

00579



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

7

"DESARROLLO DE SOPORTES CATALITICOS
DE ALUMINA RECUBIERTA CON TITANIA PARA
CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACION
(HDS)"

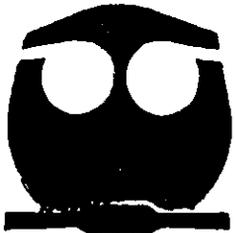
292830

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
(PROCESOS)

P R E S E N T A :
LUIS CARLOS ORDOÑEZ LOPEZ

ASESOR: DR. LUIS CEDERO CAERO



MEXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

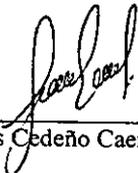
JURADO

PRESIDENTE: Dr. Rafael Herrera Nájera.
PRIMER VOCAL: Dr. José Saniger Blesa.
SECRETARIO: Dra. Julia Aguilar Pliego.
PRIMER SUPLENTE: Dra Aída Gutierrez Alejandre.
SEGUNDO SUPLENTE: M. en C. Persi Schachar.

Lugar donde se desarrolló el tema:

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

Asesor del tema:



Dr. Luis Cedeño Caero

Sustentante:



I.Q. Luis Carlos Ordóñez López

AGRADECIMIENTOS.

A LA FAMILIA: Quiero agradecerles de manera muy especial por todo el cariño y apoyo que siempre he tenido.

Agradezco mucho al Dr. Luis Cedeño Caero por su valiosa amistad, todo el apoyo personal y académico que me ha otorgado.

Al grupo de investigadores de la UNICAT: Dr. Jorge Ramírez Solís, Ing. Perla Castillo, M.I. Rogelio Cuevas, Dra. Aída Gutiérrez Alejandre, Dra. Tatiana Klimova. Por todo el apoyo, sus valiosos comentarios.

A todos mis amigos de la UNICAT: Marcela, Marco, Juan Rojas, Alan, Azeneth, Sergio, Pablo, Norma, Ángel, Edgar, Rodolfo Zanella, Rodolfo García, Gabriel, Laura, Yadira, Martha, Tenorio, Merced, Rogelio, Mario, Alejandra, Javier, a Don Ricardo, Diana, Verónica y todos los demás chicos con quienes compartimos muchas experiencias gratas.

A la Dra Aída Gutierrez por todas sus asesorías en RAMAN, IR y UV-Vis.

Al M. en C. José Pacheco Sosa. Por su ayuda en la obtención de los resultados de HDS de DBT.

Al Dr. Antonio López-Agudo. Por su valiosa colaboración en la obtención de los resultados de HDS y HDN de Gasoil.

Al H. Jurado: Por sus comentarios y apoyo en la conclusión de este trabajo.

Al todo el grupo del IMP por toda la ayuda otorgada a los estudiantes de la UNICAT durante los contratiempos que sufrió nuestra universidad.

Al Depto. de Control Escolar: Sra Paty, Susy, Male y Marcos, por ser muy solidarios y toda la ayuda que me otorgaron.

Al proyecto EOC 1301 y al convenio UNAM-IMP-PEMEX, por la ayuda económica brindada.

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES	2
1.1 Generalidades.	3
1.2 Acidez superficial	6
1.3 Pruebas de HDS.	8
1.4 Objetivos	12
1.5 Referencias bibliográficas	13
CAPÍTULO 2: DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
2.1 Preparación de soportes	15
2.1.1 Método Humidificado.	15
2.1.2 Método Fluidizado.	17
2.1.3 Método de Rotavapor.	17
2.1.4 Método de lecho Empacado.	18
2.1.5 Método de incorporación a Boehmita	19
2.1.6 Soportes preparados.	20
2.2 Preparación de catalizadores	21
2.3 Caracterización	22
2.3.1 Área específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros	22
2.3.2 Potencial ZETA	22
2.3.3 Espectroscopía RAMAN	23
2.3.4 Difracción de Rayos X (DRX)	24
2.3.5 Espectroscopía Infrarroja de adsorción de piridina	24
2.3.6 Evaluación del grado de ensuciamiento de los soportes	25
2.3.7 Pruebas de temperatura programada	25
2.3.7.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS)	26

2.3.7.2 Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S)	28
2.3.8 Pruebas de actividad catalítica de HDS de Gasoil e hidrodesnitrogenación de piridina.	29
2.3.9 Pruebas de actividad catalítica de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	29
2.4 Referencias bibliográficas	30
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	31
Primera parte: Caracterización de los soportes	32
3.1 Área BET, diámetro de poros y volumen de poros	32
3.2 Potencial ZETA	35
3.3 Espectroscopía de IR de adsorción de piridina	38
3.4 Espectroscopía RAMAN	47
3.5 Difracción de Rayos X (DRX)	53
3.6 Evaluación del factor de ensuciamiento	56
Segunda parte: Caracterización de los catalizadores	57
3.7 Sulfuración a temperatura programada (TPS)	57
3.8 Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S)	61
3.9 Pruebas de actividad catalítica de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).	64
3.10 Pruebas de actividad catalítica de HDS de Gasoil y HDN de piridina.	67
Tercera parte: Discusión general.	69
3.11 Discusión de los soportes.	69
3.12 Discusión de los catalizadores	74
3.13 Referencias bibliográficas	76
CONCLUSIONES.	79

APÉNDICE A

Formas de enlazamiento de la piridina. AA-1

APÉNDICE B

Recubrimientos por Ti. AB-1

APÉNDICE C

Cálculo del grado de sulfuración total. AC-1

ANEXO I

Bandas de IR de piridina adsorbida. AI-1

ANEXO II.

Fases cristalinas (DRX) AII-1

ANEXO III.

HDS de DBT AIII-1

RESUMEN

El tema central de la presente tesis es el estudiar distintas metodologías de síntesis de soportes de alúmina recubiertos con titania para poder así incrementar la actividad en la HDS con catalizadores de NiMo.

Los soportes modificados fueron preparados por medio de los métodos de humidificado, fluidizado, rotavapor, lecho empacado e incorporación de un precursor de titanio a una boehmita. La diferencia entre estos métodos fue en la forma de realizar la etapa de hidrólisis o en la forma de incorporar el precursor de la titania, que en todos los casos fue el isopropóxido de titanio. Después de haber realizado las caracterizaciones de textura (área BET, volumen de poros y diámetro de poros), de espectroscopía RAMAN, espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina, difracción de rayos X; se escogieron como prototipos para soportes catalíticos las muestras F12, H12, B14 y B35. Los catalizadores de NiMo fueron sintetizados por medio del método de volumen de poros por impregnación de soluciones de heptamolibdato de amonio y por impregnación sucesiva de soluciones de nitrato de níquel.

Las reacciones estudiadas fueron la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), la HDS de Gasoil y la hidrodesnitrogenación de un Gasoil con piridina. Los catalizadores de NiMo depositados sobre los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ presentaron una mayor actividad de HDS de DBT que el catalizador soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos resultados concordaron con una mayor acidez de los soportes y una mejor dispersión de la titania en la superficie de la alúmina. Por otro lado, la actividad de los catalizadores también aumentó con un mayor grado de sulfuración y con temperaturas inferiores de reducción.

La presente tesis está estructurada de la siguiente manera: en el capítulo 1 se presentan algunos de los antecedentes para los soportes de alúmina recubierta con titania, pruebas de actividad de catalizadores Mo y NiMo depositados en soportes de alúmina, titania y titania-alúmina, lo cual permitió proponer los objetivos de este trabajo de investigación. En el capítulo 2 se describe el trabajo experimental realizado para la preparación y caracterización de los soportes y catalizadores. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los soportes y catalizadores, así como su discusión. Finalmente se presentan las conclusiones.

ANTECEDENTES

I ANTECEDENTES

En este capítulo se da un antecedente de porqué es necesario utilizar soportes compuestos de alúmina-titania. También se presentan algunas metodologías de síntesis estudiadas, caracterizaciones y pruebas de actividad.

1.1 GENERALIDADES

Con miras a mejorar los productos derivados del petróleo y así disminuir el deterioro ambiental, recientemente ha crecido el interés internacional por alcanzar bajos contenidos de azufre (<0.05 % en peso) en los distintos cortes y específicamente en las corrientes de Gas Oil. Con el fin de alcanzar esta meta es necesario desarrollar nuevos catalizadores que incrementen la selectividad y el rendimiento en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS). Se desea también que estos catalizadores disminuyan los costos de operación reduciendo las temperaturas y presiones de reacción.

En la industria de la refinación se han utilizado ampliamente para los procesos de HDS, catalizadores de molibdeno soportados en γ -alúmina con promotores de cobalto o níquel. Estos catalizadores también han sido utilizados para otros procesos industriales como el rompimiento catalítico (hydrocracking) de fracciones pesadas de petróleo, oxidación de alcoholes alifáticos, polimerización, metatesis, isomerización e hidrogenación de alcanos⁽¹⁾.

Ramírez y colaboradores⁽²⁾ compararon el efecto del soporte en la HDS realizada con catalizadores no promovidos (Mo) y promovidos (Co-Mo) soportados en TiO_2 , Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se pudo ver que la actividad por átomo de molibdeno era la más alta para los catalizadores de Mo/TiO_2 y CoMo/TiO_2 . En este caso, la diferencia de actividades se explicó por la diferencia en los tamaños de partículas de MoS_2 . En otros trabajos⁽³⁻⁵⁾ se encontró que la titania fácilmente se reduce en atmósferas de hidrógeno, catalizando la reducción del Mo^{VI} a Mo^{IV} , dando como resultado un mejoramiento en la actividad catalítica de HDS.

A pesar de contar la titania con propiedades químicas mejores (principalmente redox) que la alúmina, que ha sido el soporte tradicional, presenta un área específica muy pequeña, propiedades mecánicas muy malas que hace que no se puedan hacer pellets con ella. Además, la estructura activa para catálisis, la anatasa, presenta una baja estabilidad térmica. Todo esto hace que la titania sola como soporte no sea útil para procesos industriales. Es por eso que se ha puesto mucha atención en las metodologías para desarrollar soportes compuestos de titania-alúmina.

Con este propósito Gil Lliambías y colaboradores⁽⁶⁾ estudiaron, por medio de mediciones de potencial ZETA, la dispersión de la titania en la superficie de la alúmina en soportes compuestos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados por deposición química de vapores de TiCl_4 y por impregnación de soluciones de TiCl_4 . Encontraron que con la deposición por medio de vapores se logró una mayor dispersión, formando monocapas de titania sobre la superficie de la alúmina. Por otro lado, sus resultados mostraron que la incorporación de TiO_2 por impregnación en fase líquida genera un bajo recubrimiento.

Wei Zhaobin y colaboradores^(3,4), prepararon muestras de soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ por medio de los métodos de precipitación, impregnación y grafting:

El método de precipitación consiste en añadir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a soluciones de TiCl_4 en agua destilada bajo un pH controlado ($\text{pH}=0.5\text{-}1.0$) y manteniendo el sistema bajo agitación. Después se agrega, poco a poco y por un lapso de una hora, una solución diluida de hidróxido de amonio hasta llegar a un pH final de 7.5. El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua destilada hasta que no aparezcan iones cloruro al titular el filtrado con Ag^+ . El sólido se seca a 120°C durante una noche y luego se calcina a 500°C por 6 horas.

En el método de impregnación se agrega una solución de isopropóxido de titanio en isopropanol. Después el isopropanol se elimina por evaporación bajo agitación a 70°C . El sólido resultante se expone al aire durante una noche, con la finalidad de facilitar la hidrólisis del isopropóxido de titanio. Luego la muestra se seca y calcina a las mismas condiciones que en el método de precipitación.

En el método de grafting, una cierta cantidad de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con tamaño de partícula de 0.315-0.5 mm, se coloca en un tubo de cuarzo y calienta a 120°C en una atmósfera de N_2 por un lapso de 2 horas. Después se hace fluir sobre la muestra una corriente de nitrógeno saturado con TiCl_4 hasta que el color cambie de blanco a amarillo. Posteriormente se hace una limpieza de la muestra con N_2 con el fin de eliminar el TiCl_4 que no ha reaccionado. A continuación, a temperatura ambiente, se cambia el flujo por una corriente saturada con agua hasta que la muestra tome el color blanco nuevamente. Luego se seca y calcina

En sus caracterizaciones pudieron notar lo siguiente:

Las muestras preparadas por los métodos de impregnación y grafting, presentaron una caída en el área específica conforme aumentaba el porcentaje en peso de la TiO_2 presente en el soporte; en cambio para las muestras preparadas por el método de precipitación, el área creció conforme aumentó el contenido de TiO_2 hasta llegar a un máximo (14.5 % en peso de TiO_2), para luego decrecer.

En mediciones de difracción de rayos X, se pudo notar la aparición de cristalitas de TiO_2 (anatasa) para 14.7 y 7.8 % en peso en las muestras obtenidas por impregnación y por precipitación y grafting respectivamente.

Por medio de experimentos de XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), TEM (Transmission electron microscopy) y AEM (Analytical electron microscopy), observaron que las muestras preparadas por el método de grafting fueron las que presentaron una mayor dispersión de la TiO_2 sobre la alúmina. Las muestras preparadas por el método de impregnación también presentaron una dispersión homogénea, pero la TiO_2 sólo ocupó el 50% de la superficie.

Con los métodos de impregnación y precipitación no hubieron cambios significativos en las propiedades ácidas de la superficie con respecto a las que presentó la alúmina pura. Por el contrario, en las muestra preparadas con el método de grafting si hubo un cambio pronunciado, aumentando la temperatura del máximo del pico de TPD conforme se incrementaba el tiempo de incorporación.

De acuerdo a los resultados anteriores, se puede notar que el método de preparación define las propiedades ácidas de los soportes.

1.2 ACIDEZ SUPERFICIAL

La piridina es un compuesto menos básico que el amoníaco ($pK_a=5.2$ y 9.2 respectivamente)⁽¹⁵⁾, sin embargo, es lo bastante fuerte para actuar como un veneno específico. Debido al par electrónico del nitrógeno, la piridina puede interaccionar con óxidos ácidos para formar especies coordinadas PyL sobre sitios ácidos de Lewis y el ion piridinium sobre sitios protónicos (acidez de Brønsted) PyH^+ .

Kline y Turkevich⁽⁷⁾ asignaron los modos vibracionales del anillo de los vapores de piridina. Las vibraciones más sensibles son las denominadas 19b y 8a, las cuales son observadas en la regiones de 1440 a 1447 cm^{-1} y de 1580 a 1600 cm^{-1} respectivamente para piridina enlazada por puentes de hidrógeno. En la región de 1535 a 1550 cm^{-1} y alrededor de 1640 cm^{-1} se observan las bandas correspondientes sitios Brønsted PyH^+ . Por último en la región 1447 a 1464 cm^{-1} y de 1600 a 1634 cm^{-1} aparecen las bandas asignadas a los compuestos de coordinación PyL.

La principal quimisorción de la piridina en la superficie de la alúmina a temperaturas menores a los $350\text{ }^\circ\text{C}$ es la coordinación de la piridina en iones Al^{3+} coordinativamente insaturados, la fuerza de este enlace depende de la acidez tipo Lewis del sitio en particular (número de coordinación y distribución de ligante), así como del impedimento estérico. A temperaturas mayores a $350\text{ }^\circ\text{C}$, se da una reacción superficial adicional entre la piridina y los grupos OH superficiales dando como resultado un enlace C=O (ver figura 3.3.5) con una banda de estiramiento a 1634 cm^{-1} . Esta reacción puntualiza la existencia de iones -OH fuertemente básicos en ciertos sitios de la superficie de la alúmina⁽⁸⁾. Sobre titania, Primer^(9,10) y colaboradores mencionaron que ésta se adsorbe en sitios formados por la remoción de agua molecular adsorbida en la superficie, o por una deshidroxilación.

La técnica de infrarrojo de piridina adsorbida puede ser utilizada para evaluar el recubrimiento superficial de la alúmina por parte de la titania, debido a la sensibilidad que

ésta presenta para la determinación de las especies superficiales, tal y como ha sido reportado por Ramírez y colaboradores⁽¹¹⁾ en sus estudios de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, con los cuales pudieron llegar a las siguientes observaciones:

- a) Ninguna de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó acidez de Brønsted, esto porque no se presentó la banda característica de PyH^+ (1540 cm^{-1})
- b) La banda entre 1447 y 1460 cm^{-1} , la cual es típica de la piridina coordinativamente enlazada, apareció en todas las muestras, sin importar la composición. Esta banda se mueve a altos números de onda con la temperatura de desorción. Además la intensidad y el FWHM (full width at half maxima) están modificados y decrecen con la temperatura de desorción. Este efecto fue fácilmente explicado como resultado de la desorción de la piridina enlazada por hidrógeno ($1440\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$) a temperaturas menores de $150\text{ }^\circ\text{C}$ dejando solamente la piridina coordinativamente enlazada ($1447\text{ - }1464\text{ cm}^{-1}$) a altas temperaturas.

Se pudo notar que este desplazamiento fue modificado con la composición de la muestra, incrementándose con el contenido de Al_2O_3 .

Al observar la banda en 1447 cm^{-1} para varios soportes como función de la temperatura de desorción, notaron dos diferentes modos de adsorción presentes: uno a temperaturas inferiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$, que puede ser asignado a la piridina coordinativamente enlazada y a la piridina enlazada por puente de hidrógeno; y otro a alta temperatura, correspondiente solamente a la piridina coordinativamente enlazada.

La variación de la intensidad de la banda en 1447 cm^{-1} con la cantidad de TiO_2 en el óxido mixto indicó que el aumento de los sitios ácidos estuvo ligada a la cantidad de alúmina presente.

La banda en 1578 cm^{-1} que puede ser asignada a la piridina enlazada por puentes de hidrógeno, no presentó una variación significativa con la composición. Por el contrario, las banda en 1600 y 1634 cm^{-1} , las cuales son correspondientes a la vibración de estiramiento

C=N fueron un poco más sensibles a la composición y permitió diferenciar entre la piridina coodinada a la alúmina y a los iones de titanía.

1.3 PRUEBAS DE HDS

Yoshinaka y colaboradores⁽¹²⁾ prepararon soportes compuestos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por el método de deposición química de vapores de TiCl_4 en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De estos soportes, se sintetizaron catalizadores de $\text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cuales fueron probados en las reacciones de HDS de dibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno. Para estas reacciones se pudo notar que la conversión alcanzada fue mucho mayor en los catalizadores de $\text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que en el catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$. La formulación que mostró la mayor actividad fue aquella que contenía 10.2 % en peso de TiO_2 . La conversión de los compuestos 4-metil dibenzotiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno, fue menor debido al efecto estérico de los grupos metilo.

De acuerdo a la razón CHBs/BPs (ciclo hexil bencenos/bifenilos), la ruta por la cual ocurrieron las reacciones de HDS, fue por la ruta de hidrodesulfurización (ver la sección 3.9 para más detalle sobre las rutas de reacción de la HDS de DBT). Con esto se dijo que en el caso de los compuestos metildibenzotiofenos, la etapa de hidrogenación del anillo aromático redujo el efecto estérico de los grupos metilo.

Las investigaciones realizadas por medio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), antes y después de la sulfuración sugirieron que la interacción entre las especies de Mo y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig.1.3.1: banda muy ancha) es más fuerte que la que existe entre el Mo y el soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, o la misma titanía (bandas delgadas). Además, mencionaron que la reducibilidad de las especies de Mo oxidado a Mo sulfurado fue mucho más alta en estos soportes compuestos, que en la alúmina. Por lo tanto, el número de sitios activos se incrementa sobre la superficie de los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

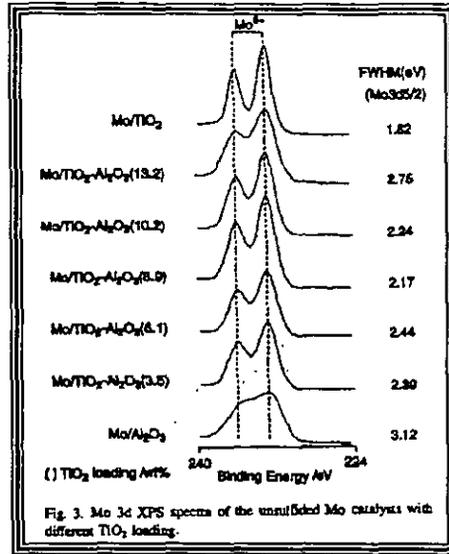


FIGURA 1.3.1: Espectros de XPS de Mo/TiO₂, Mo/Al₂O₃ y Mo/TiO₂-Al₂O₃.

Fuente: Catalysis Today 45 (1998) 293-298.

Olguin⁽¹³⁾, analizó el comportamiento de catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ con contenidos de titania entre 0 y 100% (TiO₂/(TiO₂+Al₂O₃)), en las reacciones de HDS de tiofeno (presión atmosférica y temperaturas entre 250 y 300 °C), así como en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (presión de 45*10⁵ Pa y temperaturas entre 250 y 290 °C).

En la reacción de HDS de tiofeno, sus catalizadores no promovidos presentaron actividades intrínsecas prácticamente constantes a contenidos de titania menores o iguales a 0.8 (TiO₂/(TiO₂+Al₂O₃)), incrementándose a contenidos mayores. Esto junto con los resultados de TPD de amoníaco que indicaban un aumento en la acidez con el incremento del contenido de TiO₂, les llevó a proponer que las características superficiales en dichas formulaciones eran las de la Al₂O₃. Sin embargo, los experimentos de XPS indicaron que los estados electrónicos del Mo y el S no fueron modificados por el soporte. Para los catalizadores promovidos, se notó un decaimiento en la actividad con el incremento en el

contenido de titanía en el soporte, dicha caída se relacionó mas a una pérdida del promotor por la formación de CoAl_2O_4 , que a una variación en la dispersión del MoS_2 .

En los resultados de HDS de DBT para los catalizadores de $\text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la actividad se incrementó con el contenido de titanía en el soporte, indicando que la HDS de DBT (a alta presión) no está correlacionada con la HDS de tiofeno (presión atmosférica), además, observaron que la distribución de productos cambió marcadamente con el contenido de titanía. La formación de ciclohexilbenceno y dicitclohexil se incrementó a expensas del bifenilo sin embargo, ellos encontraron en todos los casos y particularmente sobre los catalizadores con titanía pura, la presencia de tetrahidrodibenzotiofeno y hexahydrodibenzotiofeno (ruta de hidrodesulfuración, ver sección 3.9). También se formaron más productos craqueados en los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el caso de los catalizadores de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ observaron un efecto sinérgico, promovido por la presencia del Ni o el Co. Mientras que conforme la cantidad de titanía en el soporte fue mayor, la actividad de HDS de tiofeno disminuyó, posiblemente por un decremento en la dispersión de la fase MoS_2 , así como por las variaciones en el estado y/o la distribución del cobalto en la superficie de los catalizadores.

En sus resultados de HDS de DBT, la actividad de los catalizadores prácticamente fue la misma, pero al analizar los resultados de selectividad notaron que a mayores contenidos de titanía en la formulación, se incrementaba la cantidad de compuestos hidrogenados. Por lo tanto, los soportes con mayor proporción de TiO_2 presente, favorecen la transformación del dibenzotiofeno por la ruta de hidrodesulfuración.

C. Pophal y colaboradores⁽¹⁴⁾ prepararon soportes de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes cargas de TiO_2 por medio del método de deposición química de vapores de TiCl_4 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Posteriormente sintetizó los catalizadores de NiMo por medio de impregnaciones a través del método de impregnación incipiente.

El análisis textural, indicó que la superficie de los soportes de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, al igual que el volumen de poros y el diámetro promedio de poros decayó conforme se incrementó la carga de TiO_2 en la formulación. Sin embargo, este decremento estuvo dentro del 20% de error con que cuenta la técnica de análisis. Estos resultados los interpretaron como una dispersión homogénea de la titanía en la superficie de la alúmina.

En sus resultados de XPS, pudieron notar que en los catalizadores oxidados, las energías de ionización se incrementaban de la siguiente manera: $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo/TiO}_2$. Acorde a estas diferencias, mencionaron que el soporte afecta el estado de valencia de las especies de Mo. En los catalizadores sulfurados las energías de ionización tuvieron el siguiente comportamiento: $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{Mo/TiO}_2$, lo cual implica que las especies de MoO_3 situadas en los soportes compuestos de titanía alúmina pueden ser convertidos más fácilmente a MoS_2 por sulfuración y reducción, que las especies MoO_3 soportadas en alúmina.

Los productos de la reacción de HDS de los DBT y sus derivados dependieron de la selectividad, es decir de la ruta de la reacción. La prehidrogenación del grupo fenilo vecino produjo ciclohexilbenceno (ruta HDS). En contraste, la desulfuración sin prehidrogenación (ruta de desulfuración directa) dio como principal producto el bifenilo.

Para la HDS de dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), observaron que la actividad se incrementaba de la siguiente forma $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo/TiO}_2$. De acuerdo a las relaciones de CHB/BP, propusieron que la reacción para el DBT y el 4-MDBT siguen la ruta de desulfuración directa (ver sección 3.9), mientras que el 4,6 DMDBT sigue la ruta de HDS. Al comparar los resultados con el promotor (Ni), la actividad de los catalizadores se incrementó, así como la selectividad hacia la ruta de hidrodesulfuración.

En los catalizadores con soportes compuestos, se manifestó un incremento en la actividad catalítica, así como la capacidad de sulfuración, con el aumento del contenido de titanía en la formulación.

Como se ha visto en los antecedentes presentados, la forma en que son sintetizados los soportes compuestos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ afecta las características químicas de los catalizadores elaborados con dichos soportes. Es por esto que en este trabajo se plantean los siguientes objetivos.

1.4 OBJETIVOS

Desarrollar soportes catalíticos compuestos por una alúmina comercial recubierta con titania, modificando la forma en que se incorpora el precursor de esta, así como la etapa de hidrólisis en la que se forma el hidróxido de titanio. Estas modificaciones se harán para encontrar una metodología que permita tener un material cuya superficie esté lo mejor recubierta y que presente propiedades químicas semejantes a la titania.

Sintetizar un soporte compuesto (alúmina-titania), a partir de la impregnación de un precursor de titanio a una matriz sólida precursora de alúmina (boehmita).

Seleccionar un soporte prototipo para la síntesis de catalizadores de NiMo, para luego realizar con estos, caracterizaciones y pruebas en las reacciones de actividad catalítica de HDS de dibenzotiofeno y Gasoil.

1.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pophal C., Kameda F., Hoshino K., Yoshinaka S., K Segawa, Catal. Today 39 (1997) 21-32.
2. Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breyse M., and Lacroix M., Appl. Catalysis, 52 (1989) 211-224.
3. Zhaobin W., Qin X. and Xiexian G. Appl. Catalysis 75 (1991) 179-191.
4. Zhaobin W. Xin Qin, Guo Xiexian, Grange P. and Delmon B, Appl. Catalysis, vol 63, (1990) 305-317.
5. Ordóñez López Luis Carlos, "Estudio del grado de sulfuración-activación de catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre Al_2O_3 y TiO_2 ", Tesis de licenciatura UNICAT, Facultad de Química U.N.A.M., México D.F. 1998.
6. Gil Llambías F. J., Bouyssieres L., López Agudo A. Appli. Catalysis 65 (1990) 45-52.
7. Kline C.H. and Turkevich V., J Chem. Phys., Num. 7,12 (1944) 300.
8. Knözinger H., Adv. Catal., 25 (1976) 184.
9. Primet M., Pichat P. and Mathieu M.V., J. Phys. Chem., 75 (1971) 1216.
10. Primet M., Pichat P. and Mathieu M.V., J. Phys. Chem., 75 (1971) 1221.
11. Ramírez J., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M. and Breyse M. Applied Catalysis 93 (1993) 163-180.
12. Yoshinaka S., Segawa K., Catal.. Today 45 (1998) 293-298.
13. Olguin E., Vrinat M., Cedeño L., Ramírez J., Borque M., López-Agudo A., Appl. Catalysis 165 (1997) 1-13.
14. Pophal C., Kameda F., Hoshino K., Yoshinaka S., Segawa K. Catal. Today 39 (1997) 21-32.
15. Busca G., Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, 723-736.

**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los métodos de preparación de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y las técnicas utilizadas para su caracterización fisicoquímica. También se describen las que pruebas de temperatura programada y actividad catalítica de los catalizadores de NiMo preparados con dichos soportes.

2.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES

La preparación de los soportes catalíticos de alúmina recubierta con titania ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) se realizó a través de diferentes metodologías: método humidificado, fluidizado, rotavapor, lecho empacado y deposición en boehmita. Estas técnicas varían en la manera en que se incorpora el precursor de titania (isopropóxido de titanio) a la Al_2O_3 , o bien, en la forma en que se realiza la etapa de hidrólisis, en la síntesis de esta.

2.1.1 MÉTODO HUMIDIFICADO (H)

Este método de hidrólisis estática⁽¹⁾ consiste en los siguientes pasos:

1. Impregnación en seco de la alúmina CATAPAL B (tamaño de partícula malla: 100-150, área: $225\text{m}^2/\text{g}$, volumen de poros (Vg): $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$, diámetros de poros (a): 89.8 \AA y volumen de impregnación: $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$) con soluciones de isopropóxido de titanio en alcohol n-propílico, con relaciones definidas como:

$$X = \frac{\text{g de TiO}_2}{\text{g de TiO}_2 + \text{g de Al}_2\text{O}_3} * 100 \quad (1)$$

Los soportes preparados con distintas relaciones se presentan en la tabla 2.1 (página 20).

2. Maduración, este paso se lleva a cabo durante 2 h con el fin de obtener un equilibrio de adsorción-desorción dentro de los poros de la solución impregnante.

4. Humidificación, esta etapa se realiza colocando la muestra dentro de un recipiente con atmósfera húmeda (figura 2.1.1) durante 24 h con el fin de formar el hidróxido de titanio.

Esta humidificación se da en un régimen estático.

La reacción que ocurre en esta etapa es:



5. Secado durante 24 h (100°C).

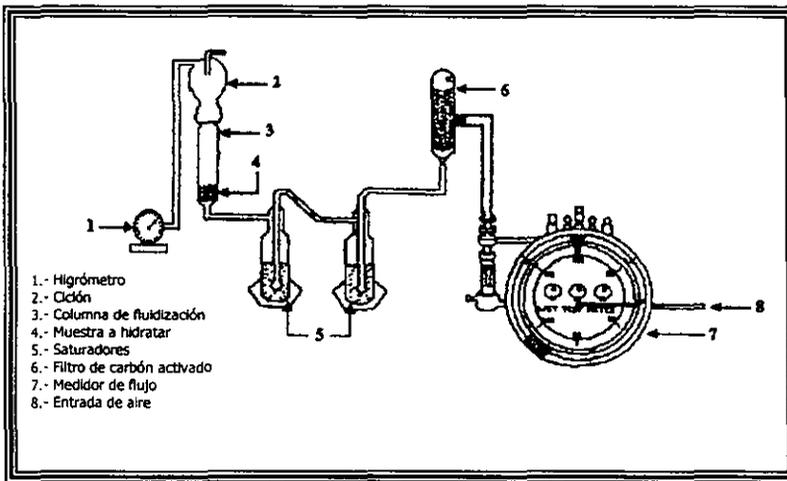
6. Calcinación durante 4 horas a 500°C con el fin de formar TiO_2 . La reacción que se lleva a cabo es:



FIGURA 2.1.1. Sistema de humidificación estática.

2.1.2 MÉTODO FLUIDIZADO (F)

Esta técnica varía de la humidificación estática sólo en la etapa de hidrólisis. En la metodología de fluidización⁽¹⁾ (hidrólisis dinámica), dicha etapa consiste en colocar la muestra previamente impregnada con la solución de isopropóxido de titanio, en un reactor fluidizado (figura 2.1.2) con el fin de favorecer un mayor contacto de la muestra con el agua presente en la atmósfera (flujo de aire con una humedad relativa aproximadamente del 90%).



2.1.3 MÉTODO DE ROTAVAPOR.

En este método se realiza una impregnación dinámica por evaporación. Para realizar esto, se coloca en un sistema de rotavapor la cantidad adecuada de precursor de titanio diluida en alcohol isopropílico (relación 100/6) junto con la alúmina que se desea impregnar. El sistema es operado a una temperatura de 80°C hasta que la muestra esté totalmente seca. Después se realizan las etapas de humidificación, secado y calcinado de acuerdo al método de Humidificación (hidrólisis estática).

2.1.4 MÉTODO DE LECHO EMPACADO

Este método (figura 2.1.3) consiste en arrastrar por medio de una corriente de N_2 seco (5mL/s), una cierta cantidad de isopropóxido de titanio (IPT), la cual se deposita en un empaque de alúmina (LAROCHE: $S_g=280m^2/g$, $V_g=1.0\text{ cm}^3/g$ y $a=143\text{Å}$) que se encuentra en una columna de cuarzo a una temperatura de 200°C . El tiempo de contacto es determinado de acuerdo a una curva de calibración (figura 2.1.4 y 2.1.5) previamente realizada por diferencia de pesos a distintas temperaturas de un saturador que contiene IPT.

Finalizado el tiempo de contacto se detiene el flujo de N_2 , entonces, la muestra se enfría a temperatura ambiente y a continuación se hace fluir nuevamente el N_2 durante 5 minutos por el otro saturador que contiene agua. Después, la muestra se seca por 24 horas a 100°C y por último, se calcina a 500°C por un periodo de cuatro horas tal como se describe en el método humidificado.

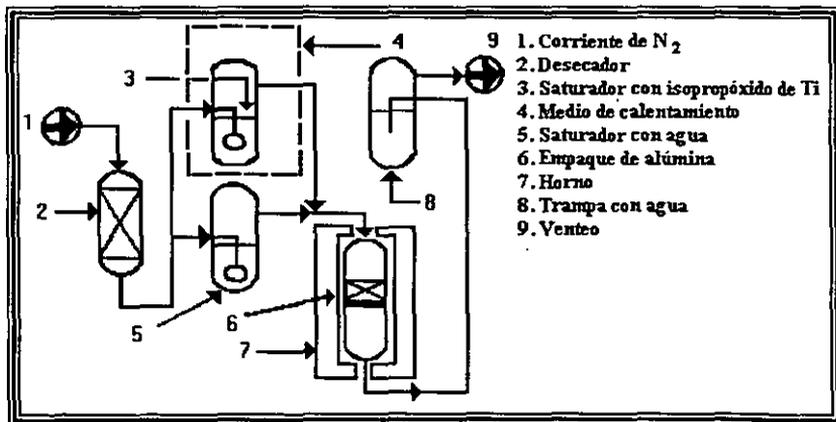


FIGURA 2.1.3 Sistema empacado

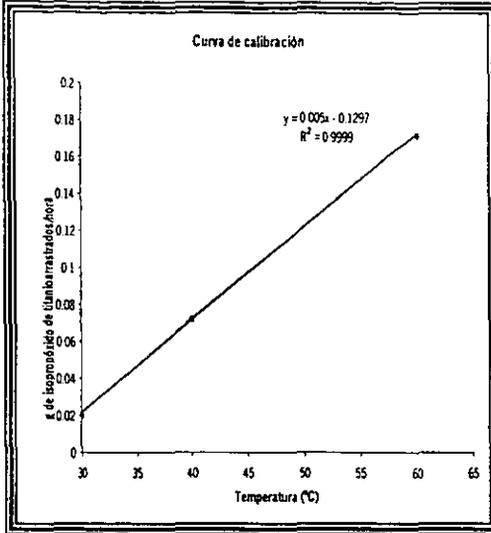


FIGURA 2.1.4. Curva de calibración

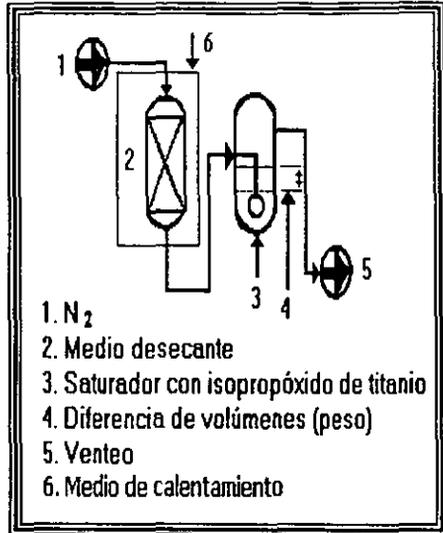


FIGURA 2.1.5. Sistema para el desarrollo de la curva de calibración.

2.1.5 MÉTODO DE INCORPORACIÓN A BOEHMITA

En este método se impregna una boehmita (volumen de impregnación 1.7 cm³/g) con soluciones de IPT en alcohol n-propílico, a través del método de impregnación en seco. Posteriormente, se realiza la etapa de maduración por dos horas y, a continuación, se procede con la etapa de hidrólisis dinámica (método fluidizado) por 24 horas. Al igual que el método fluidizado, la muestra es secada a 100 °C por 24 horas y calcinada a una temperatura de 500 °C por 4 horas.

2.1.6 SOPORTES PREPARADOS

Los soportes preparados por medio de las distintas técnicas de síntesis se presentan en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. Soportes preparados

MUESTRA	MÉTODO	CONTENIDO DE TiO ₂ % en peso
H6	Humidificado	6
H12	Humidificado	12
H18	Humidificado	18
F6	Fluidizado	6
F12	Fluidizado	12
F18	Fluidizado	18
R6	Rotavapor	5
R10	Rotavapor	10
R12	Rotavapor	12
E10	Empacado	10
E12	Empacado	12
B14	I. a Boehmita	14
B20	I. a Boehmita	20
B35	I. a Boehmita	25

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Se prepararon catalizadores de NiMo/TiO₂-Al₂O₃ por impregnación en seco (figura 2.2.1): primero se impregnó el soporte con soluciones de heptamolibdato de amonio con la finalidad de tener un catalizador Mo/TiO₂-Al₂O₃ con una carga de 2.8 átomos de Mo /nm². Posteriormente, por la impregnación del catalizador Mo/TiO₂-Al₂O₃ con soluciones de Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, cuya concentración se calculó tomando la relación $R=(Ni/(Ni+Mo))=0.30^{(4)}$, se obtuvieron los catalizadores de NiMo.

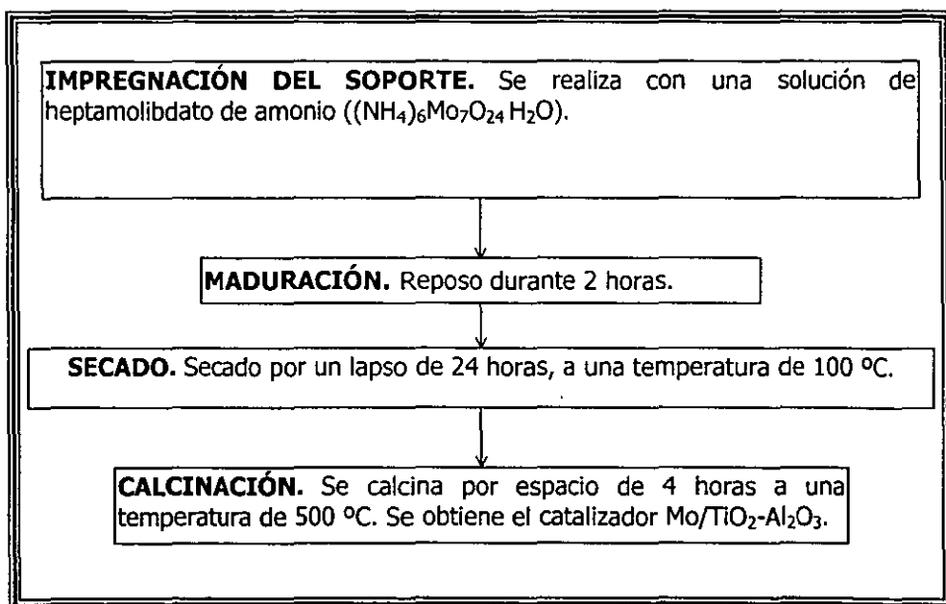


FIGURA 2.2.1. Método de impregnación en seco.

2.3 CARACTERIZACIÓN

2.3.1 ÁREA ESPECÍFICA, VOLUMEN DE POROS Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE POROS

La determinación del área específica, volumen de poros y la distribución del tamaño de los poros, se realizó en un equipo ASAP 2000 de MICROMERITICS.

El área específica de los soportes fue obtenida a través de la medición de la cantidad de N₂ adsorbido físicamente al equilibrio en el punto normal de ebullición del gas (N₂=-195.8°C) y en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. El análisis de los resultados se realizó a través del método clásico de Brunauer, Emmett y Teller (BET)⁽⁹⁾, el cual supone que la fisisorción se da en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de los vapores.

El volumen de poros se determinó con base a la cantidad de N₂ adsorbido sobre la muestra a una presión cercana a la de saturación.

La distribución de volumen de poros se determinó por el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH)⁽¹⁰⁾, el cual supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenida por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

2.3.2 POTENCIAL ZETA

Cuando dos fases son puestas en contacto, éstas desarrollan una diferencia de potencial debida a la formación de una doble capa electroquímica. Esta doble capa electroquímica está formada por una carga fija o carga de superficie de la fase sólida; y por otra carga que está distribuida difusamente en el líquido (capa difusa). La capa difusa tiene un exceso de iones opuestos en signo a la carga fija. Cuando los iones de la fase líquida se encuentran en

contacto inmediato con la superficie se dice que se localizan en la capa Estern. Los iones alejados se encuentran en la capa difusa.

Cuando el sólido se encuentra en suspensión y se coloca dentro de un campo eléctrico, se observa que las partículas se mueven definidamente. Dicho fenómeno se conoce como electroforesis. Midiendo la velocidad de la partícula bajo un campo externo conocido, se obtiene información acerca de la carga neta de la partícula con respecto a la masa de la fase que la suspende. Dichas mediciones dan una cantidad conocida como potencial ZETA. Obteniendo el valor del potencial ZETA a distintos valores de pH se puede determinar cuando el potencial ZETA es cero, es decir se determina el punto de carga cero (PZC), cantidad que es característica de cada material. Las mediciones de potencial ZETA se pueden utilizar en catálisis para realizar estudios de deposición de materiales, además se puede calcular la superficie aparentemente cubierta por la deposición del material (ver sección 3.2).

Las mediciones de potencial ZETA se realizaron en un equipo ZETA-METER SYSTEM 3(+), y el procedimiento que se siguió fue el utilizado por Hernández (1997)⁽³⁾. Este método consiste en: preparar distintas suspensiones de la muestra, utilizando como electrolito base una solución de LiCl (10^{-2} M). Después se ajustan dichas suspensiones a distintos valores de pH con soluciones de LiOH 10^{-2} M ó de HCl 10^{-2} M. Posteriormente se dejan estabilizar por diez minutos colocando dichas suspensiones en un equipo de ultrasonido. Terminado este período se llena la celda porta muestras del equipo de medición y se ajusta a las escalas de medición del microscopio y por último, se realiza un conteo de la velocidad de las partículas que da como resultado el potencial ZETA de las muestra a distintos pH. Estos datos se ajustan a un modelo matemático para determinar el punto de carga cero.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros se obtuvieron en condiciones ambientales, sin rotación de la muestra, en un equipo Nicolet 950 FT, con un detector de INGAs y fuente de láser Nd-YAG. Con la espectroscopía RAMAN, se observa la presencia de estructuras moleculares.

2.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica que permite determinar las fases cristalinas de los materiales comparando las líneas de difracción-obtenidas en los materiales estudiados con las líneas de los compuestos puros. El análisis se efectuó en un equipo Philips PW2050/25 con radiación de CuK ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) con una rapidez de giro de $2^\circ(2\theta)/\text{minuto}$.

2.3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

Las determinaciones de espectroscopía infrarroja de soportes con piridina adsorbida se realizaron de acuerdo a la metodología desarrollada por Barrera⁽²⁾. El análisis se hizo en un espectrofotómetro NICOLET 510 de transformada de Fourier, equipado con una celda especial con ventanas de CaF_2 .

Cada muestra se comprimió a 20 toneladas de presión para formar una pastilla muy delgada de 11.5 mg/cm^2 . Posteriormente, dicha pastilla fue pretratada por espacio de 24 horas a 400°C con un flujo constante de oxígeno de 50 mL/minuto .

Después del pretratamiento, se hizo alto vacío y la muestra fue puesta en contacto con vapores de piridina de (4 Torr). A continuación, la celda fue aislada por un periodo de 15 minutos con la finalidad de que se llegara al equilibrio de adsorción-desorción.

Por último la celda con la muestra se desgasificó con un vacío de 10^{-4} torr a temperaturas de 25, 150, 250, 350 y 450°C , tomando espectros después de cada desorción.

2.3.6 EVALUACIÓN DEL GRADO DE ENSUCIAMIENTO DE LOS SOPORTES

La evaluación del grado de ensuciamiento de los soportes por depósito de carbón se realizó con nafta dulce a las siguientes condiciones de operación:

Temperatura: 390°C

Presión 25 kg/cm²

Masa de soporte: 1 gramo

Tiempo de reacción: 4 horas

Se utilizó una nafta pesada de 86^o procedente de la unidad de reformación catalítica U-500-II de la refinería de Tula, Hidalgo.

2.3.7 PRUEBAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA

Estas pruebas, también llamadas técnicas termoanalíticas, se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo (gas-sólido) por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa a través de algún detector. Las técnicas que se realizaron en este trabajo fueron la técnica de sulfuración a temperatura programada (TPS) y la técnica de reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S)⁽⁴⁾.

El esquema simplificado del aparato en donde se realizaron las pruebas de temperatura programada, se muestra en la figura 2.3.1.

Este aparato está formado por los siguientes componentes:

- Reactor de cuarzo (6 mm de diámetro interno).
- Horno tubular Sybron/thermolyne F25815,
- Control de temperatura West 3750, que regula la temperatura del horno tubular.
- Espectrofotómetro UV-Vis UNICAM Helios alfa.
- Detector de conductividad térmica (TCD) Gow-Mac 20-270.
- Computadora para registrar las señales TCD y UV.

- Controlador de flujo másico MKS de cuatro canales.

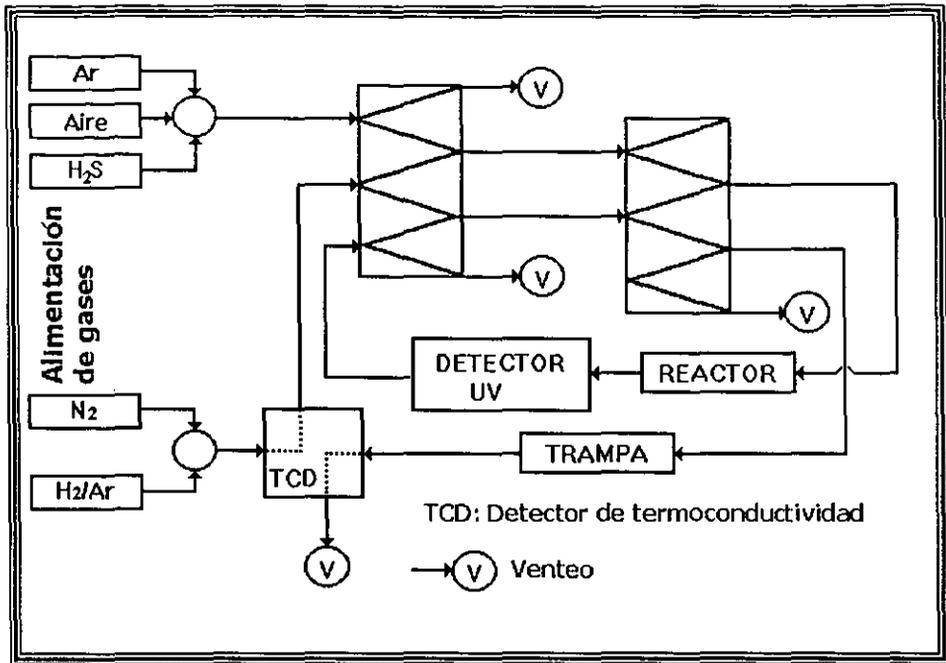


FIGURA 2.3.1. Diagrama simplificado del equipo de temperatura programada.

2.3.7.1 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

La TPS es una técnica que da información de las distintas especies que se sulfuran en el proceso de activación (sulfuración) de los catalizadores y por tanto da información del grado de sulfuración alcanzado. Los experimentos de esta técnica se realizaron con una mezcla de sulfuración (MS) con un contenido de 5% en volumen de H₂S/H₂. La temperatura máxima de sulfuración fue de 400 °C. El flujo volumétrico que se utilizó fue de 12 cm³/min.

La señal de producción y consumo de H_2S se monitorea con un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda óptima $\lambda=200$ nm, donde la señal de absorbancia es proporcional a la concentración de H_2S ⁽⁷⁾.

El procedimiento de un experimento de TPS sigue los pasos de la figura 2.3.2 que a continuación se presenta.

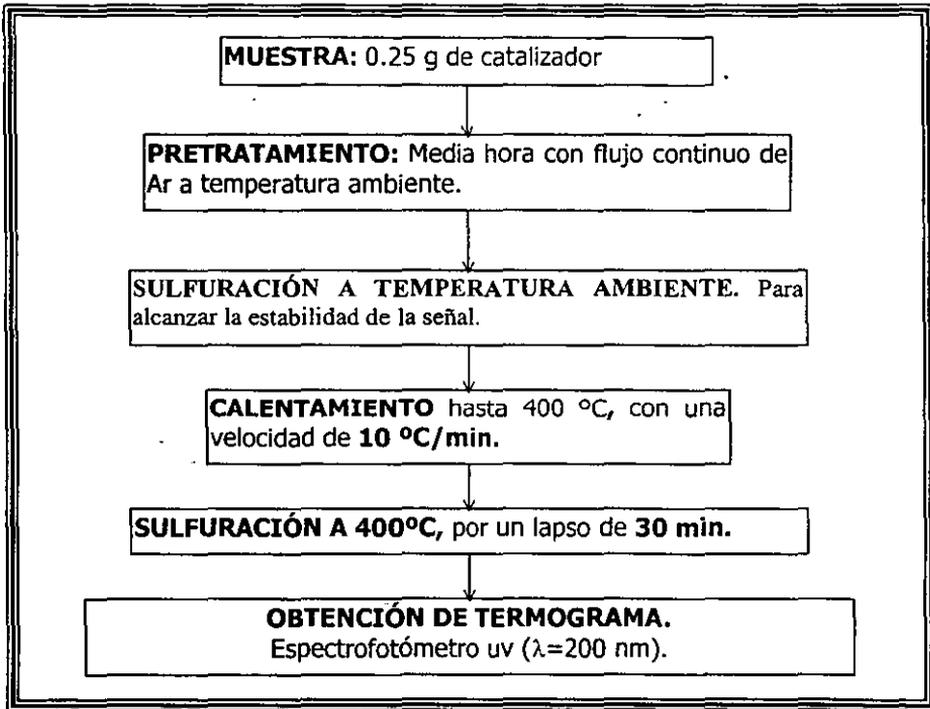


FIGURA 2.3.2. Descripción de la técnica TPS.

2.3.7.2 REDUCCIÓN DE SULFUROS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S)

Esta técnica fue aplicada a los catalizadores sulfurados, con la finalidad de evaluar la cantidad de especies sulfuradas, así como su reducibilidad. Los experimentos de TPR-S se llevaron a cabo con un flujo de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$. de una mezcla de H_2/Ar (70% V/V, mezcla especial Praxair UAP), con una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. El consumo de H_2 , (C_{H_2}) fue evaluado en un detector de conductividad térmica y la producción de H_2S ($P_{\text{H}_2\text{S}}$) en el espectrofotómetro UNICAM Helios alfa. La metodología se presenta en la figura 2.3.3:

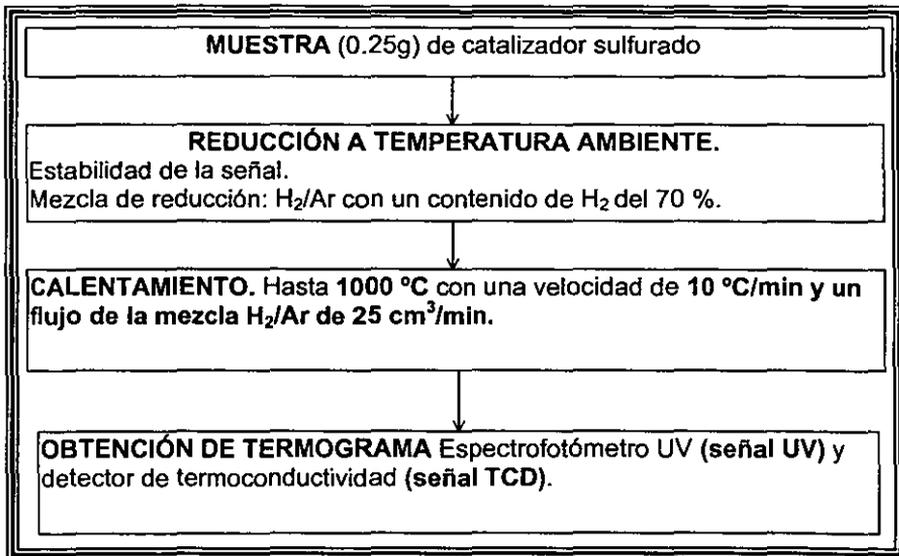


FIGURA 2.3.3. Descripción de la técnica TPR-S.

2.3.8 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HDS DE GASOIL E HIDRODESINITROGENACIÓN DE PIRIDINA

Los experimentos de HDS de gasoil y la HDN simultánea de piridina se llevaron a cabo de acuerdo con la técnica descrita por López Agudo⁽⁵⁾. En esta técnica se trabaja con una cantidad de 0.2 g de catalizador diluida con el doble de volumen de un inerte de SiC. Los catalizadores fueron activados (sulfurados) con una corriente de una mezcla de gasoil y CS₂ (93/7 % en Vol. respectivamente), a un flujo de 13 cm³/h, 20 bar y 623 K por un periodo de 4 horas. Después de la sulfuración, el reactor fue presurizado a 30 bar con H₂ y se alimentó una mezcla de gasoil y piridina con una equivalencia a 8000 ppm de N₂. Las condiciones de reacción fueron: Temperatura 350 °C, presión total 30 bar; espacio velocidad (LHSV) de 65 h⁻¹; y una relación de H₂(gas)/mezcla de gasoil enriquecido con piridina (líquido)= 400. Después de una estabilización de dos horas se tomaron tres muestras sucesivas cada 30 minutos y el contenido de S y de N fue determinado por fluorescencia y quimioluminiscencia respectivamente en un analizador Antek.

La actividad catalítica volumétrica de la HDS fue expresada por una constante de pseudo primer orden (k_{HDS}), mientras que la actividad para la HDN de la piridina fue expresada por una constante de primer orden (k_{HDN}). Estas fueron calculadas de acuerdo a Benítez y colaboradores⁽⁹⁾.

2.3.9 HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

En las pruebas de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)⁽⁶⁾ se utilizó una muestra de 0.24 g de catalizador, la cual fue previamente activada (sulfurada) a 400 °C por espacio de 1 hora y con una mezcla de 10/90 % en volumen de H₂S en H₂. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/minuto. Después de la activación se colocó el catalizador sulfurado, DBT (0.3 g) y n-hexadecano (100 mL), en un reactor batch tipo Parr. A continuación se presuriza con N₂ a 700 PSI durante una noche a una temperatura de 320 °C. Posteriormente se desplaza el N₂ con H₂ y se presuriza a 800 PSI. La agitación fue

constante con una velocidad de 1000 RPM. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases marca PERKIN ELMER, con una columna capilar HP Ultra 2.

2.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. González Cruz Martha E. "Desarrollo y caracterización de catalizadores preparados soportados sobre alúmina recubierta con titania" Tesis de maestría, UNICAT, Facultad de Química, U.N.A.M. 1996.
2. Barrera Balderas Laura T. "Caracterización de catalizadores para hidrotreamiento por espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida" Tesis de licenciatura, UNICAT, Facultad de Química, U.N.A.M. 1998.
3. Hernández Ortiz José A. "Caracterización de óxidos de titanio y aluminio para su uso como soportes catalíticos" Tesis de licenciatura, UNICAT, Facultad de Química, U.N.A.M. 1995.
4. Ordóñez López Luis C. "Estudio del grado de sulfuración activación de catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre Al_2O_3 y TiO_2 " Tesis de licenciatura, UNICAT, Facultad de Química, U.N.A.M. 1998.
5. López Agudo A., et Al, Appl. Catalysis 180 (1999) 53-61.
6. Guevara Lara Alfredo, "Caracterización y evaluación cinética en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores de NiMo depositado sobre óxidos modificados por ZrO_2 " Tesis de maestría, U.A.M.-I. 1999
7. Martínez Tovar José Carlos, Rodríguez Valencia Juan Antonio, "Caracterización de catalizadores modificados para hidrodearomatización" Tesis de licenciatura, IPN 1996.
8. Benítez A., Ramírez J., Vázquez A., Acosta D., López Agudo A., Appl. Catalysis 133 (1995) 103-119.
9. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., J. Am. Chem. Soc., Vol. 60 (1938) 309.
10. Barret E. P., Joyner L.G., Halenda P. P., J. Am. Chem. Soc., Vol. 73 (1951) 373.

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

3 RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

Este capítulo se divide en tres partes: Una primera en la cual se presentan los resultados de las caracterizaciones que se realizaron a los soportes preparados por los diferentes métodos. La segunda parte, donde se muestran las caracterizaciones, así como las pruebas de actividad catalítica que se efectuaron con los catalizadores de NiMo soportados en los prototipos seleccionados. Por último, en la tercera parte se presenta una discusión general de los resultados.

PRIMERA PARTE: CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

3.1 ÁREA BET, DIÁMETRO DE POROS Y VOLUMEN DE POROS

Los resultados del análisis textural de las series Humidificado (H), Fluidizado (F) y Rotavapor (R) se presentan en la tabla 3.1.1. Para la serie H existe una caída en el área de 33 a 36 m²/g con respecto a la alúmina, pero al compararlos con respecto al contenido de titania presente en la formulación, el área permanece prácticamente constante. La distribución de tamaño de poros fue unimodal e indicó la existencia de mesoporos (20 a 500 Å)⁽¹⁾. El volumen de los poros disminuyó con el contenido de titanio de 0.48 a 0.41 cm³/g, cosa que es normal por que los poros se van cerrando (de 99 a 87 Å) conforme se impregna la titania. De manera similar, la serie F, tiene una caída en el área con respecto a la de la alúmina de 39 m²/g. El volumen de poros al igual que el diámetro de poros, cae con el incremento en el contenido de TiO₂.

TABLA 3.1.1: Área específica, volumen de poros y diámetro de poros para las series H, F y R

Soporte	Área (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poros(Å)
CATAPAL B	225	0.50	90
	Caída de área		
H6	-33	0.48	99
H12	-32	0.45	93
H18	-36	0.41	87
F6	-39	0.46	98
F12	-39	0.43	93
F18	-39	0.40	86
R6	+9	0.45	72
R10	+2	0.44	72
R12	+2	0.41	68

Para la serie R se observa un incremento del área con respecto a la alúmina en 9 m²/g en la formulación con un menor contenido de titania, mientras que para el contenido de la monocapa o de la monocapa y media teóricas, el incremento sólo fue en 2 m²/g. Estos resultados se encuentran dentro del error experimental de la técnica que es del 10%, por lo cual podemos decir que el área permaneció constante. El volumen de poros y el diámetro de poros, al igual que en las series H y F, caen con el contenido de titania de 0.45 a 0.41cm³/g y de 72 a 68 Å respectivamente.

En la tabla 3.1.2, se muestran los resultados para la serie Empacado (E) y se observa una caída en el área de apenas 13 a 18 m²/g, que prácticamente es igual a la de la alúmina con que se sintetizó esta serie. El volumen de poros y el diámetro de poros no presentaron variación.

TABLA 3.1.2: Área específica, volumen de poros y diámetro de poros para la serie E

Soporte	Área (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poros(Å)
LAROCHE	280	0.80	121
	Caída de área		
E10	-13	0.81	121
E12	-18	0.80	122

Los resultados de la serie sintetizada por la incorporación de un precursor de titanio a una boehmita (serie B) se presentan en la tabla 3.1.3. Como se puede ver, la boehmita tiene un área prácticamente igual a la Al₂O₃, pero un volumen de poros y diámetro menor. Esta diferencia se explica por el cambio de enlaces en la transformación de Al(OH)₃ a Al₂O₃.

Para la serie B, los resultados indicaron un incremento importante en el área con respecto a la alúmina. Para el contenido de 20 % en peso de titanio se presenta un máximo. Para el contenido de 35%, el área cae por debajo de la Al₂O₃, quizá porque ya se han comenzado a formar multicapas de TiO₂. Experimentos realizados con óxidos mixtos⁽²⁻⁴⁾ mostraron un comportamiento similar, explicado por un incremento de la superficie por la formación de enlaces Al-O-Ti-O-Al-O-Al-O-Ti.

El comportamiento del volumen y diámetro de poros fue igual que las otras series: decrecieron con el incremento de TiO₂ en la muestra.

TABLA 3.1.3: Área específica, volumen de poros y diámetro de poros para la serie B

Soporte	Área (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poros(Å)
Boehmita	226	0.53	94
Al ₂ O ₃ a partir de la boehmita	230	0.67	118
B14	250	0.56	91
B20	387	0.88	91
B35	214	0.45	84

3.2 POTENCIAL ZETA

En la tabla 3.2 se muestran los resultados de punto isoelectrico (PIE) calculados experimentalmente y teóricamente, también se muestra un cálculo de recubrimiento aparente de la superficie (% RAS). El PIE experimental se calculó a través de las mediciones de potencial ZETA a diferentes pH, mientras que el PIE teórico se calculó por medio de la media geométrica de los puntos isoelectricos de los materiales puros^(5,6):

$$PCZ_{\text{Teórico}} = (PIE)_S f_S + (PIE)_M f_M \quad (3.21)$$

Donde S y M se refieren a la especie soporte (Al_2O_3) y la especie soportada (TiO_2) respectivamente; f y PIE especifican la fracción mol y el punto isoelectrico respectivamente.

El cálculo del recubrimiento aparente de la superficie (%RAS) se realizó con la siguiente ecuación^(5,6,7):

$$\%RAS = \frac{M_S^1((PIE)_S - ZPC_{\text{Exp}})}{(M_M^1 - M_S^1)(PCZ - (PIE)_S) + M_M^1((PIE)_S - (PIE)_M)} * 100 \quad (3.22)$$

Donde M_S y M_M representan los pesos moleculares de la especie soporte y la fase soportada.

Los resultados de la serie H (con etapa de hidrólisis estática) presentan una disminución en el $PIE_{\text{Experimental}}$ conforme aumenta el contenido de TiO_2 tal como lo predice el $PIE_{\text{Teórico}}$. Este comportamiento implica un recubrimiento gradual de la superficie de la Al_2O_3 por parte de la titania a contenidos mayores.

Al analizar los cálculos de %RAS se puede ver que apenas se está recubriendo un 34% para la carga de monocapa teórica (H12) y un 38% para la carga de monocapa y media (H18), lo que implica la obtención de una superficie parcialmente cubierta. Este resultado podría deberse a una polimerización del $Ti(OH)_4$ durante la etapa de hidrólisis ocasionada por la

baja carga electrostática de las partículas de $Ti(OH)_4$ (-4 a 4mV), lo cual disminuye la repulsión entre ellas, redundando en el decremento en la distancia entre ellas y por tanto en la formación de aglomerados⁽⁸⁾.

TABLA 3.2.1: Resultados de punto isoeléctrico y recubrimiento aparente de la superficie (%RAS)

Soporte	PIE_{EXPERIMENTAL}	PIE_{TEORICO}	% RAS
CATAPAL B	8.3	----	----
TiO ₂ Sol Gel	6.0	----	----
H6	7.9	8.2	14
H12	7.4	8.1	34
H18	7.3	7.9	38
F6	8.0	8.2	11
F12	6.1	8.1	94
F18	6.1	7.9	94
R6	8.2	8.2	3
R10	7.1	8.1	46
R12	6.8	8.1	60
LAROCHE	8.8	----	----
E10	8.4	8.6	12
E12	8.2	8.5	18
B14	7.2	8.0	32
B20	7.4	7.8	34
B35	7.3	7.5	38

Para la serie de hidrólisis dinámica de tipo fluidizado (serie F), se puede apreciar una disminución del PIE_{Experimental} importante entre la carga de 6% y la de 12%, manteniéndose constante en la muestra con 18% en peso de titanía. Los cálculos de %RAS mostraron que se alcanzó a recubrir el 94% de la superficie de la alúmina. Resultados similares a los de esta serie fueron obtenidos por Gil Llambías⁽⁵⁾ al utilizar una metodología de impregnación por deposición química de vapores de $TiCl_4$ y realizar una hidrólisis dinámica arrastrando H_2O en una corriente de N_2 por un lecho empacado por el soporte.

Las muestras de la serie R (incorporación del precursor de titania en un rotavapor), presentan una disminución pronunciada del $PIE_{Teórico}$ conforme aumenta el contenido de titania, mientras que los cálculos de % RAS mostraron un recubrimiento de 3% para la muestra R6 y de un 60 % para la muestra R12. Este comportamiento podría explicarse por estar el precursor de titanio (isopropóxido de titanio) disuelto en un disolvente ligeramente polar (n-propanol) que evite la polimerización de las partículas de $Ti(OH)_4$ durante la etapa de hidrólisis.

La metodología de lecho empacado, mostró apenas un recubrimiento de 18%, puede ser que el precursor de la titania sea arrastrado por el gas acarreador (N_2) y no se haya depositado el material suficiente.

Para la serie B, se puede notar que el $PIE_{Teórico}$ no sufre un cambio significativo con el incremento en el contenido de TiO_2 , mientras que los cálculos de %RAS indican que se tiene un recubrimiento similar en todas las muestras. Esto plantea la posibilidad de que mientras se estén formando los enlaces Al-O-Ti-O-Al, no se registre un cambio significativo en el potencial ZETA, sino, hasta que se haya conformado la titania; o también puede suceder que se generen conglomerados de ésta y finalmente dejen grandes espacios superficiales sin recubrir.

3.3 ESPECTROSCOPIA IR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

Los estudios de adsorción de piridina en las distintas muestras se realizaron con la finalidad de distinguir el tipo de sitios ácidos presentes, la fuerza de estos y principalmente, con el objeto de tener una idea del recubrimiento al observar si estos sitios se localizan en la superficie de la titania o de la alúmina.

C.H. Kline y Turkevich⁽⁹⁾ estudiado las vibraciones de la piridina de manera análoga a las del benceno, pudieron notar que las más sensibles fueron la 19b y la 8a (figura 3.3.1), dichas vibraciones son de tipo estiramiento. El subíndice "a" significa simétrico y el subíndice "b", antisimétrico.

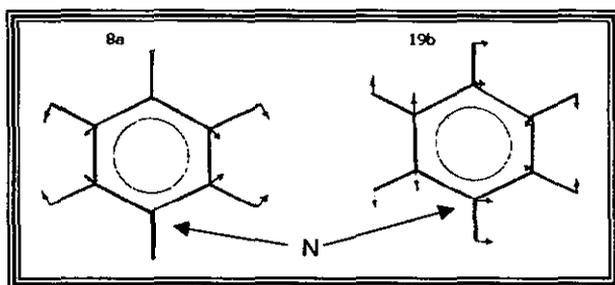


FIGURA 3.3.1: Modos vibracionales de la piridina

Estos dos modos de vibración son observados a $1440-1447\text{cm}^{-1}$ (19b) y $1575-1600\text{cm}^{-1}$ (8a) para la piridina enlazada por puente de hidrógeno (ver apéndice A). Para las especies PyH (acidez de Brønsted) a $1535-1550\text{cm}^{-1}$ (19b) y alrededor de 1640cm^{-1} (8a), y para compuestos de piridina coordinados en sitios ácidos de Lewis, de 1447 a 1464cm^{-1} (19b) y de 1600 a 1634cm^{-1} (8a)^(3,10-13).

Como se mencionó en el capítulo de desarrollo experimental, primero se adsorbe un pulso de piridina y posteriormente se realizan las desorciones de ésta, a distintas temperaturas en alto vacío y se toman los espectros de IR. Los espectros correspondientes a la piridina adsorbida en TiO_2 se presentan en la figura 3.3.2, los cuales muestran sólo acidez tipo Lewis. Observando la intensidad de las bandas (ver anexo I), se puede ver que ésta

disminuye conforme aumenta la temperatura de desorción. En la región de la vibración 8a ($1580-1634\text{ cm}^{-1}$) se observa la desaparición de la banda correspondiente a la piridina enlazada por puente de hidrógeno en los sitios tipo III (los cuales se presentan en la figura 3.3.3). Además, en la región de la vibración 19b, es apreciable un ligero corrimiento hacia números de onda mayores (de 1445 a 1449 cm^{-1}). Este efecto se explica por la desorción de la piridina débilmente enlazada por puente de hidrógeno, quedando a altas temperaturas solamente la piridina coordinativamente enlazada en los sitios de Lewis tipo II. Los sitios de Lewis tipo I, II y III se forman por la eliminación de agua molecular o de grupos OH aislados^(10,11).

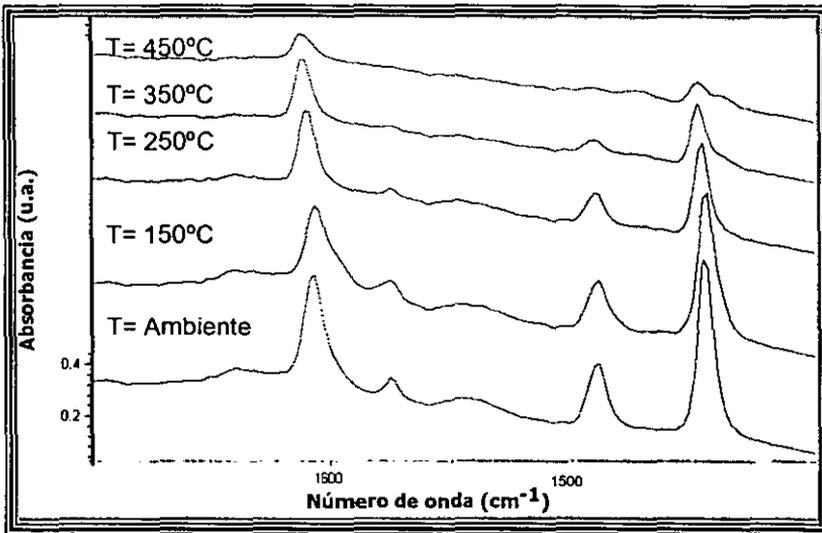


FIGURA 3.3.2: Espectros IR de piridina adsorbida en TiO₂

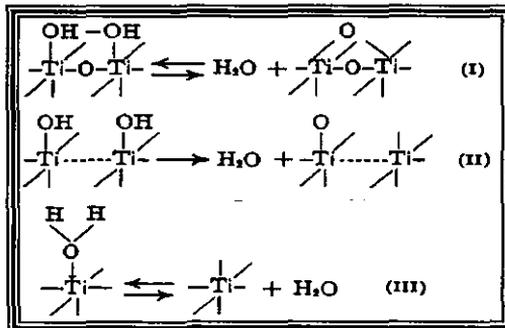


FIGURA 3.3.3: Sitios ácidos de Lewis en titanía

Los espectros de piridina adsorbida en Al_2O_3 se presentan en la figura 3.3.4. Al igual que los espectros de TiO_2 , sólo presentan acidez tipo Lewis. También existe una disminución apreciable en la intensidad de las bandas de la vibración 19b, así como también, un corrimiento hacia números de onda mayores (de 1445 a 1457 cm^{-1}). Además, en la región de la vibración 8a desaparecen las bandas correspondientes a la piridina enlazada en los sitios ácidos de Lewis octaédricos tipo A de la alúmina (mostrados en la figura 3.3.5). Este tipo de interacción sólo permanece a temperaturas inferiores a 350°C . A temperaturas mayores, ocurre una reacción superficial entre la piridina y los grupos OH superficiales generando una interacción muy fuerte de tipo tetraédricos tipo B (figura 3.3.5)^(12,14).

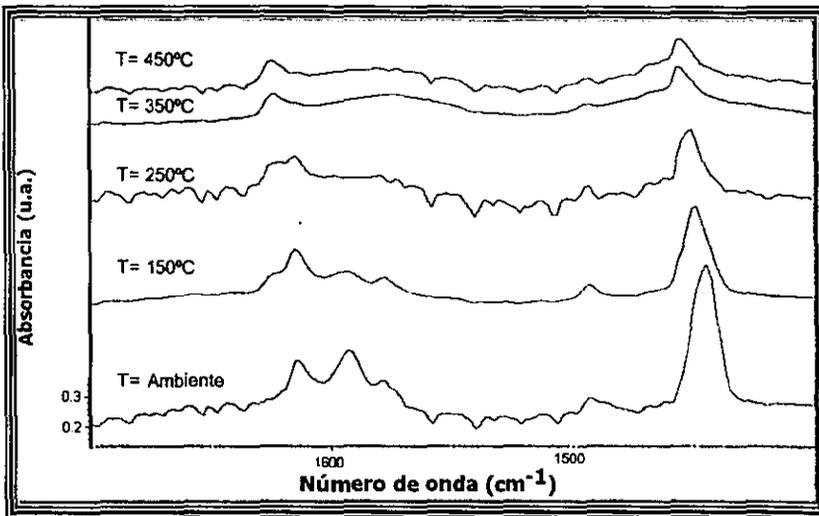


FIGURA 3.3.4: Espectros IR de piridina adsorbida en Al_2O_3 .

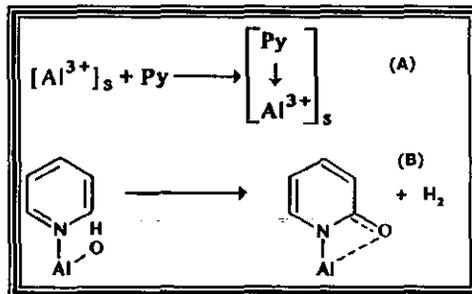


FIGURA 3.3.5: Interacciones de piridina con Al_2O_3 .

En las figuras 3.3.6, 3.3.7 y 3.3.8 se muestra los espectros IR para las muestras H6, H12 y H18 respectivamente. Todas las muestras presentan una disminución en la intensidad de las bandas, así como un corrimiento hacia mayores números de onda tal como se describió anteriormente para la alúmina y la titania.

Analizando con mayor detenimiento el corrimiento de la banda ($\Delta\nu$) correspondiente a la vibración 19b (ver tabla 3.3.1), se puede observar que el $\Delta\nu$ decrece con el incremento en el contenido de titania en la formulación, resultados similares en soportes mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron descritos por Ramírez y colaboradores⁽³⁾, quienes mencionaron que esto se debía a la presencia de sitios ácidos localizados tanto en la titania como en la alúmina.

La participación de sitios ácidos tanto de Al_2O_3 como de TiO_2 se puede notar observando la morfología de los espectros en la región de la vibración 19b. Para la muestra H6, existe una especie bien definida en todo el rango de temperaturas. Para la carga del 12 % de titania, se distinguen picos asociados tanto para

alúmina como para titania. De manera menos clara también para la muestra H18.

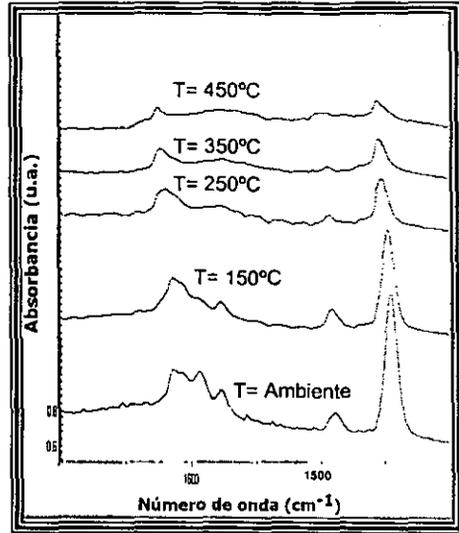


FIGURA 3.3.6: Espectros de piridina adsorbida en H6

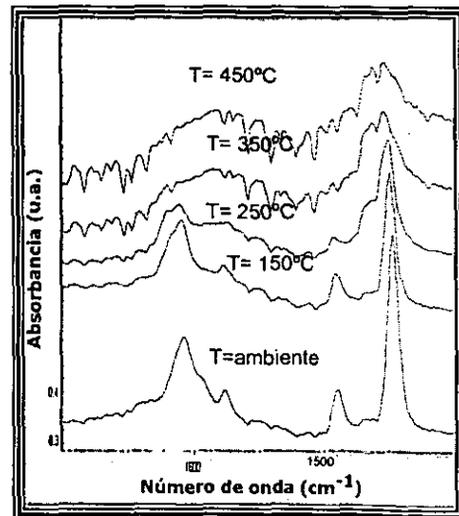


FIGURA 3.3.7: Espectros de piridina adsorbida en H12

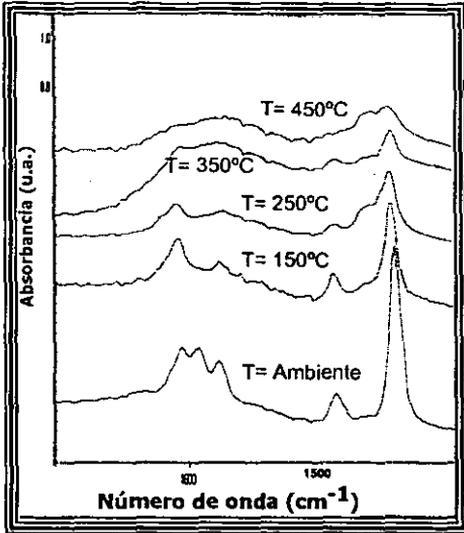


FIGURA 3.3.8: Espectros de piridina adsorbida en H18

TABLA 3.3.1: Desplazamientos en la banda correspondiente a la vibración 19b

Muestra	Localización de la vibración 19b (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$
TiO ₂	1445-1449	+4
Al ₂ O ₃	1445-1457	+12
H6	1447-1457	+10
H12	1447-1455	+8
H18	1445-1451	+6
F12	1445-1451	+6
E12	1449-1457	+8
B35	1445-1453	+8

Los espectros de las muestras F12, E12, B35 y R12, se muestran en las figuras 3.3.9 a 3.3.12. La región localizada entre 1577 a 1624 cm⁻¹ presenta una gran cantidad de especies, las cuales van desapareciendo conforme se va incrementando la temperatura. Principalmente, las especies que desaparecen son las atribuidas a la piridina enlazada por puente de hidrógeno y esto se corrobora con un desplazamiento a números de onda mayores. Las bandas de la vibración 19b, para todas las muestras, también presentan una disminución en la intensidad y un corrimiento a número de onda mayores conforme aumenta la temperatura de desorción..

El $\Delta\nu$ (tabla 3.3.1) de las muestras E12, B35 y H12 fue igual a +8, mientras que el de la muestra F12 disminuyó a +6. Esta medición, al compararla con la de la titania que fue de +4 y con la de la alúmina que fue de +12, indicaría que en esta muestra se tiene la presencia de mayor número de sitios ácidos correspondientes a la titania en la superficie del soporte.

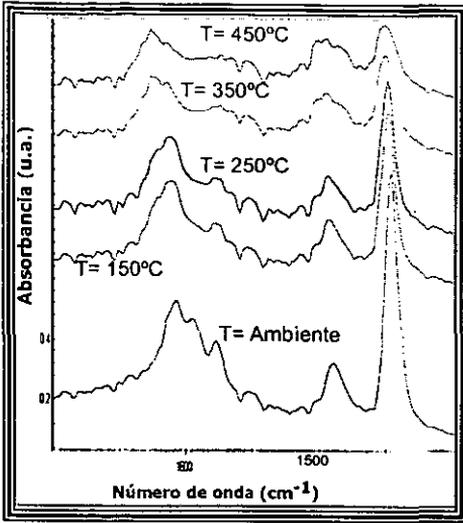


FIGURA 3.3.9: Espectros de piridina adsorbida en F12

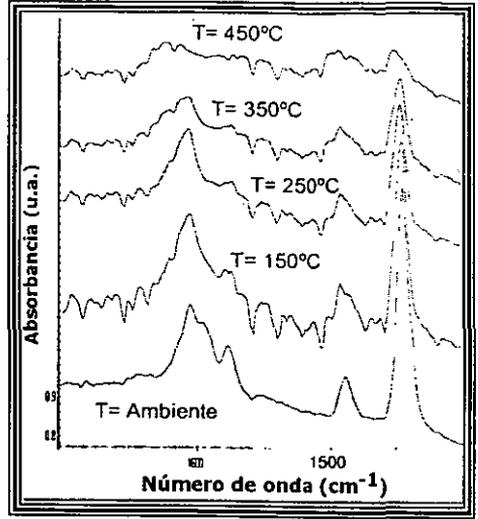


FIGURA 3.3.11: Espectros de piridina adsorbida en B35

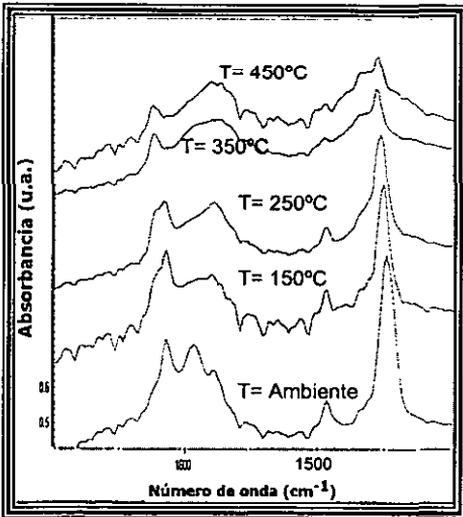


FIGURA 3.3.10: Espectros de piridina adsorbida en E12

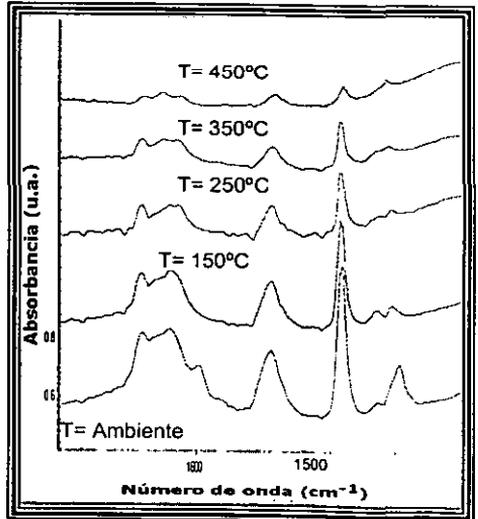


FIGURA 3.3.12: Espectros de piridina adsorbida en R12

La figura 3.3.13 muestra la variación de la intensidad de la banda en 1445 cm^{-1} , asignada a la vibración 19b, para las muestras H12, F12, E12, B35, TiO_2 y Al_2O_3 . Los resultados indican claramente la presencia de los dos tipos de enlazamiento de la piridina, enlazamiento por puente de hidrógeno ($T \leq 250^\circ\text{C}$) y enlazamiento por coordinación (todo el rango de temperaturas). De esta gráfica también se puede mencionar que el número de sitios ácidos de la titania es mayor que los de la alúmina. Se puede notar que las muestras F12 y B35 mostraron la mayor cantidad de sitios ácidos después de la titania, en cambio las muestras H12 y E12 se comportaron de manera semejante a la alúmina.

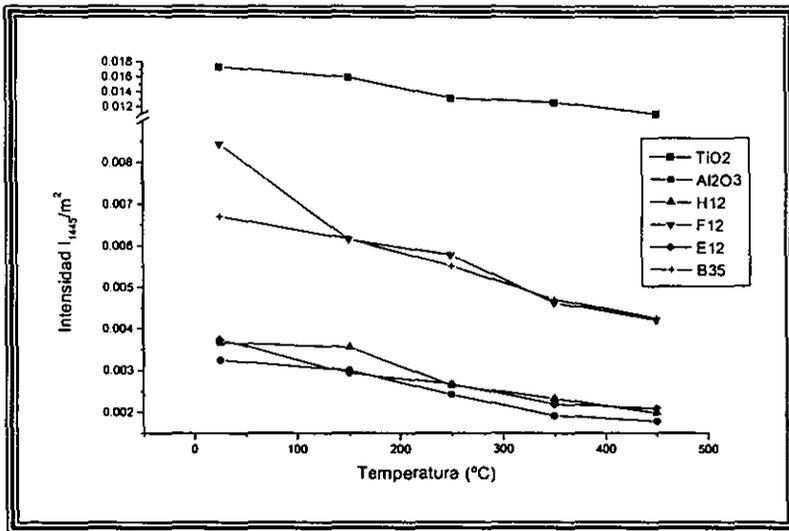


FIGURA 3.3.13. Intensidad de la banda de piridina adsorbida en 1445 cm^{-1} con respecto a la temperatura para varios métodos de preparación.

Como se pudo distinguir en los distintos espectros presentados anteriormente, la vibración 8a es la más sensible, y por lo tanto permite realizar más fácilmente un análisis claro de la ubicación de los sitios ácidos en donde se está enlazando la piridina. Si es en sitios ácidos localizados en la alúmina o en la titania. Knözinger⁽¹²⁾ y M. Primet^(10,11) presentan la localización de las vibraciones de la piridina adsorbida en Al_2O_3 y en TiO_2 respectivamente

(ver anexo I). Para la alúmina, a una temperatura de desorción de 150 °C, la banda correspondiente para la vibración 8a aparece en 1615 cm⁻¹, mientras que para una temperatura de 450 °C alrededor de 1623 cm⁻¹. Para la titania, las bandas aparecen a 1605cm⁻¹ (150 °C) y 1610 cm⁻¹ (450 °C). En las figuras 3.3.14 y 3.3.15 se comparan las bandas ubicadas entre 1600-1630 cm⁻¹ a una temperatura de desorción de 150°C y a 450°C para todas las muestras.

En la figura 3.3.14 (150 °C), se puede ver claramente que la Al₂O₃ y la TiO₂ muestran las bandas de la vibración 8a de acuerdo con Knözinger⁽¹²⁾ y M. Primet^(10,11). La muestra H6, presenta una participación mayoritaria de sitios ácidos presentes en la alúmina, ya que se observa una mayor intensidad para la banda de 1615 cm⁻¹. Claramente, conforme va aumentando el contenido de titania, la intensidad de la banda de 1605 cm⁻¹ se va incrementando. Para la muestra H18, al igual que la muestra B35, la banda de los sitios ácidos de la titania está muy definida.

La muestra F12, sintetizada por el método de lecho fluidizado, presenta una participación más o menos homogénea de sitios ácidos presentes en la alúmina como presentes en la titania, mientras que la muestra de lecho empacado E12 y la del método del rotavapor R12, se registró principalmente la presencia de sitios ácidos de la alúmina.

Para la temperatura de 450 °C (figura 3.3.15) se puede ver una desaparición de las bandas correspondientes a la titania, quedando solamente aquellas correspondientes a las interacciones de la piridina con los sitios ácidos tetraédricos de la alúmina.

De estos resultados se puede decir que la acidez superficial de estos materiales es una contribución de los sitios ácidos de la alúmina y los de la titania, lo cual implica, de acuerdo con los resultados de potencial ZETA, que la superficie está parcialmente cubierta por la titania.

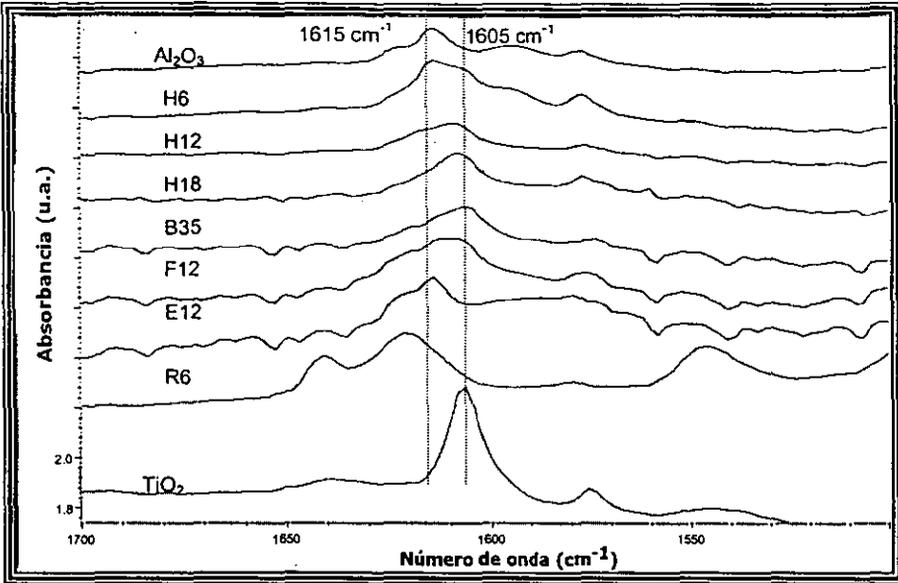


FIGURA 3.3.14. Espectros de la región correspondiente a la vibración 8a con una temperatura de desorción de 150 °C.

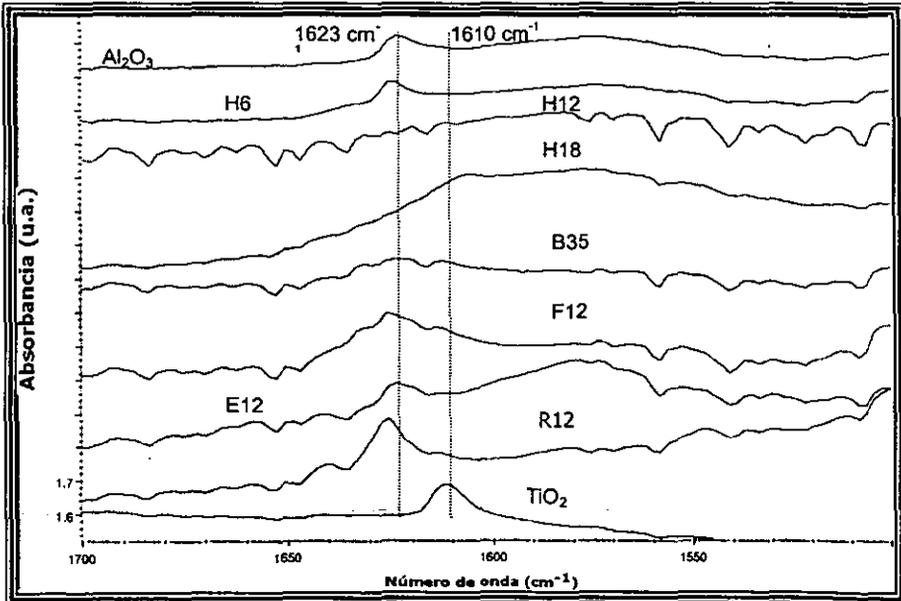


FIGURA 3.3.15. Espectros de la región correspondiente a la vibración 8a con una temperatura de desorción de 450 °C.

3.4 ESPECTROSCOPÍA RAMAN

Varios autores^(13,16-19) han mencionado cuáles son las principales bandas en RAMAN para las fases cristalinas anatasa y rutilo de la titanía. Para la fase anatasa estas bandas se presentan a 144, 199, 399, 520, 643 y 798 cm^{-1} ; mientras que las bandas de la fase rutilo aparecen en 144, 448 y 611 cm^{-1} . También se ha reportado que la Al_2O_3 no presenta modos activos en la espectroscopía RAMAN⁽¹⁹⁾.

Los espectros de los distintos soportes puros que se analizaron se muestran en la figura 3.4.1 en escala común y en la figura 3.4.2 a una escala arbitraria. De estas figuras se observa que las bandas características de la fase anatasa de una titanía Sol-Gel son muy claras y por tanto dicho espectro se tomará como referencia. También se aprecia como las muestras de alúmina no presentan ningún modo activo y sólo una gran fluorescencia.

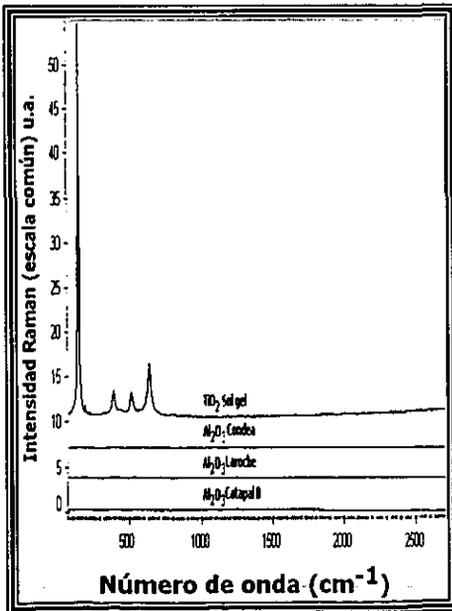


FIGURA 3.4.1: Espectros RAMAN de los soportes simples (escala común).

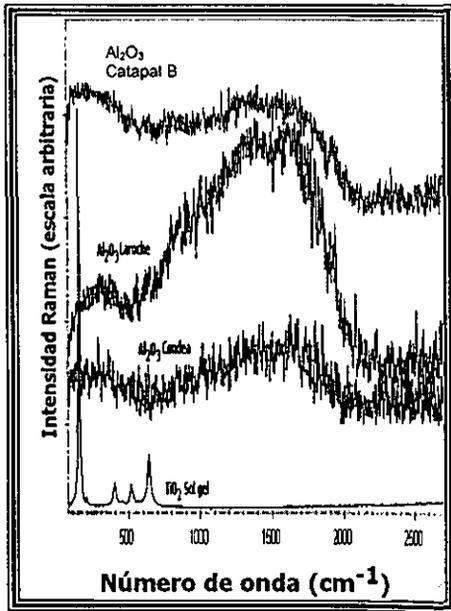


FIGURA 3.4.2: Espectros RAMAN de los soportes simples (escala arbitraria).

Los resultados de la serie F (Fig. 3.4.3 y 3.4.4) muestran la aparición de las bandas de la fase anatasa conforme aumenta la carga de titania en la formulación. Para la muestra F6 no se presentó ninguna banda de la fase anatasa de la titania, quizá en esta muestra, el titanio depositado se esté perdiendo en la red de la alúmina. Para la carga con 12% de titania (F12) ya está bien definida la banda de 144 cm^{-1} (Tabla 3.4.1). Para la muestra F18 la intensidad de esta banda es mucho mayor y ya se distinguen claramente las bandas de $144, 399, 520$ y 643 cm^{-1} de la anatasa. También se puede notar que la fluorescencia de la alúmina va desapareciendo, lo cual indica el incremento en el recubrimiento de la superficie.

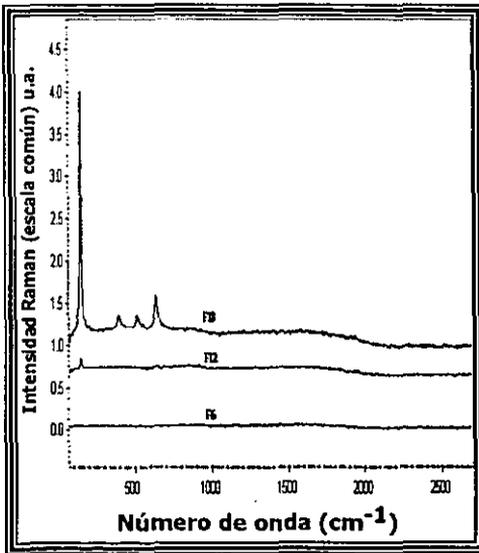


FIGURA 3.4.3: Espectros RAMAN de la serie F (escala común).

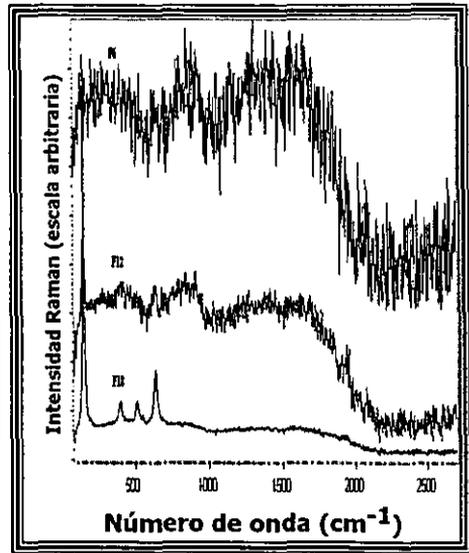


FIGURA 3.4.4: Espectros RAMAN de la serie F (escala arbitraria).

TABLA 3.4.1: Intensidad de la Banda de 144 cm⁻¹ de la anatasa

Soporte	Intensidad (u.a.)	Intensidad de Laser
TiO ₂	38.849	15
H6	0.114	15
H12	0.654	15
H18	3.788	15
F6	-----	15
F12	0.216	15
F18	2.864	15
E12	0.552	15
B20	0.263	15
B35	4.591	15
R6	0.673	12
R10	0.680	12
R12	0.702	12

Los espectros de la serie H se presentan en las Figuras. 3.4.5 y 3.4.6. Para esta serie, la carga de 6% de TiO₂ ya presenta la banda de 144 cm⁻¹, aunque con una intensidad muy pequeña. Para la carga del 12%, todas las bandas de la anatasa se muestran claramente, de igual manera para la carga del 18 %, sin embargo la intensidad de las bandas de la muestra H18 son mucho más elevadas que las de la muestra H12, lo cual se explica solamente por una mayor cantidad de titania depositada. Como se puede notar, en este método de preparación más rápidamente se ha formado la TiO₂ que quizá, por el carácter estático de la etapa de hidrólisis, la formación de conglomerados sea más rápida que en el método fluidizado (hidrólisis dinámica). Pero, tanto para la series F como la H, se podría decir que en la carga de 12% ya se tiene una superficie con una cantidad importante de titania fase anatasa con algunos espacios por recubrir⁽¹⁹⁾.

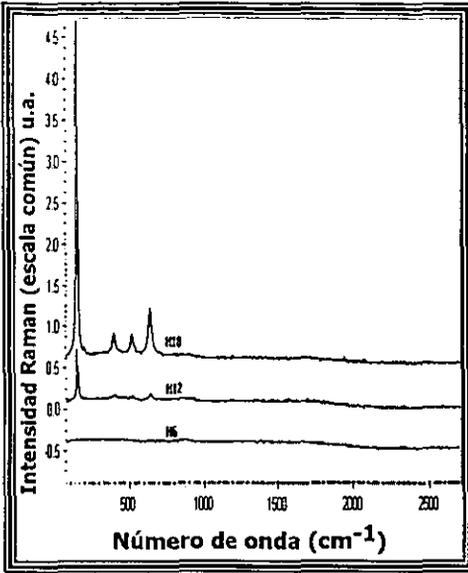


FIGURA 3.4.5: Espectros RAMAN de la serie H (escala común).

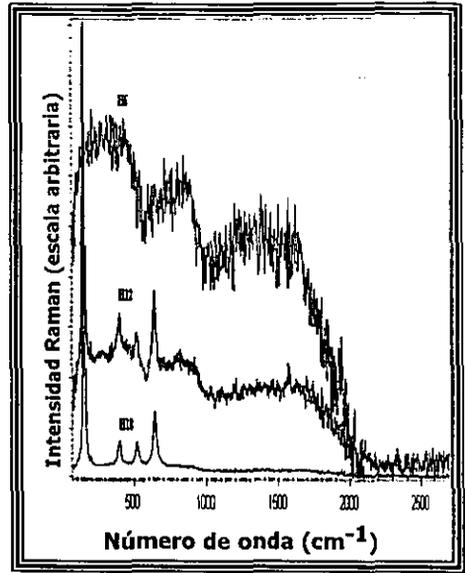


FIGURA 3.4.6: Espectros RAMAN de la serie H (escala arbitraria).

Los espectros de la serie B (Fig. 3.4.7 y 3.4.8) mostraron que las bandas de la anatasa fueron claras sólo a valores muy altos de recubrimiento (muestra B35). Esto podría justificarse porque parte del titanio se pierda en la red de la alúmina por formación de enlaces Ti-O-Al-O-Ti- durante la calcinación de la boehmita impregnada, es decir una reacción en fase sólida.

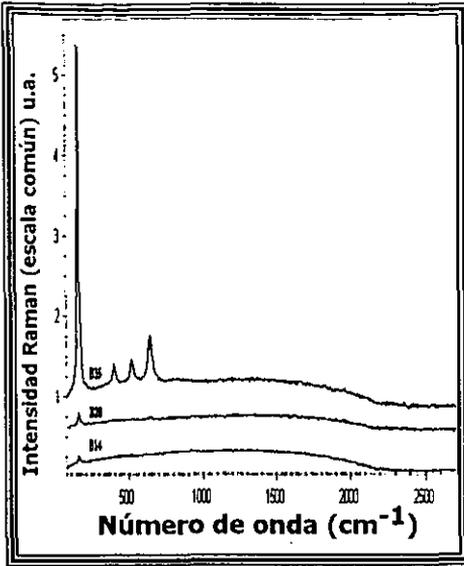


FIGURA 3.4.7: Espectros RAMAN de la serie B (escala común).

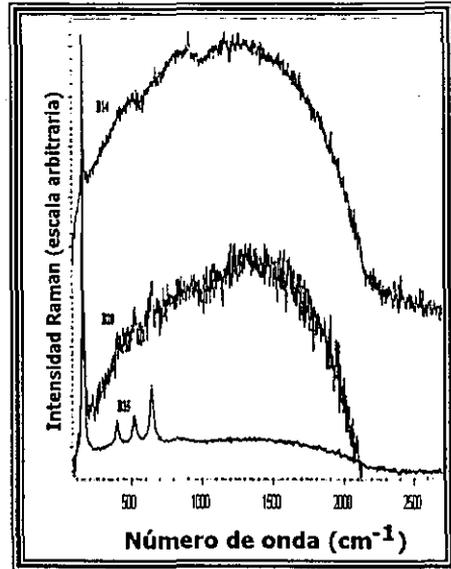


FIGURA 3.4.8: Espectros RAMAN de la serie B (escala arbitraria).

Para la serie E (figura 3.4.9) se definen pobremente las bandas de la anatasa esto es consecuencia de un mal recubrimiento posiblemente por el arrastre del precursor de titanio por el flujo de N_2 .

Para la serie R (Fig. 3.4.10) se puede notar la presencia de las bandas características de la fase anatasa desde porcentajes pequeños (6%) y la intensidad de dichas bandas no sufre un cambio radical con el incremento de la titania en la muestra, aparentemente podría ser por una deposición en multicapas con una importante porción de espacios sin recubrir.

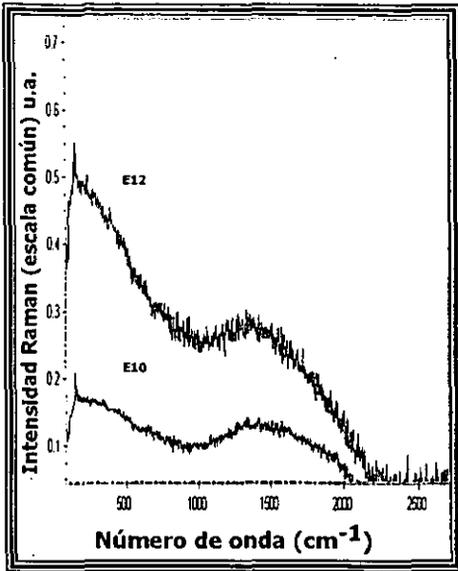


FIGURA 3.4.9: Espectros RAMAN de la serie E (escala común).

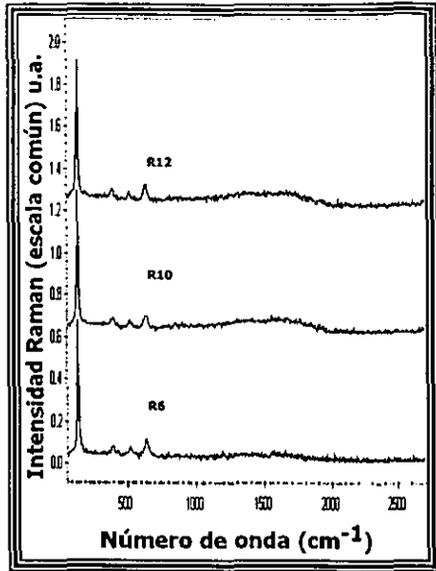


FIGURA 3.4.10: Espectros RAMAN de la serie R (escala común).

Con los resultados de RAMAN se ha visto que los soportes que fueron sintetizados por medio de una hidrólisis estática presentaron una rápida formación de conglomerados. A continuación se presentarán los resultados de difracción de rayos X (DRX) para apoyar los resultados de RAMAN.

3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Estos experimentos se realizaron con el fin de apreciar las distintas fases cristalinas (tabla 3.4) presentes en los distintos materiales preparados. En la figura 3.5.1 se muestran los difractogramas de la serie H, así como de los soportes simples. Al compararlos se puede distinguir que la muestra H6 presenta líneas de difracción de la alúmina. Estas líneas manifiestan que la titania depositada es amorfa o que se encuentra en forma de cristales con un tamaño menor a 40 Å. Para la carga del 12% se observa un pequeño pico que corresponde al plano 101 de la anatasa ($2\theta = 25.28^\circ$), el cual incrementa su intensidad para la carga de 18% (ver tabla 3.5.1). Esto quiere decir que a partir de la muestra H12, se ha comenzado a dar el apilamiento de la titania y la muestra H18, la deposición es completamente multicapas.

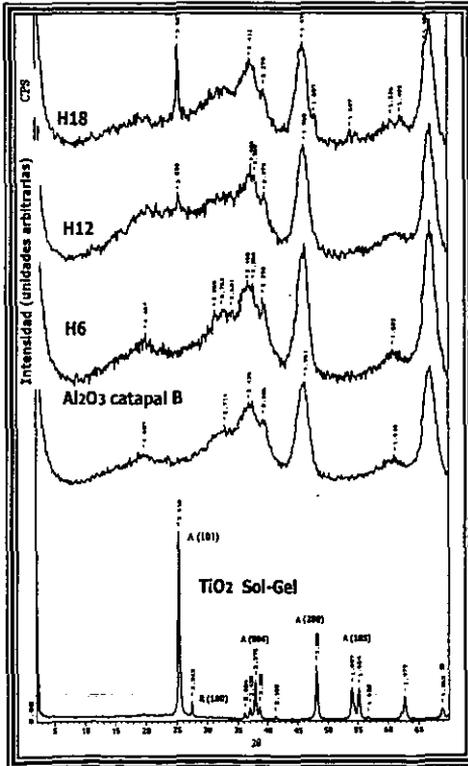


FIGURA 3.5.1: Difractogramas de la serie H

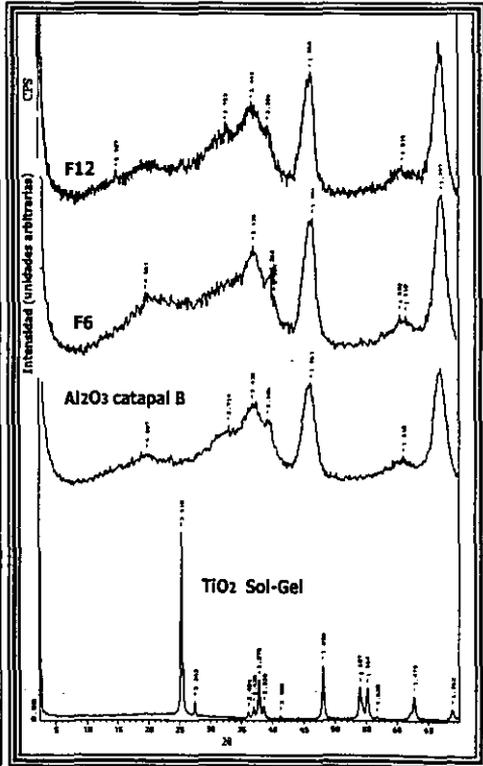


FIGURA 3.5.2: Difractogramas de la serie F

Para la serie F (figs. 3.5.2 y 3.5.3), se puede apreciar que los difractogramas de las muestras F6 y F12 no presentaron ninguna de las líneas de la titania, prácticamente son iguales a los de la alúmina, lo que quiere decir que las partículas de TiO_2 son menores a 40 \AA , o el material es amorfo. Para la muestra F18 (fig. 3.5.3), sí aparece la línea correspondiente al plano 101 de la anatasa, lo cual indica que ya se ha comenzado a realizar la deposición en multicapas. Al comparar estos resultados con los de la serie H, se puede decir que la dispersión es mejor en el método fluidizado porque a cargas más elevadas, aún no se presentaron las líneas de la titania.

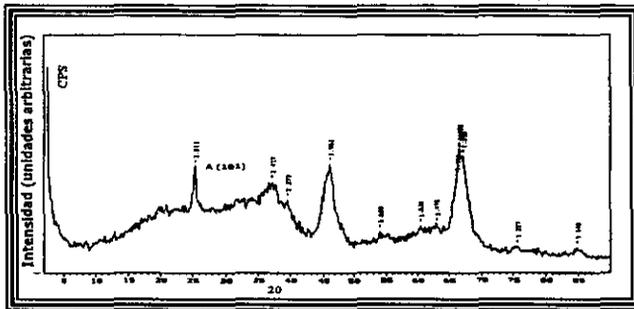


FIGURA 3.5.3: Difractogramas de la muestra F18.

El difractograma de la muestra B35 presentó una pequeña línea del plano 101 esto quiere decir que en este método sólo a altos contenidos de titania depositada se puede dar alguna aglomeración.

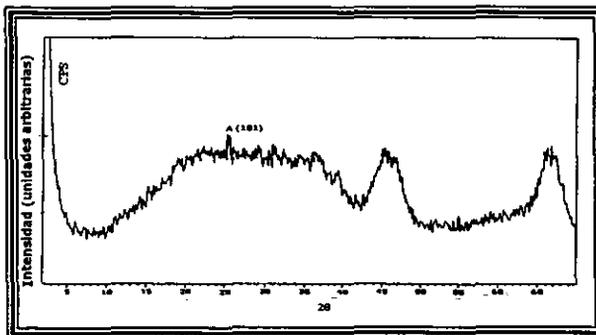


FIGURA 3.5.4: Difractogramas de la muestra B35.

La muestra con un contenido de 12 % de titania preparada por el método de rotavapor presentó (Fig. 3.5.5) la línea de difracción correspondiente a el plano (101) de la anatasa, esto implica que en este método, a bajos porcentajes de titania en la muestra, se obtiene una considerable aglomeración.

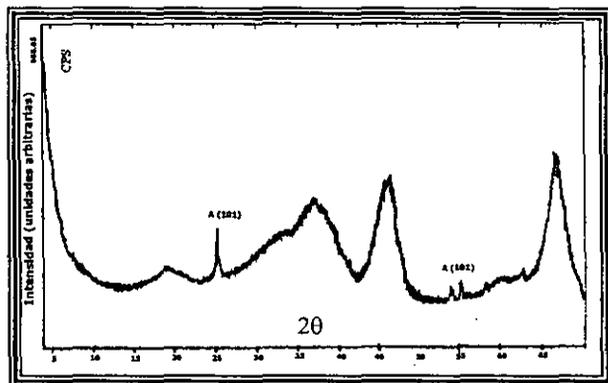


FIGURA 3.5.5: Difractogramas de la muestra R12.

TABLA 3.5.1: Muestras que presentaron las líneas de difracción de la titania.

SOPORTE	ÁNGULO 2θ	FASE
H18	25.28,37.8,47.88 ,53.89	Anatasa
H12	25.28,37.80	Anatasa
F18	25.28,53.89	Anatasa
35B	25.28	Anatasa
R12	25.28, 47.88,53.89	Anatasa

3.6 EVALUACIÓN DEL FACTOR DE ENSUCIAMIENTO

La evaluación del grado de ensuciamiento de los soportes por depósito de carbón se realizó con Nafta de 86° procedente de la unidad de reformación catalítica U-500 II de la refinería de Tula Hidalgo.

Los resultados, mostrados en la tabla 3.6.1, indican que los soportes que contienen titania presentan un grado de ensuciamiento menor que la alúmina sola. Además al comparar los distintos porcentajes de la serie R, se pudo notar que a mayores contenidos de titania, el grado de ensuciamiento disminuye, esto da como consecuencia un aumento en el tiempo de vida del catalizador. Quizá esto se deba a que la participación de la titania disminuya la fuerza de interacción entre el soporte y la molécula adsorbida. Por tanto, se esperaría que dicha adsorción fuera más débil de manera que el tiempo en que permanecen las especies de hidrocarburos en la superficie del soporte sea menor y por consecuencia, disminuye la cantidad de estas degradadas a coque.

TABLA 3.6.1: GRADO DE ENSUCIAMIENTO

Soporte	% TiO ₂	% C
Al ₂ O ₃	0.0	11.0
R5	5	10.0
R10	10	2.3
F12	12	9.5
H12	12	6.0

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente, se puede notar que la metodología que presentó una mayor dispersión fue la serie F. En muchas caracterizaciones las muestras de la serie B presentaron un comportamiento similar a la serie F. Los resultados de la serie H mostraron que era un método en donde ocurre una formación fácil de cúmulos de titania en la superficie, pero esta formación ocurre en mayor grado en la serie R. Las muestras de la serie E prácticamente se comportaron como alúmina. Por estas razones, se decide utilizar como prototipos a las muestras F12, H12, B14 y B35.

SEGUNDA PARTE: CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En esta parte se presentarán las caracterizaciones de los catalizadores de NiMo soportados en F12, H12, B14 y B35.

3.7 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

A continuación se presentan los resultados de TPS obtenidos para las distintas muestras de catalizadores preparados con los prototipos seleccionados. En todos los experimentos se inició la sulfuración a temperatura ambiente con la finalidad de que se alcanzara la estabilidad de la señal del detector (espectrofotómetro UV) y poder tener de esta manera una referencia a la cual comúnmente se le llama línea base. Esta referencia se presenta en todos los termogramas y los divide en dos partes. La parte de superior a la línea base es la zona de producción de ácido sulfhídrico (H₂S), y la sección por debajo de esta línea base, es la zona de consumo de H₂S.

Arnoldy^(20,21,23) propone un esquema de reacción para los catalizadores Mo/Al₂O₃, que se presenta en la figura 3.7.1.

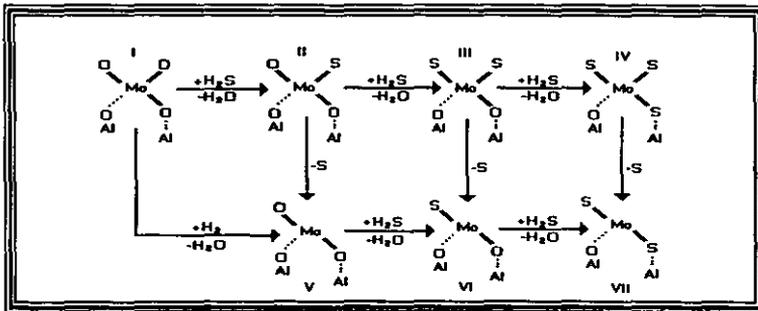


FIGURA 3.7.1: Esquema de reacción para los catalizadores Mo/Al₂O₃ sometidos a TPS.

También se ha mencionado que la sulfuración del NiO se realiza de acuerdo a la siguiente reacción^(21,22):



En el proceso de sulfuración del Ni presente como promotor, también se forman especies de Ni_3S_2 , Ni_6S_5 y principalmente la fase NiMoS, las cuales se reducen a NiS a una temperatura de $537\text{ }^\circ\text{C}$ ⁽²⁹⁾.

En la figura 3.7.2 se muestran los termogramas de TPS para las muestras de los catalizadores de NiMo soportados sobre los prototipos F12, H12, B14 y B35. De estos resultados se puede notar lo siguiente:

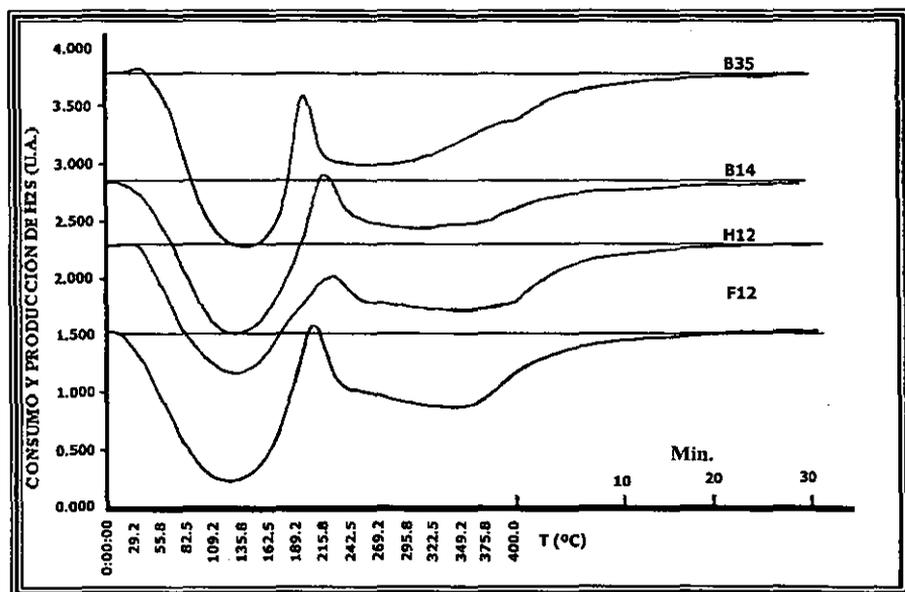


Figura 3.7.2: TPS de catalizadores de NiMo soportados en F12, H12, B14 y B35 a una TS de $400\text{ }^\circ\text{C}$ y una MS de 5%.

Para todos los catalizadores se presentan principalmente dos zonas de consumo de H_2S . Analizando los resultados del consumo de H_2S para las dos regiones presentados en la tabla 3.7.1, se puede observar que para las muestras NiMo/F12, NiMo/H12 y NiMo/B14 dicho consumo es mayor en la región de baja temperatura ($T < 300\text{ }^\circ\text{C}$), por tanto, se puede decir que en esta zona ocurre la sulfuración del Mo^{VI} por intercambio O-S dando como resultado la formación de oxisulfuros de Mo^{VI} , tal y como se muestra en la trayectoria I-II-III del esquema presentado en la figura 3.7.1. En la zona de baja temperatura también se realiza la

sulfuración del NiO⁽²²⁾. Posteriormente, en la zona de alta temperatura ($T > 300^{\circ}\text{C}$) se dan los pasos VI-VII que representan la reducción del Mo^{VI} a Mo^{IV} y por último se da la sulfuración del Mo^{IV}.

TABLA 3.7.1: Cálculos de consumo de H₂S y grado de sulfuración total (GST).

Muestra	Consumo 1 (mmoles H ₂ S)	Consumo 2 (mmoles H ₂ S)	Consumo total (mmoles H ₂ S)		GST (%)
			Experimental	Teórico	
NiMo /F12	0.1215	0.0976	0.2191	0.4684	47
NiMo /H12	0.1092	0.0888	0.1980	0.4860	41
NiMo /B14	0.1228	0.0654	0.1882	0.6295	30
NiMo /B35	0.1246	0.1313	0.2559	0.5389	47

Para el catalizador NiMo/B35, se nota que el consumo de la región de alta temperatura es un poco mayor que el consumo de la zona de baja temperatura por lo que la ruta que debe seguir la sulfuración de este material a baja temperatura es la I-II, para luego realizar la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV} (pasos II a V) y por último en la segunda zona de consumo, los pasos V-VII. Todos estos catalizadores presentaron un grado de sulfuración total teórico (apéndice C)⁽²⁸⁾ menor al 50%.

Las muestras mejor sulfuradas fueron las soportadas en B35 y F12, además estas dos muestras presentaron una temperatura de transición entre las zonas de consumo menor, lo que implicaría que en estas formulaciones se están formando más fácilmente las especies de asociadas con el azufre quimisorbido en los sitios de borde de los cristallitos de Mo^(26,28). Sin embargo, al comparar la figura 3.7.2 con la figura 3.7.3, todos los catalizadores soportados en los prototipos de Al₂O₃-TiO₂ se sulfuran más fácilmente que los catalizadores soportados en Al₂O₃. En los catalizadores de NiMo/ Al₂O₃-TiO₂, la transición entre las dos regiones de consumo ocurre entre 160 y 225°C, mientras que en los catalizadores de NiMo soportados solamente en alúmina, esta transición ocurre entre 250 y 300°C. Por tanto la TiO₂ favorece los procesos de reducción-sulfuración de las especies de Ni y Mo.

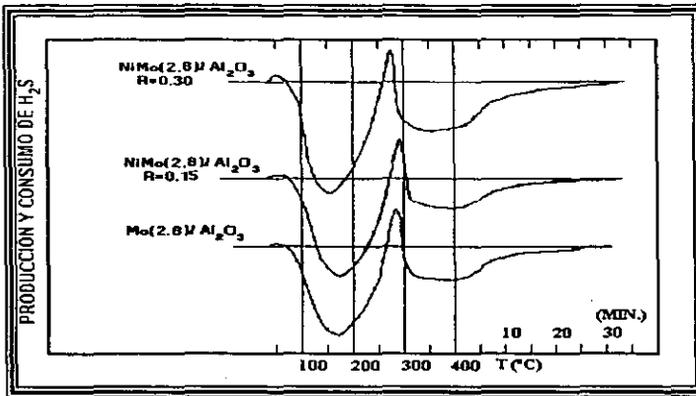


FIGURA: 3.7.3: TPS de la Serie NiMo/Al₂O₃ realizados a una TS de 400° C y una MS de 5%.

3.8 REDUCCIÓN DE SULFUROS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S)

En la técnica de TPR-S, se obtienen dos señales, una que es consumo de H_2 (señal TCD), y otra que es producción de H_2S (señal UV). Esto puede verse en las reacciones mostradas en la figura 3.8.1, en las cuales el consumo de H_2 implica una producción de H_2S ⁽²⁸⁾.

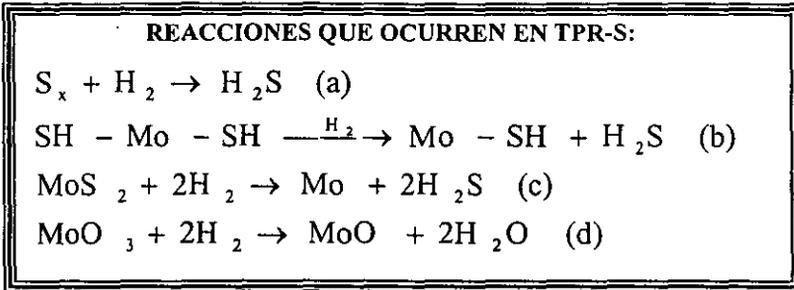


FIGURA 3.8.1: Reacciones que ocurren en TPR-S.

En las figuras 3.8.2 y 3.8.3 se presentan los termogramas (señal UV y señal TCD respectivamente) para las muestras de NiMo soportadas en los prototipos F12, H12, B14 y B35. Estos termogramas se pueden dividir en tres regiones. La región I, que va de temperatura ambiente a 400 °C, la región II, de 400 a 750 °C y la región III de 750 a 1000 °C.

La región I, se asocia a la reducción de especies de azufre, identificadas como S_x quimisorbidas en las esquinas y bordes de los cristallitos de MoS_2 ⁽²⁴⁻²⁷⁾, así que cuando ocurre la reducción de estas, se generan los sitios activos o también llamados sitios de coordinación, que son los responsables de la actividad catalítica^(21,25).

En los termogramas presentados en la figura 3.8.2, se puede notar que existe un pequeño hombro, el cual según Nag⁽³⁰⁾, se asocia a especies de azufre interactuando con NiS_{1+x} . Al comparar los termogramas para los distintos catalizadores, se puede ver para esta primera región que las muestras soportadas en las muestras F12 y B35 presentan el máximo del pico a temperaturas inferiores. Conforme menor sea la temperatura más fácil será la reducción

de las especies S_x . En este caso estas dos muestras (NiMo/F12, NiMo/B35) son las que presentaron la reducibilidad a una menor temperatura.

En la región II suceden las reacciones b y c, que son la reducción de especies superficiales -SH. Prácticamente no existe diferencia entre los distintos catalizadores. También puede estar ocurriendo la reducción de las especies $NiMoS$ y Ni_3S_2 ⁽²⁹⁾.

Por último, en la tercera región, se puede ver que la señal van creciendo de la forma característica de la reducción de MoS_2 , por lo que en esta zona se realiza la reacción d.

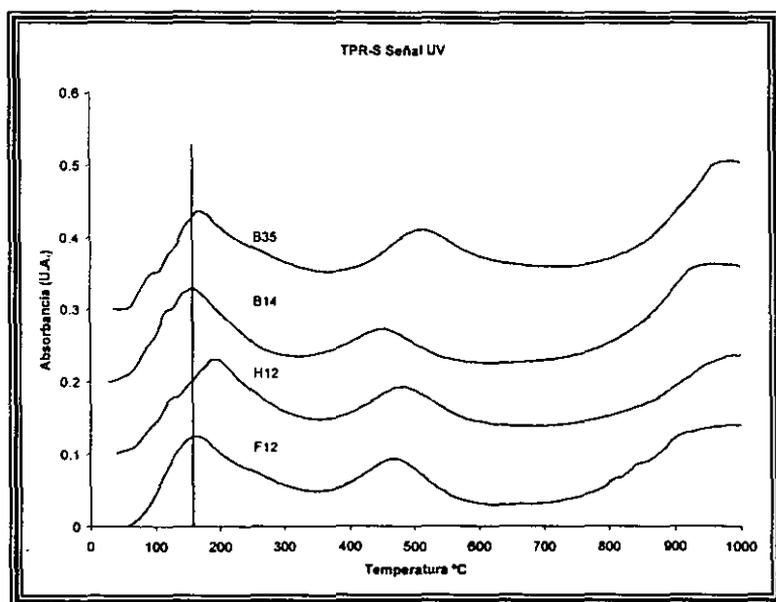


FIGURA 3.8.2: TPR-S, señal UV de catalizadores de NiMo soportados en F12, H12, B14 y B35.

Al comparar el consumo de H_2 con respecto a la producción de H_2S , presentados en la tabla 3.8.1, se puede ver que el consumo es mucho mayor. Esto es asociado a que se necesita H_2 para la reducción de los metales de transición que no se sulfuraron y también, cabe mencionar que en una atmósfera rica en H_2 ocurre la reducción del titanio de Ti^{IV} a Ti^{III} , la cual cataliza la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV} (figura 3.8.4)^(2,29,31).

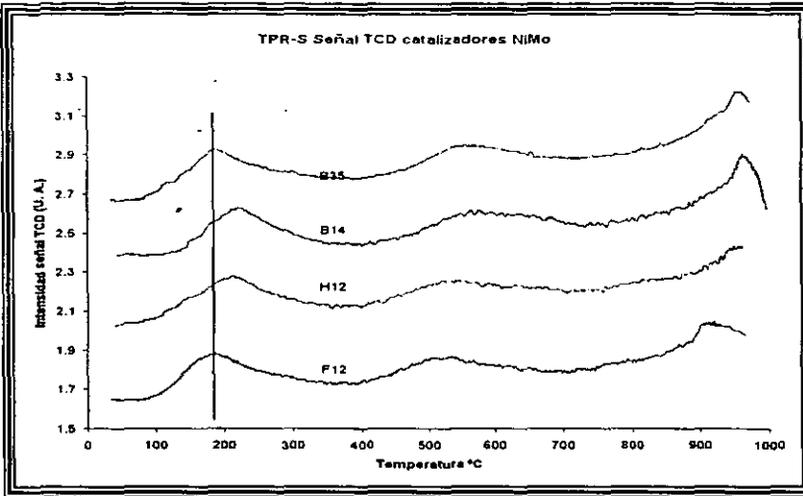


FIGURA 3.8.3: TPR-S, señal TCD de catalizadores de NiMo soportados en F12, H12, B14 y B35.

TABLA 3.8.1: Consumo de H₂ y producción de H₂S de los TPR-S de los catalizadores de NiMo soportados en los distintos prototipos.

Muestra	Detector TCD		Detector UV	
	Consumo H ₂ Pico I	Consumo H ₂ Total	Producción H ₂ S Pico I	Producción H ₂ S Total
	mmoles H ₂	mmoles H ₂	mmoles de H ₂ S	mmoles de H ₂ S
F12	0.1144	0.3423	0.0358	0.1135
H12	0.1134	0.3274	0.0378	0.1132
B14	0.1206	0.3491	0.0323	0.1074
B35	0.1175	0.3437	0.0418	0.1437

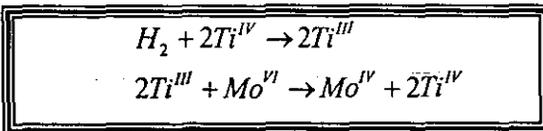


FIGURA 3.8.4.: Esquema de cambios de estado de oxidación de la titania y el molibdeno.

3.9. PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS) DE DIBENZOTIOFENO (DBT)

Varios autores⁽³²⁻³⁶⁾ han presentado el esquema de reacción de la hidrodesulfuración de DBT. En la figura 3.9.1 se presenta dicha esquematización, la cual está conformada por dos trayectorias de reacción. Una primera ruta de desulfuración directa (DDS por sus siglas en ingles), en la cual se da en primer lugar la formación del bifenilo (BP). Esta molécula desulfurada se comienza a hidrogenar lentamente para formar el ciclohexilbenceno (CHB), para continuar hidrogenándose hasta el biciclohexil (DCH). La segunda ruta, denominada ruta de hidrodesulfuración (HDS), consiste en una hidrogenación preliminar del anillo aromático, dando como resultado el tetrahidrodibenzotiofeno (TH-DBT) y el hexahidrodibenzotiofeno (HH-DBT), conocidos como compuestos hidrogenados análogos (HN). Después estos compuestos son desulfurados a CHB.

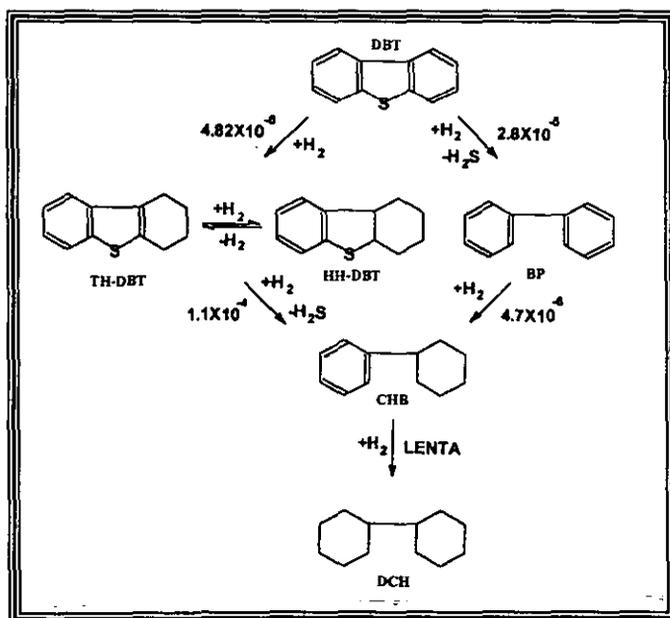


FIGURA 3.9.1: Esquema de reacción de la hidrodesulfuración del DBT.

En la figura 3.9.2 se muestra la conversión total de DBT alcanzada por los catalizadores de NiMo soportados en los prototipos F12, H12, B14 y B35. Con fines de comparación, también se incluyen los resultados de un catalizador comercial NiMo/Al₂O₃⁽³⁷⁾ obtenidos a las mismas condiciones de operación. Como la conversión alcanzada es una medida de la actividad catalítica, se puede decir que el catalizador más activo fue el soportado en el prototipo F12, seguido por los catalizadores soportados en B35, H12 y B14 respectivamente. Claramente se puede observar que dichos catalizadores presentaron una actividad mayor que el catalizador comercial de NiMo/Al₂O₃. Este resultado define muy bien que el soporte ha influenciado la actividad de los catalizadores.

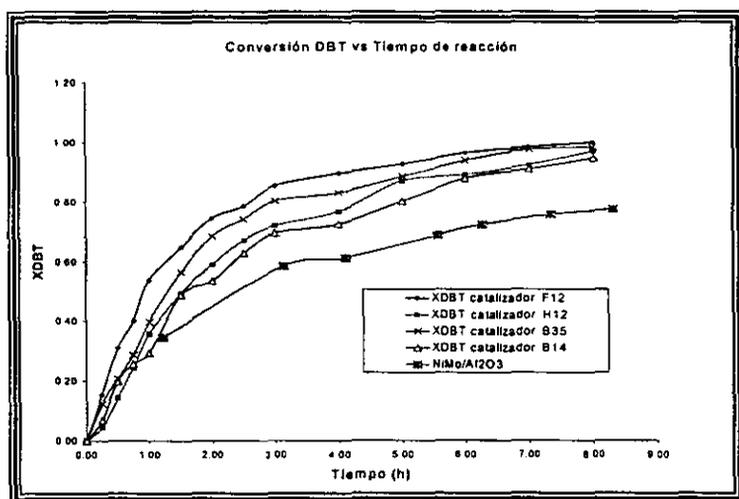


FIGURA 3.9.2: Conversión de DBT alcanzada en distintos catalizadores de NiMo @ 320 °C.

En las figuras 3.9.3 y 3.9.4, se muestra el rendimiento de los productos con respecto a la conversión de DBT para los catalizadores soportados en F12 y B35 respectivamente. Los resultados indican que la hidrodesulfuración del DBT se realizó a través de la hidrogenólisis del enlace C-S para producir el bifenilo (ruta de desulfuración directa) debido a que precisamente este es el producto mayoritario. Todos los catalizadores presentaron el mismo comportamiento, por lo que sólo se presentan en esta sección los resultados para estos catalizadores que fueron los más activos. Los resultados para los

catalizadores menos activos incluyendo los resultados para el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentados por Guevara⁽³⁷⁾, se encuentran en el anexo III.

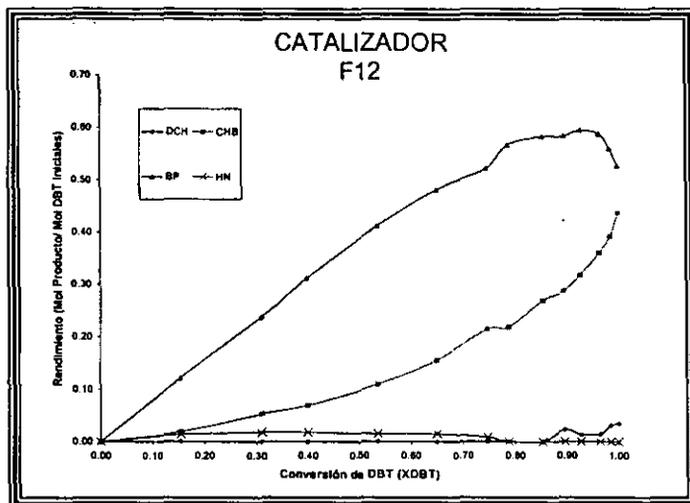


FIGURA 3.9.3: Comportamiento del rendimiento en función de la conversión de DBT para el catalizador $\text{NiMo}/\text{F12}$ @ 320 °C.

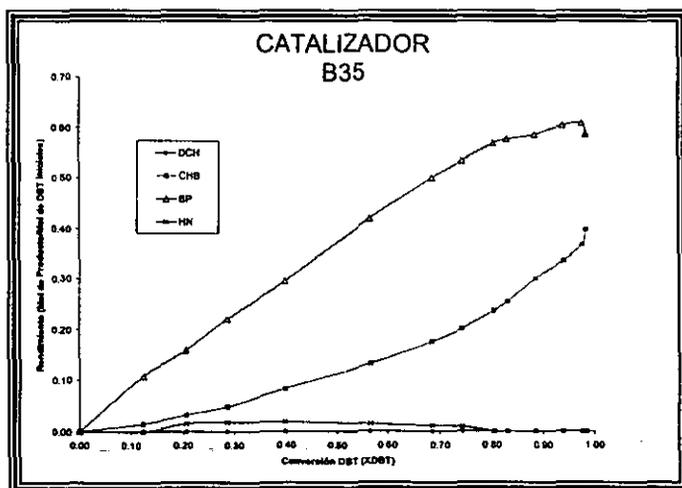


FIGURA 3.9.3: Comportamiento del rendimiento en función de la conversión de DBT para el catalizador $\text{NiMo}/\text{B35}$ @ 320 °C.

3.10 HDS DE GASOIL Y HDN DE PIRIDINA

En la tabla 3.10.1 se muestran los resultados de actividad para la HDS de gasoil expresada como la constante de reacción de pseudo primer orden (k_{HDS})⁽³⁸⁾. El sistema que presentó una mayor actividad fue el soportado en la muestra F12, luego los catalizadores soportados por H12, B14 y B35 respectivamente.

En todos los catalizadores se pudo apreciar una caída en la actividad conforme transcurrió el tiempo de reacción. Esta desactivación se asocia al envenenamiento de los sitios activos por la adsorción de algunos aromáticos presentes en el gasoil (GO) como son el naftaleno, tetralina e isobutileno y compuestos nitrogenados como lo es la piridina. Esta fuerte inhibición puede estar relacionada a la alta densidad electrónica de las especies aromáticas que da como resultado una fuerte adsorción sobre un sitio activo ácido⁽³⁹⁾.

Para la HDN de la carga con piridina, también mostraron al catalizador soportado en la muestra F12 como el más activo. Quizá como dice Borque⁽⁴⁰⁾, una mayor actividad se debe a mayor cantidad de TiO_2 presente en la superficie. Exceptuando el resultado obtenido por el catalizador soportado en la muestra H12, entonces, la tendencia sería igual a la expresada en la HDS de GO.

Tabla 3.10.1: Actividad de HDS de GO y de HDN de piridina

Catalizador	Tiempo de Reacción (h) HDS k_{HDS} (h^{-1})				Tiempo de Reacción (h) HDN k_{HDN} (h^{-1})			
	1	2	3	4	1	2	3	4
NiMo/F12	2.57	2.47	1.82	1.57	11.51	8.49	0.1	0.1
NiMo/H12	1.67	1.52	1.37	1.12	0.1	0.1	0.1	0.1
NiMo/B14	1.02	0.68	0.68	0.44	6.53	6.53	1.82	0.1
NiMo/B35	0.92	0.34	0.14	0.048	1.82	1.82	0.9	0.1

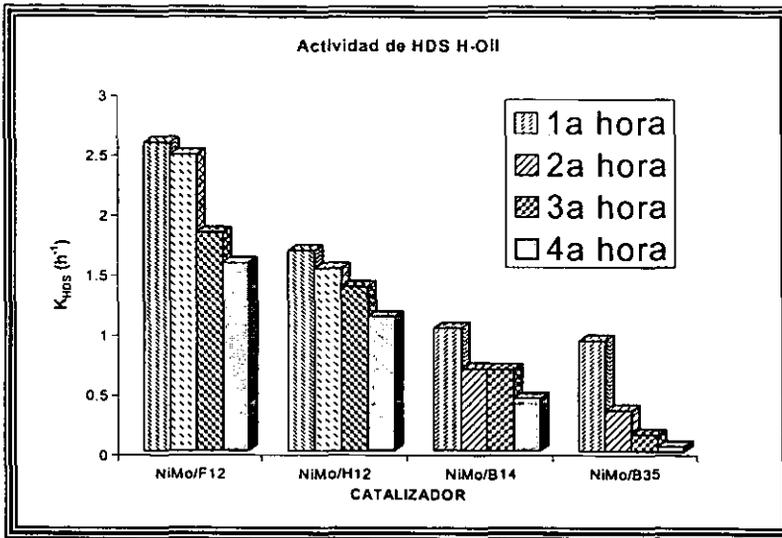


FIGURA 3.10.1 Actividad de HDS de Gasoil k_{HDS} (h^{-1})

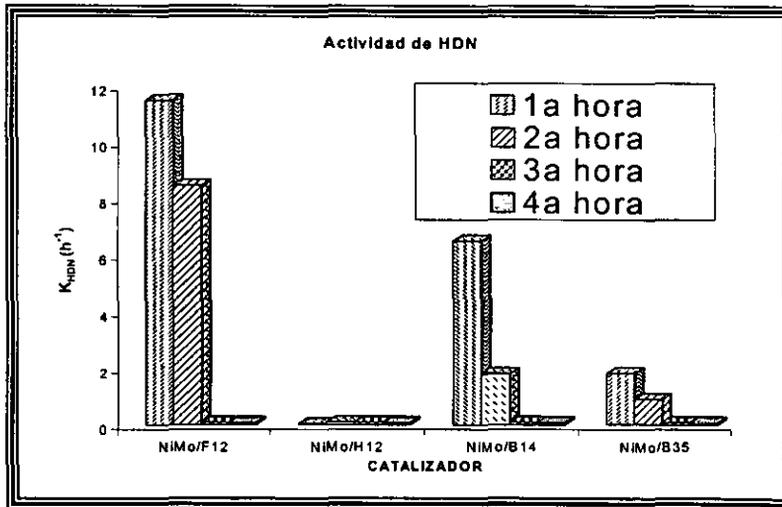


FIGURA 3.10.2 Actividad de HDN de Gasoil k_{HDN} (h^{-1})

TERCERA PARTE: DISCUSIÓN GENERAL

En esta parte se realiza una discusión de las distintas caracterizaciones realizadas a los soportes sintetizados por los métodos propuestos con el fin de interpretar cómo fue la deposición de la titania sobre la superficie de la alúmina. También se realiza un análisis de las caracterizaciones y el desempeño en las pruebas de actividad de los catalizadores sintetizados con los prototipos escogidos.

3.11 DISCUSIÓN DE LOS SOPORTES

A continuación se da una discusión breve de las caracterizaciones de los soportes, para luego proponer un modelo de dispersión para cada serie.

En el aspecto textural, los soportes preparados por medio de los métodos fluidizado, humidificado, lecho empacado y rotavapor no presentaron un cambio significativo en sus propiedades con el aumento en el contenido de titania. Esto según Phopal⁽³⁵⁾ se debe a una deposición más o menos homogénea de la titania en la superficie de la alúmina. Sin embargo, como se apreció en los resultados de las caracterizaciones, si se da la formación de conglomerados de titania, pero a pesar de ésta, el área de los soportes no varió significativamente.

Para el caso de la metodología de la boehmita, se apreció un aumento en el área, correlacionado a un incremento del contenido de titania, presentado un máximo en la muestra B20. A contenidos mayores (B35), el área cae a un valor cercano al de la alúmina. Este aumento en el área quizá se deba a la formación de enlaces Al-O-Ti-O-Al, como sucede en los compuestos denominados óxidos mixtos⁽²⁻⁴⁾. Para una carga más elevada (B35) se estaría formando una multicapa de TiO₂.

La mayoría de los materiales presentaron una disminución en el tamaño de poros y en el diámetro de poros debido a la deposición de la titania.

De los resultados de potencial ZETA, se podría decir en primer lugar que la disminución en dicho potencial correspondió con una mayor deposición de la titania en la superficie de la alúmina, expresado como porcentaje del recubrimiento aparente de la superficie (% RAS). Al observar este %RAS, se pudo notar que todas las muestras no alcanzaron el 100% de superficie recubierta, por lo cual en todos los métodos de preparación sólo se tuvo un recubrimiento parcial de la superficie. Sin embargo, las muestras sintetizadas por la metodología de hidrólisis dinámica de tipo fluidizado fueron las que presentaron un % RAS mayor, el más cercano al 100%. Esto quizá se deba a que durante la etapa de hidrólisis, las partículas de las muestras se encuentran suspendidas en un lecho fluidizado en donde la corriente de aire con una humedad relativa del 90%, favorezca en gran medida el contacto del H₂O con el precursor de titanio (isopropóxido de titanio) generándose así más fácilmente el Ti(OH)₄. Los soportes preparados por la metodología del Rotavapor presentaron también un % RAS elevado. Las muestras preparadas por el método de la incorporación a la boehmita y por el método humidificado presentaron el mismo %RAS. En el sistema de la boehmita el bajo recubrimiento se podría asociar a la pérdida de Ti por la formación de los enlaces Al-O-Ti-O-Al; o por la formación de conglomerados de TiO₂ en la superficie. Para el caso de la metodología humidificado, se podría deber al carácter estático de la etapa de hidrólisis donde existe poca repulsión entre las partículas causando así la formación de cúmulos de TiO₂. Los resultados de los soportes preparados por medio del lecho empacado presentaron bajos recubrimientos. Posiblemente el flujo del gas acarreador esté arrastrando el precursor de titanio.

Con los análisis de infrarrojo de piridina adsorbida, se distinguió que todas las muestras presentaron acidez de tipo Lewis. También se apreciaron corrimientos en las distintas bandas asociadas a las vibraciones 19b y 8a de la piridina. Este comportamiento fue explicado por la presencia de dos tipos de enlazamiento de la piridina con los sitios ácidos: piridina enlazada por puente de hidrógeno, la cual es una interacción débil presente sólo a bajas temperaturas; y piridina coordinativamente enlazada, que es una interacción fuerte presente en todo el rango de temperaturas de desorción a las que se trabajó. Al comparar la intensidad de la banda de la vibración 19b (alrededor de 1445 cm⁻¹), la titania fue el material que presentó la mayor densidad de sitios ácidos, mientras que la alúmina fue la que

presento una menor densidad. Los materiales F12 y B35 presentaron una mayor densidad de sitios ácidos, en cambio las muestras H12 y E12 se comportaron de manera semejante a la alúmina.

Comparando las bandas asociadas a la vibración 8a de la piridina, se distinguió para la serie H un aumento en la intensidad de la banda asociada a sitios ácidos de la titania (1605 cm^{-1}) con el incremento en el contenido de titania presente en la formulación, dando como resultado una idea de que a mayores contenidos de titania, la fracción de superficie sin recubrir es menor. Comparando las distintas metodologías se pudo distinguir que todas las muestras presentaron una participación de sitios ácidos asociados a la titania como de sitios asociados a la alúmina. Sin embargo, las muestras H18 y B35 fueron las que presentaron una mayor participación de la titania, mientras que las muestras H12 y F12 tuvieron una participación más o menos homogénea. Las muestras R12 y E12 presentaron mayoritariamente sitios ácidos correspondientes a la alúmina.

Los espectros de espectroscopia RAMAN, indicaron para la serie R que la formación de TiO_2 se comenzó a dar desde contenidos pequeños de titania en la formulación, ya que desde la carga R6 se presentaron claramente las bandas características de la fase anatasa de la titania. Esto implica que desde contenidos pequeños se ha comenzado a dar la formación de clusters de TiO_2 . Para la serie H, para la muestra H6 sólo apareció la banda localizada en 144 cm^{-1} , y para contenidos mayores si se definieron las bandas de 399 y 520 cm^{-1} . Esto también representa una formación de cúmulos a bajas cargas, pero no tan definido como lo fue para la serie R.

Para la serie F, en los espectros de RAMAN se presentó la banda de 144 cm^{-1} hasta la muestra F12, sólo para contenidos mayores (F18), aparecieron las bandas de 144 , 399 y 520 cm^{-1} de la anatasa. Estos resultados, muestran que primero (F6) se está conformando una superficie con un número importante de islas de Ti (apéndice B)^(41,42), conforme va aumentando el contenido de titania, se tienen islas y pequeñas capas de TiO_2 (F12), por último a altos contenidos de titania se han formado cúmulos (multicapas) de titania. Resultados similares fueron obtenidos para la serie B.

Para la serie E, sólo se distinguió con una intensidad muy baja, la banda de 144 cm^{-1} . Quizá por el poco contenido real de titania depositado.

Los resultados de espectroscopía RAMAN son apoyados por los difractogramas de rayos X. Para la serie H, se puede notar que el pico asociado al plano 101 de la anatasa ($2\theta = 25.28^\circ$) aparece en la muestra H12, lo cual implica que ya para estos contenidos se están presentando cúmulos grandes de titania ($>40\text{ \AA}$). Para la muestras H18 esta línea está muy bien definida. El difractograma de la muestra R12 presenta más claramente el pico de la anatasa que la muestra H12. Como se mencionó para los resultados de RAMAN, en este método se está dando más fácilmente la formación de los cúmulos de TiO_2 en la superficie de la alúmina.

Para las muestras de la serie F, sólo para la muestra con un alto contenido de titanio (F18) se pudo distinguir la línea de difracción del plano 101 correspondiente a la fase anatasa. Por lo que también en estos resultados se puede decir que la formación de cúmulos sólo ocurre a altos contenidos de titania en la formulación. El espectro de la muestra B35, mostró el pico del plano 101 con una intensidad muy pequeña, lo cual indica que también en esta metodología se han obtenido cristales pequeños de TiO_2 .

De acuerdo a los resultados discutidos, a continuación se tratará de proponer un modelo del comportamiento de la dispersión de la titania en la superficie de la alúmina de acuerdo al método de preparación.

Serie F: Estos materiales presentaron un %RAS cercano al 100%, además, los difractogramas de rayos X y los espectros RAMAN mostraron que la formación de clusters de titania sólo se da a elevados contenidos de titania. Los resultados de acidez indicaron que las características fueron las semejantes a la titania. Estos resultados sugieren que para esta serie primero se da la deposición de la titania (a bajos contenidos en la formulación) bajo la estructura de tipo isla en la cual se forman enlaces Ti-O-Al (apéndice B) que no son claramente detectables por las técnicas de caracterización utilizadas. Conforme se

incrementó el contenido de titanio, se dio la formación de una monocapa de TiO_2 como tal con algunos huecos. Para contenidos mayores, se formaron multicapas o cúmulos de titania en la superficie, siempre dejando algunos espacios sin recubrir, tal y como lo mostraron los resultados de la localización de los sitios ácidos de Lewis por medio del análisis de las bandas correspondientes a sitios asociados a la alúmina o las bandas de los sitios asociados a la titania. Como este método de preparación presentó clusters de TiO_2 a altos contenidos de titania, se decidió tomar la muestra F12 como prototipo para la síntesis de un catalizador de NiMo.

Serie B: Estos materiales presentaron un aumento importante en el área hasta contenidos del 20% de titania en la formulación. Por lo que en una primera etapa, el titanio añadido se pierde en la red de la alúmina por la formación de enlaces Al-O-Ti-O-Al, los cuales no fueron detectados por la espectroscopía RAMAN. Este proceso se reafirma por la poca variación que presentaron estos materiales en el Potencial ZETA. Al incrementarse un poco la cantidad de titanio en la formulación, se presentan, al igual que para la serie F, estructuras tipo isla y monocapa. Para altos contenidos, como lo muestran el espectro RAMAN y los resultados de DRX, para la muestra B35 ya se tienen conglomerados mayores a los 40 Å (multicapas). Pero al igual que la serie F, estos materiales presentaron espacios superficiales sin recubrir. En este método se decidió tomar a la muestra B14 y B35 como prototipos para la síntesis de catalizadores de NiMo.

Serie R: De los resultados de potencial ZETA, se podría decir que este método presentó un buen recubrimiento. Sin embargo, los experimentos de DRX y RAMAN, indicaron que rápidamente se estaban generando cúmulos de titania. La localización de los sitios ácidos por medio de IR indicó que para esta metodología la participación de sitios asociados a la alúmina fue mayor. Estos resultados indican que en esta metodología se generan rápidamente cúmulos de gran tamaño, dejando espacios si recubrir y sin la participación de pequeñas islas de Ti.

Serie H: Las caracterizaciones de estos materiales mostraron que también es un método donde se generan rápidamente cúmulos de titania en la superficie de la alúmina. Sin

embargo, la formación de estos cúmulos no se da tan claramente a bajos contenidos de titania. Además, los experimentos de IR de piridina mostraron que la superficie contaba con la participación, más o menos homogénea de sitios ácidos de Lewis asociados a la alúmina y a la titania. Como para la muestra con contenido de 12% de titania, no se habían formado claramente los cúmulos, se decidió tomar esta muestra como uno de los prototipos para la síntesis de los catalizadores.

Serie E: De las caracterizaciones de estos materiales se pudo notar que las propiedades físicas y químicas fueron muy semejantes a las de la alúmina. Quizá por la pérdida de precursor de titanio por arrastre durante la incorporación de este a la alúmina. Por tal motivo se descartaron estos materiales como prototipos.

De acuerdo a lo anterior, los soportes prototipo son: F12, H12, B14 y B35.

3.12 DISCUSIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las caracterizaciones de sulfuración a temperatura programada mostraron que todos los catalizadores se sulfuraron en dos etapas. La primera etapa se asigna a la sulfuración del Mo^{VI} por medio del intercambio O-S dando como resultado oxisulfuros de Mo^{VI} . Después ocurre la reducción del Mo^{VI} a Mo^{IV} y se realiza la sulfuración del Mo^{IV} (segunda etapa). También se pudo notar que los catalizadores que más se sulfuraron fueron aquellos que estaban soportados en F12 y B35. Muestras que presentaron una formación más fácil de especies de azufre asociadas a los sitios de borde de los cristalitos de Mo. Esto debido a que presentaron temperaturas inferiores en la transición de las dos etapas de sulfuración. Para todos los catalizadores de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ la transición entre las dos etapas de sulfuración fue más rápida que en los catalizadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ quizá debido a que en estos últimos la interacción del soporte con la fase activa es mas fuerte⁽⁴³⁾.

En los termogramas de TPR-S, la región I, es asociada a la reducción de especies de azufre, identificadas como S_x asociadas a los sitios activos. Los resultados hicieron notar que las muestras soportadas en las muestras F12 y B35 presentan el máximo del pico de esta primera región a temperaturas inferiores implicando una la reducibilidad más rápida.

En las pruebas de actividad de la HDS del DBT se encontró que la ruta que siguieron todos los catalizadores fue a través de la hidrogenólisis del enlace C-S para producir el bifenilo (ruta de desulfuración directa), mientras que la conversión de DBT alcanzada (una medida de la actividad catalítica) mostró que la actividad siguió el siguiente orden NiMo/F12>NiMo/B35>NiMo/H12>NiMo/B14>NiMo/Al₂O₃. Los resultados de actividad coinciden con la fácil generación de especies de azufre (TPS), así como con la reducibilidad de estas (TPR-S). También coinciden con el comportamiento en la densidad de sitios ácidos de los soportes. Este comportamiento siguió la tendencia TiO₂>>>F12≡B35>H12>Al₂O₃, la cual es una medida de la dispersión de la titania en la superficie. Por tanto, se podría decir que la actividad catalítica de HDS de DBT fue influenciada por la composición superficial del soporte. Este comportamiento en la composición superficial, favoreció la disminución de la interacción entre la fase activa y el soporte, generando más fácilmente los sitios activos. La HDS de DBT por desulfuración directa ocurren según Daage⁽⁴⁵⁾ en los sitios de borde (edge).

Para la reacción de HDS de GasOil se pudo observar la siguiente tendencia: NiMo/F12> NiMo/H12> NiMo/B14> NiMo/B35. Esta tendencia difiere con los resultados de la HDS de DBT. Varios autores^(36,39,44) han presentado este tipo de diferencias y han explicado que para la HDS del Gasoil es necesario la presencia de sitios de hidrogenación tipo Rim⁽⁴⁴⁾ que rompan el efecto estérico de los grupos metilo de los compuestos DBT metil-substituidos. Por los resultados, se podría decir que en la serie B no se formaron este tipo de sitios.

Exceptuando la muestra soportada en H12, la HDN de piridina mostró la misma tendencia del HDS de GO.

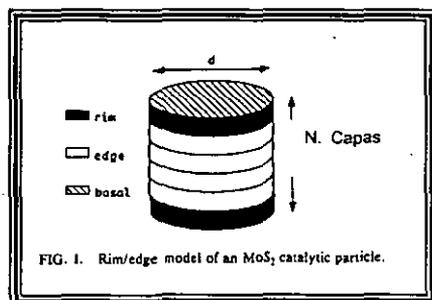


FIGURA 3.12.1: Modelo Rim/Edge para una partícula de MoS₂. Fuente: Daage M. and Chianelli R. R. Journal of Catalysis 149, 414-427 (1994).

3.13 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. González Peña Verónica, "Estructura y reactividad de catalizadores sobre Zr-MCM-41 en reacciones de hidrot ratamiento", Tesis de Maestría, UNICAT, Fac. Química U.N.A.M., México D.F. 2000.
2. Zhaobin W., Qin X. And Xiexian G. *Appl. Catalysis* 75 (1991) 179-191.
3. Ramírez J., Ruiz-Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M. and Breyse M. *Appl. Catalysis* 93 (1993) 163-180.
4. Damyanova S., Spojakina A., Jiratova K. *Appl. Catalysis* 125 (1995) 257-269.
5. Gil Llambías F. J., Bouyssieres L., López Agudo A. *Appl. Catalysis* 65 (1990) 45-52.
6. Gil Llambías F.J., Escudey A.M., Fierro J.L and López Agudo A. *J. Catal.* 95, (1985) 520-526.
7. Gil Llambías F.J., Escudey A.M., López Agudo A. and García Fierro J.L *J. Catal.* 90, (1985) 323-328.
8. Hernández Ortiz José A. "Caracterización de los óxidos de titanio y aluminio para su uso como soportes catalíticos" Tesis de licenciatura, UNICAT, Fac. de Química, U.N.A.M. 1995.
9. C.H. Kline and V. Turkevich. *J Chem. Phys.*, Num. 7,12 (1944) 300.
10. Primet M., Pichat P. and Mathieu M.V, *J. Phys. Chem.*,75 (1971) 1216.
11. Primet M., Pichat P. and Mathieu M.V., *J. Phys. Chem.*,75 (1971) 1221.
12. Knözinger H., *Adv. Catal.*, 25 (1976) 184.
13. Busca G "The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopy methods. An attempt at systematization" *Phys. Chem. Chem. Phys* 1999, 1, 723-736.
14. Connell, G., and Dumesic, J. A., *J. Catal.* 102, (1986) 216.
15. Can S.S., Watches I. E., Mural L. L., Wang L. and Hall W. K. *J. Phys. Chem.* 88, (1984) 5831.
16. Stencel, M.J. "Raman Spectroscopy for Catalysis" Burton Davis Eds. P. 66 Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
17. Busca G., Ramis G., Gallardo J.M., Sánchez E., and Piaggio P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, (1994) 3181.

18. Yi L., Ramis G., Busca G., and Lorenzelli V., *J. Mater. Chem.* 4, (1994) 1755.
19. Ramirez J. and Gutierrez Alejandro A. J. *Of Catalysis* 170, (1997) 108-122.
20. Arnoldy P., Van Den Heijkant J. A. M., De Bok G.D. and Moulijn J.A. *J. Catal.* 92, (1985) 35-55.
21. Arnoldy P., De Booy L., Scheffer B., and Moulijn A., *J. Catal.* 96, (1985) 122-138.
22. Scheffer B., Mangnus P. J., and Moulijn J. A. *J. Catal.* 121, (1990) 18-30.
23. Arnoldy P., Francken M., Scheffer B. and Moulijn J.A. *J. Catal.* 92, (1985) 381.
24. Scheffer B., Dekker N. J. J., Mangnus P. J. and Moulijn J. A. *J. Catal.* 92, (1985) 35.
25. Scheffer B., Dekker N. J. J., Mangnus P. J. and Moulijn J. A. *J. Catal.* 121, (1990) 31-46.
26. Cedeño L., Ordóñez L., Cuevas R. y Ramírez J. 1997, "Estudio del proceso de activación de catalizadores Mo/Al₂O₃ para HDT", *Actas del XVI S. Iberoamericano de catálisis*.
27. Cedeño L., Ordóñez L., y Ramírez J. *Avances en Ingeniería Química* 8 (3), (1998) 98-101.
28. Ordóñez López Luis Carlos, "Estudio del grado de sulfuración-activación de catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre Al₂O₃ y TiO₂", *Tesis de licenciatura UNICAT, Facultad de Química U.N.A.M., México D.F.* 1998.
29. Mangnus P.J., Bos A. and Moulijn J.A. *J. Catal.* 146, (1994) 437-448.
30. Nag N. K., Fraenkel D., Moulijn J. A. and Gates B. C. *J. Catal.* 66, (1980) 162-170.
31. Zhaobin W., Xin Qin, Guo Xiexian, Grange P. and Delmon B, *Appl. Catalysis*, vol 63, (1990) 305-317.
32. Olguin E., Vrinat M., *Appl. Catalysis* 170 (1998) 195-206
33. Valérie Meille, Emmanuelle Schulz, Marc Lemaire and Michel Vrinat, *J. Catal.* 170, (1997) 29-36.
34. Olguin E., Vrinat M., Cedeño L., Ramírez J., Borque M., López-Agudo A., *Appl. Catalysis* 165 (1997) 1-13.
35. Pophal C., Kameda F., Hoshino K., Yoshinaka S., K Segawa, *Catal. Today* 39 (1997) 21-32.

36. Chunshan Song and Kondam Madhusudan Reddy, "Mesoporous Zeolite-Supported CoMo Catalyst for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene in Distillate Fuels" Symposium on Removal of Aromatics, Sulfur and Olefins from Gasoline and Diesel Orlando, FL, August 25-29, 1996.
37. Guevara Lara Alfredo, "Caracterización y evaluación cinética en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores de NiMo depositado sobre óxidos modificados por ZrO_2 " Tesis de maestría, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Ingeniería Química, UAM-I. 1999.
38. Benitez A., Ramírez J., Vázquez A., Acosta D., López Agudo A., Appl. Catalysis 133 (1995) 103-119.
39. Lecrenay Emmanuel, Sakanishi Kinya, Mochida Isao. Catal. Today 39 (1997) 13-20.
40. Borque M.P., López-Agudo A., Olgún E., Vrinat M., Cedeño L., Ramírez J., Appl. Catalysis 180 (1999) 53-61.
41. Boorman P.M., Chong K., Kidd R. A. and Lewis J. M. J. Catal. 128 (1991) 537-550.
42. Kuchi Okawa, Atsushi, Satsuma, Tadashi Hattoshi and Yuochi, "Catalytic Science and Technology", vol. 1, 1991, pp 507-508.
43. Yoshinaka S., Segawa K. Catal. Today 45 (1998) 293-298.
44. Lecrenay Emmanuel, Sakanishi Kinya, Nagamatsu Tomoshige, Mochida Isao, Suzuka Teruo. Appli. Catalysis 18 (1998) 325-330.
45. Daage M. and Chianelli R. R. J. of Catal. 149, (1994) 414-427.

CONCLUSIONES

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

CONCLUSIONES

SOPORTES

El método mediante el cual se realiza la etapa de hidrólisis, para la síntesis de los soportes catalíticos de alúmina recubiertos con titania, afecta de manera importante en la dispersión de la titania sobre la superficie de la alúmina.

El carácter dinámico de la hidrólisis hace que los soportes preparados por el método fluidizado y a partir de la boehmita, presenten la mayor dispersión, favorecida por un mejor contacto de la partícula de alúmina impregnada con el precursor de titania y la corriente de aire rica en H₂O.

El recubrimiento de la alúmina por parte de la titania en las series preparadas por medio de una hidrólisis dinámica (fluidizado y de boehmita) se da principalmente por formaciones tipo islas y monocapas, mientras que en las series preparadas con una hidrólisis estática (métodos rotavapor y humidificado), el recubrimiento se realiza por multicapas. En todos los métodos se obtiene un recubrimiento parcial de la superficie.

Claramente se pudo notar en este trabajo que la cantidad de sitios ácidos de Lewis presentes en al superficie de los soportes, relacionados a la incorporación de la titania, se incrementa con la cantidad de titania dispersa en la superficie.

CATALIZADORES

Con este trabajo se pudo notar claramente que los catalizadores sintetizados con soportes compuestos de TiO₂-Al₂O₃ presentan una mejor sulfuración que los catalizadores soportados en alúmina sola, atribuible a las propiedades REDOX de la titania.

El grado de sulfuración y la reducibilidad de los catalizadores está relacionado con la cantidad de titania presente en la superficie. Las especies de $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$ situadas sobre los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con una titania más dispersa (mayor número de sitios ácidos de Lewis), se pueden convertir mucho más fácil a $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{S}_2$ por sulfuración y reducción, que los catalizadores soportados en muestras con una titania poco dispersa (baja cantidad de sitios Lewis).

La actividad catalítica es resultado de los cambios en las interacciones entre el soporte y la fase activa. Mayores grados de sulfuración (evaluaciones de TPS) y menores temperaturas de reducción de sulfuros (evaluaciones de TPR-S) implican una mayor actividad catalítica. Por tanto, el papel que tiene la titania en la mejora del mecanismo de la reacción de HDS, es el de aumentar la generación en la cantidad de especies sulfuradas en la superficie, las cuales son las responsables de la actividad catalítica.

APÉNDICES

APÉNDICE A: FORMAS DE ENLACE DE LA PIRIDINA

En este apéndice se habla brevemente de las maneras en que la piridina, una molécula ligeramente básica, se enlaza en una superficie con sitios ácidos.

Las interacciones típicas de la molécula de piridina se muestran en la figura AA.1. La especie I representa la interacción típica de Lewis, donde la base se coordina en un sitio ácido de Lewis ubicado en la superficie del sólido. La especie II se origina cuando la interacción ácido-base es muy débil, y solamente se realiza un enlace por puente de hidrógeno. La especie IV se da por la interacción ácido-base del sitio Brønsted, con una transferencia total del OH del sitio ácido a la base, resultando de esta transferencia la formación del ácido conjugado. La especie III es una especie intermedia entre la especie II y IV, ya que en este caso la transferencia del protón es parcial resultando la formación de un enlace de hidrógeno simétrico, con el protón localizado aproximadamente a la mitad de la base y del ácido conjugado con la base. La especie V, presenta un comportamiento similar al de la especie III⁽¹⁾.

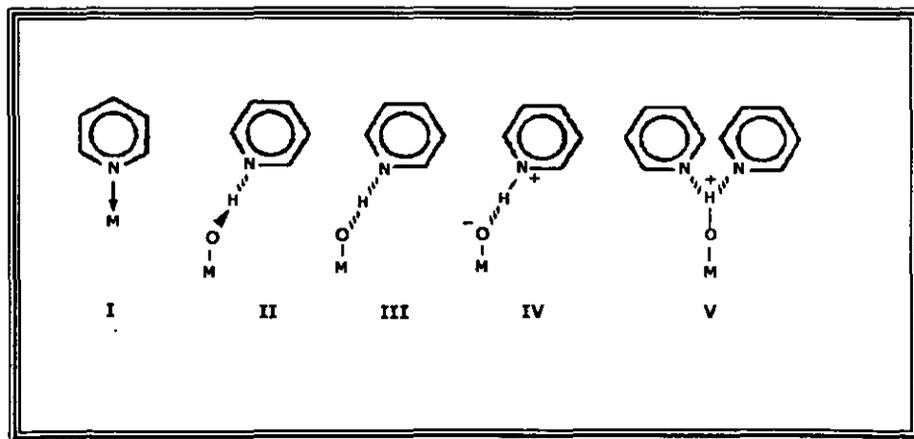


FIGURA AA.1: Formas de enlazamiento de la piridina

1. Busca G. "The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopy methods. An attempt at systematization" Phys. Chem. Chem. Phys 1999, 1, 723-736

APÉNDICE B: RECUBRIMIENTOS POR Ti.

En este apéndice se presenta las formas de recubrimiento del Ti en la superficie de la alúmina según Boorman⁽¹⁾ y Kuichi⁽²⁾.

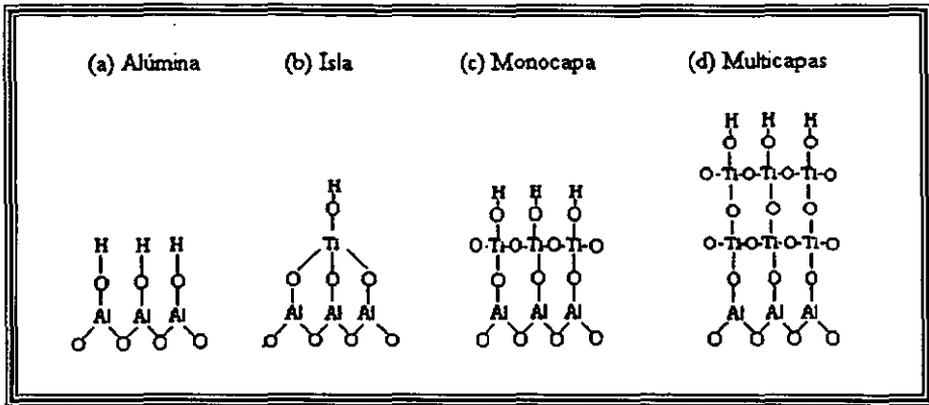


FIGURA AB.1: Formas de recubrimiento del Ti en la superficie de la alúmina.

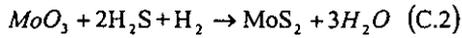
1. Boorman P.M., Chong K., Kidd R. A. and Lewis J. M. J. Catal. 128 (1991) 537-550
2. Kuchi Okawa, Atsushi, Satsuma, Tadashi Hattoshi and Yuochi, "Catalytic Science and Technology", Vol. 1, 1991, pp 507-508.

APÉNDICE C: CÁLCULO DEL GRADO DE SULFURACIÓN TOTAL.

El grado de sulfuración total se define como la relación existente entre el consumo total de H₂S experimental ($C_{H_2S \text{ exp}}$) y el consumo total de H₂S teórico ($C_{H_2S \text{ Teo}}$), estos consumos están referidos al H₂S necesario para sulfurar todas las especies sulfurables de catalizadores, expresándose de la forma siguiente:

$$GST[\%] = (C_{H_2S \text{ exp}} / C_{H_2S \text{ Teo}}) * 100 \quad (C.1)$$

El $C_{H_2S \text{ Teo}}$ se calcula de acuerdo al requerimiento estequiométrico de H₂S, suponiendo que sólo se sulfuran las especies de Mo y Ni, de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



ANEXOS

ANEXO I: BANDAS DE IR DE PIRIDINA ADSORBIDA

En este anexo se muestran las bandas más importantes para las vibraciones 8a y 19b de la piridina registradas en los espectros de IR que fueron tomados a distintas temperaturas de desorción. Además, se muestra una tabla de la intensidad de la banda correspondiente a la vibración 19b normalizada con el área del soporte. Al final se muestran los espectros de piridina adsorbida en las muestras F12, E12, B35 y R12.

TABLA AI.1: Bandas de piridina adsorbida en TiO₂

Vibración	8a		19b	
	Temperatura (°C)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)
Ambiente	1605	2.275	1445	2.340
	1575	1.868		
150	1606	2.104	1446	2.155
	1575	1.818		
250	1611	1.904	1449	1.783
	1575	1.600		
350	1611	1.869	1449	1.704
450	1613	1.681	1449	1.499

TABLA AI.2: Bandas de piridina adsorbida en Al₂O₃

Vibración	8a		19b	
	Temperatura (°C)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)
Ambiente	1613	0.409	1445	0.728
	1593	0.443		
150	1615	0.537	1449	0.676
	1594	0.465		
250	1620	0.434	1451	0.545
	1614	0.454		
350	1624	0.455	1455	0.432
450	1624	0.330	1457	0.403

TABLA AI.3: Bandas de piridina adsorbida en H6

Vibración	8a		19b		
	Temperatura (°C)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)
Ambiente		1614	1.018	1447	1.449
		1594	1.006		
		1577	0.906		
150		1614	0.938	1449	1.213
		1577	0.804		
250		1619	0.724	1453	0.783
350		1623	0.703	1455	0.754
450		1625	0.677	1457	0.723

TABLA AI.4: Bandas de piridina adsorbida en H12

Vibración	8a		19b		
	Temperatura (°C)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)
Ambiente		1607	0.500	1447	0.707
		1577	0.398		
150		1609	0.589	1449	0.685
		1577	0.503		
250		1618	0.371	1451	0.512
		1610	0.383		
350		1611	0.310	1455	0.449
450		1611	0.259	1455	0.384

TABLA AI.5: Bandas de piridina adsorbida en H18

Vibración	8a		19b		
	Temperatura (°C)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)
Ambiente		1605	0.861	1445	1.285
		1594	0.863		
		1577	0.808		
150		1608	0.913	1449	1.057
		1577	0.818		
250		1609	0.688	1449	1.010
350		1605	1.037	1449	0.824
450		*****	*****	1451	0.717

TABLA AI.6: Bandas de piridina adsorbida en F12

Vibración	8a		19b		
	Temperatura (°C)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)
Ambiente		1606	1.148	1445	1.570
		1595	1.086		
		1578	1.015		
150		1610	0.919	1449	1.145
		1577	0.730		
250		1619	0.846	1449	1.076
		1611	0.888		
		1577	0.751		
350		1624	0.786	1451	0.862
		1614	0.769		
450		1625	0.765	1451	0.782
		1613	0.722		

TABLA AI.7: Bandas de piridina adsorbida en B35

Vibración	8a		19b		
	Temperatura (°C)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)
Ambiente		1604	1.132	1445	1.437
		1596	1.087		
		1577	1.029		
150		1607	1.113	1447	1.321
		1574	0.981		
250		1619	1.015	1447	1.181
		1605	1.127		
		1579	0.983		
350		1620	0.926	1447	1.009
		1607	0.957		
450		1624	0.927	1453	0.911
		1614	0.919		

TABLA AI.8: Bandas de piridina adsorbida en E12

Vibración Temperatura (°C)	8a		19b	
	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)
Ambiente	1614	0.736	1449	0.978
	1594	0.719		
	1579	0.646		
150	1614	0.578	1451	0.768
	1580	0.507		
250	1616	0.529	1453	0.720
	1579	0.524		
350	1624	0.430	1455	0.575
	1580	0.500		
450	1623	0.416	1457	0.549
	1579	0.427		

TABLA AI.9: Bandas de piridina adsorbida en R12

Vibración Temperatura (°C)	8a		19b	
	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)	Posición (cm ⁻¹)	Intensidad (u.a.)
Ambiente	1640	0.814	1545	0.755
	1619	0.829	1491	1.052
				1447
150	1640	0.704	1545	0.679
	1619	0.712	1493	0.894
				1452
250	1640	0.521	1544	0.523
	1619	0.522	1493	0.638
				1453
350	1640	0.686	1544	0.663
	1624	0.686	1494	0.750
450	1638	0.917	1542	0.926
	1624	0.931	1492	0.958

TABLA AI. 10: Bandas correspondientes a la vibración 19b de la piridina adsorbida, normalizadas

Intensidades Normalizadas			
Area (m²/g)	135	225	192
Temperatura (°C)	TiO₂	Al₂O₃ Catapal B	H6
25	0.01733	0.00324	0.00755
150	0.01596	0.00300	0.00632
250	0.01321	0.00242	0.00408
350	0.01262	0.00192	0.00393
450	0.01110	0.00179	0.00377

Intensidades Normalizadas					
Area (m²/g)	193	189	186	262	214
Temperatura (°C)	H12	H18	F12	E12	B35
25	0.00366	0.00680	0.00844	0.00373	0.00671
150	0.00355	0.00559	0.00616	0.00293	0.00617
250	0.00265	0.00534	0.00578	0.00275	0.00552
350	0.00233	0.00436	0.00463	0.00219	0.00471
450	0.00199	0.00379	0.00420	0.00210	0.00426

TABLA AI.11: Vibraciones 19b y 8a de la piridina enlazada en TiO₂.
 Fuente: M.Primet, P. Pichat and M. V. Mathieu J. Phys. Chem., 75 (1971) 1221.

Catalyst	Temperature of evacuation, °C	19b	8a
Anatase A ₁	200	1440	1600
		↓	↓
		1445 (300°)	1610 (300°)
Anatase A ₂	400	1440	1605
		↓	↓
		1445 (400°)	1610 (450°)
Rutile R ₁	200	1440	1600
		↓	↓
		1445 (350°)	1610 (450°)
Rutile R ₂	400	1440	1605
		↓	↓
		1445 (500°)	1610 (500°)
Anatase A ₁	200	1440	1600
		↓	↓
		1445 (350°)	1610 (350°)
Anatase A ₂	400	1440	1605
		↓	↓
		1445 (400°)	1610 (450°)
Rutile R ₂ and Anatase A ₂	200 and 400	1440 (200°)	1600
			↓
			1605 (200°)

TABLA AI.12: Vibraciones 19b y 8a de la piridina enlazada en Al₂O₃.
 Fuente H. Knözinger, Adv. Catal., 25 (1976), 184.

Soporte	Temp. de Pretratamiento (°C)	Temperatura de desorción (°C)	Vibración 19 b (cm ⁻¹)	Vibración 8a (cm ⁻¹)
γ-Al ₂ O ₃	650	RT	-----	1615
		250	-----	1620
γ-Al ₂ O ₃	500	150	1453	1623
		500	1456	1623
γ-Al ₂ O ₃	500	100	1457	1615

ANEXO II: Fases cristalinas (DRX)

TABLA AII.1: Fases, ángulos de difracción, planos cristalinos e intensidades relativas

Cristal	Ficha	2θ	Intensidad	h k l
γ -Alúmina	10-0425	37.60	80	311
		39.50	50	222
		45.86	100	400
		67.03	100	440
TiO ₂ Anatasa	21-1272	25.28	100	101
		24.02	35	200
		37.80	20	004
		47.88	35	200
		53.89	20	105
TiO ₂ Rutilo	21-1276	27.44	100	110
		38.08	50	101
		54.32	60	211
		69.00	20	301
TiO ₂ Brokita	29-1360	25.34	100	120
		25.68	80	111
		30.80	90	121
		48.01	30	231

Fuente: Tarjetas publicadas por la American Society for Testing Materials (ASTM).

ANEXO III: HDS de DBT,

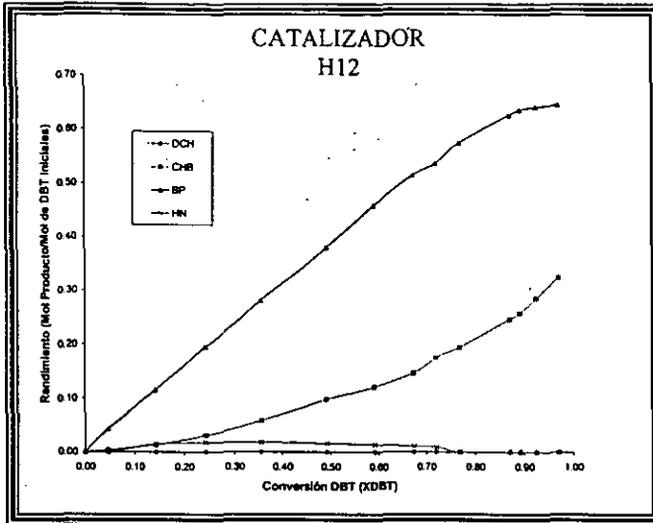
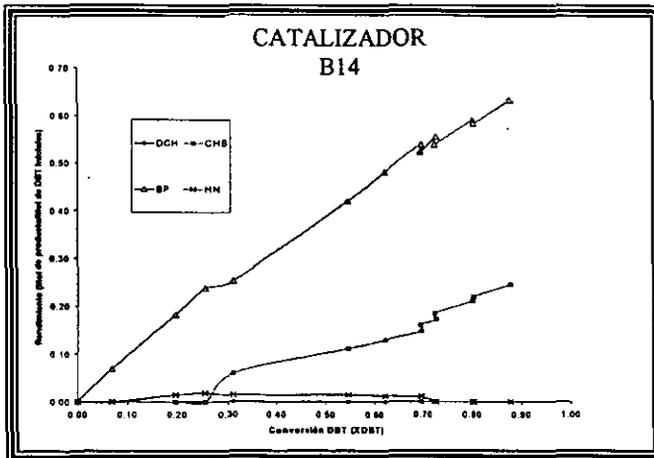


FIGURA AIII.1: Comportamiento del rendimiento en función de la conversión de DBT para el catalizador NiMo/H12 @ 320°C.



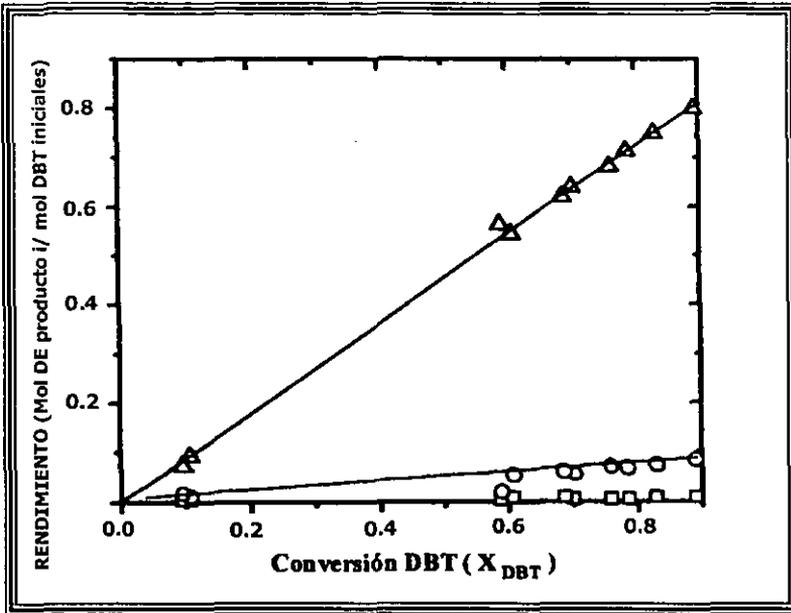


FIGURA AIII.3: Comportamiento del rendimiento en función de la conversión de DBT para el catalizador NiMo/Al₂O₃ comercial.

Cuadrado: BCH

Circulo: CHF

Triángulo: Bifenilo

Fuente: Guevara Lara A. "Caracterización y evaluación cinética en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores NiMo depositado sobre óxidos modificados por ZrO₂". Tesis de maestría, UAM-I. México 1999.