

10 00579

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTUDIO DE CATALIZADORES DE Mo SOBRE TITANIA Y
ALÚMINA MODIFICADAS CON Nb PARA REACCIONES DE
HDS."

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA
(PROCESOS)

PRESENTA:

ALMA ROSA ROMERO AGUILAR

NOTA: APARECE UN PUNTO EN TODA
LA TESIS.

MÉXICO DF

JULIO 2002



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 Designado

Presidente	Dr. Francisco Pedraza Archila
Primer Vocal	Dra. Julia Aguilar Pliego
Secretario	Dr. Rafael Herrera Nájera
Primer Suplente	Dr. Gustavo Fuentes Zurita
Segundo Suplente	Dr. José Saniger Blesa

Director de Tesis: Dr. Luis Cedeño Caero

Lugar donde se desarrolló la tesis:

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM

*A mis padres, hermanos
Por brindarme su apoyo y su cariño*

*A ti Omar
Por tu amor que me impulsa siempre a
seguir adelante*

Gracias

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Dr. Luis Cedeño Caero por su apoyo en la realización esta tesis.

A los miembros del jurado por sus comentarios hechos para mejorar este trabajo.

A la M. en C. Leticia Baños por las pruebas de DRX.

Al Ing. Rafael Iván Puente Lee por la realización de las pruebas de Microscopía.

A todos los profesores de la UNICAT por estar siempre dispuestos a compartir sus conocimientos.

A mis compañeros de laboratorio por su amistad.

Y a todos aquellos que siempre han estado conmigo

INDICE

I.	Resumen	1
II.	Introducción	4
III.	Antecedentes	7
IV.	Desarrollo Experimental	
	4.1 Preparación de soportes	20
	4.1.1 Nb ₂ O ₅ /TiO ₂ y Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	21
	4.1.2 Soportes mixtos Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	23
	4.1.3 Nb ₂ O ₅	25
	4.2 Preparación de catalizadores	26
	4.3 Caracterización	26
	4.3.1 Análisis Textural	27
	4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	27
	4.3.3 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS)	28
	4.3.4 Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada (TPR-S)	28
	4.3.5 Microscopía de Barrido (SEM)	28
	4.3.6 Espectroscopía Raman	29
	4.4 Pruebas de Actividad Catalítica	29
	4.5 Adsorción de Piridina	29
V.	Resultados Experimentales	31
	5.1 Caracterización de Nb ₂ O ₅ (X%)/TiO ₂ (mixtos)	32
	5.2 Caracterización de Nb ₂ O ₅ (X%)/TiO ₂	46
	5.3 Caracterización de Nb ₂ O ₅ (X%)/Al ₂ O ₃	55
	5.4 Caracterización de Catalizadores	59
	5.5 Reacción de tiofeno	64
	5.6 Acidez	72
VI.	Discusión General y Conclusiones	89
	Apéndice	

RESUMEN

I. RESUMEN

El aumento en los índices de contaminación reclama la producción de combustibles con menor cantidad de elementos contaminantes, como lo es el azufre. Lo anterior se puede conseguir mejorando los catalizadores de hidrotratamiento (HDT); de ahí la importancia de este trabajo, en donde se propone combinar las propiedades del niobio con soportes tales como titania y alúmina incorporando molibdeno como fase activa, con el objetivo de obtener un catalizador que actúe más eficientemente en las reacciones de HDS.

Para cumplir con el objetivo de este trabajo se prepararon óxidos mixtos de Nb-TiO₂-1, así como titania y alúmina recubierta con niobio (Nb/TiO₂ y Nb/Al₂O₃) por el método de impregnación incipiente. Las muestras de Nb-TiO₂, Nb/TiO₂ y Nb/Al₂O₃ se prepararon con diferentes contenidos de niobio: 0, 2, 4 y 6%. Posteriormente impregnaron con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, se secaron y calcinaron, para así obtener los catalizadores finales.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas: Análisis Textural, Difracción de Rayos X (DRX), Raman, Reducción a Temperatura Programada de los óxidos y de las muestras sulfuradas. Las propiedades ácidas de las muestras se obtuvieron a partir del análisis de los espectros infrarrojos de la adsorción de piridina. Asimismo se hicieron pruebas de actividad catalítica para la hidrodesulfuración de tiofeno en un microreactor diferencial.

El análisis textural de las muestras indican que todas ellas tienen propiedades adecuados para ser utilizadas como soportes de catalizadores para HDT. Los resultados de DRX y Raman indican únicamente la presencia de la fase anatasa y de alúmina, lo cual sugiere buena dispersión del niobio.

La medición de la acidez superficial muestra que el molibdeno sustituye los sitios ácidos Lewis de la titania por sitios Brønsted y además el niobio promueve la formación de este tipo de sitios.

Los resultados de actividad catalítica muestran que los catalizadores mixtos tienen una actividad menor a los recubiertos con niobio, lo cual se explica por el aumento en la capacidad de reducción de las especies sulfuradas, determinada por pruebas independientes de reducción.

De lo anterior se concluye que:

La forma en la cual el niobio se incorpora a los catalizadores de Mo/TiO₂ afecta significativamente la actividad catalítica para HDS. Al incorporar la fase activa sobre los soportes mixtos se obtiene un catalizador con baja actividad catalítica, mientras que la deposición de niobio sobre la superficie de la titania promueve la actividad de la fase activa (MoS₂). Esto parece deberse a que se facilita la creación de una mayor concentración de vacancias aniónicas de sulfuro de molibdeno, las cuales son los responsables de los sitios activos en las reacciones de HDS.

El método de incorporación del niobio también afecta la distribución de los sitios ácidos de Brønsted, ya que estos se detectan en los soportes mixtos mientras que en los soportes mixtos no se observa este tipo de acidez.

INTRODUCCIÓN

II. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han incrementado la demanda de combustibles menos contaminantes, lo que ha traído como consecuencia cambios en la industria de la refinación del petróleo. Un método práctico para aumentar la calidad de los combustibles es optimizar las unidades de hidroprocesamiento o hidrotratamiento.

El hidroprocesamiento o hidrotratamiento es un proceso catalítico heterogéneo en donde el crudo se pone en contacto con hidrógeno a presiones y temperaturas elevadas con el fin de remover impurezas, principalmente azufre y nitrógeno. Además, este proceso convierte los compuestos aromáticos a sus correspondientes componentes nafténicos para obtener gasolinas y diesel dentro del rango requerido. Por lo anterior, todos los progresos que se tengan en este ámbito son de gran importancia, ya que hacen posible el abatimiento de la contaminación como consecuencia de una hidrodeshulfuración más eficiente.

Considerando el incremento en las regulaciones de la emisión de gases de SO_x y NO_x productos del quemado de combustibles derivados del petróleo y de que los catalizadores convencionales para el hidrotratamiento no son lo suficientemente efectivos para remover heteroátomos, los estudios enfocados al mejoramiento de los catalizadores para hidrodeshulfuración siguen siendo un campo atractivo en la investigación.

En la última década se han desarrollado nuevas formulaciones de catalizadores industriales, por ejemplo en los catalizadores de NiMo y CoMo soportado en alúmina se ha variado el contenido de molibdeno y se han adicionado otros elementos tales como el fósforo (Clausen y colaboradores 1996). También se han realizado estudios de catalizadores soportados en titania (Shimada 1988,

Jehng y Wachs 1990, Debnath 1992) con el fin de obtener materiales con una mayor estabilidad y actividad en reacciones de hidrodesulfuración (HDS).

Uno de los metales interesantes por su efecto en las propiedades de los catalizadores de HDS es el niobio. Un estudio relacionado con este tema es el de Weissman y col. (1992, 1994) quienes han encontrado que los catalizadores para hidroprocesamiento a cuyos soportes se les incrementa la acidez superficial tienen una mayor actividad catalítica. En sus estudios Jehng y Wachs (1992, 1990) reportan que la adición de niobia a alúmina provoca un incremento en la acidez superficial del soporte, tanto cuando se deposita Nb_2O_5 sobre la alúmina como cuando se tienen óxidos mixtos.

Dada la gran importancia en desarrollar catalizadores de mayor calidad para la hidrodesulfuración y a las características del niobio se propone un soporte que combine las propiedades catalíticas de soportes como la titania y la alúmina con la niobia incorporando molibdeno como fase activa, con el objetivo de obtener un catalizador que actúe más eficientemente en las reacciones de HDS.

Referencias bibliográficas

- ♦ B.S: Clausen, H. Topsoe, F.E. Massoth, Catalysis Science and Technology, Vol. II, Springer, Berlin 1996.
- ♦ J. Datka, A. M. Turek, J.M. Jehng y I.E. Wachs, J. Catal., **135** (1992) 186
- ♦ J.G. Weissman, E.C. DeCanio and J.C. Edwards, Catal. Lett., **24** (1994) 113
- ♦ J.G. Weissman, E.I.Ko and S. Kaytal, Appl. Catal. A, **94** (1992) 45
- ♦ J.M. Jehng y I.E. Wachs, Catal. Today, **8** (1990) 37.
- ♦ Jeffrey G. Weissman, Catal. Today **28** (1996) 159-156

ANTECEDENTES

III. Antecedentes

Debido al aumento en las regulaciones de los contaminantes, las investigaciones referentes al mejoramiento de catalizadores para hidrotratamiento son de vital importancia. Los principales puntos de estudio para el desarrollo de nuevos catalizadores son la selección del precursor y el soporte, además de los procedimientos de sulfuración de la fase activa. Para esto se pueden usar una gran variedad de agentes sulfurantes tales como el sulfuro de hidrógeno, el disulfuro de carbón, el dimetildisulfuro, compuestos orgánicos puros y mezclas de moléculas que contienen sulfuros presentes en las fracciones de petróleo.

Muchos sulfuros metálicos catalizan las reacciones de hidroprocesamiento, el MoS_2 es uno de los más activos. Debido a que el MoS_2 es caro, se usa altamente disperso y soportado sobre un óxido metálico, usualmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos catalizadores tienen un gran uso en la refinación del petróleo para hacer combustibles limpios. La aplicación más importante involucra reacciones que remueven organosulfuros del petróleo por medio de una reacción con hidrógeno para formar H_2S e hidrocarburos.

Además del soporte y la fase activa, los catalizadores tienen aditivos los cuales pueden causar diversos efectos. En particular, actúan como modificadores del soporte y, probablemente, también de la fase activa. Algunos promotores tienen la función de incrementar la actividad de un catalizador convencional adicionando una pequeña cantidad de otra fase activa, tal como rutenio.

Entre los aditivos que han tomado importancia recientemente se encuentra el óxido de niobio. A pesar de que existen pocas diferencias en la electronegatividad y en los radios iónicos entre el niobio y sus vecinos de la tabla periódica, es interesante que el efecto como promotor o soporte y la naturaleza ácida de los

compuestos del niobio sean muy diferentes de los elementos que se encuentran a su alrededor (Zr, Mo, Ta, V) (Tanabe, 1991).

Entre los trabajos referentes a los cambios en las propiedades de los catalizadores a los cuales se les incorpora óxido de niobio se encuentra el de Tanabe (1991) quien encuentra que cuando se adicionan pequeñas cantidades de óxidos de niobio a catalizadores conocidos aumentan tanto la actividad catalítica como la selectividad, además de prolongar la vida del catalizador. Tanabe (1991) también ha encontrado que la acidez superficial del pentóxido de niobio hidratado corresponde a la acidez del ácido sulfúrico al 70%, y muestra alta actividad catalítica, selectividad y estabilidad en reacciones ácidas catalizadas donde participan moléculas de agua.

Uno de los soportes de interés en el campo de las reacciones de hidrotratamiento es la titania. A este respecto, Shimada (1998) ha realizado numerosos estudios acerca del molibdeno soportado en este óxido como catalizador para HDS y por medio de técnicas experimentales tales como espectroscopia RAMAN, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y Reducción a Temperatura Programada (TPR) ha logrado caracterizar estos soportes, encontrando que la fase activa es el MoS_2 . Sin embargo estos materiales tienen áreas específicas pequeñas comparadas con las áreas obtenidas cuando se usa alúmina.

Por otra parte la fase activa de la titania que es la anatasa posee una baja estabilidad térmica, esto provoca que el soporte de titania tenga pocas aplicaciones en el ámbito industrial. Sin embargo, cuando se cubre una alúmina comercial con titania se obtiene un soporte que ayuda a disminuir las desventajas de los soportes de titania pura (Zhaobin y col. 1991, Damyanova y col. 1995).

El efecto estabilizante del pentóxido de niobio se reafirma con el trabajo de Jehng y Wachs (1990), quienes reportaron que las sobrecapas superficiales en dos

dimensiones de la niobia interactúan fuertemente con la superficie de la titania haciendo a este soporte estable a altas temperaturas de calcinación (<1223K). Esta interacción provoca el retardo de transformaciones del estado sólido, por ejemplo, la transformación de la fase anatasa a rutilo, la formación de Nb_2O_5 cristalino o fases Nb-O-Ti así como una pérdida del área de los soportes de titania. Además la niobia superficial estabiliza las sobrecapas superficiales "metaestables" de vanadia en sólidos mixtos de vanadia-niobia/titania.

Referente a este tema, Debnath (1992) concluye que el dióxido de titanio existe en tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y broquita (ortorómbico). La anatasa y la broquita pueden transformarse irreversible y exotérmicamente a rutilo por métodos térmicos o mecánicos. Se ha realizado gran número de estudios (Shannon 1964 y 1965, Rao 1959) relacionados con el efecto de las impurezas en el cambio de fase de la anatasa. Estos indican que la transformación está influenciada por la naturaleza y la cantidad de impurezas presentes en el sistema. Sus reportes indican que la adición de Li^{+1} , Cu^{+2} , Co^{+2} favorece la transformación de la anatasa, mientras que la presencia de Nb_2O_5 , PO_4^{-3} y SO_4^{-2} dan resistencia a la anatasa para evitar la transformación.

De acuerdo a este concepto, el efecto acelerador del Cu^{+2} , Co^{+2} , y otros es debido a que estos iones se sustituyen por Ti^{+4} en la estructura de la anatasa, con la creación de vacancias de oxígeno. Contrario a esto, el efecto inhibitor del Nb_2O_5 , se debe a que la sustitución de Nb^{+5} reduce el número de vacancias de oxígeno (Shanon, 1964).

También se ha encontrado que el pentóxido de niobio ha sido usado como promotor en la remoción de NO, lo cual es necesario para reducir la contaminación ambiental (Tanabe, 1991). Los catalizadores más comunes para esta reacción son los de V_2O_5 soportados sobre TiO_2 , los cuales muestran una buena actividad cuando la reacción se lleva a cabo entre los 300 y 400°C. Sin

embargo en hornos de coking o plantas de calcinación usadas en la industria del acero, la temperatura de emisión de los gases es menor a los 300°C, por lo que el catalizador se debe activar a temperaturas más bajas. De acuerdo a Tanabe, (1991), la adición de Nb a V_2O_5/TiO_2 le da actividad a una temperatura más baja; adicionalmente, el Nb también es efectivo para estabilizar el catalizador y para incrementar su fuerza mecánica. El hecho de estabilizar el catalizador es particularmente importante en la titania ya que si esta cambia de fase anatasa a rutilo pierde sus propiedades catalíticas.

Brafali y colaboradores (1988) encontraron que la presencia de especies de óxidos sobre superficies metálicas es la causa de propiedades químicas inusuales, específicamente para metales soportados sobre titania. El estudio de estos catalizadores ha dado como resultado un mejor entendimiento del mecanismo SMSI (Strong metal-support interaction). Para la preparación de estos soportes es necesario tener en cuenta parámetros tales como la reducibilidad del soporte, el tamaño del cristal de los metales y la severidad del tratamiento de reducción. Así mismo mostraron que la niobia tiene un comportamiento parecido al de la titania y proponen el mismo mecanismo de interacción con el soporte para los dos óxidos. Un parámetro importante para la manipulación de la interacción metal-soporte es la concentración del soporte interactuante. Un óxido interactuante puede incorporarse en el otro para formar un sistema binario principalmente por dos caminos. El primero es depositándolo como una fase oxidada superficial sobre otro óxido (por ejemplo para la titania-sílica) en donde una fase oxidada se cubre con una capa delgada de otro óxido. La segunda forma consiste en precipitar ambos óxidos como un óxido mixto. En este caso los dos óxidos están presentes homogéneamente en el "bulk". Ambos métodos de preparación dan como resultado soportes que exhiben características del comportamiento SMSI. En su investigación Brafali impregna hasta 3 capas de niobia a la sílice obteniendo resultados óptimos y llega a la conclusión de que es mejor tener una sílice recubierta con una sola capa de niobia para tener altas áreas específicas y

actividad. Dentro de las caracterizaciones que realiza se tiene DRX y TEM, con la intención de conocer la dispersión de la niobia sobre la sílice pero no detectan una dispersión uniforme de la fase depositada a un nivel atómico, atribuyendo estos resultados a las limitaciones de esos métodos y a las bajas concentraciones de niobio.

Otro estudio realizado acerca de la niobia es el de Schneider (1994) donde se prepararon soportes de 20% de vanadia-titania dopados con 2-6% de niobia por un proceso sol gel en dos etapas, seguidas de secado supercrítico usando pentóxido de niobio en una solución metanólica. La caracterización se hizo por DRX, análisis térmico y espectroscopia de masas. Por medio de un análisis térmico determina que la calcinación a 500 °C no es suficiente para completar la remoción del solvente. Las propiedades catalíticas se estudiaron con la reducción selectiva de NO por NH₃. Schneider encontró que la titania en conjunto con la niobia genera sitios ácidos adicionales a valores de pK_a de 3.3, el cual fue el valor de acidez más bajo determinado para la titania. A temperaturas mayores de 1073 K se forma Nb₂TiO₇.

Para reacciones de isomerización de ciclopropano Okazaki y Okuyana (1984) muestran que a baja relación atómica Nb:Ti la titania/niobia impregnada es más activa que el óxido coprecipitado y atribuyen esta diferencia a que cuando la titania es impregnada con la niobia es mayor la acidez de Brønsted. Para remover NO usando NH₃ como agente reductor la actividad catalítica de la niobia soportada en titania es mucho mayor que soportada sobre alúmina, zirconia o sílice.

Por su parte Schmal (2000) reporta la actividad catalítica del Nb₂O₅ y del Nb₂O₅/Al₂O₃ para la conversión de n-heptano, encontrando que en la hidrogenación de n-heptano la selectividad mejora para el C₇= comparando estos catalizadores con los de Pt/Al₂O₃.

Recientemente, Passos (1998) también ha usado Nb_2O_5 como un promotor en catalizadores metálicos de platino soportados sobre SiO_2 o Al_2O_3 y encuentra que los catalizadores que contienen niobia son muy selectivos a la formación de olefinas en la conversión de n-heptano, además observan que los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ presentan una mayor estabilidad comparados con los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_5$ y $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_3$. Kunimor y colaboradores (1991) han reportado que los catalizadores promovidos por Nb_2O_5 tienen el efecto SMSI. Sin embargo la interacción metal con el Nb_2O_5 será función de la estructura molecular de las especies óxido metálicas superficiales y la cubierta superficial del óxido metálico.

En 1993 Jehng y Wachs prepararon catalizadores de óxido de niobio soportado en titania, zirconia y alúmina, mismos que caracterizaron por medio de espectroscopia Raman. Antes del análisis Raman el $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ y el $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ se calcinaron a 450°C por una hora y el $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 500°C por 12 horas. Se determinó que para $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, con menos de un 5% de Nb_2O_5 en peso, solo se presenta una banda fuerte a 980 y una débil a 883 cm^{-1} , asignándolas a los grupos octaédricos NbO_6 . Cuando se tiene 19% peso de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observan fases cristalinas de Nb_2O_5 , lo que muestra que la composición del catalizador es un parámetro crítico ya que influye en la formación de las diferentes estructuras de óxido de niobio (especialmente de las especies de óxido de niobio superficial). Asimismo, realizaron mediciones de acidez superficial del óxido de niobio soportado en alúmina por medio de adsorción de piridina. Con esto se encontró que al adicionar óxido de niobio a la alúmina se incrementaba el número y la fuerza de los sitios ácidos de Lewis y después de un 5% en peso de Nb_2O_5 estos empezaron a disminuir y se formaron sitios ácidos de Brönsted. La reactividad de estos catalizadores se estudió por medio de la reacción de oxidación de metanol, debido a que ésta es muy sensible a la naturaleza de los sitios superficiales presentes en los catalizadores óxidos. Se encontró que el soporte influye

fuertemente en la selectividad y reactividad. Se observó que la titania y zirconia fueron prácticamente inactivas, aunque con la zirconia se incrementó la selectividad hacia productos ácidos. Sin embargo, el óxido de niobio soportado en alúmina fue extremadamente activo para la conversión de metanol.

Jehng y Wachs (1993) determinaron que la naturaleza de la fase de óxido de niobio soportado, es influenciada por la temperatura de calcinación encontrando que se requieren temperaturas de calcinación moderadas, 350-500 °C, para descomponer los precursores de óxido de niobio (oxalatos, etóxidos) y formar las especies de óxido de niobio superficiales. A temperaturas de calcinación menores los precursores no se descomponen completamente y en consecuencia no reaccionan con los hidroxilos superficiales para formar las especies de óxido de niobio superficiales. Sin embargo, a temperaturas de calcinación mayores a los 600°C se puede provocar una disminución del área específica de los óxidos soportados.

Weissman y colaboradores (1996) prepararon catalizadores para hidroprocesamiento de níquel-molibdeno soportados sobre Niobia/alúmina y encontraron que al usar este catalizador en la hidrodesulfuración de gasóleos, la remoción de azufre se incrementó de acuerdo a la cantidad de niobia presente en el catalizador, pero empieza a disminuir cuando se tiene más de un 5% peso de Nb_2O_5 . Estos incrementos de actividad los atribuyen a una interacción fuerte niobia-alúmina así como a los cambios de acidez del soporte cuando se le agrega niobia, específicamente al incremento en la acidez de Brønsted.

Por su parte Tavares y colaboradores (2000) prepararon catalizadores de niobia soportados en alúmina y encontraron que para la dealquilación de cumeno la actividad catalítica disminuye conforme aumenta la cantidad de niobia en el soporte resultando ser más activa la alúmina pura. Sin embargo, cuando se tiene niobia pura se observa un incremento aún mayor en la actividad. Con respecto a

la acidez de estos catalizadores Tavares (2000) reporta un decremento en los sitios ácidos de Lewis con el incremento del niobio, mientras que para la niobia pura solo se observan sitios ácidos de Brönsted lo cual justifica la alta actividad catalítica en la deaquilación, debido a que esta reacción se lleva a cabo primordialmente en sitios ácidos de Brönsted.

Santos y colaboradores (1999) estudiaron catalizadores de níquel y molibdeno soportados sobre óxido de niobio en la reacción de hidrocrqueo de cumeno, y observó que cuando los catalizadores se sulfuran con H_2/H_2S a 673 K se obtiene una actividad catalítica mayor que cuando se sulfuran con CS_2 , lo que indica que con este agente sulfurante no se puede llevar a cabo una sulfuración completa. Además concluyeron que el NbS_2 es la especie que se forma durante la sulfuración, esto lo hacen a partir de una correlación lineal entre el porcentaje atómico de azufre y el porcentaje atómico del niobio en estado reducido.

Un estudio importante acerca del niobio es el realizado por Gaborit y colaboradores (2000) quienes se han interesado recientemente en las propiedades de los sulfuros de niobio. En el estado no soportado, los sulfuros de niobio tienen propiedades ácidas únicas. Soportados sobre carbón o alúmina alcanzan actividades más grandes que el de un catalizador soportado de MoS_2 con recubrimientos equivalentes de metal. Estos autores hacen su estudio con el fin de conocer si usando el Nb como un dopante para los catalizadores de NiMo se pueden modificar favorablemente las actividades o selectividades, basándose en las propiedades ácidas de las entidades Nb-S.

Los resultados obtenidos por Gaborit y colaboradores muestran un incremento de la actividad del 25% en un catalizador industrial de NiMo (2% en peso de Ni y 9% en peso de Mo) dopado con un 5% de Nb, mientras que con la adición del 5% en peso de Mo al mismo catalizador industrial disminuye la actividad catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno e hidrogenación (HYD)

de tetralina. En el caso de la hidrosulfuración de dibenzotiofeno, la selectividad para los productos craqueados se incrementa y los isoalquilbencenos aparecen cuando se agrega el Nb. Estos efectos demuestran que el sulfuro de niobio mejora las propiedades ácidas del catalizador.

Un trabajo relacionado con el de Gaborit y colaboradores es el de Kurdi (1988) quien encuentra que los catalizadores de niobia soportados en sílice y alúmina solo se sulfuran en forma significativa a altas temperaturas. Bajo estas condiciones ocurre la sinterización del sulfuro de niobio formado lo que provoca bajas actividades catalíticas. Tales dificultades en la sulfuración del niobio sobre soportes óxidos puede atribuirse a interacciones muy fuertes del soporte-catión.

Considerando estos resultados Nabil Allali y colaboradores (1995) realizaron un estudio para obtener soportes útiles para HDS. Para obtener el sulfuro de niobio soportado usaron dos diferentes soportes con el fin de determinar las mejores condiciones de preparación, primero en lugar de un óxido se escogió el carbón como soporte, debido a que la interacción con los cationes metálicos es menor, y obteniendo los siguientes resultados:

Precursor: Oxalato de niobio

Cantidad de niobio: 10%

Impregnación : Técnica de solución en exceso

Secado: Temperatura ambiente

Tratamiento de sulfuración: 4 h a 400°C usando N_2/H_2S (15%)

Bajo estas condiciones obtienen muy buenas actividades catalíticas para reacciones de HDS. Además indican que una mejor impregnación de la niobia se alcanza usando dos etapas de impregnación (en el primer paso se impregna un 5% y el segundo el otro 5% mas). En el segundo caso, usaron como soporte la alúmina, con la cual solo lograron llevar a cabo la sulfuración bajo condiciones

más severas que las convencionales, requiriéndose 10 horas de sulfuración a 400°C, con CS₂ en un recipiente a alta presión (40 bars), este catalizador lo probaron para reacciones de hidrogenólisis y encontraron que la fase activa puede ser el NbS₂

Como se puede apreciar, la mayor parte de los estudios que muestran resultados de actividad catalítica están enfocados a catalizadores soportados en alúmina, mientras que para los catalizadores soportados en titanía los estudios se quedan en la caracterización, sin llegar a efectuar pruebas de actividad.

Si se consideran los resultados obtenidos con la alúmina, se puede pensar que la titanía presenta los mismos problemas de sulfuración que la alúmina así como promover favorablemente la actividad catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS).

Entonces, basados en estos antecedentes en el presente trabajo se tiene como objetivo desarrollar un catalizador que combine las propiedades del niobio con la titanía y la alúmina teniendo al molibdeno como fase activa para obtener un catalizador que actúe más eficientemente en las reacciones de HDS, además de determinar las condiciones de sulfuración más adecuadas.

Referencias bibliográficas

- ♦ Brafali, N.T. Nuhfer, *Journal of Catalysis* **95**, (1985), 260-270.
- ♦ Damyanova S., Spojakina A. And Jiratova K., *Ap. Catal. A. General*, **125** (1995) 257-269.
- ♦ Datka, *Journal of Catalysis* **135**, (1992), 186-199.
- ♦ Debnath and J. Chaudhuri, *J. Mater. Res.*, Vol 7, No. 12, Dec. 1992.
- ♦ Gaborit et al, *Catal. Today*, **57** (2000) 267-273

- ◆ J. Miciukiewicz, Q. Qader, F.E. Massoth, Appl. Catal. 49 (1989) 247
- ◆ J.M. Jehng A.M. Turek y I.E. Wachs, Appl. Catal. A; **83**, (1992) 179.
- ◆ J.M. Jehng I.E. Wachs, Catal. Today, **16**, (1993), 417-423.
- ◆ J.M. Jehng I.E. Wachs, J. Mol. Catal., **67**, (1991), 369
- ◆ J.M: Jehng, I.E. Wachs, Catal. Today, **8** (1990) 37
- ◆ Ko, E.I. Hupp, J.M. Rogan F.H. y Wagner, N. Journal of Catalysis, **84**, (1993), 85
- ◆ Kozo Tanabe, Chem. Tech, October, p. 628-632, (1991).
- ◆ Kundi, M. PhD Thesis, Université de Nantes, 1988.
- ◆ Kunimori, T. Uchijima, Applied Catalysis, **69**, (1991) 253
- ◆ Martin Schmal, D.A.G. Aranda, Catal. Today, **57** (2000) 169-176
- ◆ Miciukiewicz, Qader, F. E. Massoth, Appl. Catal. **49** (1989) 247.
- ◆ Nabil Allali, Anne-Marie Marie, Michel Danot, Christophe Geantet y Michele Breyse, Journal of Catalysis **156**, (1995), 279-289.
- ◆ Okuyama, Okazaki, S. Meeting of catal. Soc. Jpn., Abstract; Oct 4-5, 1984.
- ◆ Passos, Catal. Today, **43** (1998), 3-9
- ◆ Rao, A. Turner y J.M: Honig, J. Phys. Chem. Solids **2**, (1959), 173.
- ◆ Santos A. C. B., Applied Catal. A: General, **178**, (1999), 29-38.
- ◆ Schneider, Journal of Catalysis, **150**, (1994), 284-300.
- ◆ Shannon and J.A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., **48**, (1965) 391.
- ◆ Shannon and J.A. Pask, The. Am. Mineralogist, **49**, (1964) 173.
- ◆ Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, Journal of Catalysis, **120**, (1998), 215
- ◆ Tanabe Kozo, "Niobium catalyst repair kit", Chemtech, october 1991, 628-632
- ◆ Tavares da Silva C.L., Loyola Camorin V.L., Luiz Zotin m., Rocco Duarte, Da Costa A., Catal. Today, **57**, (2000), 209-217.
- ◆ Weissman, Catal. Today, **28**, (1996), 159-166
- ◆ Zhaobin W. Qin X., Xiexian G., Grange P: and Delmon B., Ap. Catal., **75** (1991) 179-191.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV. Desarrollo Experimental

En esta sección se hace una descripción de las técnicas de preparación de los soportes catalíticos y de los catalizadores, así como de las caracterizaciones y pruebas de actividad realizadas.

Para cumplir con los objetivos de este trabajo se preparó una serie de titania (degusa P-25 74 m²/g) cubierta con Nb₂O₅ por el método de impregnación incipiente y con fines comparativos una serie de Nb₂O₅/Al₂O₃ por el mismo método, además de dos series de soportes mixtos por el método sol-gel. Cada una de las series anteriores se hizo con tres diferentes proporciones de niobio (2%, 4%, 6%).

4.1 Preparación de soportes.

La primera serie corresponde al pentóxido de niobio sobre titania (Degusa P-25 74 m²/g) por el método de impregnación incipiente para la cual se designa la siguiente nomenclatura:

1. Nb₂O₅(2%)/TiO₂
2. Nb₂O₅(4%)/TiO₂
3. Nb₂O₅(6%)/TiO₂

La segunda serie se preparo por el método sol-gel, adicionando el precursor del étoxido de niobio después de la preparación del gel de la titania, esta serie se designa de la siguiente forma:

1. $\text{Nb}_2\text{O}_5(2\%)/\text{TiO}_2$ -1
2. $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$ -1
3. $\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{TiO}_2$ -1

La tercera serie se preparó por el método sol-gel, adicionando el precursor del óxido de niobio durante la preparación del gel de la titania.

1. $\text{Nb}_2\text{O}_5(2\%)/\text{TiO}_2$ -2
2. $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$ -2
3. $\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{TiO}_2$ -2

La segunda y tercera series se prepararon con la finalidad de conocer si el método de adición del precursor del óxido de niobio a la titania influye en la actividad catalítica del catalizador.

La última serie es la de niobio sobre alúmina, también para tener un parámetro de comparación con los resultados reportados en la bibliografía.

1. $\text{Nb}_2\text{O}_5(2\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$
2. $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$
3. $\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

Además se preparó el pentóxido de niobio másico así como las titanias sol gel sin el promotor, con el objeto de estudiar sus propiedades y poder comparar los resultados con los soportes mixtos. A continuación se describe el método de preparación de cada una de las series.

4.1.1 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

Debido a que el interés de este trabajo es conocer el efecto del Niobio en los catalizadores soportados en titania y en alúmina se preparó una serie de cada uno de estos soportes con diferentes proporciones de niobio (2, 4 y 6%) por el método

de impregnación incipiente usando una solución alcohólica de etóxido de niobio. Posterior a la impregnación, el material fue secado a temperatura ambiente durante 16 horas y a 100°C por el mismo lapso de tiempo. Finalmente se calcinaron, utilizando una rampa de calentamiento de 2.4 °C/min hasta 204 °C por 30 minutos calentándose posteriormente a la misma velocidad hasta una temperatura 500°C que se mantuvo durante 16 horas (F. B. Noronha y col. 1992) tal como se muestra en la figura 4.1.

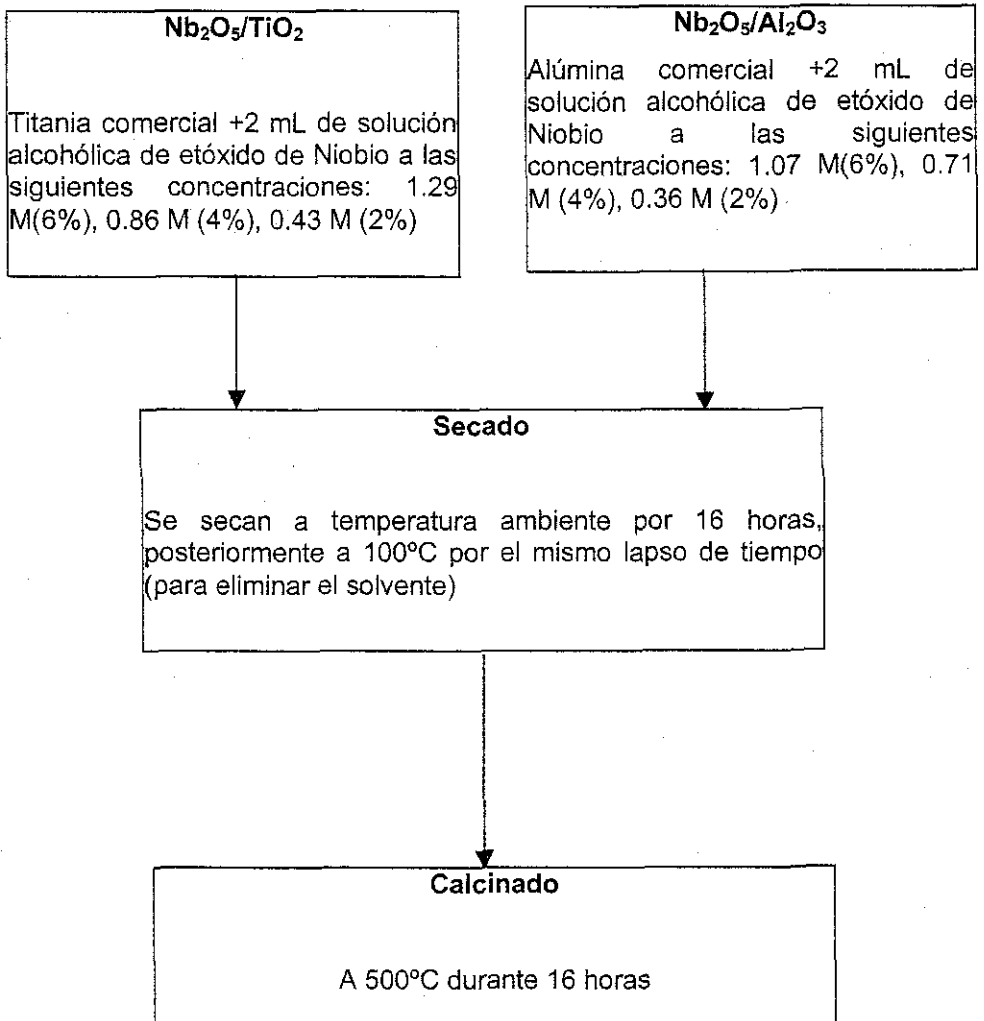


Figura 4.1 Esquema de preparación de soportes de titania y alúmina comercial por el método de impregnación incipiente.

4.1.2 Soportes mixtos Nb₂O₅-TiO₂

4.1.2.1 Método 1 (Nb₂O₅-TiO₂-1)

Se mezclan 29 mL de isopropanol (J.T.: Baker con pureza del 99.8%) con 7 mL de agua desionizada y 1 mL de H₃PO₄ (5%) (Mallinckrodt al 85%) 1:10 en un embudo de separación agitando vigorosamente. Por otra parte se diluyen 11.5 mL de isopropóxido de titanio (Aldrich al 98%) en 64.5 mL de isopropanol agregando finalmente el etóxido de niobio (Aldrich al 99.999%) de acuerdo al porcentaje requerido en la titania para un 2% Nb (0.162 mL), 4% Nb (0.323 mL) y finalmente para un 6% (0.4857 mL). Debido a las cantidades tan pequeñas de etóxido de niobio requeridas se agrega por gotas (4, 7 y 10 gotas respectivamente), esto se hace en una caja de guantes con flujo de argón para tener una atmósfera inerte evitando así la hidrólisis de los reactivos. Ya fuera de la caja se mantiene en agitación constante agregando gota a gota la primera solución. Se deja reaccionar 6 horas (contadas a partir de que cae la última gota) a la misma velocidad de agitación. El precipitado formado se filtra y se seca a vacío durante 1 día y posteriormente a 100°C durante 10 horas (para eliminar el solvente) y se calcina a 500°C por 16 horas. A este soporte de Nb₂O₅-TiO₂-1 se le denota como Nb₂O₅(X%)-TiO₂-1, donde X% se refiere al porcentaje en peso de niobio (2, 4 y 6%).

4.1.2.2 Método 2 (Nb₂O₅-TiO₂-2)

Se prepararon otros tres soportes con los mismos porcentajes de niobia, cambiando el solvente por 2-metil-2-propanol y porcentaje de ácido fosfórico a un 20%, otra diferencia respecto al método 1 es que primero se formó un precipitado con el etóxido de niobio y aparte el precipitado del isopropóxido de titanio, posteriormente se mezclaron estos dos precipitados para obtener el soporte de titania con niobia. A este soporte se le denota como Nb₂O₅(X%)-TiO₂-2, donde X%

toma el valor de 2, 4 o 6% de niobio en peso. El proceso de secado y calcinación fue el mismo que para la TiO₂-1.

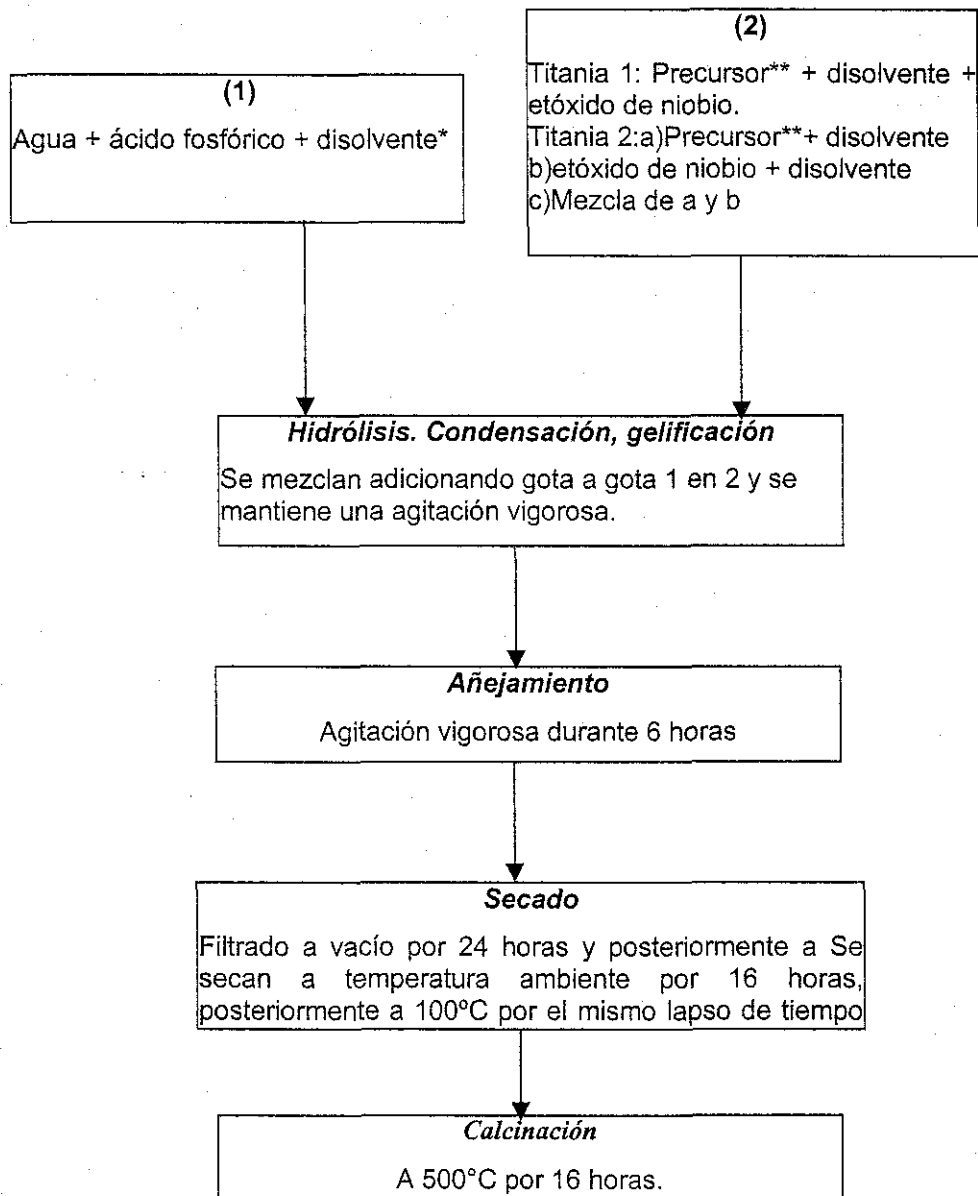


Figura 4.2 Esquema de preparación de soportes de titania 1 y 2 por el método de sol-gel.

*Isopropanol para la titania-1 y 2-metil-2-propanol para la titania-2.

**Isopropóxido de titanio

4.1.3. Nb_2O_5 (S. M. Maurer. y col. 1992)

Disolución

Se diluyen 3 mL etóxido de niobio (12 mmol de etóxido de niobio) en 12 mL de alcohol sec-butílico, posteriormente se adicionan 2.16 mL (120 mmol) de agua doblemente desionizada y 10 mmol de HNO_3 a otros 12 mL de alcohol sec-butílico, agitar ambas soluciones por 10 min. para homogeneizarlo

Hidrólisis/condensación

Mezclar ambas soluciones bajo agitación constante con una barra magnética, permitir hidrolizar y polimerizar para formar el gel lo cual se da en aproximadamente 10 segundos.

Añejamiento

Dejar el gel a temperatura ambiente cerca de 3 hrs.

Remoción del solvente

Calentar en vacío a 100°C por 3 horas.

Calcinación

Se secan a temperatura ambiente por 16 horas, posteriormente a $110\text{-}120^\circ\text{C}$ por el mismo lapso de tiempo (para eliminar el solvente) y finalmente se calcina a 500°C por 16 horas.

4.2 Preparación de catalizadores.

Se prepararon los siguientes catalizadores:

1. Mo/TiO₂
2. Mo/Nb₂O₅(4%)/TiO₂
3. Mo/Nb₂O₅(4%)/TiO₂-1
4. Mo/Al₂O₃
5. Mo/Nb₂O₅(4%)/Al₂O₃

Se eligieron los soportes con un contenido del 4% de Niobio para preparar los catalizadores impregnando 2.8 átomos de Mo/m² de soporte, en base a estudios anteriores (Ramírez y col., 1992) que demuestran que esta es la carga de molibdeno óptima, para esto se prepararon soluciones de heptamolibdato de amonio (Merk con una pureza del 99%) calculadas a partir del volumen de poro y el área del soporte. Los soportes se impregnan con estas soluciones por el método de impregnación incipiente.

Calcínación y Secado.

Se secan a temperatura ambiente por 16 horas, posteriormente a 110-120°C durante 16 horas y se calcina a 500°C por 16 horas.

4.3 Caracterización.

Tanto los soportes como los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas:

1. Análisis textural (BET).
2. Difracción de Rayos X (DRX).
3. Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada (TPR-S),

- A los catalizadores y a los soportes con 4% de niobio se les hizo la prueba antes y después de reacción

4. Microscopía de Barrido.

5 Espectroscopia Raman.

6 Adsorción de piridina.

4.3.1. Análisis Textural

Para que un material sea útil en el campo de la catálisis es necesario que cuente con propiedades texturales adecuadas como son la porosidad y el área específica. El área específica va a determinar la accesibilidad a los sitios activos lo cual se podría relacionar con la actividad catalítica, por su parte la arquitectura del poro es un factor determinante en la selectividad de reacciones catalizadas. Debido a lo anterior propiedades tales como volumen y distribución de tamaño de poro son propiedades importantes en el diseño de catalizadores.

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores las cuales incluyen el área específica, el volumen y la distribución de tamaño de poro se obtuvieron en un equipo de pulsos Micrometrics Accusorb 2700 con 20 puntos de adsorción y de desorción y 5 puntos para el área. El principio de este equipo es el método de adsorción-desorción de nitrógeno (BET).

4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Con el fin de determinar la cristalinidad de la muestra se hace la difracción de Rayos X de los materiales preparados. Los difractogramas de los soportes y catalizadores preparados se obtuvieron en un equipo Philips con filtro de Fe y radiación CuK ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), en ángulo 2θ se varió de 5 a 70° con una rapidez de giro de $2^\circ/\text{min}$.

4.3.3 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS):

La sulfuración y la reducción de sulfuros se llevó a cabo en un reactor a presión atmosférica. Primero se estabiliza con flujo de Argón para posteriormente hacer la sulfuración, que con el objetivo de determinar las mejores condiciones, se realiza con H_2/H_2S al 5% y N_2/H_2S al 15% por 30 minutos y 4 horas cada uno llevándolos desde temperatura ambiente hasta $400^\circ C$ a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. El consumo de sulfhídrico se detectó en un espectrofotómetro UV-visible a una $\lambda=200nm$.

4.3.3 Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada (TPR-S):

Las muestras sulfuradas se reducen con flujo de H_2/Ar desde temperatura ambiente hasta $1000^\circ C$ a $10^\circ C/min$. midiendo el consumo de hidrógeno en un detector de conductividad y la producción de sulfhídrico en el espectrofotómetro. El mismo procedimiento se siguió para los catalizadores después de reacción, con el cuidado de mantener una atmósfera inerte durante el cambio de reactor.

4.3.5 Microscopía de Barrido (SEM).

Se hicieron análisis de barrido a una titania-1 con un 6% de niobio, a la titania 2 con 4% y 6% de niobio así como a la titania pura. También se realizaron micrografías de las alúminas que contienen 4% y 6% de niobio en peso. El análisis fue por partícula y lineal para tener un panorama más amplio de la distribución de las especies.

4.3.6 Espectroscopia Raman

Tanto los soportes como a los catalizadores se estudiaron por Raman en un espectrofotómetro FT-Raman, Nicolet 950 equipado con un detector InGaAs y una fuente láser NdYAG en la zona de frecuencias de 50 a 3000 cm^{-1} , con resolución de 4 cm^{-1} .

4.4 Pruebas de Actividad Catalítica.

Las reacciones de HDS de tiofeno se llevaron a cabo en un reactor de flujo continuo a diferentes temperaturas constantes de reacción (400, 350, 320, 300 y 280°C) burbujeando hidrógeno con un flujo constante de 20 mL por minuto a dos saturadores con tiofeno a 2°C, esta mezcla se alimentó a un reactor de vidrio (contenido en un horno con un controlador de temperatura) con un plato poroso en donde se depositó el catalizador. Los productos de la reacción fueron analizados en un cromatografo HP-5890, conectado en línea con un sistema automático de inyección y con una columna capilar Ultra I de 30 metros de longitud que permite la separación de todos los productos (tiofeno, butano, 1-buteno y *cis* y *trans* 2-buteno).

4.5 Adsorción de piridina.

4.5.1 Preparación de la muestra

Se preparó una pastilla por compresión de 20 mg/cm^2 del material, el cual fue finamente molido y disperso sobre una superficie. La pastilla se colocó en el portamuestras de la celda de infrarrojo para su pretratamiento y adsorción de piridina.

4.5.2 Pretratamiento

El portamuestras de infrarrojo consta de dos secciones, una sección es el cuerpo de celda en donde se efectúan los calentamientos de la pastilla usando una resistencia controlada por un controlador de temperatura marca West modelo 4400, la otra sección es en donde se encuentran las ventanas de CaF_2 que permiten la toma de los espectros de infrarrojo. Se paso un flujo constante de 0.9 mL de O_2 por segundo a una temperatura de 400°C por 12 hrs. para extraer el agua de hidratación, posteriormente la celda se conecta a la línea de alto vacío en donde se alcanza una presión de 4×10^{-5} Torr. Cuando se alcanza esta presión se realiza la adsorción de piridina con las posteriores desorciones a diferentes temperaturas (ambiente, 150, 250 350 y 450°C) en cada etapa se tomó el espectro en un espectrómetro Nicolet FT-IR modelo 510.

Referencias bibliográficas

- ♦ Barrera Balderas, Tesis Licenciatura, F.E.S.C UNAM, 1998.
- ♦ Datka, A:M: Maurer, J.M. Jehng, and I.E. Wachs, J. of Catalysis **135**, 186-199 (1992)
- ♦ F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine, Martin Schmal "The promoting effect of Nb_2O_5 addition to $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on propane oxidation", Actas del XIII simposio Iberoamericano de Catálisis, I (1992) 89-90
- ♦ Ramirez, J. Harle, V., Ruíz, L., Cedeño, L. Vrinat, M. Y Breysse, M., Actas del XIII simposio Iberoamericano de Catálisis, I (1992) 151-154
- ♦ S.M. Maurer and E. E. Ko, Structural and Acidic Characterization of Niobia Aerogels, J. of Catalysis **135**, (1992), 125-134.
- ♦ Zanella Specia, Tesis, "Síntesis y caracterización de titanía dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS, Facultad de Química, UNAM, 2000.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

V. Resultados Experimentales

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas a los soportes de titania y alúmina comerciales impregnados con óxido de niobio así como de los soportes mixtos preparados por el método de sol-gel con diferentes precursores (TiO_2 -1 y TiO_2 -2) cuyo estudio es con fines comparativos. Asimismo se muestran los resultados correspondientes a los catalizadores.

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

5.1.1 Nb_2O_5 (X%)- TiO_2 (mixtos)

5.1.1.1 Análisis textural.

En la tabla 1, se muestran los resultados de los soportes mixtos, al hacer la comparación se detectan cambios en el tamaño de poro que van desde un 21% hasta un 150% en el área y del 15%, mientras que el volumen de poro tiene variaciones entre un 40% y un 200%. Asimismo se puede observar que las propiedades texturales siempre son mayores para la serie Nb_2O_5 (%X)- TiO_2 -1 que para la Nb_2O_5 (%X)- TiO_2 -2. Estas diferencias se podrían deber a los siguientes factores:

Tabla 5.1 Propiedades texturales de la serie Nb_2O_5 (%X)- TiO_2 sol-gel

Muestra	Area BET m^2/g	Volumen de Poro cm^3/g	Tamaño de Poro \AA
Nb_2O_5 (6%)- TiO_2 -1	125	0.12	38
Nb_2O_5 (4%)- TiO_2 -1	132	0.13	40
Nb_2O_5 (2%)- TiO_2 -1	114	0.10	37
TiO_2 -1	115	0.11	39
Nb_2O_5 (6%)- TiO_2 -2	49	0.04	33
Nb_2O_5 (4%)- TiO_2 -2	48	0.04	33
Nb_2O_5 (2%)- TiO_2 -2	86	0.07	32
TiO_2 -2	95	0.11	45

a) Retraso en la cinética de condensación: De acuerdo a Livage y col. (1988) las concentraciones altas de ácido retrasan severamente la cinética de la condensación lo que pudo provocar que no se diera la adecuada formación del gel sino de un precipitado con partículas dispersas con menos poros pequeños, dando por consecuencia la disminución del área específica, esto es congruente con los resultados ya que la $\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-1}$ tiene una menor concentración de ácido (5%) que la $\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-2}$ (20%) y efectivamente, las áreas específicas de la primera serie son mayores.

b) El uso de diferentes solventes en la preparación: Johnson y Mooi (1968) así como White y col. (1989) han reportado que alcoholes con tensiones superficiales más bajas reemplazan el agua por moléculas de alcohol lo cual provoca menos colapso en los poros durante el secado y calcinación. El isopropanol tiene una tensión superficial de 20.6 dinas/cm mientras que la del terbutanol es de 19.3 dinas/cm, lo que provoca que las áreas específicas sean menores para la serie $\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-1}$.

Como se puede observar, los dos primeros efectos son contrarios ya que de acuerdo a la segunda justificación el área específica de los soportes correspondientes a la $\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-2}$ debió ser mayor que los de la serie $\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-1}$ al usarse un alcohol con una menor tensión superficial y de acuerdo al primer punto una mayor proporción de ácido da por consecuencia una disminución del área, sobre la base de estos resultados se puede suponer que el efecto del ácido predomina sobre el del solvente.

c) Secado: Una posible causa es que los soportes de la serie 2 no se secaron a 100 °C sino únicamente a temperatura ambiente, impidiéndose con esto la completa evaporación del solvente que permanece en los poros del soporte. Durante la calcinación el solvente se evapora bruscamente, lo cual pudo propiciar la ruptura de microporos, causantes de una alta área específica.

5.1.1.2 Difracción de Rayos X

Los difractogramas obtenidos para los soportes $\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-1}$ (fig. 5.1) son característicos de una titania bien cristalizada en fase anatasa y aunque no se encuentra evidencia de compuestos de niobio si es posible observar una mejor resolución de los picos de la anatasa al incorporar el pentóxido de niobio (esto se puede determinar debido a que la intensidad del pico que aparece en $2\theta=25^\circ$ se incrementa) debida al efecto del niobio en el soporte.

En la segunda serie de soportes (figura 5.2), la cual se preparó con un 20% de ácido fosfórico y con alcohol terbutílico ($\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-2}$), se pueden observar las dos fases (niobia y titania), aunque el difractograma no es el típico de una titania anatasa bien cristalizada, sino de un material semicristalino.

El hecho de que en esta serie, a diferencia de la serie 1, si se detecte la presencia de niobio puede deberse al método de preparación de cada soporte. Esta diferencia radica en que en la primera serie se agregó el etóxido de niobio directamente durante la preparación del sol (de la titania), mientras que en la segunda serie los soles de la titania y de la niobia se prepararon por separado y se mezclaron antes de la hidrólisis.

En el segundo caso es más probable que la niobia se disperse sobre la titania debido a que la formación por separado del precipitado de la titania y de la niobia impide que el niobio quede atrapado en un sólo lugar (muy probablemente en donde caen las gotas de etóxido de niobio en la titania 1) logrando la dispersión de la niobia en forma cristalina la cual puede detectarse por Rayos X.

Otra causa por la que no se puede identificar el niobio en estos soportes es la proporción tan baja del metal, además de que los Rayos X sólo identifican fases

crystalinas, y posiblemente las fases presentes en estos soportes y catalizadores sean amorfas o microcristalinas.

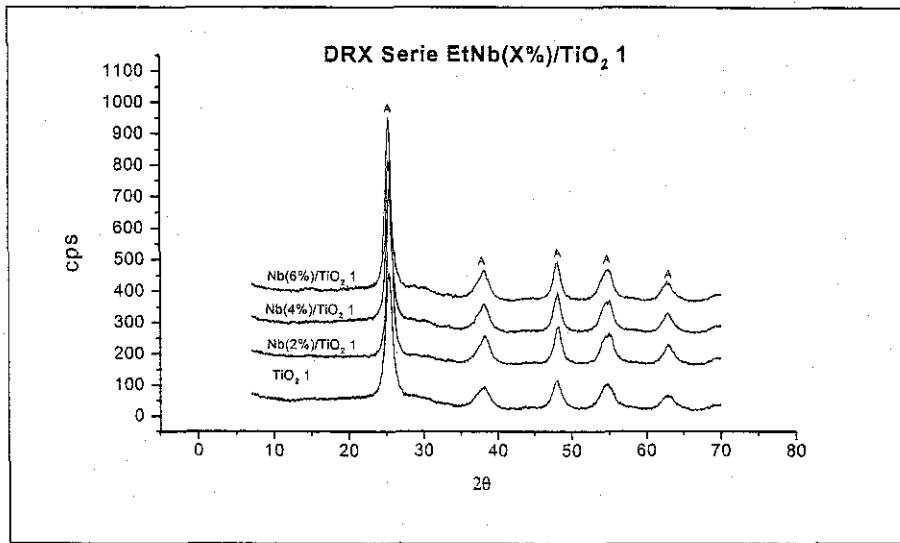


Figura 5.1 Difractogramas de la serie Nb₂O₅(X%)-TiO₂-1 (A=Anatasa, 101, 004, 200, 105, 211, 204 para 2θ= 25.5, 38.1, 48.4, 54.1, 55.3, 63.0° respectivamente, Ficha JCPDS-21-1272)

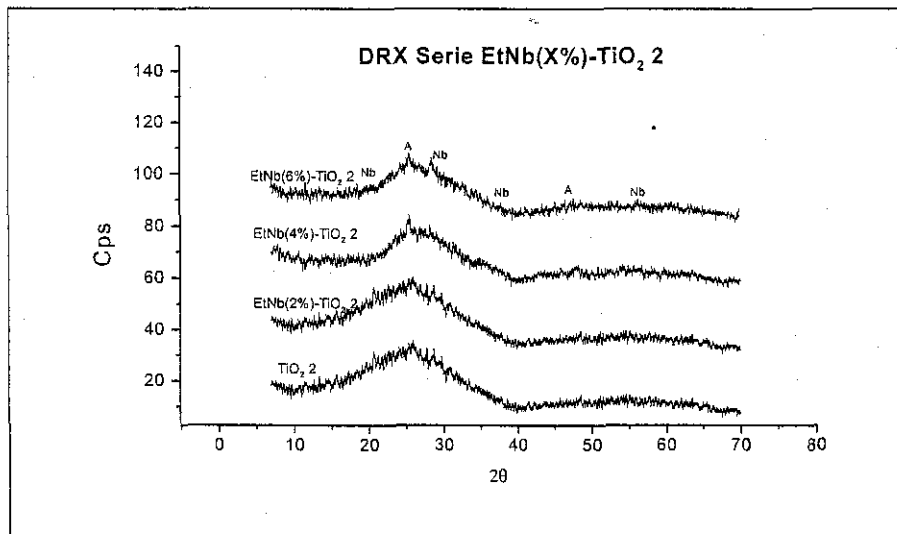


Figura 5.2 Difractogramas de la serie Nb₂O₅(X%)-TiO₂-2 (A=Anatasa, hkl=101, 004, 200, 105, 211, 204 para 2θ= 25.5, 38.1, 48.4, 54.1, 55.3, 63.0° respectivamente, Ficha JCPDS-21-1272;

Nb= Pentóxido de niobio)

5.1.1.3 Raman

Los espectros Raman de la serie $\text{Nb}_2\text{O}_5(\%X)\text{-TiO}_2\text{-1}$ se muestran en la figura 5.3 aquí es posible observar las bandas típicas de anatasa en 639, 519, 399, y 149 cm^{-1} los cuales corresponden a los modos vibracionales activos en Raman de la titania anatasa (Busca y col. 1994). Se observa también una mejor definición de las bandas conforme aumenta el contenido de niobio en el soporte, con lo cual se puede inferir que el niobio promueve la formación de los cristalitas de anatasa. Lo anterior está acorde con lo reportado por Schneider y colab (1994) quienes mencionan que una banda ancha a 632 cm^{-1} es característica cuando la fase anatasa predomina en la titania.

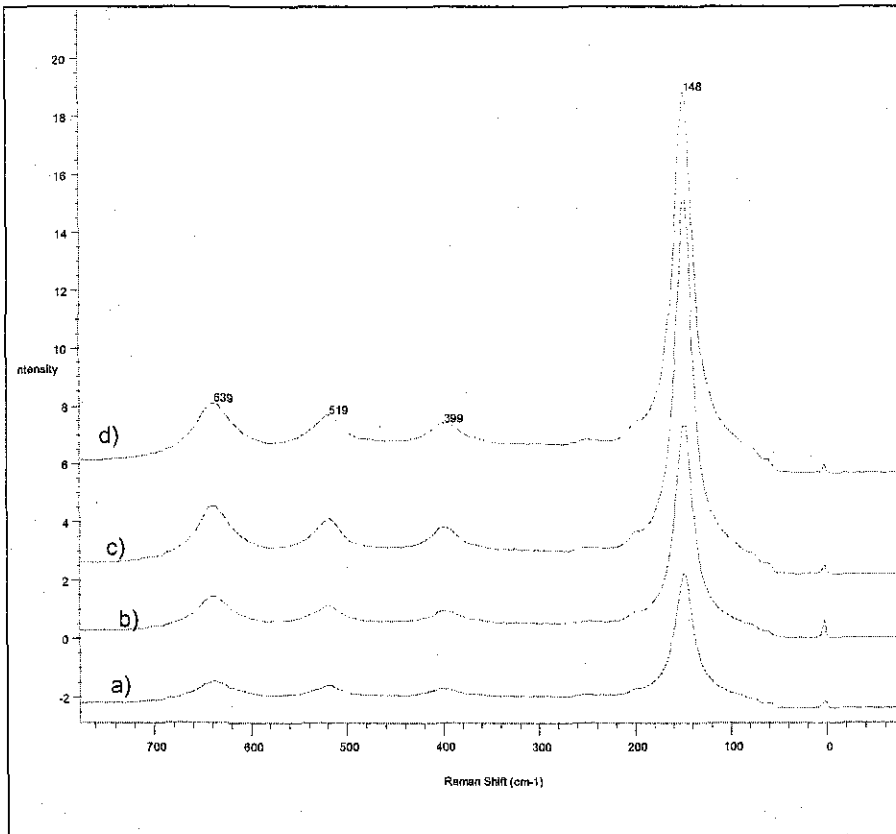


Fig. 5.3 Espectros Raman para los soportes a) $\text{TiO}_2\text{-1}$ b) Nb_2O_5 (2%) $\text{-TiO}_2\text{-1}$, c) Nb_2O_5 (4%) $\text{-TiO}_2\text{-1}$, d) Nb_2O_5 (6%) $\text{-TiO}_2\text{-1}$

Para la segunda serie de soportes ($\text{Nb}_2\text{O}_5(2\%)\text{-TiO}_2\text{-2}$) los espectros correspondientes se muestran en la figura 5.4 y acorde a los resultados de DRX únicamente se puede observar la aparición de una banda típica de anatasa (147 cm^{-1}) y algunos hombros cuyos máximos pudieran estar relacionados con esta especie. Lo anterior debido al método de preparación, ya que en este caso es una mezcla en donde están separados los cristalitas de niobio y los de titanía.

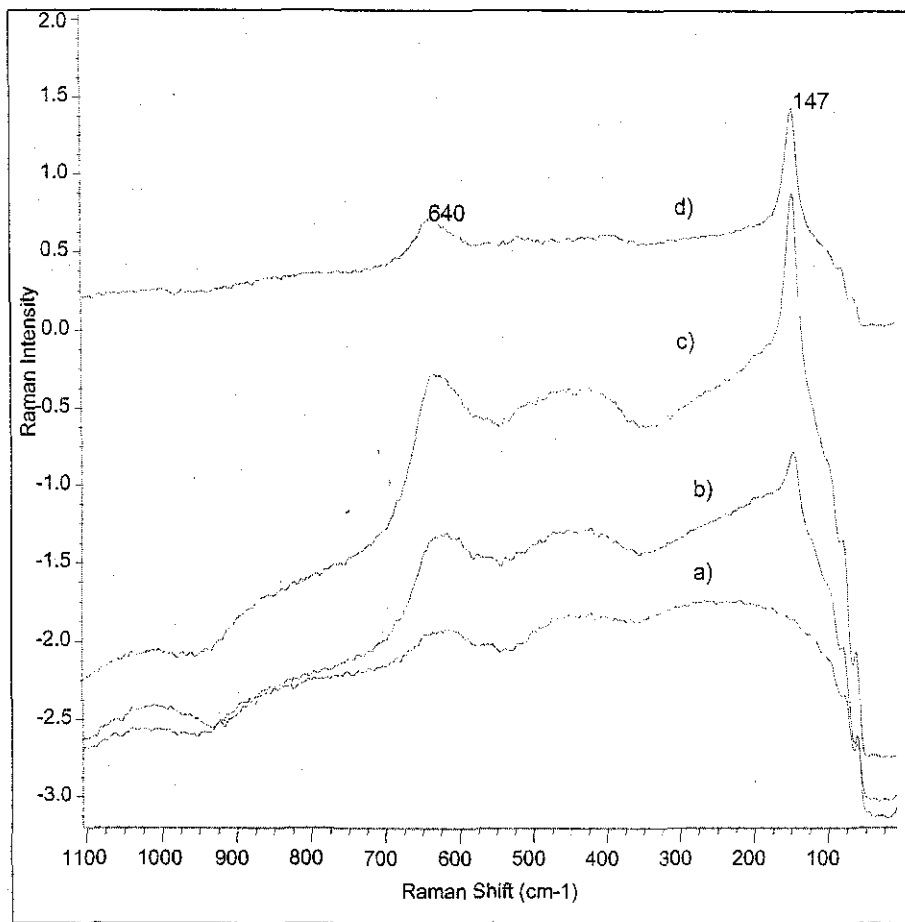


Fig. 5.4 Espectros Raman para los soportes a) $\text{TiO}_2\text{-2}$ b) $\text{Nb}_2\text{O}_5(2\%)\text{-TiO}_2\text{-2}$, c) $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)\text{-TiO}_2\text{-2}$, d) $\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)\text{-TiO}_2\text{-2}$

5.1.1.4 Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada

Se ha reportado (Nabil y colab. 1995) que el pentóxido de niobio es especialmente difícil de sulfurar, por lo que se sulfuró una titania mixta ($\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2-1$) a diferentes condiciones para determinar las más adecuadas para la sulfuración: En las figuras 5.5 y 5.6 se muestran los termogramas del TPR-S (consumo de hidrógeno y producción de sulfhídrico, respectivamente) obtenidos a distintos tiempos de sulfuración (30 min. o 4 horas) y con dos mezclas sulfurantes ($\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ o $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$).

En estos termogramas se puede observar que es mejor sulfurar con la mezcla de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ ya que el pico que aparece entre 420 y 430 °C está mejor definido, que cuando sulfuramos con la mezcla con 15% de nitrógeno. Con respecto al tiempo se obtiene una sulfuración muy similar (las diferencias se pueden atribuir al error experimental) cuando se sulfura con la mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ durante 30 minutos que por cuatro horas con lo que se puede determinar que es suficiente sulfurar por 30 minutos.

Lo anterior se puede corroborar al observar los resultados cuantitativos que se muestran en la tabla 5.2 en donde se observa una mayor producción de H_2S cuando la sulfuración se realiza con la mezcla de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, lo cual indica una mayor sulfuración del soporte que probablemente se deba a que el hidrógeno presente en la mezcla facilite la reducción hasta TiS_2 .

Cuando usamos como mezcla sulfurante $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ se observa un ligero aumento en la producción de H_2S total, debido al pico que se presenta en la región de los 800 a los 1000°C, podría indicar la reducción de TiS_2 .

Con base en estos resultados se eligieron las condiciones de sulfuración (tiempo y mezcla) las cuales fueron de 30 minutos con H_2S/H_2 .

Tabla 5.2 Consumos de hidrógeno y producción de sulfhídrico del $Nb_2O_5(6\%)-TiO_2-1$

Catalizador	Consumo de $H_2 \cdot 10^2$ (mmol)	Producción $H_2S \cdot 10^2$ (mmol)
$Nb_2O_5(6\%)-TiO_2-1$		
30 min, H_2S/H_2	15.00	3.16
4 hrs. H_2S/H_2	14.00	2.92
30 min. H_2S/N_2	13.00	0.89
4 hrs. H_2S/N_2	13.60	0.89

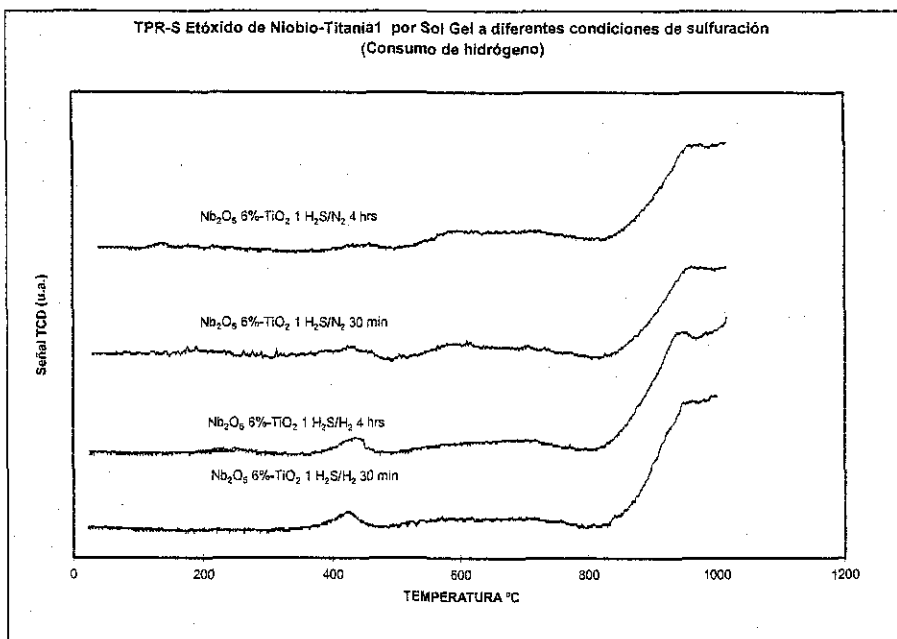


Figura 5.5 TPR-S de $Nb_2O_5(6\%)-TiO_2-1$ a diferentes condiciones de sulfuración, señal TCD

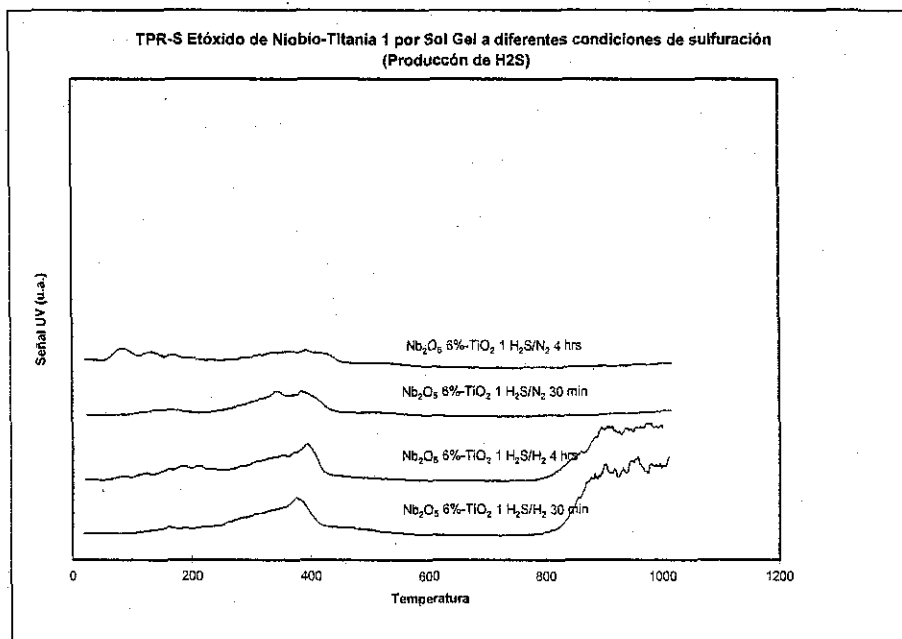


Figura 5.6 TPR-S de Nb₂O₅(6%)-TiO₂-1 a diferentes condiciones de sulfuración, señal UV

En las figuras 5.7 y 5.8 se muestran los termogramas para la titania 1. El pico a baja temperatura ha sido relacionado con la reducción de especies de sulfuro no estequiométricas (S_x) adsorbidas en sitios de coordinación insaturados (CUS). Los resultados mostrados en las estas figuras indican que el consumo de hidrógeno (fig. 5.8) es mayor que la evolución de H₂S (fig. 5.7) lo cual indica una adsorción extra de hidrógeno. Un resultado similar se ha observado en el TPR de Mo/Al₂O₃ (J. Polz y col., 1989 y L. Jalowicki y col., 1990).

También se puede observar que en los termogramas de los soportes promovidos con Nb₂O₅ el pico alrededor de los 400°C se incrementa lo cual indica que este pico se debe a la reducción de la titania y de la niobia igualmente se observa una mejor definición cuando se tiene una mayor proporción de niobia en el soporte,

esto podría ser provocado por una mejor dispersión de los cristalitas de niobia, lo cual esta de acuerdo con los resultados de DRX y Raman en donde se observa una mayor definición de los picos de anatasa conforme aumenta la cantidad de niobia.

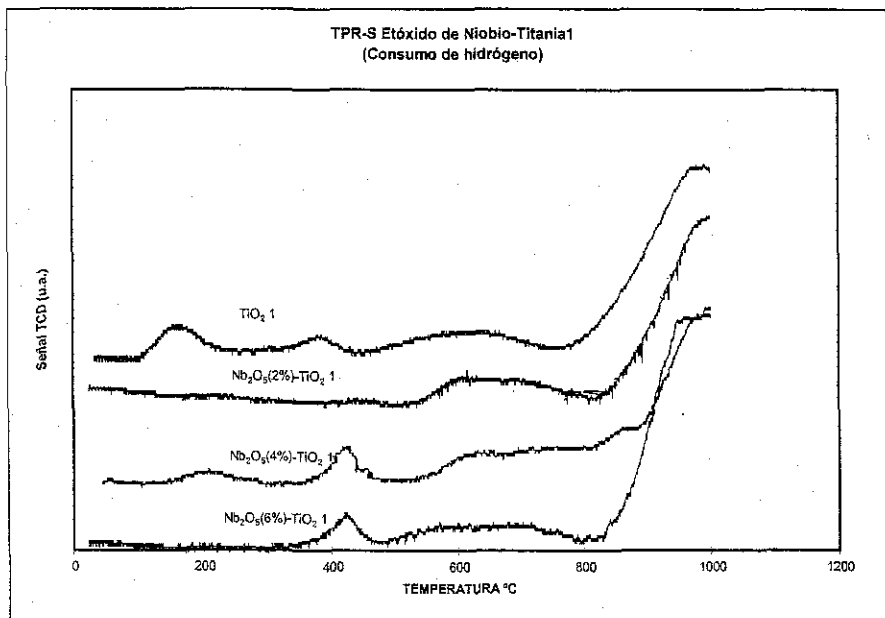


Figura 5.7 TPR-S de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -1, señal TCD

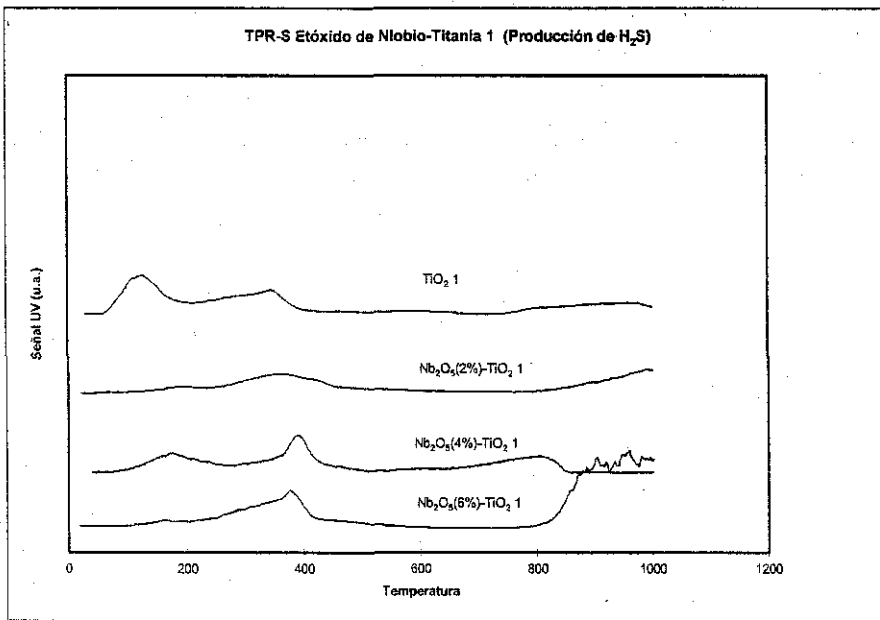


Figura 5.8 TPR-S de Nb₂O₅ - TiO₂-1, señal UV

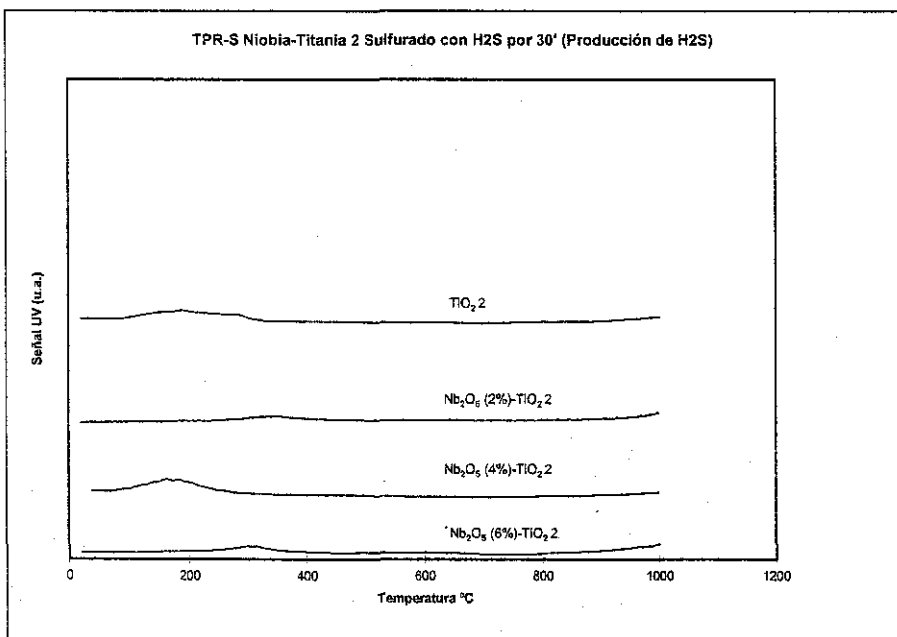
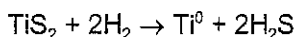
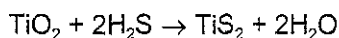


Figura 5.9 TPR-S, Nb₂O₅(X%)/TiO₂-2, señal TCD

En la figura 5.9 se muestran los resultados de la serie de TiO₂-2, en este caso solo se observa un pico en la región de baja temperatura (100-300°C) que se ha relacionado con la reducción de especies de sulfuro (S_x) no estequiométrico.

Respecto a los resultados cuantitativos que se muestran en la tabla 5.3 se observa que el menor consumo de hidrógeno y producción de ácido sulfhídrico se da cuando se tienen a las titanias puras y que este aumenta con la cantidad de niobio, lo cual podría indicar que el niobio favorece la sulfuración de la titania y posiblemente también la sulfuración de si mismo debido a un efecto sinérgico.

Si se compara el consumo de hidrógeno y producción de ácido sulfhídrico teóricos (considerando que la titania se reduce totalmente) de acuerdo con las siguientes reacciones:



Se obtiene que este es de 3.13 milimoles. Con este resultado podemos ver que la reducibilidad de los soportes es máximo del 5% y solo se obtienen una reducción superficial.

Tabla 5.3 Consumos de hidrógeno y producción de sulfhídrico (milimoles)

Soporte	Consumo de H ₂ *10 ²	Producción H ₂ S*10 ²
Nb ₂ O ₅ (6%)-TiO ₂ -1	15.0	3.16
Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ -1	13.1	1.86
Nb ₂ O ₅ (2%)-TiO ₂ -1	8.8	1.24
TiO ₂ -1	10.8	1.33
Nb ₂ O ₅ (6%)-TiO ₂ -2	9.7	0.63
Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ -2	11.0	0.47
Nb ₂ O ₅ (2%)-TiO ₂ -2	12.9	2.14
TiO ₂ -2	13.0	0.58
Nb ₂ O ₅	2.4	2.43

5.1.1.4 Reducción a Temperatura Programada

Los resultados de TPR de las titanias sol gel se muestran en las figuras 5.10 y 5.11, en la primera serie ($\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{X}\%)\text{-TiO}_2\text{-1}$, figura 5.10) se puede observar la presencia de un pico muy amplio entre 400 y 800°C. En estas figuras los cuatro termogramas tienen una apariencia similar, pero es posible observar un desplazamiento en la aparición del pico a T mayores cuando el soporte contiene niobio, siendo mayor en el soporte con un 4% de niobio.

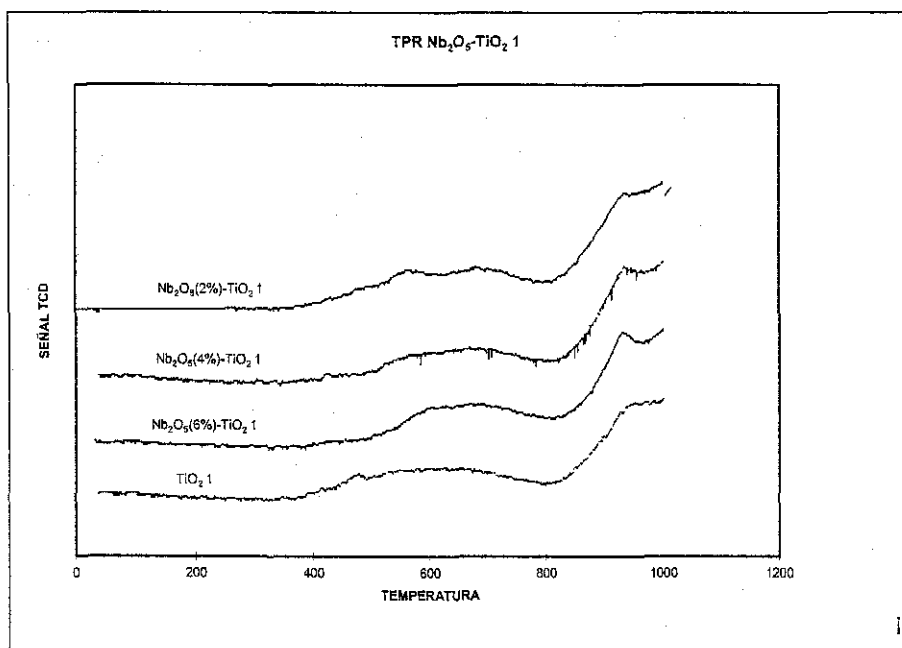


Figura 5.10 TPR $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{X}\%)\text{-TiO}_2\text{-1}$

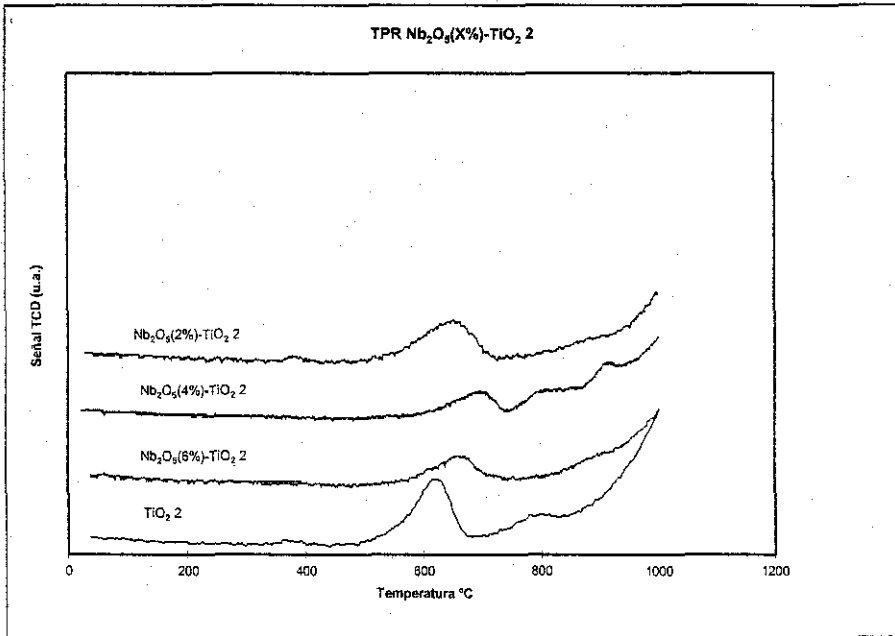


Figura 5.11 TPR Nb₂O₅(X%)-TiO₂-2

Los resultados cuantitativos de la tabla 5.4 son muy parecidos en todos los soportes aunque es posible observar que el mayor consumo de hidrógeno lo tienen las titanias puras lo que indica que el niobio hace más difícil la reducción de la titania ya que posiblemente el niobio este ocupando sitios de la titania factibles de reducirse, impidiéndose con esto la reducción del soporte.

Tabla 5.4 Consumos de Hidrógeno en TPR (milimoles)

Soporte	Consumo de H ₂	Grado de Oxidación de la titania
Nb ₂ O ₅ (6%)-TiO ₂ -1	21	3.73
Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ -1	35	3.55
Nb ₂ O ₅ (2%)-TiO ₂ -1	22	3.72
TiO ₂ -1	41	3.47
Nb ₂ O ₅ (6%)-TiO ₂ -2	8.2	3.79
Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ -2	5	3.89
Nb ₂ O ₅ (2%)-TiO ₂ -2	9	3.77
TiO ₂ -2	15.5	3.6

5.1.2 Nb₂O₅ (X%)-TiO₂

5.1.2.1 Análisis textural.

Al analizar los soportes de titanía comercial impregnados con etóxido de niobio (tabla 5.5) se observa que el cambio en el área específica es tan pequeña (aprox. 1.5%) que puede atribuirse al rango de error experimental. En cuanto al volumen de poro únicamente se detecta una disminución en el soporte que contiene un 4% de niobio, lo cual podría explicar la disminución del área; mientras que el tamaño de poro disminuye conforme aumenta la cantidad de niobio sobre la titanía, lo anterior puede atribuirse a la obstrucción de poros debido a la presencia del niobio.

Tabla 5.5 Propiedades texturales de la serie Nb₂O₅/TiO₂

Muestra	Area BET m ² /g	Volumen de Poro cm ³ /g	Tamaño de Poro Å
Nb ₂ O ₅ (6%)/TiO ₂	78	0.28	145
Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂	70	0.27	151
Nb ₂ O ₅ (2%)/TiO ₂	71	0.28	155
TiO ₂	74	0.30	161

5.1.2.2 Difracción de Rayos X

En la figura 5.13 se presentan los difractogramas de los soportes correspondientes a la serie Nb₂O₅(X%)/TiO₂-c en estos sólo se observan los picos debidos a la titanía anatasa bien cristalizada, el hecho de que no aparezcan los picos correspondientes a la niobia podría deberse a que la proporción de este compuesto presente en el soporte es muy baja y además se encuentra bien disperso.

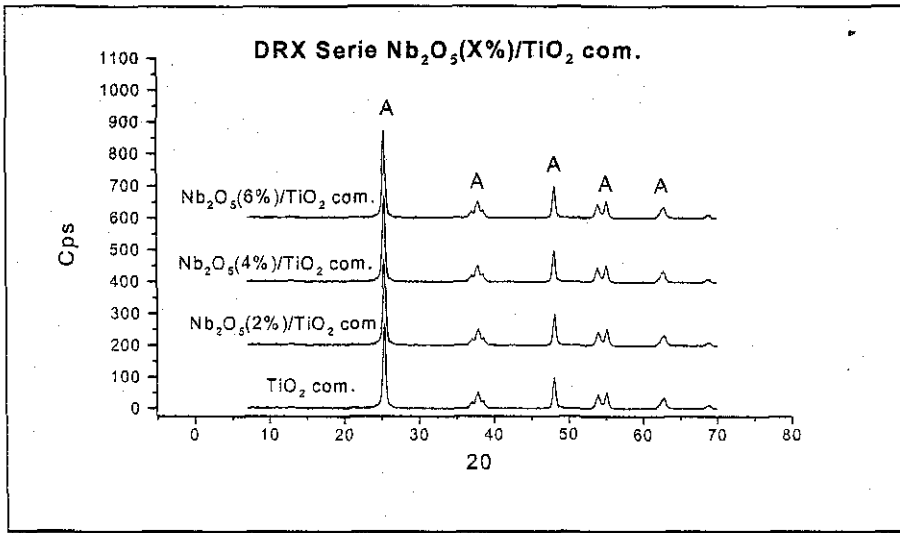


Figura 5.12 Difractogramas de la serie Nb₂O₅(X%)/TiO₂ (A=Anatasa, hkl=101, 004, 200, 105, g211, 204 para 2θ= 25.5, 38.1, 48.4, 54.1, 55.3, 63.0° respectivamente, Ficha JCPDS-21-1272)

5.1.2.3 Raman

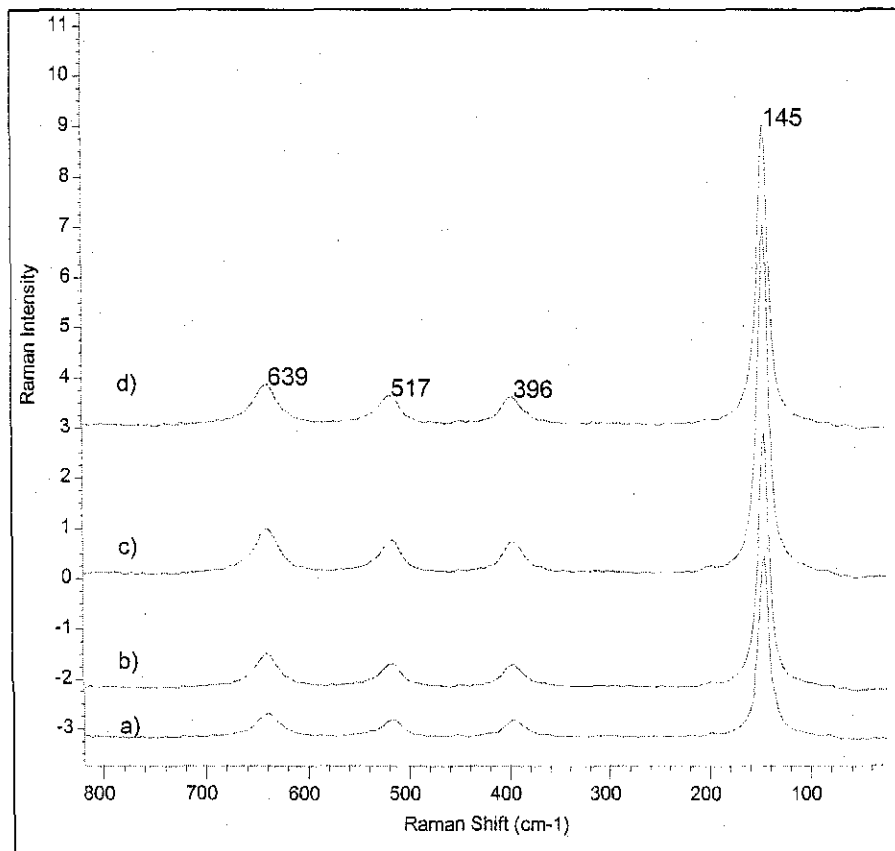


Fig. 5.13 Espectros Raman para los soportes a) TiO_2 b) Nb_2O_5 (2%)/ TiO_2 , c) Nb_2O_5 (4%)/ TiO_2 , d) Nb_2O_5 (6%)/ TiO_2

En la figura 5.13 se presentan los espectros Raman para los soportes de titanio comercial con niobio, estos resultados concuerdan con los obtenidos por Schneider et al (1994) quienes sólo observan las vibraciones de la anatasa a 635, 512 y 400 cm^{-1} , la ausencia de bandas relacionadas a la niobia lo asocian a la baja cantidad de este componente. Aunque es posible observar un aumento en la intensidad de los picos conforme aumenta la cantidad de niobio en el soporte, lo cual podría ser provocado por un aumento de cristalinidad.

Con el propósito de verificar las bandas que se le podrían atribuir al niobio se obtuvo el espectro Raman del pentóxido de niobio preparado con Etóxido de niobio (que fue el precursor del Nb_2O_5 en todos los soportes) los resultados se presentan en la figura 5.15, aquí se puede observar que los picos aparecen a 695, 344, 322 y 119 cm^{-1} . Maurer (1992) asigna el primer pico (695 cm^{-1}) a una estructura octaédrica distorsionada de NbO_6 . Igualmente reporta que los modos de "stretching" de óxido de niobio cristalino se esperan en la región de los 300 a 550 cm^{-1} los cuales podrían corresponder al segundo y tercer pico que aparece en el espectro del pentóxido de niobio.

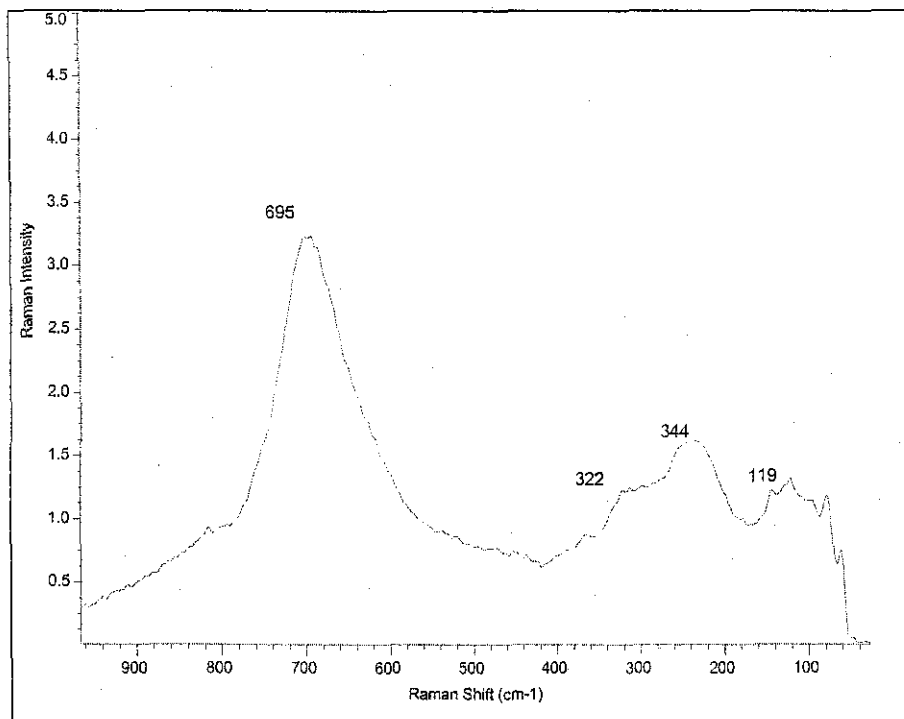


Fig. 5.15 Espectro Raman del Nb_2O_5

5.1.2.4 Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada

Las figuras 5.15 y 5.16 que corresponden al niobio impregnado en titania comercial muestran un pico entre 350 y 600°C que es más grande cuando el soporte contiene niobio, siendo máximo cuando se tiene un 4% en peso de este componente. Debido a que lo único que cambia es la proporción de la niobia se puede decir que la óptima en el soporte es del 4% ya que con una cantidad mayor o menor el grado de sulfuración disminuye. Asimismo se puede observar un pico en 880°C que únicamente aparece en los soportes impregnados con niobio, por lo que se le puede atribuir a la reducción de este metal. Este pico podría equipararse con el que Allali y colaboradores (1995) asignan a la reducción del NbS_3 . Es importante hacer notar que el pico de reducción de la titania comercial aparece a 545°C mientras que con el niobio aparece a 478°C con este corrimiento del pico se puede suponer que es debido a la presencia del niobio que hace más fácil la reducción de la titania.

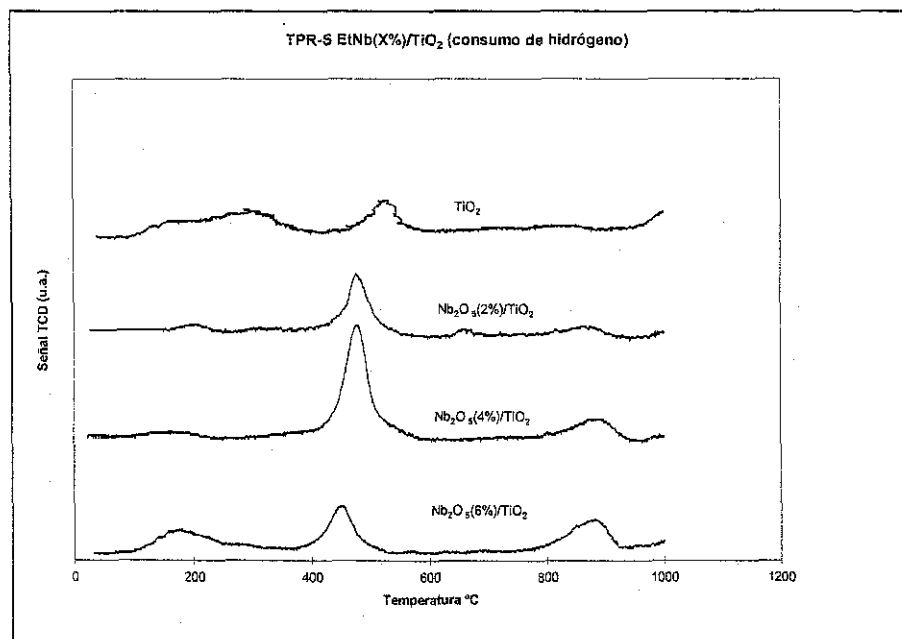
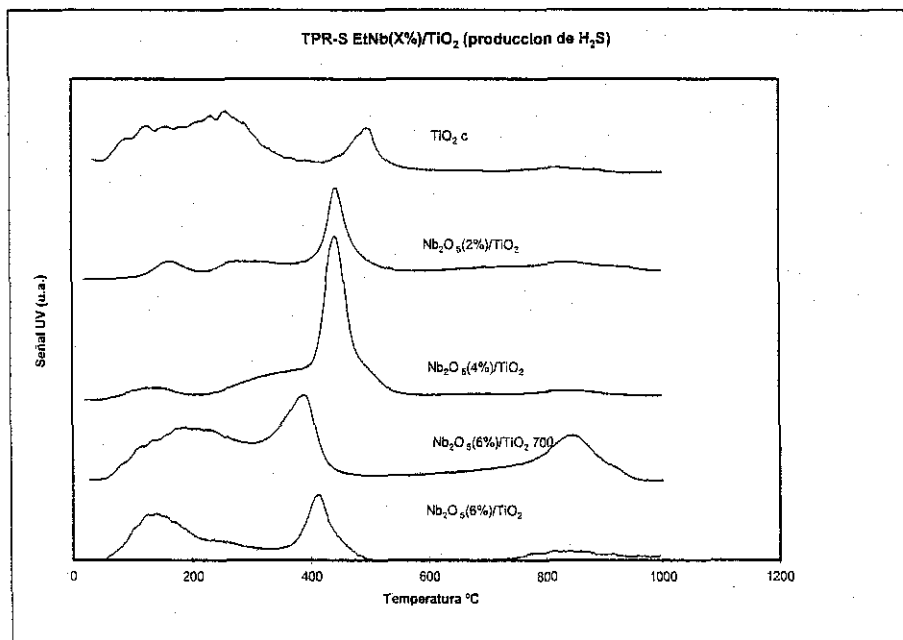


Figura 5.15 TPR-S, Nb_2O_5 (X%)/ TiO_2 señal TCDFigura 5.16 TPR-S, Nb_2O_5 (X%)/ TiO_2 señal UV

Los resultados cuantitativos que se muestran en la tabla 5.6 indican un aumento en el grado de sulfuración en los soportes que contienen niobio. En el caso del soporte con un 4% de niobio se tiene la sulfuración máxima con lo que se puede inferir que es la cantidad de niobio adecuada para la formación de la fase activa. El aumento en el consumo de hidrógeno indica que el niobio favorece la reducción de la titania.

Tabla 5.6 Consumos de hidrógeno y producción de sulfhídrico (milimoles)

Soporte	Consumo de $\text{H}_2 \cdot 10^2$	Producción $\text{H}_2\text{S} \cdot 10^2$
Nb_2O_5 (6%)/ TiO_2	5.70	1.91
Nb_2O_5 (4%)/ TiO_2	7.30	2.40
Nb_2O_5 (2%)/ TiO_2	5.10	1.51
TiO_2	4.3	1.4

En las figuras 5.17 y 5.18 se hace una comparación de TPR-S de una titania pura, de una impregnada con niobio, una titania mixta obtenida por el método sol-gel y del pentóxido de niobio sintetizado para determinar los picos atribuibles a cada uno de ellos. En los cuatro casos aparece un pico entre 380-520 °C el cual es más apreciable en la titania comercial impregnada con niobio y atribuible a la reducción de la titania y el niobio. El pico que aparece antes de 200 °C en la titania pura se encuentra también en el termograma de los soportes conteniendo niobio pudiendo atribuirse a azufre quimisorbido

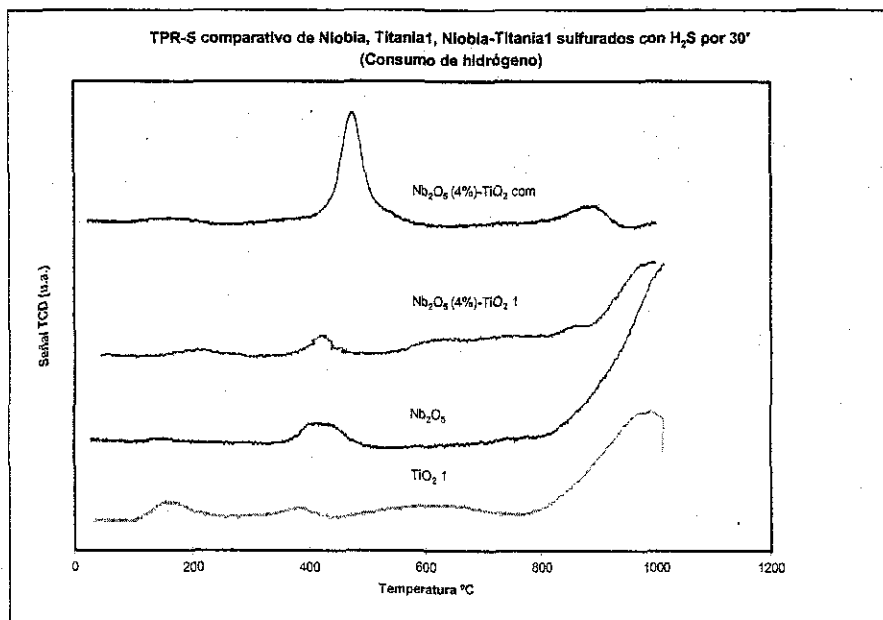


Figura 5.17 TPR-S comparación de Nb₂O₅, TiO₂1, Nb₂O₅(4%)/TiO₂, Nb₂O₅(4%)/TiO₂ señal TCD

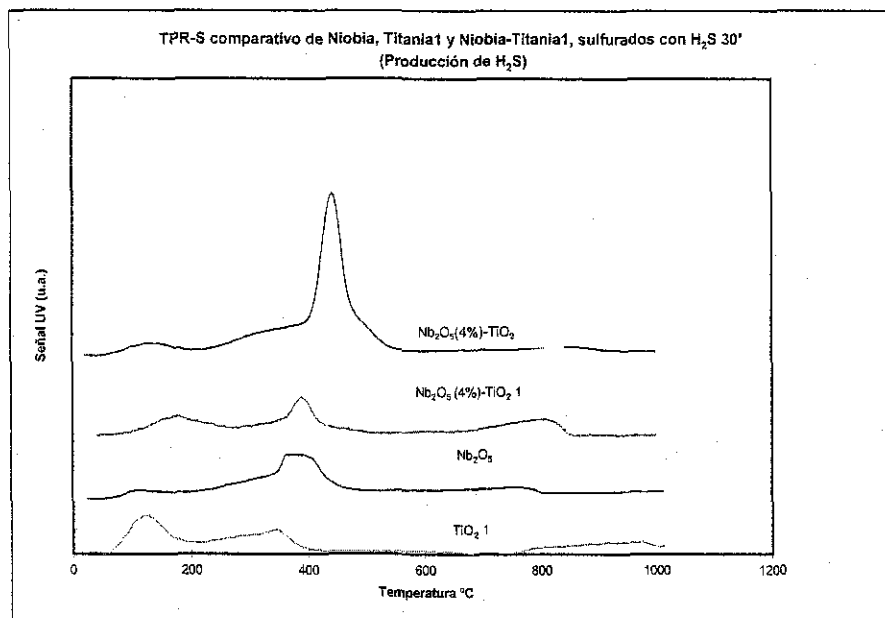


Figura 5.18 TPR-S comparación de Nb₂O₅, TiO₂1, Nb₂O₅(4%)-TiO₂-1, Nb₂O₅(4%)/TiO₂ señal UV

5.1.2.5 Reducción a Temperatura Programada

Respecto a la titania comercial (figura 5.19) el pico más definido aparece entre 400 y 600 °C desplazándose en los soportes que contienen niobio. Además del pico anterior se puede ver otro pequeño entre 800 y 900°C en los soportes mixtos, el cual no se observa en la titania pura y que puede ser atribuido a la reducción del niobio. La razón por la que este pico aparece en estos dos soportes, y no en los anteriores, se puede deber a que el niobio se impregnó en estos últimos a diferencia de las titanias sol-gel en donde el niobio se incorporó en la red.

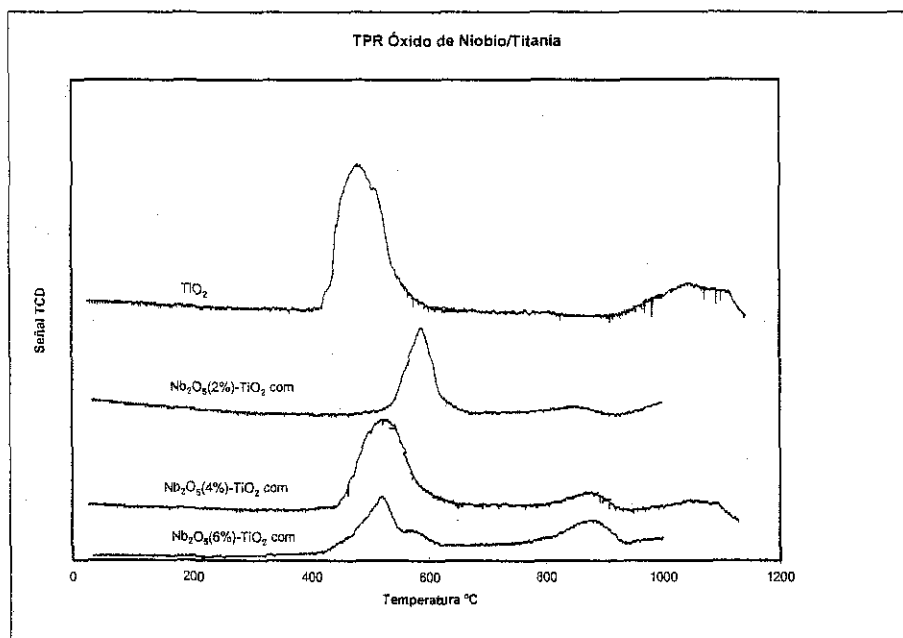


Figura 5.19 TPR $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$.

5.1.3 Nb₂O₅ (X%)/Al₂O₃

5.1.3.1 Análisis textural.

En la tabla 5.9 se observa claramente el aumento en el área específica en correspondencia con la cantidad de niobio agregado, mientras que en el tamaño y volumen de poro se tienen cambios muy pequeños atribuibles al error experimental.

Tabla 5.9 Propiedades texturales de la serie Nb₂O₅(X%)/Al₂O₃

Muestra	Area BET m ² /g	Volumen de Poro cm ³ /g	Tamaño de Poro Å
Nb ₂ O ₅ (6%)/Al ₂ O ₃	182	0.34	74
Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃	176	0.34	78
Nb ₂ O ₅ (2%)/Al ₂ O ₃	160	0.32	79
Al ₂ O ₃	180	0.75	95

5.1.3.2 Difracción de Rayos X

En la figura 5.20 tenemos los difractogramas de una alúmina impregnada con óxido de niobio, como se puede observar, en este caso si aparecen los picos que corresponden al pentóxido de niobio lo cual indica un mayor tamaño de los cristalitos de niobio.

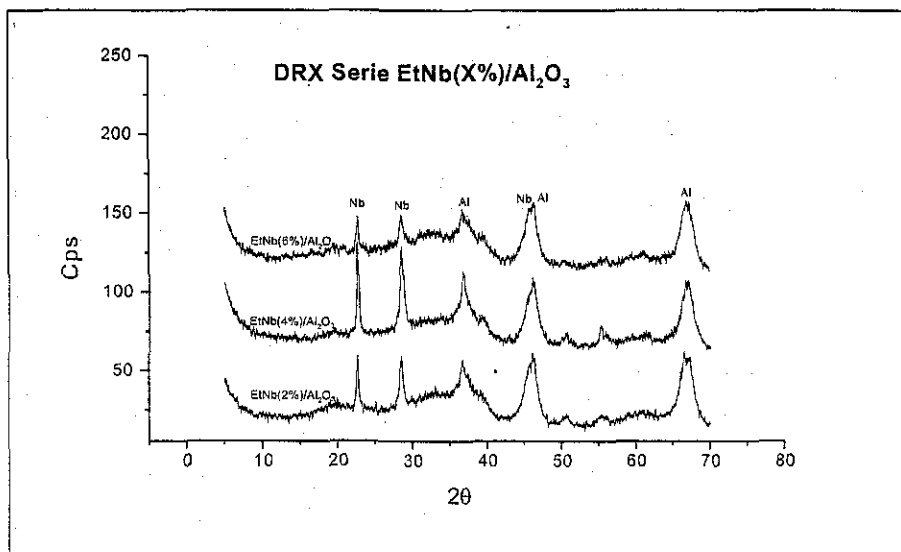


Figura 5.20 Difractogramas de la serie Nb₂O₅(X%)/Al₂O₃ (Al=Óxido de aluminio hkl= 440, 400, 311 en 2θ=67, 46 y 38° respectivamente, Ficha JCPDS-21-1272; Nb= Pentóxido de niobio)

5.1.3.3 Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada

En los termogramas de alúmina (figuras 5.21 y 5.22) se observa un pico alrededor de los 800-850°C. Dado que la alúmina no se reduce, éste pico puede atribuirse a la reducción del sulfuro de niobio que también se presenta en la figura 5.13 para Nb₂O₅ alrededor de los 800°C. Para corroborar este resultado se realizó el TPR de los soportes en su estado oxidado.

Además se presenta un pico antes de los 300°C que se debe a la reducción de azufre quimisorbido a H₂S. (Arnoldy y col 1985) los cuales producen los sitios activos que son los responsables de la actividad catalítica.

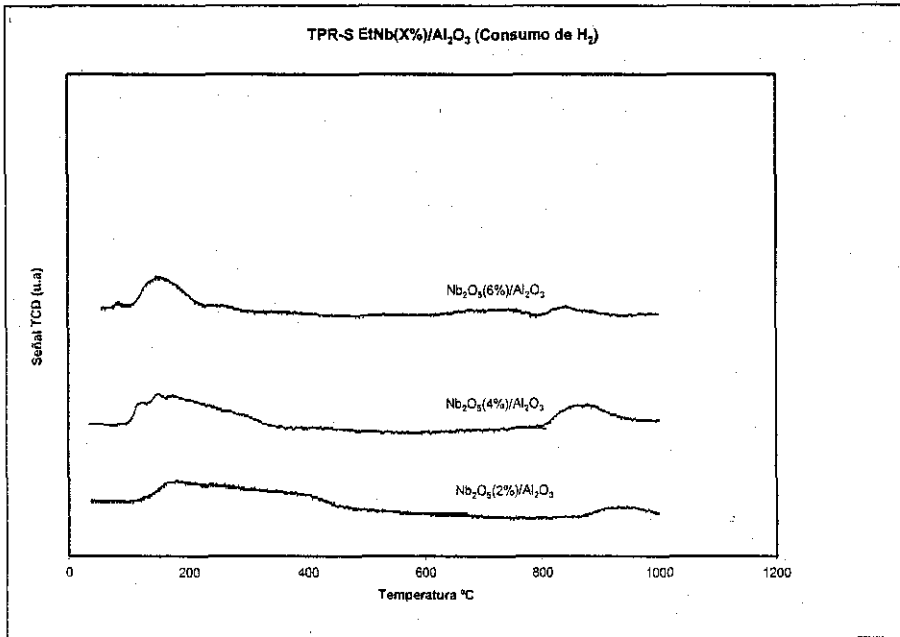


Figura 5.21 TPR-S, Nb₂O₅(X%)/Al₂O₃ señal TCD

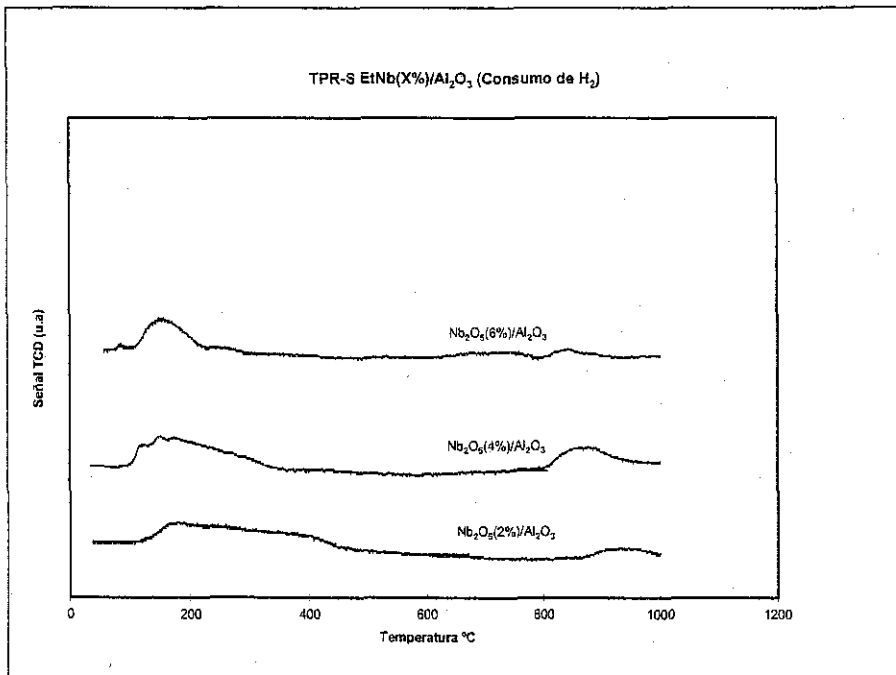


Figura 5.23 TPR-S, Nb₂O₅(X%)/Al₂O₃ señal UV

5.1.3.4 Reducción a Temperatura Programada

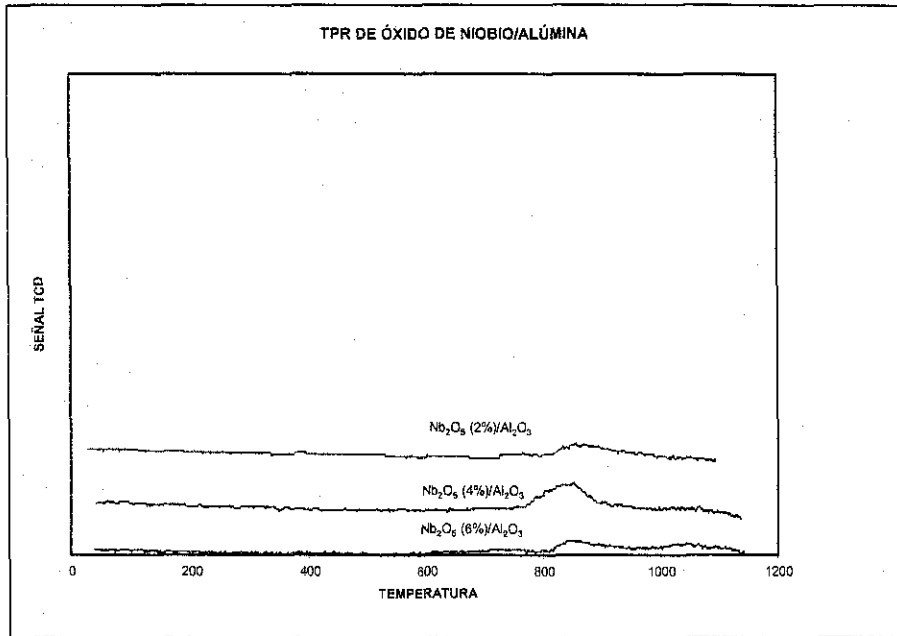


Figura 5.23 TPR $Nb_2O_5(X\%)/Al_2O_3$

En la figura 5.23 se muestran los termogramas correspondientes a la reducción de los soportes de alúmina con niobio, aquí se puede observar la presencia de un pico alrededor de los 850°C, debido a la alúmina pura no se reduce se puede inferir que este pico es debido a la reducción del niobio, que de acuerdo a Aillali y col (1995) se le atribuye a la especie NbS_3 . Lo cual confirma la asignación del último pico de reducción en los soportes mixtos de Nb con titania comercial.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

En base a los resultados obtenidos en la caracterización de soportes se escogieron tres de ellos para impregnarles molibdeno como fase activa. De las dos titanias sol-gel preparadas se optó por impregnar con la fase activa el $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)\text{-TiO}_2\text{-1}$ ya que esta presenta la mayor área específica y volúmenes de poro, así como una mejor sulfuración que puede favorecer la formación de MoS_2 . Además se impregnaron el $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$ c y $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ c.

Asimismo se prepararon los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ c y Mo/TiO_2 c para efectuar una comparación con los promovidos por el Nb, siendo los siguientes los catalizadores preparados:

- $\text{Mo}/\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)\text{-TiO}_2$ 1
- $\text{Mo-Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$
- $\text{Mo-Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Mo/TiO_2

Además con la finalidad de conocer el comportamiento del pentóxido de niobio másico se preparo:

- Nb_2O_5

5.2.1 Propiedades Texturales

Tabla 5.10 Propiedades texturales de los catalizadores.

Muestra	Area BET m ² /g	Volumen de Poro cm ³ /g	Tamaño de Poro Å
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ -1	59	0.07	51
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂	55	0.07	51
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃	147	0.27	72
Mo/Al ₂ O ₃	195	0.37	76
Mo/TiO ₂	66	0.28	168
Nb ₂ O ₅	32	0.10	124

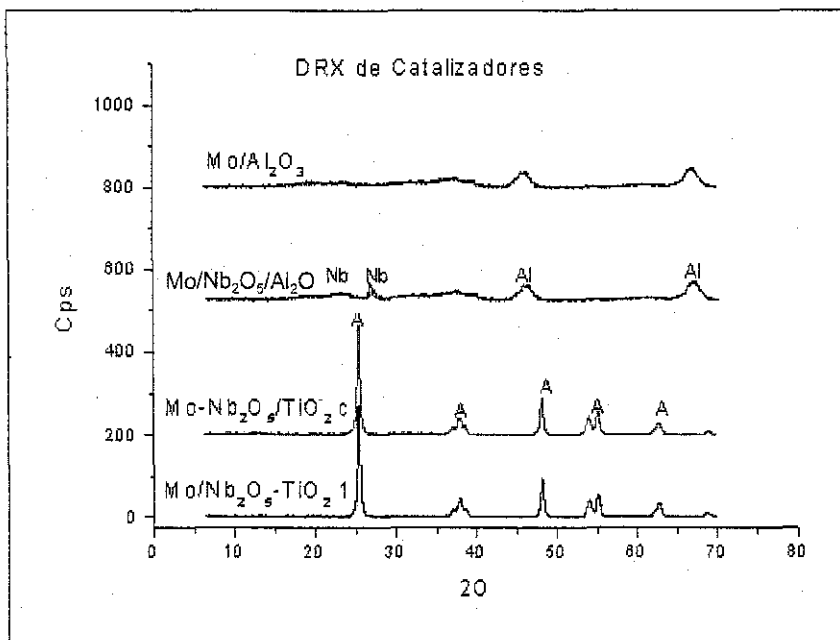
Si comparamos las propiedades texturales de los soportes y los catalizadores (Tabla 5.10) podremos darnos cuenta que estos últimos tienen valores más bajos en el área específica (en el caso de la titania 1 disminuyo mas del 50% el área, mientras que para la alúmina y la titania soportada la diferencia en área esta entre 20 y 30 m²). En el caso de los catalizadores Mo/Nb₂O₅(4%)-TiO₂-1 y Mo-Nb₂O₅(4%)/Al₂O₃ la disminución del área se puede explicar si se considera que el Mo se deposito dentro de los poros provocando que el volumen del poro disminuyera y por ende el área tal como se observa en estos resultados.

En el catalizador Mo/Nb₂O₅(4%)/TiO₂ se tiene un efecto similar aunque también es posible determinar que el molibdeno tapono los poros más grandes, ya que el tamaño del poro disminuye aproximadamente en un 70%.

En el caso del catalizador Mo/TiO₂ y Mo/Al₂O₃ se observa un decremento en el volumen y en el tamaño de poro, lo cual es coherente con la disminución del área específica. Referente al catalizador Mo/Nb₂O₅(4%)-TiO₂-1 se tiene un aumento de casi el doble en el volumen de poro y el tamaño de poro con respecto al soporte.

5.2.2. Difracción de Rayos X.

En la figura 5.24 se presentan los difractogramas de los catalizadores en los cuales no se observa la presencia de la fase molibdita, lo cual indica que los cristales de molibdeno tienen un tamaño menor a los 40 \AA lo cual provoca que no sean detectables por los Rayos X.



5.24 Difractogramas de Catalizadores (A=Anatasa, hkl=101, 004, 200, 105, 211, 204 para $2\theta= 25.5, 38.1, 48.4, 54.1, 55.3, 63.0^\circ$ respectivamente, Ficha JCPDS-21-1272; Al=Óxido de aluminio hkl= 440, 400, 311 en $2\theta=67, 46$ y 38° respectivamente, Ficha JCPDS-21-1272, Nb=Niobio)

5.2.3 Reducción a Temperatura Programada

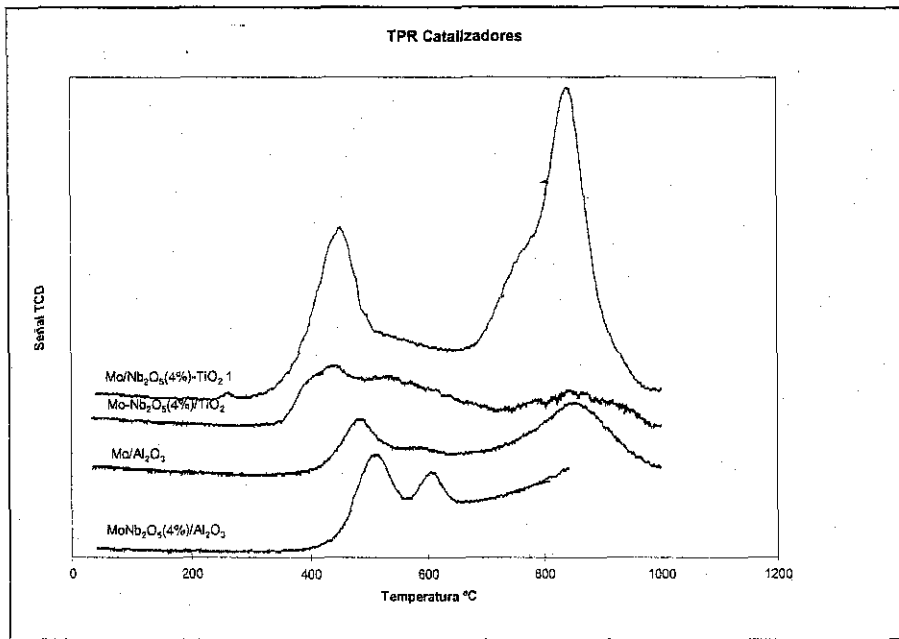


Figura 5.25 TPR de catalizadores

En la figura 5.25 se muestran los termogramas correspondientes a los catalizadores. En esta figura se observa la presencia de varias especies reducibles. De acuerdo a López Cordero y colab. (1988) el Mo/Al₂O₃ presenta tres picos de reducción el primero, que aparece entre 300 y 500°C es el debido al Mo^{VI} octaédrico que se reduce a Mo^{IV}, otro debido a la reducción subsecuente del Mo^{IV} octaédrico (entre 800-1000°C) junto con la reducción de Mo tetraédrico y entre 550 y 800°C el pico asociado a especies poliméricas o segregadas (MoO₃) asociadas a una mala dispersión las cuales presentan una reducibilidad intermedia

El catalizador Mo/Al₂O₃ estudiado en este trabajo presenta dos picos de reducción, el primero a una temperatura máxima de 450 °C el cual se puede asociar con la reducción del Mo^{VI} octaédrico a Mo^{IV} y el segundo pico a T_{max} de

850°C que estaría asociado a la reducción del Mo^{VI} junto con la reducción de Mo tetraédrico.

Cuando se tiene al molibdeno soportado en Nb₂O₅/Al₂O₃ el primer pico de reducción aparece a 510°C que sería la reducción del Mo^{VI} octaédrico a Mo^{IV}, este desplazamiento indica que el Nb₂O₅ hace más difícil la reducción del molibdeno. Además existe otro pico a 610°C el cual puede asociarse de acuerdo a López Cordero (1988) a especies poliméricas o segregadas (MoO₃). Como vemos se presenta un corrimiento de picos que podría deberse a que el Mo octaédrico ya no está anclado en la alúmina sino sobre especies del Niobio siendo esta interacción más fuerte que sobre la alúmina.

En el difractograma del Mo/Nb₂O₅/TiO₂ comercial se observa un pico muy ancho entre los 350-760°C el cual podría incluir la reducción del molibdeno octaédrico a Mo^{IV} así como las especies de MoO₃ que presentan una reducibilidad intermedia. Por otra parte, el molibdeno impregnado en el soporte mixto de titania con niobio presenta los dos picos de reducción mejor definidos y con mayor intensidad de la serie uno a 450 y el otro a 850°C los cuales corresponden a las mismas especies que en Mo/Nb₂O₅(4%)-TiO₂ 1.

En la tabla 5.11 se muestran los resultados cuantitativos de los termogramas correspondientes a los catalizadores, en donde se presentan los consumos de hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción:

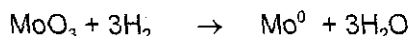


Tabla 5.11 Resultados de TPR para catalizadores.

Catalizador	Consumo de H ₂	Grado de Oxidación
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂ c	15.4	3.60
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ 1	52.87	2.65
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃	21.3	3.45

5.3 Reacción de Tiofeno

Se probó la actividad catalítica de los catalizadores en un micro reactor diferencial de flujo continuo para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a temperaturas de: 400, 350, 320, 300, y 280°C. En la tabla 5.13 se muestran los resultados de velocidad de reacción específica obtenidos para esta reacción. Si se comparan los catalizadores que contienen niobio con respecto a los que únicamente tienen molibdeno podremos observar que los primeros presentan una mayor actividad catalítica, con el fin de determinar si este aumento en la actividad era un efecto promotor o únicamente debido a la suma de las contribuciones del niobio y molibdeno como fases activas se midió la actividad a los soportes que contienen al niobio. Así se observa que la suma de las dos velocidades de reacción (del catalizador y el soporte con niobio) siempre es mayor a la actividad catalítica del catalizador que tiene las dos fases, por lo que se determina que no es un efecto aditivo.

Tabla 5.13 Velocidades de reacción específica.

Catalizador	Velocidad de Reacción específica mol tiof/g cat*s*10 ⁷				
	Temperatura °C				
	400	350	320	300	280
Mo/Al ₂ O ₃	4.82	3.02	2.32	1.97	1.70
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃ (H ₂ S/H ₂)	4.91	2.96	2.12	1.74	1.44
Mo/ Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃ (H ₂ S/N ₂)	3.18	1.64	1.02	0.73	0.55
Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃	0.57	**	**	**	**
Mo/TiO ₂ com	4.35	2.22	1.38	0.96	0.66
Mo/ Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂ com	5.71	3.08	2.06	1.60	1.25
Mo/ Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ 1	2.17	1.08	0.68	0.45	0.34
Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂ com	1.52	0.42	**	**	**

Analizando los resultados del catalizador soportado en alúmina se observa que el de 4% de niobio y molibdeno sulfurado con H_2/H_2S presenta una mayor actividad que el que sólo contiene molibdeno, estando estos resultados de acuerdo a los presentados por Gaborit y col. (2000). Aunque si se analiza el mismo catalizador Mo-Nb/ Al_2O_3 sulfurado con N_2/H_2S a 400 °C, que de acuerdo a los resultados de Nabil y col (1995) son las mejores condiciones de sulfuración, este disminuye su actividad casi en un 50%. Es importante señalar que el periodo de desactivación de este catalizador fue de 3 días, contrario al sulfurado con hidrógeno que fue de sólo 2 días, lo que pudo provocar una alteración en la estructura del catalizador con la consecuente disminución en la conversión.

En los soportes de niobia sobre titania comercial hubo un aspecto importante, la activación se llevó a 400°C y se obtuvo una conversión del 1.4%, posteriormente se efectuó la reacción a 280, 300, 320 y 350 °C, lo interesante es que al termino de la reacción cuando la temperatura es nuevamente 400°C se tuvo una conversión del 4%, esto pudiera atribuirse a una incompleta sulfuración en la etapa de activación, la cual se completo en la etapa de desactivación (2.5 días).

Tabla 5.13 Velocidades de reacción intrínseca.

Catalizador	Velocidad de Reacción mol tiof/m ² cat*s*10 ¹⁰				
	Temperatura °C				
	400	350	320	300	280
Mo/ Al_2O_3	24.72	15.51	11.92	10.12	8.72
Mo- $Nb_2O_5(4\%)/Al_2O_3$ (H_2S/H_2)	33.43	20.13	14.45	11.83	9.82
Mo- $Nb_2O_5(4\%)/Al_2O_3$ (H_2S/N_2)	21.60	11.13	6.94	4.99	3.73
$Nb_2O_5(4\%)$ (4%)/ Al_2O_3	3.26	**	**	**	**
Mo/ TiO_2 com.	65.86	33.62	20.85	14.60	9.97
Mo- $Nb_2O_5(4\%)/TiO_2$ com.	103.64	55.80	37.31	28.95	22.63
Mo/ $Nb_2O_5(4\%)-TiO_2$ 1	36.71	18.32	11.47	7.69	5.77
$Nb_2O_5(4\%)$ (4%)/ TiO_2 com	21.53	5.91	**	**	**

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Debido a que los catalizadores tienen áreas diferentes y a que la cantidad de sitios activos es proporcional a esta área, es necesario comparar las velocidades de reacción en términos de este parámetro y no de la masa del catalizador, en la tabla 5.13 se muestran los resultados de las velocidades de reacción intrínsecas. Esta tabla presenta la misma tendencia que la de velocidad específica pero se obtiene un incremento mayor en la actividad de los catalizadores que contienen niobio. En el caso del catalizador impregnado sobre titania comercial este aumento es del 57% con respecto al que no tiene niobio, mientras que para la alúmina sulfurada con H_2S/H_2 es del 35%.

A continuación se van a comparar los resultados de los TPR-S de los catalizadores antes y después de reacción para determinar la relación que tienen con la actividad catalítica.

5.4 Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada

En las figuras 5.26 y 5.27 se presentan los termogramas correspondientes a la reducción de los catalizadores de titania sulfurados antes y después de reacción. En el caso del soporte de titania comercial con niobio se puede observar un pico bien definido alrededor de los $500^\circ C$ antes de efectuarse la reacción, el cual esta asociado con los oxisulfuros y grupos $-S-H$, pero al incorporar la fase activa se observa la presencia de un pico alrededor de los $200^\circ C$ mientras que para el mismo catalizador después de reacción se tienen dos picos uno alrededor de los $200^\circ C$ y el otro a los $300^\circ C$, lo anterior podría deberse a las diferencias en el grado de sulfuración de los catalizadores. Así mismo, se tiene otro pico alrededor de los $650^\circ C$ que podría deberse a la reducción del MoO_3 o MoO_2 . Referente al catalizador soportado en la titania sol-gel observamos un pico antes de los $200^\circ C$, para los catalizadores sulfurados en atmósfera de H_2S/H_2 , que corresponde a especies de S_x , consistentes de S fisisorbido en las orillas y esquinas de cristalitos de MoS_2 ; mientras que durante la reducción del catalizador después de

reacción este pico se desplaza hasta casi los 250°C y disminuye su área, lo cual indica la pérdida de sitios activos así como una menor capacidad de reducción del catalizador.

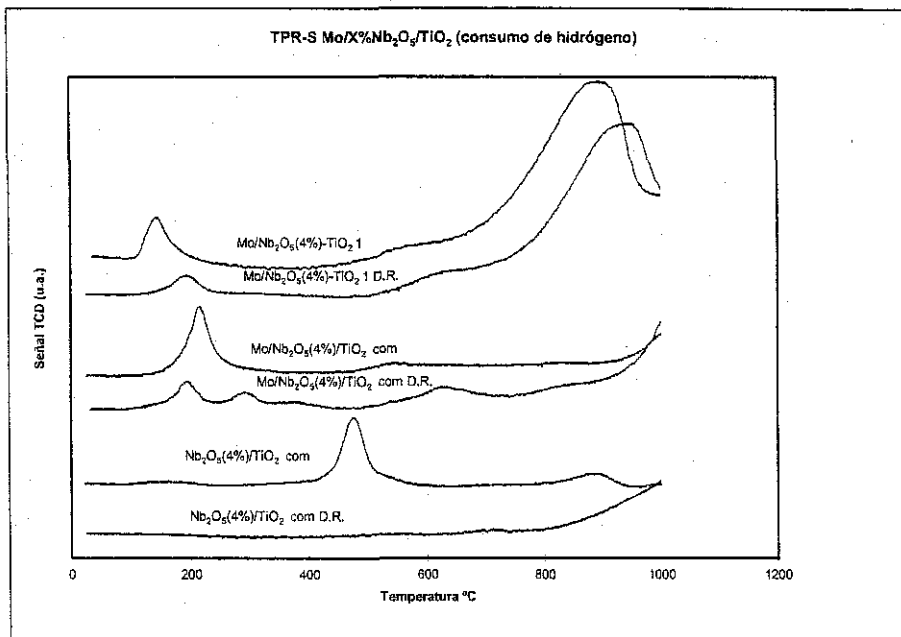


Figura 5.26 TPR-S de Mo Nb₂O₅(4%)/TiO₂ antes y después de reacción, señal TCD

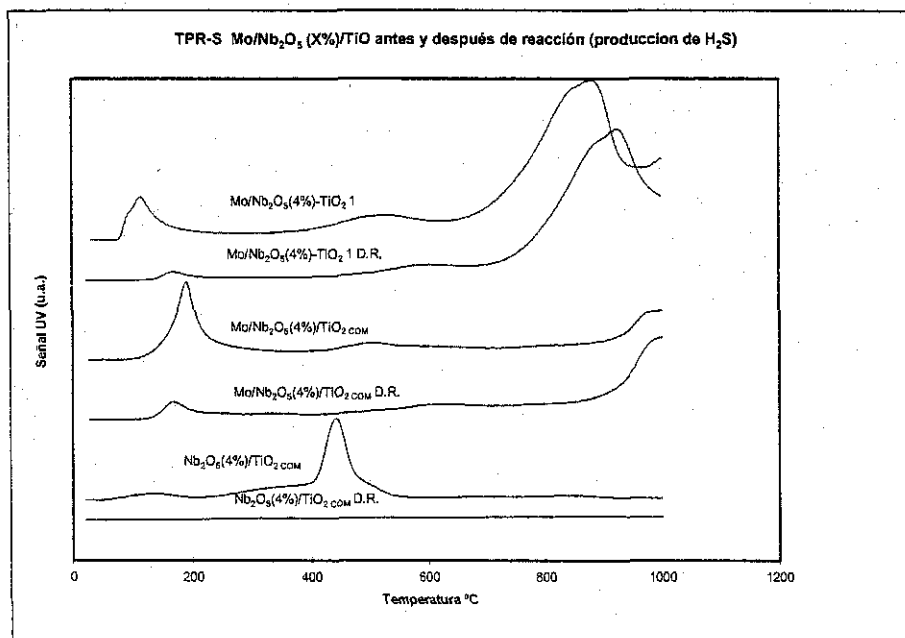


Figura 5.27 TPR-S de Mo/Nb₂O₅(4%)/TiO₂ antes y después de reacción, señal UV

En las figuras 5.28 y 5.29 se tienen los resultados correspondientes a la reducción de los catalizadores sulfurados soportados en alúmina. Como se puede observar, estos termogramas son muy parecidos, todos ellos presentan un pico de reducción alrededor de los 200°C, de acuerdo a Moujin para catalizadores de Mo y W soportados en alúmina, el pico que aparece en la región de los 27 y 177°C se le adjudica a la reducción de especies (Sx) quimisorbido sobre sitios coordinadamente insaturados, responsables de la actividad catalítica. Asimismo aparece otro pico alrededor de los 600°C el cual lo atribuye a la recombinación de los grupos -SH y la reacción de grupos -SH con hidrógeno. Finalmente tenemos un pico a una T_{max} alrededor de los 850°C en los catalizadores que contienen niobio que corresponde a la reducción de un sulfuro de niobio (Allali y colaboradores 1995), lo anterior se puede corroborar al observar los termogramas obtenidos para los soportes de alúmina con niobio impregnado (figura 5.19) en donde también se observa la presencia de este pico de reducción.

Ramírez y colaboradores (1999) reportan que los experimentos de TPR-S dan información acerca de la cantidad del azufre adsorbido y de la capacidad del catalizador para hidrogenar el sulfuro adsorbido. La capacidad de hidrogenación de sulfuros es equivalente a la capacidad de crear vacancias de azufre y por lo tanto, debe estar relacionado con la actividad en hidrodesulfuración.

Al analizar los resultados cuantitativos mostrados en la tabla 5.14 se observa que existe un mayor consumo de hidrógeno y producción de ácido sulfhídrico en el caso de los catalizadores que contienen niobio, esto podría estar relacionado directamente con los sitios activos disponibles y se tendría que ver reflejado en la velocidad de reacción.

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 5.14, la mayor producción de ácido sulfhídrico la tiene el catalizador $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2\text{-c}$. Si se compara este resultado con la actividad es posible observar que este catalizador es el que presenta una mayor capacidad de hidrodesulfuración de tiofeno, lo cual esta de acuerdo con lo reportado por Ramírez y col (1999)

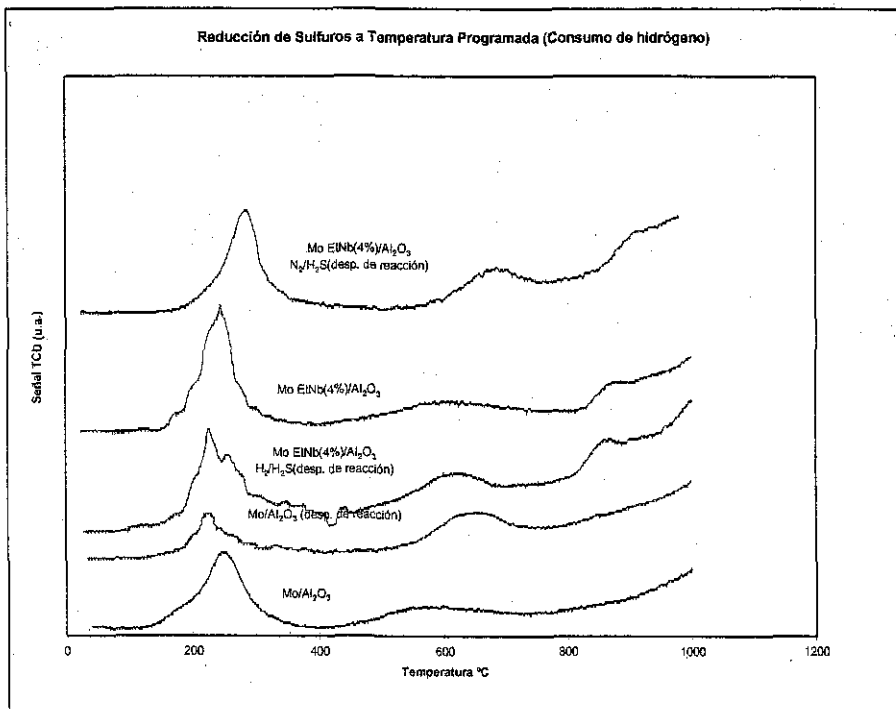


Figura 5.28 TPR-S de Mo/Nb₂O₅(4%)/Al₂O₃ antes y después de reacción, señal TCD

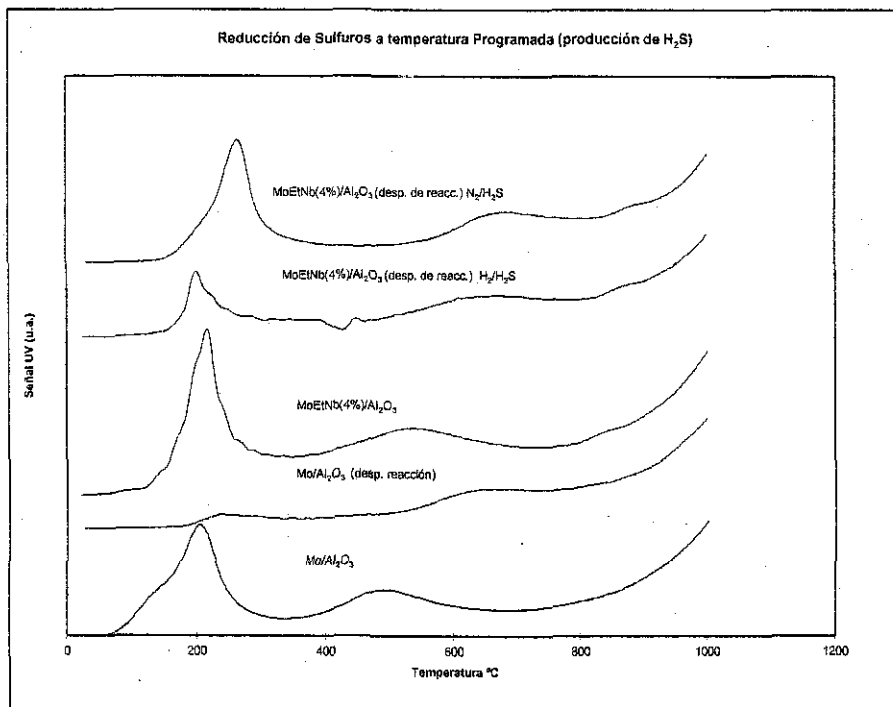


Figura 5.29 TPR-S de Mo/Nb₂O₅(4%)/Al₂O₃ antes y después de reacción, señal UV

En la tabla 5.14 se muestran los resultados cuantitativos en la región de baja temperatura ($<400^{\circ}\text{C}$), así como la sulfuración total antes y después de reacción. En el caso de la sulfuración a baja temperatura se puede observar que la cantidad de hidrógeno que se consume y por ende la producción de sulfhídrico disminuyen considerablemente después de la reacción lo cual indica una pérdida de sitios activos. Si analizamos los resultados de los catalizadores soportados en alúmina podremos darnos cuenta que existe una mayor cantidad de especies reducibles cuando se tiene el niobio impregnado en el soporte lo cual se asemeja a los resultados obtenidos en la actividad catalítica. Referente a los resultados de sulfuración total se tiene la misma tendencia que a bajas temperaturas, es decir, el grado de sulfuración disminuye después de la reacción, a excepción del catalizador soportado en la titania sol-gel, lo que podría indicar que durante la reacción algunos sitios que no lograron sulfurarse o que están sulfurados parcialmente lograron una mejor sulfuración. De acuerdo a los resultados cuantitativos se esperaría que el catalizador que presentara una mayor actividad catalítica fuera el soportado en la titania sol-gel, debido a que tiene una mayor producción de H_2S en la primera región (los cuales están relacionados directamente con los sitios activos), pero contrario a esto el que presenta una mayor actividad es el soportado en la titania comercial pudiendo ser que las vacantes de azufre que se encontraban en los bordes y en las esquinas de los cristales de la fase no estuvieran accesibles a las moléculas de tiofeno. Así en el termograma del segundo catalizador en la tabla ($\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5(4\%)\text{-TiO}_2$ 1, señal TCD) podemos observar un cambio en la segunda región, lo que provoca el aumento en la sulfuración total. Referente a la alúmina observamos una mayor sulfuración después de reacción, lo cual podría deberse, como en el caso de la titania comercial, al hecho de que el catalizador no se sulfuró adecuadamente, pero que lo lograron durante las condiciones de reacción. Además, esta sulfuración es casi el 50% en el catalizador que contiene niobio con respecto al que únicamente tiene al molibdeno como fase activa, lo cual indica que el niobio

en esta proporción esta promoviendo la sulfuración del catalizador, incrementándose con esto la actividad.

Tabla 5.14 Resultados de TPR-S para catalizadores.

Catalizador	Consumo de $H_2 \cdot 10^2$		Producción $H_2S \cdot 10^2$	
	TOTAL	<400°C	TOTAL	<400°C
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂ c				
Antes de reacción	14.20	5.30	7.09	2.50
Después de reacción	20.20	0.20	6.11	0.087
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ 1				
Antes de reacción	58.00	5.10	16.9	0.91
Después de reacción	45.60	1.90	12.6	0.44
Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃				
Antes de reacción	18.7	7.4	10.3	3.16
Después de reacción	30.8	6.3	5.57	1.10
Mo/Al ₂ O ₃				
Antes de reacción	13.00	4.50	7.30	2.00
Después de reacción	17.70	3.20	4.90	0.42

5.5 Acidez

La quimisorción de piridina seguida por estudios de infrarrojo es una prueba para determinar la presencia y naturaleza de los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted sobre la superficie del catalizador. Los modos vibracionales de la piridina más afectados por interacciones moleculares son los modos de ring-stretching hidrógeno (Dollish 1974) estos modos de vibración se observan a 1440-1450 para el enlace piridina y 1535-1550 para el ion piridonio (PyH⁺) y a 1440-1460 y 1600-1635 para piridina enlazada coordinativamente a sitios ácidos de Lewis (PYL). Los resultados obtenidos después de la adsorción de piridina en los catalizadores soportados en titania comercial se muestran en las figuras 5.30 a la 5.31. Para el catalizador de Mo/TiO₂-c (figura 5.31), se observa un pico en 1446 cm⁻¹ la cual corresponde a enlaces de piridina coordinados a sitios ácidos de Lewis (PyL), así como dos bandas entre 1490 y 1620 cm⁻¹ que son debidas a contribuciones de

los dos tipos de acidez. En este catalizador la banda característica correspondiente a la acidez de Brönsted que se encuentra entre $1535-1550\text{ cm}^{-1}$ y 1640 cm^{-1} (enlace PyH) tiene una muy baja intensidad. Debido a que la titania pura no presenta acidez de Brönsted esta se podría atribuir al molibdeno.

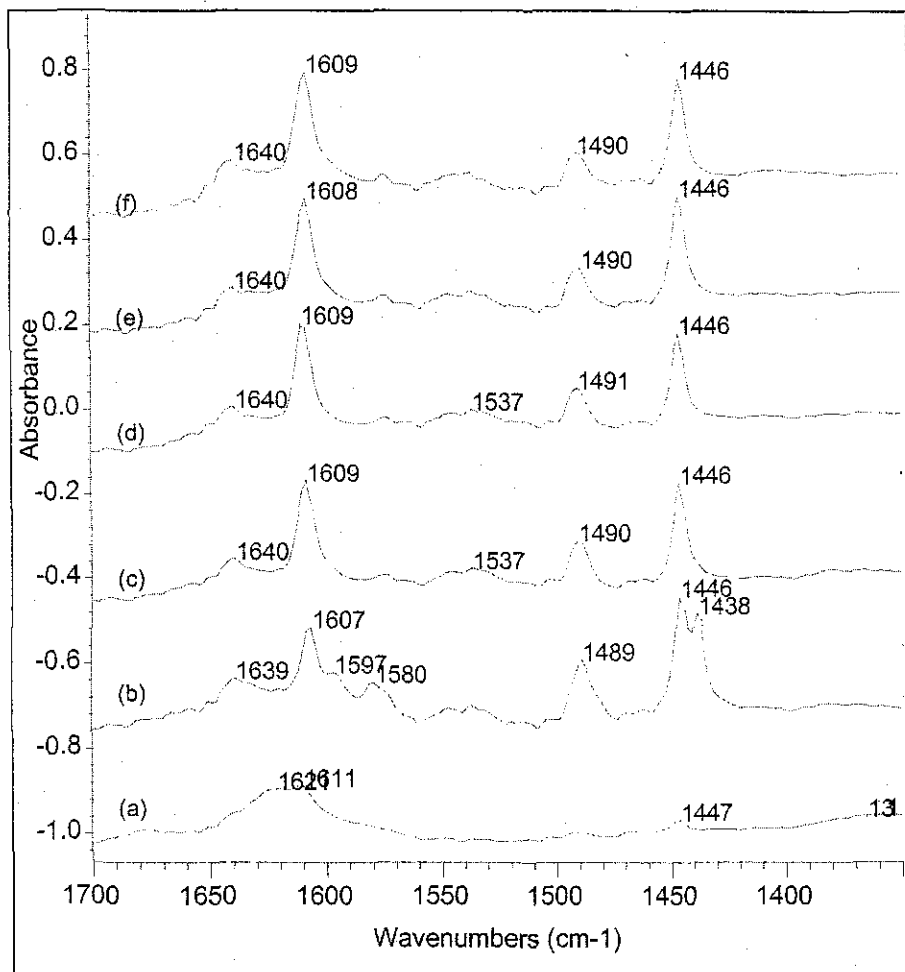


Fig. 5.30 Espectros FT-IR para el catalizador Mo/TiO₂. a) Catalizador con un pretratamiento en O₂ por 24 hrs y alto vacío, b) Desorción a T_{amb.}, c) Desorción a 150°C, d) Desorción a 250°C, e) Desorción a 350°C, f) Desorción a 450°C.

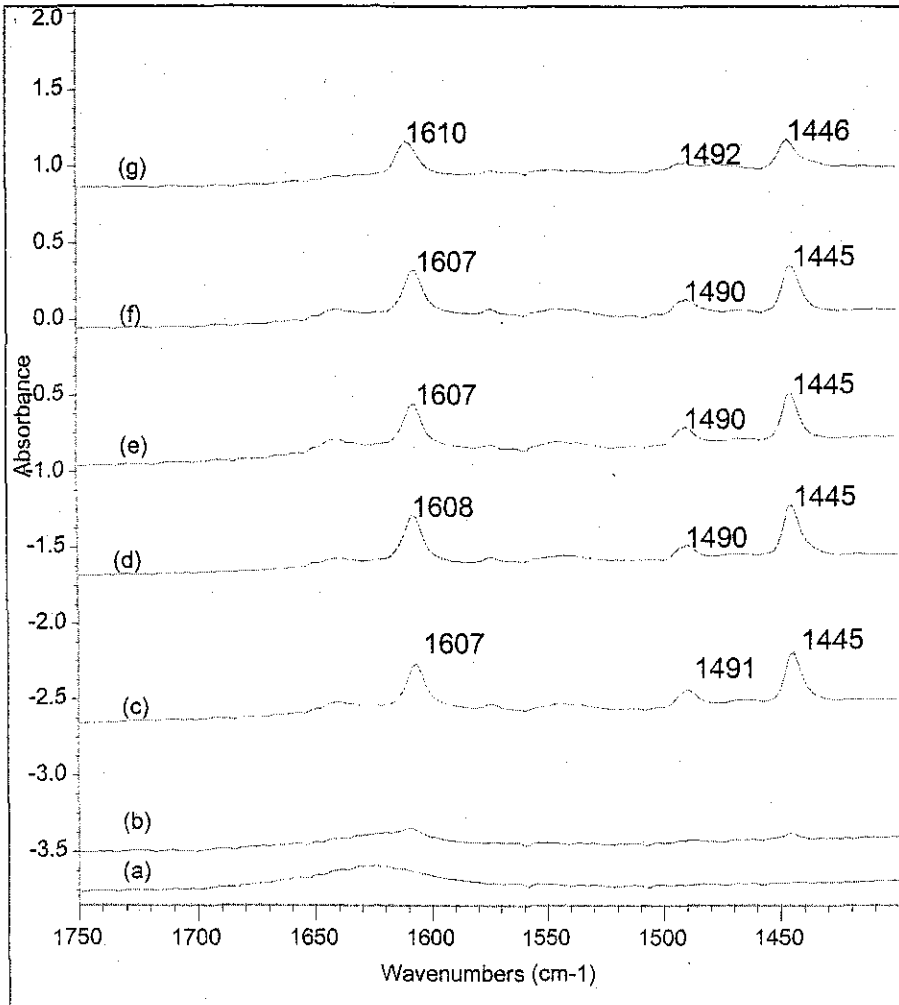
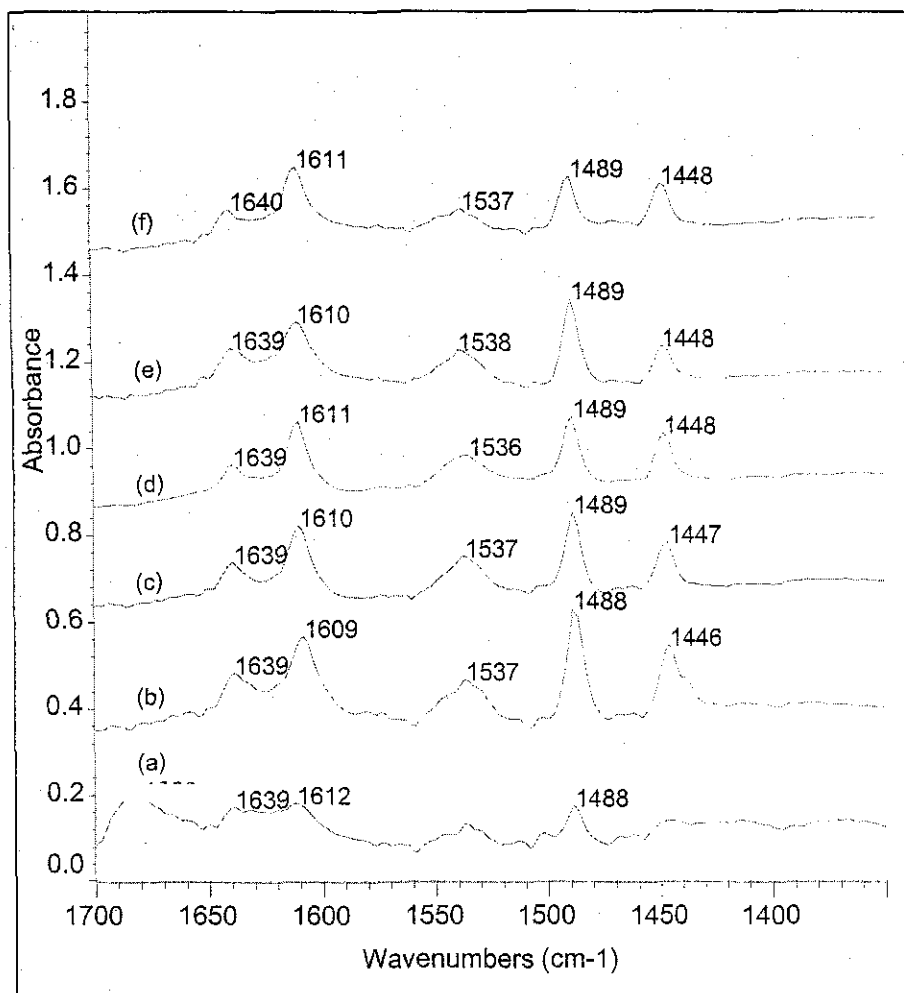


Fig. 5.31 Espectros FT-IR para el soporte $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ a) alto vacío, b) Desorción a T_{amb} , c) Desorción a 150°C , d) Desorción a 250°C , e) Desorción a 350°C , f) Desorción a 450°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Fig. 5.32 Espectros FT-IR para el catalizador $\text{Mo}/\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$ a) Pretratamiento con O_2 por 24 hrs y alto vacío, b) Desorción a $T_{\text{amb.}}$, c) Desorción a 150°C , d) Desorción a 250°C , e) Desorción a 350°C , f) Desorción a 450°C .

En la figura 5.31 podemos ver el espectro correspondiente al $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, el cual presenta únicamente las bandas correspondientes a la acidez de Lewis las cuales son de mayor intensidad con respecto al Mo/TiO_2 . Esto podría confirmar el hecho de que la acidez de Brönsted en la figura 5.30 es debida al molibdeno, en donde más que crearse nuevos sitios ácidos de Brönsted se transforman algunos de los sitios de Lewis en sitios ácidos de Brönsted. Como se puede observar en la figura

5.32 la presencia de Nb_2O_5 en el catalizador de Mo/TiO_2 afecta la acidez de Lewis y de Brönsted, en estos espectros aparece más claramente la banda debido a Brönsted.

Debido a que en este caso la banda originada por los sitios de Brönsted es más intensa que cuando el molibdeno está soportado sobre titania pura y a que la niobia sobre la titania no presenta este tipo de acidez, es factible suponer que la estructura de este catalizador favorece la creación de sitios ácidos de Brönsted. Lo anterior podría explicarse si suponemos que el Nb_2O_5 se encuentra perfectamente disperso sobre la titania dejando espacio entre las partículas (figura 5.33) y que el molibdeno se va a anclar tanto en la superficie de la titania como en la de niobia, aunque preferencialmente sobre esta última, siendo el enlace $Nb-OH-Mo$ (J. Datka, y col. 1992) el causante de la acidez de Brönsted.

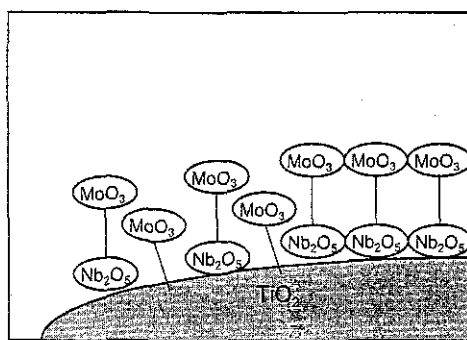


Fig. 5.33 Posible arreglo del catalizador
 $Mo/Nb_2O_5/TiO_2$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo a Datka (1992), la concentración de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis se pueden determinar por las intensidades de las bandas PyH y PyL y de sus coeficientes de extinción después de la saturación de toda la superficie de los sitios ácidos. En los resultados cuantitativos mostrados en la tabla 5.15 se observa que la concentración de los sitios ácidos de Lewis en el catalizador

Mo/Nb₂O₅(4%)/TiO₂ c es aproximadamente igual a la suma de los dos tipos de acidez presentes en el Mo/TiO₂ lo cual lleva a pensar que más que crearse nuevos sitios ácidos, el molibdeno reemplaza sitios ácidos de Lewis de la titania. En el catalizador Mo/Nb₂O₅/TiO₂ se observa que, aunque la cantidad de sitios ácidos permanece casi constante (suma de sitios de Lewis y Brönsted del Mo/TiO₂), la concentración de sitios ácidos de Brönsted se incrementa significativamente con respecto al catalizador Mo/TiO₂ y por lo tanto disminuye la concentración de sitios ácidos de Lewis, lo cual es indicativo de la existencia de un nuevo tipo de enlace que propicia esta diferencia en concentraciones.

Tabla 5.15 concentración de piridina en los catalizadores soportados en titania comercial en función de la temperatura de desorción

Temperatura	Mo-TiO ₂ c		Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂ c		Nb ₂ O ₅ (4%)/TiO ₂ c	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
T amb	246	60	129	141	305	0
150	140	51	64	129	191	0
250	127	31	62	122	170	0
350	120	28	58	99	155	0
450	99	16	58	53	113	0

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

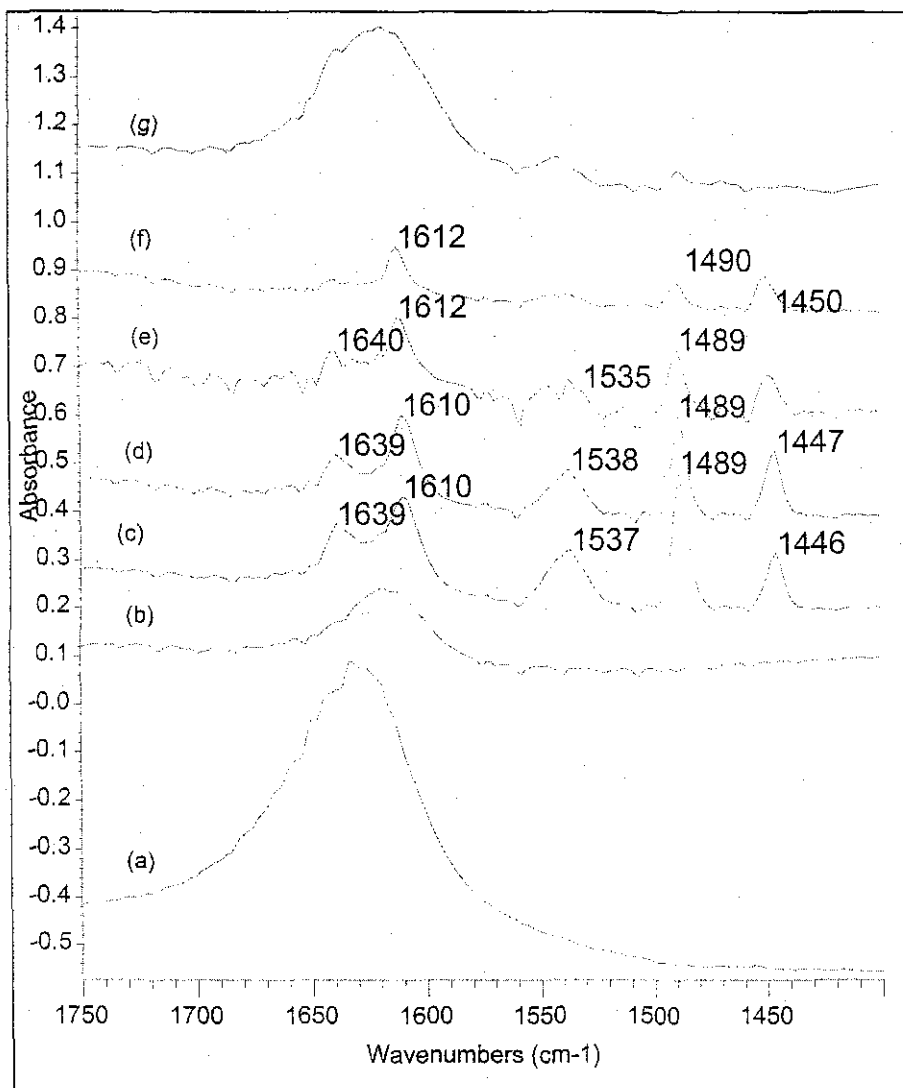


Fig. 5.33 Espectros FT-IR para el catalizador Mo/TiO₂. 1. a) sin tratar b) oxidado 12 hrs., c) Desorción a Tamb., d) Desorción a 150°C, e) Desorción a 250°C, f) Desorción a 350°C, g) Desorción a 450°C.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

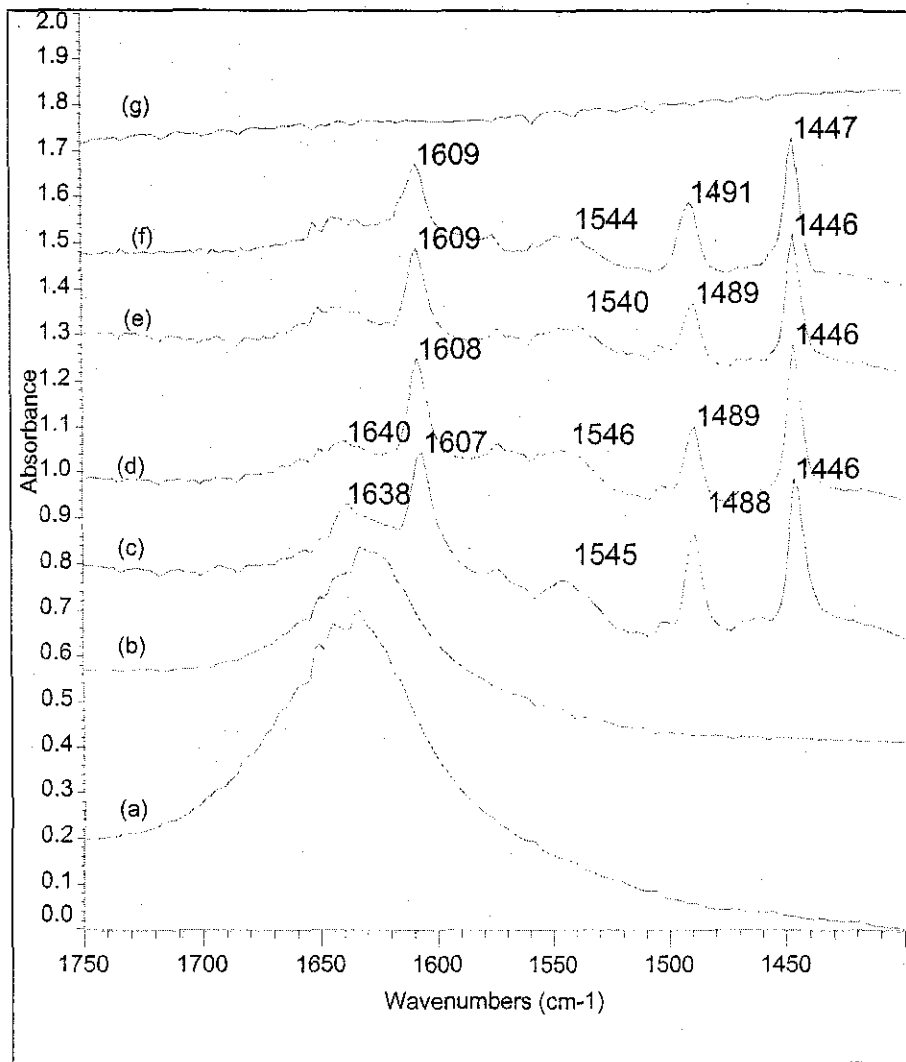


Fig. 5.34 Espectros FT-IR para el soporte $Nb_2O_5-TiO_2$ 1. a) sin tratar b) oxidado 12 hrs., c) Desorción a Tamb., d) Desorción a 150°C, e) Desorción a 250°C, f) Desorción a 350°C, g) Desorción a 450°C.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

ESTA TESIS NO HAY
DE LA BIBLIOTECA

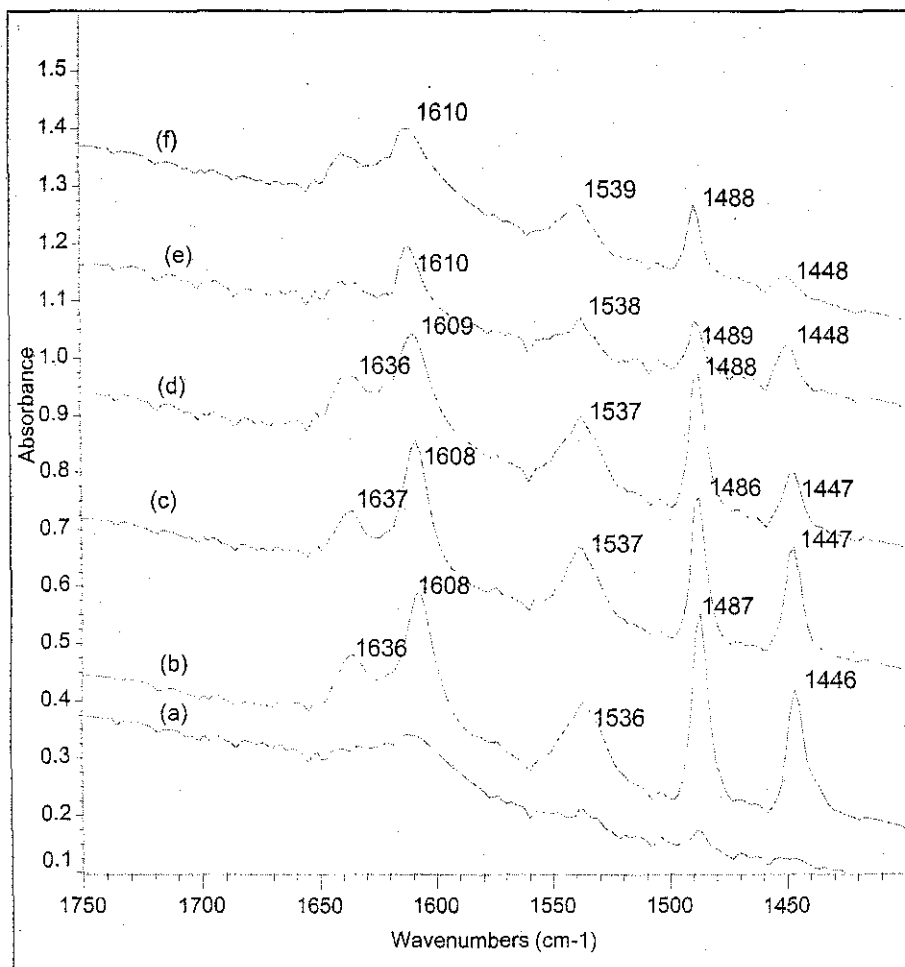


Fig. 5.35 Espectros FT-IR para el catalizador Mo/Nb₂O₅-TiO₂ 1. a) alto vacío, b) Desorción a Tamb., c) Desorción a 150°C, d) Desorción a 250°C, e) Desorción a 350°C, f) Desorción a 450°C.

En las figuras 5.33 a la 5.35 se muestran los espectros de los catalizadores y soportes con TiO₂ 1. Al hacer una comparación entre el del Mo/TiO₂ 1 y de la Nb₂O₅/TiO₂ 1 se puede observar que hay incremento en la banda correspondiente a la acidez de Lewis (1450 cm⁻¹) lo cual podría indicar que la deposición de la niobia sobre la titania reemplaza o crea sitios ácidos de Lewis más fuertes que los creados con la deposición del molibdeno, mientras que la acidez de Brönsted

provoca un efecto contrario, es decir la interacción molibdeno-titania 1 da como resultado la formación de una mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted que la interacción niobia-titania, lo anterior podría explicarse debido a que la electronegatividad del enlace Ti-O-Mo-O¹ es más grande que la del Ti-O-Nb-O provocando que en el primer caso sea más débil el enlace O-H permitiendo que se incremente la capacidad de donar un H. En la figura 5.36 se presenta el espectro del catalizador Mo/Nb₂O₅/TiO₂-1. Aquí podemos observar un decremento en la acidez Lewis con respecto al que sólo contiene niobia, mientras que la acidez de Brönsted es mayor que cuando se tiene la titania con un sólo metal.

Tabla 5.16 concentración de piridina en los catalizadores soportados en TiO₂ 1 en función de la temperatura de desorción

Temperatura	Mo/TiO ₂ 1		Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ 1		Nb ₂ O ₅ (4%)-TiO ₂ 1	
	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted
T amb	85	144	150	160	210	76
150	71	116	115	147	170	72
250	51	68	64	142	155	55
350	43	38	48	85	134	46
450	0	0	19	68	0	0

¹Electronegatividad del Nb 1.6, del Mo 1.8, del Ti 1.5, del O 3.5 y del H 2.1

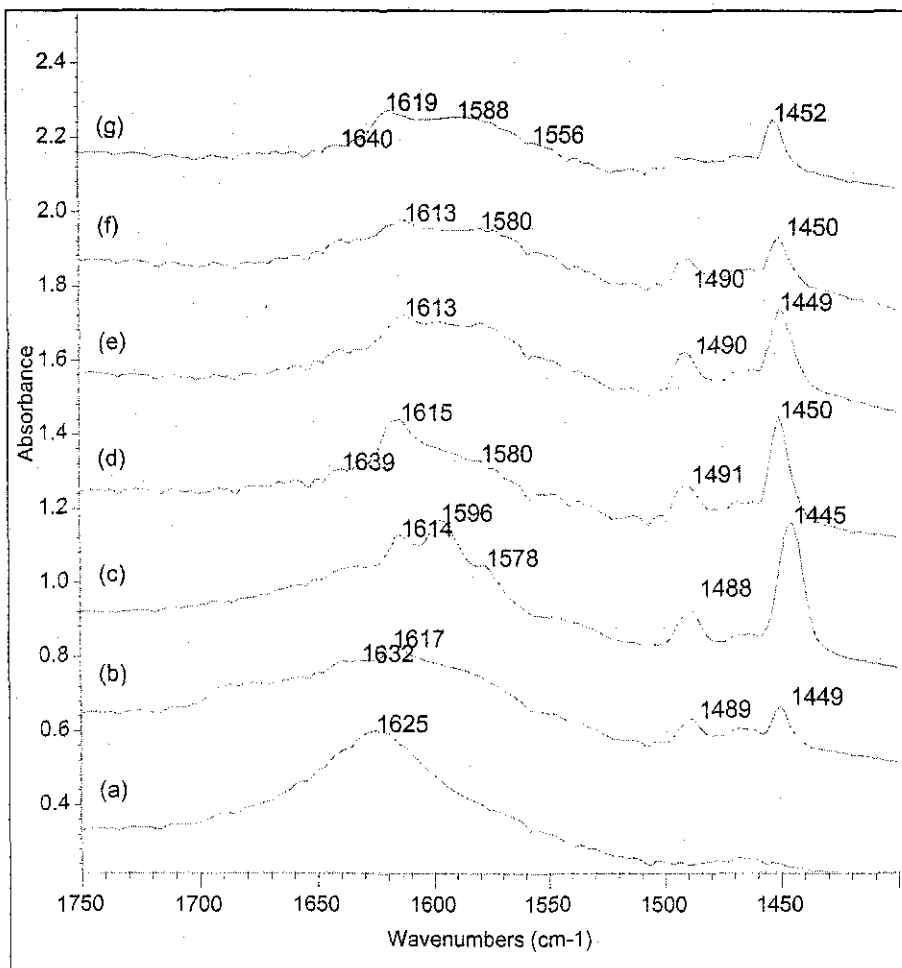


Fig. 5.36 Espectros FT-IR para el catalizador Mo/Al₂O₃ comercial. a) Catalizador con un pretratamiento en O₂ por 24 hrs b) alto vacío, c) Desorción a Tamb., d) Desorción a 150°C, e) Desorción a 250°C, f) Desorción a 350°C, g) Desorción a 450°C.

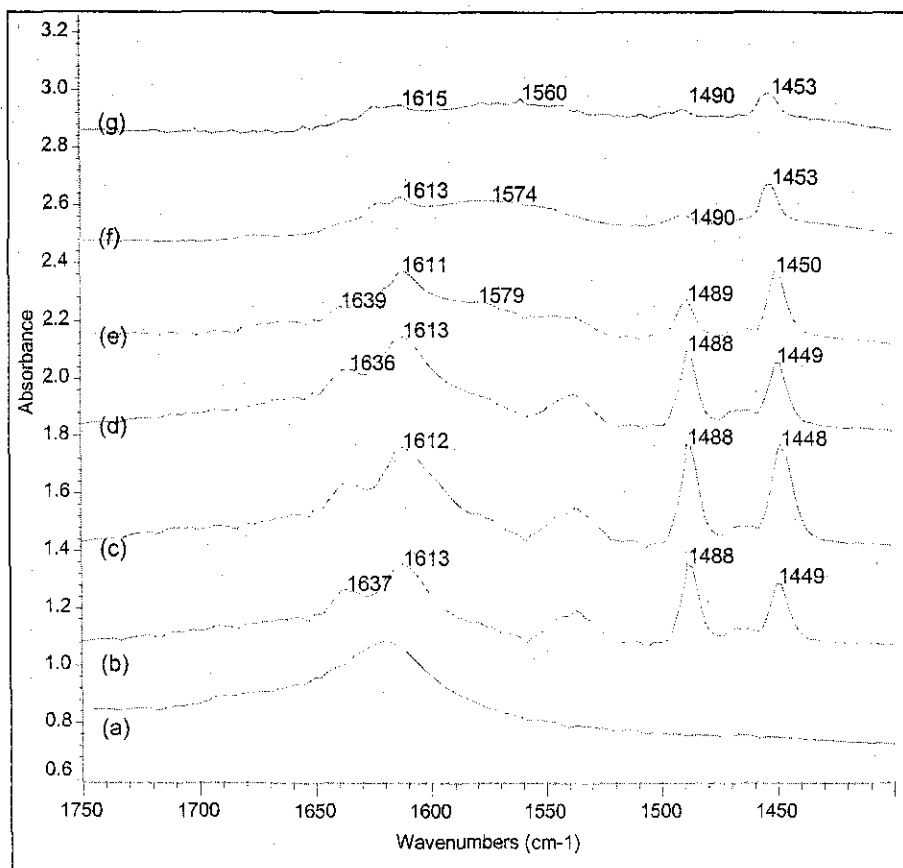


Fig. 5.37 Espectros FT-IR para el catalizador $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ comercial. a) Catalizador con un pretratamiento en O_2 por 24 hrs b) alto vacío, c) Desorción a Tamb., d) Desorción a 150°C , e) Desorción a 250°C , f) Desorción a 350°C , g) Desorción a 450°C .

En la figura 5.36 se presenta el espectro correspondiente al molibdeno soportado en una alúmina comercial, en ella sólo es posible observar las bandas correspondientes a la acidez de Lewis provocados por el enlace Mo-O; mientras que en la figura 5.37 se muestran los espectros del catalizador $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ en donde se pueden apreciar, además de las bandas correspondientes a la acidez de Lewis, el pico en 1535 cm^{-1} que indica la presencia de sitios ácidos de Brönsted. Debido a que en el catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ sólo se presenta la acidez de Lewis, la acidez de Brönsted existente en el catalizador $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ podría ser provocada por el enlace Nb-O-Mo-O. La creación de nuevos sitios ácidos de

Brönsted, de acuerdo a Datka (1992) significa que se forman nuevos hidróxilos sobre la niobia soportada en la alúmina o que algunos hidróxidos existentes en la niobia o en la alúmina sean lo suficientemente ácidos para protonar la piridina. La creación de sitios de Brönsted requiere tanto sitios Al como Nb. Los sitios ácidos de Brönsted están puenteando grupos hidróxido Al-OH-Nb, estos enlaces pueden ser más ácidos cuando hay más átomos de niobio en la vecindad de los átomos de niobio en el grupo enlazante, esto se concluye debido a que para crear sitios BAS (sitios ácidos de Brönsted) se requieren altas concentraciones de Nb en la superficie. Las estructuras de enlace se rompen después de la reducción, lo que provoca la pérdida de acidez de Brönsted. Esto también podría ser una explicación para la formación de los sitios ácidos de Brönsted en el caso de la titanía.

La presencia de BAS esta más probablemente asociada con la creación de puentes hidroxilo formados entre la superficie de las especies de óxido de niobio y el soporte.

También se puede obtener Información acerca de la fuerza de los sitios ácidos a partir de los experimentos de termodesorción y, en el caso de los sitios ácidos de Lewis, de la posición de la banda PyL en la región de los 1440 a 1660 cm^{-1} debido a que la frecuencia usualmente incrementa con la fuerza del sitio ácido de Lewis (Ward 1968). De acuerdo a los resultados obtenidos se puede determinar que el soporte que únicamente contiene molibdeno tiene una acidez de Lewis más fuerte que en el catalizador con niobio pero este último tiene una acidez de Brönsted mayor, pudiendo suponer que esta acidez la proporciona precisamente la presencia del Nb_2O_5 .

Tabla 5.17 concentración de piridina en los catalizadores soportados en Al₂O₃ comercial en función de la temperatura de desorción

Temperatura	Mo/Al ₂ O ₃		Mo/Nb ₂ O ₅ (4%)/Al ₂ O ₃	
	Lewis	Bronsted	Lewis	Bronsted
T amb	285	0	230	198
150	179	0	148	129
250	142	0	134	57
350	85	0	90	13
450	68	0	59	0

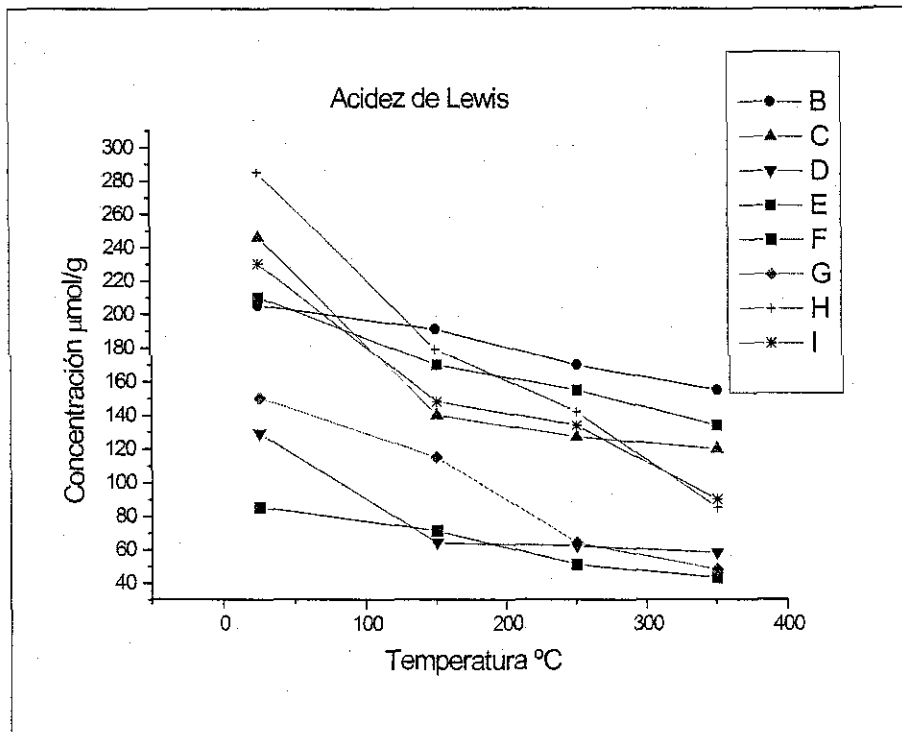


Fig. 5.38 Concentración de piridina en los catalizadores b) Nb₂O₅/TiO₂ c) Mo/TiO₂ c, d) Mo/Nb₂O₅/TiO₂ e, e) Nb₂O₅-TiO₂ 1, f) Mo/TiO₂ 1, g) Mo/Nb₂O₅-TiO₂ 1, h) Nb₂O₅/Al₂O₃, i) Mo/Nb₂O₅/Al₂O₃ (Acidez de Lewis).

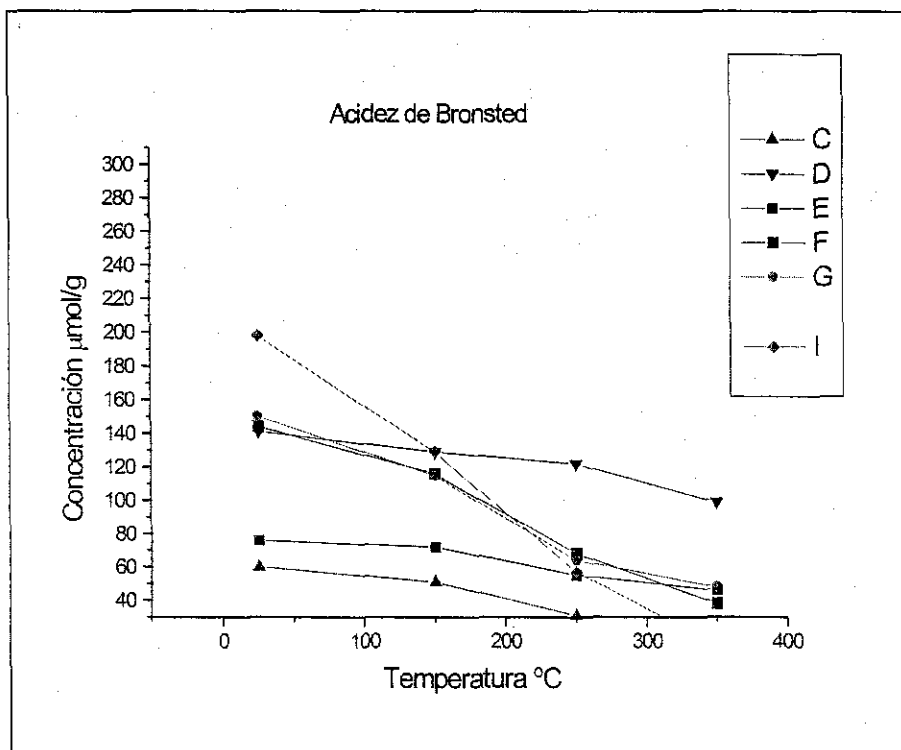


Fig. 5.40 Concentración de piridina en los catalizadores b) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ c, c) Mo/TiO_2 c, d) $\text{Mo}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ c, e) $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 1, f) Mo/TiO_2 1, g) $\text{Mo}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 1, h) $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, i) $\text{Mo}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Acidez de Brönsted).

Los experimentos de termodesorción sirven para conocer la fuerza de los sitios ácidos, es decir, si los picos correspondientes a cada tipo de sitio permanecen a altas temperaturas significa que estos sitios son fuertes. En las figuras 5.39 y 5.40 se presentan las gráficas de concentración de los sitios ácidos en función de la temperatura de desorción y se observa que el catalizador que posee sitios ácidos de Brönsted más débiles es el catalizador de $\text{Mo}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, en lo referente a la acidez de Lewis se observa que todos siguen una tendencia similar.

5.6 Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica puede identificar bajas concentraciones o impurezas en el catalizador a través de una partícula de este de $1\mu\text{m}$ o menos, con el fin de determinar si la distribución del niobio era uniforme se tomaron micrografías de los soportes haciéndose el análisis elemental de la partícula completa y uno lineal.

Los soportes estudiados fueron: $\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{TiO}_2$ 1, $\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$ 2, $\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{TiO}_2$ 2, $\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, c, en la tabla 5.18 se muestran los resultados.

Tabla 5.18 Porcentaje de Nb_2O_5 en soportes

Soporte	% de Nb	
	Partícula	Lineal
$\text{Nb}_2\text{O}_5(2\%)/\text{TiO}_2$ 1	2.16	1.94
$\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$ 2	2.12	3.47
$\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{TiO}_2$ 2	5.1	5.75
$\text{Nb}_2\text{O}_5(6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	7.44	5.05
$\text{Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.35	4.8

Referencias Bibliográficas.

- ♦ Allali N., Anne-Marie Marie, Danot, Geanted and Breysse, J. Catal. 156, 279-289 (1995).
- ♦ Arnoldy, P., Van Den Heijkant, J.A., De Bok G.D., and Moulin J.A., Journal of Catalysis 92, 35-55, (1985).
- ♦ Busca, G. Ramis, L.M. Gallardo Amores, V. Sánchez escribano, P. Paggio, J. Chem. soc. Faraday Trans., 90, 3181 (1994)
- ♦ Cedeño, Tesis doctoral, 1999, Facultad de Química, UNAM.
- ♦ Datka, A:M: Tukey, J.M. Jehng and I.E. Wachs, J. of Cataysis, 135, 186-199 (1992)

- ◆ Dollish, F.R., Fately, L. W.G. and Bentley, F.F. "Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds.", New York, 1974.
- ◆ J.Datka, A.M. Turek, J.M. Jehng and I. E. Wachs, *Journal of Catalysis*, **135**, (1992), 186-199
- ◆ Johnson, M.F.. y Mooi, *J. Catal.* **10** (1968) 342.
- ◆ López Cordero R., Lázaro J., García-Fierro J. y López Agudo A., *Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, (1988) 563-570.
- ◆ Maurer y E.I. Ko, *Journal of Catalysis* **135**, 125-134 (1992)
- ◆ Nabil Allali, Gaborit, Christophe Geantet, Michelle Breysse, M. Vrinat, Michel Danot, *Catal. Today*, **57**, 267-273 (2000)
- ◆ Schneider, U. Scharf, A. Wokaun y A.Baiker, *Journal of Catalysis*, **150**, 284-300 (1994)
- ◆ Ward, J.W., *Colloid Interface Sci.* **28**, 269 (1968)
- ◆ Ward, J.W., *J. Catal.* **34**, 10 (1968)
- ◆ Weissman, *Catalysis Today*, **28** (1996) 159-166
- ◆ White, Walpole, Huang y Trimm, *Appl. Catal.* **56** (1989) 187.

DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES

VI. Discusión General y Conclusiones

Con el propósito de tener una mejor comprensión de cada sistema, en este capítulo se hará una discusión por separado de cada uno de los sistemas estudiados.

Mo/Nb₂O₅ (X%)/TiO₂

Los resultados de actividad intrínseca referentes a esta serie muestran que con el catalizador promovido por niobia, la velocidad de reacción se incrementa aproximadamente un 50% respecto al catalizador de Mo/TiO₂, lo cual indica un buen efecto promotor del niobio para reacciones de HDS de tiofeno. Se podría pensar que este aumento en la actividad es debido a una mayor cantidad de fase activa (Molibdeno más niobio), para verificar que este aumento no es debido a un efecto aditivo de la carga de metal en el soporte se realizó la prueba de actividad del catalizador de Mo/TiO₂ y Nb₂O₅/TiO₂. El catalizador de Mo/TiO₂ da como resultado una actividad intrínseca de 65.86 mol tiof/m² cat*s*10¹⁰ mientras que el de Nb₂O₅/TiO₂ 21.53 mol tiof/m² cat*s*10¹⁰ siendo la suma 87.39 mol tiof/m² cat*s*10¹⁰ la cual es menor a la actividad del catalizador promovido (103.64 mol tiof/m² cat*s*10¹⁰). Con estos resultados efectivamente el Nb₂O₅ promueve este catalizador.

Lo que resta es determinar qué propiedades se modifican por la adición de la niobia en el sistema y poder explicar el aumento de actividad. Así, los resultados de TPR muestran que al agregar el pentóxido de niobio a la titania, ésta disminuye su reducibilidad por lo que la actividad no se puede explicar con estos resultados. El resultado esperado es que se incrementara la reducibilidad del sistema y de esta forma se facilitara la formación de la fase activa.

Sin embargo, y de manera contraria a la reducción del óxido, al reducir los soportes sulfurados se obtiene que la reducibilidad es mayor en aquellos que contienen niobia. Por otro lado el primer pico de reducción (el cual está directamente relacionado con los sitios disponibles para la reacción) se presenta a una temperatura menor, indicando una mayor facilidad de formación de los sitios activos.

Con respecto a los catalizadores se hizo la reducción antes y después de reacción, obteniéndose un pico de reducción más amplio y a menor temperatura en el catalizador $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ respecto al $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, lo cual indica que los sitios del catalizador de molibdeno son más accesibles a la reacción. Después de reacción se observa una disminución considerable de los sitios, lo cual indica la desactivación del catalizador durante la reacción.

Otro aspecto importante es la acidez del catalizador, razón por la que se determinó la acidez del soporte y del catalizador promovido por niobio y el del molibdeno, *obteniéndose que el soporte $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ únicamente presenta acidez de Lewis y al agregar el Mo disminuye este tipo de acidez y aumenta la de Brönsted, aunque la concentración total de sitios ácidos sigue siendo aproximadamente la misma. Esto nos lleva a pensar que más que crearse nuevos sitios, el Mo se incorpora sobre los sitios ácidos de Lewis de la titania. Esta tendencia es la misma en los catalizadores, aunque cabe aclarar que la acidez de Brönsted es mayor en el catalizador promovido, con lo que se infiere un enlace Nb-OH-Mo, responsable de la acidez de Brönsted.*

Nb₂O₅ (X%)/ Al₂O₃

Los resultados de actividad obtenidos en la HDS de tiofeno utilizando las dos mezclas sulfurantes muestran que el catalizador sulfurado con la mezcla H₂/H₂S presenta un aumento en la actividad comparándolo con el mismo catalizador sulfurado con N₂/H₂S. De acuerdo a Allali y col. (1995) el mejor agente sulfurante tendría que ser la mezcla de N₂/H₂S, pero esto sólo es factible si se desprecian las interacciones de la fase activa con el soporte como es el caso del carbón y los catalizadores másicos que ellos estudiaron. La diferencia en la actividad puede atribuirse a un mayor grado de sulfuración-reducción de las especies de Mo inducidas por la presencia del Nb y/o un cambio en la interacción Mo-soporte.

Lo anterior se puede explicar con base los resultados de TPR-S, en donde se observa que el primer pico, el cual está directamente relacionado con los sitios activos (Arnoldy P. y col. 1985), se reduce a una temperatura más alta que cuando el mismo catalizador se sulfura con la mezcla H₂/H₂S. Asimismo, se observa otro aspecto importante: el área bajo la curva del primer pico de reducción es mayor cuando se sulfura con la mezcla H₂/H₂S que con la de N₂/H₂S; lo anterior provoca una mayor actividad catalítica en el catalizador sulfurado con la mezcla H₂/H₂S.

Al comparar los resultados de actividad intrínseca en la HDS de tiofeno del catalizador de molibdeno y del promovido por niobio, observamos un incremento del 35% cuando el catalizador se dopa con un 4% de niobia, lo cual es similar a lo reportado por Weissman y col. (1996), quienes encuentran que al incorporar un 5% de este compuesto a catalizadores comerciales de NiMo/Al₂O₃ la actividad en HDS de dibenzotiofeno aumenta un 25%.

Otro punto importante para explicar el incremento de actividad en estos catalizadores es el incremento de acidez con la adición de niobia, este incremento probablemente esta asociado con la creación de puentes hidroxilo formados entre la superficie de las especies de óxido de niobio y el soporte. De acuerdo a Jehng y col. (1990) los cambios de acidez en los soportes modificados, son un reflejo de cambios en la naturaleza de las especies superficiales debido a una variación en la composición superficial, mientras que Weissman (1996) ha reportado que la adición de niobio a la alúmina promueve un incremento en la acidez superficial lo cual es deseable en reacciones de HDT para remover las impurezas de S y N y convertir aromáticos a compuestos nafticos, lo cual esta acorde con los resultados obtenidos en este trabajo.

Mo/Nb₂O₅ (X%)/TiO₂ mixto 1 y 2.

Los resultados de la caracterización textural de los soportes y catalizadores mixtos son similares a las de la titania pura, lo cual indica que la incorporación de pequeñas cantidades de niobio no altera significativamente las propiedades texturales.

Si se comparan los resultados de actividad en la HDS de tiofeno de los catalizadores soportados en titania sol-gel con los obtenidos en la titania comercial se observa una diferencia apreciable (aproximadamente del 200%), esto se puede explicar con base a los resultados de reducción de sulfuros en donde se puede observar que el primer pico de reducción del catalizador Mo/Nb₂O₅(4%)-TiO₂ presenta una menor área (y por lo tanto menor cantidad de CUS). Por otra parte, los resultados del TPR-S después de reacción muestran que estos sitios no fueron accesibles para la reacción.

Los resultados de actividad muestran resultados coherentes ya que los soportes mixtos presentan una menor reducibilidad que los de titania comercial, dado que el pico aparece a una temperatura mayor y es de menor área.

Referente a los resultados de TPR de los óxidos es claro que el catalizador $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5(4\%)\text{-TiO}_2$ presenta un alto consumo de hidrógeno y un pico a alta temperatura muy pronunciado el cual es debido a una gran concentración de especies tetraédricas de Mo los cuales son difíciles de reducir y sulfurar. En contraste el catalizador $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5(4\%)/\text{TiO}_2$ hay una mayor proporción de especies de Mo octaédrico y solo una pequeña cantidad de Mo tetraédrico.

Los resultados de TPR-S parecerían estar en contradicción con los de TPR de las nuestras oxidadas, este hecho se puede explicar considerando que la gran concentración de especies de Mo tetraédrico (presentes en $\text{Mo/Nb}_2\text{O}_5(4\%)\text{-TiO}_2$) se pueden reducir a las condiciones del TPR (200-1000°C) pero no se pueden sulfurar completamente a las condiciones de activación del catalizador (400°C).

Por otra parte, los resultados de la medición de acidez superficial del catalizador muestran una concentración mucho más alta de sitios Lewis que de Brønsted (contrario a lo que sucede con la alúmina y titania comerciales) lo cual, de acuerdo a los resultados de Weissman y col. (1997) en donde concluyen que la acidez de Brønsted promueve las reacciones de HDT, no favorece la actividad catalítica siendo esto una explicación de la baja actividad de los catalizadores de soportes mixtos

De lo anterior podemos concluir que:

- ♦ El método por el cual el niobio se incorpora al soporte (titania) afecta significativamente la actividad catalítica en HDS. La formación del soporte mixto deja al catalizador con una actividad en HDS muy pobre. Mientras que la

deposición del Nb sobre la superficie de la titania promueve la actividad de la fase activa MoS_2 , porque se facilita la creación de una mayor concentración de sitios de coordinación insaturados (medidos por TPR-S) que son los responsables de la actividad catalítica.

- ◆ El método de incorporación del niobio también afecta la distribución de los sitios ácidos. Es posible detectar sitios ácidos de Brønsted en los soportes mixtos, pero no en los soportes cubiertos con niobio.
- ◆ La mayor actividad catalítica se obtiene cuando el catalizador se activa con la mezcla $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, ya que promueve una mayor generación de sitios activos.
- ◆ Al incorporar niobio el catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la actividad de HDS de tiofeno aumenta debido a que el Nb promueve un cambio en la dispersión del molibdeno, lo que favorece la formación de especies activas más reducibles y sulfurables.
- ◆ El catalizador de $\text{Mo}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$, presenta una menor actividad catalítica debido a que el niobio dificulta su reducibilidad, debido posiblemente al enlace Ti-O-Nb-Ti .

Referencias Bibliográficas

- ◆ Arnoldy, P., Van Den Heijkant, J.A., De Bok G.D., and Moulijn J.A., *J. of Catalysis* **92** (1985) 35-55
- ◆ Jehng M. and Wachs I., *Catal. Today*, **8**, 37 (1990)
- ◆ Nabil Allali, Gaborit, Christophe Geantet, Michelle Breysse, M. Vrinat, Michel Danot, *Catal. Today*, **57**, 267-273 (2000)
- ◆ Scheffer B., Dekker N., Mangus P.J. and Moulijn J.A., *J. of Catalysis*, **121**, 31-46 (1990)
- ◆ Weissman, *Catalysis Today*, **28** (1996) 159-166

APÉNDICES

Generalidades

Un catalizador es en sí mismo una sustancia química que se ve involucrada en la reacción. El estado químico del catalizador esta sujeto a todas las reglas de la química en sus interacciones con el reactivo, pero no cambia al final de la reacción. Esencialmente, el catalizador acelera la reacción llevándola por un camino de menor energía.

Es importante aclarar que el catalizador no modifica las condiciones de equilibrio, ni sus propiedades termodinámicas y que promueve únicamente las reacciones espontáneas.

Además, cuando está involucrada más de una reacción, el catalizador promueve solo una de ellas, mejorando de esta forma tanto la selectividad como la actividad.

Referente a la estabilidad del catalizador, aunque idealmente el catalizador no debe cambiar durante la reacción, en la práctica esto no es cierto. Debido a que el catalizador es una sustancia reactiva sufre cambios físicos y químicos irreversibles, provocando su desactivación.

De lo anterior se pueden extraer tres funciones catalíticas importantes: Actividad, selectividad y desactivación. Cada una de estas características juega un papel relevante en el diseño de catalizadores. Así un aumento en la actividad provoca:

1. Velocidades más altas a las mismas condiciones
 2. Velocidades equivalentes pero con reactores más pequeños
 3. Velocidades equivalentes pero a temperaturas o presiones más bajas donde la desactivación es menor o se mejora la selectividad.
-

Por otra parte, la selectividad es un factor importante cuando se tienen reacciones múltiples, debido a que es posible promover la reacción que sea de mayor interés en el proceso.

Un factor altamente significativo en la economía del proceso es el tiempo de vida del catalizador, este puede incrementarse haciéndole pequeñas modificaciones. Por ejemplo, la introducción de bimetálicos en la reformación catalítica provoca que el catalizador requiera menos regeneración y además que trabaje a presiones más bajas, lo que da por consecuencia una menor desactivación y por ende un costo más bajo del proceso.

Estructura del catalizador

La formulación correcta de un catalizador es un compromiso entre un buen flujo del fluido, una buena estabilidad y actividad. La importancia de estos factores dependerá de la reacción, del diseño del reactor, de las condiciones del proceso y la economía. Una buena distribución de flujos se obtiene con una selección de la forma y del tamaño de partícula, mientras que actividades y selectividades altas se logran seleccionando los componentes químicos correctos, usando los métodos de preparación que den las áreas requeridas.

Para lograr una buena estabilidad se requiere que haya resistencia a la desactivación debida a la sinterización (pérdida de actividad debido al crecimiento del cristalito), al envenenamiento (disminución de sitios activos por una quimisorción fuerte) y a la obstrucción de los poros por carbón o desechos.

Componentes del catalizador

Aunque algunos materiales catalíticos están compuestos por solo una sustancia, la mayoría de los catalizadores tienen tres tipos de componentes fácilmente distinguibles: (1) componentes activos, (2) soporte y (3) promotores.

Los *componentes activos* son los responsables de la reacción química principal. Esta fase activa puede ser metales, óxidos o sulfuros.

Las funciones del *soporte* son proveer una mayor porosidad y área específica. La naturaleza del soporte puede afectar tanto la actividad como la selectividad del catalizador. Este efecto probablemente se debe a que el soporte puede tener influencia sobre la estructura de los átomos del agente catalítico dispersado. Por ejemplo, un cambio de sílice a alúmina como soporte, puede variar la estructura electrónica de los átomos de platino depositados. Este problema está relacionado con la cantidad óptima de catalizador que debe depositarse en un soporte. Cuando solo se añade una pequeña fracción de una capa monomolecular, cualquier incremento en la cantidad de catalizador debe aumentar la velocidad. Sin embargo puede no ser útil agregar cantidades considerables al soporte debido a que disminuye la dispersión del metal.

El comportamiento catalítico y de quimisorción de muchos catalizadores metálicos soportados se pueden afectar por la elección del soporte, en particular cuando los soportes pueden interactuar con la fase activa.

Los catalizadores metálicos soportados en óxidos constan de un componente metálico depositado sobre la superficie de un sustrato óxido metálico que usualmente tiene una alta área específica. El componente metálico es la fase activa del catalizador, entre estos tenemos al cromo, molibdeno, tungsteno, vanadio y niobio.

El *aditivo* es el tercer agente que cuando se le agrega al catalizador, siempre en pequeñas cantidades, da como resultado una mejor actividad, selectividad o estabilidad al catalizador. Un ejemplo importante del mejoramiento de la estabilidad se puede observar con la alúmina, la fase deseable en el catalizador es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ esta fase tiene un área alta, un cierto grado de acidez y se combina con óxidos de transición tales como NiO y CoO. Cuando la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se calienta cerca de los 900 °C se transforma a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual presenta una estructura hexagonal que tiene una baja área específica. Esta transición de fase puede retardarse agregando pequeñas cantidades de SiO_2 o ZrO_2 ya que el cambio ocurre a temperaturas más altas. Frecuentemente los aditivos se adicionan para inhibir actividades indeseables tales como la formación de coke.

Preparación del catalizador

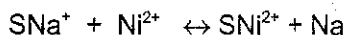
Los catalizadores óxidos metálicos soportados se sintetizan por la deposición del óxido metálico activo sobre la superficie de un soporte (alúmina, sílice, titanía, niobia, etc.) para lo cual se han desarrollado varios métodos, entre los cuales se encuentran:

1. Adsorción

La adsorción es un método excelente para depositar pequeñas cantidades del metal. El soporte se pone en contacto con la solución que contiene la sal metálica por un tiempo determinado para depositar la cantidad requerida, la deposición es uniforme y penetra en todos los poros del soporte. La adsorción puede ser catiónica o aniónica dependiendo de las propiedades de la superficie. En general, las zeolitas son intercambiadoras de cationes, por lo tanto adsorben estos cationes débilmente.

Intercambio de iones

En la preparación de catalizadores el intercambio de iones es muy similar a la adsorción iónica. Iones con una valencia más baja, por ejemplo el Na^+ se intercambia con iones que tienen cargas más altas, como el Ni^{2+} de acuerdo al siguiente equilibrio



El intercambio de iones es útil en la remoción de agentes perjudiciales y la adición de promotores, un ejemplo de esto se presenta en el lavado de las soluciones de amonía, en donde los iones NH_4^+ se intercambian con impurezas como el Na^+ para remover venenos potenciales.

Impregnación incipiente

Este es el método de deposición más simple y directo, lo que se hace es llenar los poros con una solución de la sal metálica con una concentración adecuada para tener la carga requerida.

Antes de llevar a cabo la impregnación el soporte generalmente se calienta para eliminar la humedad de los poros, aunque esto no es esencial ayuda a aumentar la difusión del soluto en los poros. La fase activa se puede introducir como un precursor o sal en un solvente apropiado, acuoso o no acuoso, la cantidad de sal requerida se calcula a partir de una medición del volumen de poros. Durante el método de impregnación incipiente el solvente y el precursor del óxido metálico se adsorben primero dentro de los poros del soporte por una acción capilar. El solvente es subsecuentemente removido por secado el cual es necesario para cristalizar la sal sobre la superficie del poro, si el secado no se realiza apropiadamente la distribución de la fase activa en el soporte puede ser irregular, si la velocidad de secado es muy lenta la deposición de la sal se da en el fondo del poro, por el contrario si la velocidad es muy alta se da un gradiente de

temperatura con la consecuente vaporización que provoca que la sal se deposite fuera del poro. El secado ideal es cuando la cristalización es lo suficientemente baja para depositar la sal uniformemente. Esta velocidad óptima solo es posible obtenerla experimentalmente. Finalmente, el precursor se convierte al óxido metálico por calcinación con aire a temperaturas elevadas. La naturaleza del solvente acuoso o no acuosos es dictada por las propiedades del precursor como lo son la solubilidad en el solvente, y su estabilidad en agua y en aire. Los precursores de óxidos metálicos típicos son las sales de amonía (acuosas), oxalatos (acuosos) y alcóxidos (no acuosos y sensibles al aire).

La activación es el paso final en la deposición del componente activo, este paso no es necesario si el óxido es la fase activa, pero cuando la fase activa es un sulfuro o un metal se requiere de una sulfuración o de una reducción. En la reducción, el óxido depositado se convierte al metal tratándolo con hidrógeno aunque también se pueden usar otros agentes reductores tales como CO o hidrazina. La reducción parcial es común, llevando a una incertidumbre en la *composición de la fase activa del catalizador*. Otros factores importantes son la temperatura de reducción y la pureza del hidrógeno.

Otro ejemplo de activación lo podemos encontrar en los procesos de hidrodesulfuración. Los catalizadores de molibdeno soportados en alúmina y promovidos con cobalto o níquel se sulfurán antes de usarse. En los procesos industriales esto se hace con cargas que contienen azufre o por un pretratamiento con CS₂.

Deposición química de vapor

El óxido metálico activo también se puede depositar sobre la superficie del metal a partir de una fase gaseosa o líquida empleando la volatilidad del precursor (un cloruro metálico u oxiclورو). Este método de síntesis se refiere también como injerto debido a que el precursor del óxido metálico reacciona directamente.

Coprecipitación

Es el proceso por el cual una solución que contiene los componentes solubles de los componentes metálicos para sintetizar el catalizador se trata (usualmente por la adición de un ácido o base para cambiar el pH) para poder formar el precipitado en la solución. El precipitado resultante es típicamente una mezcla de los hidróxidos de los metales, aunque puede darse por una química más compleja y provocar la formación de otros compuestos. Posteriormente el precipitado se transforma en el catalizador óxido metálico por la remoción del agua y el tratamiento térmico del material para descomponer los hidróxidos y las sales.

Método Sol-Gel

Sol- Gel es el nombre dado a un método de síntesis de sólidos que procede a través de la formación de un SOL que luego se transforma en un GEL. El sol es una solución coloidal que puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro generalmente menor a 1000 Å en medio líquido. El gel es un sistema polimérico que ha sido formado por una policondensación química. Existen esencialmente dos métodos para formar un gel:

1. Método coloidal, que consiste en la desestabilización de un sol
2. Método de los alcóxidos, el cual comprende la hidrólisis y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) que se disuelven en alcoholes en presencia de una cantidad limitada de agua.

Los alcóxidos metálicos usualmente empleados en la reacción sol-gel están compuestos por un metal rodeado de grupos alcoxi. Un alcoxi es un ligando que se forma separando un protón de hidroxilo (como el metoxi o etoxi) en un alcohol.

Este método de preparación de soportes también se relaciona con la coprecipitación. En general, primero se forma una dispersión de un coloide que contiene al metal constituyente del catalizador y después se hace un gel

cambiando el pH, la concentración del catión o la temperatura. El gel resultante se trata para formar una mezcla de los óxidos metálicos individuales.

Caracterización de catalizadores

La caracterización del catalizador es necesaria en todas las etapas del desarrollo. Los parámetros críticos no solo se miden para verificar la efectividad de cada operación, sino para dar especificaciones a futuros productos. Para ello se cuenta con varias técnicas, entre las que se encuentran:

Espectroscopia

La espectroscopia infrarroja puede considerarse como la primera y la más importante de las técnicas modernas que tienen aceptación en catálisis. La aplicación más común de la espectroscopia infrarroja en catálisis es identificar las especies adsorbidas y estudiar la forma en la cual estas especies se quimisorben sobre la superficie del catalizador. Algunas veces los espectros de infrarrojo de moléculas prueba tales como CO y NO dan información valiosa sobre los sitios de adsorción que están presentes en el catalizador. Las vibraciones en las moléculas se excitan por la absorción de fotones (espectroscopia infrarroja) o por dispersión inelástica de fotones (espectroscopia Raman).

Espectroscopia IR

Esta técnica está basada en la teoría de las vibraciones moleculares, la cual nos dice que las moléculas tienen niveles discretos de energía rotacional y vibracional. Las transiciones entre los niveles vibracionales ocurren por absorciones de fotones con frecuencias ν en el rango del infrarrojo medio. Estas frecuencias vibracionales aumentan con el incremento de la fuerza en el enlace y con el

decremento de la masa de los átomos vibracionales. No todas las vibraciones se pueden observar; la absorción de un fotón infrarrojo se da solamente si el momento dipolar cambia durante la vibración, no es necesario que la molécula posea un momento dipolar permanente, es suficiente con que el momento dipolar cambie durante la vibración. La intensidad de la banda de infrarrojo es proporcional al cambio en el momento dipolar.

La espectroscopia de infrarrojo proporciona datos sobre la composición y estructura de los compuestos superficiales, la naturaleza de los enlaces formados entre moléculas adsorbidas y la superficie, la existencia de varios tipos de compuestos superficiales y los centros activos.

La quimisorción de bases tales como piridina, piperidina, amoniaco, quinolina y aminas alifáticas se usa frecuentemente para caracterizar catalizadores ácidos sólidos y para correlacionar su actividad catalítica con la concentración de un tipo particular de sitio ácido. La piridina ha sido la base más ampliamente usada para *propósitos de medición de acidez, debido a su posibilidad de interactuar tanto con sitios de Brönsted como de Lewis, dando bandas específicas de adsorción en el infrarrojo* (Peri 1960, Parry (1963), Basila 1967). Debido al par de electrones libres del nitrógeno, la piridina debe interactuar en sitios ácidos de una manera específica para formar especies coordinadas PyL sobre sitios ácidos de Lewis y el ion piridinio PyH sobre sitios protónicos o de Brönsted.

Una ventaja de esta técnica es que se puede usar para el estudio de catalizadores in situ, existiendo una gran cantidad de celdas en donde el punto crítico es la construcción de ventanas transparentes que resistan altas temperaturas y presiones. Los grupos hidroxilos son extremadamente importantes en la preparación del catalizador debido a que estos proveen los sitios donde los precursores pueden anclarse al soporte. Estos grupos OH pueden tener ser neutros o tener carga parcialmente positiva o negativa siendo estos neutros,

ácidos o básicos respectivamente. En solución estos grupos se intercambian con iones metálicos o proveen de sitios donde los iones de carga opuesta se adsorben por interacción electrostática.

Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de fotones los cuales pierden energía por la excitación de vibraciones en la muestra, la muestra se irradia con rayos láser intensos en la región del UV-visible (ν_0) y la luz irradiada se observa usualmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada es de dos tipos: una llamada dispersión Rayleigh que es fuerte y tiene la misma frecuencia que el rayo incidente (ν_0) y la otra llamada dispersión Raman, la cual es muy débil ($\sim 10^{-5}$) y tiene frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de una molécula. La $\nu_0 - \nu_m$ y la $\nu_0 + \nu_m$ son líneas llamadas respectivamente líneas Stokes y Anti-Stokes. Es decir, en espectroscopía Raman se mide la frecuencia (ν_m) como un cambio de la frecuencia del rayo incidente (ν_0). La banda llamada la banda tiene una intensidad mucho más baja que la banda Stokes debido a que las fracciones de moléculas vibracionalmente excitadas son regularmente pequeñas. Las vibraciones que son activas en Raman son aquellas que cambian la polarizabilidad de la molécula, en general se requiere que una molécula cambie su forma.

Al igual que la espectroscopía de infrarrojo, la espectroscopía Raman tiene la ventaja poder ser utilizada in situ. Otra ventaja es que los soportes típicos tales como sílice y alúmina son poco dispersos, con la consecuencia de que las especies adsorbidas se pueden medir en longitudes de onda hasta de 50 cm^{-1} . Una desventaja de la técnica es la pequeña sección transversal para la dispersión Raman, la mayoría de la intensidad de dispersión se da en la banda Rayleigh que es típicamente tres ordenes de magnitud mayor que las bandas Stokes. Usando

un láser más intenso se aumenta la intensidad pero se tiene la desventaja que la muestra se puede calentar durante la medición y que las especies superficiales se pueden descomponer o desorber.

La espectroscopia Raman ha sido ampliamente usada en catalizadores de sulfuro y óxido de molibdeno, debido a que las frecuencias de las vibraciones Mo-O y Mo-S presentes en infrarrojo están en el mismo rango.

Difracción de Rayos X (DRX)

Desde su descubrimiento por Laue la difracción de Rayos X ha proporcionado abundante información a la ciencia y a la industria. La identificación de especies a partir de un difractograma se basa en la posición de las líneas y de sus intensidades relativas.

Los Rayos X se definen como una radiación electromagnética de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los Rayos X va desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta alrededor de 100 Å, sin embargo, la espectroscopia de Rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å..

Para usos analíticos los Rayos X se obtienen de tres formas:

- Bombardeando un blanco metálico con una corriente de electrones acelerados. El haz electrónico hace que los electrones más internos de los átomos del material del blanco alcancen niveles de energía superiores o sean expulsados por completo, entonces los átomos o iones excitados regresan al estado fundamental a través de varias transiciones electrónicas escalonadas, a la vez

que se emiten fotones con una energía $h\nu$. El resultado es la producción de un espectro de Rayos X consistente en una serie de líneas características del material del blanco, este espectro discreto se superpone al espectro continuo de radiación no cuantizada emitido cuando alguno de los electrones acelerados se desacelera parcialmente al pasar a través del material blanco.

- Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generara un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- Utilizando una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.

El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos con la ayuda de la ecuación de Bragg ($2d\sin\theta=n\lambda$) esta distancia d se calcula fácilmente para una longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido.

El análisis por medio de Rayos X usualmente da buenos resultados. Los Rayos X monocromáticos se reflejan de la mezcla con líneas de difracción que se producen a partir de los planos cristalográficos. Cada tipo de cristal da un patrón característico por lo tanto la posición de líneas es un indicio de la presencia de un componente particular. Existen tres causas limitantes para obtener resultados óptimos:

1. Se debe tener una cantidad mínima del material dependiendo del peso atómico usualmente se requieren tener del 1 al 5% en peso para que el componente pueda distinguirse.
2. Las líneas de difracción se ensanchan conforme disminuye el tamaño del cristalito haciéndose difícil la discriminación con cristalitos con un diámetro menor a los 5 nm.

3. Se puede presentar que las líneas de difracción de los distintos componentes aparezcan en posiciones similares o se traslapen provocando que la asignación no sea confiable.

Es posible determinar el tamaño del cristalito, siempre y cuando la concentración del componente activo sea lo suficientemente grande para ser detectado por los Rayos X a partir de la siguiente relación:

$$d = \frac{0.85 \lambda}{(B^2 - b^2)^{1/2} \cos \theta}$$

Donde:

d= Tamaño del cristal

λ = Longitud de onda en Å

B= Anchura del pico de difracción.

b= Anchura del pico de difracción debida a los efectos instrumentales.

θ = Posición angular correspondiente al máximo del pico de difracción.

Técnicas a Temperatura Programada

Las técnicas a temperatura programada son una serie de métodos de caracterización de catalizadores que involucran análisis térmico transiente. Durante los experimentos a temperatura programada una muestra se expone a diferentes atmósferas gaseosas y la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo. La respuesta del sistema a los cambios térmicos se monitorea midiendo: el cambio del peso de la muestra por análisis termogravimétrico; la concentración del gas consumido para la reducción u oxidación (TPR/TPO) y la concentración del gas desorbido (TPD). Los catalizadores que son más fácilmente reducibles (aquellos cuyos óxidos están ligados más débilmente al soporte) muestran picos de reducción a temperaturas más bajas.

Microscopía de Barrido (SEM).

En la microscopía de barrido un haz de electrones se enfoca a una muestra fina a una sonda y posteriormente es barrida sobre una pequeña área rectangular. Como el haz interactúa con la muestra esto crea varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.) que se pueden detectar. Estas señales están altamente localizadas en el área directamente bajo el haz. La imagen se forma usando estas señales para modular los brillos de un tubo catódico el cual esta barriendo en sincronización con el haz de electrones. Se pueden hacer ampliaciones de 20-50,000 con una resolución de 5 nm.

La SEM es una herramienta útil para el estudio de la morfología, la preparación de la muestra no requiere una gran inversión de tiempo por lo que los catalizadores se pueden manejar fácilmente. Debido a que existen limitaciones en la resolución la técnica se ve restringida para cristalitas más grandes de los 5 nm, arriba de este valor la forma del cristalito, su tamaño y distribución de tamaño se pueden obtener fácilmente.

Una característica importante del microscopio electrónico de barrido es que los electrones que van a dar origen a una imagen salen por la misma cara de la muestra donde incidió el haz de electrones, a diferencia del TEM en donde el haz atraviesa la muestra.

Análisis textural

El área específica y la porosidad son propiedades importantes en el campo del diseño de catalizadores y la catálisis heterogénea. El área total es un criterio crucial para los catalizadores sólidos ya que determina la accesibilidad de sitios activos y esto esta relacionado con la actividad catalítica. La forma del poro del catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la

selectividad en reacciones catalíticas. Propiedades tales como el volumen de poro y distribución de tamaño de poro son parámetros especialmente importantes en la selectividad de forma de los catalizadores.

La adsorción de gases se usa rutinariamente en catálisis heterogénea para caracterizar materiales porosos con mesoporos (diámetros 2-50 nm) así como con microporos (diámetros <2 nm).

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. El uso de un gas para estas medidas, está basado en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar a la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller.

El punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido, en condiciones de equilibrio termodinámico habrá un número N_a de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. El número de moléculas N_a se puede convertir a un volumen adsorbido V_a mediante la ley de gases ideales: $PV_a = N_a RT$ a condiciones normales o estándar manteniendo fija la temperatura T es posible variar la presión de equilibrio P y para cada valor específico de la presión se tendrá un nuevo valor de V_a . La gráfica de V_a contra P se le llama isoterma de adsorción, la interpretación de los datos experimentales en el trazo de la isoterma se realiza por el método BET el cual supone que la adsorción de las multicapas es física y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores, basándose en estas condiciones se obtiene la ecuación de la isoterma:

$$\frac{P/P_s}{V_a(1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_s}$$

Donde V_a es el volumen del gas adsorbido a la presión P , V_m es el volumen a STP de gas necesario para la cubrir la superficie de una monocapa completa, C es una constante que depende de la temperatura P_s es la presión de saturación del adsorbato. Esta ecuación es válida para valores menores de $P/P_s=0.3$, por encima de este valor la condensación del líquido empieza en los microporos más pequeños y va hasta los mesoporos conforme este valor se acerca a la unidad.

Las isothermas de adsorción física se miden cerca del punto de ebullición de un gas (nitrógeno a 77 K). Para calcular el área específica se trabaja en la región lineal de la ecuación de BET; a partir de estas isothermas se puede determinar la cantidad de gas necesario para formar una monocapa y conociendo el área que ocupa cada molécula de gas adsorbido (para el nitrógeno el valor comúnmente aceptado es de 16.2 \AA^2) se puede determinar el área específica. Cuando se tiene un área pequeña ($= 10 \text{ m}^2/\text{g}$) es conveniente usar como adsorbato el gas Kriptón en lugar del nitrógeno.

En el caso de superficies metálicas, el área se puede medir por la quimisorción de moléculas simples como H_2 y CO . Las isothermas de quimisorción medirán selectivamente solo el área metálica. Esto es especialmente útil cuando el metal esta disperso sobre una gran área del soporte óxido.

La medición de la distribución del tamaño de poro es un punto esencial en la caracterización del catalizador. Las preguntas relacionadas con la resistencia difusional en el poro, el envenenamiento de la boca del poro y el control de la deactivación se pueden contestar si se tienen las descripciones de los dos tamaños y formas sobre todo el rango de tamaño de poro. Históricamente los macroporos se han medido con porosímetros de mercurio y los mesoporos con las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

1. Cálculo de la Rapidez de Reacción específica.

El experimento de reacción de tiofeno se diseño de tal forma que las conversiones fueran bajas con el fin de que el reactor se pudiera considerar diferencial, así el balance de materia es:

$$R_A = \frac{F_{A_0}}{W} X_A \quad 1$$

Donde:

R_A = Rapidez de reacción específica (gmol tiofeno/g de catalizador*s)

F_{A_0} = Rapidez de alimentación de tiofeno (gmol/s)

X_A = Conversión de tiofeno a la salida del reactor

W = Masa del catalizador (g)

La rapidez de alimentación de tiofeno (F_{A_0}) se usa la siguiente ecuación:

$$F_{A_0} = Q_A C_{A_0} = \frac{Q_A P}{RT} \quad 2$$

Donde:

Q_A = Flujo volumétrico de tiofeno mL/s

C_{A_0} = Concentración del flujo de alimentación de tiofeno.

Mientras que el flujo volumétrico de tiofeno (Q_A) se calcula por medio de:

$$Q_A = Y_A Q_T \quad 3$$

Donde:

Q_T = Flujo total del gas que se mide en la corrida, en este caso 20 cm³/min.

De aquí la fracción mol de tiofeno se calcula con la siguiente ecuación:

$$Y_A = \frac{P_{Tiofeno}^*}{P_{Total}} = \frac{P_{Tiofeno}^0}{P_{man} + P_{atm}} \quad 4$$

Donde :

$P_{Tiofeno}^0$ = Presión de vapor de tiofeno (mmHg)

P_{man} = Presión manométrica (mmHg)

P_{atm} = Presión atmosférica (mmHg)

La presión de vapor del tiofeno se calcula a partir de la ecuación de Antoine

$$\ln P^0 = A + \frac{B}{C - T(K)} = 16.0243 + \frac{2869.07}{51.8 - 276.15K} = 3.1787$$

$$P^0 = 24.0149 \text{ mmHg}$$

Sustituyendo este valor en la ecuación 4 tenemos:

$$Y_A = \frac{24.0149}{P_{man} + 583} = \frac{24.0149}{P_{Total}} \quad 5$$

y el valor de Q_T es:

$$Q_T = 20 \left[\frac{\text{mLmezcla}}{\text{min}} \right] * \left[\frac{1 \text{Lmezcla}}{1000 \text{mLmezcla}} \right] * \left[\frac{\text{lmin}}{60 \text{s}} \right] = 0.000333 \frac{\text{Lmezcla}}{\text{s}} \quad 6$$

Para determinar el valor de F_{A0} (de la ecuación 2) requerimos C_{A0} que se obtiene a partir de:

$$C_{A_0} = P_{Total} * \left(\frac{1}{276.15}\right) * \left(\frac{molK}{0.08206Latm}\right) = 0.0441 * P_{Total} \left[\frac{mol}{Latm}\right] \dots\dots\dots 7$$

Finalmente

$$F_{A_0} = 0.000333 \left[\frac{Lmezcla}{s}\right] * \frac{24.0149}{P_{Total}} \left[\frac{molestiof}{molesmezcla}\right] * 0.0441 * P_{Total} \left[\frac{mol}{L}\right] * \frac{1}{760mmHg} = 8$$

$$F_{A_0} = 4.914 * 10^{-7} \left[\frac{moltiofeno}{s}\right]$$

y sustituyendo en la ecuación 1 tenemos

$$R_A = 4.914 * 10^{-7} * \frac{X_A}{W} \left[\frac{moltiofeno}{grcats}\right] \dots\dots\dots 9$$

2. Cálculo de la Rapidez de Reacción intrínseca.

Debido a que los catalizadores utilizados en este trabajo no tienen las mismas áreas específicas es necesario calcular la rapidez de reacción intrínseca que nos permite comparar estos catalizadores ya que esta dado en $\frac{\text{molfeno}}{m^2s}$.

Entonces

$$R_A = 4.914 \times 10^{-7} * \frac{X_A}{WS_g} \left[\frac{\text{molfeno}}{m^2s} \right]$$