



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*"CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
W-TITANIA-ALÚMINA PREPARADOS POR EL
MÉTODO DE SÍNTESIS SIMULTÁNEA"*

TESIS

Que para obtener el grado de
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(PROCESOS)

Presenta:

PIÑA SANDOVAL FLORA MARCELA



2000



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	Dr. Jorge Ramírez Solís
Primer Vocal	Dr. Mario Vizcarra Mendoza
Secretario	Dr. Rafael Herrera Nájera
1er. suplente	Dra. Margarita Vienegro B.
2do. suplente	Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Sitio donde se desarrolló el tema:

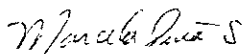
Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT).
Departamento de Ingeniería Química
División de Estudios de Posgrado.
Edificio de Ingeniería Química.
Facultad de Química. U.N.A.M.

Asesor del Tema:



M en C Luis Cedeño Caero.

Sustentante:



I. Q. Flora Marcela Piña Sandoval

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Luis Cedeño Caero por su infinita paciencia y apoyo durante la dirección de este trabajo.

Al Dr. Jorge Ramírez S. y colaboradores: Dra. Tatiana Klimova, M. en C. Rogelio Cuevas, I. Q. Perla Castillo y M. en C. Aída Gutiérrez por compartir sus conocimientos y tiempo con cada uno de sus estudiantes.

Al físico José Guzmán (IIM-UNAM) por el microanálisis elemental obtenido por microscopia electrónica de barrido (SEM).

Al Ing. Iván Puente Lee por la realización de las pruebas de microscopia electrónica de alta resolución (HREM).

Al M. en C. Rogelio Cuevas por su apoyo y ayuda durante las pruebas de actividad catalítica.

Al CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de maestría.

Al convenio PEMEX-UNAM-IMP por el apoyo económico otorgado durante la realización del trabajo experimental.

DEDICATORIAS

A mis padres **Flora** y **Rafael**, por todo su apoyo y comprensión para lograr las metas y sueños que cada día nos proponemos alcanzar. Gracias por todo siempre.

A mis hermanos **Gerardo**, **Paco**, **Claudia** y **Toño** por su compañía, por su amistad y por seguir siendo siempre mi apoyo incondicional.

A mis cuñadas **Mercedes** y **Elsa**, y a **Rodolfo** por brindarme su confianza siempre.

A mis peques: **Vale**, **Eric** y **Jacqueline** porque disfruto enormemente cada uno de los momentos que paso con ustedes.

A **Marco**, por la infinidad de cosas que hemos compartimos juntos y por estar junto a mí siempre. Eres la parte de mi vida que siempre me impulsa a llegar lejos.

A la familia **Castillo del Río** por abrirme las puertas de su hogar.

A mi gran familia, por estar ahí siempre.

A **MAPHL** por estar cerca de mí en todo momento.

Al equipo de fútbol: **Karina**, **Yeli**, **Ale**, **Delia**, **Martha**, **Judith** y **Dona**. Y por supuesto a **Alfonso** y **Bernardo**.

RESUMEN

Con la finalidad de obtener catalizadores con mejores propiedades estructurales que provean de una mayor actividad catalítica para los procesos de hidrotratamiento, se llevó a cabo la síntesis de catalizadores de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por dos diferentes métodos de preparación: por el método tradicional de impregnación por volumen de poros, sobre un soporte mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente sintetizado y por el método de síntesis simultánea, en donde, el catalizador es preparado durante la síntesis del soporte.

Los catalizadores fueron preparados con cargas equivalentes a 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm^2 y temperatura de calcinación de 500°C . Adicionalmente se prepararon, por el método de síntesis simultánea, dos series más de catalizadores con una carga equivalente a 2.8 átomos de W/nm^2 a diferentes temperaturas de calcinación (300 , 400 y 600°C) y con diferentes relaciones molares $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.0 , 0.95 y 1.0) para determinar el efecto que estos parámetros tienen sobre el método de síntesis simultánea.

Los catalizadores fueron caracterizados por: microanálisis por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, microscopía electrónica de alta resolución para los catalizadores sulfurados, espectroscopía Raman y, sulfuración y reducción de los sulfuros a temperatura programada. La actividad catalítica de estos catalizadores fue probada en la reacción de hidroconversión de ciclohexeno (HYC).

Los resultados mostraron que el método de preparación influye fuertemente en las características superficiales del catalizador $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. El método de síntesis simultánea permite obtener catalizadores con buenas características superficiales, aunque con una menor actividad catalítica debido a que no todo el W está disponible superficialmente como en el caso de los catalizadores preparados por impregnación de volumen de poros.

Por otro lado, la variación en la temperatura de calcinación de los catalizadores nos mostró que, a medida que esta aumenta, la interacción de las especies de W con el soporte es menor, aumentando así la dispersión de este y, con ello, el grado de sulfuración con lo que la actividad catalítica se ve incrementada. Así mismo, se observó que la presencia de titanía en el catalizador es un factor determinante en las propiedades del catalizador ya que, promueve un aumento en el grado de sulfuración.

INDICE

1. Introducción	1
Generalidades	5
Antecedentes.....	10
2. Descripción del trabajo experimental	17
Preparación del soporte $TiO_2-Al_2O_3$	17
Preparación de los catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$	18
Impregnación sucesiva del soporte (SC).....	18
Síntesis Simultánea (SM).....	18
Caracterización del soporte y catalizadores preparados.....	21
Microanálisis elemental por microscopía electrónica de barrido (EDS-SEM).....	21
Difracción de rayos X (DRX).....	22
Espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman).....	23
Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).....	23
Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM).....	24
Actividad catalítica: Hidroconversión de ciclohexeno (HYC de CE).....	25
Activación de los catalizadores preparados	28
Evaluación de la actividad catalítica.....	28
3. Resultados experimentales y análisis de resultados	30
Efecto del método de preparación.....	30
Microanálisis elemental.....	30
Espectroscopia Raman.....	33
Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).....	34
Microscopia electrónica de alta resolución (HREM).....	37
Actividad catalítica.....	41
Análisis de resultados.....	42
Efecto de la temperatura de calcinación.....	45
Microanálisis elemental.....	45
Espectroscopia Raman.....	46
Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).....	47
Microscopia electrónica de alta resolución (HREM).....	48
Actividad catalítica.....	50
Análisis de resultados.....	51

Efecto del soporte.....	54
Microanálisis elemental.....	54
Espectroscopia Raman.....	55
Difracción de rayos X (DRX).....	57
Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).....	57
Microscopia electrónica de alta resolución (HREM).....	59
Actividad catalítica.....	61
Análisis de resultados.....	62
Conclusiones.....	65
Apéndices.....	67
A. Preparación del soporte mixto $TiO_2-Al_2O_3$	67
B. Preparación de los catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$	70
- Impregnación sucesiva del soporte (SC).....	70
- Síntesis simultánea (SM).....	71
C. Microanálisis elemental (SEM).....	74
D. Difracción de rayos X (DRX).....	76
E. Técnica para caracterización por TPS y TPR-S.....	77
F. Hidroconversión de ciclohexeno (HYC de CE).....	79
- Curvas de calibración.....	79
- Técnica de activación catalítica.....	81
- Prueba de actividad catalítica.....	82
G. Velocidad de reacción.....	83
Bibliografía.....	86

1

INTRODUCCIÓN

Situación actual de la refinación de petróleo

Según G. Martino^[1], en 1992 las refinerías procesaban más de 3G toneladas métricas de crudo en aproximadamente 650 refinerías alrededor del mundo distribuidas de la siguiente manera: América Central y Sudamérica 11%, Norteamérica 27%, Africa 6%, Este Medio 6%, Europa del Este 11%, Europa del Oeste 20% y el Pacífico 19%. Dichas refinerías usan unidades catalíticas tales como; unidades de hidrotratamiento, reformadores catalíticos y unidades de craqueo catalítico o de hidrocraqueo (*figura 1.1.*) para el endulzamiento de gasolina, LPG o kerosina y polimerización y alquilación de olefinas entre otros. De igual modo, la isomerización de parafinas y la esterificación de isobuteno o isopenteno se realizan cada vez con más frecuencia.

Además, el costo de los catalizadores usados en las refinerías es menor del 0.5% del valor de los productos. Años antes, los catalizadores de refinación representaban más del 50% del consumo mundial total de catalizadores. Hoy en día, debido al crecimiento de la catálisis ambiental se espera que el consumo exceda más del 50%. De hecho, la capacidad de hidrotratamiento ha ido creciendo constantemente (cerca del 6% por año desde 1976) y representa hoy cerca del 50% de la capacidad de refinación^[2].

Una estrecha relación entre el mercado local y la producción de ha observado debido a que el objetivo de la refinación es el transformar el crudo, de diferentes orígenes y varias composiciones, en productos que posean las características y la calidad requerida en el mercado. Por esto, a partir de 1973 la cantidad de petróleo en el consumo total de energía ha disminuido significativamente, aun cuando la cantidad total de petróleo usado se haya incrementado como se muestra en la *figura 1.2.*

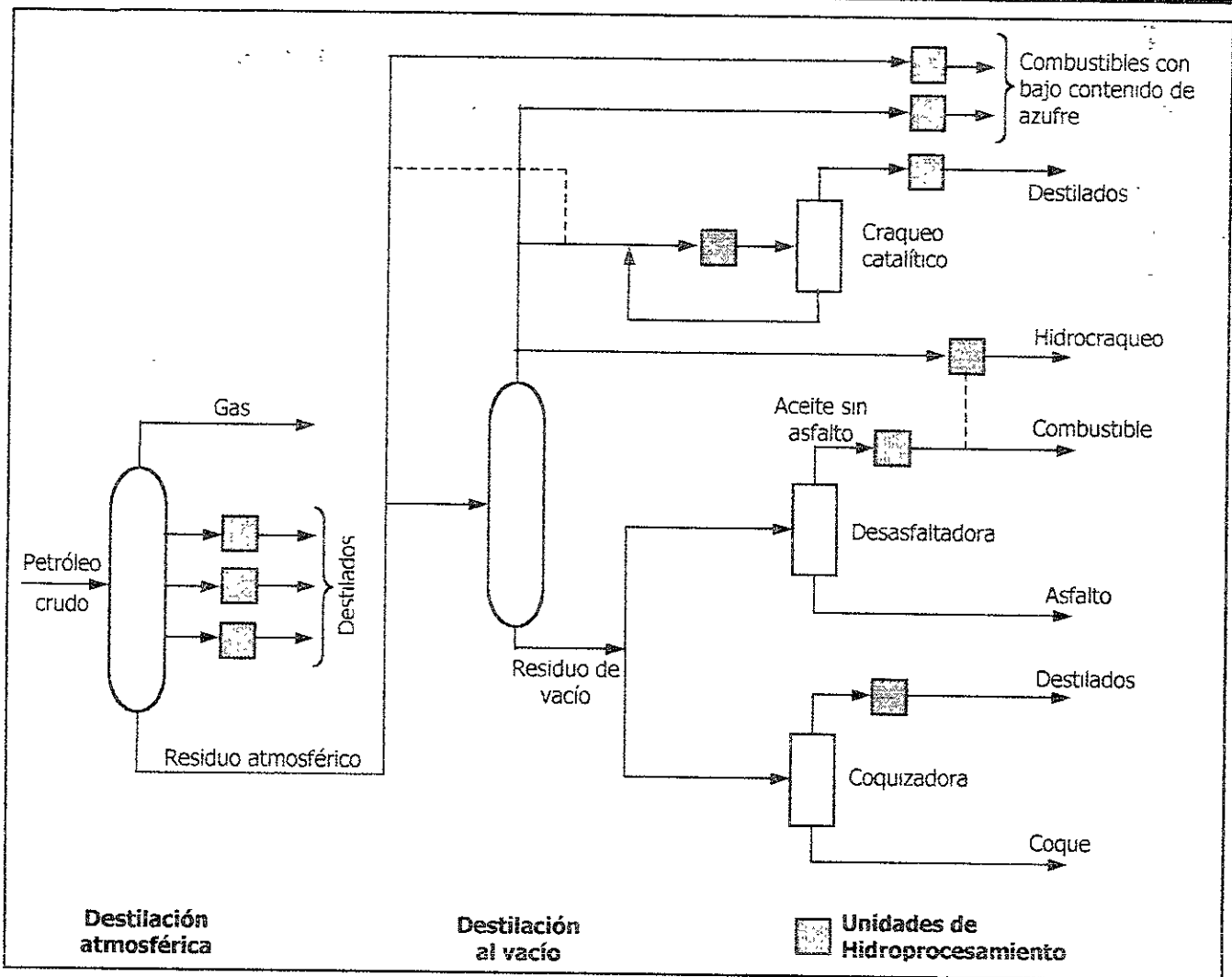


Figura 1.1. Esquema simplificado de una refinera de petrleo [3].

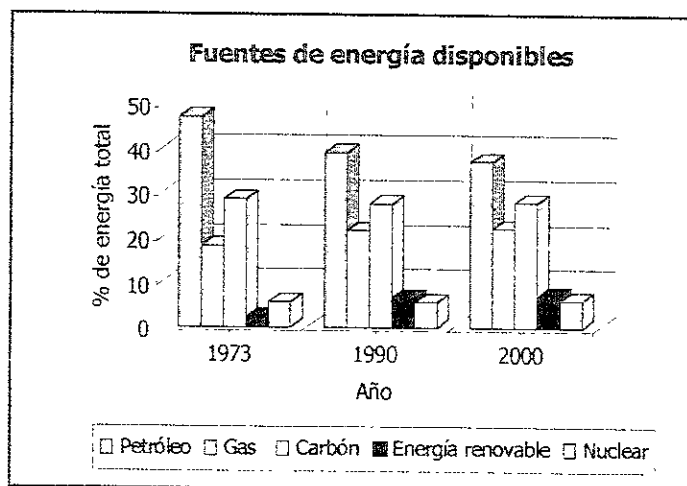


Figura 1.2. Proyección del consumo total de energía para el año 2000 [4].

Dentro de los factores que influyen en la industria de la refinación del petróleo se encuentran^[5]:

- La calidad del aceite crudo llegará a ser gradualmente más pesada y con altos porcentajes de azufre, metales y residuos de carbón.
- Los requerimientos del mercado de los diferentes productos del petróleo continuamente están cambiando debido a la inclusión de combustibles y fuentes de energía alternos, adopción de nuevas tecnologías de transporte así como, a los cambios en los estilos de vida de los consumidores.
- Continuamente se adaptan nuevas regulaciones ambientales para la reducción de emisiones contaminantes.

En todos los casos, los nuevos esquemas de refinación necesitarán un consumo de energía más elevado. El efecto de esta tendencia se adicionará a aquella que resulta de la disminución de la parte de petróleos livianos en el abastecimiento total. Dicha evolución además se produce en un contexto social y político que exige la disminución de la emisión de gases. De hecho la necesidad de ahorrar materias primas y energía hace que la catálisis juegue un papel importante, pues los procesos de refinación deberán ser más eficaces y con esto los procesos de HDT serán mayormente utilizados.

Por otra parte, la transformación de dicho crudo en productos con composiciones que satisfagan los requerimientos finales de uso, se lleva a cabo a través de una gran variedad de reacciones catalíticamente promovidas como la hidrogenación, isomerización, aromatización, alquilación, craqueo y remoción de heteroátomos. Por lo que, los procesos de hidrotratamiento (HDT) presentan cada vez mayores problemas relacionados esencialmente con la reducción drástica del contenido de azufre y de aromáticos en los carburantes sin cambiar las propiedades del mismo como son el número de octano o de cetano. Aunado a esto, limitaciones ambientales e incluso económicas deben ser tomadas en cuenta.

Mantener simultáneamente el contenido de hidrocarburos aromáticos y el número de octano puede ser posible usando éteres como MTBE, TAME o ETBE; pero a un precio elevado desde el punto de vista tanto económico como energético. Moléculas más costosas que las

derivadas directamente del petróleo además de procesos químicos específicos e igualmente costosos se emplean para la fabricación de esos ésteres. El costo de los aditivos sintéticos que se adicionan (y que van desde un 5 hasta un 20%) influyen fuertemente en el precio de venta de la gasolina. Mientras que en el diesel, para disminuir el contenido de aromáticos se requiere de mayores consumos de H_2 , él cual es muy costoso.

Así, la necesidad de utilizar catalizadores más eficaces en los procesos de HDT con características específicas para cada proceso (hidrodesulfuración, hidrogenación, etc.) nos llevan a realizar estudios enfocados a mejorar dichos catalizadores mediante variaciones en su preparación, modificación del soporte y/o de la fase activa, entre otros; que permitan lograr esto a un bajo costo.

-
1. G. Martino, "Prospects in oil refining", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 131, 444-451, (1994).
 2. Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates. *Based on the proceeding of the AIChE spring national meeting, Houston Texas, March 28 - April 1 (1993)*, Edited by Michael C. Oballa y Stuart S. Sch, Merckel Dikken Inc.
 3. E. Furimsky, "Review. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", *Applied catalysis A: General*, 171, 177-206 (1998).
 4. Ibid. G. Martino, 1994.
 5. M. Absi-Halabi, A. Stanislaus and H. Qabazard, "Trends in catalysis research to meet future refining needs", *Hydrocarbon processing*, 45-55, February (1997).
-

GENERALIDADES

Catalizadores para hidrotratamiento (HDT)

Típicamente, los catalizadores de HDT más utilizados han sido sulfuros de metales de transición (Mo o W) promovidos con Co o Ni soportados generalmente en γ -alúmina o en alúmina modificada con sílice. Algunos promotores de P, B u óxidos de tierras raras se añaden a estos para disminuir la acidez de los catalizadores. Algunos ejemplos de las diferentes características que se buscan en estos catalizadores, de acuerdo a los procesos donde se requieren, se listan en la *tabla 1.1*.

Proceso	Objetivo	Vieja generación (catalizadores convencionales)	Mejoras en la nueva generación	Beneficios de los catalizadores optimizados
HDT de destilados intermedios	HDS de diesel	Co-Mo/ Al_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto contenido de Co-Mo/Al_2O_3 de estructura porosa modificada 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ HDS profunda de diesel, < 500 ppm de S
HYD de aromáticos de destilados medios	Producción de diesel de bajo contenido de aromáticos	Ni-Mo/ Al_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ni-Mo/Al_2O_3 ▪ Metales nobles-combinación de zeolitas en un proceso de dos etapas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ HYD profunda de aromáticos, niveles bajos aceptables de aromáticos en el diesel
HDT de gasóleo de vacío	Pretratamiento de la alimentación FCC para reducir los niveles de S y N	Co-Mo/ Al_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Co-Mo/Al_2O_3 con estructura porosa y formulación mejorada ▪ Ni-Mo/ zeolita+SiO_2-Al_2O_3 amorfa 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Incremento en la actividad de remoción de S y N ▪ Mejoras en la longitud del ciclo ▪ Hidrocraqueo medio ▪ Incremento de la selectividad de los destilados medios
Hidrocraqueo de gasóleo	Conversión de gasóleo pesado hacia productos ligeros (gasolina y diesel)	Ni-Mo/ Al_2O_3 Ni-W/ Al_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ni-Mo/Al_2O_3 modificada ▪ Ni-W/SiO_2-Al_2O_3 ▪ Ni-W/ zeolita+SiO_2-Al_2O_3 amorfa 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Incremento de la selectividad de los destilados medios ▪ Mayor calidad de los destilados medios ▪ Aumento de la vida del catalizador

Tabla 1.1. Procesos y catalizadores empleados en hidrotratamiento^[6].

Proceso	Objetivo	Vieja generación (catalizadores convencionales)	Mejoras en la nueva generación de catalizadores	Beneficios de los catalizadores optimizados
Hidrocrackeo de residuos	Mejoramiento de los residuos pesados para combustibles de transporte y aceite combustible de bajo contenido de S	Co-Mo/Al ₂ O ₃ Ni-Mo/Al ₂ O ₃	▪ Ni-Mo/Al ₂ O ₃ con estructura porosa y formulación mejorada.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alta conversión con bajos sedimentos ▪ Mayor vida del catalizador ▪ Incremento en la actividad de remoción de S y N ▪ Mejoramiento de la estabilidad de los productos
Residuos FCC	Conversión de aceite residual a gasolina y destilados medios	Re zeolitas y Zeolitas USY	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Zeolitas USY modificadas ▪ Zeolitas USY con matrices de grandes poros 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Incremento de la resistencia del metal ▪ Reducción de coque ▪ Incremento de la accesibilidad de poro ▪ Mejor craqueo de fondo ▪ Incremento de la selectividad a gasolinas
HDT de residuos	Pretratamiento de la alimentación de las unidades FCC y coquizadora así como producción de combustible de bajo contenido de S	Co-Mo/Al ₂ O ₃	▪ Sistemas Co-Mo y Ni-Mo/Al ₂ O ₃ mejorados con estructura porosa "a la medida" y mejoramiento de HDS, HDN y HC en reactores de multicamas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Incremento de la tolerancia del metal ▪ Mayor longitud de ciclo ▪ Incremento de la conversión de residuos a destilados ▪ Mayor efectividad en la remoción de S, N y metales

Tabla 1.1. (continuación). Procesos y catalizadores empleados en hidrotratamiento.

Es bien sabido que los sulfuros de Co y Ni, por si mismos, presentan relativamente baja actividad en HDS o HDN en comparación con el sulfuro de Mo; mientras que, la combinación de estos como CoMo y NiMo, pueden incrementar la actividad específica del Mo en un factor de 2-10. De igual forma, los catalizadores de CoMo son generalmente más activos para HDS mientras que, los catalizadores NiMo lo son para HDN.

La selección del catalizador debe tomar en cuenta los esquemas de refinación ya que estos influirán en las propiedades de la alimentación. Por ejemplo, los rendimientos de las fracciones de destilados a ser refinadas, así como el mejoramiento de los residuos, determinarán la capacidad de hidrogenación requerida.

Soportes catalíticos

Los diferentes criterios técnicos y económico que un soporte catalítico para HDT debe cumplir son^[7]:

- Estabilización de los óxidos del grupo VI B (metales base) y VIII (promotores) en fases altamente dispersas o microcristalinas sin interacciones que formen fases inactivas
- Estabilización de los sulfuros correspondientes en fases altamente dispersas
- Alta pureza, o al menos ausencia de cualquier interferencia negativa de impurezas que puedan aparecer con la fase activa
- Que no existan reacciones "parásitas" del soporte con la corriente de petróleo a ser tratada
- Contribuciones positivas de los sitios activos del soporte al funcionamiento del catalizador
- Adecuada estructura porosa y área superficial específica
- Estabilidad térmica bajo condiciones de reacción y regeneración
- Resistencia mecánica y facilidad de moldeo para darle la forma de extruido deseada
- Bajo costo
- Que no presente ningún efecto adverso sobre la recuperación del metal de los catalizadores usados

Actualmente, el grado de importancia de alguno de estos factores puede variar de acuerdo con el tipo de proceso HDT que se requiera. La γ -alúmina por ejemplo, es el soporte catalítico más versátil y más extensamente usado debido principalmente a que presenta altas áreas superficiales, es adecuadamente estable en el intervalo de temperaturas requerido por muchas reacciones catalíticas y es relativamente barata.

Por otra parte, la titanía de igual forma ha sido frecuentemente utilizada en la industria como un soporte catalítico de HDT a pesar de que presenta una muy baja estabilidad térmica, la transición de anatasa a rutilo es cercana a los 700°C y en algunas propiedades

físicas como resistencia a la abrasión, fuerza de molido y densidad se encuentra en desventaja con respecto a la γ -alúmina.

Así, las investigaciones actuales para mejorar los catalizadores de HDT están dirigidas hacia ^[8]:

- *Modificación de la textura de los catalizadores.* La necesidad de procesar diferentes corrientes de petróleo, y con ello, moléculas de diferentes tamaños lleva a modificar las texturas (porosidad) de los catalizadores para adecuarla a las diferentes moléculas reaccionantes.
- *Modificadores de los soportes catalíticos.* Las nuevas tendencias no solo apuntan a la modificación de los soportes tradicionales con boro ó fósforo para evitar la reacción del precursor con la alúmina, sino que; también buscan la modificación de las propiedades del soporte como la acidez al adicionar un halógeno (F, Cl) ya que se ha observado que aumenta la actividad en HDS de dibenzotiofeno; o mediante el uso de titania y zirconia ya que estos modifican la dispersión de las especies activas y la interacción soporte-fase activa.
- *Nuevos soportes.* Se han estudiado diferentes soporte para los catalizadores de HDT como lo son: el carbón (que permite una dispersión muy alta de los sulfuros), arcillas, zeolitas, bauxita; así como los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-MeO}_x$ (donde $\text{Me}=\text{Zr, Ce, Mn, Mg, Zn}$), $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, etc.
- *Nuevos elementos activos.* Se plantea la utilización de nuevos metales además de los tradicionales de Co, Ni, Fe, Mo ó W ya que se busca la selectividad hacia las reacciones de *hidrogenación* (para la disminución del contenido de hidrocarburos aromáticos de los carburantes) y de hidrogenólisis del enlace C-S (para la reacción de HDS). Los metales más recientemente usados son: Ru, Pt ó los bimetálicos como: Ru-U, Pd-U y V-U o incluso Co-Ru, Ni-Ru, Fe-Ru y Mo-Ru.

Siguiendo estas rutas, se ha observado que los catalizadores soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son una buena alternativa para las reacciones de hidrotratamiento, dado que estos catalizadores combinan las características de una alta actividad catalítica en HDS,

observada en catalizadores soportados en titania pura, con la estabilidad térmica y gran área superficial observada en los soportes de alúmina.

-
6. Ibid M. Absi-Halabi, 1997.
 7. F. Luck, "A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts", *Bull. Soc. Chim. Belg*, Vol. 100, no. 11-12, (1991).
 8. B. Delmon, "Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de HDT", *Actas del XIII Simposio Iberoamericano de catálisis*, Vol. I, Segovia, España, 1-25, (1992).
-

ANTECEDENTES

Soportes Mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Zhaobin y col.^[9, 10] encontraron que el método de preparación de estos soportes influye fuertemente en la dispersión de la TiO_2 sobre la Al_2O_3 y presentaron como la mejor opción un método denominado "grafting" en el cual, se deposita el TiO_2 a partir de TiCl_4 . Dicho método aunque mejora las propiedades ácidas y la actividad primaria en HDS, presenta un decremento considerable en la actividad a contenidos altos de TiO_2 .

G. Llambias^[11] determinó que la titania (preparada por deposición de vapor e impregnación líquida de TiCl_4) se encuentra altamente dispersa en la alúmina formando monocapas para contenidos menores al 7% en peso y multicapas para contenidos superiores a éste. Utilizando este método de preparación, Pophal y col.^[12] observaron que los catalizadores $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizados en HDS profunda de dibenzotiofeno y derivados metil sustituidos presentaron una mayor actividad en comparación con los catalizadores soportados solo en Al_2O_3 .

También se estudió la obtención de soportes mixtos a partir de la coprecipitación de los isopropóxidos de titanio y aluminio^[13] para diferentes relaciones de TiO_2 a Al_2O_3 (0 a 100%), concluyéndose que dicha variación no solamente altera las propiedades físicas y la superficie química del soporte sino que, también modifica la reactividad de los sitios activos en los catalizadores sulfurados, lo cual representa una alternativa importante para mejorar las características de los catalizadores para HDT.

Damyanova^[14] realizó un estudio en catalizadores NiMo sobre soportes mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y determinó que el incremento en el contenido de titania (desde 0 hasta 22% en peso) conlleva a un decremento de la espinela inactiva NiAl_2O_4 , facilita la reducción de Mo de $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ y la actividad en HDS se incrementa, presentándose la mayor actividad en catalizadores con un contenido de TiO_2 del 17%.

Finalmente, Borque et al.^[15] analizaron el efecto de la composición del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las reacciones simultáneas de HDS de gasóleo/tiofeno y HDN de piridina

utilizando catalizadores NiMo y CoMo. Los resultados mostraron que la actividad intrínseca (por átomo de Mo) para HDS de gasóleo y HDN de piridina, incrementa significativamente con contenido de titania, lo cual puede explicarse a partir de la mayor reducibilidad y sulfabilidad del Mo en TiO_2 .

Catalizadores a base de W

Ahuja y col.^[16] realizaron estudios acerca de la importancia de los efectos sinérgicos ejercidos por los metales del grupo VIII (Co y Ni) sobre los metales del grupo VIB (Mo y W), midiendo los efectos en las actividades y selectividades entre las diferentes reacciones de HDT, así como la influencia del soporte usado. En ellos se observó que la "actividad ácida" es causada principalmente por el soporte, la actividad hidrogenante por los sulfuros del metal y la actividad desulfurante es producida por ambas partes del catalizador.

En un estudio comparativo de actividad catalítica de Mo/Al_2O_3 y W/Al_2O_3 promovidos por Co o Ni, De Beer y col.^[17] resaltaron que tanto el método de preparación como el promotor empleado son factores importantes en la preparación de catalizadores.

En estudios de actividad catalítica de catalizadores NiW ^[18] para reacciones de HYD, HDN y HDS, se concluyó que los catalizadores no promovidos (W/Al_2O_3) tienen poca actividad catalítica en HYD y HDS debido al bajo grado de sulfuración del W. No sucede lo mismo al promover estos catalizadores con Ni ya que estos catalizadores presentaron un incremento en la actividad de las tres reacciones a medida que el contenido de W aumenta. La caracterización de estos catalizadores por XPS y espectroscopia Raman, entre otras, determinaron que durante la preparación ocurre una reacción entre W-OH y Al-OH para formar W octaédrico y puentes Al-O-W con el soporte; lo que posteriormente permite la formación de puentes W-O-W y Al-O-W.

Por su parte, Ng y Hercules^[19] analizaron la superficie de catalizadores NiW/Al_2O_3 en los estados oxidados y sulfurados utilizando XPS y encontraron que el W forma una monocapa de un complejo estable en interacción con el soporte y que las especies de W no son fácilmente reducibles. En una caracterización posterior^[20] realizada con espectroscopia Raman y de difracción iónica, se concluyó que el complejo de interacción esta

tetraédricamente coordinado formando especies de W en coordinación tetraédrica, para contenidos de WO_3 de entre 15 y 24 % en peso. Mientras que, para contenidos superiores al 24%, se observó la formación de cristalitas de WO_3 másico.

En relación con esto, Ramírez y Gutiérrez-Alejandre^[21] realizaron estudios en catalizadores de W soportados en óxidos mixtos titania-alúmina en los cuales se varió la composición del soporte y se probó la actividad en HDS de tiofeno. Los resultados mostraron que la composición y las propiedades del soporte determinan el tipo de especies de W presentes en la superficie del catalizador las cuales, están directamente relacionadas con la dispersión y morfología de los cristalitas de WS_2 . En este caso, los cambios en la actividad catalítica, se atribuyen además a la aparición de una capa de titania sulfurada o reducida que lleva a obtener una mayor actividad cuando el contenido de titania aumenta.

Después de realizar la revisión bibliográfica anterior, el siguiente objetivo fue planteado:

Objetivo:

Modificar las propiedades superficiales de catalizadores a base de W soportados en óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$, al introducir la fase activa en la red del soporte por el método de síntesis simultánea. Así mismo, determinar el efecto que la temperatura de calcinación y la relación molar titania-alúmina presentan sobre las propiedades superficiales y sobre la actividad catalítica en la hidroconversión de ciclohexeno.

Para lograr este objetivo se realizaron las siguientes actividades:

- ♦ Preparación un soporte de óxido mixto titania-alúmina con una relación 0.5, por el método sol gel.
- ♦ Impregnación por volumen de poros del soporte con diferentes cantidades de W, como forma de comparación.
- ♦ Preparación de catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$, por síntesis simultánea, con contenidos similares de W que los obtenidos por impregnación de volumen de poros.

- ♦ Preparación de catalizadores $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por síntesis simultánea, a tres diferentes temperaturas de calcinación y contenido de W constante.
- ♦ Preparación de catalizadores $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por síntesis simultánea, a tres diferentes relaciones molares titania-alúmina en el soporte y contenido de W constante.
- ♦ Caracterización de los catalizadores por diferentes técnicas superficiales y medición de la actividad catalítica por hidroconversión de ciclohexeno.

Finalmente, y para una mejor comprensión del sistema de estudio, a continuación se presentan algunos resultados obtenidos para los catalizadores $\text{WO}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que han sido publicados con anterioridad.

En la comparación hecha entre los dos métodos de preparación, por impregnación sucesiva del soporte (SC) y por síntesis simultánea (SM) se observó que^[22]:

- Al aumentar la carga de W en la superficie del soporte (SC) o al incorporarlo a los soportes catalíticos (SM) el área superficial disminuye paulatinamente. A pesar de ello, se observó que mediante el método de preparación SM se logra estabilizar áreas superficiales mayores que las obtenidas por el método SC.
- Por SC el tamaño de poro se mantiene constante y prácticamente igual al del soporte. Por lo que, la disminución del área superficial se atribuye al bloqueo de poros al impregnar el W al soporte.
- El método SM promueve una mayor acidez en los catalizadores.
- En los catalizadores preparados sobre soportes mixtos titania-alúmina, no sólo se obtiene la reducción de las especies de W sino también la reducción parcial de especies de titania en el soporte.
- Por SC se tiene un mayor grado de reducción. Esto es atribuible a una mayor cantidad de W superficial en comparación con la serie SM, en donde la mayor parte de W está en la red del soporte y es más difícil que se reduzca.
- Por esta misma razón, la mayor velocidad de reacción en HDS de tiofeno, se presentó en los catalizadores preparados por SC. Además, se observó que la actividad catalítica es proporcional al grado de reducción.

En lo que respecta a los estudios realizados a diferentes temperaturas de calcinación y diferentes relaciones molares titania-alúmina, en los catalizadores preparados por SM, los resultados obtenidos fueron los siguientes^[23, 24]:

- Las propiedades de la superficie de los catalizadores SM, se ven fuertemente influenciadas por la temperatura de calcinación a la cual son preparados.

- A medida que la temperatura de calcinación y la relación molar titania-alúmina, se incrementan el área superficial decrece; lo mismo sucede con la cantidad de W superficial y la interacción de las especies de W con el soporte.
- El grado de reducibilidad y sulfuración se incrementan, debido principalmente a la formación de WS_2 , que parece ser el responsable del incremento en la actividad en HDS de tiofeno.
- La titania promueve un mayor grado de sulfuración en el catalizador e incrementa la reducibilidad de las especies de W.

-
9. W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E. L. Sham, P. Grange, and B. Delmon, "Titania-modified hydrodesulphurization catalysts. I. Effect of preparation techniques on morphology and properties of $TiO_2-Al_2O_3$ carrier", *Applied catalysis*, 63, 305-317, (1990).
 10. W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, P. Grange, and B. Delmon, "Titania-modified hydrodesulfurization catalysts. II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on titania-alumina carrier", *Applied catalysis*, 75, 179-191, (1991).
 11. F. J. G. Lliambas, L. Bouyssiers, and A. López Agudo, "Preparation and characterization by electrophoretic migration of $TiO_2-Al_2O_3$ catalytic supports", *Applied catalysis*, 65, 45-52, (1990).
 12. C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, and K. Segawa, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over $TiO_2-Al_2O_3$ supported sulfided molybdenum catalysts", *Catalysis Today*, 39, 21-32, (1997).

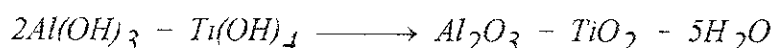
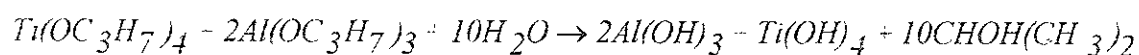
6. J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M. Breysse, "Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts", *Applied catalysis*, 93, 163-180 (1993).
7. S. Damyanova, A. Spojakina, and K. Jiratova, "Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts", *Applied catalysis*, 125, 257-269, (1995).
8. M. P. Borque, A. López-Agudo, E. Oiguín, M. Vrinat, L. Cedeño, and J. Ramírez, "Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition", *Applied catalysis A General*, 180, 53-61, (1999).
9. S. P. Ahuja, M. L. Derrien, and J. F. Le Page, "Activity and selectivity of hydrotreating catalysts", *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.*, 9, 272-281, (1970).
10. D. Beer, V. H. J. Dahlmans, *Journal of catalysis*, 42, 467, (1976).
11. Gachet, Breysse, Cattenon y Decamp, *Catalysis Today*, 4, 7, (1988).
12. K. T. Ng and D. M. Hercules, *Journal of Physic Chemistry*, 80, 2094, (1976).
13. O. L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, and D. M. Hercules, "Surface spectroscopy study of tungsten-alumina catalysts using X-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies", *Journal of Physic Chemistry*, 85, 3700-3707, (1981).
14. J. Ramírez y A. Gutiérrez-Alejandre, "Characterization and hydrodesulfurization activity of W-based catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides", *Journal of Catalysis*, 170, 108-122, (1997).
15. L. Cedeño, M. Piña, R. Cuevas y J. Ramírez, "Caracterización de catalizadores de tungsteno para hidrotatamiento. Efecto del método de preparación", *Avances en Ingeniería Química*, Vol. 5, No. 1, 25-28, (1995).
16. L. Cedeño, M. Piña, R. Cuevas y J. Ramírez, "Efecto del soporte sobre catalizadores WO₃-TiO₂-Al₂O₃, preparados por síntesis simultánea", *9º Congreso Brasileño de Catálisis, Águas de Londóia, Brasil*, 174-181, (1996).
17. L. Cedeño, M. Piña, R. Cuevas y J. Ramírez, "Estudio de catalizadores WO₃-TiO₂-Al₂O₃, para hidrodeshulfuración. Efecto de la temperatura de calcinación" *Información Tecnológica, La Serena, Chile*, Vol. 9, No. 5, 183-188, (1998).

2

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

PREPARACIÓN DEL SOPORTE $TiO_2-Al_2O_3$

El soporte catalítico fue preparado por el método sol-gel a partir de los isopropóxidos de aluminio (IPA) y titanio (IPT), marca Aldrich con pureza del 98% y 97% respectivamente; usando alcohol isopropílico, marca Mallinckrodt al 99.9%, como disolvente. Las reacciones que se llevan a cabo durante esta preparación son las siguientes:



Donde, la relación molar titania-alúmina (R) en el soporte, se define como:

$$R = \frac{\text{moles de } TiO_2}{\text{moles } TiO_2 + \text{moles } Al_2O_3}$$

Un esquema simplificado del método de preparación del soporte se muestra en la figura 2.1. La descripción detallada del método de preparación se presenta en el apéndice A.

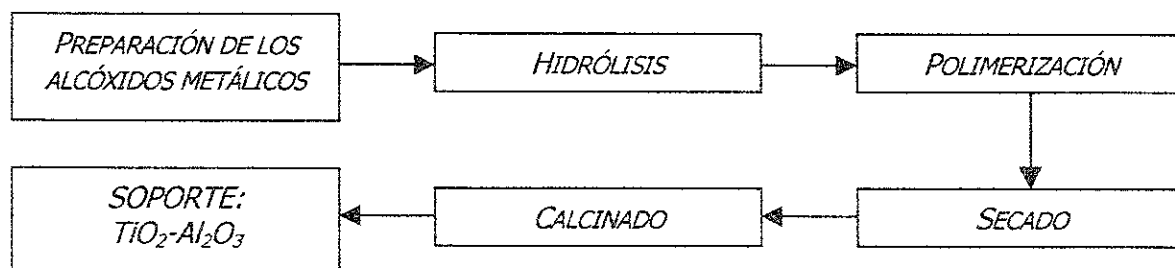


Figura 2.1. Esquema simplificado del método de preparación del soporte mixto $TiO_2-Al_2O_3$

PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES



IMPREGNACIÓN SUCESIVA DEL SOPORTE (SC)

La impregnación por volumen de poros, denominada en este trabajo como impregnación sucesiva del soporte (SC), es el método de impregnación más común y se emplea cuando se requiere depositar una cantidad determinada de metal sobre la superficie de un soporte ya preparado. Este método se basa en la impregnación de un volumen de solución con concentración conocida tomando en cuenta el volumen de poro del soporte a impregnar. Por éste método se sintetizaron tres catalizadores con cargas de 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm², los cuales fueron denominados como: W(x)/SC.

SÍNTESIS SIMULTÁNEA (SM)

Este método de preparación se realizó con la finalidad de introducir el precursor (W) en la estructura del soporte, durante la etapa de hidrólisis en la preparación del soporte mixto. Esto se llevo a cabo mediante la dilución de la sal impregnante, que contiene al precursor (en proporción conocida y determinada), en la cantidad de agua necesaria para realizar la reacción estequiométricamente.

Por el método de síntesis simultánea se prepararon catalizadores con diferentes cargas de W (12.3, 20.8 y 29.6% en peso de W como WO₃) para determinar el efecto de la carga de metal y, además, poder comparar los catalizadores preparados por éste método con los preparados por el método de impregnación tradicional por volumen de poros (SC). De igual forma se prepararon, siguiendo este método, catalizadores con cargas iguales (20.8% en peso de WO₃) a diferentes temperaturas de calcinación (300, 400 y 600°C) y diferentes relaciones molares titania-alúmina (0, 0.95 y 1.0) para determinar la forma en que dichos factores influyen en el método de preparación.

Los catalizadores fueron denominados como: W(x)-SM, donde x representa el contenido de W que, por motivos de comparación con el método SC, es denominado como 1.4, 2.8 y 4.2; W-T para aquellos catalizadores donde se varió la temperatura de calcinación

y W-Ti(R) para el caso de los catalizadores en los que se varió la relación titania-alúmina en el soporte. Las características de todos los catalizadores preparados se presentan en la *tabla 2.1.*

MUESTRA	x (át. W/nm ²)	% en peso de W como WO ₃	R $\left(\frac{TiO_2}{TiO_2 + Al_2O_3}\right)$	T (°C)	Método de preparación
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	---	----	0.5	500	sol-gel
W(1.4)/SC	1.4	----	0.5	500	SC
W(2.8)/SC	2.8	----	0.5	500	SC
W(4.2)/SC	4.2	----	0.5	500	SC
W(1.4)-SM	----	12.3	0.5	500	SM
W(2.8)-SM	----	20.8	0.5	500	SM
W(4.2)-SM	----	29.6	0.5	500	SM
W-300	----	20.8	0.5	300	SM
W-400	----	20.8	0.5	400	SM
W-600	----	20.8	0.5	600	SM
W-Ti(0)	----	20.8	0.0	500	SM
W-Ti(0.95)	----	20.8	0.95	500	SM
W-Ti(1.0)	----	20.8	1.0	500	SM

Tabla 2.1. Características del soporte y catalizadores sintetizados.

Los pasos para la preparación de los catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$ por ambos métodos, así como las cantidades empleadas se muestran en el *apéndice B*. Mientras que, en la *figura 2.2.*, se presenta un diagrama simplificado de los dos métodos de preparación.

Impregnación sucesiva
del soporte $TiO_2-Al_2O_3$

Síntesis simultánea

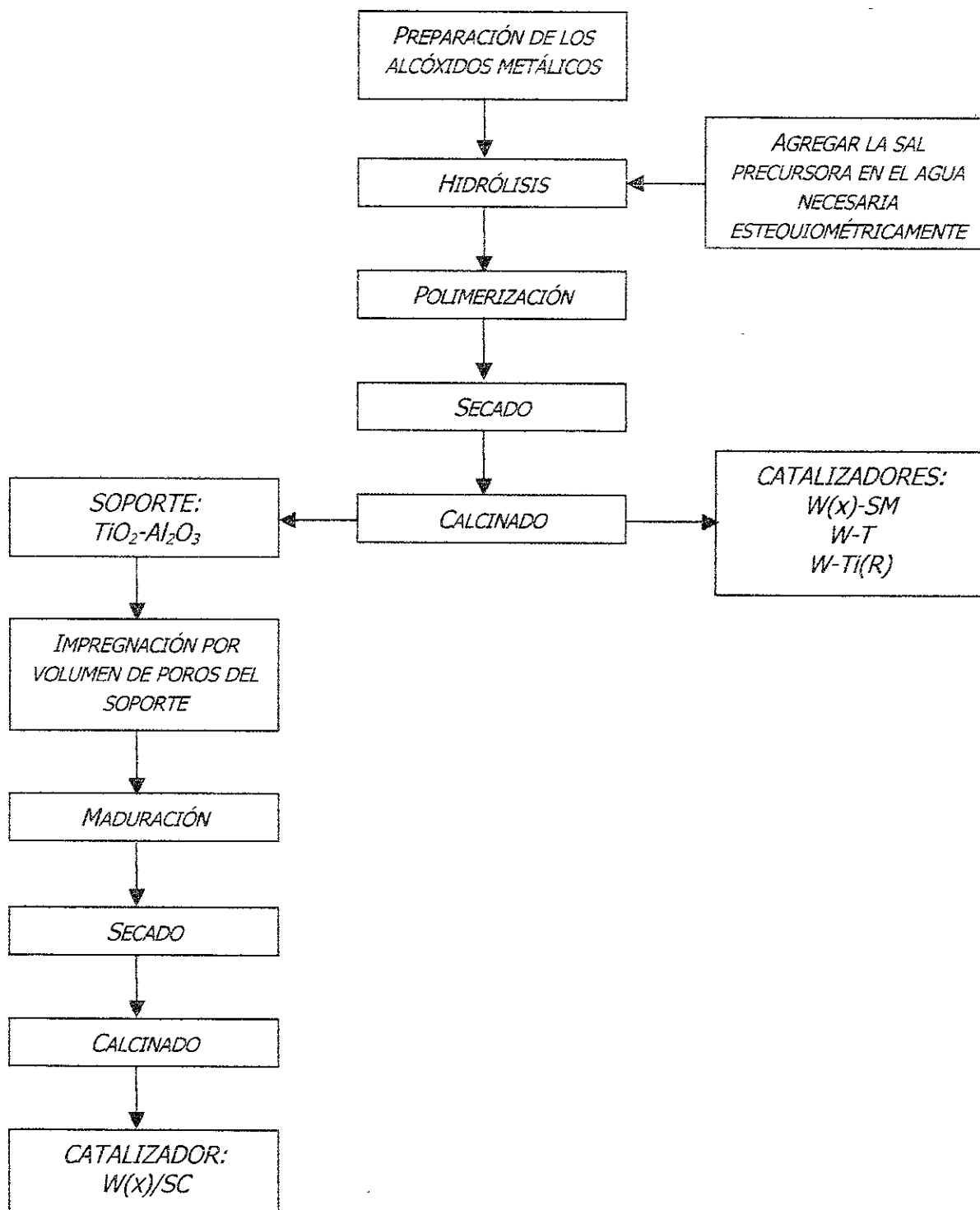


Figura 2.2. Esquema simplificado del método de preparación de los catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$

CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y CATALIZADORES PREPARADOS

MICROANÁLISIS ELEMENTAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (EDS-SEM).

En un espectro de rayos X, la medida de la longitud de onda o de la energía, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir, realizar un análisis cualitativo. La medida de la cantidad de rayos X emitidos por segundo permite realizar un análisis cuantitativo. Para analizar una muestra, existen dos métodos diferentes de obtener datos:

- Medida de longitud de onda de los rayos X, que da lugar al espectrómetro de dispersión de longitudes de onda, denominado microsonda electrónica.
- Medida de la energía de los rayos X, base del espectrómetro de dispersión de energías. Este tipo de medida, aunque quizá menos precisa que la anterior, es actualmente el sistema más utilizado.

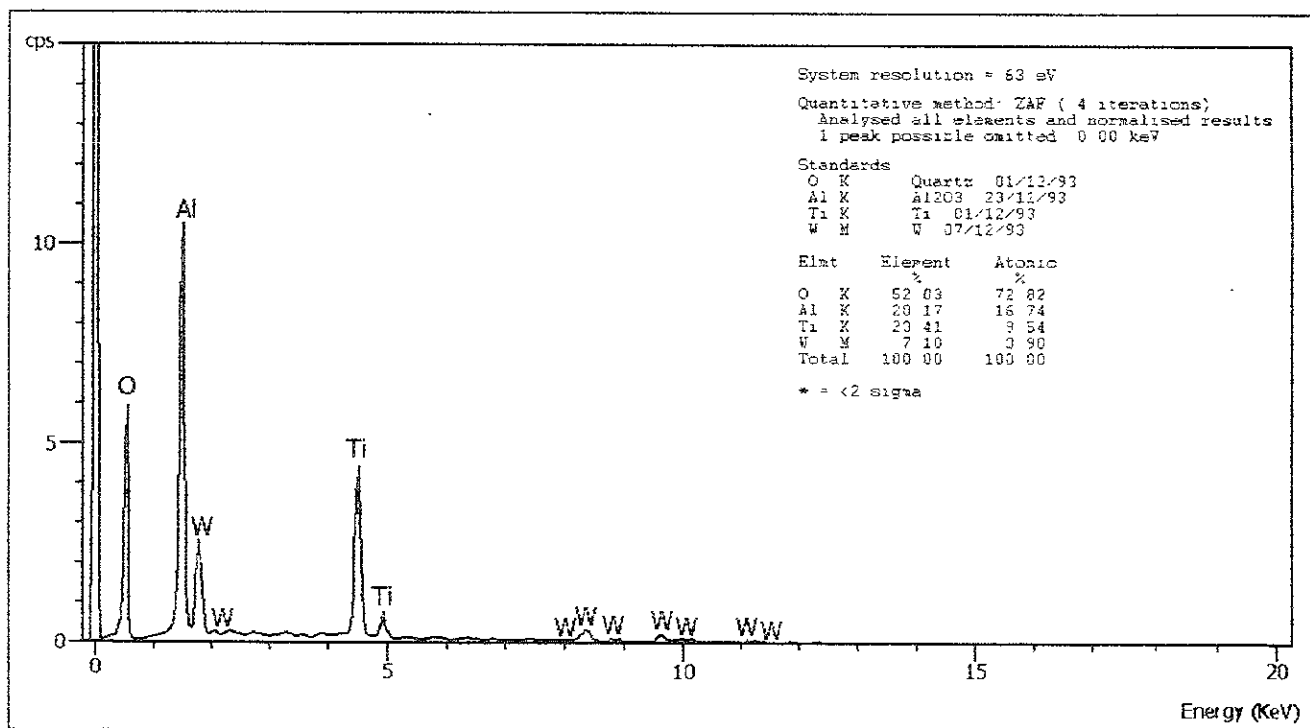


Figura 2.3. Espectro de dispersión de energía típico para el microanálisis elemental por SEM.

El soporte y catalizadores fueron analizados en un microscopio electrónico *Stereoscan 440 Leica* por el método de dispersión de energías. Las muestras fueron molidas y comprimidas en una pastilla delgada para poder analizarlas. Los resultados se obtuvieron en dos formas: cuantitativamente como %elemento y %atómico (*apéndice C*) y, como un gráfico de dispersión de energía (keV) vs cuentas por segundo (cps), como se muestra en la *figura 2.3*.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Esta técnica es, sin duda, la técnica de aplicación más general y la más ampliamente usada para la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras cristalinas, etc. Esto se logra mediante la obtención del difractograma de la muestra y con la ayuda de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

con la cual, se calcula la distancia entre planos (d_{hkl}) partiendo de la longitud de onda de la fuente ($n\lambda$) y del ángulo medido (θ).

Las muestras fueron analizadas en un equipo Philips PW2050/25 con filtro de Fe y radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con una rapidez de giro de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$. En el rango de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

Una vez obtenido el difractograma, se realiza la identificación de los compuestos mediante la comparación de las líneas de difracción más intensas, obtenidas en la muestra, y los patrones de difracción para compuestos puros que aparecen en las tarjetas JCPDS publicadas por la ASTM (American Society for Testing Materials).

Las tarjetas, para los diferentes compuestos que se pueden obtener, se muestran en el *apéndice D*.

ESPECTROSCOPIA RAMAN POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-RAMAN)

Esta técnica se basa en el cambio de frecuencia de la luz, que ocurre para cualquier longitud de onda de luz incidente. Esto es, la luz de un determinado color o frecuencia solo puede ser absorbida por una sustancia cuando esa frecuencia se corresponde con alguna frecuencia de vibración interna del material. Cada material absorbe luz de unas frecuencias características que dependen de su estructura interna y que sirven para identificarlo. De esta forma, la espectroscopia Raman da información sobre la naturaleza y estructura de las moléculas.

Los espectros de las muestras se obtuvieron en un equipo Nicolet 950 FT, con un detector de InGaAs y fuente de láser Nd-YAG, a temperatura ambiente y sin rotación de la celda. A los espectros obtenidos, se les resta el efecto del soporte para así obtener solo el del metal (W) y con ello su estructura.

REDUCCIÓN DE SULFUROS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S)

Las técnicas de temperatura programada se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido, en un medio heterogéneo gas-sólido, por medio del análisis continuo de la fase gaseosa, dentro de un perfil de temperaturas controlado, lineal y constante.

El equipo consta, entre otras cosas, de un termopar instalado en las proximidades del catalizador para monitorear la temperatura de éste durante el análisis; un detector de conductividades térmicas (TCD) para medir la diferencia de composición de la mezcla reductora y un espectrofotómetro UV-visible para determinar la cantidad de azufre, producida o consumida, durante el proceso. El diagrama del equipo empleado se muestra en la *figura 2.4*.

Los catalizadores fueron sulfurados con mezclas de 5 y 15% en vol. de H_2S/H_2 . La sulfuración se llevo a cabo durante 30 min. a temperatura ambiente hasta obtener la línea base (en el termograma) constante. Posteriormente, se registró el termograma de TPS (sulfuración a temperatura programada) desde T_{amb} . hasta $400^\circ C$ y se mantuvo a esta misma temperatura por 30 min. más, para observar el consumo y/o producción de H_2S .

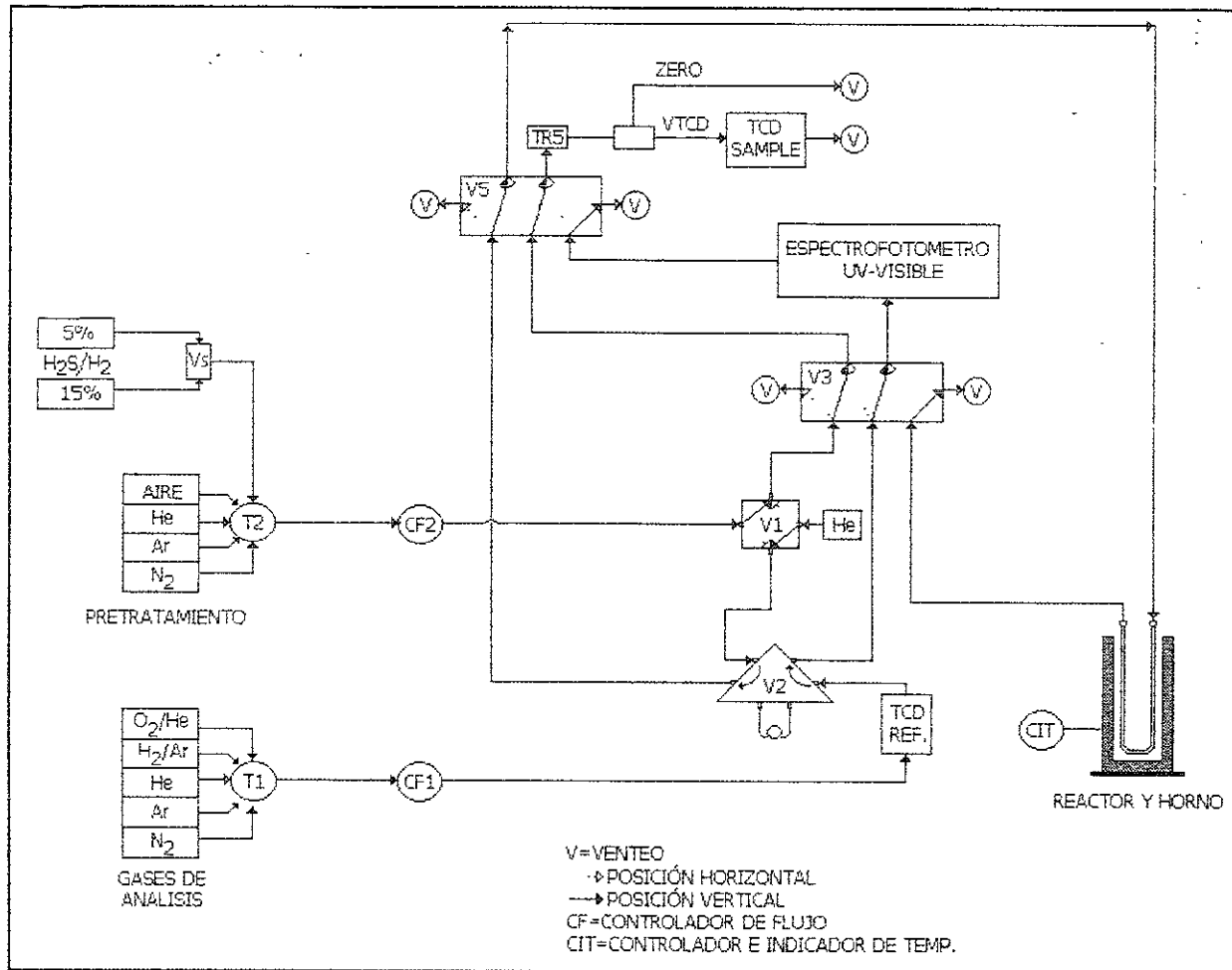


Figura 2.4. Esquema del equipo TPR-S.

Una vez sulfurado el catalizador, y ya que alcanzo la temperatura ambiente, se procedió a registrar el TPR-S mediante la reducción de los sulfuros con una mezcla de H_2/Ar (30/70), desde T_{amb} hasta $1050^\circ C$.

Las técnicas empleadas durante este análisis son descritas en el *apéndice E*.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM).

La microscopia electrónica es capaz, bajo condiciones favorables, de dar información en una escala atómica, mediante la imagen directa de la red cristalina. Esto nos permite observar, por ejemplo, la distribución del tamaño y morfología de los cristales de WS_2 formados durante la sulfuración de los catalizadores para así determinar la relación entre la dispersión de los cristales de WS_2 y la actividad catalítica.

Los catalizadores fueron sulfurados a 450°C por cuatro horas con una mezcla de H₂S/H₂ al 15%. Una vez sulfurados, fueron almacenados en atmósfera inerte para su posterior análisis.

Los catalizadores ya sulfurados, se muelen y dispersan en heptano por medio de ultrasonido. Posteriormente, una gota de la solución se deja secar en una rejilla cubierta de carbón para ser analizada. Todas las muestras fueron analizadas en un microscopio TEM 2010 Jeol con una resolución punto a punto de 1.9 Å.

ACTIVIDAD CATALÍTICA: HIDROCONVERSIÓN DE CICLOHEXENO (HYC DE CE)

Regularmente los catalizadores sintetizados son evaluados catalíticamente sobre una molécula prueba representativa, la cual se encuentra en los diferentes cortes de petróleo. El ciclohexeno (CE) es una molécula simple que se emplea en las reacciones de hidrotratamiento, específicamente en la hidroconversión de ciclohexeno (HYC de CE). Esta reacción, presenta las reacciones de hidrogenación (HYD), deshidrogenación (DHYD) e isomerización como se muestra en la *figura 2.5*.

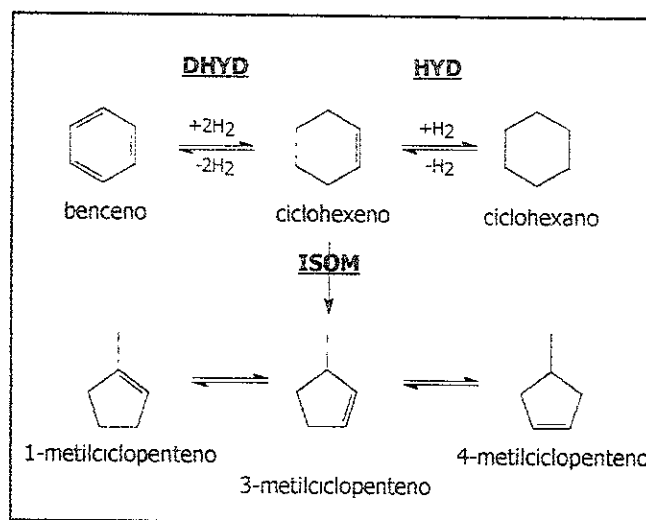


Figura 2.5. Esquema de reacción en hidroconversión de ciclohexeno (HYC de CE).

Antes de iniciar las pruebas de actividad catalítica se procedió a la calibración del equipo de reacción, como se explica en el *apéndice F*.

EQUIPO UTILIZADO:

El equipo utilizado para la activación y pruebas de actividad en la HYC de ciclohexeno a presión atmosférica, se encuentra acoplado a un sistema de análisis de productos y consta básicamente de tres partes (*figuras 2.6.*) como se describe a continuación:

1. *Alimentación.* Los gases de reacción (N_2 , H_2S/H_2 e H_2) son alimentados por medio de un controlador de flujo másico, que permite el control del flujo. Cuando la reacción se está llevando a cabo, el H_2 pasa a través de los saturadores de ciclohexeno los cuales, están conectados en serie e inmersos en un baño de hielo a temperatura constante de entre 2 y 3°C.

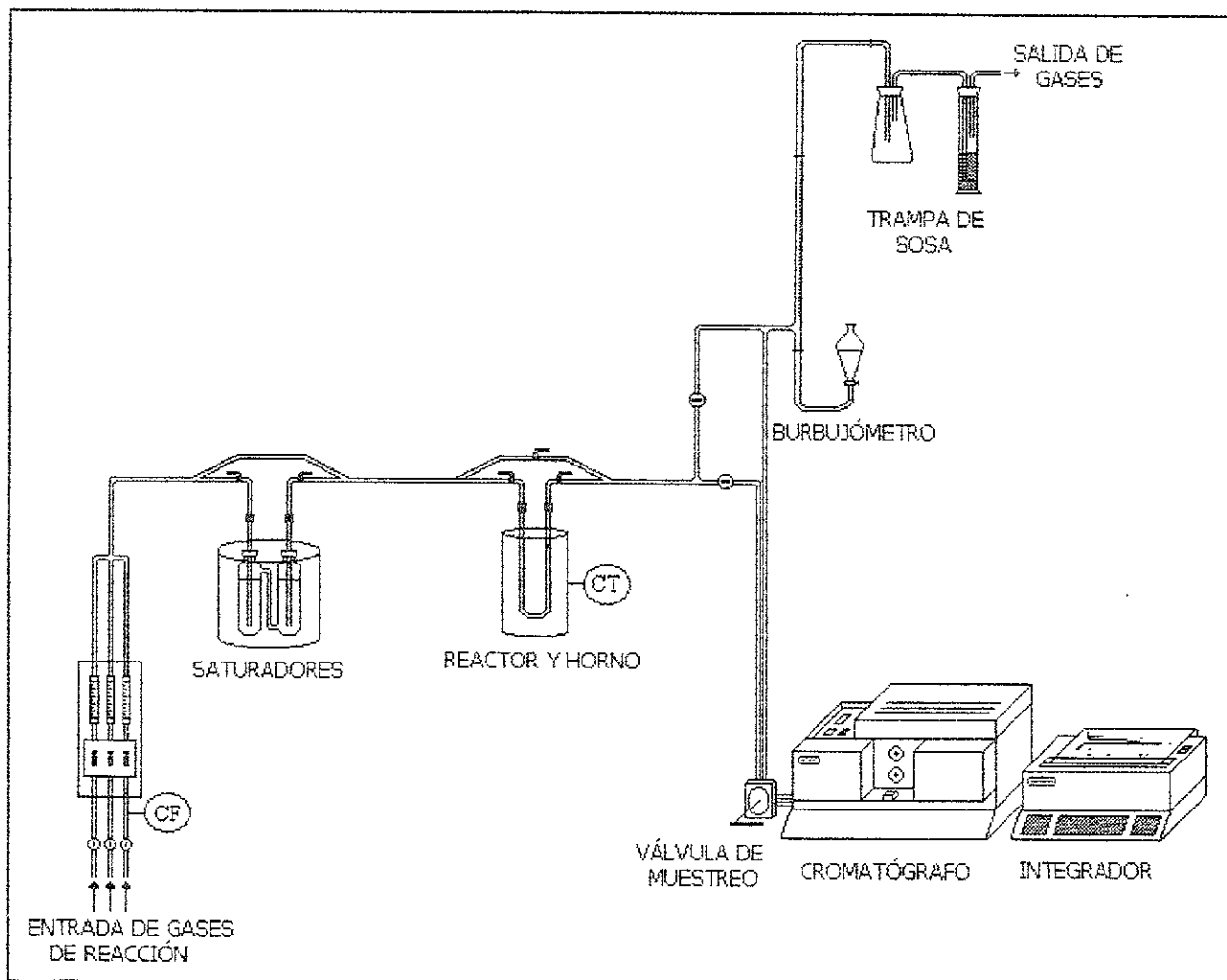


Figura 2.6. Diagrama del equipo de reacción de HYC de CE.

2. *Reacción.* Este sistema consta de un reactor diferencial en "U" (figura 2.7) y como medio de calentamiento un horno cilíndrico de cerámica conectado a un controlador de temperatura. El flujo de gas, en esta parte puede ser enviado o no al reactor por medio de dos válvulas tipo "Y". El catalizador es colocado en el termopozo del reactor y un termopar nos indica la temperatura de éste durante la reacción.

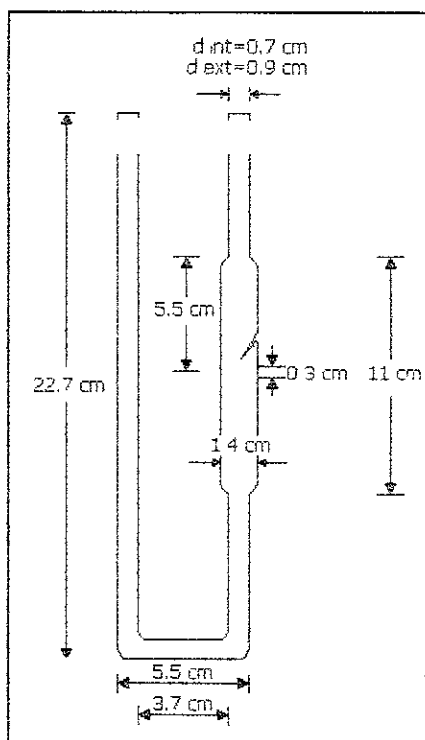


Figura 2.7. Características del reactor empleado en la HYC de CE.

3. *Análisis de productos.* La toma de muestras de reacción se lleva a cabo manualmente por medio de una válvula de seis vías. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo Perkin Elmer Sigma 3B con un detector de ionización de flama y un integrador LCI-100. Este equipo consta de una columna Carbowax Chromosob GMW con diámetro de 1/8 in y longitud de 14 ft. Las condiciones de operación fueron: temperatura del inyector y detector de 100°C ; temperatura del horno de 60°C ; flujo del gas de arrastre (He) de 35 mL/min y presión de aire e H_2 de 30 y 26 lb/in^2 respectivamente.

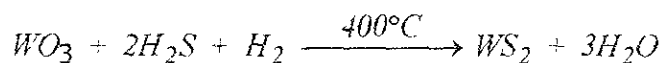
Una vez analizado, el gas de reacción es enviado a una trampa de sosa donde es eliminado el ácido sulfhídrico que se formó durante la reacción.

En este equipo, existen varias opciones de flujo:

- a) El gas puede pasar o no por los saturadores de ciclohexeno; por ejemplo, no pasa a través de los saturadores durante la activación del catalizador.
- b) Puede o no pasar por el reactor; por ejemplo, no pasa cuando el catalizador se encuentra activado en atmósfera de nitrógeno y se están realizando inyecciones en el cromatógrafo de la mezcla de alimentación H₂/ciclohexeno.
- c) Que el flujo pase por la válvula de muestreo, y con ello al cromatógrafo, o abandone el equipo hacia la atmósfera sin ser analizado.

ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

Para dar lugar a las especies del sulfuro metálico, responsables de la actividad catalítica, los catalizadores fueron sulfurados en una corriente de H₂S/H₂ (15 % en vol.) a 400°C por 4 horas con un flujo de gas de 20 mL/min. Posteriormente, los catalizadores sulfurados fueron sometidos a la reacción prueba. La activación se lleva a cabo mediante la reducción/sulfuración del metal, en este caso el W, que pasa de un estado de oxidación de VI a IV de acuerdo con la siguiente reacción:



EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Debido a que en la HYC de ciclohexeno los catalizadores presentan una desactivación inicial que dura más de 4 h, las corridas para esta reacción se llevaron a cabo isotérmicamente por 10 horas a tres diferentes temperaturas (330, 340 y 350°C) utilizando para cada evaluación una carga fresca de catalizador (0.20g). Esto debido a que los catalizadores continúan desactivándose, aún después de 10 h de reacción como se muestra en la *figura 2.8*. Por lo que, para realizar la comparación de los catalizadores, se tomo como base el mismo tiempo de desactivación en todos los casos (500 min).

Las técnicas empleadas en la activación y evaluación de la actividad catalítica se presentan en el *apéndice F*.

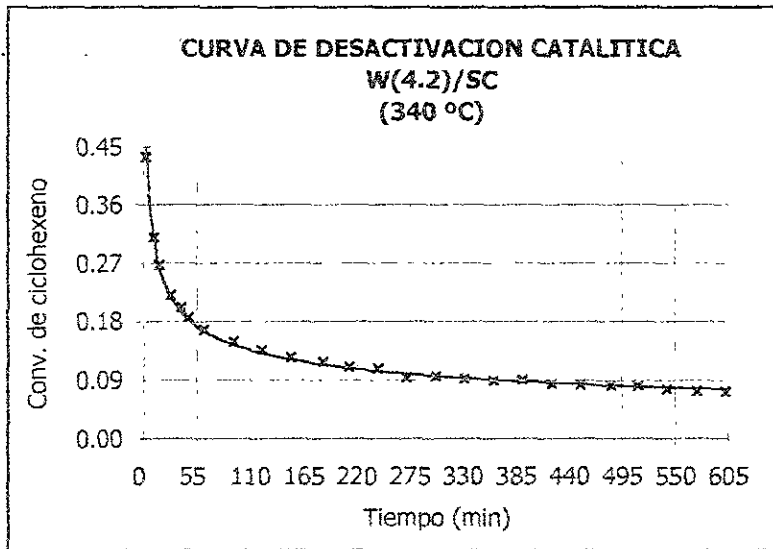


Figura 2.8. Curva de desactivación catalítica para la reacción de HYC de CE.

De acuerdo a experimentos realizados con anterioridad^[25] y para evitar problemas de transferencia de masa internos y externos, que controlen la velocidad de reacción, las condiciones empleadas durante las pruebas de actividad fueron las siguientes:

- Masa de catalizador: 0.20 g
- Tamaño de partícula: 0.149-0.105 mm (malla 100-150)
- Flujo de alimentación: 40 mL/min
- Temperaturas de reacción: 330, 340 y 350°C

25. M. E. González Cruz, Tesis de maestría: "Desarrollo y caracterización de catalizadores de hidrotratamiento soportados sobre alúmina recubierta por titanio", Facultad de Química, UNAM, México, (1996).

3

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

EFFECTO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN

Microanálisis elemental

Los resultados cuantitativos del microanálisis elemental para el soporte así como, los catalizadores preparados por los métodos de impregnación sucesiva del soporte, W(x)/SC; y por síntesis simultánea, W(x)-SM; se muestran en la *tabla 3.1*. De igual forma, todos los análisis realizados a cada catalizador se presentan en el *apéndice C*.

Muestra	% peso de WO_3	Relación atómica Al/Ti
$TiO_2-Al_2O_3$	0.0	1.9
W(1.4)/SC	9.32	1.8
W(2.8)/SC	16.54	2.7
W(4.2)/SC	22.54	1.8
W(1.4)-SM	8.91	2.1
W(2.8)-SM	17.96	2.2
W(4.2)-SM	21.47	1.7

Tabla 3.1. Resultados cuantitativos de microanálisis elemental.

Como se observa en la *tabla 3.1*, aunque los catalizadores presentaron un contenido de W como WO_3 similar, se observa también que aquellos preparados por el método SC contienen más W excepto para el catalizador W(2.8)/SC el cual, presentó menor cantidad de W que aquel preparado por SM. Una posible explicación podría estar en el hecho de que en los catalizadores donde la relación atómica Al/Ti fue mayor de 2, debido a una mayor cantidad de Al, el contenido de W disminuyó lo que implicaría una relación directa entre la cantidad de Al y W obtenida en los catalizadores.

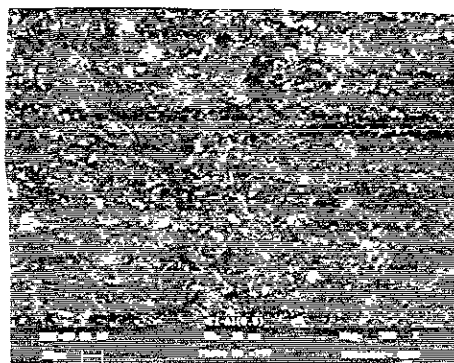
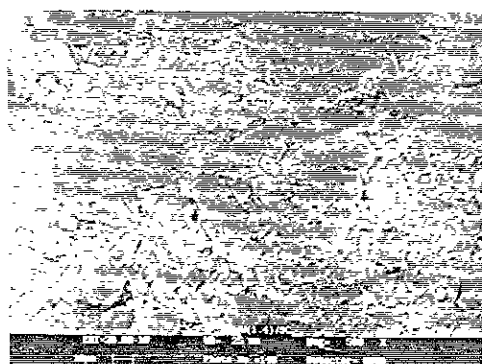


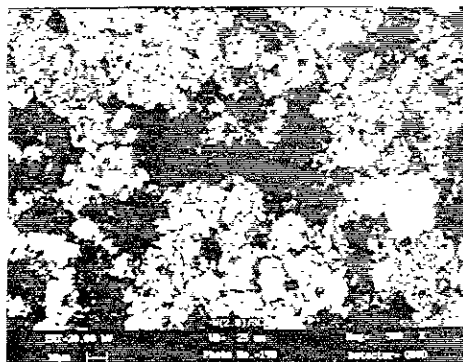
Figura 3.1. Micrografía del soporte óxido mixto $TiO_2-Al_2O_3$.

Por otra parte, en las micrografías obtenidas se observó que el soporte mixto $TiO_2-Al_2O_3$ (figura 3.1.) presenta una superficie más o menos homogénea y que dicha superficie no cambia aparentemente en los catalizadores $W(x)/SC$ (figura 3.2.a.) hasta que el contenido de W en la superficie es de 2.8 átomos de W/nm^2 o superior (figuras 3.2.b. y 3.2.c.).

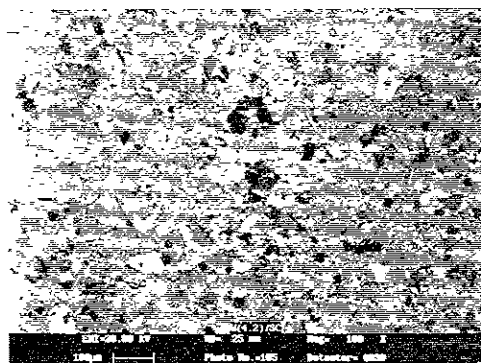
Lo anterior no fue observado en los catalizadores $W(x)-SM$ los cuales, presentan en todos los casos una superficie muy homogénea.



a)



b)



c)

Figura 3.2. Micrografías de los catalizadores $W(x)/SC$.
a) $W(1.4)/SC$, b) $W(2.8)/SC$ y c) $W(4.2)/SC$.

En el caso de los catalizadores $W(x)/SC$ se observa con mayor claridad la forma en que los elementos (W, Ti ó Al) se encuentran en la superficie del soporte. De este modo, como se puede ver en las figuras 3.2., el elemento con mayor peso molecular se observa en una

tonalidad más clara (blanco) y viceversa; por lo que, el catalizador W(4.2)/SC (*figura 3.2.c*) muestra una superficie más heterogénea con pequeñas zonas blancas ricas en W y zonas que van de gris a negro donde, de acuerdo a los microanálisis puntuales (*apéndice C*), se tiene que dos zonas blancas contienen: 10.15 y 14.06 %Al, 19.51 y 8.90 %Ti y 26.53 y 36.69 %W; mientras que una zona gris oscura contiene: 19.34 %Al, 26.06 %Ti y 2.89 %W (%elemento en todos los casos).

Las micrografías de los catalizadores W(x)-SM se presentan en las *figuras 3.3*. Estos catalizadores en general presentan una superficie muy homogénea donde no es posible distinguir claramente, como en el caso de los catalizadores W(x)/SC, ningunos de los elementos que los constituyen. Esto fue confirmado con los análisis puntuales, los cuales fueron similares a los análisis globales en cada catalizador (*apéndice C*).

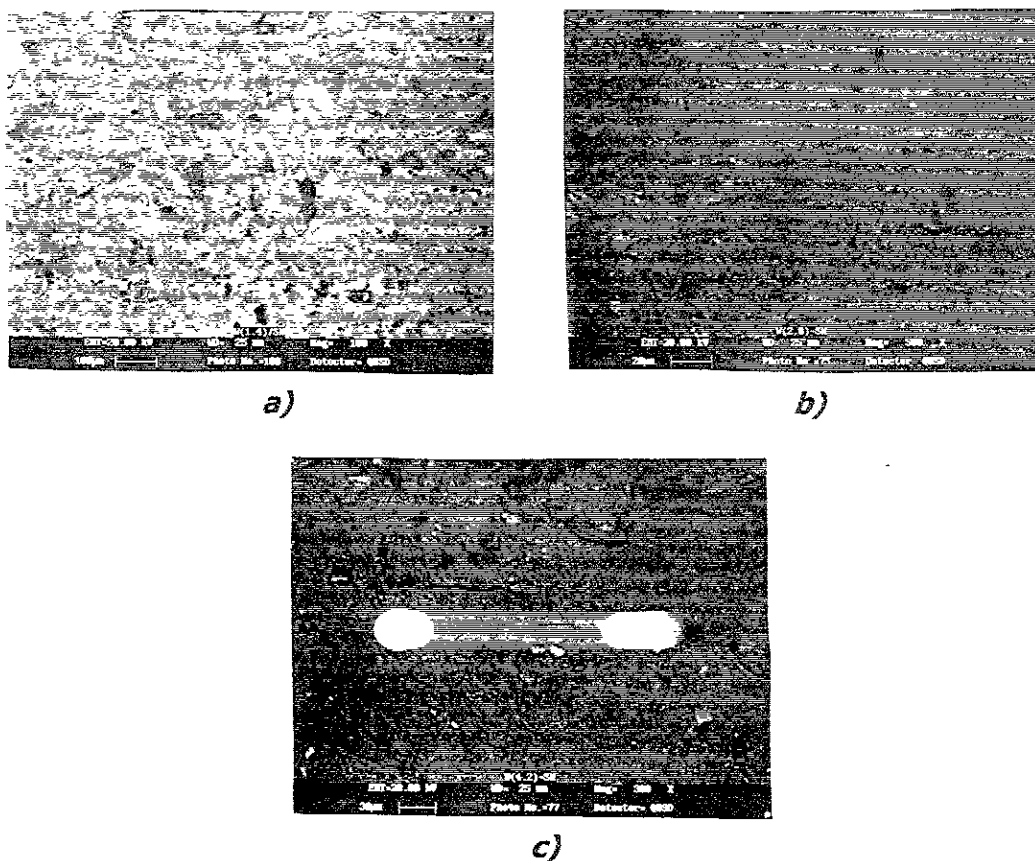


Figura 3.3. Micrografías de los catalizadores W(x)-SM.
a) W(1.4)-SM, b) W(2.8)-SM y c) W(4.2)-SM

Espectroscopia Raman

De acuerdo con la literatura^[26, 27, 28] existen varias especies de W, para los precursores óxidos de los catalizadores, reportados para esta técnica: bandas características de fases de óxidos de W aparecen aproximadamente en 973 y 853 cm^{-1} para los modos vibracionales simétricos y antisimétricos de enlaces terminales W=O en interacción con el soporte; el modo vibracional característico del WO_3 ha sido reportado a 808 , 711 y 273 cm^{-1} ; bandas correspondientes a las especies $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ aparecen entre 1057 , 386 y 371 cm^{-1} y, aproximadamente en 860 cm^{-1} especies superficiales de óxido de politungsteno en la superficie del soporte son asignadas al modo asimétrico de enlace W-O-W.

Los espectros Raman de los catalizadores, tomados a temperatura ambiente, a los que se les ha restado el soporte se muestran en las *figuras 3.4*.

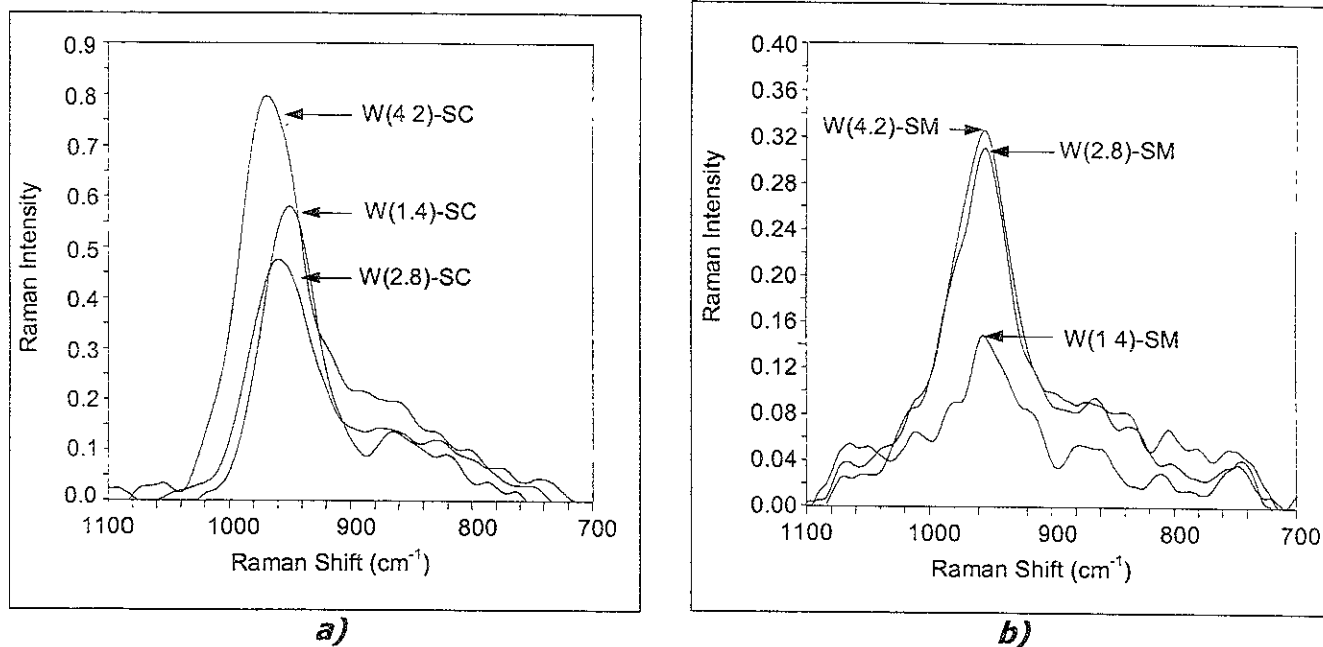


Figura 3.4. Espectros Raman de los catalizadores.
a) $W(x)/SC$ y b) $W(x)-SM$.

En ambos casos, los catalizadores preparados por los dos métodos (SC y SM) presentan una banda ancha asimétrica con un máximo entre 950 y 959 cm^{-1} (*tabla 3.2*) que ha sido asignada al modo vibracional simétrico de enlaces terminales W=O de especies en interacción con el soporte.

Muestra	Bandas Raman (cm ⁻¹)	Muestra	Bandas Raman (cm ⁻¹)
W(1.4)/SC	950.30	W(1.4)-SM	955.57
W(2.8)/SC	959.65	W(2.8)-SM	954.04
W(4.2)/SC	969.30	W(4.2)-SM	954.50

Tabla 3.2. Bandas Raman presentes en los catalizadores W(x)/SC y W(x)-SM.

El corrimiento observado en esta banda para los catalizadores W(x)/SC, posiblemente es debido a la mayor interacción en dos dimensiones del W al incrementarse el contenido de metal en la superficie de éste. Este corrimiento no fue observado en los catalizadores W(x)-SM debido a que por este método de preparación no existe segregación del W.

En ningún caso se detectaron bandas correspondientes a la formación de cristalitas de WO₃ lo cual podría implicar una mayor interacción con el soporte.

Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S)

Tres catalizadores con cargas de 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm² soportados sobre Al₂O₃ comercial (γ -Al₂O₃ Gilder, 188 m²/g, Vp = 0.7 mL/g) y denominados W(x)/Al₂O₃ fueron preparados para determinar los patrones de reducción de las diferentes especies de sulfuros de W como Mangnus et al. sugieren^[29]. Para este análisis, los termogramas TPR-S obtenidos de estos catalizadores (*figura 3.5.*) fueron divididos en tres regiones: la región I para temperaturas menores de 327°C, la región II con un rango de 327 hasta 627°C y la región III para temperaturas de 627°C en adelante.

En todos los casos se observó que la producción de H₂S, **PH₂S** (denominada señal UV) esta asociada a una señal consumo de H₂, **CH₂**, (denominada señal TCD) y que ésta última es también, en todos los casos, superior que la primera.

El análisis cualitativo de éstos termogramas dio como resultado lo siguiente: un pico (en la región I) asociado a la reducción de especies Sx y cuya intensidad decrece con el incremento del contenido de W; un segundo pico (región II) asociado a especies S-H; un tercer pico (región II) apreciable solamente en la señal TCD con una Tmáx. entre 650 y 680°C el cual, presenta un incremento con el contenido de W y que es asociado a la reducción del WO₃; finalmente, un tercer pico (región III) el cual, es asociado a la reducción

especies de W en fuerte interacción con el soporte (señal TCD) y a la reducción de WS_2 (señal UV).

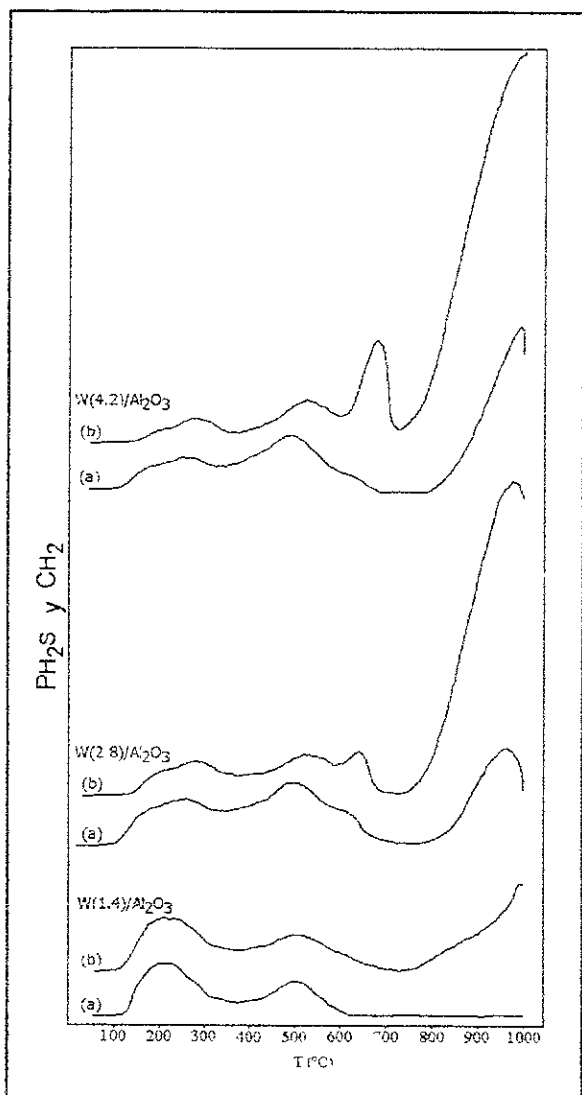


Figura 3.5. Termogramas de los catalizadores $W(x)/Al_2O_3$.
(a) PH_2S , (b) CH_2

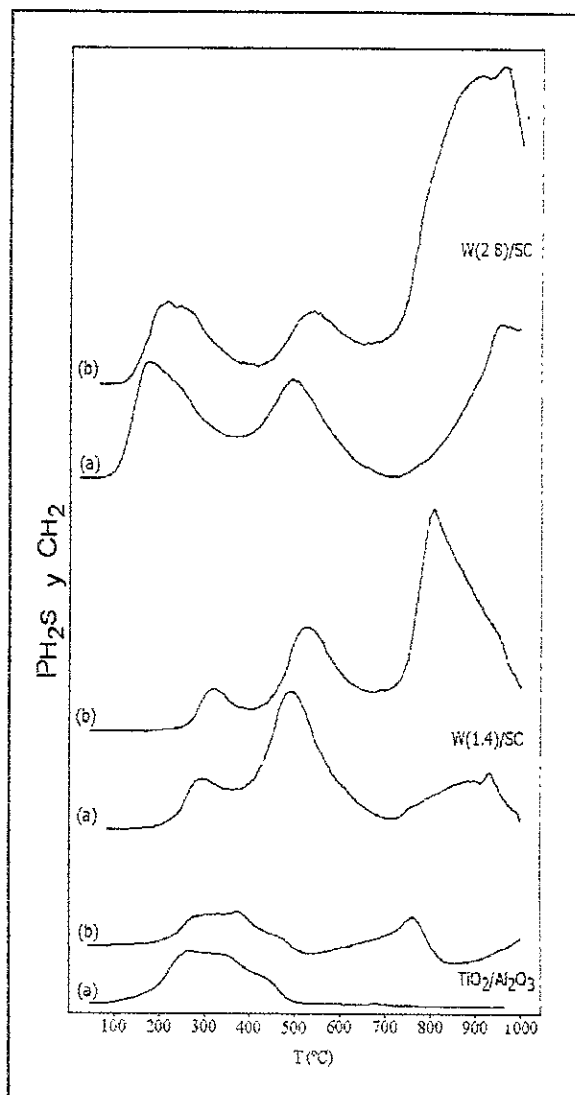


Figura 3.6. Termogramas de los catalizadores $W(x)/SC$.
(a) PH_2S , (b) CH_2

Con base en esto, los termogramas del soporte y los catalizadores $W(x)/SC$, (figura 3.6.) fueron analizados. En la figura se observa un pico (región I) debido a la reducción especies S_x cuyas especies aumentan sensiblemente con el contenido de W.

La reducción de especies S-H (región II), cuya disminución es asociada a una recombinación, no se observa en el soporte. Adicionalmente a esto, en la región III, se tienen dos picos posiblemente debido a la reducción de especies de TiO_2 y de TiS_2 .

Finalmente, en la región III, se observa un pico debido a la reducción de WO_3 el cual, se presenta traslapado con el pico de reducción de las especies WS_2 en el catalizador $W(2.8)/SC$.

Los termogramas para los catalizadores $W(x)$ -SM se muestran en la *figura 3.7*. Las observaciones principales para estos fueron: las especies S_x , observadas en el primer pico, no presenta variación importante con el incremento del contenido de W ; mientras que, la cantidad de especies $S-H$ por el contrario se incrementan; el catalizador $W(1.4)$ -SM presenta un pequeño pico (región III), que puede ser atribuido a la reducción del soporte, además de que, en este mismo catalizador no se observo la reducción de WS_2 ; finalmente, se observa en el catalizador $W(2.8)$ -SM una cantidad importante de especies de WO_3 asociado a una pequeña cantidad de WS_2 .

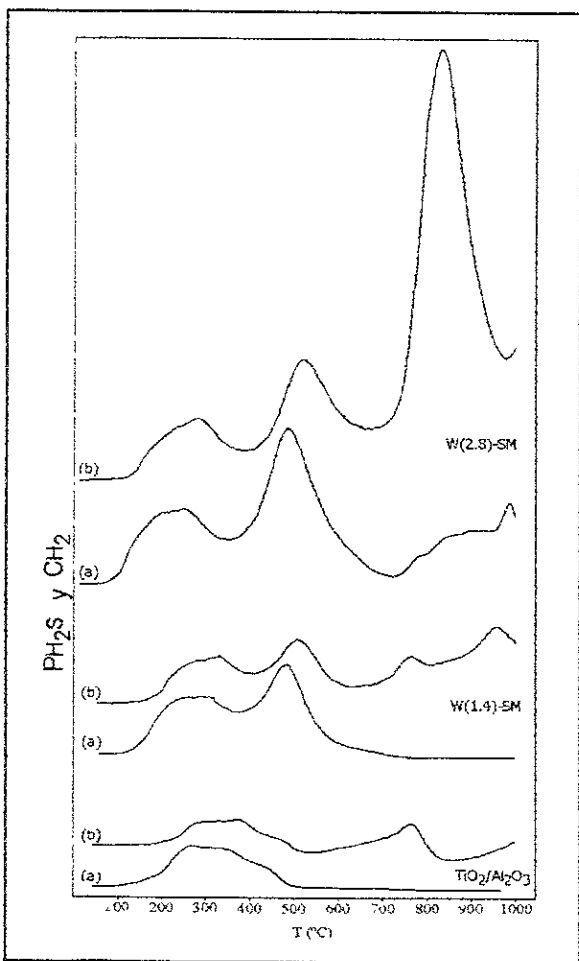


Figura 3.7. Termogramas de los catalizadores $W(x)$ -SM.
(a) PH_2S , (b) CH_2

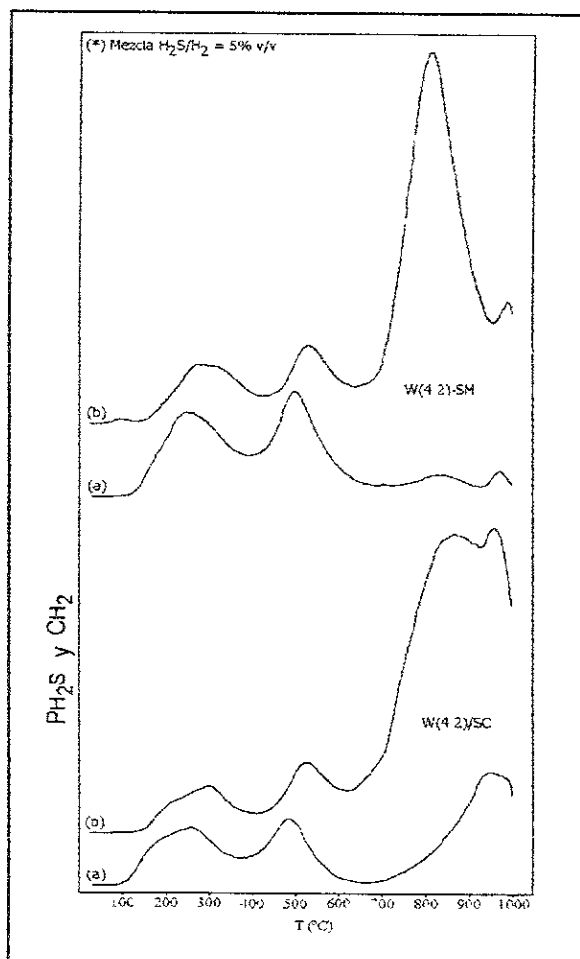


Figura 3.8. Termogramas de los catalizadores $W(4.2)/SC$ y $W(4.2)$ -SM.
(a) PH_2S , (b) CH_2

Lo anterior nos lleva a pensar que, debido al método de preparación, en el caso de los catalizadores W(x)-SM, el W presente está siendo sulfurado en menor grado en comparación con los catalizadores W(x)/SC. Para confirmar esto, se realizó la comparación de los catalizadores W(4.2)/SC y W(4.2)-SM (figura 3.8.) los cuales fueron sulfurados en una corriente de H₂S/H₂ al 5% en vol. Los resultados obtenidos fueron similares a los obtenidos en los catalizadores con cargas de W(2.8)/SC y W(2.8)-SM.

Los resultados cuantitativos para los catalizadores preparados por los dos métodos se muestran en la tabla 3.3. como grado de sulfuración por unidad de área (GS), consumo de H₂ (CH₂) y producción de H₂S (PH₂S). Aquí se observa que en ambos casos, el grado de sulfuración aumenta con el incremento en el contenido de W y es mayor en los catalizadores W(x)/SC, lo cual es debido a la poca cantidad de WS₂ en los catalizadores W(x)-SM.

Muestra	GS (mmoles H ₂ S/m ²)*10 ⁴	Pico III	
		PH ₂ S (μmoles H ₂ S)	CH ₂ (mmoles H ₂)
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0.51	0.0	5.77
W(1.4)/SC	1.75	10.26	24.06
W(2.8)/SC	3.02	21.30	39.23
W(1.4)-SM	1.31	0.0	10.79
W(2.8)-SM	2.71	16.44	59.39
W(4.2)/SC(**)	2.73	24.38	72.80
W(4.2)-SM(**)	2.37	7.48	58.36

Tabla 3.3. Resultados cuantitativos por TPR-S de los catalizadores sintetizados.
(*Flujo de H₂S/H₂ = 5% v/v)

Microscopia electrónica de alta resolución (HREM)

Esta técnica ha sido ampliamente empleada para obtener información acerca de la dispersión de los cristales de los sulfuros de los metales en los soportes catalíticos, mediante el análisis de la distribución del número de capas (N) y la longitud de los cristales (L) formados durante la sulfuración de los catalizadores. Como se puede observar, el WS₂ aparece como líneas oscuras que proceden de los cristales vistos a lo largo de la dirección del plano basal y representan las imágenes de pequeños cristales con una estructura laminar de una o varias capas.

Las micrografías de los catalizadores W(x)/SC y W(x)-SM se muestran en las *figuras 3.9 y 3.10*. En ellas se puede observar claramente las franjas representativas de los cristalitas de WS₂ apiladas en 1, 2 y hasta 3 capas con un espaciamiento entre ellas de aproximadamente 6.18 Å (distancia interplanar). De igual forma se observó, en general, un menor número de cristalitas en los catalizadores SM con respecto a los catalizadores preparados por SC.

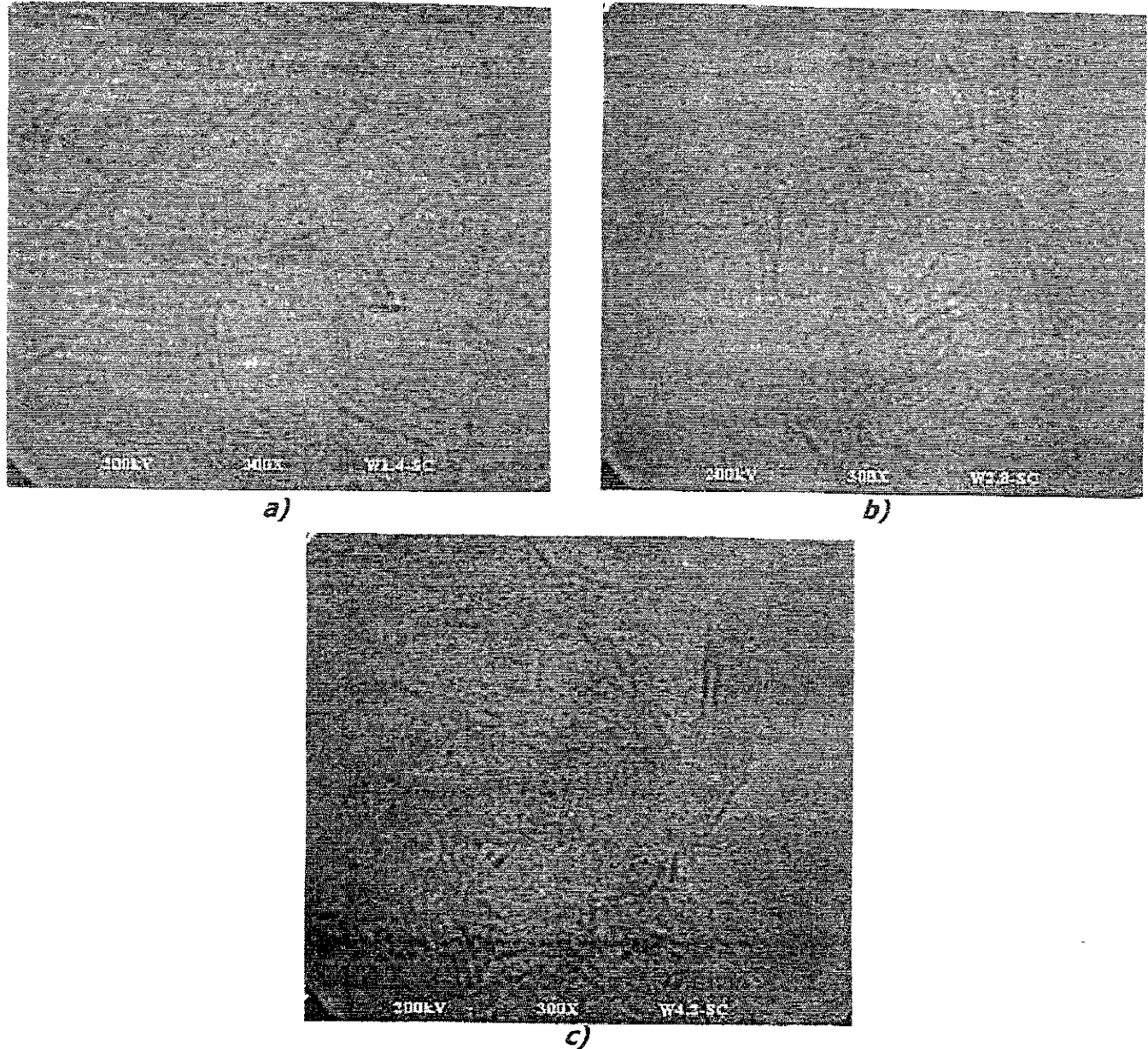


Figura 3.9. Micrografías por HREM de los catalizadores W(x)/SC.
a) W(1.4)/SC, b) W(2.8)/SC y c) W(4.2)/SC.

En las micrografías de los catalizadores W(x)/SC (figuras 3.9.a a 3.9.c) podemos observar una cantidad importante de cristalitas de WS₂ que se ve incrementada, aparentemente, con el contenido de metal en la superficie del soporte. No ocurre igual en el caso de los catalizadores W(x)-SM (figuras 3.10.a a 3.10.c) en donde, la población de cristalitas de WS₂ siempre fue menor.

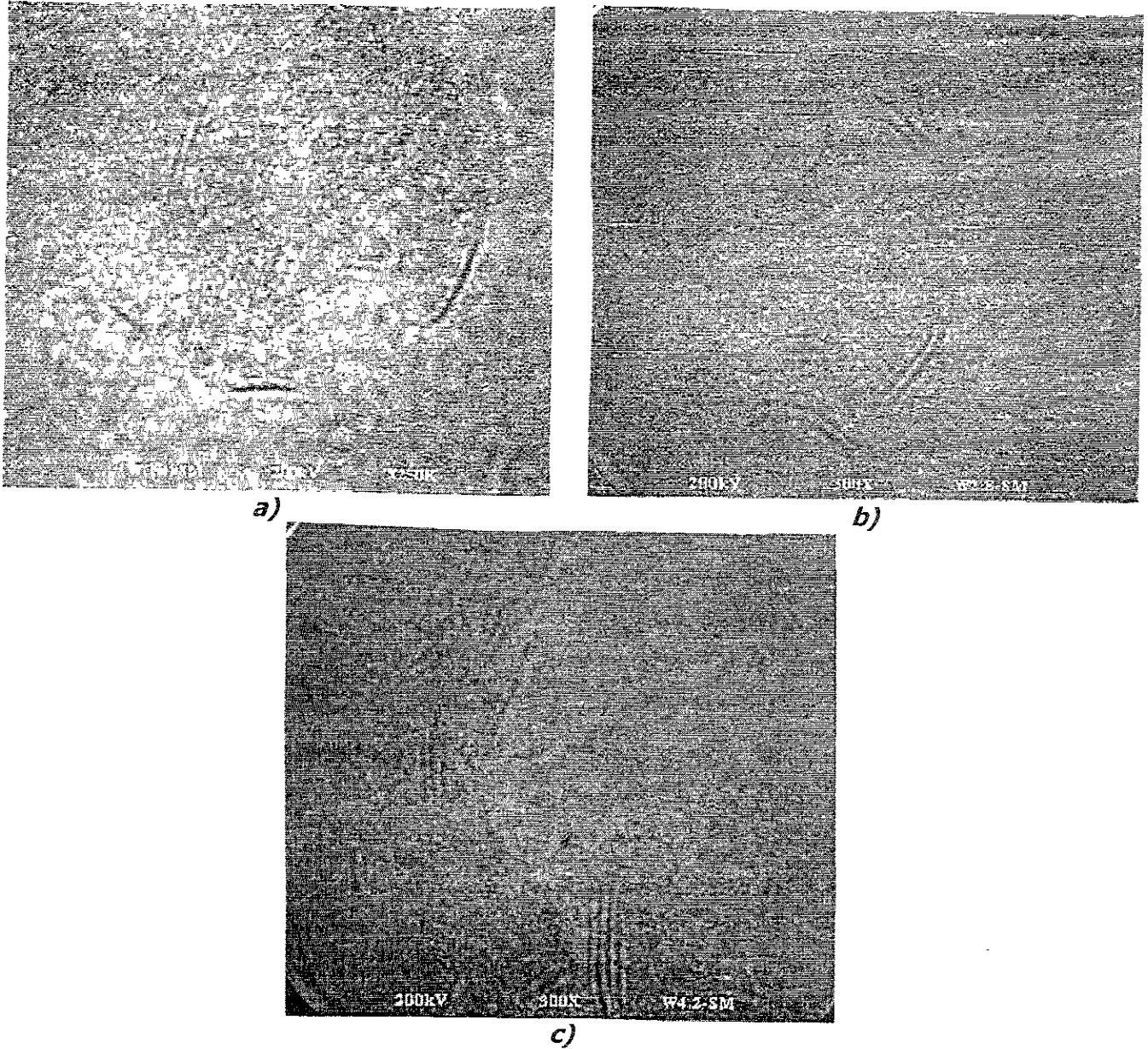
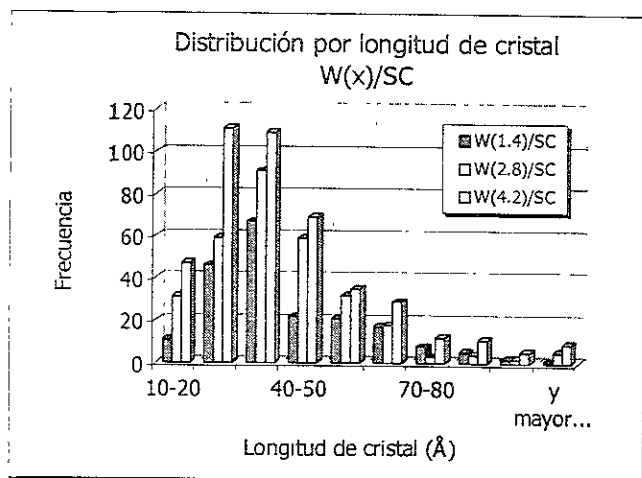
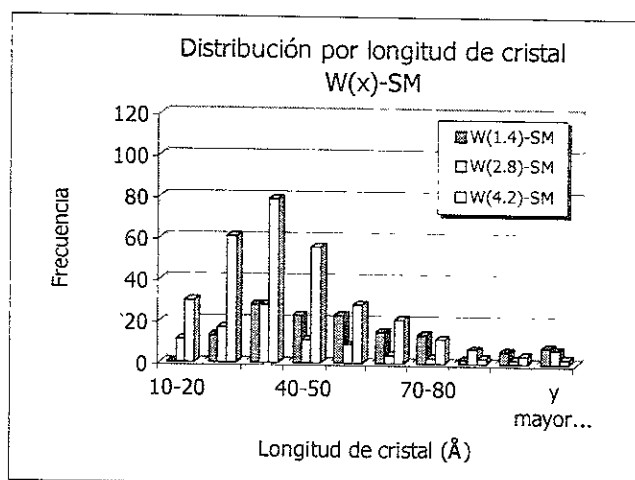


Figura 3.10. Micrografías por HREM de los catalizadores W(x)-SM.
a) W(1.4)-SM, b) W(2.8)-SM y c) W(4.2)-SM

Los resultados cuantitativos (figuras 3.11.a y b.) mostraron que, en promedio, los catalizadores preparados por ambos métodos presentan cristalitas de WS_2 con una longitud entre 30 y 40 Å. Además se observó que una población importante de cristalitas con longitudes entre 20 y 30 Å en el catalizador W(4.2)/SC. Por otra parte, el catalizador W(4.2)-SM una cantidad muy superior de cristalitas con respecto a los demás catalizadores de esta serie, siendo estos de una longitud de 10 a 50 Å.

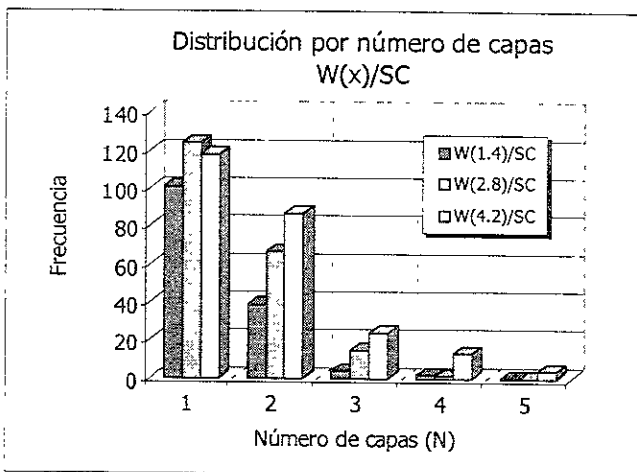


a)

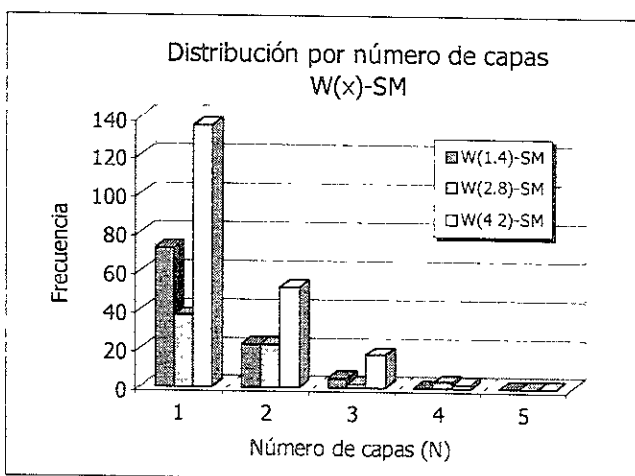


b)

Figura 3.11. Distribución por longitud de cristal para los catalizadores sulfurados. a) W(x)/SC y b) W(x)-SM.



a)



b)

Figura 3.12. Distribución por número de capas de los catalizadores sulfurados. a) W(x)/SC y b) W(x)-SM.

De igual forma, se observo (*figuras 3.12.a y b.*) que el método de preparación influye fuertemente en la formación del número de capas (N) presentes en los catalizadores sulfurados ya que; a pesar de que por ambos métodos existen en promedio, mayor cantidad de cristalitas en una capa (monocristales) en los catalizadores W(x)/SC se observó un incremento en la formación de cristalitas en dos y tres capas en función del contenido de W. Los catalizadores preparados por el método de síntesis simultánea, en general, solamente presentaron cristalitas de una y dos capas.

Actividad catalítica

Los resultados de actividad catalítica para las temperaturas de 330 y 350°C, para los catalizadores W(x)/SC y W(x)-SM, se presentan en las *figuras 3.13.a. y b.* como velocidad de reacción (R_A).

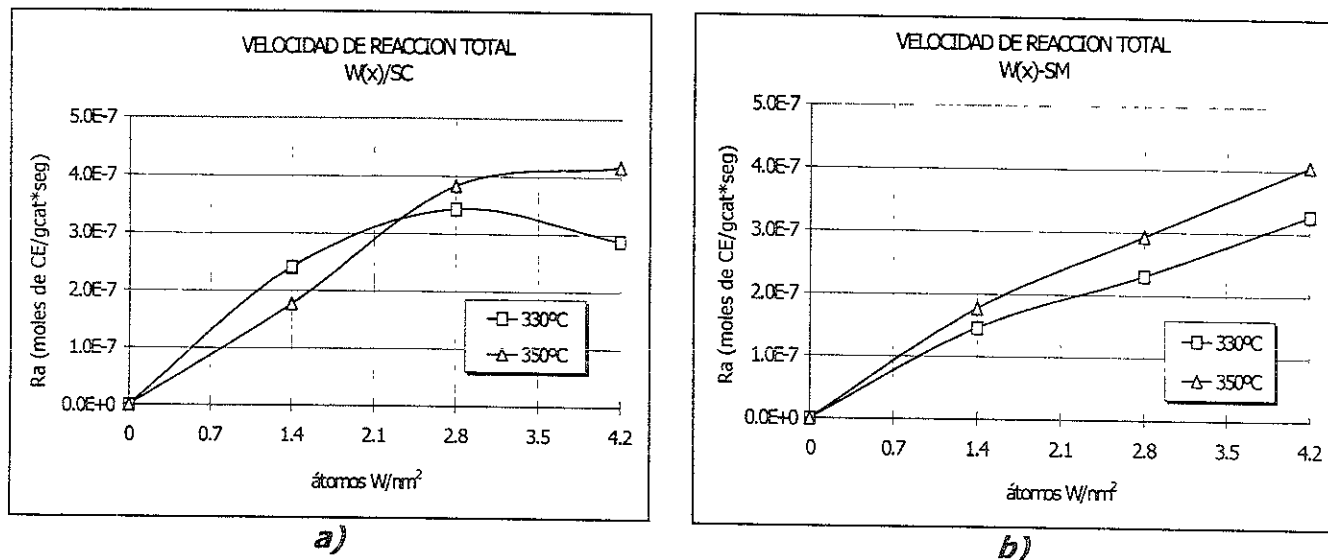


Figura 3.13. Velocidad de reacción total para los catalizadores preparados a) W(x)/SC y b) W(x)-SM.

Los resultados muestran un aumento en la actividad catalítica con el incremento del contenido de W. Así mismo se observo que los catalizadores preparados por SC presentan, en general, una mayor actividad catalítica. Esto puede ser debido a que los catalizadores SC presentan un mayor grado de sulfuración, observado en TPR-S; así como una mayor cantidad especies de WS_2 las cuales, podrían ser responsables de la actividad catalítica.

Para realizar las curvas de selectividad (moles de i/Σ mol de productos) se tomaron las conversiones después de un periodo de 500 min a la mayor temperatura de reacción. Estos resultados se presentan como %selectividad a ciclohexano (CA), a isómeros (IS) y a benceno (BE) en las figuras 3.14.a y b.

Los resultados indican que los catalizadores preparado sobre soportes mixtos $TiO_2-Al_2O_3$, por cualquiera de los dos métodos, presentan una mayor selectividad a isómeros (IS) y es mayor para los catalizadores preparados por SM debido probablemente a que presentan mayor acidez^[30].

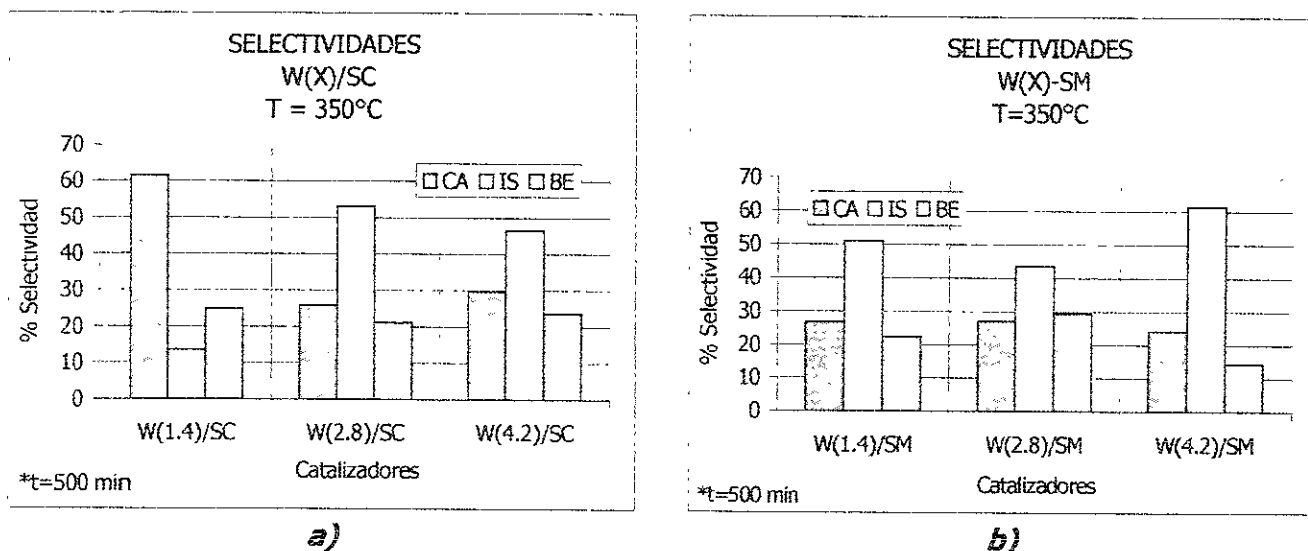


Figura 3.14. Selectividades para los diferentes productos de la HYC de CE a) $W(x)/SC$ y b) $W(x)-SM$.

Análisis de resultados.

De acuerdo con los resultados obtenidos se observó que los catalizadores preparados por el método SC presentaron una mayor cantidad de W superficial con respecto a los catalizadores preparados por SM y que, sin importar el método de preparación empleado, se tiene una pequeña pérdida de W con respecto a lo esperado. No obstante esto, en los catalizadores preparados por el método tradicional se presentó la acumulación de los elementos (Al, Ti ó W) que lo constituyen.

Dicha acumulación de metal traería como consecuencia que cuando hay una carga alta de metal (4.2 átomos/nm^2), éste no es completamente aprovechado debido la aglomeración

que puede presentar como se observa en la espectroscopia Raman donde, el catalizador con mayor carga es el que presenta la menor interacción de las especies de W con el soporte.

Así, se tiene que aunque el catalizador con mayor carga presenta una mayor cantidad de especies de WS_2 como se muestra por TPR-S y HREM, no todas estas son activas ya que la actividad catalítica disminuye con respecto al catalizador con una carga de 2.8 átomos.

No pasa igual en los catalizadores preparados por SM en donde se observa una superficie muy homogénea y no se aprecia acumulación de ninguno de los componentes que lo constituyen lo cual no implica tampoco que todo el W que se encuentra en la superficie sea totalmente aprovechable pues parte de éste se encuentra en la red del soporte. Además, se observó que debido a esto, la interacción metal-soporte es mayor, independientemente de la carga de metal así como la cantidad de especies WS_2 disminuye (TPR-S y HREM) y con ello, la actividad catalítica es menor con respecto a los catalizadores preparados por SC.

Finalmente se observó que por ambos métodos los catalizadores $WO_3-TiO_2-A_2O_3$ presentan selectividad hacia la isomerización en la hidroconversión de ciclohexeno.

26. Ibid L. Salvati, 1981

27. I. E. Wachs, F. D. Hardcastle and S. S. Chan, "Raman Spectroscopy of supported metal oxide catalysts", *Spectroscopy*, Vol. 1, No. 8, (1986).

28. Ibid J. Ramírez, 1997

29. P. J. Mangnus, A. Bos y J. A. Moulijn, "Temperature-programmed reduction of oxidic and sulfidic alumina-supported NiO, WO_3 , and NiO- WO_3 catalysts", *Journal of Catalysis*, 146, 437-448, (1994).

30 Ibid L. Cedeño, 1995.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

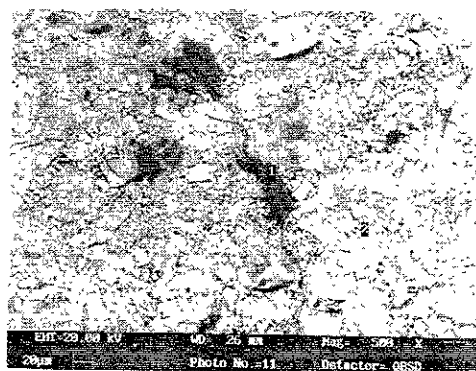
Microanálisis elemental

Los resultados cuantitativos (*tabla 3.4.*) para los catalizadores W-T mostraron que existe un contenido similar de W (como WO_3) entre los catalizadores preparados y una relación atómica Al/Ti cercana a 2, lo cual implica que el incremento en la temperatura de calcinación no provoca una variación en la composición.

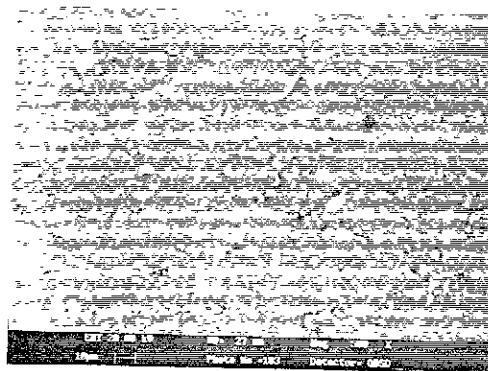
Muestra	% peso de WO_3	Relación atómica Al/Ti
W-300	16.15	1.9
W-400	17.21	1.7
W-500	17.96	2.2
W-600	17.48	1.7

Tabla 3.4. Resultados cuantitativos del microanálisis elemental.

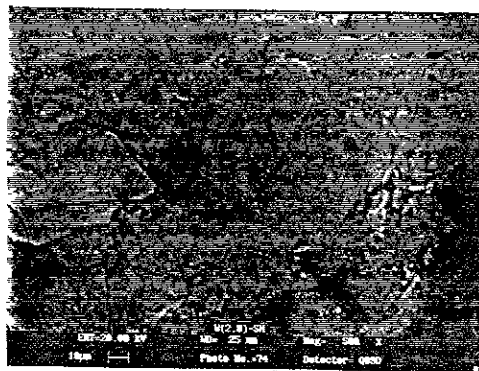
Las micrografías SEM de estos catalizadores se presentan en las *figuras 3.15.a. a d.*



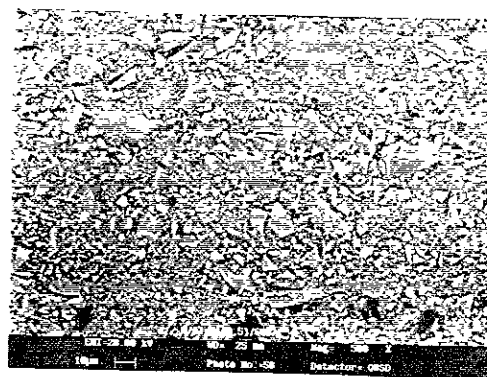
a)



b)



c)



d)

Figura 3.15. Micrografías de los catalizadores W-T.
a) W-300, b) W-400, c) W-500 y d) W-600.

En las micrografías anteriores, al igual que en la sección anterior, se observó que los catalizadores preparados por el método SM presentan una superficie más homogénea ya que no se observan grandes zonas de diferentes tonalidades que indiquen acumulación de los componentes (Ti, Al ó W) en la superficie.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman tomados a temperatura ambiente y a los que se ha restado el soporte para determinar sólo la contribución del W y eliminar el efecto de fluorescencia debido a la alúmina en el soporte, se presentan en la *figura 3.16*.

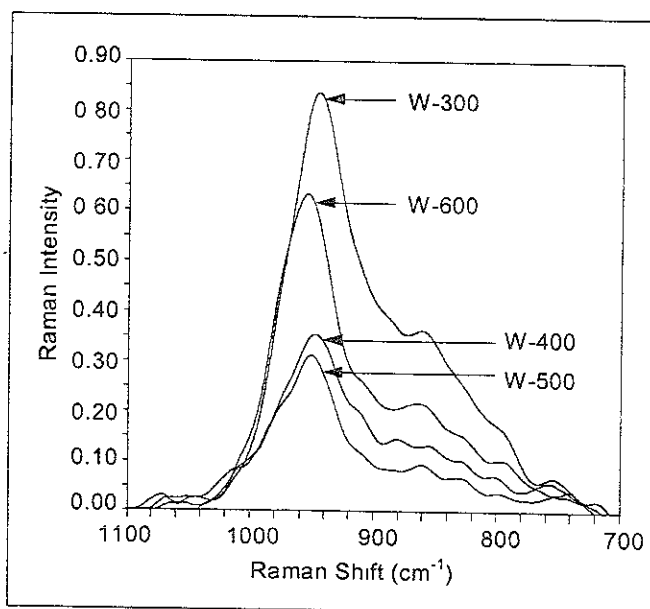


Figura 3.16. Espectros Raman de los catalizadores W-T.

En estos espectros se observa una banda ancha asimétrica con un máximo entre 948 y 958 cm^{-1} (*tabla 3.5.*) la cual, como se menciono anteriormente, ha sido asignada a la vibración simétrica de los enlaces terminales W=O de especies en interacción con el soporte. El corrimiento observado en esta banda al aumentar la temperatura de calcinación de 300°C (948.69 cm^{-1}) a 600°C (957.47 cm^{-1}), indica una mayor interacción lateral de las especies de W debido a que posiblemente éstas están asociadas en mayor grado al soporte. Adicionalmente, en ninguno de los espectros se observa en forma clara, la formación de cristalitas de WO_3 , lo que podría indicar una fuerte interacción de las especies de W con el soporte.

Muestra	Bandas Raman (cm^{-1})
W-300	948.69
W-400	951.03
W-500	954.04
W-600	957.47

Tabla 3.5. Bandas Raman presentes en los catalizadores W-T.

Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).

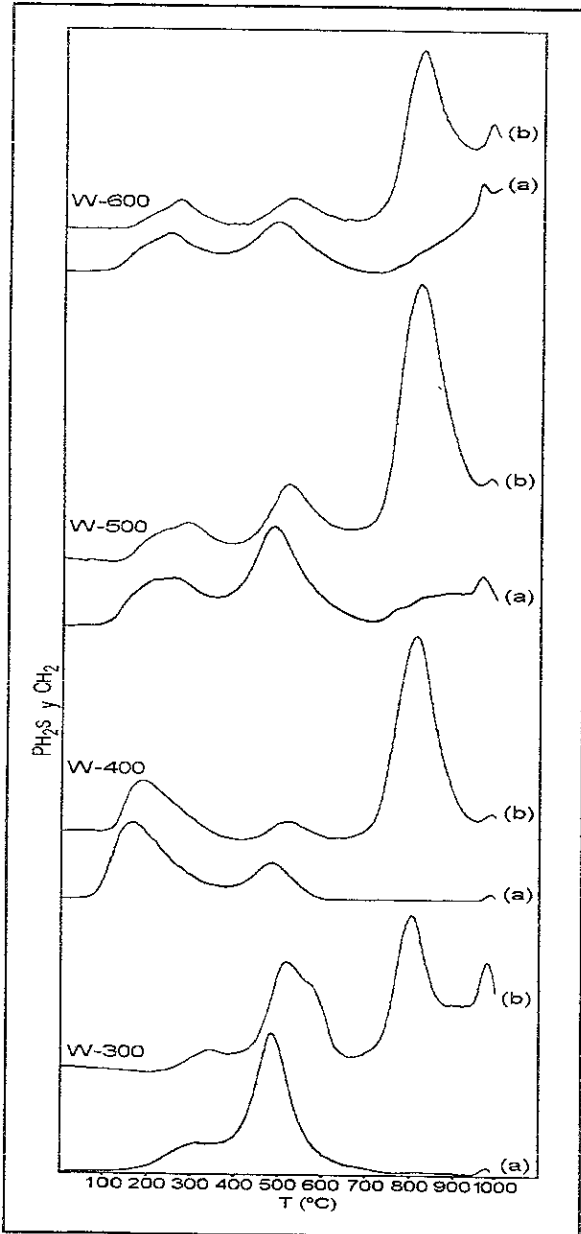


Figura 3.17. Termogramas de los catalizadores W-T.
(a) PH_2S , (b) CH_2

Al igual que en la sección anterior, los termogramas para los catalizadores W-T fueron divididos en tres secciones: la región I de temperatura ambiente a 327°C ; la región II de 327 a 627°C y la región III de 627 a 1000°C . De igual modo, como se puede observar en la figura 3.17., cada pico de producción de H_2S ; PH_2S (señal UV) está asociado a uno de consumo de H_2 ; CH_2 (señal TCD) excepto para el pico que se presenta alrededor de 800°C (señal UV) el cual, es asignado a la reducción de WO_3 .

Con base en lo anterior, los resultados muestran tres picos característicos; el primero (localizado en la región I) debido a la reducción de azufre (S_x), sobre la superficie catalítica, la cual se modifica apreciablemente con la temperatura de calcinación, así como las especies en ésta región. Un segundo pico, localizado en la región II, en donde se presenta la reducción de los grupos $-\text{SH}$ y

donde se observa que la cantidad de estos decrece a medida que se incrementa la temperatura de calcinación del catalizador, debido a la disminución del área específica y a una recombinación de estos.

Finalmente, en la región III se observa: un pico con una $T_{\text{máx}}$ de aproximadamente 800°C que solo aparece en la señal TCD y que está asociado a la reducción de WO_3 y; un pico en la señal UV para los catalizadores W-500 y W-600 asociado a especies de WS_2 que, de acuerdo con lo visto para los catalizadores preparados por SC, parece indicar que son las responsables de la actividad catalítica.

Los resultados cuantitativos se presentan en la *tabla 3.6*, donde, el grado de sulfuración (GS) está definido como la producción de H_2S por unidad de superficie de catalizador y CH_2 y PH_2S como el consumo de H_2 y la producción de H_2S respectivamente.

Muestra	GS (mmoles $\text{H}_2\text{S}/\text{m}^2$)* 10^4	(Pico III)	
		PH_2S ($\mu\text{moles H}_2\text{S}$)	CH_2 (mmoles H_2)
W-300	1.38	---	31.46
W-400	1.28	---	29.96
W-500	2.71	16.44	59.39
W-600	3.51	23.02	34.59

Tabla 3.6. Resultados cuantitativos por TPR-S de los catalizadores W-T.

Los resultados indican que al incrementar la temperatura de calcinación de 400 hasta 600°C, el GS aumenta considerablemente lo cual está relacionado con el aumento de las especies de WS_2 del pico III y que no aparecen en los catalizadores W-300 y W-400. Así mismo, se observó un aumento en las especies reducibles (señal TCD) debido al WO_3 .

Microscopia electrónica de alta resolución (HREM)

Las micrografías de los catalizadores W-T se muestran en las *figuras 3.18.a. a d.* En ellas se observa nuevamente que los catalizadores preparados por SM presentan pocos cristalitas de WS_2 .

Se ha demostrado en estudios previos, que en los catalizadores $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el W presenta una fuerte interacción con el soporte impidiendo su completa sulfuración. De

acuerdo con esto, en las micrografías se observa que al aumentar la temperatura de calcinación la cantidad de cristalitas de WS_2 se incrementa lo cual coincide con lo obtenido en TPR-S. Siendo el catalizador W-600 el que mayor cantidad de cristalitas presenta.

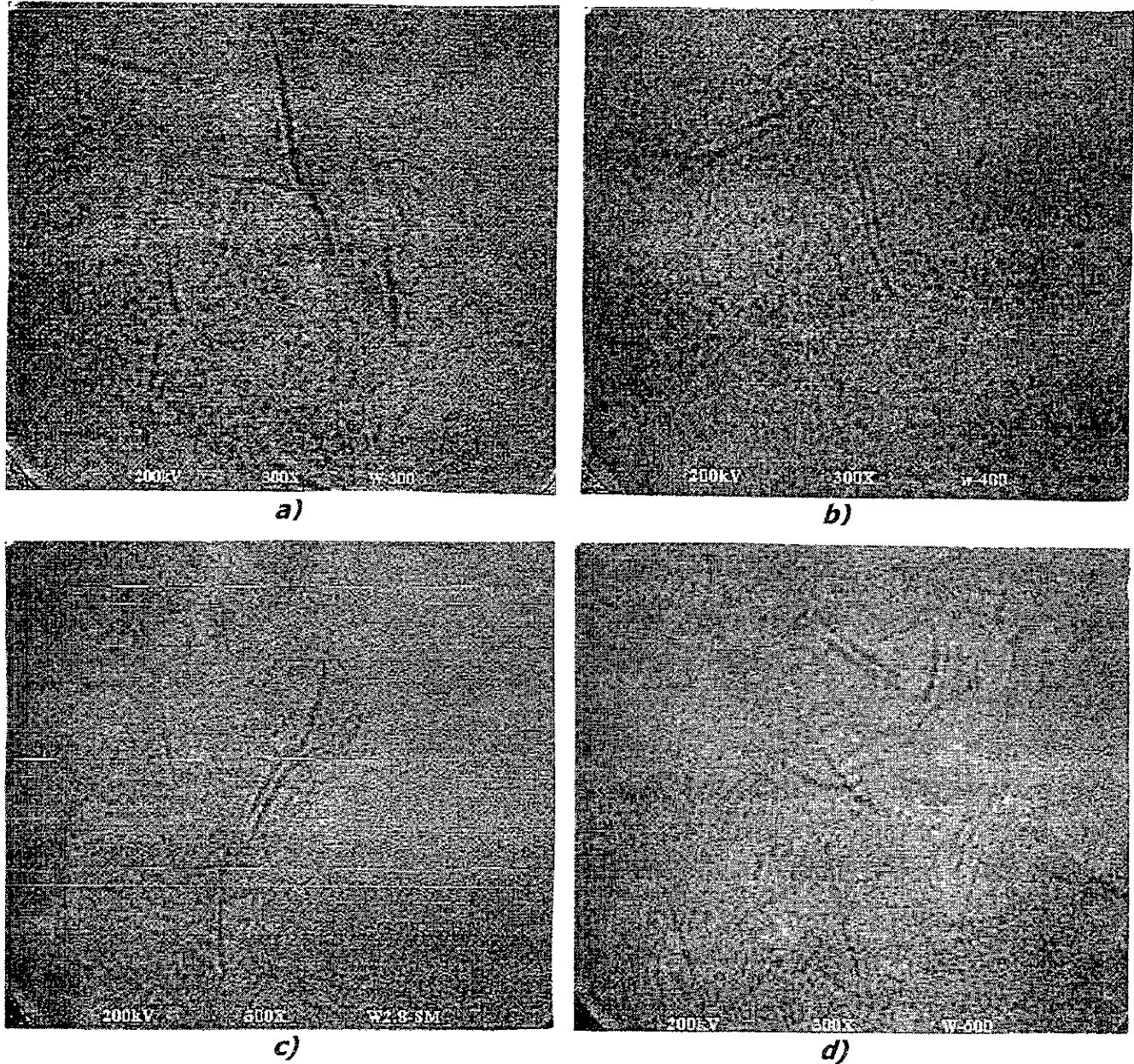


Figura 3.18. Micrografías por HREM de los catalizadores W-T.
a) W-300, b) W-400, c) W-500 y d) W-600.

Para determinar con exactitud la variación del número de capas así como de la longitud de los cristales se realizó un análisis de la distribución obtenida para estos parámetros. Los resultados obtenidos se presentan en las *figuras 3.19.a y b.*

Dichos resultados muestran que la mayoría de los cristales obtenidos nuevamente tienen una longitud de entre 30 y 40 Å, como ya se había observado en la sección anterior, y que al aumentar la temperatura de calcinación la cantidad de estos cristalitas se incrementa.

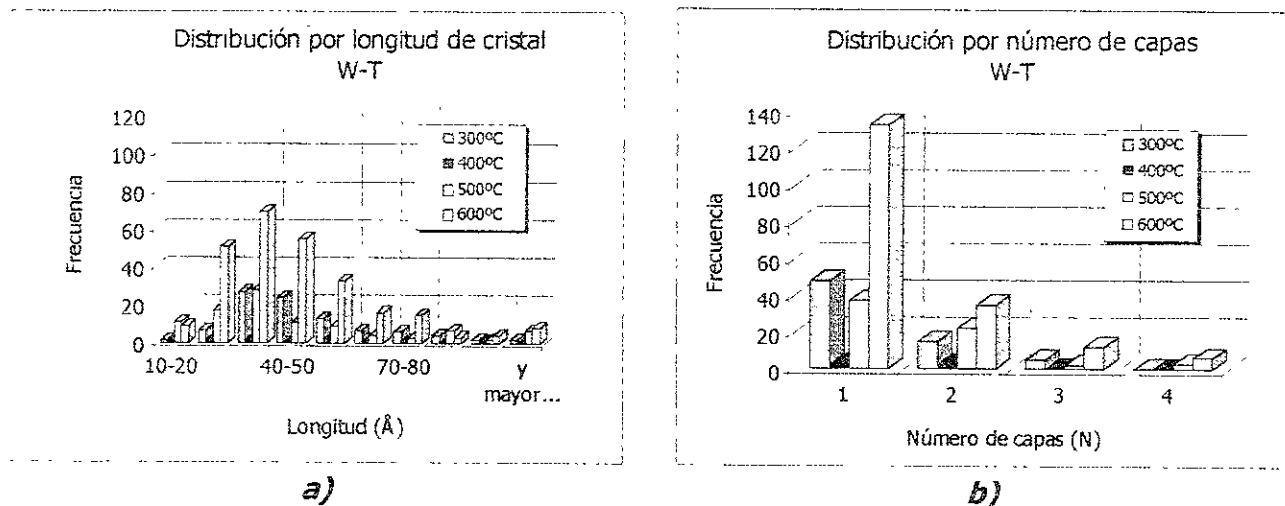


Figura 3.19. Distribuciones para los catalizadores sulfurados W-T.
a) Por longitud de cristal (L) y b) Por número de capas (N)

Mientras que, para el número de capas se observo que todos los catalizadores, en promedio, presentan una capa además de que al aumentar la temperatura de calcinación, el apilamiento de los cristales aumenta hasta en 4 capas.

Actividad catalítica

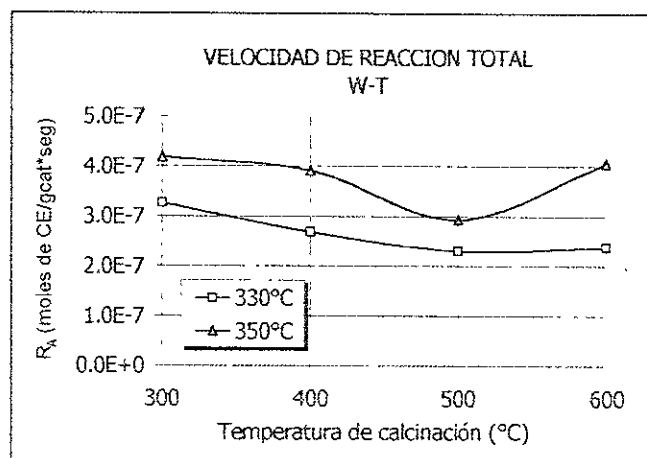


Figura 3.20. Velocidad de reacción total para los catalizadores W-T.

De acuerdo con los resultados obtenidos y que son presentados en la *figura 3.20.*, se observa una disminución de la velocidad de reacción total (R_A) a medida que la temperatura de calcinación aumenta; observándose un máximo en la actividad catalítica para el catalizador W-300. Estos resultados pueden ser atribuidos a la diferencia en el área específica de los catalizadores la cual, disminuye con el incremento de la temperatura de calcinación.

Por otra parte, en la *figura 3.21.* se presentan los resultados obtenidos de selectividad como %selectividad a ciclohexano (CA), isómeros (IS) y benceno (BE). Estos resultados indican, como se vio en la sección anterior, que en general la selectividad a isomerización se ve favorecida para los catalizadores preparados por SM y se mantiene prácticamente constante a pesar del aumento de la temperatura de calcinación.

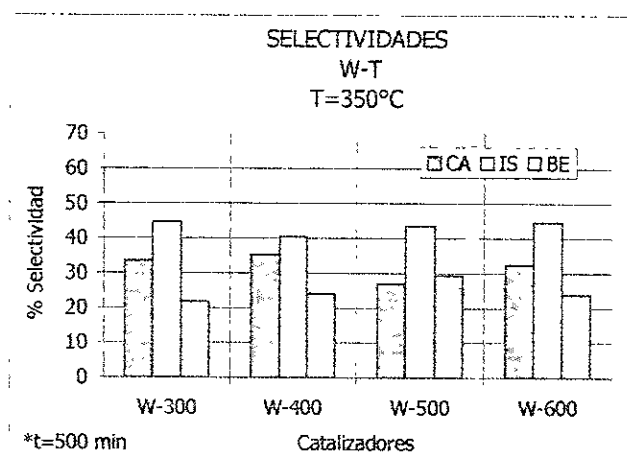


Tabla 3.21. Selectividades para los diferentes productos de la HYC de CE

Análisis de resultados

Los resultados presentados indican que el incremento de la temperatura de calcinación, de 300 a 600°C, no modifica notablemente la superficie del catalizador presentándose nuevamente catalizadores con una superficie muy homogénea y con un contenido de W muy similar a pesar de que el área específica de los catalizadores disminuye.

En general los resultados indican que a medida que la temperatura de calcinación aumenta se sabe que el área específica disminuye lo que conlleva a una disminución de la cantidad de W presente en la superficie del catalizador pero con un incremento en la cantidad de especies que interactúan fuertemente con el soporte.

Esto puede verse por espectroscopia Raman y se observó en la reducción de los catalizadores por temperatura programada (TPR), donde se presentó un cambio en la interacción lateral de las especies de W.

Es muy probable que el incremento de las especies oxidadas de W (como se vio en TPR-S) así como la mayor presencia de WS_2 se deban a una posible segregación de W de la red del soporte al disminuir el área específica como resultado del incremento en la temperatura de calcinación. Esto no pueda ser visto claramente por HREM, donde el tamaño promedio de cristalito se determinó en 30-40 Å y no en cristalitos más pequeños que indicarían con seguridad la buena segregación del metal. Aún así, la segregación justifica la mayor reducibilidad y sulfuración de las especies de W con la temperatura de calcinación

Estas especies oxidadas de W liberadas de la red del soporte no llegan a formar cristalitos segregados de WO_3 ya que por espectroscopia Raman no se detectan claramente.

EFECTO DEL SOPORTE

Microanálisis elemental

En la *tabla 3.7*, se presentan los resultados del microanálisis elemental realizado a los catalizadores de la serie W-Ti(R).

Muestra	WO ₃ (% en peso)	Al ₂ O ₃ (g)	TiO ₂ (g)	Relación Atómica Al/Ti
W-Ti(0.0)	15.83	119.8	----	----
W-Ti(0.5)	17.96	76.8	26.8	2.2
W-Ti(0.95)	15.52	9.3	65.6	0.11
W-Ti(1.0)	16.42	-----	78.1	----

Tabla 3.7. Resultados cuantitativos del microanálisis elemental

De acuerdo con lo esperado, el análisis para el WO₃ muestra que a pesar de observarse una pequeña pérdida de W durante la preparación (20.8% en peso, teórico), ésta no representa más del 25% en promedio; además de que, el contenido de WO₃ en los cuatro catalizadores es muy similar. De igual forma sucedió para la titania y la alúmina ya que; de acuerdo a los cálculos teóricos, se esperaban contenidos de 101.96 gAl₂O₃ para el catalizador W-Ti(0.0) y de 79.9 gTiO₂ para catalizador W-Ti(1.0) y se obtuvo 119.8g y 78.1g respectivamente para cada catalizador.

En las micrografías para la serie W-Ti(R) (*figuras 3.22.a a d.*), se observa que los catalizadores presentan una superficie homogénea, como ya se vio para el caso de los catalizadores preparados por el método SM.

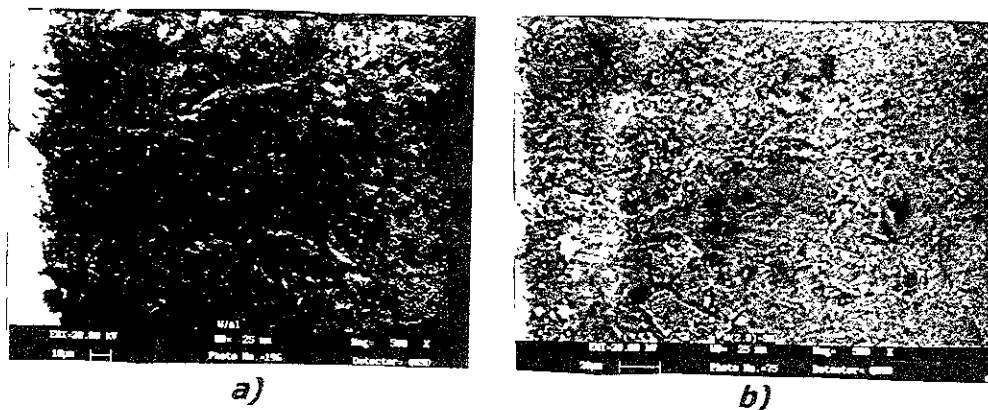


Figura 3.22. Micrografías SEM de los catalizadores W-Ti(R).
a) W-Ti(0.0) y b) W-Ti(0.5)

Adicionalmente, se tiene que a altos contenidos de titanía en el soporte la textura del catalizador se torna más porosa, catalizadores W-(0.95) y W-Ti(1.0), como se observa en las micrografías de las *figuras 3.22.c y d*.

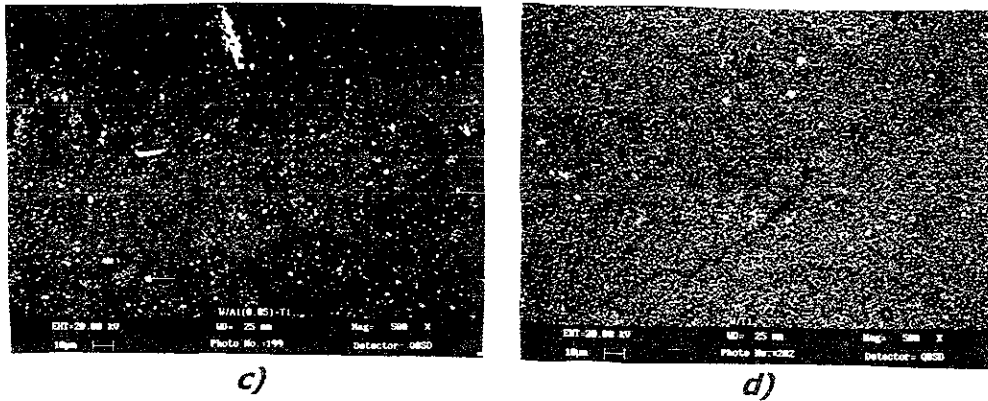


Figura 3.22. (continuación) Micrografías SEM de los catalizadores W-Ti(R).
c) W-Ti(0.95) y d) W-Ti(1.0).

Espectroscopia Raman

De acuerdo con lo reportado, las bandas activas Raman para la titanía en fase anatasa aparecen a 144, 199, 399, 520, 643 y 798 cm^{-1} ; mientras que, para la fase rutilo aparecen a 144, 448 y 611 cm^{-1} . Por otra parte, se sabe que la γ -alúmina no presenta bandas activas en Raman^[31].

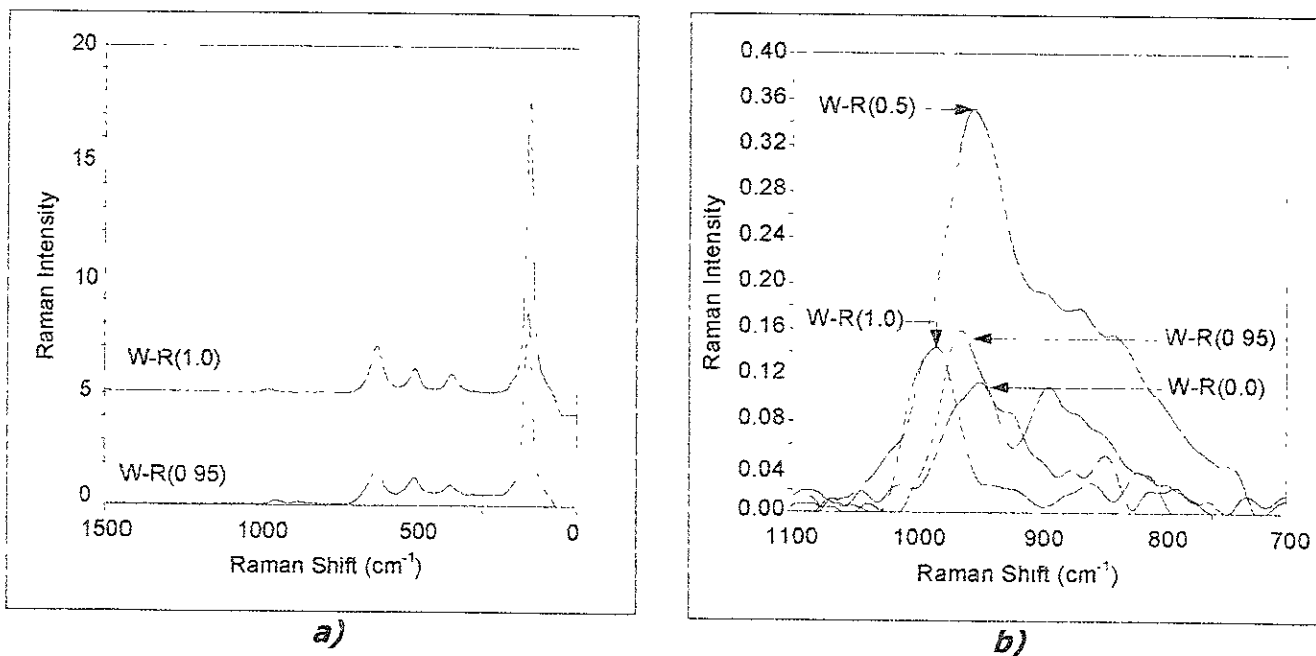


Figura 3.23. Espectros Raman de los catalizadores a) con R=0.95 y R=1.0 y b) W-Ti(R).

Debido a que las bandas correspondientes a la titania son más intensas, los espectros para los catalizadores W-Ti(0.95) y W-Ti(1.0) se muestran en la *figura 3.23.a*. En ellos, claramente se observa, para ambos catalizadores, una banda muy intensa en aproximadamente 150 cm^{-1} y tres bandas de menor intensidad alrededor de 400, 520 y 640 cm^{-1} respectivamente (*tabla 3.8*), las cuales son atribuidas a los diferentes modos vibracionales de la fase anatasa de la titania en el soporte. En ninguno de los catalizadores se observó alguna banda atribuida a la fase rutilo de la titania.

Muestra	Bandas Raman (cm^{-1})				
	W	fase anatasa			
W-Ti(0.0)	947.03	--	--	--	--
W-Ti(0.5)	952.18	--	--	--	--
W-Ti(0.95)	962.67	640.88	521.13	404.41	155
W-Ti(1.0)	982.87	637.94	516.81	399.03	150

Tabla 3.8. Bandas Raman presentes en los catalizadores W-Ti(R).

La *figura 3.23.b* muestra los espectros Raman de los cuatro catalizadores para esta serie. Debido al método por el que fueron preparados estos catalizadores, el análisis de los espectros no fue realizado restando el efecto del soporte a los espectros originales sino que sólo se trato determinar las bandas características del W en la zona entre 1000 y 700 cm^{-1} . Además de que, de acuerdo a la literatura^[32], la identificación de los diferentes modos vibracionales del W por debajo de 700 cm^{-1} se complica debido a la presencia de bandas de gran intensidad de la titania en esta zona.

De acuerdo a esto, se observó que los catalizadores presentan una banda asimétrica entre 947 y 982 cm^{-1} la cual, es atribuida a la vibración simétrica de los enlaces terminales W=O en interacción con el soporte. Aquí se observa que a medida que el contenido de titania aumenta en el catalizador, esta banda presenta un corrimiento hacia más altas frecuencias lo que indica diferentes grados de distorsión debido a una posible hidratación de la muestra durante el experimento.

Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de los catalizadores, tomados en un rango de $2\theta = 2$ a 90° , se presentan en la *figura 3.24*, así como la lista de las especies que podrían estar presentes en éstos catalizadores se muestran en el *apéndice D*.

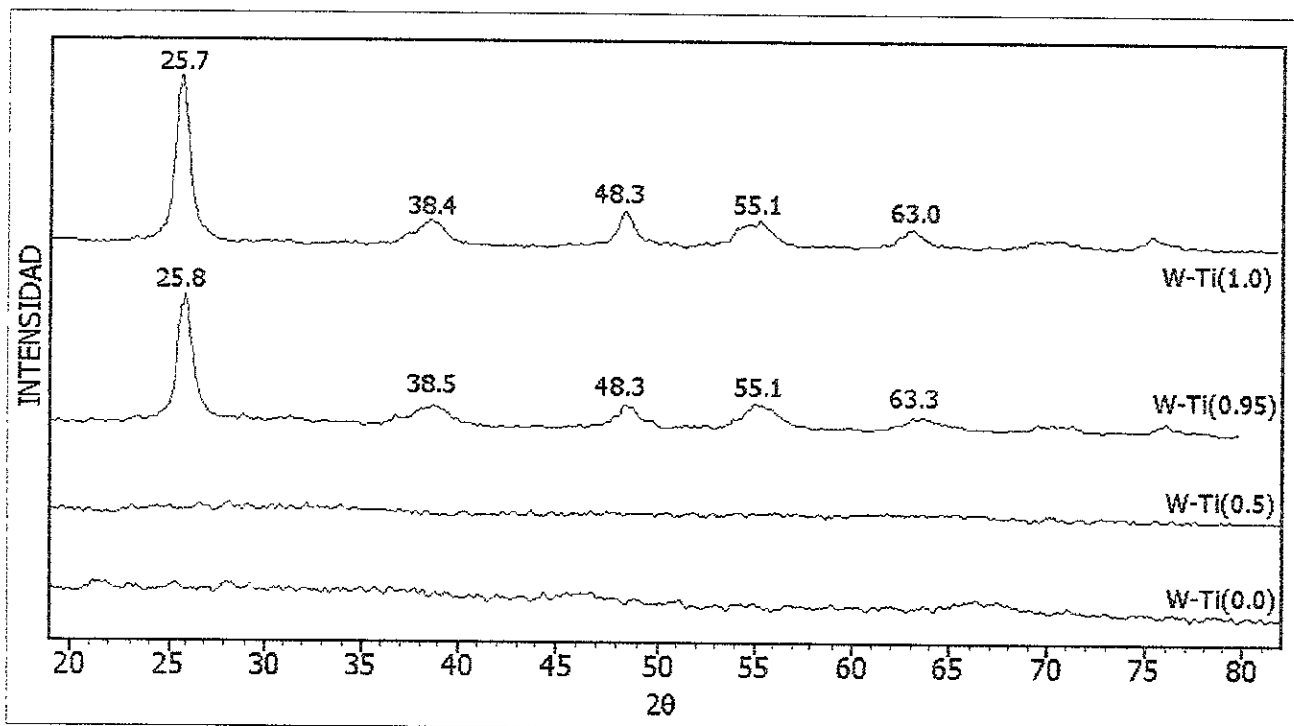


Figura 3.24. Difractogramas de los catalizadores W-Ti(R).

Como se observa en los difractogramas, los catalizadores W-Ti(0.0) y W-Ti(0.5) no presentan cristalinidad. Mientras que para W-Ti(0.95) y W-Ti(1.0) aparecen las reflectancias características de titania en fase anatasa. En ningún caso se observan líneas de difracción de ninguna de las fases de W, debido posiblemente a una gran dispersión de éstas como ha sido observado en trabajos anteriores^[33]. Esto quiere decir, que el W posiblemente se encuentre en fase amorfa o en forma de microcristales de menos de 4 nm.

Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S)

En la *figura 3.25*, se presentan los termogramas obtenidos de la reducción de los catalizadores sulfurados. Nuevamente los termogramas han sido divididos en tres regiones de acuerdo a lo visto en las secciones anteriores.

En los termogramas de estos catalizadores se observan tres picos característicos. Un primer pico (región I), debido a la reducción del azufre S_x en la superficie del catalizador y, en el que se observa, una disminución de éstas especies a medida que el contenido de titania se incrementa.

El segundo pico (región II), atribuido a la reducción de las especies $-SH$ en el que, de igual manera, se observa una disminución en el tamaño del pico debido a la recombinación de éstas y a que los catalizadores con mayor contenido de titania presentan una menor área específica.

El tercer pico (región III) es atribuido a la reducción del WO_3 (señal TCD) y a especies de WS_2 (señal de UV). Como se puede observar, la $T_{máx.}$ para el pico atribuido a la reducción del WO_3 presenta un corrimiento hacia temperaturas menores a medida que el contenido de titania se incrementa lo cual implicaría, una menor interacción del W con el soporte, lo que no ocurre en el caso de catalizador W-Ti(0.0) donde la interacción del W con la alúmina es más fuerte.

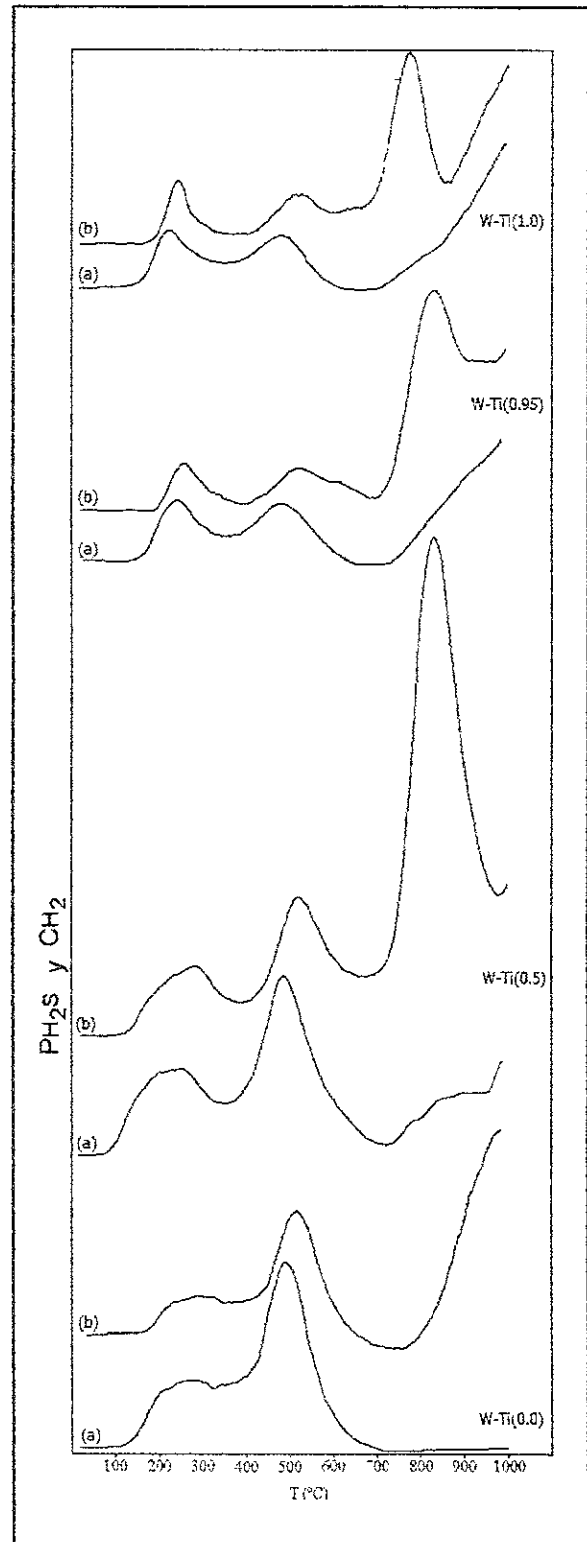


Figura 3.25. Termogramas de los catalizadores W-Ti(R).
(a) PH_2S , (b) CH_2

En la *tabla 3.9*. se presentan los resultados cuantitativos como grado de sulfuración (GS), consumo de H_2 (CH_2) y producción de H_2S (PH_2S) para estos catalizadores. Los resultados cuantitativos confirmaron que, el catalizador preparado con mayor contenido de titania es el que presenta un mayor grado de sulfuración comparado con el que fue preparado en alúmina solamente.

Muestra	GS (mmoles H_2S/m^2)* 10^4	(Pico III)	
		PH_2S (μ moles H_2S)	CH_2 (mmoles H_2)
W-Ti(0.0)	0.72	----	17.18
W-Ti(0.5)	2.71	16.44	59.39
W-Ti(0.95)	3.80	18.97	28.68
W-Ti(1.0)	3.92	17.12	28.39

Tabla 3.9. Resultados cuantitativos por TPR-S de los catalizadores W-Ti(R).

Microscopia electrónica de alta resolución (HREM)

Las micrografías obtenidas para estos catalizadores se muestran en las *figuras 3.26.a* a *d*. En ellas se puede observar una pequeña cantidad de cristalitas debido al método de preparación empleado. El aumento en el contenido de titania en el soporte, parece permitir un mayor apilamiento de los cristalitas pues se observa que los catalizadores con altos contenidos (0.95 y 1.0) presentan capas de 2 y 3 cristalitas (*figuras 3.26.d* y *e*.)

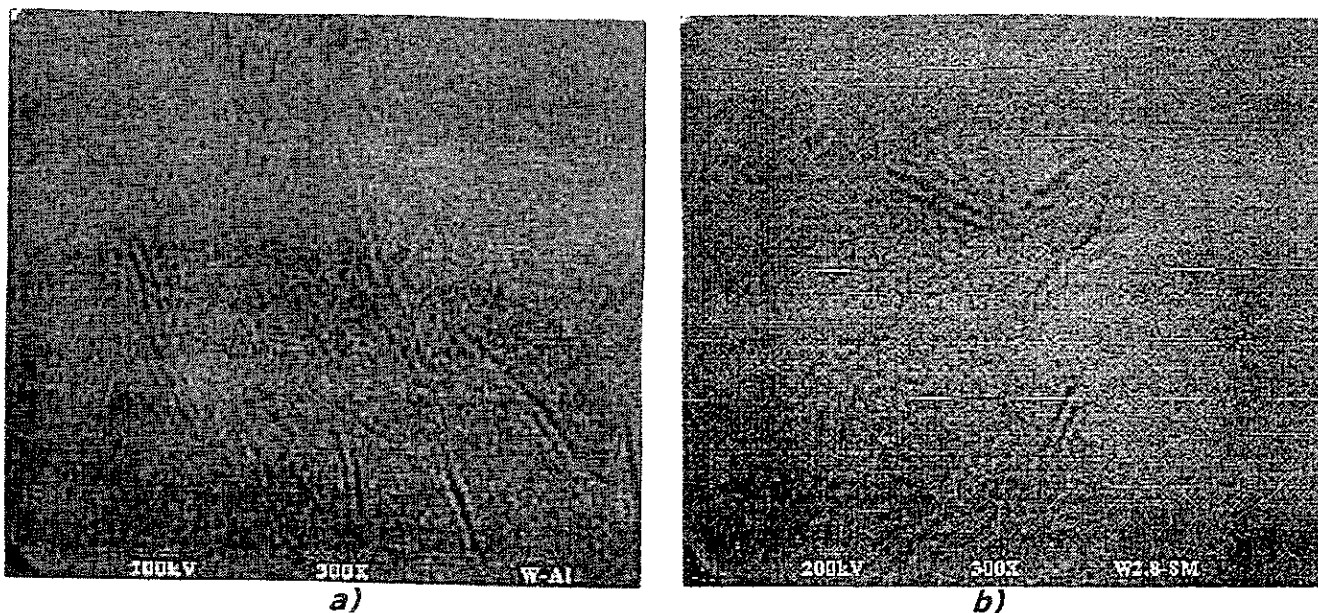


Figura 3.26. Micrografías por HREM de los catalizadores sulfurados W-Ti(R).

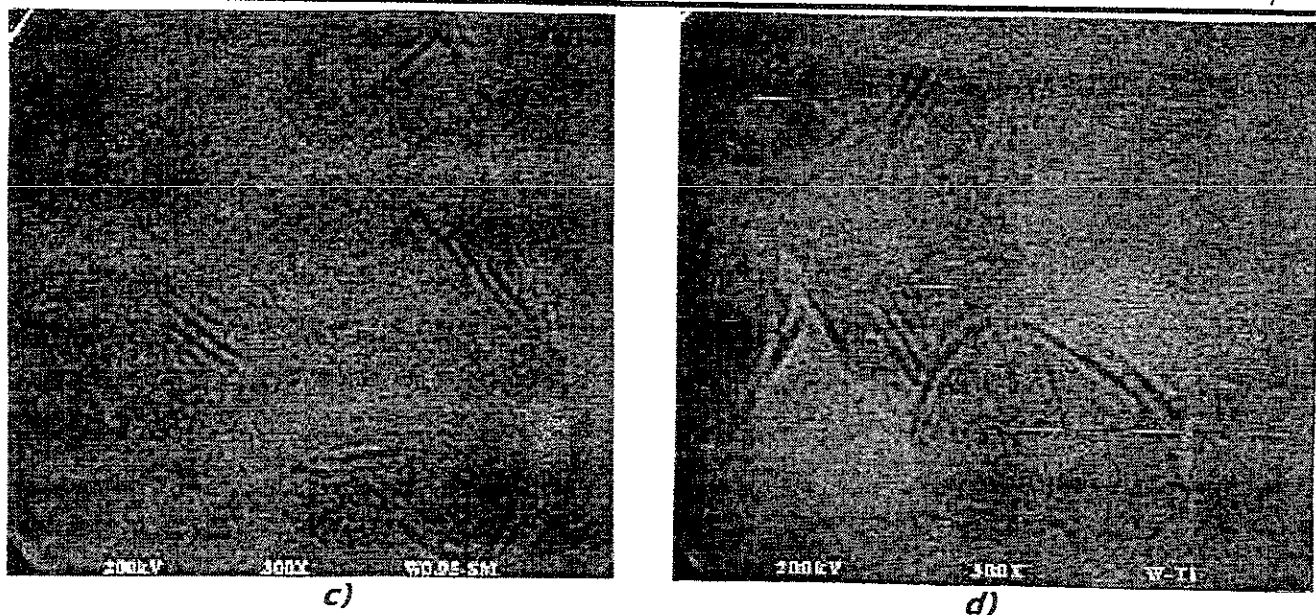


Figura 3.26. Micrografías por HREM de los catalizadores sulfurados W-Ti(R).
a) W-Ti(0.0), b) W-Ti(0.5), c) W-Ti(0.95) y d) W-Ti(1.0).

Los resultados cuantitativos obtenidos del análisis estadístico aplicado a éstos cristalitos (*figura 3.27.a.*) mostraron que, en promedio, la longitud del cristal de WS₂ fue de 30 a 40 Å y que; en un rango de 10 a 60 Å, el catalizador preparado sobre titania pura presenta una mayor cantidad de cristalitos. Mientras que el catalizador preparado sobre alúmina presenta una mayor cantidad de éstos en rangos superiores a 60 Å.

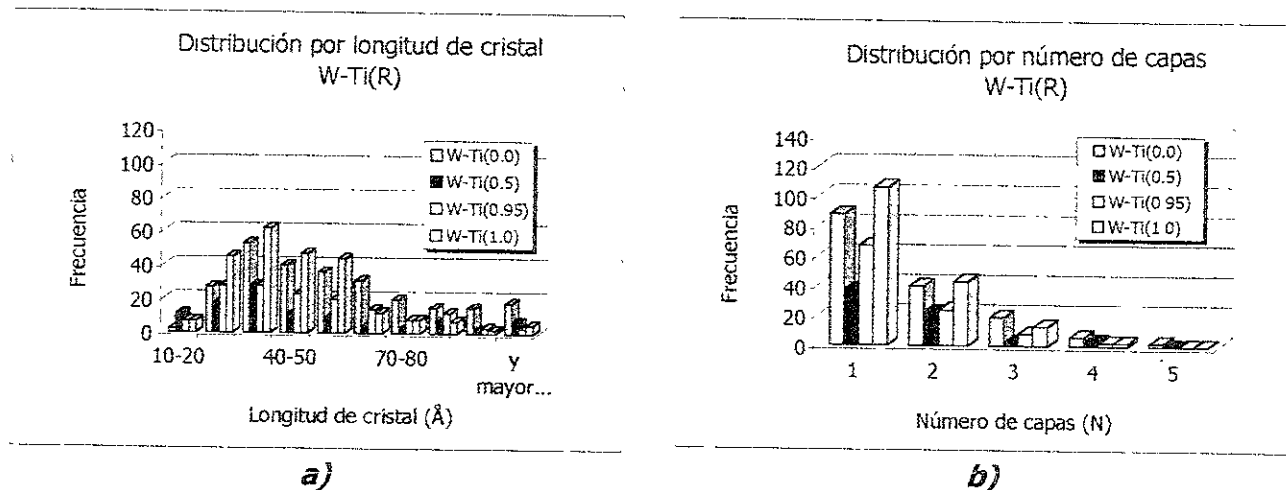


Figura 3.27. Distribuciones para los catalizadores sulfurados W-Ti(R)
a) longitud de cristal (L) y b) Número de capas (N).

Los resultados para el apilamiento de las capas (*figura 3.27.b.*) mostraron que, en promedio hay 1 capa aunque, se llegaron a presentar apilamientos de hasta 5 capas como se

ve para el catalizador W-Ti(0.0). Todos los catalizadores, excepto el catalizador W-Ti(0.5), presentaron un porcentaje alto de cristalitas apilados de 1 a 3 capas principalmente.

Actividad catalítica

Los resultados obtenidos para los catalizadores W-Ti(R) son presentados en la *tabla 3.10.*, como velocidad de reacción total (R_A) y velocidad de reacción intrínseca ($R_I =$ velocidad total/m²). De acuerdo con estos resultados, el catalizador que presento la mayor actividad fue el catalizador W-Ti(0.0). Aquí, es importante señalar que las diferencias entre las áreas específicas de estos catalizadores podrían traer resultado muy diferentes ya que, como se sabe, la alúmina presenta un área mucho mayor que la titania por lo que, los resultados son presentados como velocidad intrínseca para discriminar mejor el efecto del área específica en los resultados de actividad catalítica.

Muestra	R_A (gmol CE/gcat*seg)* 10^7			$R_I * 10^{10}$		
	330°C	340°C	350°C	330°C	340°C	350°C
W-Ti(0.0)	1.20	3.49	4.14	3.23	9.38	11.13
W-Ti(0.5)	2.31	2.70	2.93	8.95	10.47	11.36
W-Ti(0.95)	2.45	2.87	3.37	21.49	25.18	29.56
W-Ti(1.0)	1.16	1.15	1.38	13.18	13.07	15.68

Tabla 3.10. Velocidad de reacción (R_A) y velocidad de reacción intrínseca (R_I) para los catalizadores W-Ti(R).

Estos resultados nos muestran que la velocidad de reacción intrínseca aumenta con el contenido de titania hasta llegar a un máximo en una relación de 0.95 para posteriormente disminuir nuevamente, cuando se tiene un catalizador soportado en titania pura. Lo cual implicaría que una pequeña cantidad de titania en un catalizador de alúmina permite un aumento considerable de la actividad catalítica por unidad de superficie.

Los resultados obtenidos, a una temperatura de 350°C, como %selectividad hacia los diferentes productos: ciclohexano (CA), isómeros (IS) y benceno (BE) se muestran en la *figura 3.28.* Estos resultados muestran nuevamente que los catalizadores preparados por el método de síntesis simultánea favorecen la selectividad a la reacción de isomerización; a la vez que esta selectividad disminuye ligeramente con el contenido de titania.

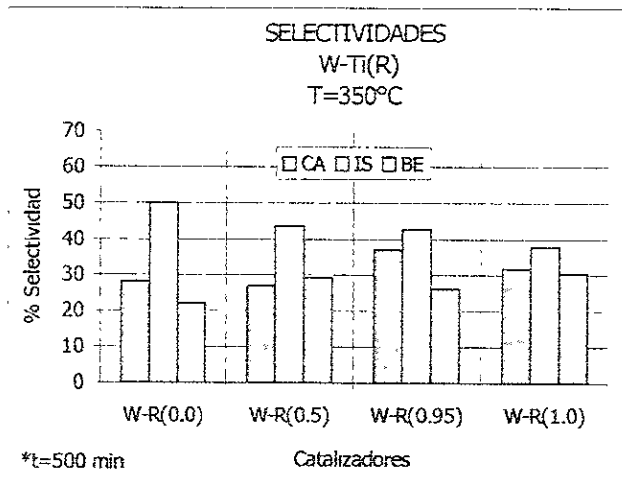


Tabla 3.28. Selectividades a los diferentes productos de la HYC de CE

Análisis de resultados

En el caso de los catalizadores preparados con diferentes relaciones molares titania-alúmina en el soporte, los resultados mostraron que aunque no se observa la acumulación de elementos al incrementar la cantidad de titania si se observó un cambio en la superficie del soporte volviéndose éste más poroso debido al alto contenido de titania y a la disminución del área específica (desde 372 m²/g para los catalizadores sobre alúmina hasta 88 m²/g para catalizadores sobre titania pura).

Así, los catalizadores con mayores cantidades de titania presentaron bandas correspondientes a titania en fase anatasa (observadas por DRX y Raman) y que los catalizadores con relaciones titania-alúmina de 0.0 y 0.5, no presentan cristalinidad.

Por TPR-S se mostró que mientras mayor sea la relación titania-alúmina, el catalizador presenta un mayor grado de sulfuración debido a la contribución de la titania y a la menor interacción de ésta con el W; lo cual haría suponer que la actividad catalítica sería mayor para el catalizador sobre titania pura (R=1.0). Lo anterior fue observado claramente debido a que los catalizadores preparados sobre titania pura presentan una menor área superficial y una menor estabilidad térmica como ya se ha visto anteriormente.

Nuevamente, tiene que los catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$ favorecen la selectividad hacia la isomerización y con contenidos altos de titania la selectividad hacia las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación

Adicionalmente, resultados muestran que al incrementar el contenido de titania en el catalizador; la isomerización se ve disminuida, así como las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación se ven favorecidas. Sin embargo, los resultados de acidez superficial de los catalizadores en su forma oxidada, obtenidos con anterioridad, no muestran la misma tendencia que la selectividad a isomerización, lo que puede ser debido a que durante la sulfuración la acidez pudo haber sido modificada de alguna forma.

Pero los resultados de TPR-S muestran una disminución en la $T_{máx}$ del pico de la región III, asociada a un incremento en la facilidad de hidrogenación de las especies de WO_3 , lo cual indica además de una mayor sulfuración del W, el mayor poder hidrogenante que es debido a la titania. Estos resultados son congruentes con el incremento en la selectividad a hidrogenación detectada en la reacción de hidroconversión de ciclohexeno, al incrementar el contenido de titania en el catalizador.

31. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, L. Wang, and W. Keith Hall, "In situ Raman spectroscopy of supported metal oxides", *Journal of physic chemistry*, 88, 5831-5835, (1984).

32. Ibid J. Ramírez, 1997.

33. Ibid J. Ramírez, 1997.

CONCLUSIONES

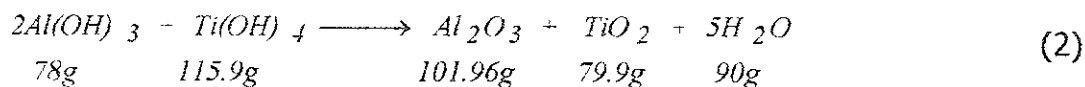
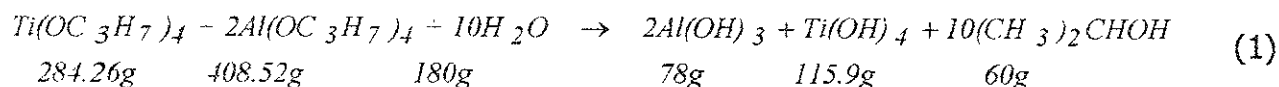
Finalmente, las conclusiones de este trabajo son las siguientes:

- El método de preparación de los catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$ es muy importante dado que se obtienen catalizadores con propiedades superficiales diferentes. El método de preparación por síntesis simultánea permite obtener catalizadores con buenas propiedades superficiales pero con una menor actividad catalítica respecto a los catalizadores preparados por el método tradicional.
- Independientemente del método de preparación empleado en su elaboración, los catalizadores $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$ presentan buena selectividad hacia la reacción de isomerización debido a su carácter más ácido.
- Las propiedades superficiales de los catalizadores preparados por síntesis simultánea (SM) se ven fuertemente influenciadas por la temperatura de calcinación a la cual son preparados ya que, a medida que la temperatura de calcinación aumenta, el área específica disminuye liberando especies de W de su interacción con el soporte las cuales, quedan más dispersas.
- Un factor importante en las propiedades superficiales de los catalizadores es la presencia de la titania, la cual promueve un mayor grado de sulfuración del catalizador e incrementa la reducibilidad de las especies de W.

A

PREPARACIÓN DEL SOPORTE TiO₂-Al₂O₃

La reacción siguiente muestra la manera en que se obtiene el soporte TiO₂-Al₂O₃ así como las cantidades estequiométricas necesarias para que ésta se lleve a cabo:



Donde la cantidad de soporte sintetizada (m_{SOP}) es proporcional a la masa molecular (PM) de cada óxido.

$$m_{\text{SOP}} = \text{moles TiO}_2 * \text{PM}_{\text{TiO}_2} + \text{moles Al}_2\text{O}_3 * \text{PM}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

Para una relación de soporte (R), tenemos que:

$$R = \frac{\text{moles TiO}_2}{\text{moles TiO}_2 + \text{moles Al}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

Para preparar cierta cantidad de soporte con una relación R dada, se resuelven simultáneamente las ecuaciones (3) a (4).

En la *tabla A.1* se muestran las cantidades utilizadas en la preparación de los diferentes soportes mixtos TiO₂-Al₂O₃:

R	H ₂ O (mL)	IPA (g)	IPT (mL)	Alcohol isopropílico (mL)	Producto (g)
0.00	120	20.4	0.0	600	5
0.50	120	11.5	8.4	600	5
0.95	120	1.30	17.9	600	5
1.00	120	0.0	19.2	600	5

Tabla A.1. Relación de cantidades para la preparación de los soportes.

MÉTODO DE PREPARACIÓN:

1). *Preparación de los alcóxidos metálicos.*

Para la preparación del soporte mixto se parte de los isopropóxidos de aluminio, IPA (marca Aldrich, 98%) y de titanio, IPT (marca Aldrich, 97%).

- Moler el IPA hasta polvo fino, de manera rápida para evitar su hidratación excesiva.
- Disolver la cantidad adecuada de IPA en alcohol isopropílico a condiciones ambientales con agitación vigorosa hasta disolución total.
- Pasado este tiempo, agregar el IPT gota a gota manteniendo la agitación vigorosa durante 6 h, para obtener un buen mezclado de los isopropóxidos.

2). *Hidrólisis.*

- Agregar la cantidad de agua correspondiente, gota a gota, para formar el sol de los hidróxidos.
- Reducir la velocidad de agitación y mantener en estas condiciones por 24 h. Durante este paso se verifica la siguiente reacción:



3). *Polimerización.*

Los geles de los hidróxidos se forman por la unión sucesiva de los soles, formando cadenas, debido a una alta concentración de los soles en la solución.

- Terminado el tiempo de agitación lenta, dejar reposar la suspensión 6 h para facilitar la formación de los geles de los hidróxidos.

4). *Secado.*

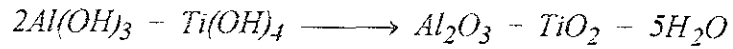
Esta operación se realiza para eliminar el agua contenida en los poros o adsorbida físicamente en la superficie de la muestra.

- Filtrar a vacío el precipitado obtenido, hasta secado total a temperatura ambiente.
- Después lavar con agua destilada a 70°C, cinco veces con 150 mL cada vez y dejar secar a temperatura ambiente.
- Terminar el secado del sólido en una estufa a 100°C por 24 h.

5). *Calcinado.*

Durante este paso, se obtienen los óxidos de aluminio y titanio y, con ello, el soporte mixto $TiO_2-Al_2O_3$.

- El gel ya seco se tritura para posteriormente ser calcinado a una temperatura de 500°C (932°F) durante 24 h con una velocidad de calentamiento de 5°F/min. Esto se hace para eliminar gradualmente los residuos orgánicos sin perturbar la estructura porosa. La reacción que se lleva a cabo en este punto es la siguiente:



B

PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES $WO_3-TiO_2-Al_2O_3$

IMPREGNACIÓN SUCESIVA DEL SOPORTE (SC)

Los soportes sintetizados fueron preparados con una solución metatungstato de amonio, (MTA, Aldrich) la cual fue preparada tomando en cuenta que los catalizadores soportados tuvieran una carga de 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm² respectivamente. Los cálculos para la preparación de estos catalizadores se hace tomando en cuenta las características del soporte anteriormente preparado (*apéndice A*):

- Area específica: $Sg \text{ soporte} = 245 \frac{m^2}{g_{sop}}$
- Volumen de poros: $Vp = 0.7 \frac{mL}{g_{sop}}$
- Sal impregnante (MTA): $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$
- Peso molecular del MTA: $2956.22 \frac{g}{mol}$

A continuación, se presenta un ejemplo para obtener un catalizador preparado por el método de impregnación sucesiva del soporte (por volumen de poros), con una carga de 1.4 átomos de W/nm²:

$$1.4E18 \frac{\text{átomos W}}{m^2} * \frac{1 \text{ moléc. MTA}}{12 \text{ átomos W}} * \frac{1 \text{ mol MTA}}{6.023E23 \text{ moléc. MTA}} = 1.94E-7 \frac{\text{moles MTA}}{m^2}$$

$$1.94E-7 \frac{\text{moles MTA}}{m^2} * 245 \frac{m^2}{g_{sop}} * 4g_{sop} * \frac{1000 \text{ mmoles}}{1 \text{ mol}} = 0.1898 \text{ mmoles MTA}$$

La concentración requerida para preparar 4 g. de catalizador se calcula como:

$$0.1898 \text{ mmoles MTA} * \frac{g_{sop}}{0.7 \text{ mL}} * \frac{1}{4 g_{sop}} = 0.0678 \text{ M}$$

Donde los gramos de MTA necesarios para tener una solución con la concentración anterior son:

$$0.0678 \frac{\text{mmoles MTA}}{\text{ml}} * \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmoles}} * 2956.22 \frac{\text{g MTA}}{1 \text{ mol MTA}} * 5 \text{ mL} = 1.0021 \text{ gMTA}$$

por lo tanto, para depositar una carga de 1.4 átomos de W/nm² sobre el soporte mixto TiO₂-Al₂O₃ se necesita una solución de 5 mL de MTA de los cuales se emplearán para la impregnación solamente:

$$4 \text{ g}_{\text{sop}} * 0.7 \frac{\text{mL}}{\text{g}_{\text{sop}}} = 2.8 \text{ mL de solución impregnante}$$

MÉTODO DE PREPARACIÓN:

1). *Impregnación.*

El catalizador es impregnado gota a gota con la solución de MTA preparada y procurando que todo el soporte se humedezca homogéneamente con la solución.

2). *Maduración.*

Una vez que se ha impregnado, se deja madurar durante 2 h, para tener una concentración uniforme de la sal impregnante en la superficie del soporte.

3). *Secado.*

Después de transcurrido el tiempo de maduración, el catalizador se seca a una temperatura de 100°C durante 18 h, para evaporar el solvente.

4). *Calcinación final.*

Se realiza con el fin de obtener el óxido precursor del catalizador y se lleva a cabo a una temperatura de 500°C durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 5°F/min.

SÍNTESIS SIMULTÁNEA (SM)

En este método de preparación se parte de la solución de alcóxidos del soporte TiO₂-Al₂O₃ para obtener directamente el catalizador. Por ello, basándose en el área específica del soporte que se utilizó para preparar los catalizadores por impregnación por volumen de

poros y suponiendo que el catalizador obtenido será similar, los cálculos se realizaron como se muestra:

Cálculos para preparar un catalizador con una carga de 1.4 átomos de W/nm²:

$$1.4E18 \frac{\text{átomos W}}{\text{m}^2} * \frac{1 \text{ molécula MTA}}{12 \text{ átomos W}} * \frac{1 \text{ mol MTA}}{6.023E23 \text{ moléculas MTA}} = 1.94E-7 \frac{\text{moles MTA}}{\text{m}^2}$$

$$1.94E-7 \frac{\text{moles MTA}}{\text{m}^2} * 2956.22 \frac{\text{gMTA}}{\text{mol MTA}} * 245 \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{sop}}} * 5 \text{ g}_{\text{sop}} = 0.7015 \text{ gMTA}$$

En este método de preparación, el MTA es agregado a la cantidad de agua necesaria estequiométricamente (120 mL) para la hidrólisis durante la preparación del soporte obteniéndose así, el catalizador de WO₃-TiO₂-Al₂O₃. Las cargas reales de los catalizadores SM fueron: 12.3, 20.8 y 29.6% en peso de W como WO₃.

En el caso de los catalizadores con diferentes relaciones molares de soporte (0.0, 0.95 y 1.0), donde no se conocen sus áreas específicas, y de los catalizadores preparados a diferentes temperaturas de calcinación, 300, 400 y 600°C, la cantidad de MTA empleada fue calculada en 20.8% en peso de W como WO₃.

METODO DE PREPARACIÓN.

1). *Preparación de los alcóxidos metálicos.* Se prepararon las soluciones de los alcóxidos de acuerdo a los dos siguientes casos:

a) Seis soluciones de alcóxidos con R = 0.5

b) Tres soluciones de alcóxidos con R de 0.0, 0.95 y 1.0 respectivamente.

2). *Hidrólisis e Impregnación.* En este caso, el MTA fue agregado en la cantidad de agua estequiométricamente necesaria para obtener un soporte con la relación molar (R) deseada. Para los casos anteriores se prosiguió como sigue:

a1) Tres de las soluciones con R = 0.5 fueron preparadas con las cargas equivalentes a 12.3, 20.8 y 29.6% en peso cada una.

a2) Las tres soluciones restantes fueron preparadas con cargas de 20.8% en peso cada una.

b) Las tres soluciones fueron preparadas con cargas equivalentes a 20.8% en peso.

3). *Polimerización y Secado*. Se llevó a cabo de la misma manera que se hizo en la preparación de los soportes.

4). *Calcinación*. Se llevó a cabo a las temperaturas siguientes:

a1) y b) 500°C para todos los catalizadores sintetizados.

a2) 300, 400, y 600°C para cada catalizador respectivamente.

En la *tabla B.1*. se muestran las cantidades de MTA empleadas en la preparación de cada catalizador:

MUESTRA	x (át. W/nm ²)	% en peso de W como WO ₃	Método de preparación	gMTA/mL H ₂ O
W(1.4)/SC	1.4	----	SC	1.0 / 5 mL
W(2.8)/SC	2.8	----	SC	2.0 / 5 mL
W(4.2)/SC	4.2	----	SC	3.0 / 5 mL
W(1.4)-SM	----	12.3	SM	0.7020 / 120 mL
W(2.8)-SM	----	20.8	SM	1.4048 / 120 mL
W(4.2)-SM	----	29.6	SM	2.1085 / 120 mL
W-300	----	20.8	SM	1.4035 / 120 mL
W-400	----	20.8	SM	1.4075 / 120 mL
W-600	----	20.8	SM	1.4061 / 120 mL
W-Ti(0.0)	----	20.8	SM	1.4086 / 120 mL
W-Ti(0.95)	----	20.8	SM	1.4081 / 120 mL
W-Ti(1.0)	----	20.8	SM	1.4045 / 120 mL

Tabla B.1. Relación de cantidades para la preparación de los catalizadores.



MICROANÁLISIS ELEMENTAL (SEM)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante el análisis de las muestras por la técnica de microanálisis elemental (SEM-EDS).

Muestra	Análisis		% Elemento				% Atómico				
			O	Al	Ti	W	O	Al	Ti	W	
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Global		57.08	22.32	20.60	--	73.94	17.14	8.91	--	
	Puntual	p. negra	54.32	28.57	17.11	--	70.56	22.01	7.43	--	
W(1.4)/SC	Global		52.03	20.17	20.41	7.40	72.82	16.74	9.54	0.90	
	Puntual	p. blanca	55.81	20.20	15.04	8.95	75.83	16.28	6.83	1.06	
		p. gris claro	50.19	14.66	11.43	23.72	77.50	13.42	5.89	3.19	
W(2.8)/SC	Global		56.19	20.61	15.18	8.02	75.75	16.48	6.83	0.94	
			48.34	24.64	16.81	10.21	69.60	21.04	8.08	1.28	
			48.32	23.32	15.23	13.13	70.67	20.22	7.44	1.67	
			51.53	22.44	14.04	11.99	73.02	18.85	6.64	1.48	
			51.99	23.40	11.87	12.74	73.29	19.56	5.59	1.56	
			53.75	22.46	11.14	12.64	74.77	18.52	5.18	1.53	
	Puntual	p. blanca	50.14	23.01	13.58	13.27	72.17	19.64	6.53	1.66	
p. negra		39.89	17.39	22.74	19.98	67.00	17.32	12.76	2.92		
W(4.2)/SC	Global		53.36	18.86	27.41	0.38*	72.37	15.16	12.42	0.04	
	Puntual		p. blanca	48.34	16.87	16.91	17.89	73.75	15.26	8.61	2.37
				43.81	10.15	19.51	26.53	74.69	10.26	11.11	3.94
			p. gris claro	40.35	14.06	8.90	36.69	73.57	15.19	5.42	5.82
				50.99	12.51	24.15	12.35	75.49	10.98	11.94	1.59
p. gris osc.		51.75	19.34	26.02	2.89	71.72	15.89	12.04	0.35		
W(1.4)-SM	Global		52.15	22.23	18.55	7.07	72.29	18.27	8.59	0.85	
	Puntual	p. blanca	58.05	24.25	10.56	7.14	75.81	18.78	4.60	0.81	
		p. gris osc.	51.88	17.52	23.24	7.36	73.41	14.70	10.98	0.91	
W(2.8)-SM	Global		51.18	17.71	16.09	15.03	74.86	15.36	7.86	1.91	
			48.42	20.88	16.03	14.68	71.81	18.36	7.94	1.89	
			49.37	20.32	16.06	14.25	72.58	17.72	7.88	1.82	
			46.84	20.78	16.68	15.69	70.86	18.64	8.43	2.07	
			48.25	20.39	15.87	15.49	72.03	18.05	7.91	2.01	
	Puntual	p. gris claro	52.37	18.35	13.45	15.63	75.69	15.73	6.50	1.97	
		p. negra	54.13	14.69	2.43	23.02	79.70	12.83	1.20	2.95	

Tabla D.1. Resultados globales y puntuales de microanálisis elemental.

Muestra	Análisis		% Elemento				% Atómico			
			O	Al	Ti	W	O	Al	Ti	W
W(4.2)-SM	Global		48.62	16.79	17.32	17.04	73.74	15.10	8.77	2.25
			49.08	16.20	14.12	19.34	74.82	14.64	7.19	2.57
	Puntual	p. blanca	47.26	20.82	5.39	26.53	74.17	19.38	2.82	3.62
		p. gris claro	47.04	20.38	8.16	24.42	73.53	18.89	4.26	3.32
W-300	Global		53.00	17.70	16.12	12.82	75.56	14.96	7.68	1.59
	Puntual	p. gris claro	54.95	18.12	12.71	14.22	77.20	15.10	5.96	1.74
		p. gris osc.	52.78	14.62	2.05	23.96	78.96	12.97	1.02	3.12
W-400	Global		41.35	15.91	30.55	12.19	66.64	15.20	16.45	1.71
			51.25	17.33	17.76	13.66	74.65	14.97	8.64	1.73
	Puntual	p. blanca	50.07	23.50	5.60	20.83	73.97	20.59	2.76	2.68
		p. gris osc.	53.10	18.20	13.88	14.83	76.05	15.46	6.64	1.85
p. negra		55.32	14.16	2.00	24.44	81.14	12.31	0.98	3.12	
W-600	Global		49.39	17.98	18.76	13.87	73.15	15.78	9.28	1.79
	Puntual	p. gris claro	48.40	20.29	16.80	14.51	71.91	17.88	8.34	1.88
W-Ti(0.0)	Global		55.76	31.68	--	12.56	73.72	24.84	--	1.44
	Puntual	p. gris claro	52.87	32.90	--	14.23	71.82	26.50	--	1.68
W-Ti(0.95)	Global		45.97	2.45	39.26	12.32	74.62	2.36	21.29	1.74
	Puntual	p. blanca	36.73	8.26	23.47	31.54	70.35	9.38	15.01	5.26
		p. gris osc.	52.63	9.30	27.12	10.95	77.22	8.09	13.29	1.40
W-Ti(1.0)	Global		40.19	--	46.78	13.03	70.57	--	27.44	1.99
	Puntual	p. gris claro	39.05	--	46.26	14.69	70.01	--	27.70	2.29
		p. gris osc.	46.06	--	42.45	11.49	75.21	--	23.15	1.63

Tabla D.1. (continuación). Resultados globales y puntuales de microanálisis elemental.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

A continuación se muestran las fases, ángulos de aparición de las líneas más intensas, planos e intensidades relativas que pueden ser detectadas en los soportes y catalizadores analizados.

Cristal	Ficha	d(Å)	2θ	Intensidad	h k l
γ-alúmina	10-0425	2.39	37.60	80	3 1 1
		2.28	39.49	50	2 2 2
		1.977	45.85	100	4 0 0
		1.395	67.02	100	4 4 0
TiO ₂ Anatasa	21-1272	3.52	25.28	100	1 0 1
		1.892	24.02	35	2 0 0
		2.378	37.80	20	0 0 4
		1.699	53.89	20	1 0 5
TiO ₂ Rutilo	21-1276	3.25	27.44	100	1 1 0
		2.49	38.08	50	1 0 1
		1.69	54.32	60	2 1 1
		1.35	69.00	20	3 0 1
WO ₃ (sistema hexagonal)	33-1387	3.17	28.17	100	2 0 0
		6.34	13.96	55	1 0 0
		3.91	22.72	50	0 0 1
		2.46	36.57	45	2 0 1
WO ₃ (sistema triclinico)	32-1395	3.76	23.64	100	0 2 0
		3.65	24.37	100	2 0 0
		3.84	23.14	85	0 0 2
WO ₃ (sistema tetragonal)	37-571	3.866	22.98	80	0 0 1
		3.743	23.75	100	1 1 0
		3.130	28.49	50	1 0 1
		2.686	33.33	80	1 1 1
WO _{2.90} (sistema monoclinico)	36-102	3.782	23.50	100	0 1 0
		3.698	24.04	85	3 0 3
		2.739	32.66	80	4 0 3, 2 0 8
		1.890	48.10	90	0 2 0
(WO ₃)Z (sistema triclinico)	20-1323	3.65	24.36	100	2 0 0
		3.84	23.14	80	0 0 1
		3.76	23.64	65	0 2 0
(WO ₃)Ox (sistema ortorrómbico)	20-1324	3.85	23.08	100	0 0 1
		3.69	24.10	95	2 0 0
		3.75	23.71	65	0 2 0

Tabla E.1. Diferentes fases cristalinas para los catalizadores WO₃-TiO₂-Al₂O₃.

E

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN PARA TPS Y TPR-S

SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

TÉCNICA:

1. Encender el controlador de flujo másico (*MFC*) y el espectrofotómetro UV-visible (*UV*).
2. Pesar 0.25 g de muestra.
3. Colocar la muestra en el reactor. Conectarlo al equipo.
4. Colocar las válvulas *V1* y *V3* en posición horizontal (PH), la válvula *V5* en posición vertical (PV) y la válvula del TCD, V(TCD) en ZERO (pretratamiento).
5. Por la línea de análisis (*canal 1* en el *MFC*) fluir N_2 por un intervalo de 60 min con un flujo de 25 medidos en el *MFC* ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$). Encender el reóstato para calentar la trampa de agua (*TR-5*) hasta 300°C .
6. Por la línea de pretratamiento (*canal 2* en el *MFC*) fluir Ar por un lapso de 30 min, pasando por el reactor, con un flujo de 7.9 medidos en el *MFC* ($13 \text{ cm}^3/\text{min}$). Transcurridos 30 min si en el UV la $A < 0.0$ ajustar a cero con el AUTO ZERO.
7. En el registrador checar que la señal del UV se registre a 10 cm/h y 1 V. En el UV poner $\lambda = 200 \text{ nm}$ y $A_{\text{máx}} = 3.0$.
8. Cambiar el flujo de Ar por el de H_2S/H_2 (*ACT*) con un flujo de 7.9 medidos en el *MFC* ($10 \text{ cm}^3/\text{min}$ para la mezcla al 5% y $8.9 \text{ cm}^3/\text{min}$ para la mezcla al 15%). Mantener este flujo por un intervalo de 30 min o el necesario para que A sea constante a temperatura ambiente (1.96 para la mezcla al 5% y 2.37 para la mezcla al 15%). Registrar el *TPS* desde que la mezcla comienza a fluir.
9. Programar el controlador de temperatura (*TC*) para llevar a cabo el *TPS*.

FSP1	=	400	($^\circ\text{C}$)
rtr1	=	600	($^\circ\text{C}/\text{h}$)
td1	=	0.30	(min)
FSP2	=	400	($^\circ\text{C}$)
rtr2	=	1	
td2	=	0.00	
CYCL	=	1	
10. En el *TC*, una vez que la A sea constante comenzar el programa de calentamiento. Apagar el reóstato de la *TR-5*.

11. Una vez finalizado el programa de calentamiento, cambiar el flujo de H_2S/H_2 por Ar con un flujo de 7.9 medidos en el *MFC* ($13 \text{ cm}^3/\text{min}$) por un tiempo de 45 min y llevar el reactor hasta temperatura ambiente.

REDUCCIÓN DE SULFUROS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S)

TÉCNICA:

12. Cuando la *TR-5* tenga temperatura ambiente, cambiar el flujo de N_2 por el de H_2/Ar con un flujo de 25 medidos en el *MFC* ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$).
En el TCD, cambiar la *V(TCD)* de ZERO a SAMPLE. Antes de encender el TCD checar que el gas pasa por el burbujómetro.
13. Esperar a que el TCD se estabilice. Cuando se haya estabilizado calibrar a 50% y 150 mA. Transcurridos los 45 min y si el reactor se encuentra a temperatura ambiente, colocar la *V5* en PH para que el gas de análisis (H_2/Ar) pase por el reactor con un flujo de 25 medidos en el *MFC*, por el UV, y por el TCD. Apagar el interruptor del canal 2 en el *MFC* y cerrar el Ar de la línea de pretratamiento.
14. En el registrador, checar que la señal del TCD se registre a 10 cm/h y 2 mV y que la señal del UV sea 1V.
En el UV deberá ponerse la $A_{\text{máx}} = 1.0$.
15. Esperar a que el TCD termine de estabilizarse (aproximadamente 1 hora).
16. Programar el TC para llevar a cabo el *TPR-S*.
- | | | | |
|------|---|------|--------|
| FSP1 | = | 1050 | (°C) |
| rtr1 | = | 600 | (°C/h) |
| td1 | = | 0.30 | (min) |
| FSP2 | = | 1050 | (°C) |
| rtr2 | = | 1 | |
| td2 | = | 0.00 | |
| CYCL | = | 1 | |
17. Registrar la señal del UV y del TCD.
18. Una vez que termine el programa de calentamiento, apagar el TCD, UV y TC. Cambiar el flujo de H_2/Ar por N_2 para enfriar.
19. Apagar el interruptor del *canal 1* en el *MFC*, apagar el interruptor general del *MFC* y cerrar todas las llaves de paso.

F

HIDROCONVERSIÓN DE CICLOHEXENO (HYC DE CE)

CURVAS DE CALIBRACIÓN

Este tipo de curvas se realiza con la finalidad de establecer una ecuación que nos ayude a determinar, a partir de los porcentajes de área para cada componente (Conteos) en un cromatograma, la cantidad de producto (en moles) obtenida en una reacción. La técnica seguida se presenta a continuación:

1. Se prepara una solución, de concentración conocida, del componente que se quiere determinar. En este caso, se preparó una solución de ciclohexano (CA) y benceno (BE) en ciclohexeno (CE). (Reactivos Aldrich, 99% de pureza).
2. Se inyecta al cromatógrafo un volumen conocido de la solución y se anota el número de conteos producidos, para ese volumen.
3. Se continúan las inyecciones de la solución, aumentando el volumen de inyección (moles) para obtener una relación directa de volumen inyectado vs conteos.

Los cálculos para obtener las μ moles inyectadas se muestran en la *tabla F.1*. Los datos empleados fueron los siguientes:

Datos	Ciclohexeno (CE)	Ciclohexano (CA)	Benceno (BE)
PM $\left(\frac{g}{gmol}\right)$	82.15	84.16	78.114
$\rho \left(\frac{g}{mL}\right)$	0.811	0.774	0.879
$\left(\frac{\mu moles}{L}\right)$	0.9872	0.9197	1.1253

Tabla F.1. Propiedades físicas de los reactivos para las curvas de calibración.

La solución empleada se preparó de la siguiente manera:

$$0.811 \frac{g}{mL} * \frac{mol}{82.15 g} = 0.0098 \frac{moles CE}{mL} = 9.87 \frac{mmoles CE}{mL}$$

Para una solución con 1 mL de CA y 1 mL BE aforado a 10 mL con CE tenemos:

$$8 \text{ mL}_{CE} * 9.87 \frac{\text{mmoles CE}}{\text{mL}_{CE}} * \frac{1}{10 \text{ mL SOLUCIÓN}} = 7.8977 \text{ M}$$

Si inyectamos 1 μL de solución obtenemos:

$$1 \mu\text{L SOLUCIÓN} * 7.8977 \frac{\mu\text{moles CE}}{\mu\text{L SOLUCIÓN}} = 7.8977 \mu\text{moles CE}$$

La curva de calibración obtenida para el CE se muestra en la *figura H.1.*

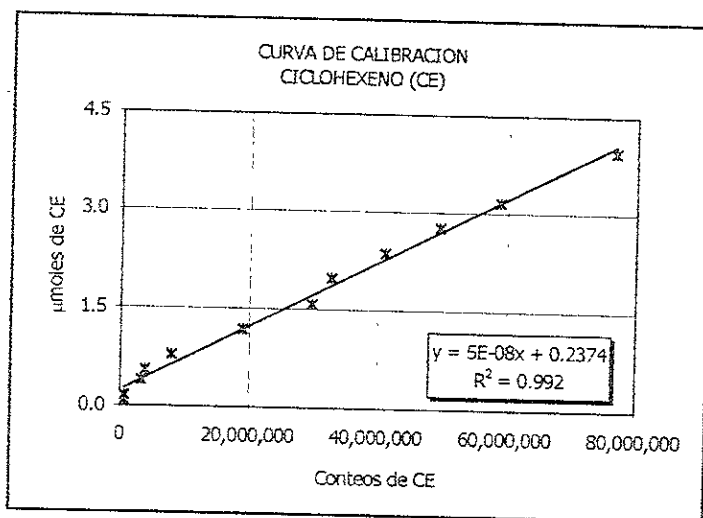


Figura H.1. Curva de calibración para el ciclohexeno.

De la gráfica se tiene que la ecuación para la relación entre Conteos y μmoles de CE esta representada por:

$$\mu\text{moles CE} = 5E - 08 * \text{CONTEOS} + 0.2374$$

En la cual, al sustituir los Conteos de CE que se obtienen durante la reacción de HYD, obtendremos los μmoles de CE que reaccionaron.

De igual forma se procede para las curvas de calibración de los diferentes productos de la reacción (CA y BE) obteniéndose, para cada uno de ellos, las siguientes curvas de calibración (*figura H.2.a. y b.*).

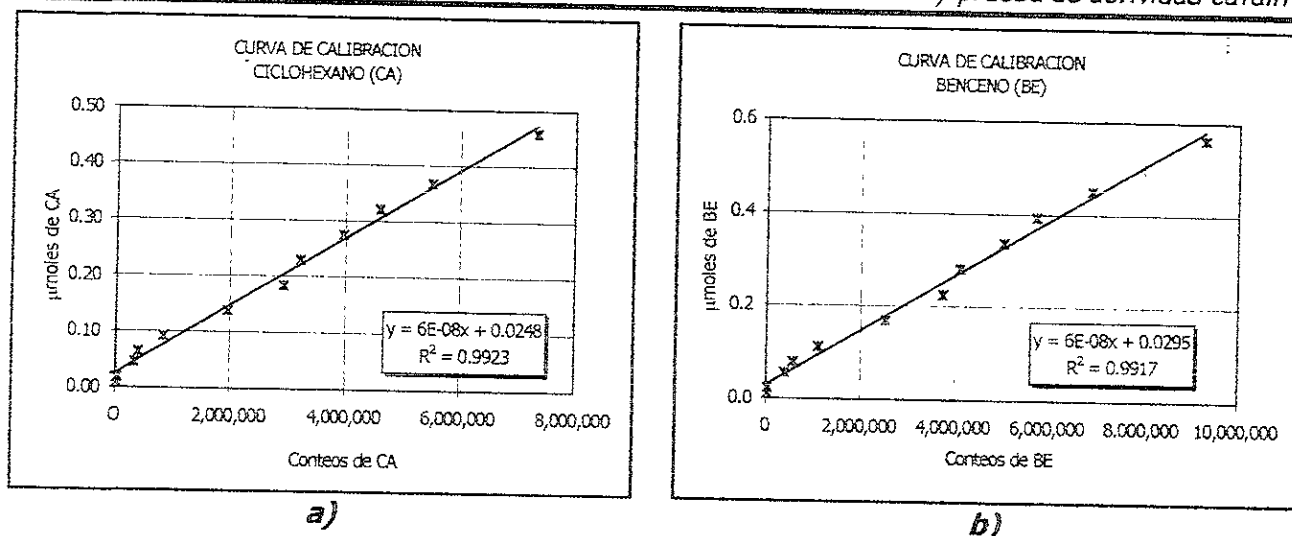


Figura H.2. Curvas de calibración de los productos de la HYC de CE.
a) Para ciclohexano (CA) y b) para benceno (BE)

De donde se obtiene que las ecuaciones para las relaciones entre Conteos y μmoles para los productos son:

$$\mu\text{moles CE} = 5E - 8 * \text{CONTEOS} + 0.2374$$

$$\mu\text{moles CA} = 6E - 8 * \text{CONTEOS} + 0.0248$$

$$\mu\text{moles BE} = 6E - 8 * \text{CONTEOS} + 0.0295$$

TÉCNICA DE ACTIVACIÓN CATALÍTICA

1. INICIO: Pesar 0.20 g del catalizador y colocarlo en el plato poroso dentro del reactor. Colocar el reactor en el equipo de HYC y probar fugas haciendo pasar N₂ por el reactor. Una vez echo esto, colocar el termopar en el termopozo del reactor y subir el horno para cubrir el reactor completamente.
2. CALENTAMIENTO: Comenzar el calentamiento del catalizador mientras el N₂ pasa por el reactor hasta 200°C. Cambiar el flujo de N₂ por el de H₂S/H₂ (15% vol.) con un flujo de 20 mL/min hasta alcanzar una temperatura de 400°C.
3. ACTIVACIÓN: Una vez alcanzada ésta temperatura, mantener a estas condiciones por 4 horas.
4. ENFRIAMIENTO: Concluidas las 4 horas de activación se disminuye la temperatura con la mezcla de sulfuración hasta alcanzar 200°C. A ésta temperatura, cambiar nuevamente el

flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ por N_2 y enfriar hasta temperatura ambiente. Cerrar las válvulas de paso al reactor para mantener el catalizador en atmósfera de N_2 .

PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

1. Colocar los saturadores de ciclohexeno en el baño de hielo y comenzar el calentamiento de la línea de reacción.
2. Fluir N_2 por la línea aislando los saturadores de ciclohexeno, el reactor y la válvula de muestreo durante 10 min aproximadamente, con el fin de eliminar las impurezas contenidas.
3. Cambiar el flujo de N_2 por el de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y permitir el paso del gas por los saturadores regulando el flujo a 40 mL/min.
4. Comenzar el calentamiento del reactor hasta la temperatura de reacción.
5. Inyectar al cromatógrafo la mezcla saturada de ciclohexeno hasta que el número de conteos en el análisis sea constante.
6. Una vez alcanzada la temperatura de reacción y hecho el análisis de la alimentación, permitir el paso de gas a través del reactor para comenzar la reacción. El flujo de la mezcla deberá permanecer en 40 mL/min.
7. Permanecer en estas condiciones por 10 horas.
8. Una vez terminada la reacción, realizar el enfriamiento del reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente, cambiando el flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ por N_2 .

G

VELOCIDAD DE REACCIÓN

Del balance de materia del reactivo A (ciclohexeno, CE) para un reactor diferencial tenemos:

$$R_A = \frac{F_{A0} * (X_{A\text{final}} - X_{A\text{inicial}})}{W} = \frac{F_{A0} * X_A}{W}$$

donde: R_A es la velocidad de reacción $\left(\frac{\text{mmoles A}}{\text{g}_{\text{cat}} * \text{min}} \right)$

F_{A0} es el flujo de entrada al reactor $\left(\frac{\text{mmoles A}}{\text{min}} \right)$

W es el peso del catalizador (g_{cat})

X_A es la conversión total

Para F_{A0} (flujo de alimentación) se tiene que:

$$F_{A0} = Q_{A0} * C_0$$

donde: C_0 es la concentración total de la mezcla, definida como: $\left(\frac{P_{\text{TOT}}}{RT} \right)$

Q_{A0} es el flujo volumétrico de A $\left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right)$

Así, Q_{A0} se calcula basándose en la fracción mol (Y_A) y al flujo total (Q_T).

$$Q_{A0} = Y_A * Q_T$$

Para conocer ahora Y_A partimos de la siguiente relación:

$$Y_A = \frac{P^0}{P^0_{\text{TOTAL}}} = \frac{P^0}{P_{\text{man}} + P_{\text{atm}}}$$

Para calcular la presión de vapor (P°) del CE, se utiliza la ecuación de Antoine para una temperatura de 3°C (temperatura del baño de hielo).

$$\log P^{\circ} [\text{mmHg}] = A - \frac{B}{t [^{\circ}\text{C}] + C} = 6.87242 - \frac{1221.899}{2 + 223.172} = 1.4459 \text{ mmHg (rango - 37 a } 92^{\circ}\text{C)}$$

$$P^{\circ} = 27.9194 \text{ mmHg}$$

Sustituyendo en la ecuación del flujo de alimentación (F_{A0}) tenemos:

$$F_{A0} = (Q_T * Y_A) C_0$$

$$Q_T = 40 \left(\frac{\text{mL MEZCLA}}{\text{min}} \right) * \left(\frac{1 \text{ L MEZCLA}}{1000 \text{ mL MEZCLA}} \right) * \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} \right) = 6.66E - 4 \frac{\text{L MEZCLA}}{\text{seg}}$$

$$Y_A = \frac{27.9194}{P_{\text{man}} + 583 \text{ mmHg}} = \frac{27.9194}{P_{\text{TOT}}} \left(\frac{\text{mmHg}}{\text{mmHg}} \right) = \frac{0.0367}{P_{\text{TOT}}} \left(\frac{\text{atm}}{\text{atm}} \right)$$

$$C_0 = P_{\text{TOT}} (\text{atm}) * \frac{1}{276.15 (\text{K})} * \frac{1}{0.08205} \left(\frac{\text{mol} * \text{K}}{\text{L} * \text{atm}} \right) = 0.0446 * P_{\text{TOT}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$F_{A0} = 6.66E - 4 \left(\frac{\text{L MEZCLA}}{\text{seg}} \right) * \frac{0.0367}{P_{\text{TOT}}} \left(\frac{\text{mol CE}}{\text{mol MEZCLA}} \right) * 0.0446 * P_{\text{TOT}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$F_{A0} = 9.743 - 7 \frac{\text{mol CE}}{\text{seg}}$$

Finalmente, al introducir un valor en la ecuación del balance de materia obtenemos la siguiente expresión:

$$R_A = 9.743E - 7 * \frac{X_A [-]}{W} \frac{\text{mol CE}}{\text{g}_{\text{cat}} * \text{seg}}$$

Para obtener la conversión total (X_A) se tiene que:

$$X_A = \frac{n^{\circ}_A - n_A}{n^{\circ}_A}$$

Donde:

n°_A son las moles de A iniciales.

n_A son las moles de A finales.

Ahora bien, si partimos del hecho de que en una gráfica de Conteos vs n_A se obtiene una línea recta y suponemos que para obtener n_A^0 se puede partir de la ecuación de ésta, entonces tendremos que la conversión total se transforma en:

$$X_A = \frac{(mC_A^0 + b) - (mC_A + b)}{(mC_A^0 + b)} = \frac{m(C_A^0 - C_A)}{mC_A^0 + b}$$

Donde:

C_A^0 y C_A son los conteos iniciales y finales de CE respectivamente

Al sustituir los valores obtenidos de la curva de calibración (*apéndice F*) en la ecuación anterior se obtendrá la conversión total y, con ello, la velocidad de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

- ♦ Absi-Halabi M., Stanislaus A., and Qabazard H., "Trends in catalysis research to meet future refining needs", Hydrocarbon processing, 45-55, February (1997).
- ♦ Ahuja S. P., Derrien M. L., and Le Page J. F., "Activity and selectivity of hidrotreating catalysts", Ind. Eng. Chem. Prod. Dev., 9, 272-281, (1970).
- ♦ Beer D., Dahlmans V. H. J., Journal of catalysis, 42, 467, (1976).
- ♦ Borque M. P., López-Agudo A., Olguín E., Vrinat M., Cedeño L., and Ramírez J., "Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition", Applied catalysis A General, 180, 53-61, (1999).
- ♦ Catalytic hydroprocessing of petroleum and destillates. Based on the proceeding of the AIChE spring national meeting, Houston Texas, March 28 - April 1 (1993), Edited by Michael C. Oballa y Stuart S. Sch, Mercel Dikken Inc.
- ♦ Cedeño L., Piña M., Cuevas R., y Ramírez J., "Efecto del soporte sobre catalizadores WO₃-TiO₂-Al₂O₃, preparados por síntesis simultánea", 9º Congreso Brasileño de Catálisis, Águas de Londóia, Brasil, 174-181, (1996).
- ♦ Cedeño L., Piña M., Cuevas R., y Ramírez J., "Estudio de catalizadores WO₃-TiO₂-Al₂O₃, para hidrodesulfuración. Efecto de la temperatura de calcinación" Información Tecnológica, La Serena, Chile, Vol. 9, No. 5, 183-188, (1998).
- ♦ Cedeño L., Piña M., Cuevas R., y Ramírez J., "Caracterización de catalizadores de tungsteno para hidrotreatmento. Efecto del método de preparación", Avances en Ingeniería Química, Vol. 5, No. 1, 25-28, (1995).
- ♦ Chan S. S., Wachs I. E., Murrell L. L., Wang L., and Keith Hall W., "In situ Raman spectroscopy of supported metal oxides", Journal of physic chemistry, 88, 5831-5835, (1984).
- ♦ Damyanova S., Spojakina A., and Jiratova K., "Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts", Applied catalysis, 125, 257-269, (1995).
- ♦ Delmon B., "Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de HDT", Actas del XIII Simposio Iberoamericano de catálisis, Vol. I, Segovia, España, 1-25, (1992).
- ♦ Furimsky E., "Review. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing", Applied catalysis A: General, 171, 177-206 (1998).
- ♦ Gachet, Breyse, Cattenon y Decamp, Catalysis Today, 4, 7, (1988).
- ♦ González Cruz M. E., Tesis de maestría: "Desarrollo y caracterización de catalizadores de hidrotreatmento soportados sobre alúmina recubierta por titania", Facultad de Química, UNAM, México, (1996).

- ♦ Luck F., "A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts", Bull. Soc. Chim. Belg, Vol. 100, no. 11-12, (1991).
- ♦ Lliambas F. J. G., Bouyssiers L., and López Agudo A., "Preparation and characterization by electrophoretic migration of $TiO_2-Al_2O_3$ catalytic supports", Applied catalysis, 65, 45-52, (1990).
- ♦ Mangnus P. J., Bos A., y Moulijn J. A., "Temperature-programmed reduction of oxidic and sulfidic alumina-supported NiO, WO_3 , and NiO- WO_3 catalysts", Journal of Catalysis, 146, 437-448, (1994).
- ♦ Martino G., "Prospects in oil refining", Bull. Soc. Chim. Fr., 131, 444-451, (1994).
- ♦ Ng K. T., and Hercules D. M., Journal of Physic Chemistry, 80, 2094, (1976).
- ♦ Pophal C., Kameda F., Hoshino K., Yoshinaka S., and Segawa K., "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over $TiO_2-Al_2O_3$ supported sulfided molybdenum catalysts", Catalysis Today, 39, 21-32, (1997).
- ♦ Ramírez J., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., and Breysse M., "Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts", Applied catalysis: 93, 163-180 (1993).
- ♦ Ramírez J., y Gutiérrez-Alejandre A., "Characterization and hydrodesulfurization activity of W-based catalysts supported on $Al_2O_3-TiO_2$ mixed oxides", Journal of Catalysis, 170, 108-122, (1997).
- ♦ Salvati L., Makovsky L. E., Stencel J. M., Brown F. R., and Hercules D. M., "Surface spectroscopy study of tungsten-alumina catalysts using X-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies", Journal of Physic Chemistry, 85, 3700-3707, (1981).
- ♦ Wachs I. E., Hardcastle F. D., and Chan S. S., "Raman Spectroscopy of supported metal oxide catalysts", Spectroscopy, Vol. 1, No. 8, (1986).
- ♦ Zhaobin W., Qin X., Xiexian G., Sham E. L., Grange P., and Delmon B., "Titania-modified hydrodesulphurization catalysts. I. Effect of preparation techniques on morphology and properties of $TiO_2-Al_2O_3$ carrier", Applied catalysis, 63, 305-317, (1990).
- ♦ Zhaobin W., Qin X., Xiexian G., Grange P., and Delmon B., "Titania-modified hydrodesulfurization catalysts. II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on titania-alumina carrier", Applied catalysis, 75, 179-191, (1991).