaturas entre 25-300 °C; esta región se debe a la reducción del azufre quimisorbido, principalmente en los bordes del MoS<sub>2</sub>, denominado Sx ya que no es azufre estequiométrico ni elemental<sup>2</sup>.

Región II. Abarca la zona intermedia del termograma entre temperaturas de 350-750 °C. En esta zona se reducen grupos S-H superficiales.

Región III. Es la última parte del termograma entre temperaturas de 750-1000 °C. Esta área se debe principalmente a la reducción del MoS<sub>2</sub>.

Cabe señalar que en esta técnica se registran señales simultáneas de consumo de H<sub>2</sub> (TCD) y producción de H<sub>2</sub>S (UV).

#### 3.2.1 CATALIZADORES Mo (1.4) SULFURADOS A 400 °C

En la figura 3.5 se presentan los termogramas TPR-S de la serie 1.4 sulfurada a 400 °C, en estos se observa que en cada región de consumo de H<sub>2</sub> hay otra similar para producción de H<sub>2</sub>S aunque esta última aparece aproximadamente 20 °C antes que la del TCD.

En los catalizadores 1.4-2%T y 1.4-6%T hay un desplazamiento del primer pico hacia temperaturas mayores; esto indica que el Sx quimisorbido interacciona más con el catalizador pero sólo cuando existe poca titania. Por otro lado se tiene que en esta región el

<sup>2</sup> Moulijn J.A., "A temperature- Programmed Reduction Study of Sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hidrodesulfuration Catalysis", Journal of Catalysis, Vol. 121, 1990 pp 41.

catalizador 1.4-2%T es el que presentó menor consumo de  $H_2$  y menor producción de  $H_2S$  lo que significa que las especies formadas entre Mo, alúmina y  $TiO_2$  son difíciles de sulfurar. El catalizador 1.4-0% es el que presentó mayor producción de  $H_2S$  en las tres regiones, pero el que presentó mayor consumo de  $H_2$  fue el 1.4-6%. Esto indica que la  $TiO_2$  probablemente se redujo y por eso este consumo mayor, además si analizamos los resultados de la tabla 3.8 vemos que en la segunda y tercera región se nota más la diferencia en el consumo de  $H_2$  entre el catalizador 1.4-6%T y el 1.4-0%T, lo cual indica que la  $TiO_2$  se reduce a temperaturas altas como se reporta en la literatura.

Tabla 3.8 Resultados TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 400 °C

Catalizador	mmoles							
	Total		Región I		Región II		Región III	
	$H_2S$	$H_2$	$H_2S$	$H_2$	$H_2S$	$H_2$	$H_2S$	$H_2$
1.4-0% T	0.0382	0.232	0.0113	0.0579	0.0130	0.0822	0.01383	0.0924
1.4-2% T	0.0284	0.1934	0.0049	0.0329	0.0123	0.0754	0.0113	0.0857
1.4-6% T	0.0300	0.2487	0.0084	0.0595	0.0106	0.0926	0.0120	0.0978

La tabla 1 del apéndice I muestra las relaciones  $H_2/Mo$  para las tres regiones; la región I presenta un valor máximo para el catalizador 1.4-6%T y un valor mínimo para el 1.4-2%T. Por otro lado se tiene que la relación mayor  $H_2S/Mo$  la tuvo el catalizador 1.4-0%T y la menor el 1.4-2%T. Al parecer la  $TiO_2$  en poca cantidad (2%) inhibe la sulfuración del Mo. Además estos resultados indican también que posiblemente se reducen algunas otras especies de Mo ya que la relación mayor de  $H_2S/Mo$  es la del catalizador 1.4-0%T lo que indica que se está quimiadsorbiendo más  $S_x$  en este catalizador.

La relación mayor de  $H_2/Mo$  en las regiones II y III fue para el catalizador 1.4-6%T, éste resultado, ya que es muy alto, no sólo se debe a la reducción de  $TiO_2$  sino también a que es el catalizador donde se forma más  $MoS_2$  como se muestra en la tabla 2 del apéndice I.

Algunos estudios reportan que el Mo depositado en  $TiO_2$ , que es algo diferente a lo que se hizo en este estudio, tiene mayor grado de sulfuración y dado que el catalizador 1.4-6%T

tiene mayor relación  $H_2S/Mo$  y es el de mayor contenido de  $TiO_2$  se piensa que hay una interacción semejante entre  $Mo$  y  $TiO_2$  en este catalizador.

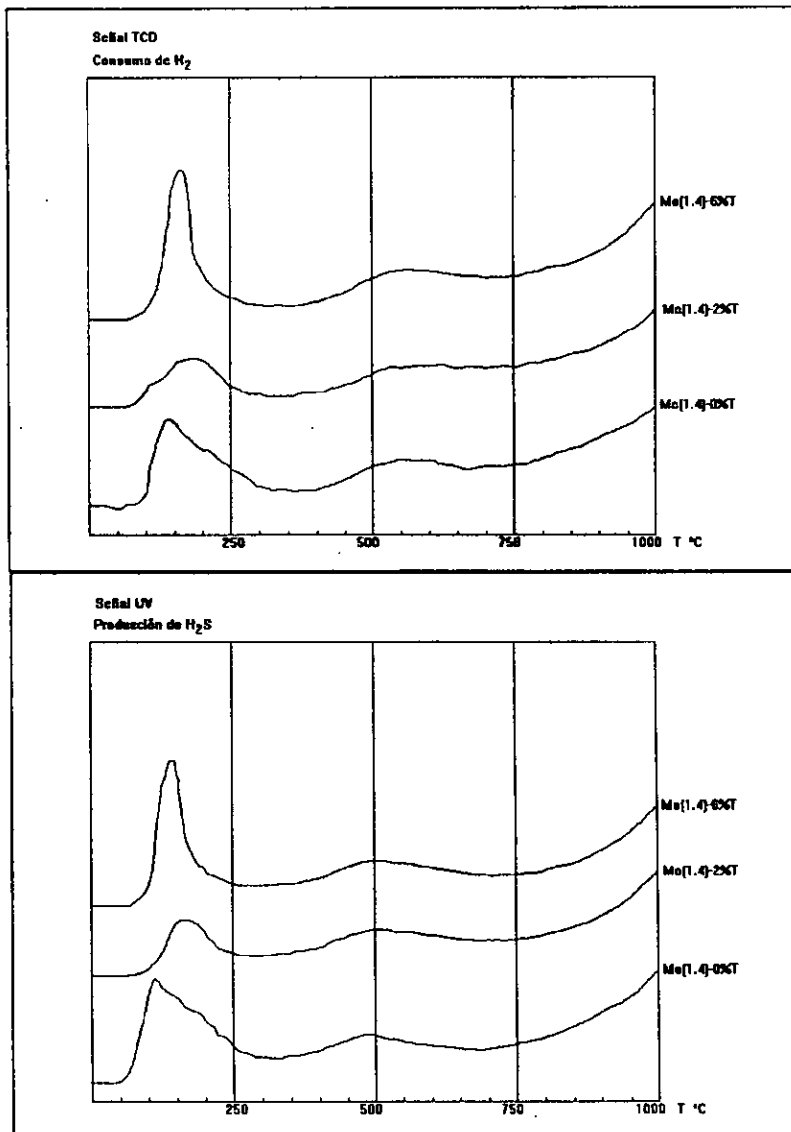


Figura 3.5 Termogramas TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 400 °C



### 3.2.2 CATALIZADORES Mo (1.4) SULFURADOS A 500 °C

En la figura 3.6 se presentan los termogramas TPR-S para la serie 1.4 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> sulfurada a 500 °C. Para cada señal de consumo de H<sub>2</sub> (TCD) corresponde una muy parecida de producción de H<sub>2</sub>S (UV), aunque esta aparece desplazada aproximadamente 25 °C hacia temperaturas menores. La forma de los termogramas difiere bastante con el contenido de TiO<sub>2</sub> y la señal del TCD es mayor que la UV en los tres catalizadores.

La primer región en los termogramas corresponde a H<sub>2</sub>S quimisorbido en la superficie del catalizador, pero de acuerdo a esta región parece que hay Sx fisorbido pues se presentan dos picos para los catalizadores 1.4-0%T y 1.4-2%T a bajas temperaturas. Esta fisorción casi desaparece en el catalizador 1.4-6%T ya que sólo se observa un pequeño hombro en esta región.

Tabla 3.9 Resultados TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 500 °C

Catalizador	mmoles							
	Total		Región I		Región II		Región III	
	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>
1.4-0% T	0.0368	0.256	0.0088	0.5128	0.0136	0.0925	0.0143	0.1120
1.4-2% T	0.0141	0.2807	0.0059	0.1027	0.0040	0.0755	0.0042	0.1031
1.4-6% T	0.0330	0.2562	0.0095	0.0639	0.0112	0.0811	0.0122	0.111

En la tabla 3.9 se presenta el consumo de H<sub>2</sub> y la producción de H<sub>2</sub>S, en ésta se observa que el mayor consumo de H<sub>2</sub> fue para el catalizador 1.4-2%T, pero también a este catalizador corresponde la menor producción de H<sub>2</sub>S. Probablemente en este catalizador se haya reducido un poco de MoO<sub>3</sub>, que no alcanzó a sulfurarse y el cual se reduce a temperaturas cercanas a 800 °C, según reportan algunos estudios. Sin embargo también puede haber reducción de TiO<sub>2</sub> ya que además de reducirse a altas temperaturas el consumo de H<sub>2</sub> es muy alto comparado con la producción de H<sub>2</sub>S. Lo anterior significa que en el catalizador 1.4-2%T difícilmente se forma MoS<sub>2</sub> y sólo se quimisorbe muy poco Sx. En el catalizador

1.4-2%T (ver tabla 3 del apéndice I), de acuerdo a los termogramas , la relación  $H_2/Mo$  resultó la más alta y la relación  $H_2S/Mo$  la más baja para la primera región.

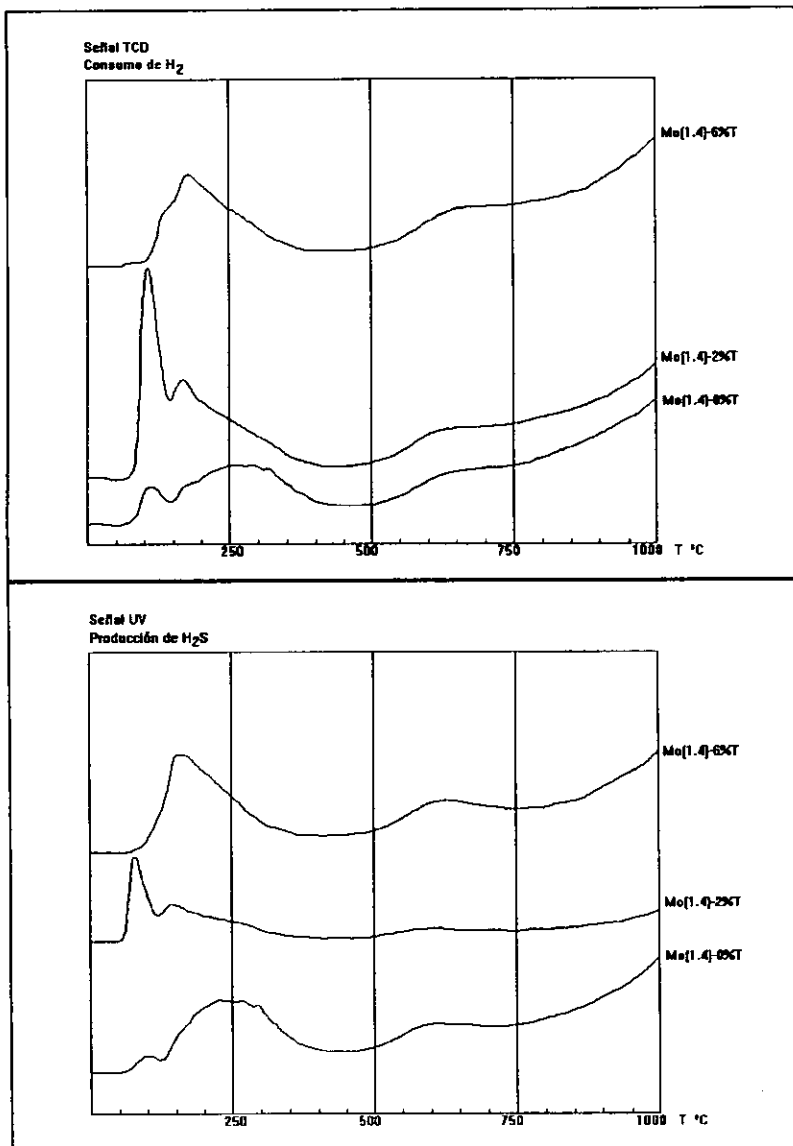


Figura 3.6 Termogramas TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 500 °C

Las relaciones mayores de  $H_2S/Mo$  y  $H_2/Mo$  para la tercera región (ver tablas 3 y 4 del apéndice 1) fueron las del catalizador 1.4-6%T esto significa que éste es el que se sulfura más y por lo tanto debe haber un consumo mayor de  $H_2$  al momento de reducirlo, aunque también parte de éste consumo se puede deber a reducción de  $TiO_2$ , como ya se ha mencionado.

Al comparar los resultados de los catalizadores sulfurados a diferentes temperaturas (ver figuras 3.5 y 3.6) vemos que a pesar de ser los mismos catalizadores los termogramas difieren bastante lo cual indica un proceso de sulfuración diferente; además al comparar los cuadros 3.8 y 3.9 se observa que en los catalizadores sulfurados a 400 °C se obtuvieron resultados mayores de producción total de  $H_2S$ , aunque en los sulfurados a 500 °C se obtuvieron mayores consumos de  $H_2$ . Esto indica que se logra sulfurar mejor el Mo a 400 °C como se observa en las relaciones  $H_2S/Mo$  de las tablas 2 y 4 del apéndice I.

### **3.3 REDUCCIÓN DE CATALIZADORES SULFURADOS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S) DESPUÉS DE REACCIÓN**

Los catalizadores después de ser sometidos a reacción de HDS de tiofeno fueron caracterizados mediante la técnica de reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S) con el fin de interpretar los cambios estructurales que sufren los catalizadores al ser sometidos a reacción y estar en contacto durante aproximadamente 48 horas con una mezcla de  $H_2$  - tiofeno. Esta técnica prácticamente es nueva y fue implantada en el laboratorio de la UNICAT por lo cual se aplicó a todos los catalizadores sulfurados a 400 °C aunque a la serie Mo(1.4) también se le aplicó a

#### **3.3.1 TPR-S DE CATALIZADORES Mo (1.4) SULFURADOS A 400 °C**

En la figura 3.7 se presentan los termogramas TPR-S de la serie de catalizadores 1.4 átomos de  $Mo/nm^2$  después de reacción de HDS sulfurados a 400 °C. En esta figura se presentan las señales de producción de  $H_2S$  (UV) y de consumo de  $H_2$  (TCD). En la señal de consumo de  $H_2$  se aprecian las tres regiones que corresponden a quimisorción de  $S_x$ ,

grupos S-H debidas a la interacción con el soporte y  $\text{MoS}_2$  el cual se reduce a alta temperatura.

Las señales de consumo y producción salen simultáneas y muy parecidas excepto en el catalizador 1.4-6%T ya que la señal UV sale primero aproximadamente 30 °C. Este desplazamiento se puede deber a la fisisorción de especies Sx que se desorben a temperaturas bajas.

Tabla 3.10 Resultados TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 400 °C

Catalizador	mmoles							
	Total		Región I		Región II		Región III	
	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>
1.4-0% T	0.0289	0.3009	0.0023	0.0434	0.0122	0.1339	0.0144	0.1247
1.4-2% T	0.0332	0.2869	0.0037	0.0408	0.0143	0.1187	0.0153	0.1281
1.4-6% T	0.0305	0.3259	0.0042	0.0455	0.0136	0.1430	0.0127	0.1358

En el termograma de consumo de H<sub>2</sub> la temperatura máxima del primer pico se desplaza hacia temperaturas mayores conforme aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>; esto significa que las especies Sx quimisorbidas tienen mayor interacción con el soporte si se aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>, la temperatura máxima de la segunda región permanece constante en los tres catalizadores.

En la tabla 3.10 se presentan los resultados de consumo de H<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>S, el consumo mayor de H<sub>2</sub> corresponde al catalizador 1.4-6%T y el menor al 1.4-2%. El consumo mayor de H<sub>2</sub>S corresponde al catalizador 1.4-2% y el menor al 1.4-0%T. En esta tabla se nota que el catalizador con mayor producción de H<sub>2</sub>S es el que tiene menor consumo de H<sub>2</sub> y al analizarlo por regiones se observa que en la II y III es donde se produce más H<sub>2</sub>S, esto indica que es el catalizador donde se obtuvieron más especies S-H y MoS<sub>2</sub>; sin embargo esto no quiere decir que se haya formado más MoS<sub>2</sub> ya que la relación mayor de H<sub>2</sub>S/Mo (ver tabla 6 del apéndice I) la obtuvo el catalizador 1.4-6%T. Con mayor contenido de TiO<sub>2</sub>, y suponiendo que esta no se sulfura pues no aparecen señales en los termogramas, se logra sulfurar más Mo.

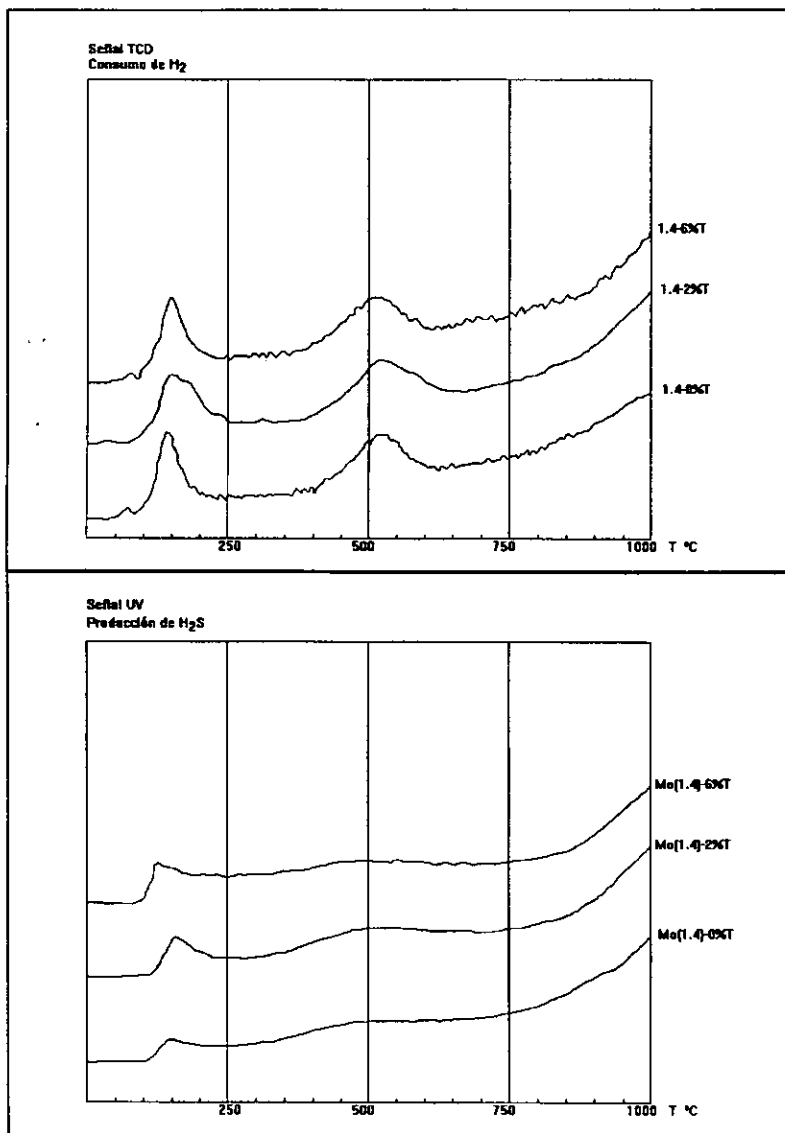


Figura 3.7 Termogramas TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 400 °C

Si observamos la tabla 5 del apéndice I vemos que la relación  $H_2/Mo$  más alta es también para el catalizador 1.4-6%T, lo que confirma el párrafo anterior, además de que parte del  $H_2$  pudo haber reducido  $TiO_2$  ya que también presenta el consumo más alto de  $H_2$  en las regiones II y III.

### 3.3.2 TPR-S DE CATALIZADORES $Mo$ (1.4) SULFURADOS A 500 °C

En la figura 3.8 se presentan los termogramas TPR-S de la serie 1.4 después de reacción de HDS la cual se sulfuró a 500 °C. Las señales TCD y UV son parecidas, sin embargo la segunda región, correspondiente a especies S-H se nota más en la señal TCD, además de que en la primera región de esta señal se aprecia mejor la aparición de dos picos en los catalizadores 1.4-6%T y 1.4-2%T. Estos picos se deben a Sx fisisorbido ya que aparecen a temperaturas bajas (aproximadamente 100 °C). También se observa que la señal UV aparece aproximadamente 50 °C después que la TCD.

En los termogramas se observa que aumenta la señal del TCD en la tercera región para el catalizador 1.4-6%T, con respecto a los otros catalizadores, pero la señal del UV no tiene la misma tendencia; lo cual hace pensar que se está reduciendo  $TiO_2$ .

La temperatura máxima en la primera región se desplaza hacia temperaturas mayores conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  y la de la segunda región se mantiene constante en los tres catalizadores.

En la tabla 3.11 se observa que el catalizador 1.4-0%T presentó la mayor producción total de  $H_2S$  y el 1.4-2%T el menor consumo de  $H_2$ . El catalizador que presentó el mayor consumo de  $H_2$  en la primer región es el 1.4-2%T; esto se debe, de acuerdo a los termogramas, a que fisisorbio y quimisorbio más Sx pues al parecer la  $TiO_2$  en poca cantidad provoca este efecto ya que en el catalizador 1.4-6%T esta región disminuye.

El catalizador 1.4-0%T sólo presenta un pico en la primer región y consume prácticamente igual cantidad de  $H_2$  que el 1.4-2%T, aunque aquel presenta la mayor producción de  $H_2S$ . Al parecer las especies fisisorbidas se reducen pero no son Sx ya que la producción de  $H_2S$  no sigue la misma tendencia que el consumo de  $H_2$  en esta región.

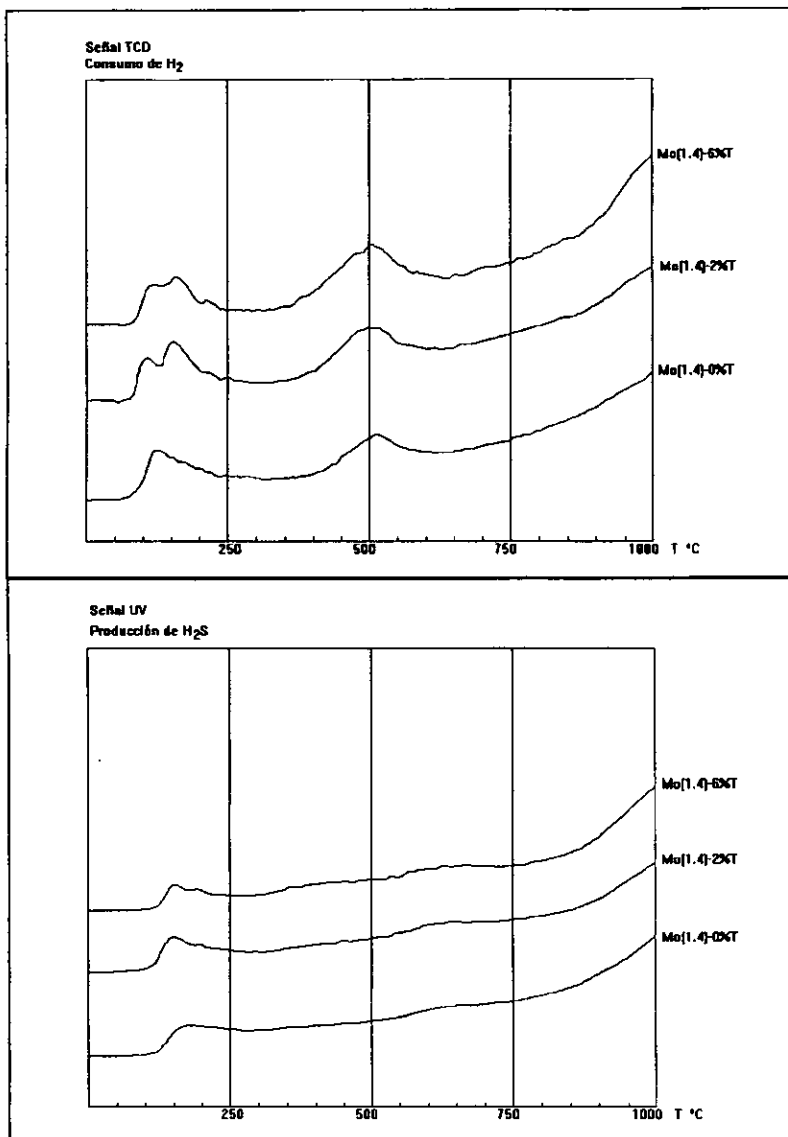


Figura 3.8 Termogramas TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 500 °C

Tabla 3.11 Resultados TPR-S de la serie Mo (1.4) sulfurada a 500 °C

Catalizador	mmoles							
	Total		Región I		Región II		Región III	
	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>
1.4-0% T	0.0325	0.261	0.0037	0.0359	0.0136	0.1068	0.0157	0.1204
1.4-2% T	0.0293	0.259	0.0035	0.0360	0.0124	0.1099	0.0133	0.1140
1.4-6% T	0.0295	0.290	0.0025	0.0323	0.0122	0.1198	0.0146	0.1395

### 3.3.3 TPR-S DE CATALIZADORES Mo (2.8) SULFURADOS A 400 °C

En la figura 3.9 se presentan señales de consumo de H<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>S para la serie de catalizadores Mo (2.8) que se obtuvieron simultáneas y muy parecidas, aunque en la señal TCD se aprecian mejor las tres regiones características de los catalizadores: Sx, S-OH y MoS<sub>2</sub>.

En la señal TCD se observa un desplazamiento hacia temperaturas mayores de la primera región y en la señal del UV la temperatura máxima para esta región resultó mayor para el catalizador 2.8-0.5%T.

Entre las dos primeras regiones de la señal TCD se aprecia un pequeño pico que se desplaza a temperaturas mayores conforme aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub>. Al parecer estas regiones son las que pertenecen a Sx quimisorbido ya que se encuentran a temperaturas mayores que el primer pico. El primer pico se debe a especies fisorbidas dada la temperatura tan baja a la que aparece.

La segunda región prácticamente tiene la misma temperatura para todos los catalizadores con un ligero desplazamiento a una temperatura más elevada en el catalizador 2.8-0.5%T.

En la tabla 3.12 se observan los resultados de producción H<sub>2</sub>S y consumo de H<sub>2</sub> para las tres regiones. Se observa que el catalizador 2.8-0.5%T tiene menor consumo de H<sub>2</sub> y menor producción de H<sub>2</sub>S en todas las regiones. Al parecer la TiO<sub>2</sub> en poca cantidad inhibe la sulfuración y por lo tanto la reducción de especies de Mo sulfuradas.



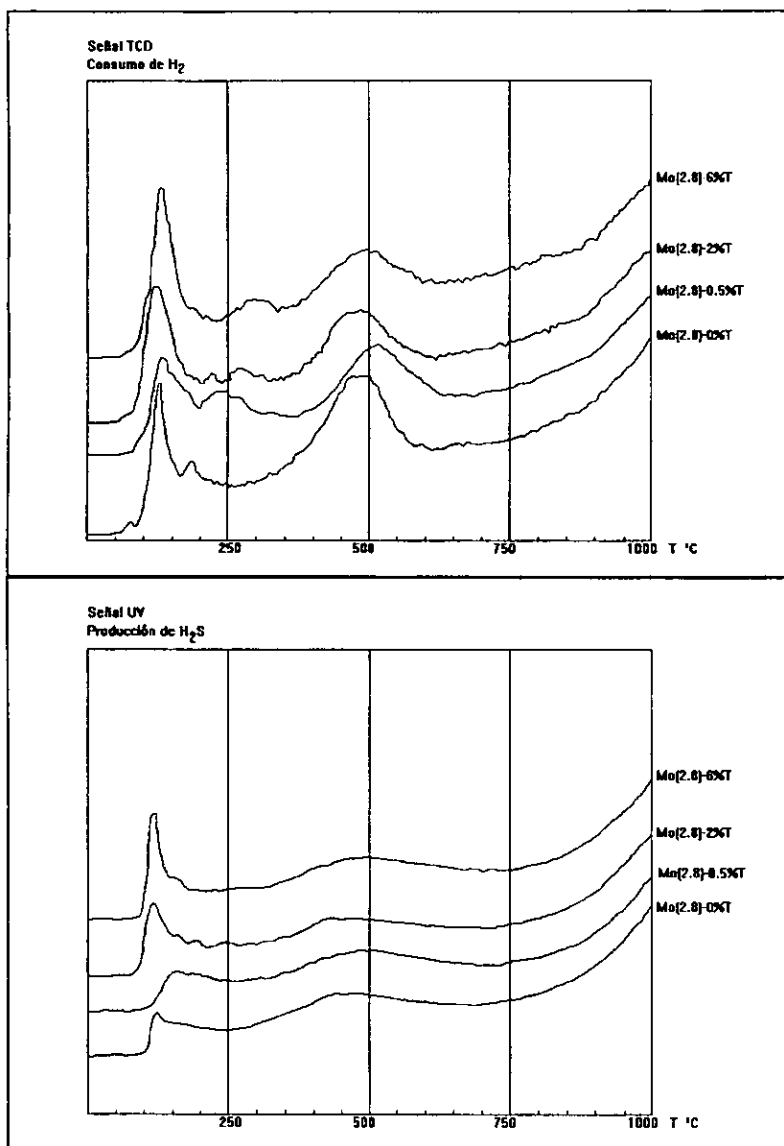


Figura 3.9 Termogramas TPR-S de la serie Mo (2.8)

Tabla 3.12 Resultados TPR-S de la serie Mo (2.8)

Catalizador	mmoles							
	Total		Región I		Región II		Región III	
	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>
2.8-0% T	0.0405	0.529	0.0045	0.0837	0.0185	0.2554	0.0175	0.187
2.8-0.5% T	0.037	0.379	0.0049	0.0717	0.0171	0.1651	0.0149	0.139
2.8-2% T	0.042	0.423	0.0068	0.0803	0.0185	0.1838	0.0169	0.157
2.8-6% T	0.041	0.430	0.0067	0.0759	0.0186	0.1909	0.0163	0.162

En la primer región el catalizador 2.8-0%T presentó la menor producción de H<sub>2</sub>S, pero también presentó el mayor consumo de H<sub>2</sub>. Esto significa que posiblemente se fisorbieron especies que no son de azufre y que sin embargo si se reducen ya que se consumió más H<sub>2</sub> que en otros catalizadores.

En la segunda región el mayor consumo de H<sub>2</sub> fue para el catalizador 2.8-0%T seguido del 2.8-6%T, pero la producción de H<sub>2</sub>S fue prácticamente la misma para los catalizadores excepto para el 2.8-0.5%T que como ya se mencionó fue en el que se produjo menos. Por lo tanto el contenido de TiO<sub>2</sub> prácticamente no afecta la interacción entre especies de azufre y soporte (S-H).

En la tabla 9 del apéndice I se presentan las relaciones H<sub>2</sub>/Mo para las 3 regiones de los termogramas. El catalizador 2.8-0%T presenta los valores más altos, lo que indica que este catalizador obtuvo la mayor reducción de especies. Por el contrario, en el catalizador 2.8-0.5%T se presentó la menor reducción de especies, esto indica que en catalizadores con poca titania hay una interacción que probablemente impide la sulfuración y por lo tanto se tiene menor reducción de estas especies.

En la tabla 10 del apéndice I se presentan los resultados de H<sub>2</sub>S/Mo para las tres regiones. En la primer región el valor más alto fue para el catalizador 2.8-6%T y el más bajo para el 2.8-0%T lo que indica que hubo más Sx quimisorbido en el catalizador con más titania. Por el contrario en las regiones II y III la mayor relación fue para el catalizador 2.8-0%T y la menor para el 2.8-6%T lo que indica que la titania impide la interacción azufre-soporte y la

formación de  $\text{Mo S}_2$ . Esto se puede deber a que la  $\text{TiO}_2$  impide la sulfuración del Mo ya que se impregno después.

### 3.3.4 TPR-S DE CATALIZADORES PREPARADOS POR IMPREGNACIÓN INVERTIDA

Con el fin de comparar los catalizadores de la serie Mo (2.8) se hicieron pruebas de TPR-S después de reacción de hidrodesulfuración a dos catalizadores preparados por diferente método que contienen titanía en diferentes cantidades, pero con una carga de 2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ . En la tabla 3.13 se presentan los resultados de producción de  $\text{H}_2\text{S}$  y consumo de  $\text{H}_2$  y en la figura 3.10 los termogramas TPR-S después de reacción.

Tabla 3.13 Resultados TPR-S de los catalizadores preparados por impregnación invertida

Catalizador	mmoles							
	Total		Región I		Región II		Región III	
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2$
2.8-0% T	0.0405	0.529	0.0045	0.083	0.0185	0.255	0.0175	0.187
2.8-1.7% T	0.044	0.463	0.0056	0.067	0.021	0.183	0.0173	0.160
2.8-3.1% T	0.037	0.356	0.0054	0.064	0.0165	0.143	0.0153	0.150

En los resultados observamos que en el catalizador 2.8-1.7%T se produjo más  $\text{H}_2\text{S}$  sobre todo en las regiones I y II, lo que indica que se quimisorbe más  $\text{S}_x$  e interaccionan más S-H con el soporte. Sin embargo en el catalizador 2.8-0%T se consumió más  $\text{H}_2$  sobre todo en las dos primeras regiones, esto indica que se redujeron algunas especies que no contienen azufre y que estaban presentes en el catalizador.

Al comparar la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  entre los catalizadores preparados por impregnación invertida y los de la serie 2.8 (ver tablas 3.12 y 3.13) se tiene que el catalizador con mayor producción de  $\text{H}_2\text{S}$  es el 2.8-1.7%T seguido del 2.8-2%T y 2.8-6%T, y en el consumo de  $\text{H}_2$  se sigue la misma tendencia solamente que el mayor consumo es para el catalizador 2.8-0%T.

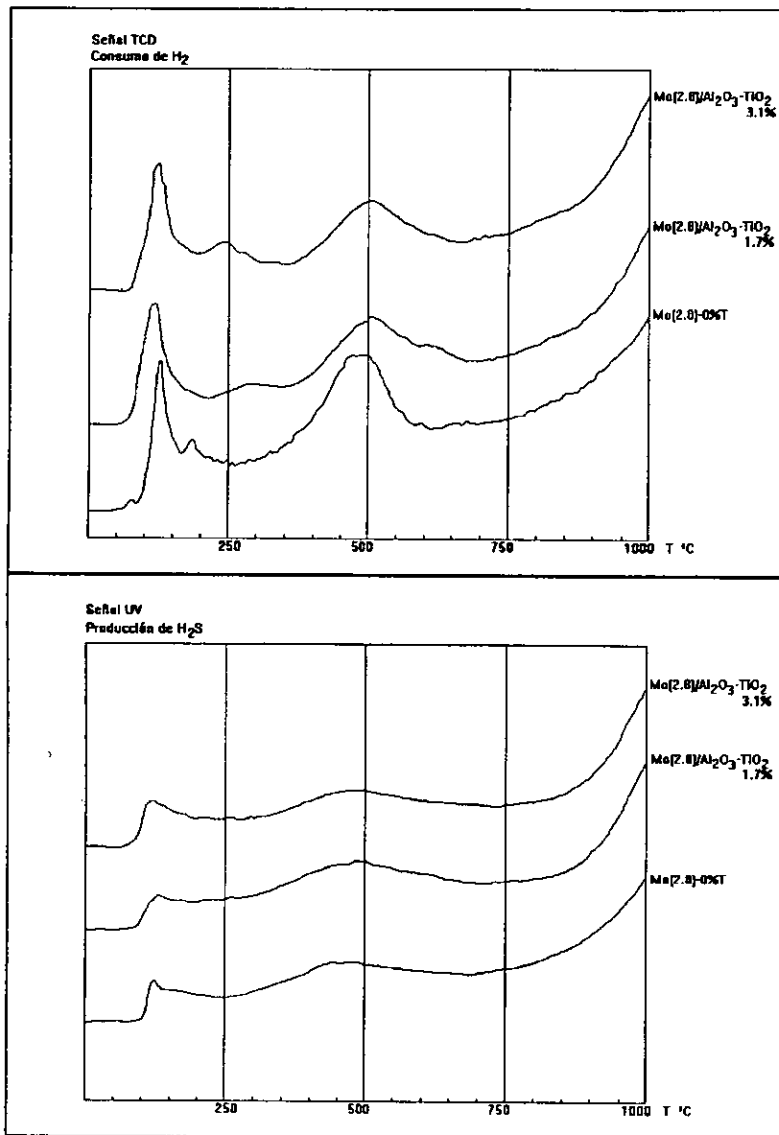


Figura 3.10 Termogramas TPR-S de los catalizadores preparados por impregnación invertida

Al comparar las producciones de  $H_2S$  en las diferentes regiones se encontró que en la región I la producción mayor es en los catalizadores 2.8-2%T y 2.8-6%T; en la región II el mayor consumo es para el catalizador 2.8-1.7%T y en la región III prácticamente el 2.8-0%T y 2.8-1.7%T produjeron lo mismo y más que los otros catalizadores. De acuerdo a estos resultados se observa que los dos métodos para preparar catalizadores, impregnación invertida y normal, permiten diferente arreglo entre catalizador y azufre después de sulfurarlos y someterlos a reacción.

### 3.3.5 TPR-S DE CATALIZADORES Mo (4.2)

En la figura 3.11 se presentan las señales de consumo de  $H_2$  y producción de  $H_2S$  las cuales se obtuvieron simultáneas para la serie Mo (4.2) sulfurada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

En la señal TCD aparecen bien definidas las tres regiones o picos, pero en la señal UV sólo aparece bien definida la primer región en el catalizador 4.2-6%T.

La temperatura máxima de la primer región en la señal TCD aumenta conforme crece el contenido de titania, pero en la segunda región se mantiene prácticamente constante.

En los termogramas de consumo de  $H_2$  para la primer región aparecen prácticamente dos picos; el primero, que es el más grande, se debe a algunas especies fisisorbidas ya que apareció a temperaturas bajas. Al parecer estas especies fisisorbidas no es  $S_x$ , excepto en el catalizador 4.2-6%T donde la señal UV si se parece a la TCD. El segundo pico de la primer región tiene la misma tendencia que el primero pues se desplaza a temperaturas mayores conforme aumenta el contenido de  $TiO_2$  y se debe a  $S_x$  quimisorbido ya que se alcanza a observar un poco en la señal UV. Al parecer la interacción entre  $S_x$  y catalizador aumenta con el contenido de  $TiO_2$  pues el corrimiento del pico correspondiente a esta especie es hacia temperaturas mayores.

Como se observa en los termogramas y en la tabla 3.14 la producción de  $H_2S$  en la primer región es muy baja y el valor más alto corresponde al catalizador 4.2-6%T. Al parecer en los catalizadores con mucho Mo, como es el caso de esta serie, es difícil que se quimisorba  $S_x$ , pero esto cambia si se agrega titania en una proporción de 6% en peso, por otro lado tenemos que también el catalizador 4.2-6%T presenta el mayor consumo de  $H_2$  lo que indica que es donde se reducen más especies absorbidas.

Tabla 3.14 Resultados TPR-S de la serie Mo (4.2)

Catalizador	mmoles							
	Total		Región I		Región II		Región III	
	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub>
4.2-0% T	0.0406	0.3936	0.0044	0.0637	0.0206	0.1829	0.0157	0.1470
4.2-2% T	0.0357	0.4001	0.0020	0.0507	0.0181	0.1883	0.0155	0.1613
4.2-6% T	0.0440	0.4813	0.0067	0.0786	0.0215	0.2114	0.0159	0.1937

En la segunda región de los termogramas se observa que el consumo mayor de H<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>S es para el catalizador 4.2-6%T lo que indica que la TiO<sub>2</sub> en esta proporción provoca un aumento en la interacción S-soporte-TiO<sub>2</sub>. Esta interacción coincide con la relación H<sub>2</sub>/Mo y H<sub>2</sub>S/Mo para ésta región (ver tablas 11 y 12 del apéndice 1) lo que significa que se forman más especies sulfuradas y por eso aumenta la relación H<sub>2</sub>/Mo, pero también posiblemente se hayan reducido otras especies.

En la región III se observa prácticamente igual producción de H<sub>2</sub>S que en los otros catalizadores, sin embargo el consumo de H<sub>2</sub> es mayor para el catalizador 4.2-6%T lo que significa que tal vez se esta reduciendo titania.

En general, se observa que el catalizador 4.2-2%T presenta los valores más bajos de consumo de H<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub>S, esto significa que en los catalizadores con poca titania disminuyen las especies que interaccionan con azufre, tal vez la TiO<sub>2</sub> se acomoda en el catalizador de tal manera que obstruye la sulfuración del MoO<sub>3</sub>. Además la técnica TPR-S después de reacción permite conocer los cambios estructurales en el catalizador y relacionarlos con los resultados de actividad catalítica para concluir acerca de las especies que la propician.

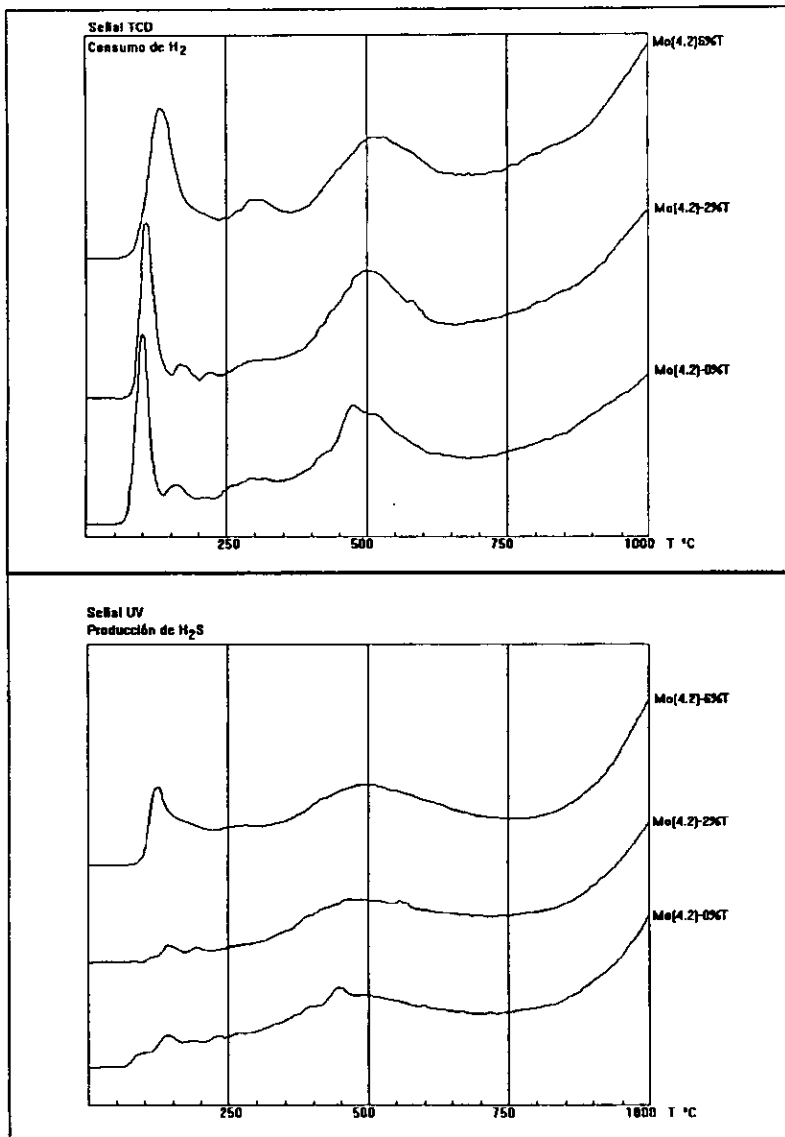


Figura 3.11 Termogramas TPR-S de la serie Mo (4.2)

Al comparar los resultados de la serie Mo (1.4) después de reacción (ver cuadros 3.10 y 3.11) vemos que se obtuvo mayor producción total de  $H_2S$  en los catalizadores sulfurados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  lo que indica una mejor sulfuración a esta temperatura.

Por otro lado se han comparado los resultados TPR-S de los catalizadores sin reacción y después de reacción y se obtuvo mayor producción total de  $H_2S$  en los que fueron sometidos a reacción; sin embargo esta diferencia se debe a la segunda y tercer región ya que la región I fue mayor en los catalizadores sin reacción. Esta diferencia se debe probablemente a que al sulfurar el catalizador antes de reacción se hace durante 4 horas lo que permite la formación de más especies sulfuradas mientras que en los catalizadores que no fueron sometidos a reacción la sulfuración es sólo por 30 minutos provocando sólo una quimisorción que se refleja en la región I de los termogramas.



### 3.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Como se mencionó en el capítulo II, se caracterizaron los catalizadores mediante pruebas de actividad catalítica de hidrodesulfuración de tiofeno para diferentes temperaturas: 300, 280, 260 y 240 °C. El tiempo de desactivación fue aproximadamente de 24 horas y el de reacción de 48 horas. Los resultados de selectividades y energías de activación se encuentran en el apéndice II.

#### 3.4.1 SERIE DE CATALIZADORES Mo (1.4) SULFURADOS A 400 °C

La serie de catalizadores 1.4 átomos de Mo/ nm<sup>2</sup> fue sulfurada a temperaturas de 400 y 500 °C durante 4 horas después se les hizo pruebas de actividad catalítica con el fin de comparar los resultados de actividad y concluir acerca de la temperatura de sulfuración. En la tabla 3.16 se presentan los resultados de actividad de los catalizadores sulfurados a 400 °C; en esta gráfica se observa que conforme aumenta el contenido de titania disminuye la actividad, aunque este efecto es más notorio en el catalizador 1.4-6%T a 240 °C. Por otro lado tenemos que la actividad más alta se presenta a 300 °C en todos los catalizadores.

#### 3.4.2 SERIE DE CATALIZADORES Mo (1.4) SULFURADOS A 500 °C

En la tabla 3.15 se presentan los resultados de actividad para los catalizadores de la serie 1.4 átomos de Mo/ nm<sup>2</sup> sulfurados a 500 °C durante 4 horas, en esta tabla se observa que la actividad prácticamente es la misma en los catalizadores 1.4-0%T y 1.4-2%T, y disminuye muy poco en el 1.4-6%T.

Comparando las tablas 3.16, para la serie 1.4, y la 3.15 se observa que la actividad disminuye al sulfurar los catalizadores a 500 °C. Posiblemente esto se debe a que con las condiciones más drásticas se haya formado más MoS<sub>2</sub> y haya impedido la generación de vacantes las cuales propician la hidrodesulfuración.

Tabla 3.15 Resultados de actividad de la serie Mo (1.4) sulfurada a 500 °C

Catalizador	Actividad (gmol tiof/gcat-s) * 10 <sup>8</sup>			
	T=300 °C	T=280 °C	T=260 °C	T=240 °C
Mo(1.4)-0%T	5.44	3.7	2.52	1.83
Mo(1.4)-2%T	5.33	3.7	2.47	1.74
Mo(1.4)-6%T	4.94	3.38	2.25	1.57

### 3.4.3 SERIE DE CATALIZADORES Mo (2.8) SULFURADOS A 400 °C

Los resultados para esta serie (ver tabla 3.16) son interesantes ya que en esta serie se preparó un catalizador con diferente contenido de TiO<sub>2</sub> (0.5%w) a las otras series y precisamente este catalizador presenta un comportamiento diferente pues tiene el valor más bajo de actividad. Al parecer la titania en esta proporción impide la generación de sitios activos provocando la disminución de la actividad. Los catalizadores de referencia (que se prepararon por impregnación invertida) presentan menor actividad catalítica excepto el que tiene 1.7 %TiO<sub>2</sub> ya que a una temperatura de 300 °C se observa mayor actividad.

### 3.4.4 SERIE DE CATALIZADORES Mo (4.2) SULFURADOS A 400 °C

Si se compara los resultados de las tres series de catalizadores se observa que presentan una tendencia similar, es decir, los catalizadores disminuyen su actividad conforme aumenta el contenido de TiO<sub>2</sub> marcándose más este efecto a temperatura de 300 °C. Sin embargo en la serie 4.2 se obtuvieron resultados mayores de actividad, indudablemente se formaron más sitios activos ya que hay mayor cantidad de Mo/nm<sup>2</sup>. Indudablemente los resultados presentan un sistema complejo, sin embargo a partir de los catalizadores preparados por impregnación invertida se tratará de explicar los resultados; al preparar los catalizadores se impregnó el Mo a la alúmina y después se impregnó la titania posiblemente ésta se acomodó de tal forma que impidió la sulfuración, apesar de estar bien dispersa de acuerdo a los resultados de rayos x y TPR y por lo tanto también se redujo la generación de vacantes provocando así la caída de la actividad; sin embargo en los

catalizadores preparados por impregnación invertida esto no pasa ya que el Mo se impregnó después de la titania lo cual no impide la formación de vacantes.

Tabla 3.16 Resultados de actividad de catalizadores sulfurados a 400 °C

Catalizador	Actividad (gmol tiof/gcat-s) * 10 <sup>5</sup>			
	T=300 °C	T=280 °C	T=260 °C	T=240 °C
<b>Serie 1.4</b>				
Mo(1.4)-0%T	6.78	4.57	3.13	2.12
Mo(1.4)-2%T	6.12	4.08	2.72	1.87
Mo(1.4)-6%T	5.87	3.95	2.58	1.8
<b>Serie 2.8</b>				
Mo(2.8)-0%T	10.6	7.09	4.56	2.87
Mo(2.8)-0.5%T	10.3	6.75	4.4	2.86
Mo(2.8)-2%T	10.4	7.12	4.44	3.02
Mo(2.8)-6%T	10.93	7.04	4.31	2.82
<b>Serie 4.2</b>				
Mo(4.2)-0%T	14.4	9.06	5.83	3.77
Mo(4.2)-2%T	12.1	8.15	5.16	3.27
Mo(4.2)-6%T	11.8	7.47	4.58	2.9
<b>Referencias</b>				
Mo-1.7 TiO <sub>2</sub>	11.0	6.92	4.33	2.78
Mo-3.1 TiO <sub>2</sub>	10.02	6.51	4.11	2.67

### 3.5 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

La técnica de sulfuración a temperatura programada sólo se aplicó a la serie de catalizadores 1.4 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> a una temperatura de 400 °C durante 30 minutos con el fin de conocer el proceso de sulfuración ya que los catalizadores funcionan en forma de sulfuros y no como óxidos.

Los termogramas se han dividido en tres regiones:

La región 1 corresponde a consumo de H<sub>2</sub>S y abarca temperaturas entre 50 y 200 °C, en esta parte se consume la mayor parte de H<sub>2</sub>S ya que se produce oxisulfuro de molibdeno que es un intermediario entre el MoO<sub>3</sub> y el MoS<sub>2</sub><sup>3</sup>

La región 2 corresponde a producción de H<sub>2</sub>S ya que esta por encima de la línea base y comprende temperaturas entre 200-250 °C. Esta zona se debe a la reducción de S producido en la reducción del oxisulfuro al pasar a MoO<sub>2</sub><sup>3</sup>.

La región 3 abarca temperaturas desde 250 °C hasta 400 °C y los 30 min de sulfuración; esta región también corresponde a consumo de H<sub>2</sub>S ya que siguiendo con el mecanismo de sulfuración se pasa del MoO<sub>2</sub> al MoS<sub>2</sub><sup>3</sup>.

Tabla 3.17 Consumo y producción de H<sub>2</sub>S en TPS de la serie Mo (1.4)

Catalizador	mmoles de H <sub>2</sub> S		
	Consumo Región I	Producción Región II	Consumo Región III
Mo(1.4)-0%T	0.1745	0.0107	0.0709
Mo(1.4)-2%T	0.08565	0.0212	0.0373
Mo(1.4)-6%T	0.07554	0.0079	0.0391

En la figura 3.12 se presentan los termogramas de sulfuración a temperatura programada de la serie Mo (1.4); en estos termogramas se observa un pequeño pico de producción de H<sub>2</sub>S a temperaturas bajas y es prácticamente igual para los tres catalizadores; este pico se debe a la

<sup>3</sup> Mouljin, J. A., Temperature-Programmed Sulfiding of MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, Journal of Catalysis, 1985 Vol. 92 pp 35-55.

desorción de  $H_2S$  adsorbido a temperatura ambiente. Al comparar los termogramas se observa que el catalizador 1.4-0%T presentó mayor consumo de  $H_2S$  en la región I (ver tabla 3.17) seguido del 1.4-2%T. Esta disminución en el consumo se puede deber a que la  $TiO_2$  probablemente haya cubierto al Mo impidiendo la sulfuración o a una diferente ruta de sulfuración según el esquema de Moulinj (figura 3.13). En la región 2 se observa que la mayor producción de  $H_2S$  la presentó el catalizador 1.4-2%T; la región 3 corresponde a consumo de  $H_2S$  necesario para que se forme el  $MoS_2$ , como ya se ha mencionado y el catalizador que presentó el valor mayor fue el 1.4-0%T.

De acuerdo al esquema propuesto por Moulinj y a los resultados de la tabla 3.17 la posible ruta de sulfuración es mediante los pasos: I, II, III, VI y VII ya que la región I es aproximadamente el doble de la región III lo que significa 2 veces el consumo de  $H_2S$  y de acuerdo al esquema se deben consumir dos moles de  $H_2S$  para pasar del paso I al III y sólo una al pasar del VI al VII.

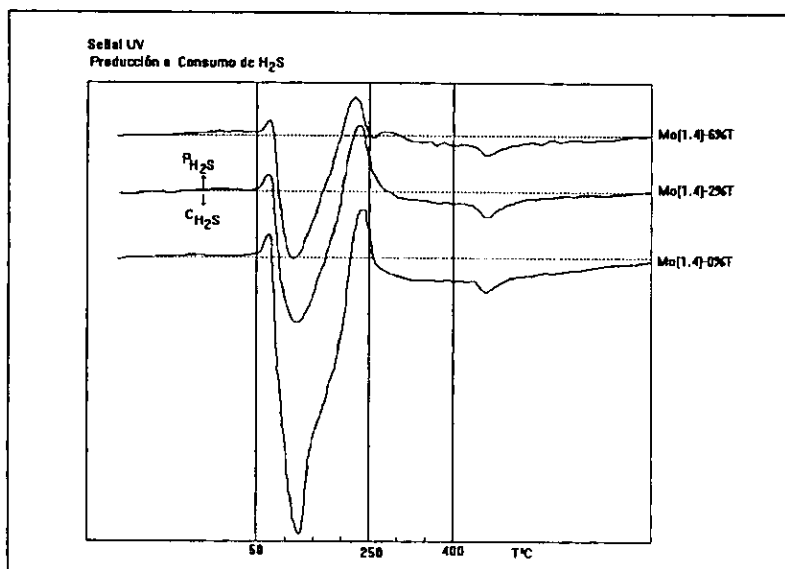


Figura 3.12 Termogramas de sulfuración a temperatura programada de la serie 1.4

Por otro lado se observa una disminución en las temperaturas máximas de las regiones 1 y 2 lo que significa un posible cambio en la ruta de sulfuración (probablemente I, II, V, VI y VII) por lo tanto se favorece la reducción del Mo por la presencia de la  $\text{TiO}_2$  lo cual concuerda con los resultados de TPR pues las temperaturas máximas de estos termogramas también disminuyen.

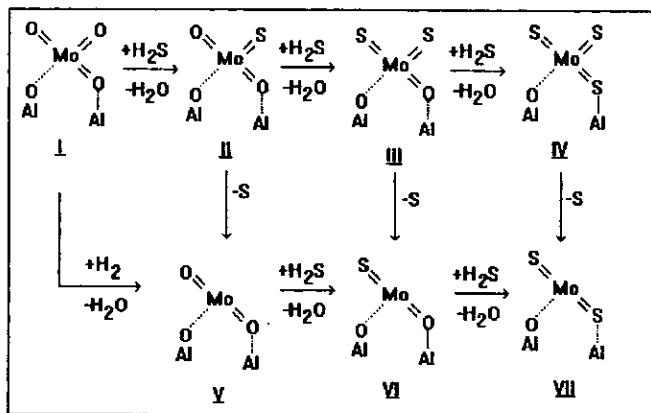


Figura 3.13 Esquema de sulfuración de  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  propuesto por Moulijn

### 3.6 CARACTERIZACIÓN RAMAN Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La espectroscopia Raman es otra forma de caracterizar catalizadores y consiste en hacer pasar un haz de luz por el catalizador y medir la dispersión del haz; los resultados se obtienen en difractogramas de longitud de onda en función de intensidad Raman.

Cada compuesto tiene ciertos picos característicos en una longitud de onda dada; por ejemplo entre 938 y 970  $\text{cm}^{-1}$  aparece la señal atribuida a enlaces  $\text{Mo}=\text{O}^4$  y a 197, 396, 516 y 638  $\text{cm}^{-1}$  aparecen señales debidas a la fase anatasa de la  $\text{TiO}_2$  mientras que la señal a 448  $\text{cm}^{-1}$  indica fase rutilo.<sup>5</sup>

Para todos los catalizadores aparece el pico que corresponde a  $\text{Mo}=\text{O}$  en aproximadamente 950  $\text{cm}^{-1}$  (ver figuras 3.14, 3.15 y 3.16) pero en algunos es más grande y mejor definido como en los 1.4-2%T, 2.8-2%T y 2.8-0.5%T. Tanto en los catalizadores que no contienen  $\text{TiO}_2$  como en los que la contienen en 6 % este pico no aparece bien definido, al parecer el agregar  $\text{TiO}_2$  en poca cantidad (2%) ayuda a definir mejor la señal del pico del enlace  $\text{Mo}=\text{O}$ . Por otro lado los picos de la  $\text{TiO}_2$  sobresalen bien en el catalizador 1.4-6%T y son los que corresponden a la fase anatasa. Aunque también en los catalizadores 2.8-6%T y 4.2-6%T se observan pero no bien definidos estos picos.

Thomas<sup>6</sup> encontró que en espectros Raman se encuentra una banda a 860  $\text{cm}^{-1}$  que es debido a otras especies de Mo y en los espectros Raman de los catalizadores se observa que este pico aumenta conforme se incrementa el contenido de  $\text{TiO}_2$  lo cual indica un aumento en las especies de Mo. Además estas especies disminuyen conforme crece la carga de Mo, como se observa en la banda de 860  $\text{cm}^{-1}$  en todos los catalizadores. Relacionando esto con la actividad catalítica se propone la existencia de un compuesto no activo de Mo y Ti que se reduce a temperaturas menores, pero que no promueve la actividad catalítica.

Al catalizador Mo(1.4)-6%T se le hizo prueba de difracción de rayos X (ver figura 3.17), con el fin de identificar los compuestos que estaban presentes. De acuerdo a los picos que se

<sup>4</sup>Stencel y colaboradores, *Journal of Catalysis*, 90, pp. 314-322 (1984).

<sup>5</sup>Roger B. Quincy y colaboradores, *Journal of Catalysis*, 106, 85-92 (1987).

<sup>6</sup>Thomas R., Mouljin J. A., Medema J. y otros. "Proceedings of the 3rd Climax International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum" p. 85 Climax Molybdenum, Ann Arbor, MI, 1979.

obtuvieron se identificó  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  sin embargo los picos que corresponden a  $\text{MoO}_3$  no aparecieron en el espectro lo cual indica una buena dispersión de este compuesto, además al comparar los termogramas TPR de la serie Mo (2.8) con los de la Mo (1.4) se observa que en estos últimos no aparece el pico que corresponde a especies segregadas lo cual corrobora la dispersión del Mo en estos catalizadores; además puesto que la carga es pequeña se esperaba una buena dispersión.



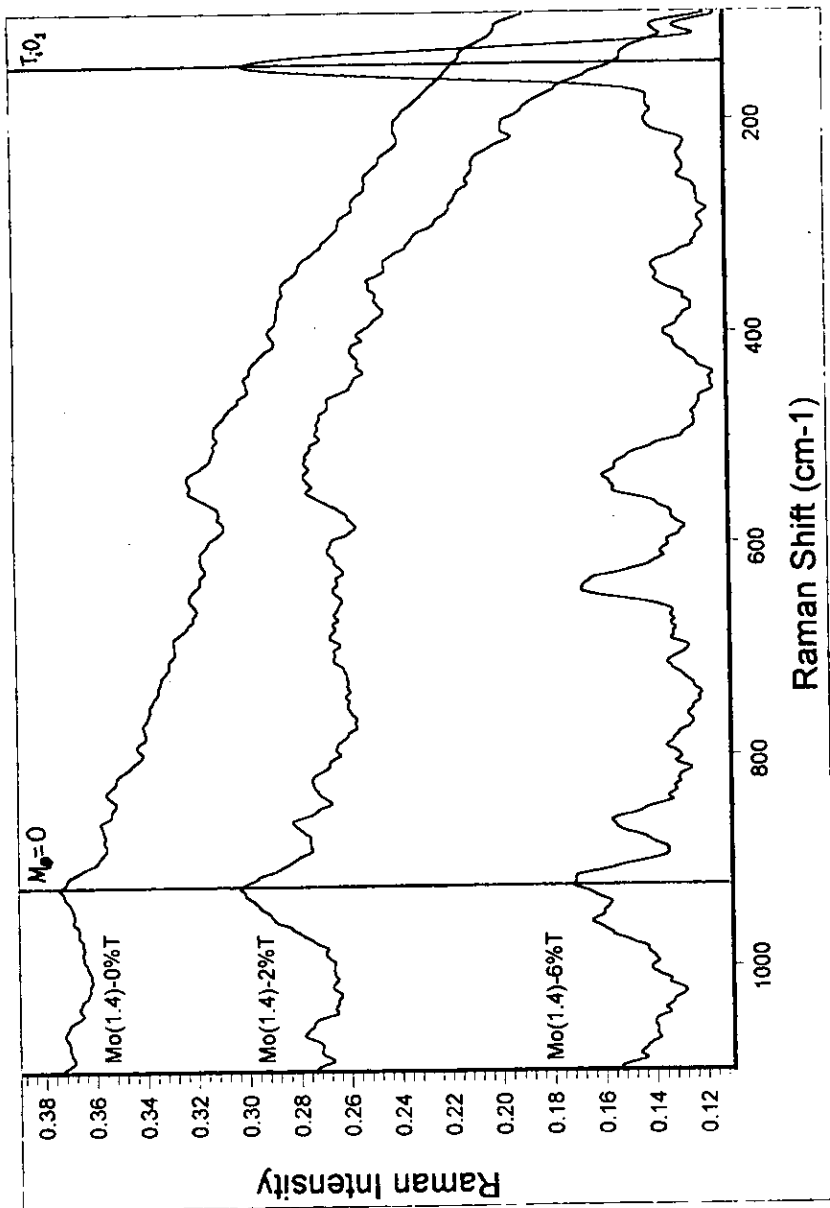


Figura 3.14 Espectroscopia Raman de la serie Mo (1.4)

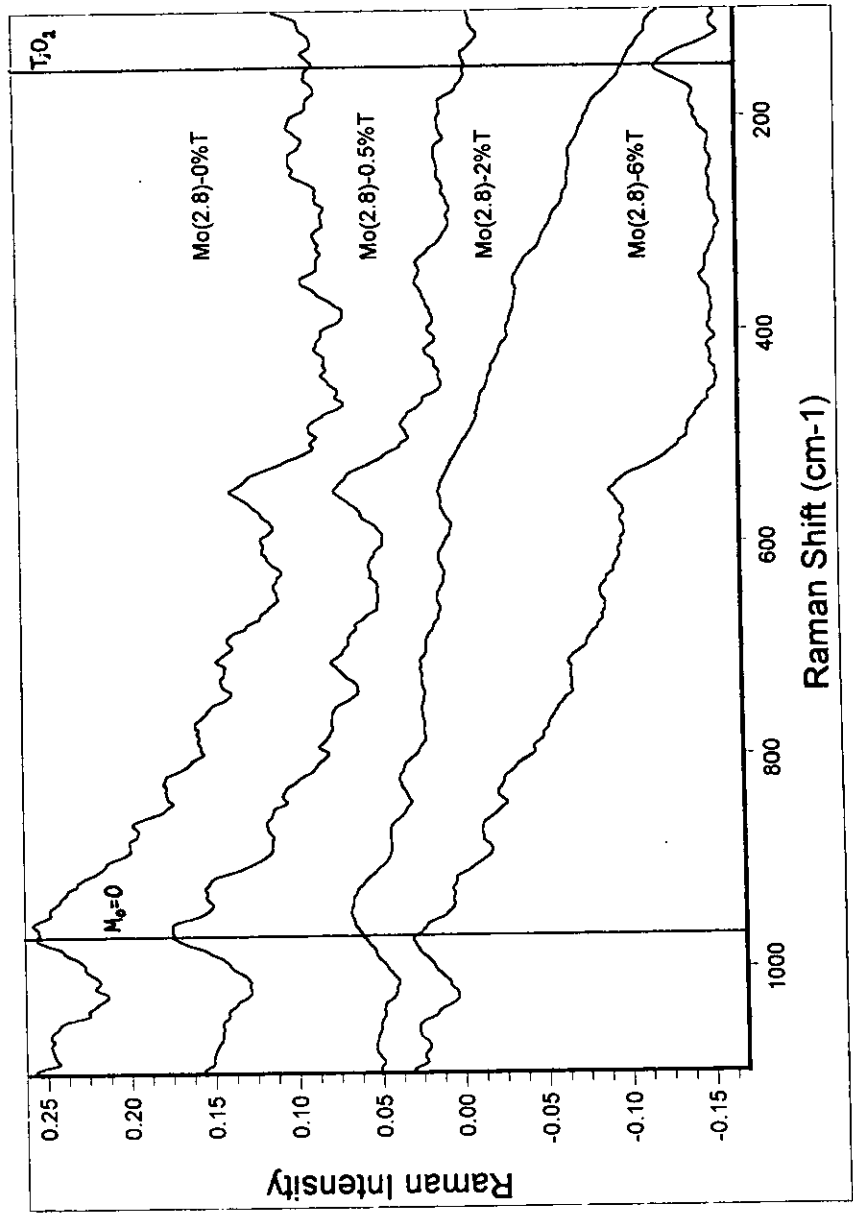


Figura 3.15 Espectroscopía Raman de la serie Mo (2.8)

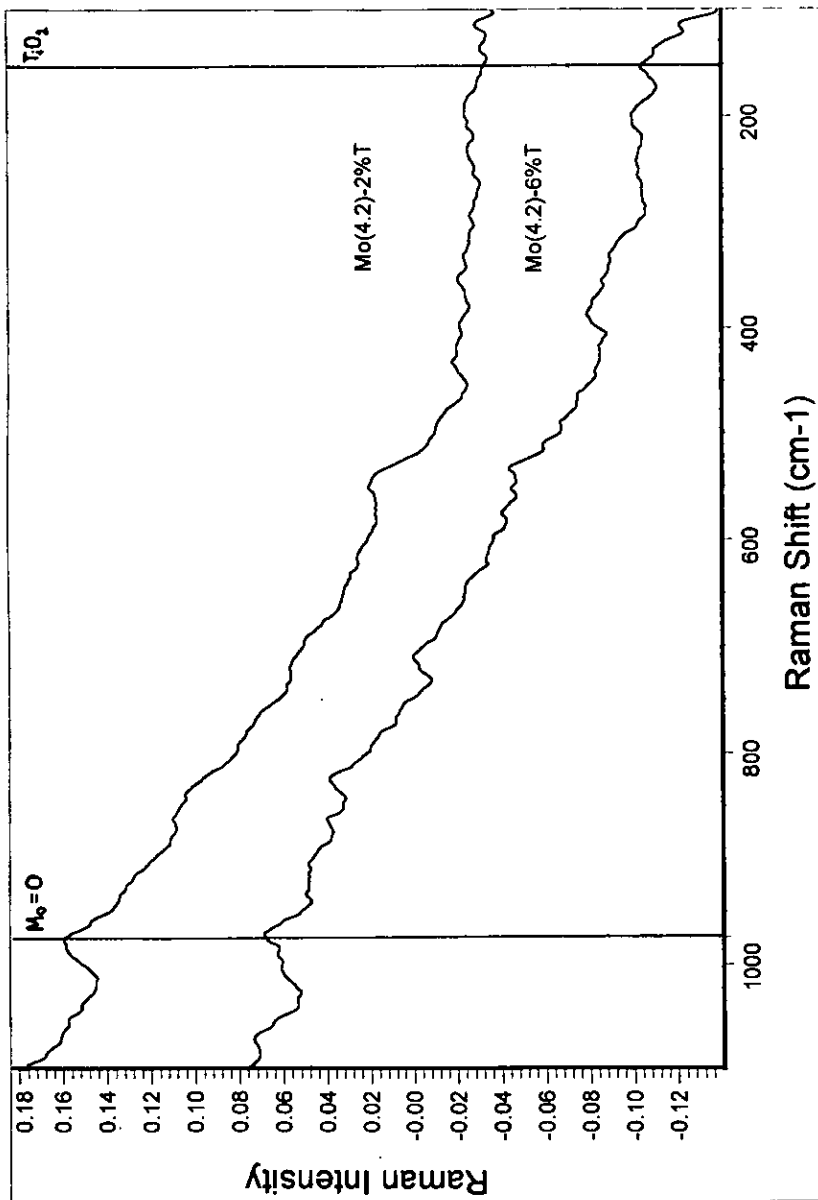


Figura 3.16 Espectroscopia Raman de la serie Mo (4.2)

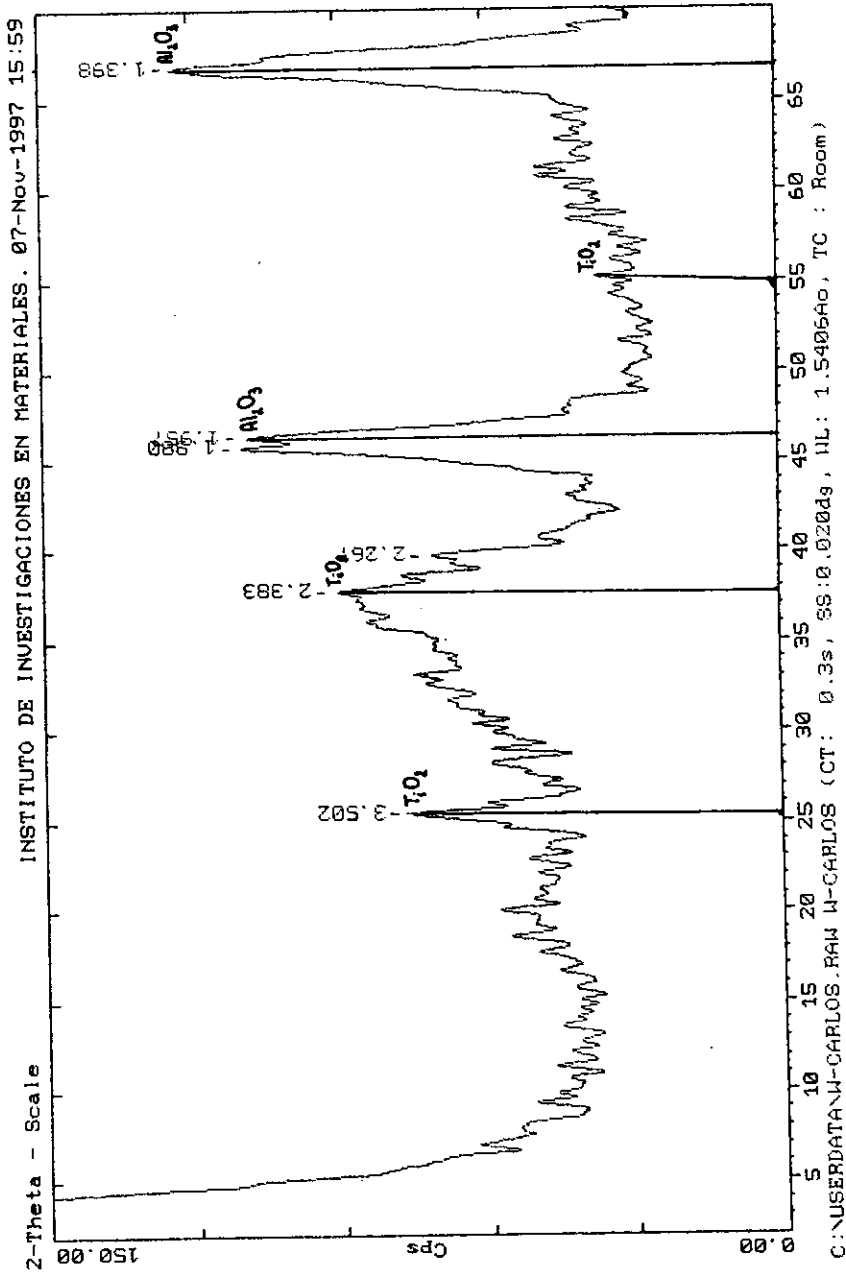


Figura 3.17 Difracción de rayos X del catalizador Mo (1.4)-6%T

### 3.7 DISCUSIÓN GENERAL

Al analizar los resultados de actividad (ver tabla 3.16 y figura 3.14) se observa que los catalizadores con mayor actividad fueron los de la serie 4.2 seguidos de la 2.8 lo cual es lógico ya que tienen más Mo por  $\text{nm}^2$  permitiendo la formación de más  $\text{MoS}_2$  y por lo tanto también mayor número de sitios activos. En las series 1.4 y 4.2 la mayor actividad la presentaron los catalizadores 1.4-0%T y 4.2-0%T; sin embargo en la serie 2.8 la presentó el catalizador 2.8-6%T, pero sólo para la temperatura de 300 °C por que para las otras temperaturas fue el 2.8-2%T.

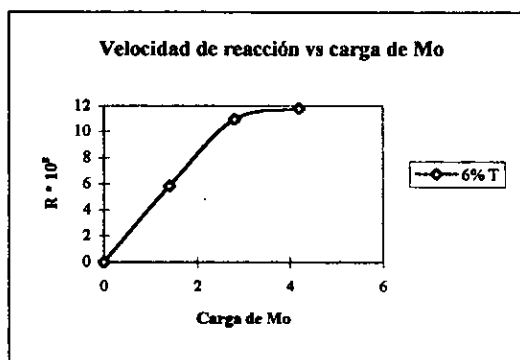


Figura 3.18 Velocidad de reacción vs carga de Mo para catalizadores con 6% de  $\text{TiO}_2$

Se ha reportado<sup>7</sup> una relación entre actividad catalítica y producción de  $\text{H}_2\text{S}$  para la primera región de los termogramas TPR-S (la cual corresponde a la quimisorción de  $\text{S}_x$ ), por esto sólo se reporta la región I de esta prueba. Al analizar esta parte de los termogramas y la actividad catalítica (ver tablas 3.16 y 3.18) se observa que en las series 1.4, 2.8 y 4.2 los catalizadores con mayor producción de  $\text{H}_2\text{S}$  fueron el 1.4-6%T, 2.8-2%T y 4.2-6% sin embargo estos catalizadores presentaron la menor actividad, que es lo contrario a lo que reporta la literatura.

<sup>7</sup> Moulijn, J. A., Journal of Catalysis, Vol. 121, 1990, p. 46.

Los resultados de la TPR también tienen relación con la actividad, pues al reducirse las especies oxidadas indican, de alguna forma, el grado de sulfuración. Esto es porque el metal es activo, en forma reducida y sulfurada ( $\text{MoS}_2$ ).

Los resultados de la TPR prácticamente coinciden con los de actividad (ver tablas 3.16 y 3.19) ya que ambos siguen una secuencia similar; y por lo tanto no siguen la tendencia de los de la prueba TPR-S después de reacción. La explicación es que tal vez se forman algunas especies sulfuradas (promovidas por el titanio) que no son las responsables de la actividad, pero que sí se reducen; ya que se presenta más en los catalizadores con alto contenido de  $\text{TiO}_2$ .

Tabla 3.18 Resultados experimentales de la TPR-S, sulfurados a 400 °C, después de reacción

Catalizador	TPR-S	
	Consumo de $\text{H}_2$ en la región I ( $\mu\text{mol}$ )	Producción de $\text{H}_2\text{S}$ en la región I ( $\mu\text{mol}$ )
<b>Serie 1.4</b>		
Mo(1.4)-0%T	43.4	2.3
Mo(1.4)-2%T	40.8	3.7
Mo(1.4)-6%T	45.5	4.2
<b>Serie 2.8</b>		
Mo(2.8)-0%T	83.7	4.5
Mo(2.8)-0.5%T	71.7	4.9
Mo(2.8)-2%T	80.3	6.8
Mo(2.8)-6%T	75.9	6.7
<b>Serie 4.2</b>		
Mo(4.2)-0%T	63.7	4.4
Mo(4.2)-2%T	50.7	2.0
Mo(4.2)-6%T	78.6	6.7
<b>Referencias</b>		
Mo-1.7 $\text{TiO}_2$	67	5.6
Mo-3.1 $\text{TiO}_2$	64	5.4

En la serie de catalizadores 1.4 se observó que sulfurando a 400 °C se obtiene mayor actividad catalítica que sulfurando a 500 °C, además el orden de producción de  $\text{H}_2\text{S}$  en el TPR-S después de reacción se invierte (ver tablas 3.8, 3.9, 3.11, 3.15 y 3.18), aunque en los catalizadores sulfurados a 500 °C la secuencia de producción de  $\text{H}_2\text{S}$ , y los resultados de la TPS si coinciden.

En la serie 1.4 se observa que cuando se hace la prueba TPR-S sin reacción los resultados son diferentes a los que se obtienen después de reacción, ya que en estos últimos se obtienen mayores producciones de H<sub>2</sub>S (ver tablas 3.18 y 3.8-3.11) lo cual indica que durante la reacción se incorpora al catalizador azufre debido, posiblemente, al tiofeno que esta en contacto con el catalizador durante la reacción.

Tabla 3.19 Resultados experimentales de la TPR

Catalizador	TPR	
	Consumo de H <sub>2</sub> total ( $\mu$ mol)	GRT
<b>Serie 1.4</b>		
Mo(1.4)-0%T	198.3	64.01
Mo(1.4)-2%T	191.3	44.06
Mo(1.4)-6%T	202.9	30.30
<b>Serie 2.8</b>		
Mo(2.8)-0%T	377	64.54
Mo(2.8)-0.5%T	305.8	49.61
Mo(2.8)-2%T	377.3	53.39
Mo(2.8)-6%T	364.1	37.16
<b>Serie 4.2</b>		
Mo(4.2)-0%T	543.5	65.18
Mo(4.2)-2%T	483.0	58.94
Mo(4.2)-6%T	514.4	66.18
<b>Referencias</b>		
Mo-3% TiO <sub>2</sub>	410.8	
Mo-11% TiO <sub>2</sub>	372.3	

También se observa, en los resultados TPR-S, un consumo de H<sub>2</sub> mucho mayor a la producción de H<sub>2</sub>S en todos los catalizadores (ver tabla 3.18) pues al parecer el MoS<sub>2</sub> tiene la capacidad de almacenar H<sub>2</sub>; esto se ha observado en otros trabajos experimentales que están por publicarse y parece estar asociado a que el catalizador es capaz de almacenar H<sub>2</sub>.

Al analizar los resultados de la TPR y TPS se tiene que el Mo se reduce y se sulfura más fácilmente, pues hay un corrimiento en los picos hacia temperaturas menores, además que el grado de reducción disminuye conforme aumenta la cantidad de TiO<sub>2</sub> lo cual indica una

menor cantidad de especies reducidas. Esto junto con los resultados Raman que muestran un aumento de la intensidad de la banda debida a Mo=O conforme aumenta la cantidad de Mo y de TiO<sub>2</sub> hacen suponer la formación de un compuesto entre Mo, y Ti (probablemente un molibdato) que se reduce a temperaturas menores pero que no es activo catalíticamente.



## CONCLUSIONES

La adición de  $\text{TiO}_2$  a los catalizadores permite disminuir la temperatura máxima en los termogramas TPR lo cual implica que disminuye la interacción Mo-soporte. Sin embargo también disminuye el grado de reducción total sobre todo si se pone en pequeña cantidad. Por lo tanto, la cantidad de especies es menor, pero más fácilmente reducibles.

Los resultados de TPR de los catalizadores en su estado oxidado muestran que al incorporar  $\text{TiO}_2$  al catalizador la cantidad de  $\text{MoO}_3$  cristalino (segregado) disminuye, esto junto con los resultados Raman que muestran una disminución del pico debido a  $\text{Mo=O}$  implican que la  $\text{TiO}_2$  aumenta la dispersión del Mo en los catalizadores.

La actividad catalítica aumenta conforme aumenta la carga de Mo y disminuye un poco con el contenido de  $\text{TiO}_2$  esto puede ser debido a la formación de alguna especie de Mo, y Ti (probablemente algún molibdato de titanio) que es sulfurable como se observa en los resultados de TPS y reducible, como también se observa en TPR-S, pero que no es activa.

La  $\text{TiO}_2$  impregnada por el método de volumen de poros a catalizadores de  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  no funciona como promotor. Sin embargo pudiera servir como un aditivo dado que no afecta en gran parte la actividad catalítica, aunque sí afecta la selectividad hacia los diferentes productos.

Los catalizadores  $\text{Mo}(1.4)\text{-}6\%\text{T}$  y  $\text{Mo}(2.8)\text{-}2\%\text{T}$  aumentan la selectividad hacia el 1-buteno y el cis-buteno mientras que el catalizador preparado por impregnación invertida  $\text{Mo-}1.7\%\text{TiO}_2$  presenta mayor poder hidrogenante (favoreciendo la selectividad a butano).

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Scheffer B., Dekker N. J., Mangnus P. J. and Moulijn, *Journal of Catalysis*, Vol. 121, 1990, pp. 31-46.
2. Arnoldy P., Van Den Heijkant, De Bok G.D. and Moulijn J.A. *Journal of Catalysis*, Vol. 92, 1985, pp. 35-55.
3. Wei Zhaobin, Xin Qin and Guo Xiexian, *Applied Catalysis*, Vol. 75, 1991, pp. 179-191.4
4. Wei Zhaobin, Xin Qin and Guo Xiexian, *Applied Catalysis*, Vol. 63, 1990, pp. 305-317.
5. Mangnus P. J. And Moulijn J. A., *Journal of Catalysis*, Vol. 146, 1994, pp. 437-448.
6. Wei Zhaobin, Xin Qin and Guo Xiexian, *Catalysis Letters*, Vol. 15 pp. 255-267.
7. Wei Zhaobin, Xin Qin, Shaocong Jiang, Shishan Sheng and Guoxing Xieng, *Catalysis, Letters* Vol. 11, 1991, pp. 365-374.
8. López Cordero y otros, "Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores de  $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Actas del Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. 198, pp. 563-570.
9. Okamoto y otros, *Journal of Catalysis*, Vol. 120, 1989, pp. 29-45.
10. Delmon y otros, *Applied Catalysis*, Vol. 75, 1991, pp. 179-191.
11. Quincy B.R. and Hercules D.M., *Journal of Catalysis*, Vol. 106, 1987 pp. 85-92.
12. Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breyse and Lacroix M., Vol. 52, 1989, pp. 211-224.
13. Cedeño L., Ramírez J. y Gutiérrez A., *Revista de la Academia de Catálisis*, Vol. 2 No 1, 1997, p. T 94.
14. Ramírez J., Cedeño L. And Busca G. "The role of titania in Mo based hydrodesulfuration catalysts modified with  $\text{TiO}_2$ ", enviado para publicar en *Journal of Catalysis*, 1998.
15. Martínez Tovar J. C. Y Rodríguez Valencia J. A., Tesis: "Caracterización de catalizadores modificados para hidrodearomatización (HDA)", IPN, 1996, pp 135.

16. González Cruz M. E., Tesis: "Hidrotratamiento con catalizadores NiMo soportados sobre alúmina recubierta con titania", Universidad Veracruzana, 1993, pp 81.
17. Sandoval Piña M. Tesis: "Actividad hidrodesulfuradora de catalizadores a base de W soportados en óxidos mixtos titania - alúmina preparados por el método sol- gel", UNAM, 1996, pp 96.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

## APÉNDICE I

### RELACIONES $H_2/Mo$ y $H_2S/Mo$ PARA RESULTADOS TPR-S

Tabla 1 Serie Mo (1.4), antes de reacción y sulfurada a 400 °C

Catalizador	mmoles Mo	$H_2/Mo$	
		Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.1032	0.56	1.69
1.4-2% T	0.1003	0.32	1.60
1.4-6% T	0.0779	0.76	2.44

Tabla 2 Serie Mo (1.4), antes de reacción y sulfurada a 400 °C

Catalizador	$H_2S/Mo$	
	Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.110	0.26
1.4-2% T	0.049	0.23
1.4-6% T0	0.107	0.29

Tabla 3 Serie Mo (1.4), antes de reacción y sulfurada a 500 °C

Catalizador	mmoles Mo	$H_2/Mo$	
		Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.1032	0.4969	1.982
1.4-2% T	0.1003	1.0243	1.781
1.4-6% T	0.0779	0.8206	2.470

Tabla 4 serie Mo (1.4), antes de reacción y sulfurada a 500 °C

Catalizador	H <sub>2</sub> S/Mo	
	Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.085	0.271
1.4-2% T	0.059	0.082
1.4-6% T	0.122	0.302

Tabla 5 Serie Mo (1.4), después de reacción y sulfurada a 400 °C

Catalizador	mmoles Mo	H <sub>2</sub> /Mo	H <sub>2</sub> /Mo
		Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.1032	0.42	2.50
1.4-2% T	0.1003	0.40	2.46
1.4-6% T	0.0953	0.58	3.57

Tabla 6 Serie Mo (1.4), después de reacción y sulfurada a 400 °C

Catalizador	H <sub>2</sub> S/Mo	
	Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.0225	0.258
1.4-2% T	0.0371	0.295
1.4-6% T	0.054	0.338

Tabla 7 Serie Mo (1.4), después de reacción y sulfurada a 500 °C

Catalizador	mmoles Mo	H <sub>2</sub> /Mo	H <sub>2</sub> /Mo
		Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.1032	0.347	2.202
1.4-2% T	0.1003	0.359	2.233
1.4-6% T	0.0953	0.415	3.327

Tabla 8 Serie Mo (1.4), después de reacción y sulfurada a 500 °C

Catalizador	H <sub>2</sub> S/Mo	
	Región I	Región II + III
1.4-0% T	0.0359	0.279
1.4-2% T	0.0352	0.257
1.4-6% T	0.0327	0.345

Tabla 9 Serie Mo (2.8)

Catalizador	mmoles Mo	H <sub>2</sub> /Mo	
		Región I	Región II + III
2.8-0% T	0.1947	0.4301	2.275
2.8-0.5% T	0.1939	0.370	1.571
2.8-2% T	0.1907	0.421	1.788
2.8-6% T	0.1806	0.420	1.955

Tabla 10 Serie Mo (2.8)

Catalizador	H <sub>2</sub> S/Mo	
	Región I	Región II + III
2.8-0% T	0.0236	1.5276
2.8-0.5% T	0.0257	1.2508
2.8-2% T	0.0357	0.9948
2.8-6% T	0.0374	0.9353

Tabla 11 Serie Mo (4.2)

Catalizador	mmoles Mo	H <sub>2</sub> /Mo	H <sub>2</sub> /Mo
		Región I	Región II + III
4.2-0% T	0.2779	0.229	1.187
4.2-2% T	0.2731	0.185	1.280
4.2-6% T	0.2591	0.303	1.563

Tabla 12 Serie Mo (4.2)

Catalizador	H <sub>2</sub> S/Mo	
	Región I	Región II + III
4.2-0% T	0.016	0.131
4.2-2% T	0.007	0.123
4.2-6% T	0.026	0.144

## APÉNDICE II

### RESULTADOS DE SELECTIVIDADES Y ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN

Tabla 1 Energías de activación

Catalizador	Energías de activación (K cal/ gmol)
<b>Serie 1.4</b>	
Mo(1.4)-0%T	11.29
Mo(1.4)-2%T	11.32
Mo(1.4)-6%T	11.59
<b>Serie 2.8</b>	
Mo(2.8)-0%T	12.77
Mo(2.8)-0.5%T	12.35
Mo(2.8)-2%T	12.30
Mo(2.8)-6%T	13.27
<b>Serie 4.2</b>	
Mo(4.2)-0%T	13.00
Mo(4.2)-2%T	12.77
Mo(4.2)-6%T	13.75

Tabla 2 Resultados de selectividad de 1-buteno

Catalizador	Selectividades			
	T=300 °C	T=280 °C	T=260 °C	T=240 °C
<b>Serie 1.4</b>				
Mo(1.4)-0%T	0.1232	0.1263	0.1304	0.1367
Mo(1.4)-2%T	0.1229	0.1267	0.1518	0.1747
Mo(1.4)-6%T	0.1528	0.1506	0.1674	0.1758
<b>Serie 2.8</b>				
Mo(2.8)-0%T	0.0902	0.1002	0.1126	0.1236
Mo(2.8)-0.5%T	0.0949	0.1039	0.1125	0.1244
Mo(2.8)-2%T	0.0964	0.1038	0.1189	0.1314
Mo(2.8)-6%T	0.0913	0.1026	0.1171	0.1408
<b>Serie 4.2</b>				
Mo(4.2)-0%T	0.0739	0.0886	0.1032	0.1142
Mo(4.2)-2%T	0.0862	0.0980	0.1107	0.1250
Mo(4.2)-6%T	0.0839	0.09544	0.1071	0.1251
<b>Referencias</b>				
Mo-1.7 TiO <sub>2</sub>	0.1670	0.1730	0.1800	0.1870
Mo-3.1 TiO <sub>2</sub>	0.0940	0.1060	0.1200	0.1390



Tabla 3 Resultados de selectividad de butanos

Catalizador	Selectividades			
	T=300 °C	T=280 °C	T=260 °C	T=240 °C
<b>Serie 1.4</b>				
Mo(1.4)-0%T	0.4235	0.4054	0.3809	0.3574
Mo(1.4)-2%T	0.4402	0.4082	0.3392	0.2862
Mo(1.4)-6%T	0.3730	0.3551	0.3023	0.2862
<b>Serie 2.8</b>				
Mo(2.8)-0%T	0.5635	0.5045	0.4504	0.4125
Mo(2.8)-0.5%T	0.5402	0.4867	0.4449	0.4049
Mo(2.8)-2%T	0.5375	0.4895	0.4278	0.3906
Mo(2.8)-6%T	0.5583	0.4926	0.4297	0.3626
<b>Serie 4.2</b>				
Mo(4.2)-0%T	0.6307	0.5535	0.4877	0.4463
Mo(4.2)-2%T	0.5830	0.5230	0.4744	0.4419
Mo(4.2)-6%T	0.5851	0.5167	0.4597	0.3987
<b>Referencias</b>				
Mo-1.7 TiO <sub>2</sub>	0.1730	0.1340	0.1110	0.0920
Mo-3.1 TiO <sub>2</sub>	0.5530	0.4920	0.4320	0.3120

Tabla 4 Resultados de selectividad de Cis butenos

Catalizador	Selectividades			
	T=300 °C	T=280 °C	T=260 °C	T=240 °C
<b>Serie 1.4</b>				
Mo(1.4)-0%T	0.2708	0.2780	0.2909	0.2982
Mo(1.4)-2%T	0.2608	0.2751	0.3032	0.3248
Mo(1.4)-6%T	0.2803	0.2935	0.3192	0.3226
<b>Serie 2.8</b>				
Mo(2.8)-0%T	0.2070	0.2374	0.2635	0.2810
Mo(2.8)-0.5%T	0.2184	0.2461	0.2649	0.2852
Mo(2.8)-2%T	0.2191	0.2446	0.2734	0.2891
Mo(2.8)-6%T	0.2101	0.2441	0.2746	0.2980
<b>Serie 4.2</b>				
Mo(4.2)-0%T	0.1770	0.2155	0.2469	0.2664
Mo(4.2)-2%T	0.1983	0.2282	0.2507	0.2633
Mo(4.2)-6%T	0.1986	0.2341	0.2618	0.2907
<b>Referencias</b>				
Mo-1.7 TiO <sub>2</sub>	0.395	0.417	0.431	0.439
Mo-3.1 TiO <sub>2</sub>	0.210	0.240	0.270	0.270

Tabla 5 Resultados de selectividad de transbutenos

Catalizador	Selectividades			
	T=300 °C	T=280 °C	T=260 °C	T=240 °C
<b>Serie 1.4</b>				
Mo(1.4)-0%T	0.1823	0.1900	0.1975	0.2075
Mo(1.4)-2%T	0.1760	0.1898	0.2056	0.2141
Mo(1.4)-6%T	0.1936	0.2006	0.2109	0.2151
<b>Serie 2.8</b>				
Mo(2.8)-0%T	0.1392	0.1576	0.1733	0.1826
Mo(2.8)-0.5%T	0.2184	0.2461	0.2649	0.2852
Mo(2.8)-2%T	0.1467	0.1619	0.1798	0.1887
Mo(2.8)-6%T	0.1401	0.1604	0.1783	0.1984
<b>Serie 4.2</b>				
Mo(4.2)-0%T	0.1182	0.1422	0.1620	0.1728
Mo(4.2)-2%T	0.1323	0.1506	0.1639	0.1696
Mo(4.2)-6%T	0.1321	0.1536	0.1712	0.1853
<b>Referencias</b>				
Mo-1.7 TiO <sub>2</sub>	0.263	0.274	0.277	0.280
Mo-3.1 TiO <sub>2</sub>	0.140	0.159	0.176	0.269