

113
2es.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"ACTIVIDAD HIDRODESULFURADORA DE
CATALIZADORES A BASE DE W SOPORTADOS EN
OXIDOS MIXTOS TITANIA-ALUMINA PREPARADOS
POR EL METODO SOL-GEL"**



**EXAMENES PROFESIONALES
FC. DE QUIMICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

PIÑA SANDOVAL FLORA MARCELA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

DEDICATORIAS.

A mis padres Flora y Rafael:

*A quienes debo todo lo que soy y probablemente todo lo que seré.
Porque son lo más importante de mi vida. ¡Los quiero mucho!*

A mis hermanos Gerardo, Paco, Claudia y Toño:

*Porque son el ejemplo que me impulsa y me ayuda a superarme cada día a día.
Gracias por ser uno de mis mayores apoyos.*

A Rodolfo y a mis cuñadas Mercedes y Elsa:

Por la confianza y el cariño que siempre me han proporcionado.

A Valeria Piña Castillo:

*Porque eres la primera, de muchas semillitas que comienzan dar fruto en nuestra
pequeña familia.*

A mi gran familia:

*Que hace de las metas alcanzadas por cada uno de sus miembros un triunfo propio
y de cada tropiezo una experiencia. ¡Gracias a todos!*

A Marco Antonio:

*Porque eres uno entre mil y porque compartes conmigo todos y cada uno de los
momentos de tu vida.*

A Alma, Paty, Haydée y Lety:

Porque el sueño que una vez compartimos poco a poco se hace realidad.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Luis Cedeño Caero:

Por su apoyo tanto profesional como personal, para poder lograr una de mis más grandes metas.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís y su equipo de trabajo: Dra. Tatiana Klímova, I.Q. Perla Castillo, Dr. Adrián Benítez, M. en C. Rogelio Cuevas y al Dr. Todor Halachev:

Por compartir con cada uno de los estudiantes que ingresan a él, sus conocimientos y su tiempo.

A Lucy, Martha, Aida, Silvia, Luisa, Vicky, Yedira, Alma, Carlota, Rufino, Alfredo, Horacio, Memo, Angel, Jaime, Claudia, Ulises, Guillermo Costilla, Trini y Angel:

Por que con su alegría y su amistad hacen diferente cada día de trabajo.

A la familia Castillo del Río:

Por brindarme su amistad y por permitirme ser parte de su familia.

A todos y cada uno de mis amigos y amigas:

Por todos esos momentos y vivencias que guardo en mí, como el más grande tesoro.

A mi Alma Mater y todos y cada uno de los que forman parte de ella:

Por brindarme la oportunidad de superarme día a día.

A proyecto PEMEX - Refinación:

Por el apoyo brindado para la realización de éste trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Luis Cedeño Caero:

Por su apoyo tanto profesional como personal, para poder lograr una de mis más grandes metas.

Al Dr. Jorge Ramírez Solís y su equipo de trabajo: Dra. Tatiana Klimova, I.Q. Perla Castillo, Dr. Adrián Benitez, M. en C. Rogelio Cuevas y al Dr. Todor Halachev:

Por compartir con cada uno de los estudiantes que ingresan a él, sus conocimientos y su tiempo.

A Lucy, Martha, Aida, Silvia, Luisa, Vicky, Yadira, Alma, Carlota, Rufino, Alfredo, Horacio, Memo, Angel, Jaime, Claudia, Ulises, Guillermo Costilla, Trini y Angel:

Por que con su alegría y su amistad hacen diferente cada día de trabajo.

A la familia Castillo del Río:

Por brindarme su amistad y por permitirme ser parte de su familia.

A todos y cada uno de mis amigos y amigas:

Por todos esos momentos y vivencias que guardo en mí, como el más grande tesoro.

A mi Alma Mater y todos y cada uno de los que forman parte de ella:

Por brindarme la oportunidad de superarme día a día.

A proyecto PEMEX - Refinación:

Por el apoyo brindado para la realización de éste trabajo.

ÍNDICE.

ÍNDICE	i
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. Generalidades	3
1.1. <i>Antecedentes</i>	4
1.1.1. Estudios realizados sobre soportes mixtos TiO_2/Al_2O_3	5
CAPÍTULO II. Descripción del trabajo experimental	8
2.1. <i>Preparación de los soportes mixtos TiO_2/Al_2O_3</i>	9
2.2. <i>Preparación de los catalizadores $W/TiO_2-Al_2O_3$</i>	12
2.2.1. Impregnación Sucesiva (SC).....	14
2.2.2. Impregnación Simultánea (SM).....	15
2.3. <i>Caracterización de los soportes y catalizadores preparados</i>	18
2.3.1. Caracterización superficial.....	18
2.3.1.1. Determinación del área superficial.....	18
2.3.1.2. Distribución de tamaño de poro.....	19
2.3.1.3. Medición de la acidez superficial, método potenciométrico.....	20
2.3.2. Caracterización por técnicas de temperatura programada.....	22
2.3.2.1. Desorción de amoníaco a Temperatura Programada (TPD).....	24
2.3.2.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	25
2.4. <i>Pruebas de Actividad Catalítica</i>	27
2.4.1. Activación de los catalizadores preparados.....	31
2.4.2. Hidrodesulfuración de Tiofeno (HDS).....	32
CAPÍTULO III. Resultados Experimentales y Análisis de Resultados	34
3.1. <i>Caracterización de los soportes y catalizadores preparados</i>	35
3.1.1. Área superficial.....	35
3.1.2. Distribución de tamaño de poro.....	40
3.1.3. Acidez superficial, método potenciométrico.....	43

3.2.	<i>Caracterización por técnicas de temperatura programada</i>	47
3.2.1.	Acidez superficial, método TPD.....	48
3.2.1.1.	Catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SC y W(x)/Ti(0.5)/500-SM.....	48
3.2.1.2.	Catalizadores W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.....	55
3.2.1.3.	Catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.....	59
3.2.2.	Grado de Reducción (TPR).....	65
3.2.2.1.	Soportes Mixtos Ti(0.5)/500 (i).....	65
3.2.2.2.	Catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.....	69
3.2.2.3.	Catalizadores W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.....	76
3.2.2.4.	Catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SC y W(x)/Ti(0.5)/500-SM.....	81
3.3.	<i>Actividad Catalítica</i>	94
3.3.1.	Velocidad de reacción y Turnover (TOF).....	94
3.3.1.1.	Catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SC y W(x)/Ti(0.5)/500-SM.....	95
3.3.1.2.	Catalizadores W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.....	101
3.3.1.3.	Catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.....	103
3.3.2.	Energía de activación.....	106
CONCLUSIONES		108
APÉNDICES		111
A.	Preparación de los soportes mixtos TiO ₂ /Al ₂ O ₃	A-1
B.	Preparación de los catalizadores W/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	B-1
	- Impregnación Sucesiva (SC).....	B-1
	- Impregnación Simultánea (SM).....	B-2
C.	Determinación del área superficial.....	C-1
D.	Distribución de tamaño de poro.....	D-1
E.	Medición de la acidez superficial, método potenciométrico.....	E-1
F.	Determinación de la acidez superficial, método TPD.....	F-1
G.	Determinación del grado de reducción total, método TPR.....	G-1
H.	Curva de calibración del equipo de HDS de tiofeno.....	H-1
I.	Velocidad de reacción.....	I-1
	- Turnover (TOF).....	I-4
J.	Determinación de la energía de activación.....	J-1
BIBLIOGRAFÍA		138

INTRODUCCIÓN.

Los procesos de Hidrotratamiento (HDT) presentan nuevos problemas relacionados esencialmente con la reducción drástica del contenido de azufre y de aromáticos en los carburantes sin cambiar las propiedades del mismo como son: el número de octano y el número de cetano en particular. Aunado a esto, se deben tomar en cuenta limitaciones ambientales e incluso económicas.

Mantener simultáneamente el contenido de hidrocarburos aromáticos y el número de octano puede ser posible usando éteres como MTBE, TAME o ETBE, pero a un precio elevado desde el punto de vista tanto económico como energético. Moléculas más costosas que las derivadas directamente del petróleo además de procesos químicos específicos e igualmente costosos son empleados para la fabricación de esos ésteres. El costo de los aditivos sintéticos que son agregados (y que van desde un 5 hasta un 20%) influyen fuertemente en el precio de venta de la gasolina. Mientras que en el Diesel, para disminuir el contenido de aromáticos se requiere de mayores consumos de H_2 , el cual es muy costoso.

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

Por lo anterior, la necesidad de utilizar catalizadores más eficaces en los procesos de HDT con características específicas para cada proceso (HDS, HDN, HYD, etc.) nos llevan a realizar estudios enfocados a mejorar dichos catalizadores mediante variaciones en su preparación, modificaciones del soporte, de la fase activa, etc.; que permitan lograr este objetivo a un bajo costo.

El presente tesis surge de estudios previos realizados en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Química de la U.N.A.M. [1], sobre catalizadores de W soportados en óxidos mixtos (titania-alúmina) por el método sol-gel. En base a lo anterior, en el presente trabajo se prepararon cuatro series de catalizadores $W/TiO_2-Al_2O_3$ y se plantean los siguientes objetivos:

1. Estudiar el efecto del método de Impregnación utilizado para preparar los catalizadores de W sobre óxidos mixtos TiO_2/Al_2O_3 .
2. Determinar la influencia de la carga de W, la temperatura de calcinación y la relación molar TiO_2/Al_2O_3 en la actividad catalítica de los catalizadores impregnados por el nuevo método de Impregnación.

Este trabajo se encuentra estructurado de la siguiente forma: en el Capítulo I se presenta un breve resumen de los estudios más recientes realizados sobre catalizadores soportados en óxidos mixtos Titania-Alúmina así como las conclusiones obtenidas en estos. En el Capítulo II, se presenta una breve explicación acerca de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo. En el Capítulo III, se presentan los resultados obtenidos en cada técnica de caracterización así como en las pruebas de actividad y se analizan dichos resultados. Finalmente, se presentan las conclusiones obtenidas a partir del análisis de los resultados en cada técnica de caracterización y de Actividad Catalítica.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES.

El siguiente capítulo tiene como finalidad presentar un breve panorama acerca de los trabajos previos realizados por otros autores sobre catalizadores soportados en óxidos mixtos, para asentar con ello las bases del presente trabajo experimental.

1.1. ANTECEDENTES.

Debido a los graves problemas ambientales y a la necesidad de racionalizar más los recursos energéticos con los que se cuenta hoy en día se han realizado estudios sobre nuevas formulaciones de catalizadores más activos para los procesos de Hidrotratamiento (HDT). Tales estudios deberán enfocarse tanto al mejoramiento y optimización de los catalizadores ya existentes como al estudio de nuevos soportes diferentes a los tradicionales. Dentro de estos, los soportes mixtos ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ entre otros) han sido ampliamente probados [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Los catalizadores de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en particular han proporcionado una buena alternativa en las reacciones de HDT pues, dependiendo del método utilizado para su preparación, estos combinan las características de una alta actividad catalítica mostrada para Hidrodesulfuración (HDS) en la titania y una alta estabilidad térmica así como gran área superficial mostrada en la alúmina.

Trabajos recientes sobre estos soportes establecen que el método de preparación de los mismos influye fuertemente en la dispersión [8, 9] de la TiO_2 sobre la Al_2O_3 y muestra como la mejor opción un método denominado "graftin" en el cual se deposita el TiO_2 a partir de TiCl_4 . Dicho método aunque mejora las propiedades ácidas y la actividad primaria en HDS, para contenidos altos de TiO_2 tiene un decremento considerable en esta última propiedad.

Otra serie de estudios en donde se lleva a cabo la coprecipitación de los correspondientes isopropóxidos de TiO_2 y Al_2O_3 fue llevado a cabo recientemente [10]. En este método, en el cual se varía la relación de TiO_2 a Al_2O_3 , en el soporte se concluyó que dicha variación no solamente altera las propiedades físicas y la superficie química del mismo sino que, también modifica la reactividad de los sitios activos en los catalizadores sulfurados.

1.1.1. ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE SOPORTES MIXTOS TiO_2/Al_2O_3 .

En el Laboratorio de Catálisis del Depto. de Ingeniería Química de la UNAM, se han realizado estudios sobre el mejor método de preparación de los óxidos mixtos TiO_2/Al_2O_3 [11], así como de los catalizadores soportados en los mismos [12], con el fin de obtener catalizadores más activos y resistentes a los procesos de hidrotratamiento (HDT) de los crudos del petróleo.

Estudios sobre catalizadores de Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos de TiO_2/Al_2O_3 [13], preparados por el método sol-gel y por el método tradicional a partir de los óxidos simples fueron probados en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno con los siguientes resultados:

- Los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel presentaron mejores características superficiales, como mayor área superficial y mayor acidez, que las presentadas por las mezclas mecánicas de los óxidos simples.
- Los catalizadores Mo y NiMo soportados sobre óxidos mixtos sol-gel presentan una mayor actividad catalítica para HDS de Tiofeno que los soportados sobre las mezclas mecánicas de los óxidos simples.

Por el mismo método (sol-gel) fueron preparados catalizadores de W y NiW [14] sobre soportes TiO_2/Al_2O_3 con diferentes proporciones de Titania y de Alúmina y se probó su actividad en las reacciones de HDS de Tiofeno e Hidrogenación (HYD) de Ciclohexeno con las siguientes conclusiones:

- Se encontró que para una relación de soporte igual a 0.7 se tenía la mayor área superficial, siendo esta casi el doble que la de un soporte de preparado con óxidos simples.

- Para la reacción de HDS de Tiofeno se encontró que para los catalizadores de W sobre los soportes con la relación anterior, 70% TiO_2 y 30% Al_2O_3 , se tiene la mayor actividad catalítica que se debe tal vez a la mejor dispersión de la fase activa (WS_2) a bajos contenidos de alúmina.
- En cuanto a los catalizadores promovidos con Níquel se encontró que este incrementa apreciablemente la actividad específica dando como resultado catalizadores más estables
- Para la reacción de HYD de Ciclohexeno, la mayor actividad catalítica se obtuvo para los catalizadores de NiW sobre óxidos mixtos con relación molar de 0.5.

Por último, en lo que se refiere a la preparación de soportes para catalizadores de HDT, se realizaron estudios donde la alúmina comercial se recubre con titania [¹⁵] y se obtuvo lo siguiente:

- Se encontró que este método de preparación de catalizadores Mo y NiMo, representa una alternativa interesante como catalizadores de HDT, pues se ven mejoradas las propiedades químicas del soporte conservándose las propiedades superficiales (de área y porosidad) de los catalizadores con soportes de alúmina.
- Se obtuvieron catalizadores de Mo sobre soportes de alúmina con diferentes porcentajes de Titania, 1.2 veces más activos que los tradicionales de Mo/ Al_2O_3 .
- Al adicionar Ni como promotor, se obtienen catalizadores de NiMo, 1.5 veces más activos que los tradicionales de NiMo/ Al_2O_3 .

Así mismo se desarrollaron estudios sobre el método de preparación de los catalizadores soportados en óxidos mixtos de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [¹⁶].

- La actividad de los catalizadores de W aumenta al promoverlos con Ni obteniéndose catalizadores más estables.
- La actividad intrínseca (molécula de Tiofeno por átomo de W por segundo) fue mayor para los catalizadores de W que para los de NiW sobre titania.
- La actividad específica (mol de Tiofeno por gramo de catalizador por segundo) fue mayor para los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos con mayor contenido de titania (95% Titania y 5% Alúmina).

CAPÍTULO II

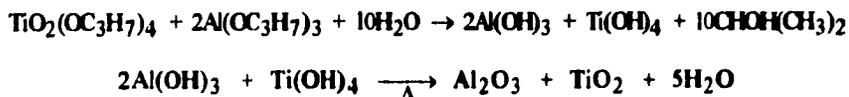
DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

En el siguiente capítulo se presentan las técnicas experimentales para: la preparación de los soportes y catalizadores, así como las pruebas de caracterización y actividad catalítica; además de una breve explicación del principio que rige a las mismas.

2.1. PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES TiO₂/Al₂O₃.

Los soportes catalíticos fueron preparados por el método sol-gel descrito por Gutiérrez Alejandro [17], a partir de los isopropóxidos de aluminio (IPA) y de titanio (IPT), usando alcohol n-propílico como disolvente.

Las reacciones que se llevan a cabo por este método son las siguientes:



En base a estas reacciones y con la finalidad de obtener soportes con diferentes relaciones molares titania-alúmina, se define el contenido de TiO₂ en el soporte como:

$$R = \frac{\text{moles de TiO}_2}{\text{moles TiO}_2 + \text{moles Al}_2\text{O}_3}$$

Los pasos seguidos en la preparación de los soportes se presentan a continuación:

1). Preparación de los alcóxidos metálicos.

Para la preparación de los soportes mixtos se parte de IPA e IPT químicamente puros, siguiendo los pasos que a continuación se dan:

- Moler el IPA hasta polvo fino, de manera rápida para evitar su hidratación excesiva.
- Disolver la cantidad adecuada de IPA en alcohol n-propílico a condiciones ambientales con agitación vigorosa durante una hora o hasta disolución total.

- Pasado este tiempo, agregar el IPT gota a gota manteniendo la agitación vigorosa durante 6 h., para obtener un buen mezclado de los isopropóxidos.

2). Hidrólisis.

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



3). Polimerización.

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

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

4). Secado.

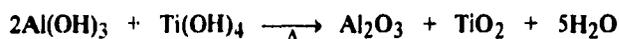
Esta operación se realiza para eliminar el agua contenida en los poros o adsorbida físicamente en la superficie de la muestra.

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

3). *Calcinado.*

En esta etapa de la preparación es donde se obtienen los óxidos de aluminio y titanio.

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



Las cantidades utilizadas para la preparación de las diferentes relaciones molares de los soportes se muestran en el *Apéndice A*.

En la *figura 2.1.* se presenta un diagrama simplificado del método de preparación de los soportes mixtos $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

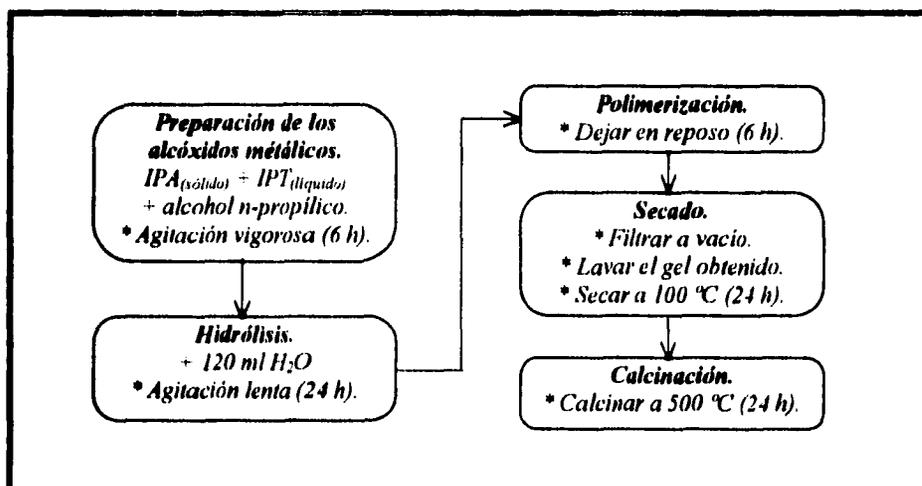


Figura 2.1. Diagrama de flujo de la preparación de los soportes mixtos $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES W/TiO₂-Al₂O₃.

IMPREGNACIÓN SUCESIVA. Este tipo de Impregnación es el más comúnmente usado y se emplea cuando se requiere depositar una cantidad determinada de metal sobre la superficie del soporte ya preparado. Este método se basa en la impregnación de un volumen de solución con concentración conocida tomando en cuenta el volumen de poro del soporte a impregnar.

IMPREGNACIÓN SIMULTÁNEA. Este método de impregnación sugerido por Ramírez Solís [18] se basa en la impregnación del metal (contenido igualmente en una solución de concentración conocida) durante la etapa de Hidrólisis en la preparación del soporte mixto.

Se prepararon cuatro series de catalizadores sobre los soportes sintetizados con las siguientes características:

1. Una serie de tres catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva, con cargas de 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm² respectivamente, sobre tres soportes mixtos de R=0.5 y temperatura de calcinación de 500 °C. Denominados W(x)/Ti(0.5)/500-SC.
2. Una serie de tres catalizadores con las mismas cargas (1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm²) sobre soportes de R=0.5 preparados por el método de Impregnación Simultánea. Dichos catalizadores también serán calcinados a 500 °C y serán definidos como W(x)/Ti(0.5)/500-SM.
3. Una serie de cuatro catalizadores preparados por Impregnación Simultánea sobre soportes con R=0.5 y carga de 2.8 átomos de W/nm², con temperaturas de calcinación de 300, 400, 500 y 600 °C respectivamente. Llamados W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.

4. Una serie de cuatro catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con las siguientes características: contenido de W de 20.8% en peso, temperatura de calcinación de 500 °C y relación molar de soporte de 0.0, 0.5, 0.95 y 1.0 respectivamente. Dicha serie se representará como W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.

En la figura 2.2. se muestra un diagrama simplificado de los dos métodos de preparación empleados para sintetizar catalizadores W/TiO₂-Al₂O₃.

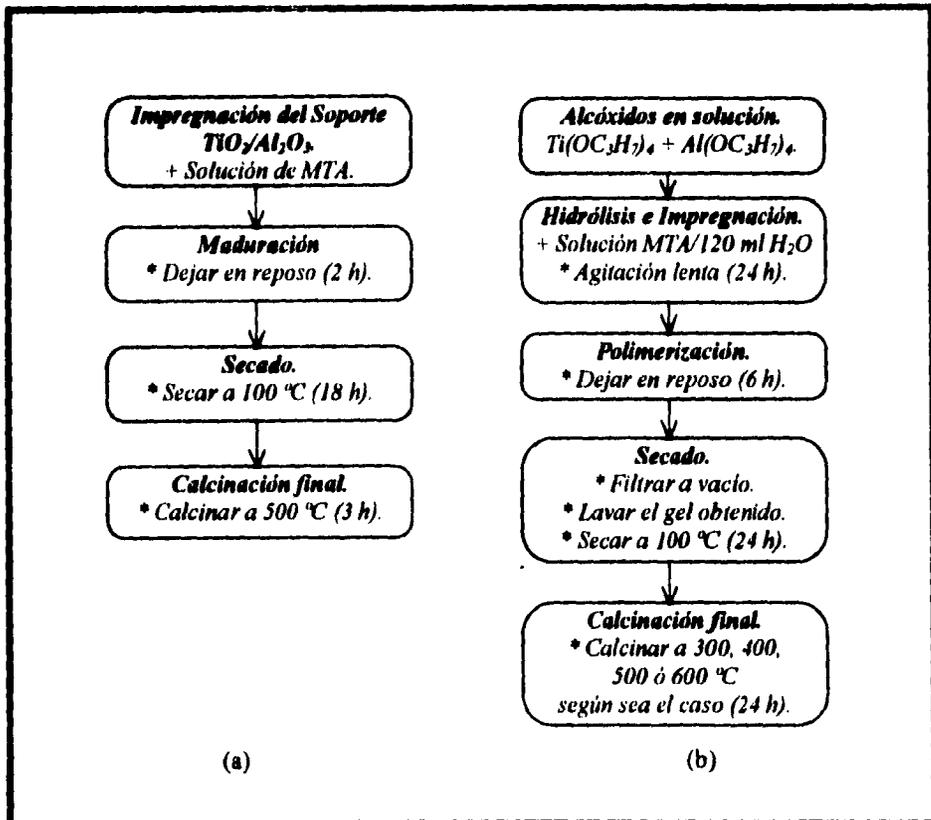


Figura 2.2. Preparación de los catalizadores W/TiO₂-Al₂O₃.
(a) Impregnación Sucesiva (b) Impregnación Simultánea.

2.2.1. IMPREGNACIÓN SUCESIVA.

1). Impregnación.

Los soportes sintetizados son impregnados con una solución de metatungstato de amonio, MTA ($(\text{NH}_4)_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$), la cual es preparada tomando en cuenta que los catalizadores soportados tengan una carga de 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm² respectivamente. Los cálculos y las cantidades de reactivos necesarios para las diferentes formulaciones se presentan en el *Apéndice B*.

El volumen a impregnar de solución es igual a: el volumen de poros del soporte multiplicado por la cantidad de catalizador a preparar.

2). Maduración.

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

3). Secado.

Después de transcurrido el tiempo de maduración, el catalizador se seca en la estufa a una temperatura de 100 °C durante dieciocho horas, para evaporar el solvente.

4). Calcinación Final.

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

2.2.2. IMPREGNACIÓN SIMULTÁNEA.

Este método de Impregnación fue empleado para preparar catalizadores con diferentes cargas de W y con ello, poder comparar los catalizadores preparados por éste método con los preparados por el método de impregnación tradicional (Sucesiva). Además, se prepararon por éste mismo método catalizadores con cargas iguales a diferentes temperaturas de calcinación y relaciones molares diferentes para ver la influencia de estos factores en dicho método. Los pasos seguidos se muestran a continuación y los cálculos para la preparación se pueden ver en el *Apéndice B*.

1). Preparación de los alcóxidos metálicos.

Se siguen los mismos pasos para su preparación, como se vio en la sección anterior. Se prepararon las soluciones de los alcóxidos de acuerdo a los dos siguientes casos:

- a) Seis soluciones de alcóxidos con $R = 0.5$ y
- b) Tres soluciones de alcóxidos con R de 0.0, 0.95 y 1.0 respectivamente.

2). Hidrólisis e Impregnación.

En este caso, la Impregnación de la sal de MTA se lleva a cabo durante la etapa de hidrólisis, y no sobre el soporte ya sintetizado como es el caso de la Impregnación Sucesiva. La cantidad de MTA necesaria para impregnar una carga requerida de átomos de W/nm^2 se disuelve en la cantidad de agua estequiométricamente necesaria para obtener un soporte con la relación molar (R) deseada. Para los casos anteriores se prosiguió como sigue:

- a1) Tres de las soluciones anteriores, fueron impregnadas con cargas equivalentes a 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm^2 cada una.
- a2) Las tres soluciones restantes fueron impregnadas con cargas equivalentes a 2.8 átomos de W/nm^2 cada una.

- b) Las tres soluciones fueron preparadas con cargas equivalentes a 20.8% en peso (o el equivalente en gramos a 2.8 átomos de W/nm^2).

3). Polimerización y Secado.

Se llevó a cabo de la misma manera que se hizo en la preparación de los soportes.

4). Calcinación.

Se llevó a cabo a las mismas condiciones que en la preparación de los soportes a las temperaturas siguiente:

- a1) y b) 500 °C para cada uno de los catalizadores sintetizados.
a2) 300, 400, y 600 °C para cada catalizador respectivamente.

La *Tabla 2.2.* muestra las series de soportes y catalizadores preparados así como un resumen de sus características.

MUESTRA	x (Átomos W/nm² ó % en peso)	R ($\frac{\text{TiO}_2}{\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$)	T (°C)	Tipo de Impregnación.
Ti(0.5)/500 (I)	---	0.5	500	---
Ti(0.5)/500 (II)	---	0.5	500	---
Ti(0.5)/500 (III)	---	0.5	500	---
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	1.4	0.5	500	Sucesiva
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	2.8	0.5	500	Sucesiva
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	4.2	0.5	500	Sucesiva
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	1.4	0.5	500	Simultánea
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	2.8	0.5	500	Simultánea
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	4.2	0.5	500	Simultánea
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	2.8	0.5	300	Simultánea
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	2.8	0.5	400	Simultánea
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	2.8	0.5	500	Simultánea
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	2.8	0.5	600	Simultánea
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	20.8	0.0	500	Simultánea
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	20.8	0.5	500	Simultánea
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	20.8	0.95	500	Simultánea
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	20.8	1.0	500	Simultánea

Tabla 2.2. Series de soportes y catalizadores preparados.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES PREPARADOS.

2.3.1. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

2.3.1.1. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL [19].

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido. Generalmente se determina la cantidad de N₂ gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera. Los cálculos para la determinación de áreas superficiales se presenta en el *Apéndice C*.

TÉCNICA:

1. Se pesan 0.2 g. de muestra y se desgacifica a una temperatura de 200 °C durante 24 h. a baja presión.
2. Se enfría la muestra hasta temperatura ambiente. Se calibra el equipo y se procede a verificar que la muestra este bien desgacificada.
3. Verificado lo anterior, la celda que contiene la muestra se sumerge en un Dewar conteniendo N₂ líquido. En seguida se introduce N₂ gaseoso a la celda a una presión inicial de 10 mmHg para permitir que la muestra llegue a su presión de equilibrio (P₂).
4. Se efectúan varias mediciones introduciendo nuevamente N₂ gaseoso a presiones superiores incrementando 10 mmHg cada vez y dejando que la muestra llegue a la presión de equilibrio entre cada medición.

5. Se finaliza la medición cuando el cociente de $P_2/P_0 \geq 0.03$, siendo P_0 la presión atmosférica de la Cd. de México (583 mmHg).

2.3.1.2. DISTRIBUCIÓN DE VOLUMEN DE POROS [20].

La efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas no depende solamente de la cantidad de espacios vacíos sino que también depende del tamaño de estos. Es por ello que se desea conocer la distribución del tamaño de poros en un catalizador.

Por otro lado, los poros de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud, y por lo general están interconectados. Debido a esto, es poco probable entonces que se tengan descripciones cuantitativas detalladas de la estructura de los espacios vacíos en los catalizadores sólidos. El tamaño y distribución del tamaño de tales espacios se definiría entonces a partir de su radio (a).

A medida que se continúa el experimento de adsorción de N_2 hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en multicapas que da como resultado el llenado completo de los poros de los catalizadores con la subsecuente condensación capilar del N_2 debida a la acumulación del mismo. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño del capilar se hace más pequeño, la condensación se presentará primero en los poros más pequeños. La condensación será completa ($P/P_0 \rightarrow 1.0$), cuando la totalidad de la región de espacios vacíos esté llena de N_2 condensado.

Para un determinado valor de (P/P_0) se puede obtener el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Por lo tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de (P/P_0), se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios. La diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio nos proporciona la distribución del volumen de los mismos. Los cálculos para la distribución del tamaño de poros para los catalizadores preparados se muestra en el *Apéndice D*.

TÉCNICA:

1. En el experimento de la adsorción de N_2 para la determinación del área superficial, se continúa incrementando la presión hasta alcanzar la presión máxima del sistema permitiendo alcanzar el equilibrio entre cada medición. Esto, se hace incrementando en 10 mmHg hasta llegar a 100 mmHg para posteriormente hacer incrementos de 100 mmHg ó más.
2. Una vez alcanzada la presión máxima del sistema, se procede a la desorción del N_2 de la muestra disminuyendo ahora la presión. Para lograr esto, se hace vacío en la celda que contiene la muestra hasta alcanzar la presión deseada. Se cierra el vacío y se permite se alcance la presión de equilibrio.
3. Esto último, se hace tantas veces como sea necesario hasta obtener completa la isoterma de desorción para la muestra.

**2.3.1.3. MEDICIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL, MÉTODO
POTENCIOMÉTRICO.**

La acidez superficial de los soportes y catalizadores fue determinada por dos métodos; el método de TPD de Amoniaco descrito en la siguiente sección y el método de titulación potenciométrica de Rubbi Cid y Gina Pechi [21] descrito a continuación. Mediante éste último método, se determinó la máxima fuerza de acidez (MFA), el número total de sitios ácidos (NTSA) y la densidad de los mismos (DSA). Ver *Apéndice E*.

TÉCNICA:

1. Se pesan aproximadamente 0.15 g. del sólido al cual se le hará la determinación.

2. Se prepara una solución de n-butilamina (NBTA) con una concentración de 0.025 M. Se toman 50 ml. de acetonitrilo y 0.2 ml. de la solución de NBTA preparada y se dispersa la muestra.
3. La suspensión anterior se deja en agitación durante 3 h. lapso después del cual, con la ayuda de un electrodo indicador de vidrio (electrodo combinado de Ag/AgCl/vidrio) que se introducirán al inicio de las 3 h. para obtener una lectura más estable, se determina la MFA de la muestra.
4. Al terminar las 3 h., y aún en agitación, se procede a la valoración de la suspensión con la solución de NBTA 0.025 M. Se adiciona 0.2 ml. de esta solución cada 4 minutos tomando la lectura de Potencial Eléctrico (E) estable. La valoración termina cuando el valor del potencial ya no cambie, con lo que se habrá llegado al Volumen equivalente (Veq.) de la solución.

2.3.2. CARACTERIZACIÓN POR TÉCNICAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA.

La caracterización de sólidos por métodos térmicos, como describe Lemaitre [22], es llevada a cabo por técnicas de investigación analíticas, las cuales se basan en la relación de algunas propiedades de la muestra sólida y su temperatura, así como los cambios que en ella existen.

Estas técnicas termo-analíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido por medio del análisis continuo de la fase gaseosa a través de un detector de termo-conductividad (TCD), dentro de un perfil de temperaturas controlado, lineal y constante.

Tomando en cuenta que la temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico depende de la naturaleza del sistema de estudio (tanto la composición de la muestra como la de la atmósfera que lo rodea) y de los factores que afectan directamente a la cinética de transformación (velocidad de flujo, tipo de reactantes, efectividad en la transferencia de calor y de masa, tamaño de partícula, presencia de impurezas, etc.) es posible obtener en base a lo anterior un termograma característico capaz de proporcionar información característica de la naturaleza y la reactividad de las fases presentes en el sistema de estudio.

Dentro de estas técnicas termo-analíticas, las más empleadas para estudios de caracterización superficial son la de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD) y la de reducción a temperatura programada (TPR).

La caracterización de los soportes y catalizadores preparados por medio de dichas técnicas fue llevada a cabo en el equipo construido en el Laboratorio de Catálisis y Fluidización de la UNAM en donde se realizan análisis tanto de TPD como de TPR.

Tanto en la técnica de TPR como en la de TPD un termopar es instalado en las proximidades del catalizador para así poder monitorear la temperatura de este durante el proceso así como en un detector de conductividades térmicas (TCD) se mide la diferencia de composición de la mezcla reductora o acarreadora según sea el caso.

El TCD mide la concentración del gas effluente en función de la temperatura del catalizador al ser conectado a la entrada y salida del reactor. El diagrama del equipo empleado se muestra en la *figura 2.3.2.*

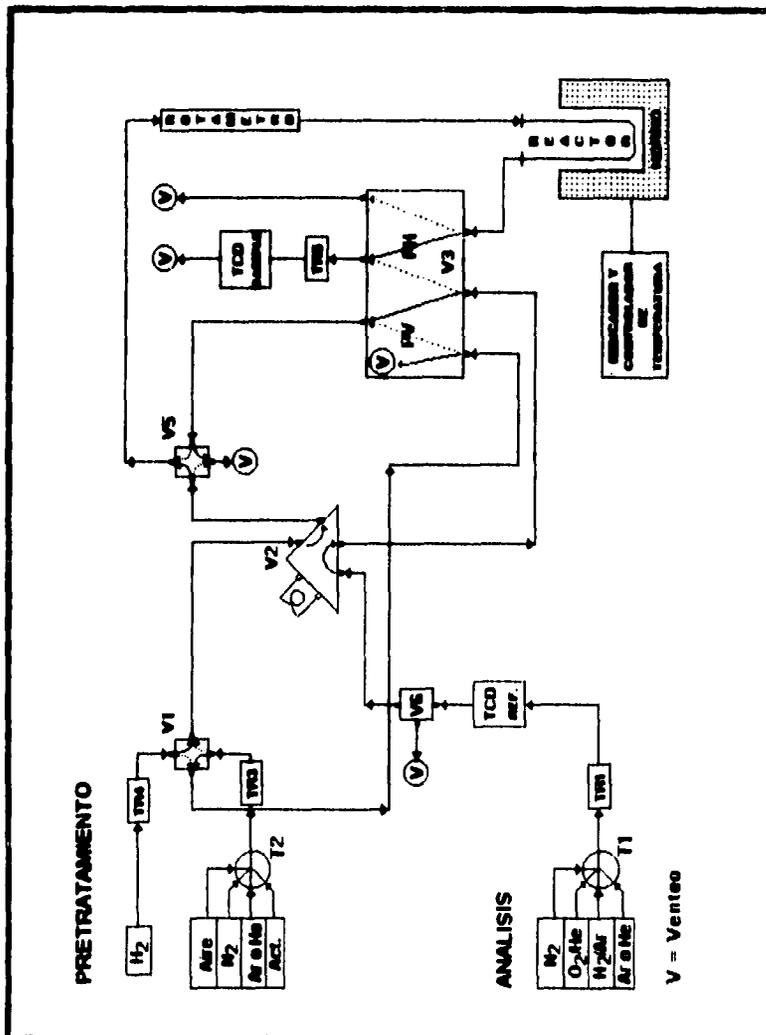


Figura 2.3.2. Diagrama del Equipo de TP.

2.3.2.1. DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD).

Esta técnica es una técnica simple, que nos describe en detalle el comportamiento de los enlaces de interacción del sólido y el gas adsorbido, así como la cantidad de especies adsorbidas, la población aproximada de los diferentes estados adsorbidos en la superficie de impregnación y el grado de dispersión de la superficie de adsorción.

En dicha técnica se observa que, conforme el catalizador es calentado los gases adsorbidos se van evacuando y al incrementar la temperatura, la velocidad de desorción aumenta eventualmente llegando a un máximo para luego regresar a cero (línea base en un termograma) si es que la superficie ha quedado completamente limpia de adsorbato.

La concentración del gas de adsorción es monitoreada en función del avance del tiempo y temperatura, dando como resultado un espectro de desorción (temograma) en el cual se pueden distinguir tres zonas de acidez [23]: la *zona de débil acidez* que se presenta a temperaturas bajas (20-200 °C) y corresponde a los sitios que se desorben más fácilmente, la *zona de acidez media* que se presenta a temperaturas medias (200-350 °C) y por último la *zonas de fuerte acidez* que se presenta a temperaturas altas (350-550 °C) en donde existe gran interacción entre el catalizador y la base empleada. Ver *Apéndice F*.

TÉCNICA [24]:

1. *Pretratamiento*. Se toma una muestra de catalizador de 0.15 g. para su oxidación "in situ" en el reactor durante una hora a una temperatura menor de la temperatura de calcinación (5 °C por debajo de esta temperatura) y con un flujo de aire 60 ml./min.
2. Pasado este tiempo, y a las mismas condiciones de temperatura, se cambia el flujo de aire por un flujo de He durante una hora más. Lo anterior se hace con la finalidad de limpiar y remover especies adsorbidas en el catalizador.
3. Enfriar la muestra hasta temperatura ambiente (20-30 °C). Paralelamente, se disminuirá el flujo de He en el reactor.

4. *Adsorción de la mezcla activante (NH₃/He).* Una vez fría la muestra se cambia el flujo de He por la mezcla NH₃/He (con el fin de impregnar ésta sobre la superficie del catalizador) durante una hora a temperatura ambiente.
5. *Cambiar ahora al gas de análisis (He) para expulsar al amoníaco que pueda quedar en exceso.* Regular un flujo aproximado pero constante de 25 ml./min. Permitir el paso del gas a través del detector de termo-conductividad (TCD) que será utilizado para el análisis. Esperar una hora para estabilización del equipo.
6. *Verificar el programa de control de temperatura considerando: velocidad de calentamiento, temperatura inicial (generalmente temperatura ambiente) y temperatura máxima (500 °C).*
7. *Inicio de la TPD.* Se calibra el TCD al 30%, 150 mA y el graficador a una velocidad de carta de 10 cm./h. y 2 mV; enseguida iniciar el programa de temperatura y encender el registrador (durante la corrida medir el flujo de He para asegurar que éste se mantiene constante a lo largo de la misma).

2.3.2.2. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

La reducción a Temperatura Programada (TPR) es una técnica sencilla, que se utiliza entre otras aplicaciones para obtener información estructural acerca del tipo de especies presentes en catalizadores de HDS basados en Mo ó W.

La naturaleza y distribución de estas especies presentes en los catalizadores influyen decisivamente sobre su actividad catalítica como lo muestra López Cordero [23] donde, según se explica la actividad para HDS está asociada a especies de reducibilidad intermedia, que presumiblemente son especies poliméricas en multicapas y monocapa con distinto grado de segregación.

De acuerdo a dichos trabajos, se hace la distinción de tres especies reducidas del metal: el Mo en múltiples capas denominado *Mo (ó W) octaédrico* el cual se presenta a temperaturas bajas (entre 400-520 °C), el Mo octaédrico del tipo *Mo (ó W) polimérico* que se presenta a temperaturas medias (entre 520-600 °C) y por último el *Mo (ó W) tetraédrico* relativamente disperso y unido fuertemente al soporte que se presenta a altas temperaturas (entre 700-1000 °C).

Los cálculos para determinar los consumo de H₂ así como el Grado de Reducción total (G.R.) se presentan en el Apéndice G.

TÉCNICA ⁽²⁶⁾:

1. *Pretratamiento.* Se toma una muestra de catalizador de 0.25 g. para su limpieza y oxidación "in situ" en el reactor de cuarzo. Se hace fluir a través de este, aire a 25 ml/min. durante 2 h. a 300 °C. El pretratamiento es llevado a cabo con la finalidad de que todas las especies del catalizador se encuentren en sus formas oxidadas, además de realizar una limpieza total en el mismo. (Durante el pretratamiento se hace fluir N₂ para limpiar la línea del detector TCD y la trampa de agua, esta última se calienta a 300 °C para facilitar su limpieza).
2. Una vez finalizado el pretratamiento se cambia el flujo de aire por Ar y se enfrían el reactor y la trampa de agua hasta temperatura ambiente.
3. *Inicio de la TPR.* Se hace fluir ahora la mezcla de análisis (H₂/Ar) a través del reactor y del detector TCD con un flujo de 25 ml./min.
4. Se verifica el programa del controlador de temperatura considerando la velocidad de calentamiento, temperatura inicial y temperatura máxima. Se encienden el TCD, en 150 mA y 50% de sensibilidad de calibración, y el registrador. Esperar hasta que la señal del TCD se estabilice para comenzar la determinación.

2.4. PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La reacción utilizada para las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores preparados fue la hidrodesulfuración de tiofeno (HDS), la cual representa la hidrogenólisis de moléculas compuestas con azufre en el hidrotratamiento catalítico como se muestra en la siguiente reacción:



EQUIPO UTILIZADO:

El equipo consta de tres partes fundamentales (ver figura 2.4.2.) las cuales son:

1. Sistema de alimentación.

- *Rotámetros.* Permiten la entrada de los gases de reacción así como el control del flujo de los mismos, excepto para el H_2 que es controlado por medio de un controlador de flujo másico. Por medio de válvulas de aguja se permite la entrada del N_2 (para el calentamiento y enfriamiento), de la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ para la sulfuración y de H_2 para la reacción.
- *Saturadores de Tiofeno.* Por medio de este sistema se hace la saturación del H_2 con tiofeno durante la reacción o bien, en caso de así requerirlo, se evita el paso del H_2 a través de los saturadores. Este sistema consta de dos saturadores conectados en serie, inmersos en un baño de hielo a temperatura constante de entre 2 y 3 °C.

- *Medidor de presión.* Es un medidor diferencial, tipo "U" con agua como líquido de medición, el cual nos permite medir la presión de la corriente de salida de los saturadores que alimentará al reactor.
- *Controlador de flujo de H₂.* Nos permite mantener constante el flujo de H₂ durante el tiempo de desactivación, así como durante todo el tiempo de corrida experimental.

2. Reactor.

- *Reactor Diferencial.* Es un reactor en "U" que como medio de calentamiento tiene un horno cilíndrico. Por otra parte, el flujo de gas puede ser enviado o no al reactor por medio de las válvulas tipo "Y". Dicho reactor posee un termopozo en donde es colocado un termopar que nos proporciona la temperatura de la muestra y del horno además de un plato poroso sobre el cual se deposita el catalizador.
- *Horno.* El horno está constituido por un cilindro hueco de cerámica que está conectado a un controlador e indicador de temperatura. Este horno se eleva, o desciende, por medio de un elevador mecánico sobre el cual está colocado.
- *Controlador de temperatura del horno.* Está programado para que mantenga una diferencia de temperaturas de ± 2 °C durante la corrida.
- *Manómetro.* Es un indicador diferencial de presión que nos permite medir la presión a la entrada de la válvula de muestreo.

3. Análisis de Productos.

- **Válvula de muestreo.** Es una válvula de seis vías, la cual en una de sus posiciones nos permite acumular en el loop de la misma, una pequeña cantidad de gas como producto de reacción para después mediante el cambio de posición inyectar dicho gas al cromatógrafo.
- **Cromatógrafo.** En este equipo se hace el análisis de la corriente de salida del reactor mediante un detector de ionización de flama. Las características y condiciones de operación de este equipo son las siguientes:

Características del Equipo:

- Columna: OV-17.
- Diámetro: 1/8 in.
- Longitud: 6 ft.

Condiciones de Operación:

- Temperatura del inyector: 100 °C.
 - Temperatura del detector : 100°C.
 - Temperatura del horno: 60 °C.
 - Presión del gas de arrastre (He): 12 lb/in².
 - Presión de H₂: 26 lb/in².
 - Presión de aire: 30 lb/in².
- **Integrador.** Interpreta la señal del cromatógrafo y nos proporciona el área bajo la curva del cromatograma para los productos de reacción.
 - **Burbujómetro.** Consta de una bureta graduada y un embudo de separación que contiene una solución jabonosa. Para medir el flujo de los gases se permite el paso de la solución jabonosa del embudo hacia la bureta, el tiempo que tarda una burbuja en recorrer un cierto volumen nos permitirá calcular el flujo de la corriente.

- *Trampa de sosa.* Elimina de la corriente que sale del reactor el ácido sulfhídrico que se formó durante la reacción para evitar que se vaya a la atmósfera. Esto se hace mediante el burbujeo de la corriente en una solución de sosa.

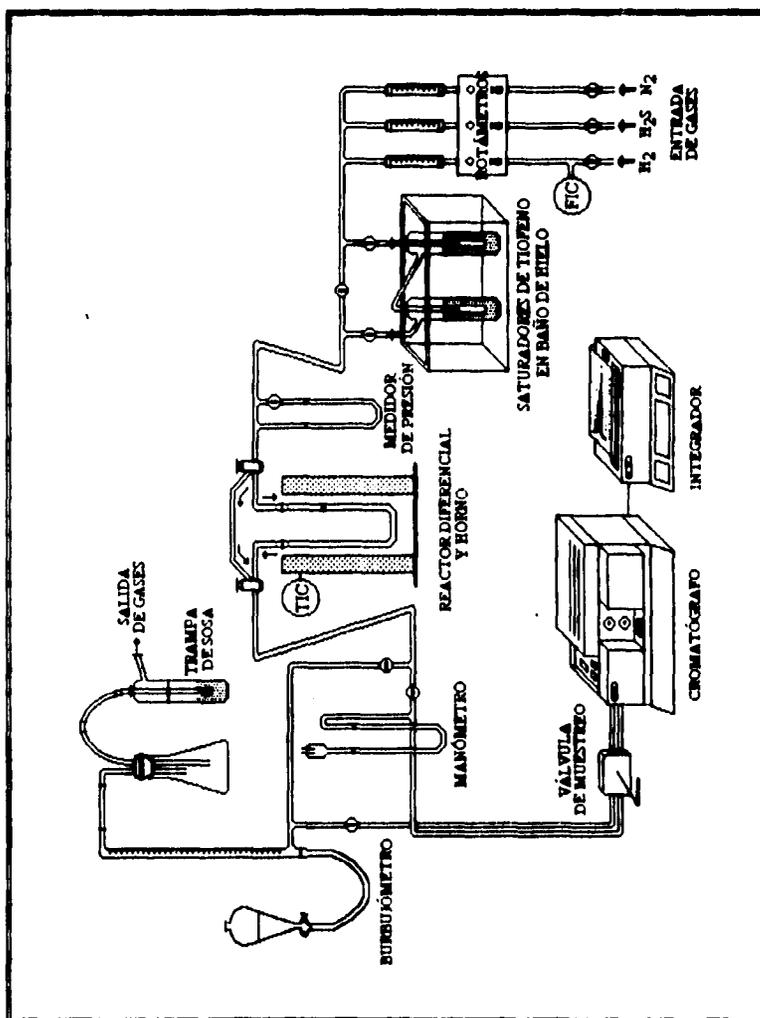
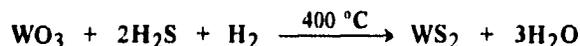


Figura 2.4.2. Diagrama del Equipo de HDS de Tiofeno.

2.4.1. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS.

Antes de iniciar las pruebas de actividad catalítica se procede a la calibración del equipo de reacción como se explica en el *Apéndice H*.

Los catalizadores preparados son previamente activados para dar lugar a las especies catalíticas del sulfuro metálico y posteriormente son sometidos a la reacción prueba. La activación se lleva a cabo mediante la reducción del metal, en este caso el W, que pasa de un estado de oxidación de VI a IV de acuerdo con la siguiente reacción:



TÉCNICA:

1. *Inicio.* Pesar 0.25 g. de catalizador y colocarlo en el reactor diferencial. Colocar el reactor en el equipo de HDS e introducir el termopar en el termo pozo del mismo. Subir el horno para calentar el reactor.
2. *Calentamiento.* Fluir N_2 a través del reactor e iniciar el calentamiento lentamente hasta llegar a la temperatura de 400 °C.
3. *Sulfuración.* Una vez alcanzada la temperatura, cambiar el flujo de N_2 por el de la mezcla ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) con un flujo de 20 ml./min., una relación de 20% en volumen y una temperatura de 400 °C durante 4 h.
4. *Enfriamiento.* Una vez transcurrido el tiempo de sulfuración y aún con la mezcla de ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) se procede a enfriar el reactor hasta la temperatura de reacción.

2.4.2. HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO (HDS).

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El reactor con el que se trabajó fue operado como un reactor diferencial y las temperaturas a las cuales se hicieron las pruebas de HDS fueron aquellas en donde la conversión de tiofeno no rebasó más del 20% del total. Por ello, el rango de temperaturas utilizado para los catalizadores de $\text{W/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue de 320, 340 y 360 °C para cada catalizador.

Los cálculos para la velocidad de reacción así como para el turnover (TOF) se presentan en el *Apéndice I*. Para el cálculo de las energías de Activación ver el *Apéndice J*.

TÉCNICA.

5. *Inicio de reacción.* Una vez alcanzada la temperatura de reacción se cambia el flujo de la mezcla por un flujo de 20 ml./min. de H_2 , el cual deberá estar saturado con tiofeno antes de pasar por el reactor.
6. Se esperan aproximadamente cinco minutos, antes de tomar la primera muestra, y luego se hacen muestreos cada veinte minutos hasta observar la desactivación del catalizador. Después de esto, se deja seguir la desactivación del catalizador durante toda la noche.
7. Pasado este tiempo, el muestreo continúa hasta que la conversión aproximada de tiofeno, analizada como el porcentaje de área bajo la curva del pico del cromatograma, es constante. Se hace lo mismo para el resto de las temperaturas de reacción.
8. Una vez realizado el último muestreo, el sistema es regresado a la temperatura inicial para muestrear nuevamente y con ello poder comprobar la desactivación total del catalizador.

9. Después de hecho esto, se hace pasar N_2 a través del reactor y se baja el horno, para enfriar la muestra hasta temperatura ambiente

La *figura 2.4.3.* muestra la curva típica de desactivación, para el catalizador $W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM$, obtenida durante la reacción de HDS de Tiofeno.

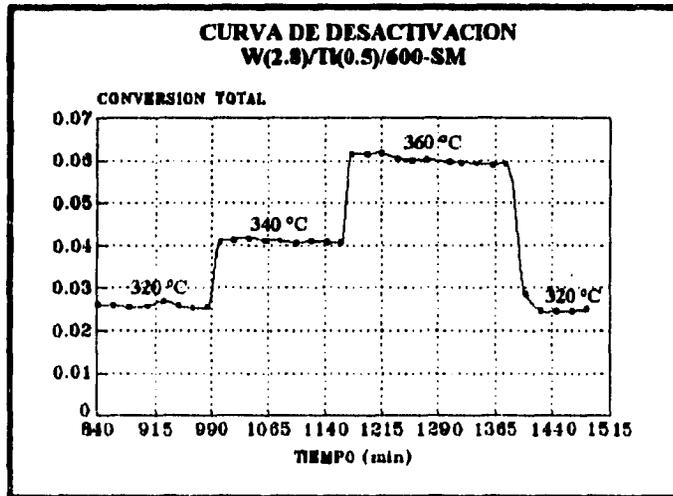


Figura 2.4.3. Curva de Desactivación del Catalizador $W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM$ en la reacción de HDS de Tiofeno.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En el siguiente capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos para las diferentes caracterizaciones y actividad catalítica, así como un análisis de los mismos.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES PREPARADOS.

3.1.1. ÁREA SUPERFICIAL (Sg).

Como se mencionó en el Capítulo II, para determinar el área superficial de los soportes y catalizadores sintetizados se procedió a la determinación de la isoterma de adsorción, como se muestra en la *figura 3.1.1.1.* donde, se presenta la isoterma completa (adsorción-desorción) del catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM. Posteriormente, partiendo de valores bajos de P/P_0 y mediante el método de B.E.T. se realizó el cálculo del área superficial obteniéndose los valores que se muestran en la *Tabla 3.1.1.*

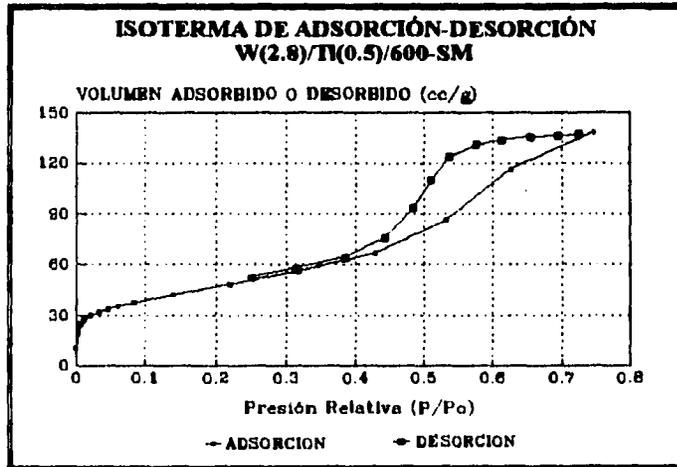


Figura 3.1.1.1. Isoterma de adsorción-desorción del catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM.

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL (m²/g.)
Ti(0.5)/500 (I)	245
Ti(0.5)/500 (II)	284
Ti(0.5)/500 (III)	273
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	240
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	222
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	194
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	297
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	258
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	249
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	319
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	257
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	258
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	168
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	372
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	258
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	114
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	88

Tabla 3.1.1. Área superficial de los soportes y catalizadores preparados.

Las diferencias presentes en los valores de área superficial de los soportes Ti(0.5)/500 (i), que van desde 245 m²/g_{sop.} para el soporte Ti(0.5)/500 (I) hasta 284 m²/g_{sop.} para el soporte Ti(0.5)/500 (III), son debidas a factores inherentes al método de preparación que probablemente no fueron bien controlados.

Como se puede ver en la *figura 3.1.1.2.*, los catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SC preparados por el método clásico de Impregnación Sucesiva siguen el comportamiento esperado [27], es decir, al aumentar la carga de metal (desde 1.4 hasta 4.2 átomo de W) sobre el soporte, la porosidad es menor y consecuentemente el área superficial disminuye.

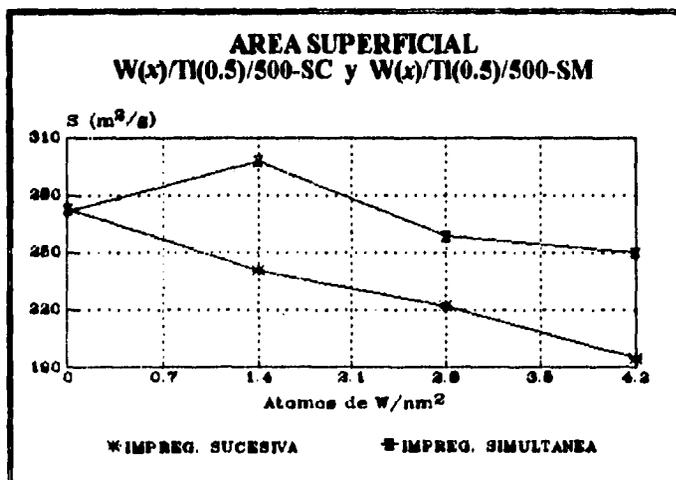


Figura 3.1.1.2. Área superficial de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

Se observa también, que el área superficial para los catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SM preparados por el método de Impregnación Simultánea decae con el aumento en la carga de W. En éste último método de impregnación (Simultánea), se obtuvieron áreas superficiales mayores que por el método clásico de impregnación (Sucesiva). Esto se puede explicar si se piensa que en los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea se pretende que el W impregnado se encuentre dentro de la red cristalina del soporte y no en la superficie del catalizador como sucede en el caso de la Impregnación Sucesiva.

En la *figura 3.1.1.3.* se muestra la variación del área superficial en función del aumento de la temperatura de calcinación de los catalizadores, usando el método de Impregnación Simultánea.

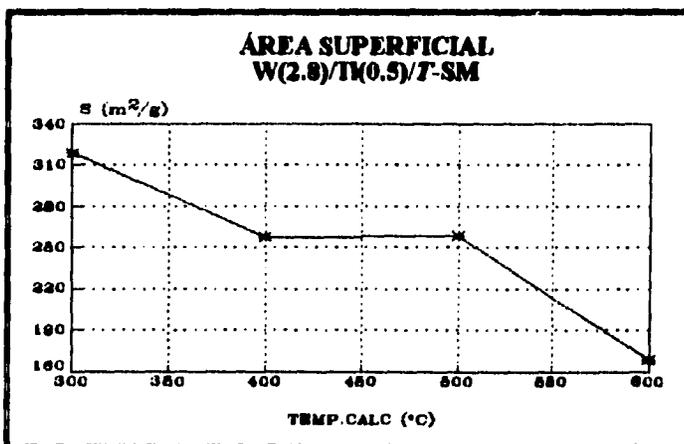


Figura 3.1.1.3. Área superficial de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

Como se puede apreciar, el área superficial disminuye con el aumento en la temperatura de calcinación, siendo notorio que para las temperaturas de 400 y 500 °C no hay cambio apreciable. Esto puede deberse a que a estas temperaturas probablemente la estructura del catalizador-soporte (que se define durante ésta etapa de la preparación) no sea muy diferente, no siendo así para los catalizadores preparados a las temperaturas de 300 y 600 °C; en donde esas diferencias probablemente provocan la variación del área superficial.

En la *figura 3.1.1.4.* se muestra ahora la variación del área superficial cuando se cambia la relación TiO_2/Al_2O_3 en el soporte. Como se esperaba, el catalizador soportado en Al_2O_3 pura (el cual, al igual que el catalizador soportado en titania pura, fue preparado por el método sol-gel) presenta la mayor área superficial para esta serie. Se observa también, que a medida que la cantidad de TiO_2 aumenta en la relación anterior el área superficial va disminuyendo teniéndose la menor área superficial en el catalizador soportado en TiO_2 pura.

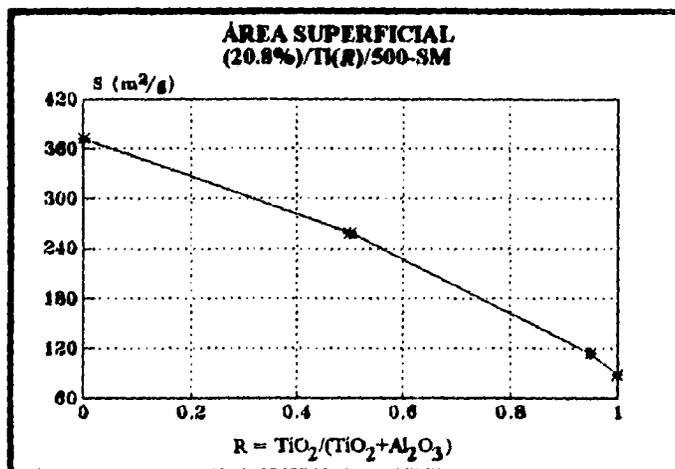


Figura 3.1.1.4. Área superficial de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

Estudios realizados anteriormente acerca de soportes mixtos con diferente relación molar [28] reportan que a medida que la cantidad de TiO_2 aumenta, el soporte preparado tendrá características superficiales más parecidas a la TiO_2 pura, el cual como se sabe presenta áreas superficiales hasta cuatro veces menores que un soporte de Al_2O_3 puro.

La serie de catalizadores denominada W(20.8%)/Ti(R)/500-SM. preparados por Impregnación Simultánea, fue comparada con una serie de catalizadores preparados mediante el método de Impregnación Sucesiva [29] de los cuales, se reportan áreas superficiales que van desde $200 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para un catalizador soportado en Al_2O_3 pura hasta $10 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para uno soportado en TiO_2 pura, ambos preparados por el método sol-gel.

Para los catalizadores preparados por el método de Impregnación Simultánea los resultados obtenidos van desde 372 hasta $88 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para los catalizadores preparados sobre Al_2O_3 y TiO_2 puros respectivamente. Lo cual confirma lo visto anteriormente, con respecto a la comparación hecha entre los dos métodos de impregnación, ya que por Impregnación Simultánea se obtienen catalizadores con área superficiales mayores.

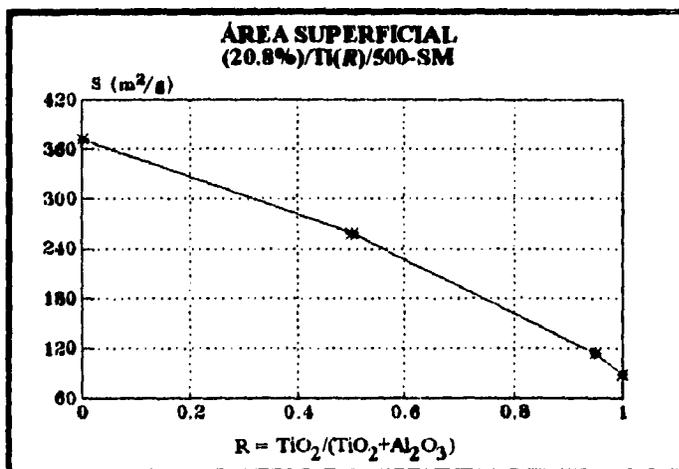


Figura 3.1.1.4. Área superficial de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

Estudios realizados anteriormente acerca de soportes mixtos con diferente relación molar [28] reportan que a medida que la cantidad de TiO_2 aumenta, el soporte preparado tendrá características superficiales más parecidas a la TiO_2 pura, el cual como se sabe presenta áreas superficiales hasta cuatro veces menores que un soporte de Al_2O_3 puro.

La serie de catalizadores denominada W(20.8%)/Ti(R)/500-SM. preparados por Impregnación Simultánea, fue comparada con una serie de catalizadores preparados mediante el método de Impregnación Sucesiva [29] de los cuales, se reportan áreas superficiales que van desde $200 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. para un catalizador soportado en Al_2O_3 pura hasta $10 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. para uno soportado en TiO_2 pura, ambos preparados por el método sol-gel.

Para los catalizadores preparados por el método de Impregnación Simultánea los resultados obtenidos van desde 372 hasta $88 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$. para los catalizadores preparados sobre Al_2O_3 y TiO_2 puros respectivamente. Lo cual confirma lo visto anteriormente, con respecto a la comparación hecha entre los dos métodos de impregnación, ya que por Impregnación Simultánea se obtienen catalizadores con área superficiales mayores.

3.1.2. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.

El rango de radios de poro así como los radios de poro promedio (a) obtenidos a partir de la Distribución de Tamaño de Poro (DTP) de los diferentes soportes y catalizadores preparados se muestran en la *Tabla 3.1.2.*

MUESTRAS	Rangos de radio de poro (Å)	a (Å)
Ti(0.5)/500 (I)	17- 71	22
Ti(0.5)/500 (II)	25 - 79	31
Ti(0.5)/500 (III)	24 - 78	32
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	25 - 78	31
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	26 - 93	31
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	25 - 104	32
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	25 - 75	31
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	17 - 101	23
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	19 - 103	35
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	17 - 115	31
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	18 - 90	30
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	17 - 101	23
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	22 - 85	39
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	17 - 63	----
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	17 - 101	23
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	21 - 129	45
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	17 - 158	33

Tabla 3.1.2. Rangos y radios de poro de los soportes y catalizadores preparados.

En la *figura 3.1.2.1.* se muestra una de las gráficas de DTP obtenidas por ésta técnica.

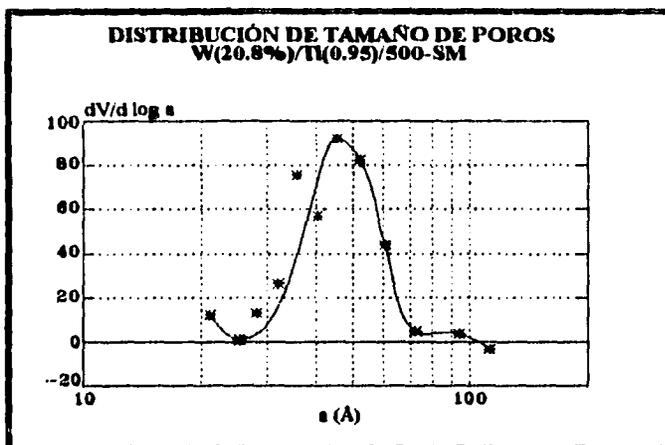


Figura 3.1.2.1. DTP del catalizador W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM.

Los soportes denominados Ti(0.5)/500 (II) y Ti(0.5)/500 (III) presentaron una DTP muy similar entre sí observándose incluso, un radio de poro promedio prácticamente igual (aproximadamente 30 Å). No ocurrió igual en el soporte Ti(0.5)/500 (I) en donde, se observó que el radio de poro obtenido fue más pequeño (22 Å). Estos soportes, presentan también áreas superficiales muy diferentes lo cual comprueba éstos resultados de porosidad.

Para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva se obtuvieron radios de poro promedio (31-32 Å aproximadamente) muy similares a los obtenidos para los soportes Ti(0.5)/500 (II) y (III). Se observó también que las DTP presentan un comportamiento similar para los tres catalizadores lo cual podría confirmar que las diferencias estructurales del soporte Ti(0.5)/500 (I) (con el que se preparó el catalizador W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC) tal vez fueron corregidas durante la etapa de calcinación del catalizador antes mencionado ya que ésta, es llevada a cabo también a una temperatura de 500 °C.

En el caso de la Impregnación Simultánea, se tiene la misma relación entre las DTP y el aumento en la carga de W en los catalizadores, observándose un decremento del radio de poro con el aumento en la carga de W como era esperado.

En cuanto a las DTP para los catalizadores preparados a diferentes temperaturas de calcinación se observó que los catalizadores preparados a 300, 400 y 500 °C presentan DTP muy similares teniéndose incluso, para los catalizadores W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM y W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM, radios de poro prácticamente iguales (entre 29-31 Å aproximadamente).

En general, se observó la disminución del radio de poro en función del aumento de la temperatura de calcinación. Esto, tal vez sea debido a que al variar la temperatura de calcinación las fases cristalográficas del soporte (tanto de la alúmina como de la titania) comienzan a cambiar provocando con esto la variación de la porosidad del catalizador.

Por último, en las DTP de los catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM se observó que el catalizador W(20.8%)/Ti(0.0)/SM-500 presentó una mala DTP, lo cual no permitió determinar de manera confiable el radio de poro de éste catalizador. Esto, tal vez se debió a que los poros en este catalizador están de tal manera interconectados que no permiten que el N₂ utilizado en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción se desorba totalmente.

En esta misma serie de catalizadores el que presenta una buena DTP y con ello probablemente una superficie más homogénea, es el catalizador W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM que también presenta el radio de poro más grande (aproximadamente 45 Å).

3.1.3. ACIDEZ SUPERFICIAL, MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.

La *Tabla 3.1.3* muestra los resultados de Máxima Fuerza de Acidez (MFA), Número Total y Densidad de Sitios Ácidos (NTSA y DSA respectivamente), para los catalizadores preparados. Tales resultados fueron obtenidos a partir de las curvas de titulación potenciométrica de cada catalizador.

MUESTRAS	MFA (mV)	NTSA (meq./g_{cat})	DSA (meq./m²)
Ti(0.5)/500 (I)	70	2.94	0.0120
Ti(0.5)/500 (II)	-12	4.77	0.0168
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	95	2.46	0.0102
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	130	2.55	0.0115
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	151	2.94	0.0151
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	62	3.03	0.0102
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	66	3.03	0.0117
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	128	2.93	0.0117
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	152	2.44	0.0076
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	20	1.96	0.0076
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	66	3.03	0.0117
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	55	2.78	0.0165

Tabla 3.1.3. MFA, NTSA y DSA de los soporte y catalizadores preparados.

Como se puede apreciar en la *figura 3.1.3.1.*, la MFA se incrementa al aumentar el contenido de W en el catalizador, siendo mayor para todos los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva que para aquellos preparados por Impregnación Simultánea. Esto nos lleva a pensar que la acidez detectada en los catalizadores es debida principalmente al metal impregnado (en este caso W) y que es menor para la Impregnación Simultánea debido a que en este método se tiene una menor cantidad de metal disponible sobre la superficie del catalizador.

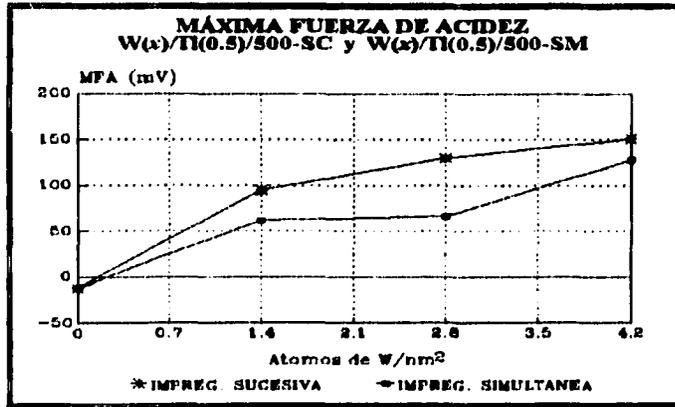


Figura 3.1.3.1. MFA para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

En la figuras 3.1.3.2. se muestran los resultados de NTSA (meq./g.) para los dos métodos de Impregnación utilizados, observándose una disminución importante en el NTSA en ambos métodos al comparar esta acidez con la del soporte, el cual posee el mayor NTSA. La Impregnación Simultánea presenta un mayor NTSA en todos los catalizadores, sin embargo; no presenta cambio apreciable de los mismos con el aumento en la carga de W debido a que éste se encuentra dentro de la red del soporte.

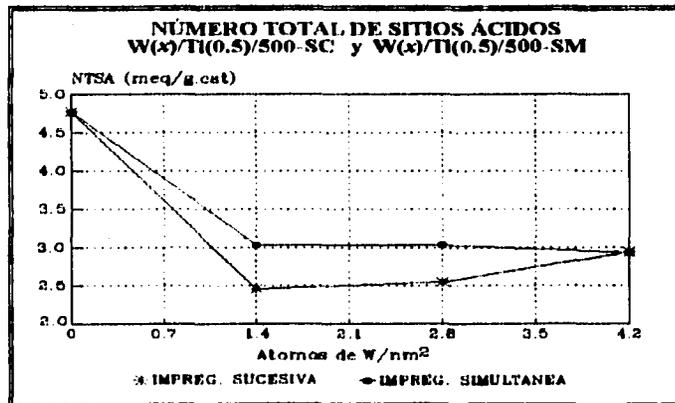


Figura 3.1.3.2. NTSA (meq./g.) para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

Por otra parte, en la Impregnación Sucesiva esta propiedad (NTSA) permanece sin cambio hasta que una carga de W (superior a la monocapa teórica) es agregada al soporte, debido a que el W se encuentra presente en la superficie de los catalizadores, facilitando con esto la determinación de los sitios ácidos.

Comparando la DSA (meq/m^2) en ambos métodos (figura 3.1.3.3.) se puede observar, que los catalizadores con cargas superiores a la monocapa (4.2 átomos) presentan grandes diferencias en su acidez, ya que los catalizadores preparados por impregnación Sucesiva tienen una mayor cantidad de W acumulado en su superficie, lo que provoca una mayor DSA.

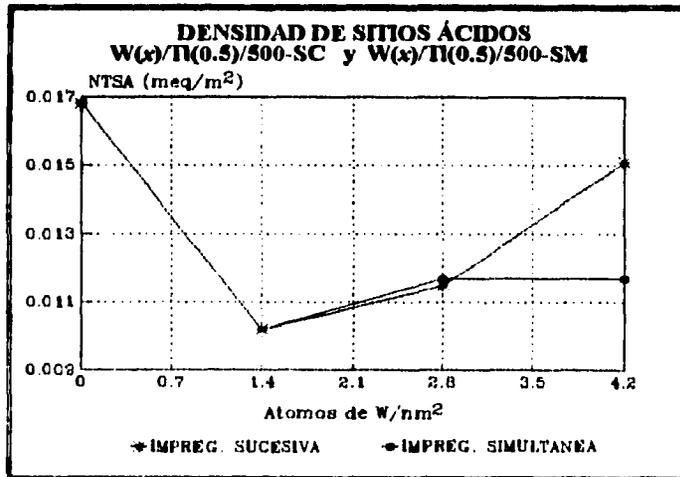


Figura 3.1.3.3. DSA para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

La figura 3.1.3.4. muestra los resultados DSA en función de la temperatura de calcinación. Al analizar la variación de ésta, se observó un aumento gradual que es función del incremento de la temperatura de calcinación; debido principalmente al aumento en las áreas superficiales de éstos catalizadores.

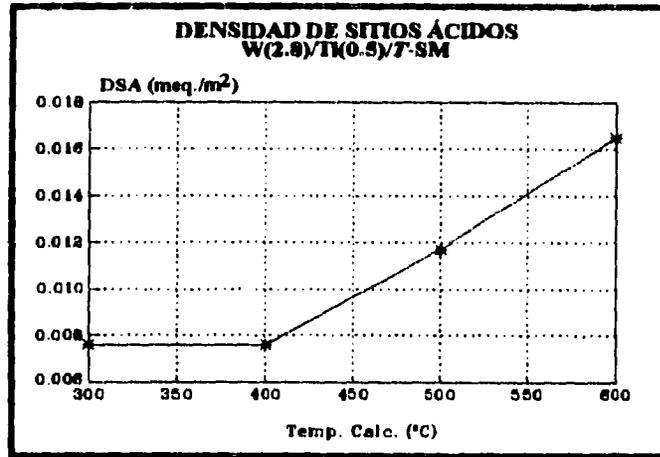


Figura 3.1.3.4. DSA para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

3.2. CARACTERIZACIÓN POR TÉCNICAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA.

El análisis de resultados para ésta técnicas de caracterización (TPD y TPR) se hizo en base a dos criterios:

1. Un análisis cualitativo de los termogramas obtenidos en unidades arbitrarias, (*u.a.*), para cada catalizador. El número de picos, corrimiento de las $T_{máx.}$ de cada pico, etc. se hizo superponiendo entre sí, a aquellos catalizadores que conforman cada una de las series propuestas en este trabajo.

2. Un análisis cuantitativo obtenido mediante la determinación de la cantidad de amoníaco desorbido (acidez total) y zonas de acidez para el caso del TPD, y de los consumos totales de H_2 y del Grado de Reducción Total (*G.R.*) en el caso del TPR. El análisis tanto de las zonas de acidez así como de los consumos de H_2 por picos se hizo, cuando los resultados experimentales así lo permitieron y de acuerdo a las definiciones dadas en el capítulo II, de la siguiente manera:
 - *TPD.* Se distinguen tres zonas de desorción características: la primera zona a temperaturas bajas (entre 20-200 °C) atribuida a los *sitios ácidos débiles* (SAD), la segunda zona a temperaturas medias (entre 200-350 °C) que corresponde a los llamados *sitios ácidos de fuerza media* (SAM), y por último la tercera zona a temperaturas altas (entre 350-500 °C) que corresponde a los llamados *sitios ácidos fuertes* (SAF).

 - *TPR.* Básicamente, se distinguen tres especies reducibles del metal (W): la primera aparece a bajas temperaturas, 400-520 °C, y corresponde a las especies de *W octaédrico* (W_0); la segunda aparece a temperaturas medias, 520-600 °C, y corresponde a las especies de *W polimérico* (W_p) y por último, a temperaturas altas, 700-1000 °C, aparecen las especies de *W tetraédrico* (W_T).

Adicionalmente a esto, en la técnica de TPR, se observó la reducción (entre 300 y 800 °C) de especies de titania contenidas en el soporte como se verá en la *Sección 3.2.2.*

3.2.1. ACIDEZ SUPERFICIAL, MÉTODO: TPD.

3.2.1.1. CATALIZADORES W(x)/Ti(0.5)/500-SC y W(x)/Ti(0.5)/500-SM.

La *Tabla 3.2.1.1.a.* muestra los resultados de acidez total para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea respectivamente.

MUESTRA	AMONIACO DESORBIDO	
	mmoles NH ₃ /g _{cat}	mmoles NH ₃ /m ²
Ti(0.5)/500 (I)	3.35	0.0137
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	3.16	0.0132
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	2.94	0.0132
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	2.91	0.0150
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	4.20	0.0141
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	3.81	0.0148
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	3.72	0.0149

Tabla 3.2.1.1.a. Acidez total para el soporte y los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

ACIDEZ TOTAL. La comparación hecha con los termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva con su respectivo soporte muestra que la acidez (medida en unidades arbitrarias, *u.a.*) de los soportes, en todos los casos fue superior a la de los catalizadores. Esto, se puede observar en la *figura 3.2.1.1.1.* en donde se muestran los termogramas tanto del soporte Ti(0.5)/500 (I) como del catalizador W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC en los cuales, a temperaturas menores de 300 °C no se aprecia variación entre la acidez del soporte y éste catalizador (en los otros dos casos la acidez del soporte es mayor) mientras que a temperaturas mayores (300 - 550 °C) la acidez del catalizador disminuye.

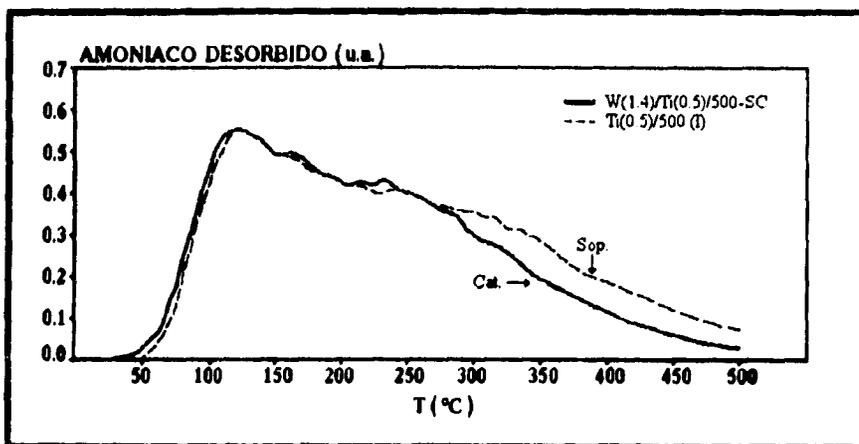


Figura 3.2.1.1.1. Comparación entre los termogramas del soporte Ti(0.5)/500 (I) y el catalizador W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC.

Haciendo una comparación entre los termogramas para los dos métodos de impregnación empleados (figura 3.2.1.1.2), se observó que en todos los casos los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea presentan mayor acidez que los preparados por Impregnación Sucesiva debido tal vez a que al encontrarse el metal (W) dentro de la red del soporte, la acidez de ambos (soporte y metal) se manifiesta en un aumento global significativo en comparación a la acidez de cada uno de ellos por separado.

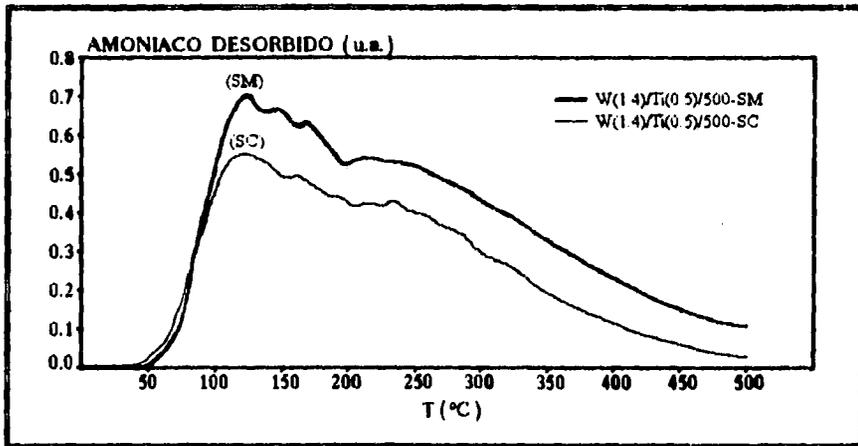


Figura 3.2.1.1.2. Comparación de los termogramas de los catalizadores $W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC$ y $W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM$.

En las figuras 3.2.1.1.3. y 3.2.1.1.4. se presentan los termogramas de las series de catalizadores $W(x)/Ti(0.5)/500-SC$ y $W(x)/Ti(0.5)/500-SM$ respectivamente. En ambos casos, la acidez total (u.a.) de los catalizadores disminuyó en función del aumento de la carga de W.

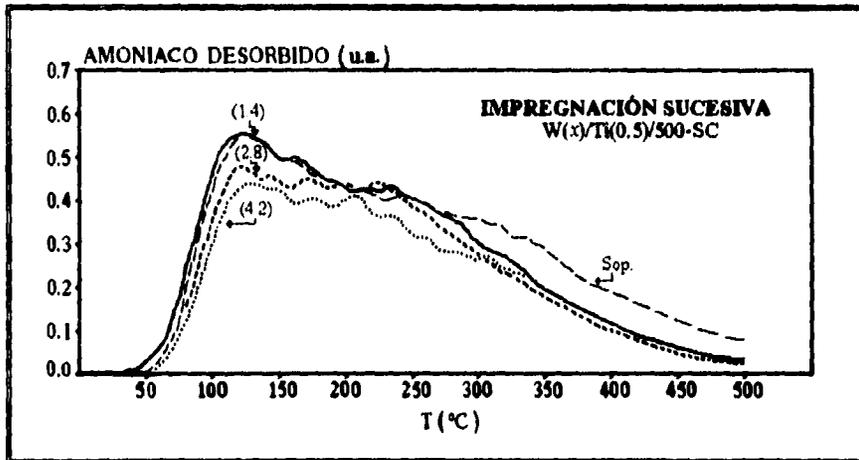


Figura 3.2.1.1.3. Termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva.

En el caso de la serie preparada por Impregnación Simultánea, se detecta un pequeño corrimiento hacia temperaturas mayores del termograma del catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM lo que nos hace suponer que la fuerza ácida de éste catalizador aumentó haciendo más difícil la desorción de la base.

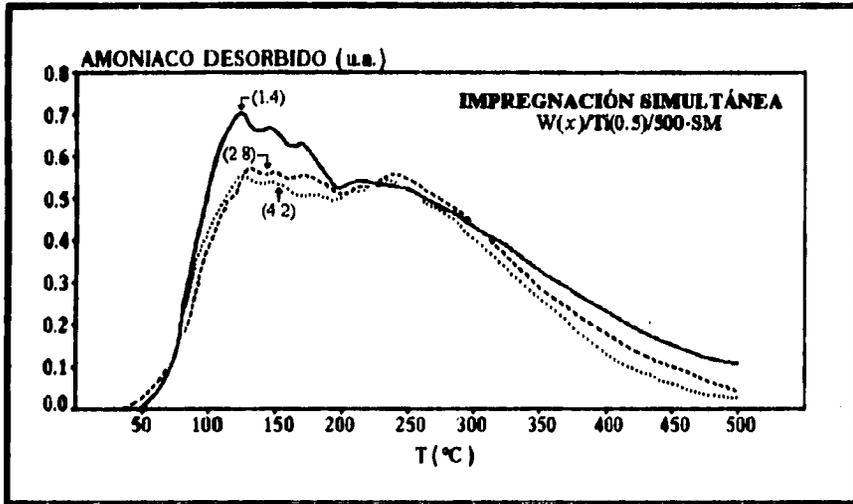


Figura 3.2.1.1.4. Termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

En la figura 3.2.1.1.5. se muestra la variación de la acidez total, por gramo de catalizador (medida a partir de la desorción de amoníaco), en función de la carga de W.

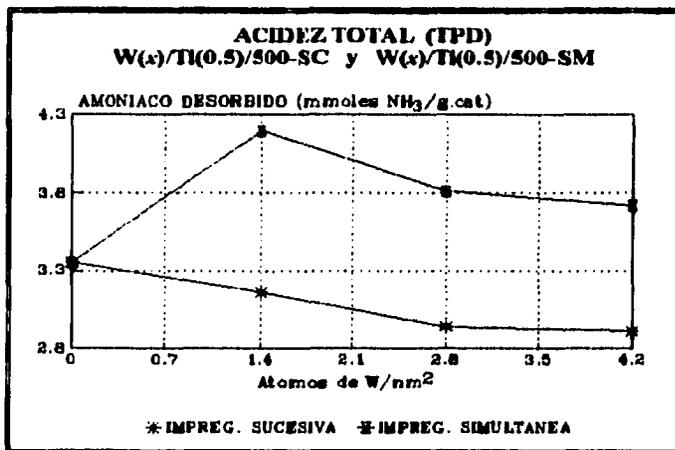


Figura 3.2.1.1.5. Acidez total (NH₃/g_{cat}) para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

Como se observa, ésta gráfica presenta un compartamiento muy similar a la variación del área superficial (sección 3.1.1.) lo que podría indicar una fuerte dependencia de la acidez (por gramo) y el área superficial del catalizador presentándose así la mayor acidez en el catalizador W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM el cual, tiene la mayor área superficial.

En la figura 3.2.1.1.6. se muestra el comportamiento de la acidez total, por unidad de área. Como puede observarse, en general la acidez de los catalizadores aumenta en función de la carga de W siendo mayor para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea debido tal vez a la interacción metal-soporte que permite una mejor adsorción de la base.

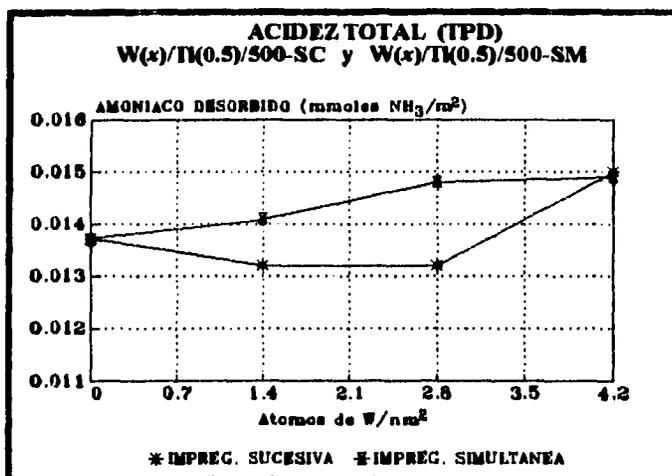


Figura 3.2.1.1.6. Acidez total (NH₃/m²) para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

ZONAS DE ACIDEZ. La Tabla 3.2.1.1.b. muestra los resultados obtenidos (por gramo y por unidad de área) en las diferentes zonas de acidez para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

MUESTRA	SITIOS ÁCIDOS					
	DÉBILES (SAD)		MEDIOS (SAM)		FUERTES (SAF)	
	mmoles NH ₃ /g _{cat.}	mmoles NH ₃ /m ²	mmoles NH ₃ /g _{cat.}	mmoles NH ₃ /m ²	mmoles NH ₃ /g _{cat.}	mmoles NH ₃ /m ²
Ti(0.5)/500 (I)	1.41	0.0058	1.36	0.0056	0.59	0.0024
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	1.48	0.0062	1.31	0.0054	0.37	0.0015
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	1.30	0.0059	1.29	0.0058	0.34	0.0015
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	1.27	0.0065	1.22	0.0063	0.42	0.0021
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	1.74	0.0058	1.71	0.0057	0.74	0.0025
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	1.55	0.0060	1.73	0.0067	0.53	0.0021
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	1.50	0.0060	1.69	0.0068	0.52	0.0021

Tabla 3.2.1.1.b. Zonas de acidez en los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

Debido a que en los catalizadores obtenidos se tienen diferentes áreas superficiales y a que es más útil como herramienta de comparación un análisis por unidad de área, la discusión de los resultados para las zonas de acidez (en todas las series preparadas) se hará en base a la acidez detectada por unidad de área.

Los resultados obtenidos para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea se presentan en las figuras 3.2.1.1.7. y 3.2.1.1.8. respectivamente. En ambos métodos de impregnación, se observa una mayor población de *sitios ácidos débiles* y *de fuerza media* (SAD y SAM respectivamente) comparativamente con una menor cantidad de *sitios ácidos fuertes* (SAF). Estos últimos, al igual que los SAM, en el caso de la Impregnación Sucesiva presentan un comportamiento más o menos constante para todos los catalizadores preparados por éste método, mientras que los denominados SAD disminuyen en función del aumento de la carga de W.

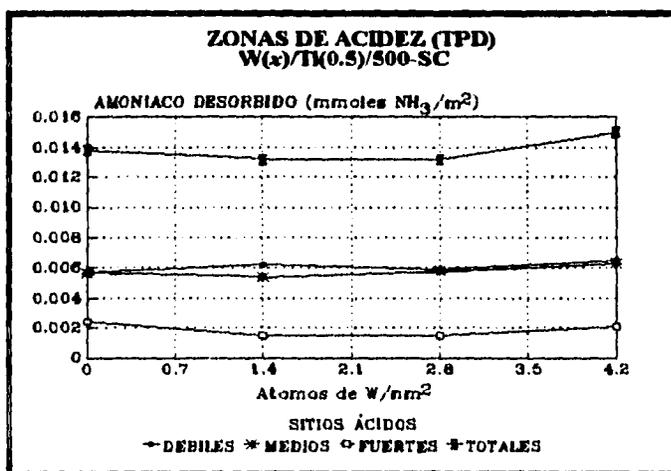


Figura 3.2.1.1.7. Zonas de acidez (NH₃/m²) para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva.

En la Impregnación Simultánea, por otra parte, la población de SAD permanece constante mientras que los SAM presentan un aumento y los SAF una disminución en función de la carga de W. Esto nos podría indicar, que el aumento en la acidez total de los catalizadores preparados por éste método (Simultáneo) en comparación con los preparados por Impregnación Sucesiva, se debe en parte a una mayor población de SAM.

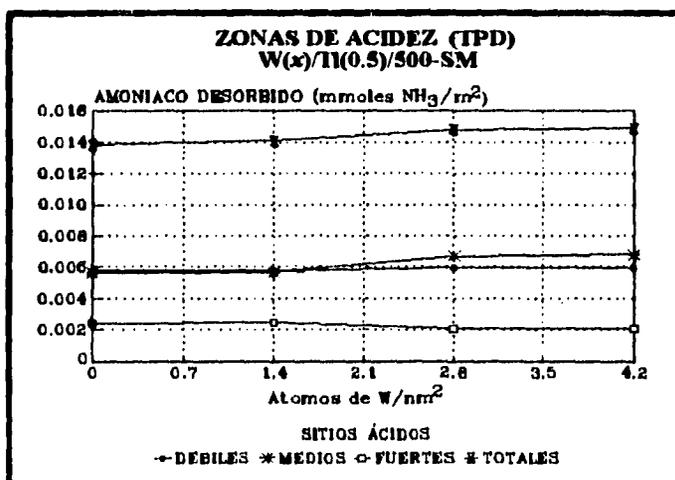


Figura 3.2.1.1.8. Zonas de acidez (NH₃/m²) para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

3.2.1.2. CATALIZADORES W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.

ACIDEZ TOTAL. La *Tabla 3.2.1.2.a.* muestra los resultados obtenidos de acidez total para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

MUESTRA	AMONIACO DESORBIDO	
	mmoles NH ₃ /g _{cat.}	mmoles NH ₃ /m ²
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	5.78	0.0181
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	4.33	0.0168
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	3.81	0.0148
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	2.42	0.0144

Tabla 3.2.1.2.a. Acidez total de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

La figura 3.2.1.2.1. muestra el termograma obtenido para esta serie de catalizadores. En él se observa que a medida que la temperatura de calcinación aumenta la acidez total de los catalizadores disminuye. Esto, es debido tanto a la disminución del área superficial como a los cambios en las fases cristalinas en este tipo de catalizadores cuando la temperatura de calcinación aumenta.

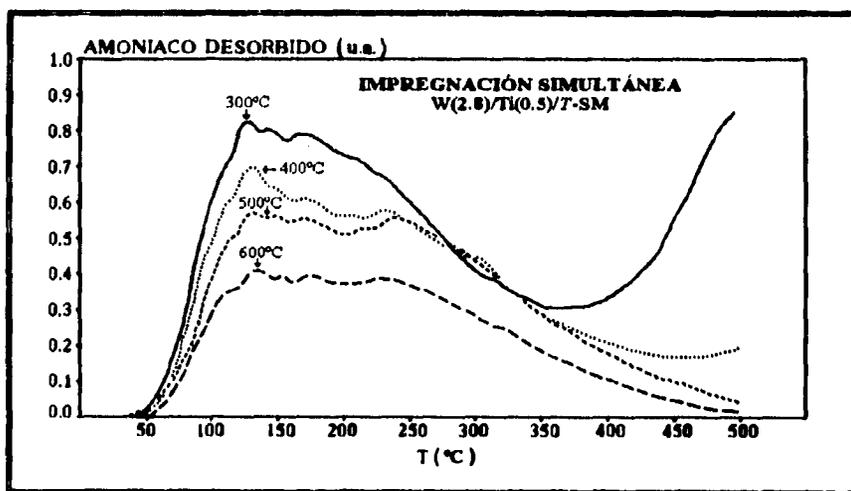
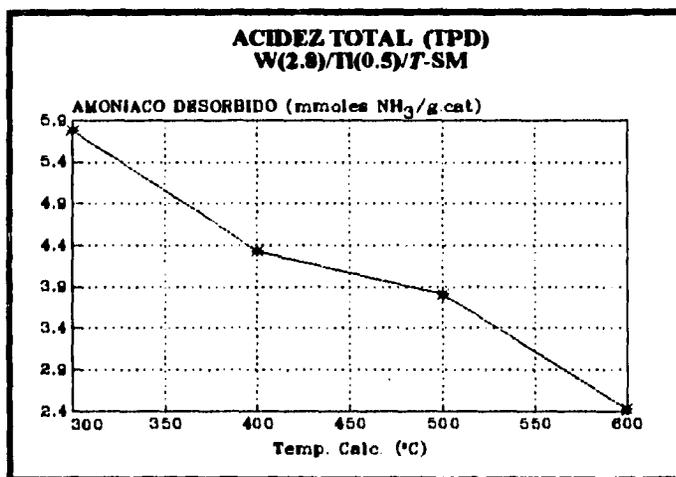


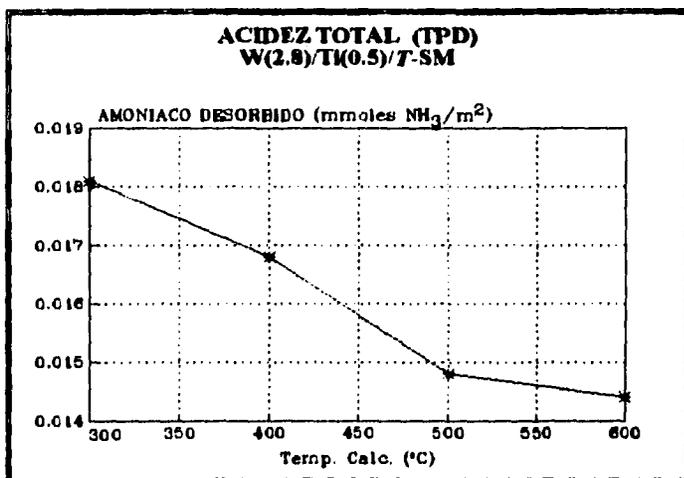
Figura 3.2.1.2.1. Termogramas obtenidos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

Se observa también, que el catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM, que presenta la mayor acidez presenta así mismo un pico de acidez entre 350 - 500 °C y que no es detectado a otras temperaturas de calcinación. Esto, podría ser atribuible a las fases cristalinas presentes en este catalizador y que probablemente no son las mismas que las que se encuentran a temperaturas mayores, lo que nos indicaría que a ésta temperatura de calcinación (300 °C) es posible obtener catalizadores con una gran fuerza ácida.

Al graficar estos resultados por gramo de catalizador y por unidad de área (*figuras 3.2.1.2.2. y 3.2.1.2.3. respectivamente*), se tiene que de ambas maneras la acidez disminuye casi linealmente en función del aumento de la temperatura de calcinación. Esto es debido principalmente (como ya se mencionó), a las diferentes fases cristalinas (que se obtiene durante la etapa de calcinación), las cuales permiten en mayor o menor grado que la acidez aumente.



Figuras 3.2.1.2.2. Acidez total (mmoles de NH₃/g_{cat}) para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.



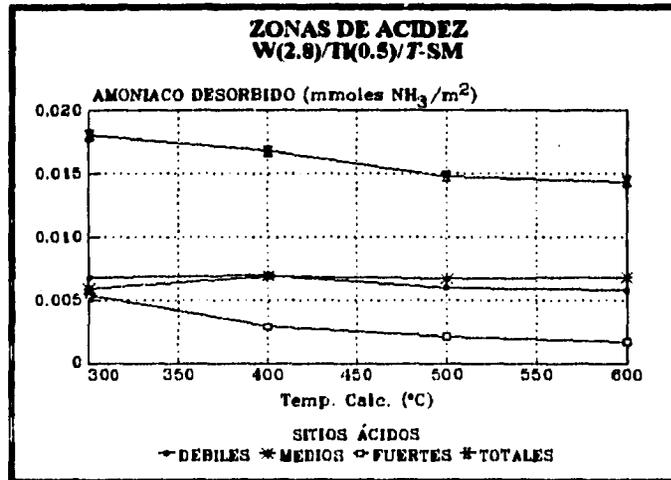
Figuras 3.2.1.2.3. Acidez total (mmoles de NH₃/m²) para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

ZONAS DE ACIDEZ. La Tabla 3.2.1.2.b. muestra los resultados para la zonas de acidez de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

MUESTRA	SITIOS ÁCIDOS					
	DÉBILES (SAD)		MEDIOS (SAM)		FUERTES (SAF)	
	mmoles NH ₃ /g _{cat}	mmoles NH ₃ /m ²	mmoles NH ₃ /g _{cat}	mmoles NH ₃ /m ²	mmoles NH ₃ /g _{cat}	mmoles NH ₃ /m ²
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	2.16	0.0068	1.87	0.0059	1.74	0.0054
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	1.81	0.0070	1.77	0.0069	0.75	0.0029
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	1.55	0.0060	1.73	0.0067	0.53	0.0021
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	0.98	0.0058	1.15	0.0068	0.29	0.0017

Tabla 3.2.1.2.b. Zonas de acidez para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

Como se muestra en la *figura 3.2.1.2.4.*, las poblaciones de los SAD y de los SAM permanece casi constante mientras que la población de los SAF disminuye drásticamente (a partir de los 300 °C) en función del aumento de la temperatura de calcinación. Esto, nos indica que el pico de acidez a altas temperaturas presente en el catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM es debido principalmente a los SAF presentes en mayor cantidad en éste catalizador. Se observa también que para los catalizadores preparados a otras temperaturas (400, 500 y 600 °C) los SAF se encuentran presentes en una pequeña cantidad siendo por tanto, la acidez atribuida a los SAD y SAM principalmente.



Figuras 3.2.1.2.4. Zonas de acidez (mmoles NH₃/m²) para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

3.2.1.3. CATALIZADORES W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.

ACIDEZ TOTAL. La *Tabla 3.2.1.3.a.* muestra los resultados obtenidos de acidez total para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea sobre soportes con diferente relación molar.

MUESTRAS	AMONIACO DESORBIDO	
	mmoles NH₃/g_{cat}	mmoles NH₃/m²
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	3.43	0.0092
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	3.81	0.0148
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	1.12	0.0098
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	0.39	0.0045

Tabla 3.2.1.3.a. Acidez total para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

En el termograma de la *figura 3.2.1.3.1.* se observa que la acidez total de éstos catalizadores (medida en u.a.) disminuye en función del aumento de la relación titania-alúmina debido principalmente a las pequeñas áreas superficiales (88-114 m²/g_{cat.}) que presentan los catalizadores con altos contenidos de TiO₂ en su soporte.

Se observa también, que en el catalizador W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM aparece un gran pico de desorción localizado a bajas temperaturas (entre 50 y 200 °C) el cual, a medida que aumenta la cantidad de TiO₂ en el catalizador presenta una disminución importante como puede apreciarse en el termograma del catalizador W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM.

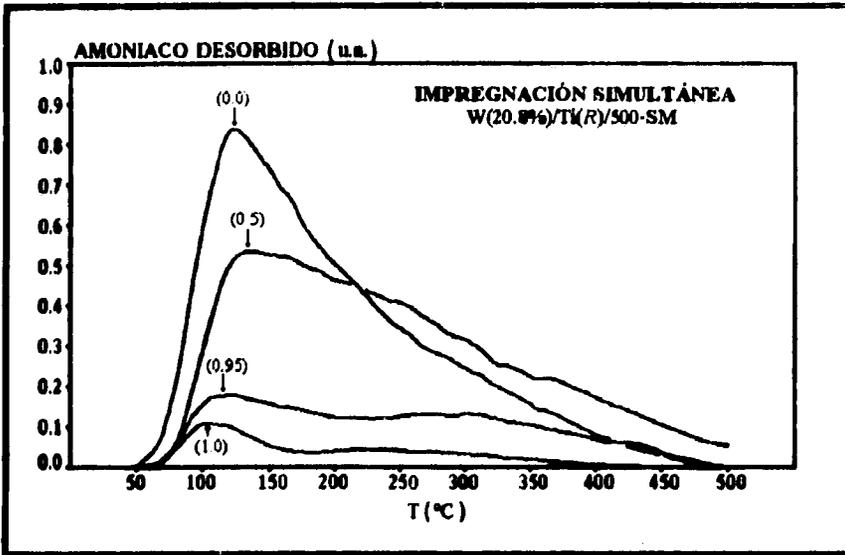


Figura 3.2.1.3.1. Termogramas obtenidos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

En cuanto a la $T_{máx.}$, se observa un corrimiento hacia temperaturas mayores (120 °C) para el catalizador W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM y un corrimiento hacia temperaturas bajas (100 °C) para los catalizadores con contenidos altos de TiO_2 ($R = 0.95$ y 1.0), todos con respecto a la $T_{máx.}$ del termograma del catalizador W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM. Esto podría explicar la rápida desorción, a temperaturas más bajas, del catalizador sobre titania pura ya que la desorción del NH_3 es más fácil a en esa zona.

Los resultados para la desorción de amoníaco por gramo de catalizador se pueden ver en la *figura 3.2.1.3.2.*

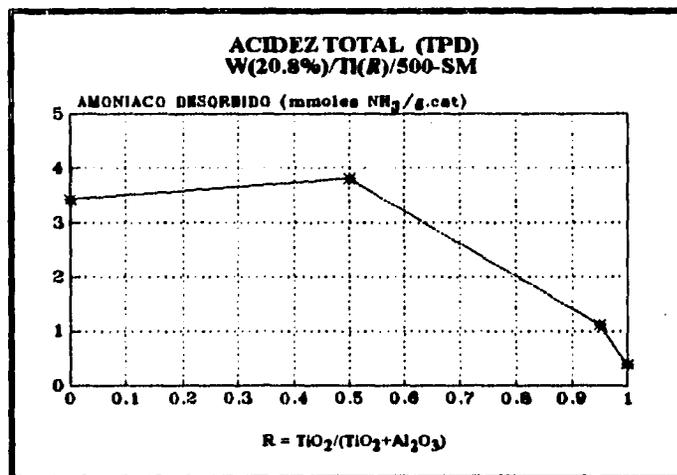


Figura 3.2.1.3.2. Acidez total (NH₃/g_{cat}) de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

Como se observa, la acidez total por gramo para el catalizador soportado en alúmina pura y el soportado con igual proporción de TiO₂ y de Al₂O₃ prácticamente no cambia mientras que en los catalizadores con contenidos mayores de titania en el soporte, la acidez disminuye drásticamente debido como ya se dijo, a las áreas superficiales de ésta clase de soportes.

La acidez por unidad de área, nos muestra que la mayor acidez se encuentra en los catalizadores con igual proporción de titania y alúmina en el soporte y que a pesar de que en otros estudios se ha observado que un soporte de titania presenta más sitios ácidos que uno de alúmina, como catalizador, presentaron la menor acidez en la serie W(20.8%)/Ti(R)/500-SM. Esto tal vez es debido, tanto al área superficial de éste catalizador como al método de impregnación ya que, probablemente la acidez de la titania se ve disminuida por la inclusión del W en la red del catalizador.

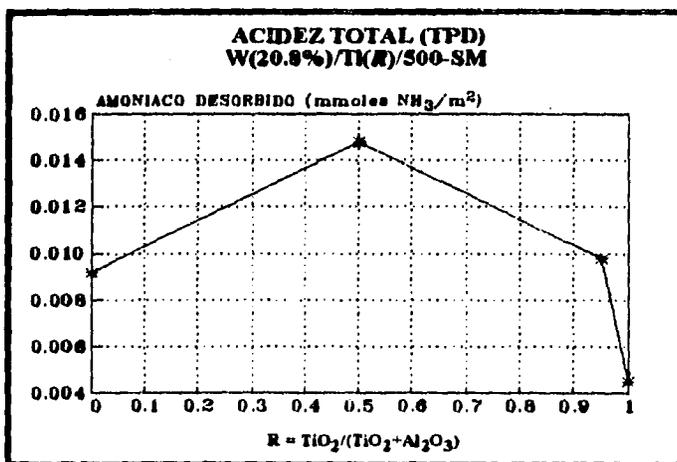


Figura 3.2.1.3.3. Acidez total (mmoles NH₃ m²) para catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

ZONAS DE ACIDEZ. La *Tabla 3.2.1.3.b.* muestra los resultados obtenidos para las zonas de acidez de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

MUESTRA	SITIOS ÁCIDOS					
	DÉBILES (SAD)		MEDIOS (SAM)		FUERTES (SAF)	
	mmoles NH ₃ /g _{cat.}	mmoles NH ₃ /m ²	mmoles NH ₃ /g _{cat.}	mmoles NH ₃ /m ²	mmoles NH ₃ /g _{cat.}	mmoles NH ₃ /m ²
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	2.01	0.0054	1.13	0.0030	0.28	0.0008
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	1.55	0.0060	1.73	0.0067	0.53	0.0021
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	0.48	0.0042	0.47	0.0041	0.17	0.0015
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	0.23	0.0026	0.14	0.0016	0.02	0.0003

Tabla 3.2.1.3.b. Acidez por zonas para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

La figura 3.2.1.3.4. muestran los resultados obtenidos para las zonas de acidez de ésta serie de catalizadores.

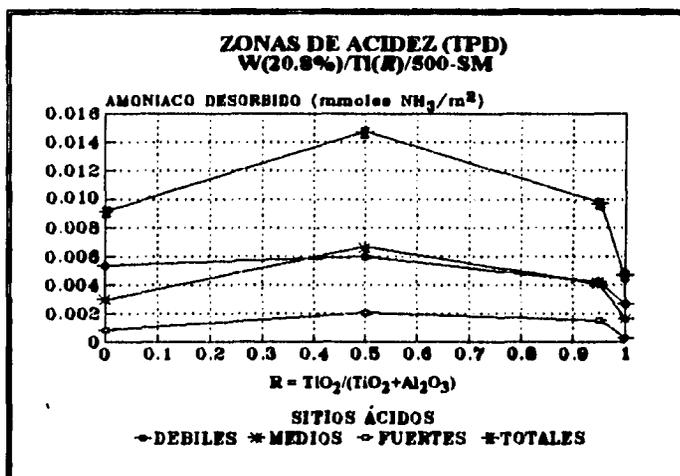


Figura 3.2.1.3.4. Zonas de acidez (NH₃/m²) para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

En esta gráfica se puede observar que los SAD y SAM presentan el mismo comportamiento antes descrito en los catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SM, es decir, en éste caso a medida que la relación titania-alúmina aumenta en el catalizador la población de SAD prácticamente disminuye, mientras que la población de SAM aumenta presentandose la mayor cantidad de éstos en el catalizador con relación equimolar de soporte (R = 0.5) siendo esto principalmente, la razón por la cual éste catalizador presenta la mayor acidez total.

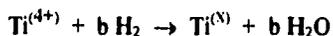
De igual modo, se observa un comportamiento similar en la población de SAF en donde además se comprueba que la acidez del catalizador W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM es debida totalmente a los SAD y SAM ya que no presenta SAF.

3.2.2. GRADO DE REDUCCIÓN (TPR).

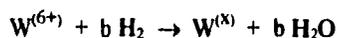
Al analizar los termogramas de los soportes de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a partir de los cuales se obtuvieron los catalizadores $\text{W}(x)/\text{Ti}(0.5)/500\text{-SC}$) se observó que éstos presentan reducción probablemente de especies de titania ya que en estudios anteriores se ha observado que para las especies de la alúmina no hay reducción apreciable por medio de ésta técnica.

Debido a esto, las reacciones de reducción que se llevan a cabo en los catalizadores $\text{W}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son las siguientes:

Para las especies de titania:



Para las especies de tungsteno:



siendo "x" la valencia final obtenida para la Ti y para el W (suponiendo que ambas especies están al inicio totalmente en su forma oxidada) y "b" el coeficiente estequiométrico del H_2 . Los cálculos tanto para las valencias y los coeficientes estequiométricos, así como los resultados teóricos de los consumos de H_2 y el grado de reducción total obtenidos para estas dos reacciones se presentan en el *Apéndice G*.

3.2.2.1. SOPORTES MIXTOS $\text{Ti}(0.5)/500$ (i)

REDUCCIÓN TOTAL. La *figura 3.2.2.1.1.* muestra los termogramas obtenidos para los tres soportes utilizados en la preparación, por Impregnación Sucesiva, de los catalizadores $\text{W}(x)/\text{Ti}(0.5)/500\text{-SC}$.

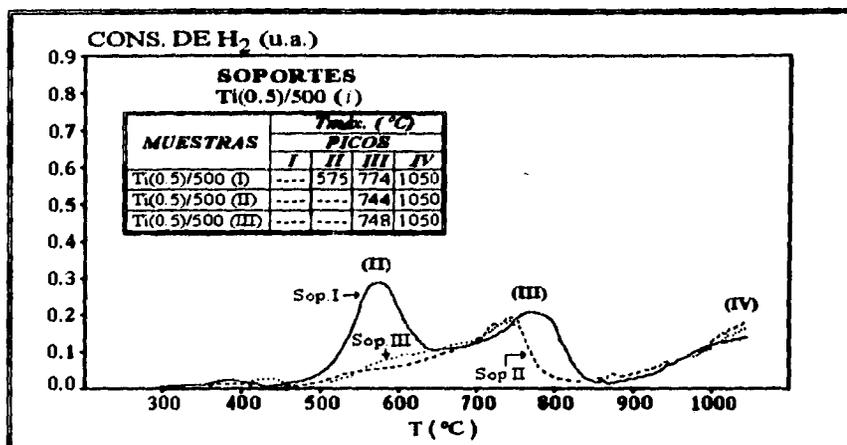


Figura 3.2.2.1.1. Termogramas obtenidos para los soportes mixtos TiO₂/Al₂O₃.

De trabajos anteriores, sobre TPR de catalizadores de Mo/Al₂O₃ [30], se sabe que la Al₂O₃ pura no presenta un consumo de H₂ significativo (posible de ser detectado en el equipo de TP). Esto, nos lleva a suponer de acuerdo a los termogramas obtenidos para los soportes preparados en este trabajo, que el consumo de H₂ observado en ellos es debido principalmente a la reducción de especies de titania presente en éstos soportes.

Se observa principalmente que los soportes Ti(0.5)/500 (II) y (III) presentan dos picos de reducción. El primero se localiza entre 500 y 850 °C y el segundo comienza a aparecer a partir de los 850 °C y se presenta incompleto debido a las condiciones de operación del equipo. En ambos casos se desconoce el tipo de especies de titania que producen la reducción.

En el caso del soporte Ti(0.5)/500 (I) se detectaron algunas diferencias respecto a los dos soportes mencionados con anterioridad. Básicamente éste soporte presenta tres picos de reducción de los cuales dos de ellos (picos III y IV en la figura) podría decirse que son como los que presentan los soportes Ti (0.5)/500 (II) y (III) debido a que se encuentran en el mismo rango de temperaturas (500 a 850 °C); aunque en el segundo pico se observa un pequeño corrimiento hacia temperaturas mayores debido a la influencia del primer pico que se encuentra traslapado con éste.

Este primer pico (denominado II en la figura) que presenta el soporte (I) aparece a partir de los 500 °C y se encuentra traslapado aproximadamente entre 600 y 700 °C con el pico denominado III, lo cual provoca que éste último se vea recorrido hacia temperaturas mayores como se mencionó anteriormente.

Debido a que en un principio se supuso que las diferencias detectadas en el soporte (I) podrían ser causadas por algún tipo de contaminación de la muestra, se procedió a realizar un segundo TPR de éste soporte, obteniéndose nuevamente los tres picos ya mencionados. Con lo cual se concluye que ambas determinaciones experimentales fueron bien realizadas.

Al hacer la comparación de los termogramas de los soportes con el respectivo catalizador al que dieron origen (figura 3.2.2.1.2) se observó que para el caso del soporte (I), específicamente el catalizador W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM no presenta diferencias notables en su consumo de H₂, lo que nos lleva a suponer que las diferencias obtenidas en éste soporte (probablemente de tipo estructural), fueron originadas durante su preparación.

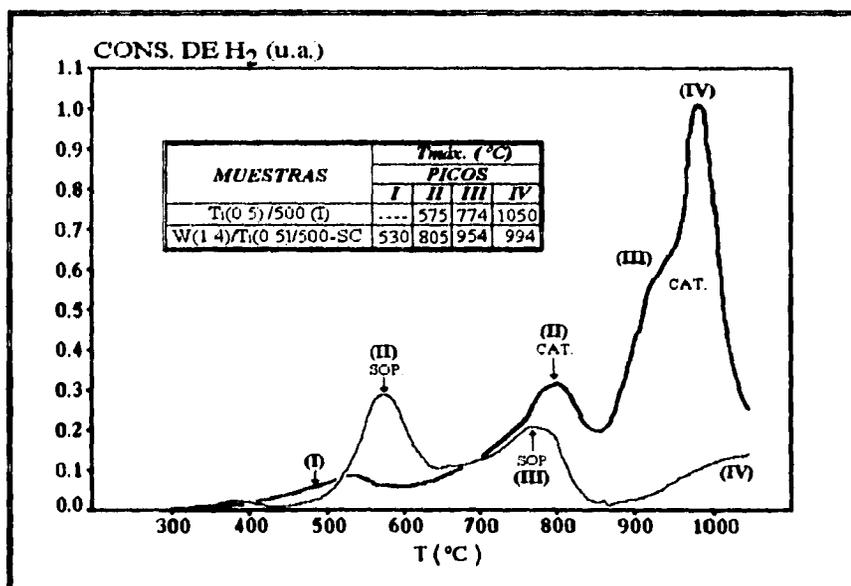


Figura 3.2.2.1.2. Comparación de los termogramas del soporte Ti(0.5)/500 (I) y el catalizador W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC.

Los resultados obtenidos del consumo total de H₂ (por gramo de soporte) y el Grado de Reducción total (G.R.) alcanzado por estos soportes se presentan en la *Tabla 3.2.2.1.a.*

El grado de reducción total se definió como: $G.R. = \frac{\text{cons. de H}_2 \text{ teórico}}{\text{cons. de H}_2 \text{ experimental}}$.

MUESTRA	CONSUMO DE H ₂ TEÓRICO	CONSUMO DE H ₂ EXPERIMENTAL	G.R. (%)
	(mmoles H ₂)		
Ti(0.5)/500 (I)	0.5431	0.1246	22.94
Ti(0.5)/500 (II)	0.5255	0.0757	14.41
Ti(0.5)/500 (III)	0.5300	0.0693	13.08

Tabla 3.2.2.1.a. Consumos de H₂ y grado de reducción total para los soportes mixtos TiO₂/Al₂O₃.

Como se observa, el grado de reducción total obtenido en los soportes no alcanza más del 25% en ninguno de los casos (llegando incluso a ser prácticamente igual en los soportes II y III) lo cual nos indica que la reducción del soporte (principalmente de especies de titania) debe tomarse en cuenta, ya que en el caso de los catalizadores preparados a partir de éstos soportes se deberá considerar la reducción del metal precursor y la reducción de las especies de titania presentes en los soportes.

CONSUMO DE H₂ POR PICOS. La *Tabla 3.2.2.1.b.* presenta los resultados obtenidos para los consumo de H₂ por picos de los soportes sintetizados.

MUESTRA	CONSUMOS DE H ₂		
	PICO II	PICO III	PICO IV ^(*)
	(mmol H ₂)		
Ti(0.5)/500 (I)	0.0417	0.0331	0.0249
Ti(0.5)/500 (II)	-----	0.0217	0.0279
Ti(0.5)/500 (III)	-----	0.0196	0.0223

Tabla 3.2.2.1.b. Consumos de H₂ por picos para los soportes TiO₂ Al₂O₃.

Haciendo un análisis de los consumos de H₂ por picos tenemos que: el soporte (I) presenta un pico (denominado II) de reducción a bajas temperaturas que probablemente es debido a las especies de titania más fáciles de reducir, y que no están presentes en los otros dos soportes. Con respecto al pico III, se observa que las especies reducibles en éste disminuyen ligeramente (en el soporte II y III con respecto al soporte I) debido a que en mayor o menor medida las especies presentes comienzan a reducirse a una menor temperatura "sumándose" a las especies más difíciles de reducir, lo que explica el traslape y corrimiento en la T_{máx.} de este pico. Por último, el pico IV del cual se desconoce su consumo de H₂ real (debido a las condiciones de operación del equipo) solamente nos indicaría en este caso, la existencia de especies de titania de más difícil reducción.

3.2.2.2. CATALIZADORES W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.

Resultados recientes sobre la reducción de catalizadores de Mo(ó W)/TiO₂ y Mo(ó W)/Al₂O₃ llevados a cabo en el Laboratorio de Catálisis [31] nos permiten hacer una identificación (por similitud entre el comportamiento del Mo y el W) de las especies obtenidas en los diferentes picos de reducción de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos de TiO₂/Al₂O₃ como se verá en seguida.

^(*) Picos incompletos. En todos estos casos se determinó en primer lugar la mitad del área del pico y posteriormente se multiplicó por dos para obtener el consumo posible de un pico completo (se suponen picos simétricos).

Para poder predecir el comportamiento del metal sobre los diferentes tipos de soportes se recurrió a la técnica de TPR y así llevar a cabo la reducción de catalizadores de Mo con diferentes cargas de éste metal (1.4, 2.8 y 4.2 átomos/nm²). Lo anterior se logró mediante la reducción de los catalizadores soportados primeramente en Al₂O₃ (que como se vio con anterioridad no se reduce considerablemente) y después sobre TiO₂.

Las conclusiones que se obtuvieron de éstos TPR's fueron:

1. Los termogramas de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ presentaron consumos de H₂ que van en aumento conforme crece la carga de Mo (ó W) en el soporte, es decir; ya que la reducción o consumo de H₂ determinado es debida solamente al Mo, entonces cuando la carga de Mo aumenta, la reducibilidad del catalizador aumenta de igual forma.
2. En el caso de los catalizadores de Mo/TiO₂ los resultados fueron similares, solo que aquí el termograma obtenido presentó dos picos de reducción. Uno entre 600 y 850 °C bien definido y un segundo pico que como en el caso de los soportes TiO₂/Al₂O₃ está incompleto, lo cual es debido a las condiciones de operación del equipo.

Conjuntando los resultados anteriores y por una similitud entre las características de Mo y W, además de recurrir a las definiciones dadas al principio de ésta sección [32] podemos definir las siguientes especies reducidas de los catalizadores de W/TiO₂-Al₂O₃: especies de *titania* (para las cuales se desconoce su estructura) que se encuentran localizadas entre 500-850 °C y entre 850-1050 °C y especies de W con las siguientes estructuras: *W octaédrico* (W_O) las cuales son de fácil reducción, especies de *W del tipo polimérico* (W_P) y por último las especies de más difícil reducción o especies de *W tetraédrico* (W_T).

REDUCCIÓN TOTAL. La *figura 3.2.2.2.1.* muestra los termogramas obtenidos para los catalizadores preparados sobre soportes con diferente relación molar TiO₂/Al₂O₃.

Como se observa en esta figura la relación molar de soporte influye directamente sobre la población y el número de especies reducibles en el catalizador, presentándose el menor número de éstas a menor relación de TiO_2/Al_2O_3 .

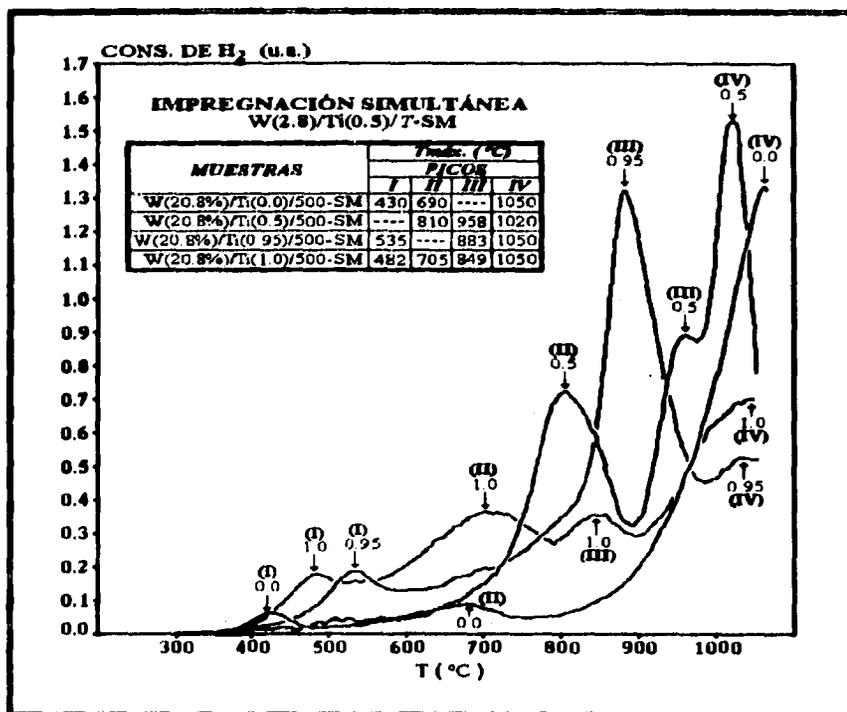


Figura 3.2.2.2.1. Termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

Debido a que para ésta serie de catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM (donde la relación molar de titania-alúmina cambia para cada catalizador) no se distingue un comportamiento uniforme que pueda darnos información real del tipo de especies presentes, el análisis de resultados por catalizador se hizo de acuerdo a los picos que presentan cada uno de ellos (numerados del I al IV tomando como base al catalizador soportado en titania pura) y al rango de temperaturas en el que aparecen.

En algunos casos se hace un análisis de las posibles especies responsables de los picos observados.

Como se observa en la figura, el catalizador $W(20.8\%)/Ti(0.0)/500-SM$ presenta principalmente un pico de reducción (denominado IV) localizado entre 800 y 1050 °C, el cual podría ser atribuido a especies de W_T ya que estas especies son las más difíciles de reducir y aparecen entre 700 y 1000 °C. Además, como se vio anteriormente, la alúmina no presenta reducción; siendo solamente las especies del metal las que producen éste pico.

Para el caso del catalizador $W(20.8\%)/Ti(0.5)/500-SM$ se observan principalmente tres picos característicos. El primero (denominado II) se encuentra localizado entre 600 y 900 °C y se presenta traslapado con el pico denominado III; éste pico II presenta probablemente especies reducidas tanto de titania como de W, ya que de acuerdo al rango de temperaturas en el que se encuentra podrían ser del tipo W_P ó W_T . En cuanto al segundo y tercer picos (denominados III y IV) se encuentran localizados entre 900 y 1050 °C, y podrían ser atribuidos a especies del tipo W_P para el caso del pico III y a especies de W_T para el pico IV. Como se verá más adelante un análisis de las serie completa de éste tipo de catalizadores $W(x)/Ti(0.5)/500-SM$ indicará que los picos de reducción son debidos principalmente a las especies de: titania, W_P y W_T .

En el catalizador $W(20.8\%)/Ti(0.95)/500-SM$ se observan dos picos de reducción bien definidos. El primero (denominado I) se encuentra localizado entre 400 y 600 °C se traslapa y presenta un desplazamiento hacia la derecha en su $T_{m\acute{a}x.}$ con respecto al resto de los catalizadores de esta serie. El segundo pico (denominado II) se localiza entre 600 y 950 °C, lo cual podría ser debido al aumento de especies de titania junto con las correspondientes especies de W (que podrían ser del tipo W_P) como se vio en el catalizador anterior $W(20.8\%)/Ti(0.5)/500-SM$.

Por otra parte, el catalizador soportado en titanía pura (W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM) presenta cuatro picos de reducción (todos traslapados entre si), los cuales son atribuidos principalmente a la reducción de las especies de titanía, ya que debido al método de preparación probablemente éste catalizador presenta la menor cantidad de W. El aumento detectado en el consumo de H₂ en el denominado pico IV probablemente es debido a las especies de W_T que puedan estar presentes aquí.

La *Tabla 3.2.2.2.a.* muestra los consumos totales de H₂ (por gramo de catalizador) y el grado de reducción total (tomando en cuenta la reducción del soporte) para los catalizadores preparados con diferente relación molar de soporte. El grado de reducción total se definió como en la *sección 3.2.2.1.*

MUESTRA	CONSUMO DE H ₂ TEÓRICO	CONSUMO DE H ₂ EXPERIMENTAL	G. R. (%)
	(mmoles H ₂)		
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	0.8542	0.2683	31.41
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	1.3973	0.4683	33.51
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	2.0121	0.4335	21.54
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	2.0898	0.3453	16.52

Tabla 3.2.2.2.a. Consumos de H₂ y grado de reducción total para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

La *figura 3.2.2.2.2.* muestra los consumos totales de H₂ (por gramo de catalizador) obtenidos para esta serie. Como se aprecia aquí el consumo de H₂ aumenta conforme crece la relación de titanía en el soporte, obteniéndose así el menor consumo en el catalizador preparado sobre alúmina pura y el máximo para una relación equimolar del mismo (R=0.5). Además se observa que cuando la relación molar de titanía en el soporte sigue en aumento, el consumo de H₂ disminuye también sin llegar a ser menor que el obtenido en el catalizador sobre alúmina pura.

Debe hacerse notar aquí que los resultados obtenidos para el consumo de H_2 y el $G.R.$ se determinaron suponiendo que la carga de metal en estos catalizadores es constante (20.8 % en peso) sabiendo además que éstos catalizadores presentan diferentes áreas superficiales (desde 88 hasta 300 $m^2/g_{cat.}$) y que para una mejor comprensión de los resultados es recomendable determinar la cantidad de metal presente en cada catalizador por medio del análisis químico de la muestra.

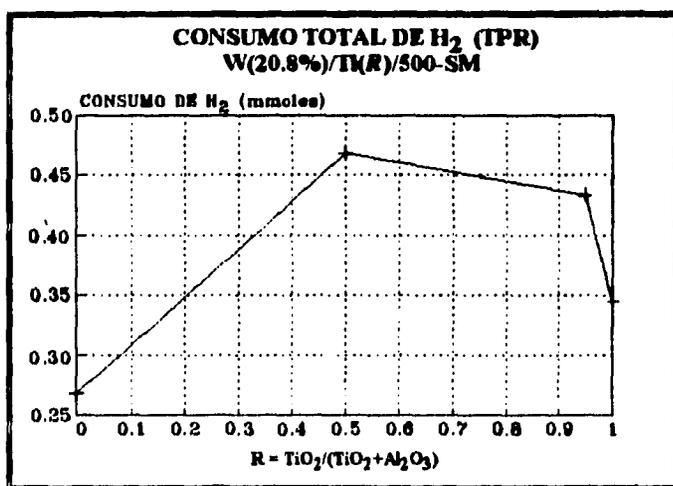


Figura 3.2.2.2.2. Consumos de H_2 para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

El grado de reducción (tomando en cuenta la reducción del soporte) alcanzado en éstos catalizadores se presenta en la *figura 3.2.2.2.3*. Como se observa, tanto el catalizador preparado en alúmina pura como el catalizador preparado sobre una relación equimolar de soporte presentan el mayor $G.R.$ La disminución observada en el $G.R.$ de los catalizadores con altos contenidos de titania probablemente es debida a que al tener menores áreas superficiales en el catalizador se tiene una menor cantidad de metal disponible por unidad de área.

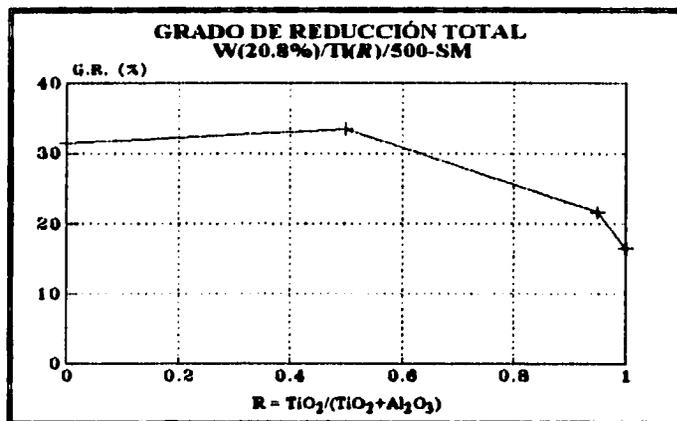


Figura 3.2.2.3. Grado de reducción total para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

CONSUMO DE H₂ POR PICOS. Debido a que los picos obtenidos en ésta serie de catalizadores no coinciden, no se hizo un análisis de los mismos. Sin embargo, se presentan los consumos de H₂ (Tabla 3.2.2.2.b) determinados para los diferentes picos, en el orden en el que se enumeran en los termogramas.

MUESTRA	CONSUMOS DE H ₂			
	PICO I	PICO II	PICO III	PICO IV ^(*)
	(mmoles de H ₂)			
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	0.0081	0.0300	-----	0.3543
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	0.0157	0.1651	0.0184 ^(*)	0.2609
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	0.0382	-----	0.2489	0.2032
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	0.0346	0.1533	0.1187	0.2832

Tabla 3.2.2.2.b. Consumos de H₂ para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferentes relaciones molares de soporte.

^(*) Picos incompletos. En todos estos casos se determinó en primer lugar la mitad del área del pico y posteriormente se multiplicó por dos para obtener el consumo posible de un pico completo (se suponen picos simétricos).

^(*) Pico traslapado. El consumo de H₂ se obtuvo del área del pico, limitada por los cambios de pendiente entre los picos anterior y posterior a éste.

3.2.2.3. CATALIZADORES W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.

REDUCCIÓN TOTAL. La figura 3.2.2.3.1. muestra los termogramas obtenidos para los catalizadores preparados a diferentes temperaturas de calcinación. En general, éstos catalizadores W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM (exceptuando al catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM que presenta cuatro picos) presentan tres picos característicos de reducción como se observó en los catalizadores preparados con una relación equimolar de soporte.

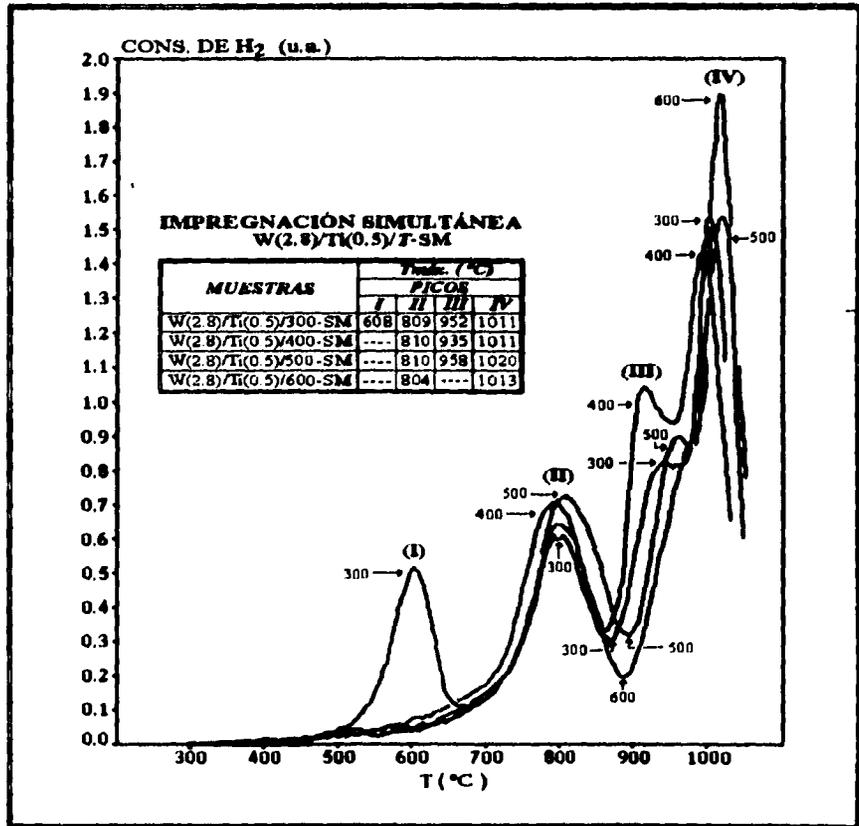


Figura 3.2.2.3.1. Termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

Como se observa en los termogramas, el primer pico (denominado I en la figura), localizado entre 400 y 680 °C solo aparece en el catalizador calcinado a 300 °C y es debido principalmente a las especies que no interactúan fuertemente con el soporte (probablemente de titania). Esto confirmaría lo visto en el soporte (I), en donde se observó que especies de titania de fácil reducción producen un pico entre 450-650 °C, ya que solo éste catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM (él cual es el de más baja temperatura de calcinación) es el que presenta éstas especies reducidas.

En el segundo pico, localizado entre 680 y 900 °C se observa un aumento de las especies reducibles cuando la temperatura de calcinación es menor de 600 °C, ya que a ésta temperatura se tiene gran interacción entre las especies de W y el soporte; presentándose en éste pico mayor cantidad de especies reducidas (probablemente de titania).

El tercer pico, localizado entre 890 y 960 °C presenta un corrimiento de la T_{máx.} hacia temperaturas más bajas de los catalizadores preparados a temperaturas menores de 500 °C, debido a que las especies presentes que en su mayoría probablemente son del tipo W_p no interactúan tan fuertemente con el soporte (siendo relativamente más fáciles de reducir) mientras que a temperaturas de 500 °C y mayores, éstas especies se encuentran en menor número o incluso no aparecen como en el caso del catalizador preparado a la temperatura de calcinación de 600 °C.

El cuarto pico, localizado entre 950 y 1050 °C presenta en general un aumento en la altura del pico (debido a un mayor número de especies reducidas) en función del aumento de la temperatura de calcinación. Como se observa, el catalizador que presenta la mayor cantidad de W_t es el preparado a la mayor temperatura de calcinación (W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM) debido a que a temperatura altas es cuando se favorece la formación de especies del tipo tetraédricas del metal.

La *Tabla 3.2.2.3.a.* presenta los resultados obtenidos para los catalizadores preparados a diferentes temperaturas de calcinación.

MUESTRA	CONSUMO DE H ₂ TEÓRICO	CONSUMO DE H ₂ EXPERIMENTAL	G. R. (%)
	(mmoles H ₂)		
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	1.3973	0.4575	32.74
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	1.3973	0.4579	32.77
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	1.3973	0.4683	33.51
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	1.3973	0.3942	28.21

Tabla 3.2.2.3.a. Consumos de H₂ y grado de reducción total para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

La representación gráfica de los consumos totales de H₂ (por gramo de catalizador) para ésta serie se presenta en la *figura 3.2.2.3.2.* en donde se observa que se tiene el máximo consumo de H₂ en el catalizador preparado a 500 °C y una disminución muy marcada en el consumo de H₂ del catalizador preparado a mayor temperatura. Esto es debido probablemente a que a temperaturas mayores (superiores a 500 °C) existe más interacción entre las especies reducibles y el soporte, lo que provoca que aunque se tenga una mayor cantidad de especies de W_T (pico IV en la figura) en general el consumo total de H₂ disminuirá.

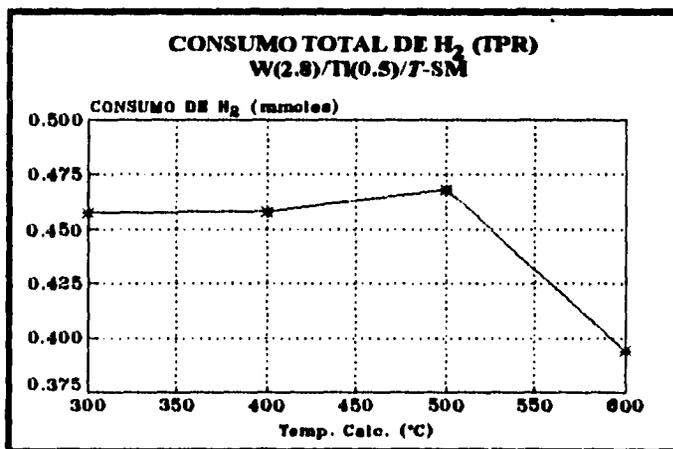


Figura 3.2.2.3.2. Consumos de H₂ para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

En la *figura 3.2.2.3.3.* se muestran los resultados obtenidos del grado de reducción (tomando en cuenta la reducción del soporte) para ésta serie de catalizadores. Como se observa, el grado de reducción alcanzado en los cuatro catalizadores fue prácticamente del 30 % presentándose solamente una pequeña variación del 2% aproximadamente en el catalizador W(2.8)Ti(0.5)/600-SM debido a que se tiene una disminución en el consumo de H₂.

Se debe hacer notar que en el método de preparación por Impregnación Simultánea no se conoce el área superficial del soporte. Debido a esto y a que los catalizadores fueron preparados todos de la misma forma (solo variando la temperatura de calcinación) se supone que permanecen constantes tanto las áreas superficiales como la cantidad de metal. Al igual que en el caso de los catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM y todos los preparados por éste método de impregnación debe hacerse un análisis químico de la muestra para determinar la cantidad real de metal que se tiene en la misma.

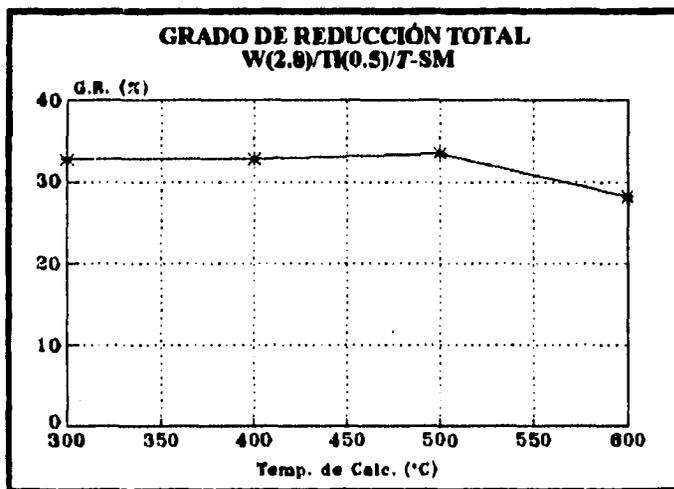


Figura 3.2.2.3.3. Grado de reducción total para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

CONSUMO DE H₂ POR PICOS. La *Tabla 3.2.2.3.b.* presenta los resultados obtenidos del consumo de H₂ por picos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

MUESTRA	CONSUMOS DE H ₂			
	PICO I	PICO II	PICO III ^(*)	PICO IV ^(*)
	(mmoles H ₂)			
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	0.0656	0.1151	0.0199	0.1991
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	-----	0.1373	0.0321	0.2274
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	-----	0.1651	0.0184	0.2609
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	-----	0.1222	-----	0.1417

Tabla 3.2.2.3.b. Consumos de H₂ por picos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

En la *figura 3.2.2.3.3.* se presentan los resultados de los consumos de H₂ por picos (determinados por gramo de catalizador). En general se observa que para temperaturas de calcinación menores o iguales a 500 °C se presenta un aumento casi constante del consumo de H₂ de los picos II y IV en función del aumento de la temperatura de calcinación, esto se debe principalmente a las especies reducibles del soporte (pico II) y al W_T (pico IV). Se observa también que cuando la temperatura de calcinación es de 600 °C se tiene una fuerte interacción metal-soporte en el catalizador, por lo que el consumo de H₂ en ambos picos (II y IV) disminuye y con esto el consumo total decrece rápidamente.

^(*) Picos traslapados. El consumo de H₂ se obtuvo mediante el área del pico, limitada por los cambios de pendiente entre los picos anterior y posterior a éste.

^(*) Picos incompletos. En todos estos casos se determinó en primer lugar la mitad del área del pico y posteriormente se multiplicó por dos para obtener el consumo posible de un pico completo (se suponen picos simétricas).

En el caso de las especies del pico III (especies del tipo W_P) se observa que éstas disminuyen hasta prácticamente desaparecer cuando la temperatura de calcinación aumenta hasta 600 °C, debido tal vez a que a ésta temperatura no se favorece apreciablemente la aparición de especies de tipo W_P sino de especies de W_T de mayor interacción con el soporte.

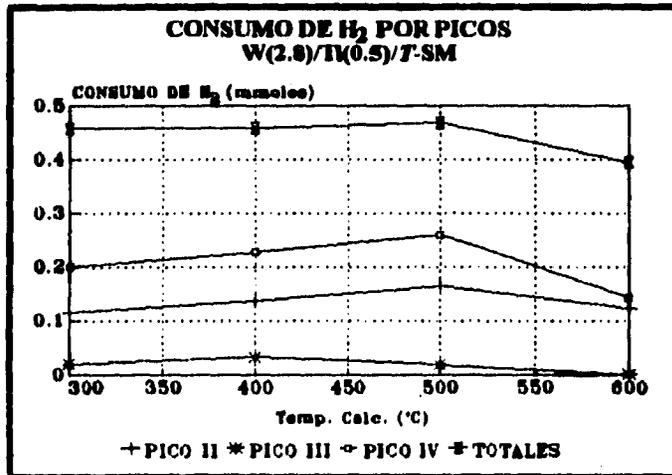


Figura 3.2.2.3.4. Consumos de H_2 por picos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

3.2.2.4 CATALIZADORES $W(x)/Ti(0.5)/500-SC$ y $W(x)/Ti(0.5)/500-SM$.

REDUCCIÓN TOTAL. La comparación hecha entre el catalizador y el soporte que le dió origen se muestra en la *figura 3.2.2.4.1.*

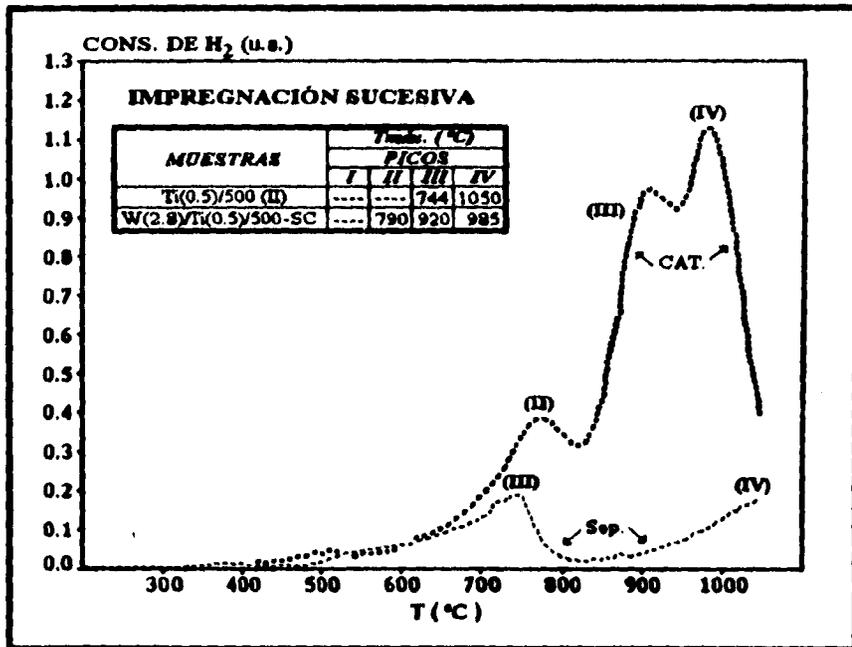


Figura 3.2.2.4.1. Comparación de los termogramas del soporte Ti(0.5)/500 (II) y el catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC.

Como se puede apreciar, el catalizador preparado por la Impregnación Sucesiva del metal en el soporte presenta tres picos característicos de reducción dentro de los cuales, el primero (denominado II) podría ser atribuido tanto a la reducción de las especies del soporte (pico III del soporte en la figura) como a las especies de más fácil reducción del metal (probablemente W_O), las cuales, podrían ser las responsables del aumento en la altura de éste primer pico. En cuanto a los picos III y IV del catalizador, éstos podrían ser atribuidos a las especies del metal (del tipo W_P y W_T) que son más difíciles de reducir, debido a la interacción existente entre éste y el soporte en que se encuentra.

Los termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva se muestran en la figura 3.2.2.4.2.

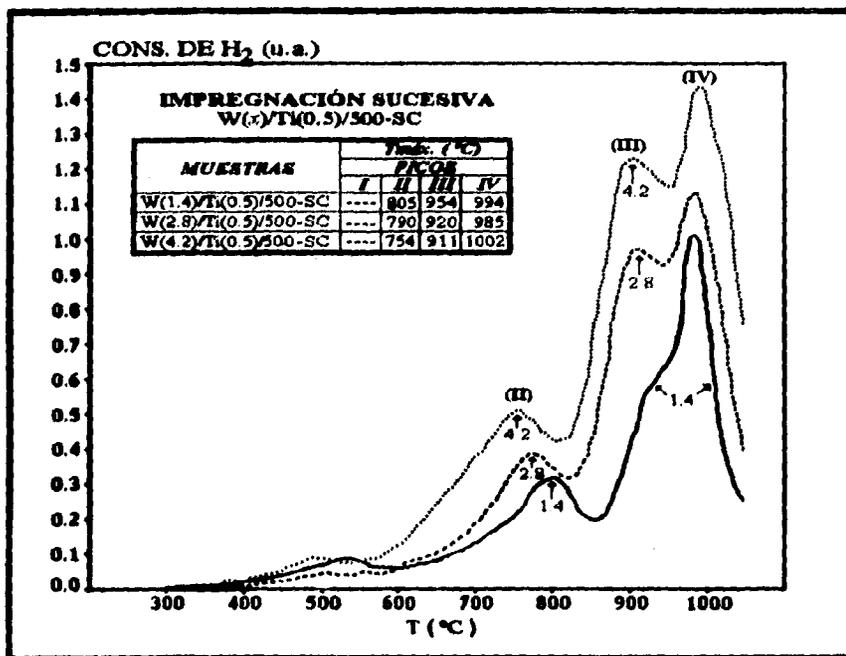


Figura 3.2.2.4.2. Termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva.

Como se observa, los tres catalizadores preparados por éste método presentan como ya se vio en la figura anterior tres picos de reducción. En el primero (denominado II) localizado entre 550 y 850 °C se observa que además de la reducción de las especies del soporte, se presenta un aumento de las especies reducidas (probablemente de W₀) en función del aumento de la carga de W; así como un desplazamiento de la T_{máx.} hacia temperaturas bajas, lo que indica que éstas especies son relativamente más fáciles de reducir.

El segundo y tercer picos (denominado III y IV respectivamente) que se encuentran localizados entre 850-950 °C y 950-1050 °C respectivamente, presentan de igual forma esta relación entre el aumento de las especies reducidas y la carga de W.

El pico III apenas apreciable en el termograma para el catalizador de menor carga muestra que a medida que la carga de W aumenta la altura de éste pico aumenta considerablemente, esto es debido tal vez a que las especies del tipo W_p son responsables de la aparición de éste pico (como se vio en los trabajos de Mo/Al_2O_3 sección 3.2.2.2.). En éste pico la $T_{máx.}$ también presenta un desplazamiento hacia bajas temperaturas conforme la carga de W aumenta. En el caso del pico IV las especies responsables de su aparición son probablemente del tipo W_T pues son las más difíciles de reducir.

En la figura 3.2.2.4.3. se muestran los termogramas obtenidos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

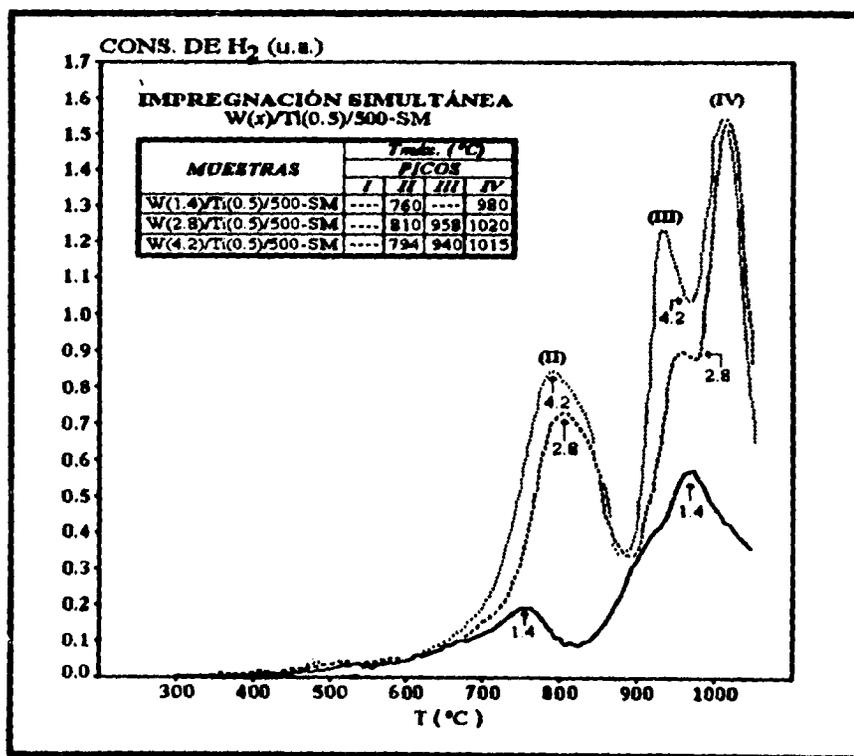


Figura 3.2.2.4.3. Termogramas de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

Debe hacerse notar nuevamente, que los resultados obtenidos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea son determinados por gramo de catalizador y que se requiere de un análisis químico de la muestra (absorción química o técnicas de plasma) para determinar la cantidad de metal en la misma.

Esta serie de catalizadores al igual que la serie preparada por Impregnación Sucesiva presenta en general tres picos de reducción, así como un aumento en el consumo de H_2 en función del aumento de la carga de W.

El primer pico (denominado II) se encuentra localizado entre 550 y 850 °C, para el catalizador con menor carga de metal y entre 600 y 900 °C para los catalizadores con mayor carga (2.8 y 4.2 átomos de W/nm^2), se observa en éstos últimos una mayor reducción para las especies presentes que incluso es superior a la de los catalizadores preparados por el método de Impregnación Sucesiva. Se observa también que en el catalizador con baja carga (1.4 átomos de W/nm^2) hay un desplazamiento de la $T_{máx.}$ hacia temperaturas menores, debido tal vez a que las especies presentes (en su mayoría de soporte) son más fáciles de reducir.

En el pico II, para catalizadores con cargas de 2.8 y 4.2, se tiene una mayor influencia de la carga del metal en las especies reducidas, pues el aumento en la altura de éste pico muestra que hay mayor población de especies reducidas (probablemente de W_o) además de las especies reducidas de titania también presentes.

En el segundo pico (denominado III y localizado entre 900 y 960 °C) los catalizadores con cargas superiores presentan al igual que los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva la misma relación entre la carga de metal y el aumento de las especies reducidas, las cuales probablemente también son del tipo W_p .

El tercer pico (denominado IV y localizado entre 960 y 1050 °C) no presenta diferencia apreciable en la altura de los picos de los catalizadores de cargas de 2.8 y 4.2 átomos de W/nm^2 , debido tal vez a que el W_T presente en éstos catalizadores tiende a estar en proporción relativamente constante.

En el caso del catalizador con menor carga (1.4 átomos/W/nm²) presenta un pico entre 850 y 1050 °C, probablemente ese sea el resultado de la suma de dos picos traslapados, uno de especies de W_P y el otro de W_T, lo cual se manifiesta como un corrimiento hacia temperaturas menores de la T_{máx}.

La comparación hecha entre los dos métodos de impregnación para los dos catalizadores con las menores cargas de metal se presenta en la *figura 3.2.2.4.4*. Aquí se observa el corrimiento hacia temperaturas menores de la T_{máx}. del pico IV (antes mencionado) para el catalizador preparado por Impregnación Simultánea con respecto al catalizador preparado por el método Sucesivo. Esto se debe tanto a la menor cantidad de metal como a la suma de los picos de las especies de W_T y W_P de éste catalizador.

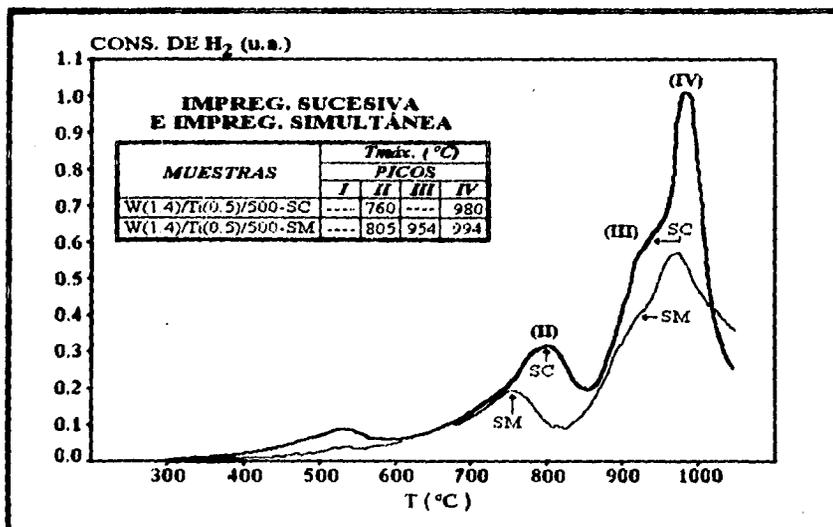


Figura 3.2.2.4.4. Comparación de los termogramas de los catalizadores preparados W(1.4)-Ti(0.5)-500-SC y W(1.4)-Ti(0.5) 500-SM

Se observa también que ambos termogramas presentan la misma forma, existiendo en general una menor cantidad de especies reducibles en el catalizador preparado por Impregnación Simultánea, puesto que hay una menor cantidad de W en éste catalizador con respecto al preparado por el método convencional de Impregnación Sucesiva. Esto como ya se mencionó puede deberse a que el W impregnado por el primer método (Impregnación Simultánea) en su mayor parte se encuentra en la red del soporte, mientras que el W impregnado por el segundo método (Impregnación Sucesiva) se encuentra en mayor cantidad en la superficie del catalizador.

La *Tabla 3.2.2.4.a.* muestra los resultados obtenidos para los consumos de H₂ (por gramo de catalizador) y el G.R. (tomando en cuenta la reducción del soporte) de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

MUESTRA	CONSUMO DE H ₂ TEÓRICO	CONSUMO DE H ₂ EXPERIMENTAL	G.R. (%)
	(mmoles H ₂)		
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	0.9703	0.2330	24.01
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	1.5164	0.4097	27.02
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	1.9625	0.5802	29.56
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	0.9702	0.2135	22.01
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	1.3973	0.4683	33.51
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	1.8244	0.5412	29.66

Tabla 3.2.2.4.a. Consumos de H₂ y grado de reducción total para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

La *figura 3.2.2.4.5.* muestra los resultados de los consumos totales de H₂ (por gramo de catalizador) para las dos series de catalizadores preparados por diferentes métodos de impregnación. Como se observa, en ambos casos, el consumo de H₂ aumenta casi linealmente en función del aumento de la carga de W.

En general, el mayor consumo de H_2 obtenido fue en los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva ya que presentan mayor cantidad de especies reducidas, exceptuando el catalizador con carga igual 2.8 átomos de W/nm^2 , en donde se obtuvo un mayor consumo de H_2 en el catalizador preparado por Impregnación Simultánea.

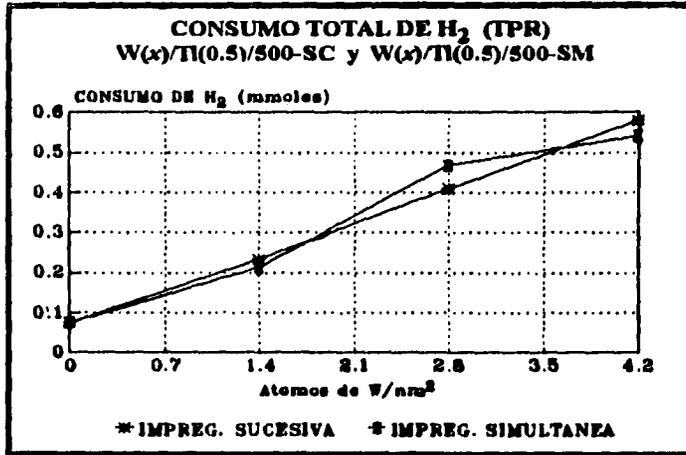


Figura 3.2.2.4.5. Consumos de H_2 para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

Del mismo modo, el grado de reducción obtenido (definido de igual forma que en la sección 3.2.2.1.) para estas dos series de catalizadores se muestra en la figura 3.2.2.4.6. Aquí se observa, que el *G.R.* también aumenta en función del aumento de la carga de W para ambos métodos de impregnación. Al hacer la comparación entre éstos métodos, se observó que nuevamente solo en el caso del catalizador $W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC$, el *G.R.* fue mayor para esta serie. En los demás catalizadores, el *G.R.* fue mayor para la serie de catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

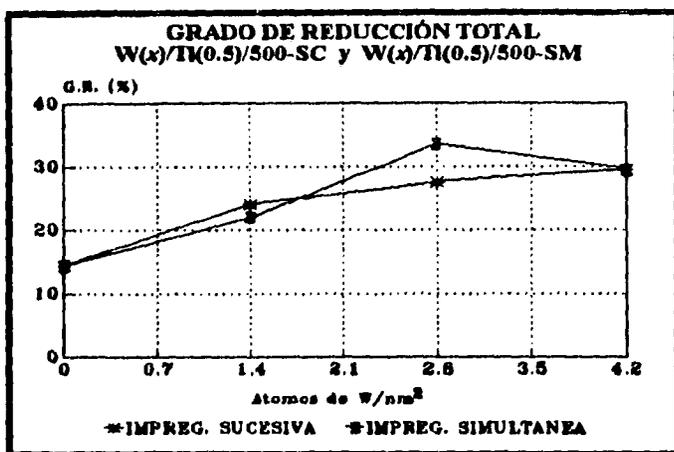


Figura 3.2.2.4.6. Grado de reducción total de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

CONSUMO DE H₂ POR PICOS. La Tabla 3.2.2.4.b. presenta los resultados obtenidos del consumo de H₂ por picos (determinado por gramo de catalizador) para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

MUESTRA	CONSUMOS DE H ₂		
	PICO II	PICO III ⁽¹⁾	PICO IV ⁽²⁾
	(mmoles H ₂)		
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	0.0659	0.0084	0.0100
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	0.1063	0.0317	0.2736
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	0.1788	0.0494	0.3430
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	0.0409	-----	0.1674
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	0.1651	0.0184	0.2609
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	0.2026	0.0436	0.2754

Tabla 3.2.2.4.b. Consumos de H₂ por picos para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

⁽¹⁾ Picos traslapados. El consumo de H₂ se obtuvo mediante el área del pico, limitada por los cambios de pendiente entre los picos anterior y posterior a éste.

⁽²⁾ Picos incompletos. En todos estos casos se determinó en primer lugar la mitad del área del pico y posteriormente se multiplicó por dos para obtener el consumo posible de un pico completo (se suponen picos simétricos).

En la *figura 3.2.2.4.7.* se presentan los resultados obtenidos de los consumos de H_2 por pico para la serie de catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva.

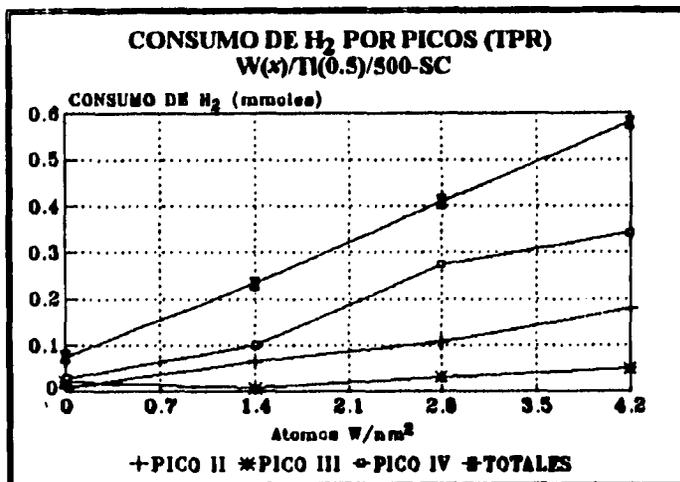


Figura 3.2.2.4.7. Consumos de H_2 por picos para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva.

Se observa que tanto el consumo total de H_2 como los consumos para los picos II y IV presentan un comportamiento creciente en función del aumento de la carga de W . En los picos II y IV se encuentran principalmente especies de W_O y W_T respectivamente (además de titania en menor proporción). Esto es debido a que al aumentar la carga de W en la superficie del catalizador se genera una acumulación de W que favorecerá la aparición de especies de W_O y W_T que se cree son las principales responsables del incremento en el consumo de H_2 . Por otra parte, en el pico III se observa que existe un mínimo en el consumo de H_2 para el catalizador preparado con la menor carga de metal (1.4 átomos de W/nm^2), lo cual probablemente es debido a que al existir una mayor interacción metal-soporte se dificulta la reducción de estas especies, provocando con ello una disminución en el consumo de H_2 .

Al incrementar la cantidad de metal en el soporte, se observa un aumento en el consumo de H_2 , esto tal vez, nuevamente se debe a la acumulación del metal en la superficie del soporte (como se discutió previamente).

De la misma forma en la figura 3.2.2.4.8. se muestran los resultados obtenidos (por gramo de catalizador) para la serie de catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

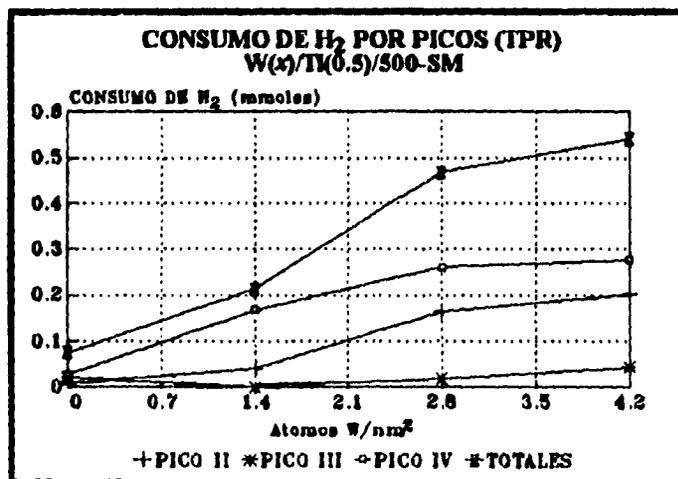


Figura 3.2.2.4.8. Consumos de H_2 por picos para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

Aquí se observa que el consumo de H_2 en todos los casos crece aparentemente de manera proporcional y constante a partir de una carga de metal de 2.8 átomos de W/nm², lo cual tal vez se debe a que por este método de preparación, las especies reducidas muestran que se ha alcanzado un arreglo no preferencial y posiblemente definido de las especies de W en la estructura del soporte.

Por otra parte, para una carga de metal de 1.4 átomos de W/nm^2 se observa que no existe un consumo de H_2 apreciable para el pico III (especies de W_p), esto tal vez se deba a que a ésta carga de metal la mayor parte de éste se encuentre dentro de la red del catalizador, lo cual dificulta su reducción y consecuentemente existe una disminución en el consumo de H_2 o bien, a esta concentración del metal aunado al método de impregnación no se favorece la formación de especies de tipo W_p , sino del tipo W_o y W_T , como se muestra en los altos consumos de H_2 de éstos últimos.

COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS Y VALENCIAS. Partiendo del consumo total de H_2 experimental para cada muestra, así como de las mmoles de W y de Ti calculadas al inicio de la preparación de éstas, se procedió a obtener los coeficientes estequiométricos (b) y las valencias finales (x) (definidas en el *Apéndice G*) con la finalidad de relacionar el consumo de H_2 y la valencia final de las especies reducibles de Ti y W en los diferentes soportes y catalizadores. Estos resultados se muestran en las *Tablas 3.2.2.a.* y *3.2.2.b.*

Debido al complejo mecanismo de reducción del sistema $W/TiO_2-Al_2O_3$ y a que no se conoce con exactitud la cantidad de metal presente en los catalizadores preparados por impregnación simultánea, no se hará un análisis de éstos.

MUESTRA	mmoles iniciales de titania.	mmoles de H_2 consumidos.	b	x
Ti(0.5)/500 (I)	1.0862	0.1246	0.11	3.77
Ti(0.5)/500 (II)	1.0510	0.0757	0.07	3.86
Ti(0.5)/500 (III)	1.0600	0.0693	0.07	3.87

Tabla 3.2.2.a. Coeficientes estequiométricos y valencias obtenidas para la titania en la reducción (TPR).

MUESTRA	mmoles iniciales de Tungsteno	mmoles de H₂ consumidos	b	x
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	0.1424	0.2330	1.64	2.73
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	0.3303	0.4097	1.24	3.52
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	0.4775	0.5802	1.22	3.57
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	0.1424	0.2135	1.50	3.00
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	0.2847	0.4683	1.64	2.71
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	0.4271	0.5412	1.27	3.47
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	0.2847	0.4575	1.61	2.79
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	0.2847	0.4579	1.00	4.00
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	0.2847	0.4683	0.98	4.05
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	0.2847	0.3942	1.16	3.68
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	0.2847	0.2683	1.71	2.59
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	0.2847	0.4683	0.98	4.05
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	0.2847	0.4335	1.06	3.89
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	0.2847	0.3453	1.32	3.35

Tabla 3.2.2.b. Coeficientes estequiométricos y valencias obtenidas para el W en la reducción (TPR).

3.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

3.3.1. VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TURNOVER (TOF).

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno fueron llevadas a cabo en un reactor diferencial a tres temperaturas constantes (320, 340 y 360 °C) hasta alcanzar las condiciones de estado estacionario en la reacción. Las curvas de operación obtenidas en las diferentes temperaturas medidas en términos de la conversión total de tiofeno para el catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM se muestran en la *figura 3.3.3.1.*

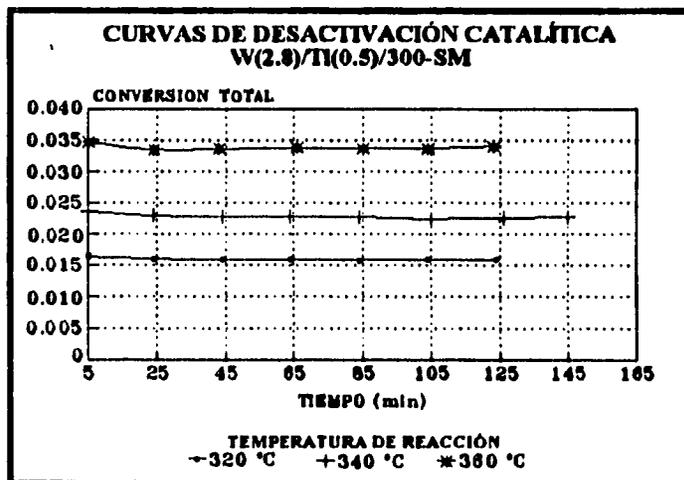


Figura 3.3.1.1. Curvas de operación de la reacción de HDS de tiofeno para el catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM.

Los tiempos promedios de reacción para alcanzar las condiciones de estado estacionario de cada catalizador fueron las siguientes: 38 h. para los catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SC, 29 h. para los catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SM, 27 h. para los catalizadores W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM y 45 h. para los catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.

La velocidad de reacción expresada en $\text{gmol de TIOFENO/gcat}\cdot\text{seg.}$ fue obtenida a partir de la conversión de Tiofeno a cada temperatura de reacción. Por otra parte, el *TOF* de una reacción expresado en moléculas de TIOFENO/átomo W \cdot seg. fue obtenido a partir de la velocidad de reacción y sirve para comparar catalizadores con diferentes áreas superficiales.

En el caso de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea, los *TOF* obtenidos no son reales debido a que no se conoce con exactitud la cantidad de W presente en éstos catalizadores, ya que en éste método de preparación es probable que se pierda parte del W durante la etapa del filtrado. En el presente trabajo se suponen cargas de W constantes, para con ello poder establecer un análisis comparativo de resultados con aquellos obtenidos por el método de Impregnación Sucesiva, ya que es necesario determinar mediante un análisis químico de la muestra (absorción química o técnicas de plasma) la cantidad de metal contenido en ella.

3.3.1.1. CATALIZADORES $W(x)/Ti(0.5)/500\text{-SC}$ y $W(x)/Ti(0.5)/500\text{-SM}$.

Los resultados obtenidos de velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea se presentan en la *Tabla 3.3.1.1.a.*

MUESTRA	$R_A \cdot 10^3$ ($\text{gmol TIOFENO/gcat} \cdot \text{seg.}$)		
	Temperatura de reacción		
	320 °C	340 °C	360 °C
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	3.26	4.81	7.18
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	4.92	7.97	11.66
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	5.66	8.55	12.20
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	2.36	3.35	4.98
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	3.80	5.67	8.43
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	4.40	6.49	9.69

Tabla 3.3.1.1.a. Velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

Las figuras 3.3.1.1.1. y 3.3.1.1.2. muestran que la velocidad de reacción obtenida por ambos métodos de impregnación crece en función del aumento de la carga de W en el catalizador, presentando así la mayor velocidad de reacción en el catalizador con mayor carga.

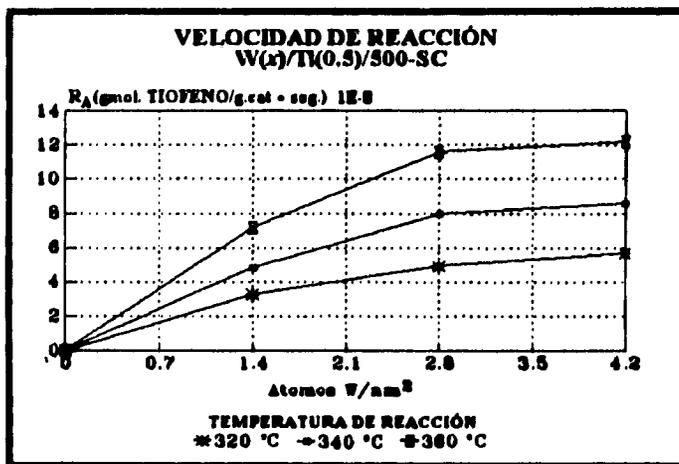


Figura 3.3.1.1.1. Velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva.

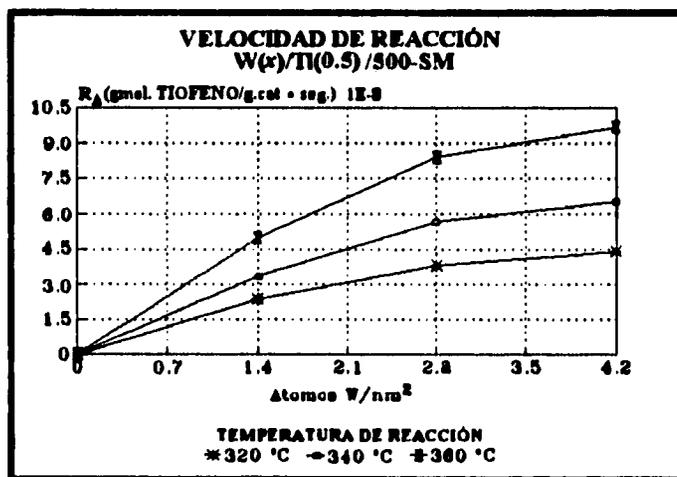


Figura 3.3.1.1.2. Velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

Las velocidades de reacción para los catalizadores preparados por los métodos de impregnación (ver figura 3.3.1.1.3.) mostraron que la mayor actividad catalítica la presentan los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva, esto probablemente se debe a que la fase activa (WS_2) está acumulada en la superficie de dichos catalizadores, mientras que en la Impregnación Simultánea es probable que el W no esté sulfurado en su totalidad ya que la mayoría de éste se encuentra en la red del soporte, además es posible que se encuentre presente en una menor cantidad.

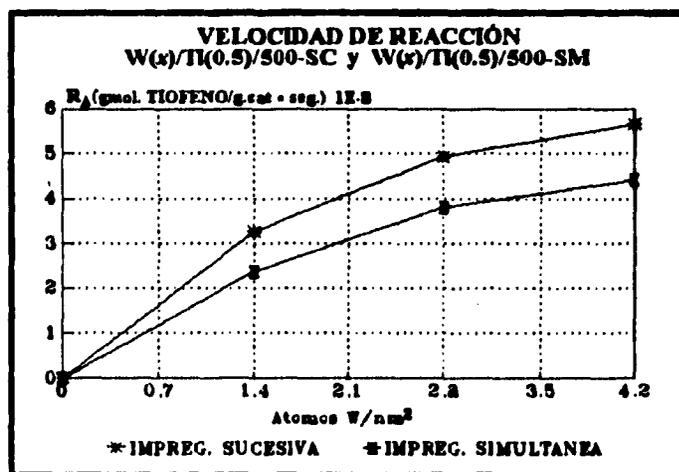


Figura 3.3.1.1.3. Velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

TOURNOVER. La *Tabla 3.3.1.1.b.* presenta los resultados obtenidos de *TOF* para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

MUESTRA	$R_A \cdot 10^3$ (moléculas TIOFENO/átomo W [•] seg.)		
	Temperatura de reacción		
	320 °C	340 °C	360 °C
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	5.82	8.58	12.81
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	5.00	8.10	11.79
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	4.30	6.50	9.27
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	4.00	5.67	8.44
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	4.11	6.13	9.11
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	3.88	5.72	8.53

Tabla 3.3.1.1.b. Turnover para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

En la figura 3.3.1.1.4. se muestran los resultados obtenidos para la serie de catalizadores W(x)/Ti(0.5)/500-SC, en donde el TOF presenta un máximo en la velocidad de reacción para un catalizador con carga de 1.4 átomos W/nm². Al aumentar la carga de W a valores superiores de 1.4 átomos la velocidad decae, (esto es a cualquier temperatura). Probablemente este comportamiento se deba a que el catalizador con menor carga de W presenta una mayor distribución (y tal vez más homogénea) de la fase activa en su superficie; permitiendo con ello una mayor conversión del tiofeno por átomo de W; mientras que en los catalizadores con cargas superiores a ésta (2.8 y 4.2 átomo W/nm²) una acumulación de la fase activa (probablemente en pequeños bloques) se presenta en la superficie de estos últimos.

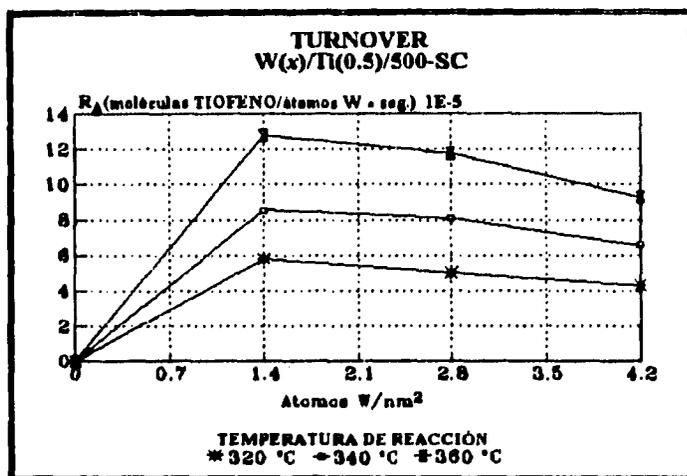


Figura 3.3.1.1.4. Turnover para los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva.

Por otro lado, en la *figura 3.3.1.1.5* se aprecia que a temperaturas de reacción de 360 °C se presenta la máxima velocidad de reacción (por átomo de W) en el catalizador con carga de 2.8 átomos, mientras que a temperaturas de reacción bajas (320 y 340 °C) el *TOF* de estos catalizadores permanece casi constante. Lo cual probablemente se deba a que a temperaturas de reacción cercanas a 400 °C se tienen condiciones que favorecen la formación y permanencia de especies sulfuradas, las cuales se sabe son las responsables de la actividad catalítica.

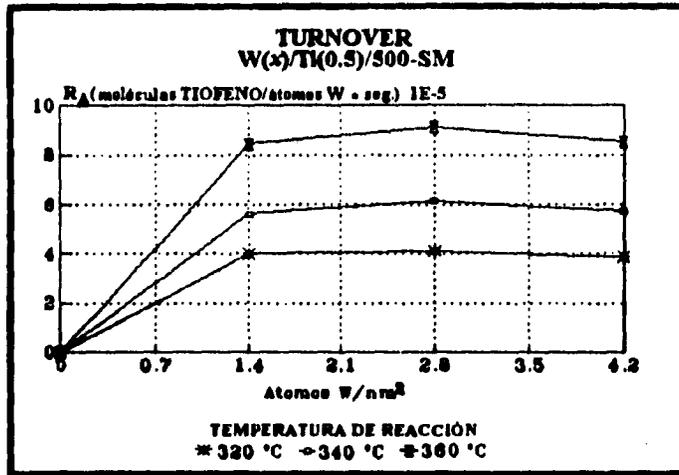


Figura 3.3.1.1.3. Turnover de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea.

En la *figura 3.3.1.1.6.* se presenta la comparación de los dos métodos de Impregnación empleados en la preparación de los catalizadores. Como se observa, nuevamente en la Impregnación Sucesiva se lograron mayores actividades (por átomo de W) con respecto a la Impregnación Simultánea debido a que en la primera existe una mayor cantidad de WS₂ presente en su superficie, mientras que en el segundo método los catalizadores resultantes se muestran más deficientes de WS₂ debido a la naturaleza de su preparación.

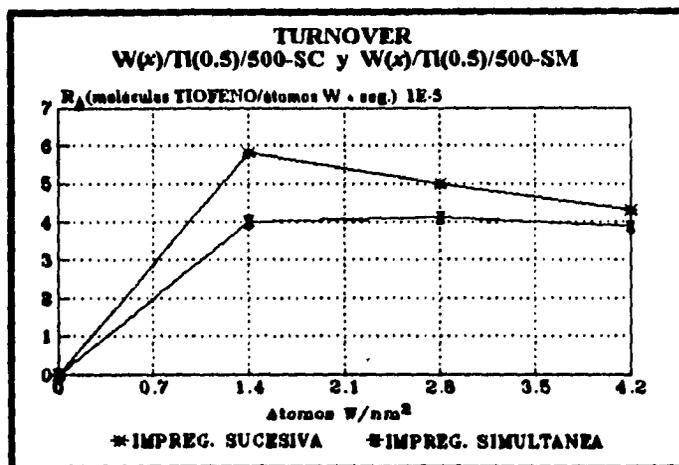


Figura 3.3.1.1.6. Comparación de los turnover de los catalizadores preparados por Impregnación Sucesiva e Impregnación Simultánea.

3.3.1.2. CATALIZADORES W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.

La Tabla 3.3.1.2.a. muestra los resultados de velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

MUESTRA	$R_A \cdot 10^3$ ($\text{gmol TIOFENO}/R_{\text{cat}} \cdot \text{seg.}$)		
	Temperatura de reacción		
	320 °C	340 °C	360 °C
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	3.06	4.38	6.51
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	3.39	5.15	7.87
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	3.80	5.67	8.43
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	5.02	7.97	11.70

Tabla 3.3.1.2.a. Velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

La figura 3.3.1.2.1. muestra la gráfica de los resultados de velocidad de reacción en función de la temperatura de calcinación. La actividad en estos catalizadores aumenta casi linealmente al incrementar la temperatura de calcinación, obteniéndose así, la mayor velocidad de reacción para el catalizador preparado a 600 °C. Lo que podría ser debido a que a ésta temperatura de calcinación se han favorecido especies que promueven y/o permiten una mayor actividad catalítica.

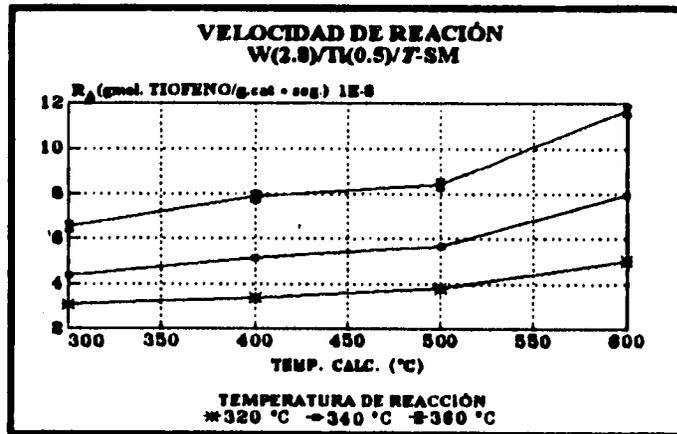


Figura 3.3.1.2.1. Velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

TOURNOVER. La Tabla 3.3.1.2.b. presenta los resultados de TOF para los catalizadores preparados a diferentes temperaturas de calcinación.

MUESTRA	$R_A \cdot 10^3$ (moléculas TIOFENO/átomos W·seg.)		
	Temperatura de reacción		
	320 °C	340 °C	360 °C
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	2.82	4.04	6.00
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	3.67	5.58	8.53
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	4.11	6.13	9.11
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	7.65	12.15	17.83

Tabla 3.3.1.2.b. Turnover para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

En la figura 3.3.1.2.2. se observa que el TOF aumenta ligeramente hasta llegar a un valor de temperatura de calcinación de 500 °C y luego muestra un incremento muy pronunciado a 600 °C, lo cual se explica en base a un razonamiento similar al de la figura anterior.

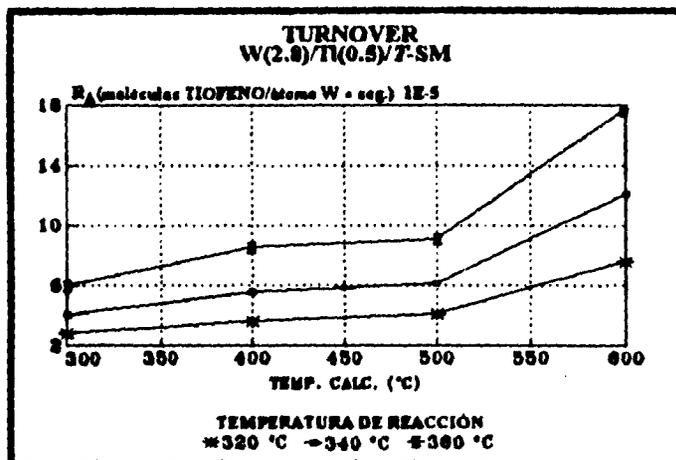


Figura 3.3.1.2.2. Turnover de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

3.3.1.3. CATALIZADORES W(20.8%)/Ti(R)/500-SM.

La Tabla 3.3.1.3.a. muestra los resultados obtenidos para la velocidad de reacción de los catalizadores preparados con diferente relación molar de soporte.

MUESTRA	$R_A \cdot 10^3$ ($\mu\text{mol TIOFENO/g}_{\text{cat}} \cdot \text{seg.}$)		
	Temperatura de reacción		
	320 °C	340 °C	360 °C
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	2.73	3.54	4.68
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	3.80	5.67	8.43
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	4.46	7.64	12.21
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	3.87	6.33	10.85

Tabla 3.3.1.3.a Velocidad de reacción para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferentes relación molar de soporte.

En la *figura 3.3.1.3.1.* se observa el cambio en la velocidad de reacción en función de la variación en la relación molar del soporte para los catalizadores W(20.8%)/Ti(R)/500-SM. La actividad de estos catalizadores aumenta linealmente al incrementar la cantidad de TiO₂ en el soporte. La mayor actividad catalítica se obtuvo para el catalizador con una relación de soporte del 95 % en TiO₂, lo cual posiblemente se debe a que a contenidos altos de TiO₂ (sin llegar al 100 %) se dispone de un área superficial grande (114 m²/g_{cat.}) comparada con la pequeña área superficial (88 m²/g_{cat.}) que se tiene en un catalizador de titania puro.

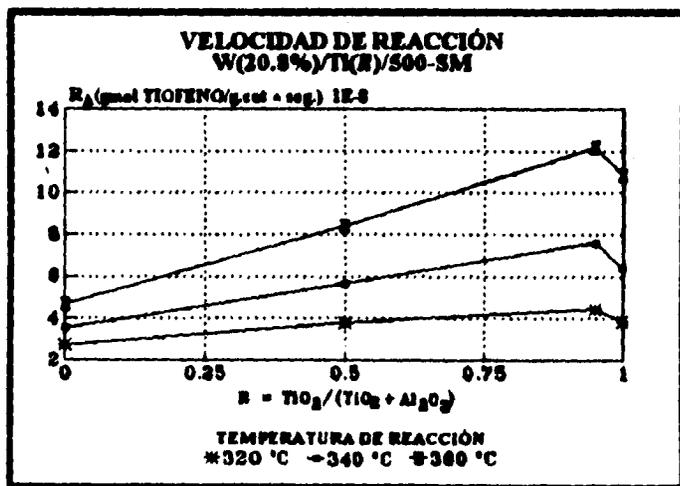


Figura 3.3.1.3.1. Velocidad de reacción de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

TURNOVER. La *Tabla 3.3.1.3.b.* muestra los resultados obtenidos de TOF para los catalizadores preparados en soportes con diferente relación molar de soporte.

MUESTRA	$R_A \cdot 10^3$ (moléculas TIOFENO/átomos W ^o seg.)		
	Temperatura de reacción		
	320 °C	340 °C	360 °C
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	2.25	2.92	3.86
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	4.11	6.13	9.11
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	9.52	16.30	26.05
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	10.39	17.00	29.13

Tabla 3.3.1.3.a. Turnover para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

En la figura 3.3.1.3.2. se presenta los resultados de velocidad por átomo de W obtenidos para ésta serie de catalizadores. Como se puede apreciar, la velocidad de reacción crece en función del aumento en la cantidad de TiO₂ en relación al soporte, presentándose una mayor actividad en los catalizadores soportados en titania pura (W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM). Este comportamiento puede ser debido (como en el caso de la Impregnación Sucesiva [33]) a que la TiO₂ permite una mejor dispersión del W que se encuentre en la superficie del catalizador. Sin embargo, para poder asegurar dicho comportamiento es necesario apoyarse en caracterizaciones complementarias, así como en un modelo que permita el análisis de éste comportamiento.

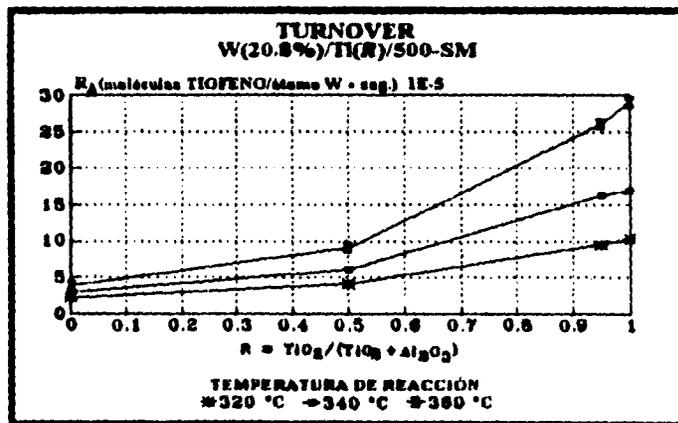


Figura 3.3.1.3.2. Turnover de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte.

3.3.2. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

La *Tabla 3.3.2.* muestra los resultados de las Energías de activación (E_a) obtenidas a partir de las velocidades de reacción para cada catalizador preparado.

<i>MUESTRA</i>	<i>E_a</i> <i>(Kcal/mol K)</i>
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	14.30
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	14.52
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	14.41
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	14.41
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	14.41
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	14.41
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	14.41
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	14.41
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	14.41
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	14.52
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	8.59
W(20.8%)/Ti(0.5)/500-SM	14.41
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	18.02
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	19.76

Tabla 3.3.2. Energías de activación para los catalizadores preparados.

Como se puede apreciar, los resultados obtenidos para todas las E_a (exceptuando la del catalizador soportado en alúmina pura) muestran que la reacción de HDS no está controlada por procesos difusionales, sino por la cinética química de la reacción.

En el caso de la serie de catalizadores preparados por Impregnación Simultánea con diferente relación molar de soporte, se observa que el aumento en la cantidad de TiO_2 en el soporte también permite un aumento en los valores de la E_a .

La figura 3.3.2.1. muestra las curvas de Arrhenius para los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea a diferentes temperaturas de calcinación.

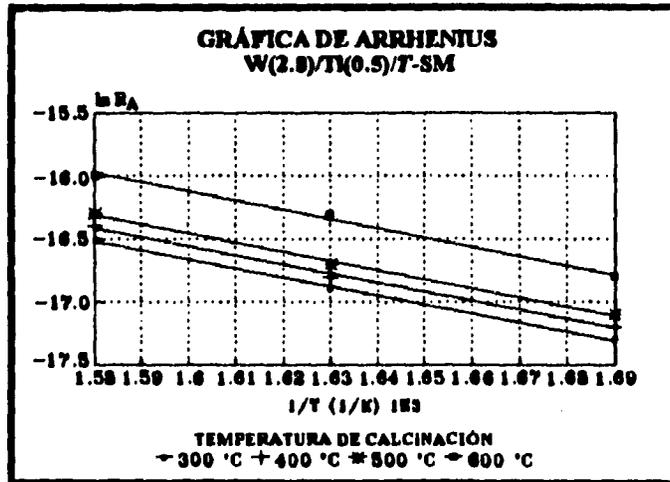


Figura 3.3.2.1. Curva de Arrhenius para los catalizadores W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM.

CONCLUSIONES.

Se prepararon cuatro serie de catalizadores de W para Hidrotratamiento:

- La serie *Impregnación Sucesiva (SC)*, $W(x)/Ti(0.5)/500-SC$ está compuesta por una serie de catalizadores con diferentes cargas de W ($x = 1.4, 2.8$ y 4.2 átomos de W/nm^2) sobre un soporte mixto de TiO_2 y Al_2O_3 (con una fracción molar de TiO_2 de 0.5). Este soporte se preparó mediante el método sol-gel a una temperatura de calcinación de $500\text{ }^\circ C$ y posteriormente se impregnó con diferentes soluciones de metatungstato de amonio (MTA) para obtener los catalizadores finales.
- La serie *Impregnación Simultánea (SM)*, $W(x)/Ti(0.5)/500-SM$ posee una formulación similar a la de la serie anterior, pero la impregnación de MTA se realizó de manera simultánea durante la síntesis del soporte.
- La serie *Temperatura de Calcinación (T)*, $W(2.8)/Ti(0.5)/T-SM$ sigue el procedimiento anterior, pero aquí se mantiene una carga constante de 2.8 átomos de W/nm^2 y se varia la temperatura de calcinación a $300, 400, 500$ y $600\text{ }^\circ C$.
- La serie *Relación Molar (R)*, $W(20.8\%)/Ti(R)/500-SM$ se preparó mediante el método de Impregnación Simultánea (con una cantidad constante de W de 20.8% en peso que corresponde a 2.8 átomos de W/nm^2 para el catalizador $W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM$) variando la fracción mol de TiO_2 en el soporte a valores de $0.0, 0.5, 0.95$ y 1.0 .

Las cuatro series de catalizadores fueron caracterizadas por las siguientes técnicas: área superficial, distribución de tamaño de poro, reducción a temperatura programada (TPR) y acidez superficial, tanto por el método potenciométrico como por el de desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD). Además, fue probada su actividad catalítica en la reacción prueba de Hidrodesulfuración de Tiofeno. Los resultados más importantes fueron los siguientes:

Área superficial y distribución de tamaño de poro.

Al aumentar la carga de W en la superficie del soporte (serie SC) o al incorporarlo a los soportes catalíticos (serie SM) el área superficial disminuye.

El tamaño de poro se mantiene constante en la serie SC y prácticamente igual al de los soportes. En el caso de la serie SM el tamaño de poro presenta una mayor variación.

Al aumentar la temperatura de calcinación (serie T) se presenta una disminución en el área superficial de los catalizadores, a mayor temperatura de calcinación, habrá un mayor arreglo y una mejor dispersión entre las especies del metal y del soporte.

Se ha verificado que mediante el método de preparación de catalizadores llamado simultáneo (SM) se permiten estabilizar áreas superficiales altas. La serie SM presenta mejores áreas superficiales (hasta $300 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para un catalizador de alúmina pura) comparada con los resultados obtenidos por el método tradicional (SC) [34].

Acidez superficial.

Los resultados de máxima fuerza de acidez (MFA) muestran que al incorporar una mayor cantidad de W la fuerza de los sitios ácidos se incrementa. Además, los resultados de TPD muestran que la acidez total es mayor para la serie SM que para la serie SC, por lo tanto este método de preparación promueve una mayor acidez en los catalizadores.

Al comparar los resultados de acidez entre el método potenciométrico y el de TPD, se concluye que en el primer método existen mayores problemas difusionales intrapartícula de la molécula titulante, ya que la molécula de n-butyl amina (fase líquida) es más grande comparada con la de amoníaco (fase gaseosa) y tanto su adsorción como su desorción son más difíciles de realizar.

Reducibilidad de los catalizadores.

En los catalizadores sobre soportes mixtos no sólo se obtiene la reducción de las especies de W sino también la reducción parcial de especies de titania en el soporte. Sin embargo, no se pudo determinar con precisión el tipo de especies de titania responsables de ésta reducción.

Área superficial y distribución de tamaño de poro.

Al aumentar la carga de W en la superficie del soporte (serie SC) o al incorporarlo a los soportes catalíticos (serie SM) el área superficial disminuye.

El tamaño de poro se mantiene constante en la serie SC y prácticamente igual al de los soportes. En el caso de la serie SM el tamaño de poro presenta una mayor variación.

Al aumentar la temperatura de calcinación (serie T) se presenta una disminución en el área superficial de los catalizadores, a mayor temperatura de calcinación, habrá un mayor arreglo y una mejor dispersión entre las especies del metal y del soporte.

Se ha verificado que mediante el método de preparación de catalizadores llamado simultáneo (SM) se permiten estabilizar áreas superficiales altas. La serie SM presenta mejores áreas superficiales (hasta $300 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ para un catalizador de alúmina pura) comparada con los resultados obtenidos por el método tradicional (SC) [34].

Acidez superficial.

Los resultados de máxima fuerza de acidez (MFA) muestran que al incorporar una mayor cantidad de W la fuerza de los sitios ácidos se incrementa. Además, los resultados de TPD muestran que la acidez total es mayor para la serie SM que para la serie SC, por lo tanto este método de preparación promueve una mayor acidez en los catalizadores.

Al comparar los resultados de acidez entre el método potenciométrico y el de TPD, se concluye que en el primer método existen mayores problemas difusionales intrapartícula de la molécula titulante, ya que la molécula de n-butil amina (fase líquida) es más grande comparada con la de amoníaco (fase gaseosa) y tanto su adsorción como su desorción son más difíciles de realizar.

Reducibilidad de los catalizadores.

En los catalizadores sobre soportes mixtos no sólo se obtiene la reducción de las especies de W sino también la reducción parcial de especies de titanía en el soporte. Sin embargo, no se pudo determinar con precisión el tipo de especies de titanía responsables de ésta reducción.

En la serie *R* se obtuvo el mayor grado de reducibilidad total para el catalizador con un contenido de titania del 50% ($R = 0.5$).

El mayor grado de reducibilidad se obtuvo para los catalizadores soportados en óxidos mixtos comparados con los soportados en alúmina o titania pura.

Para la serie *T* se obtuvo un grado de reducción prácticamente constante hasta 500 °C y una ligera disminución de éste para temperaturas mayores.

No se presenta diferencia significativa entre los resultados de grado de reducción total de la serie *SC* ni de la serie *SM*. Sin embargo, la reducibilidad de las diferentes especies de *W* (principalmente *W* tetraédrico y *W* polimérico ó segregado) es diferente, obteniéndose la mayor reducibilidad para los catalizadores de la serie *SC*. Esto se debe a que se dispone de una mayor cantidad de *W* superficial en comparación con la serie *SM*, en donde tal vez, la mayor parte de *W* se encuentra en el interior de la red del soporte.

Actividad catalítica.

En las series *SC* y *SM* se obtuvo un aumento de la velocidad de reacción específica en función del aumento del contenido de *W*. La mayor velocidad de reacción se presentó para los catalizadores preparados por el método de *SC*, ya que se cree que en la serie *SM* se perdió *W* en la red del soporte.

En el caso de la velocidad intrínseca (turnover) para la serie *SC* se obtuvo un máximo para la carga de 1.4, mientras que para la serie *SM* (a partir de una carga de 1.4 átomos de W/nm^2) el turnover es prácticamente independiente de la carga de *W*.

Para la serie *T*, conforme aumenta la temperatura de calcinación, aumenta la actividad, tanto por gramo de catalizador como por átomo de *W*.

Los resultados para la serie *R* muestran concordancia con experimentaciones previas [35], en donde se observa que los catalizadores sobre soportes mixtos muestran una actividad intrínseca creciente en función del aumento en el contenido de titania, presentándose la mayor actividad en los catalizadores preparados sobre titania pura de la serie *SM*.

TESIS SIN PAGINACION

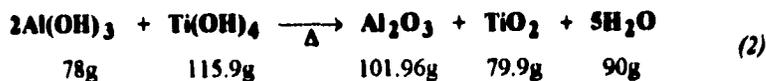
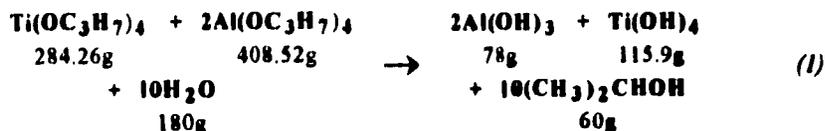
COMPLETA LA INFORMACION

APÉNDICES.

En esta sección se presentan los cálculos para las diferentes preparaciones de los catalizadores así como los correspondientes para obtener los resultados de cada técnica experimental.

A. PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES TiO₂/Al₂O₃.

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



Donde la cantidad de soporte sintetizada (W_{SOPORTE}) es proporcional al peso molecular (PM) de cada óxido.

$$W_{\text{SOPORTE}} = \text{moles TiO}_2 \cdot \text{PM}_{\text{TiO}_2} + \text{moles Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PM}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

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

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

Para preparar cierta cantidad de soporte con una relación R, se resuelven simultáneamente las ecuaciones (1) a (4).

En la *Tabla A.1* se muestran las cantidades necesarias para la preparación de los soportes con diferentes relaciones molares de soporte:

R	H ₂ O (ml.)	IPA (g.)	IPT (ml.)	n-Propanol (ml.)	Producto (g.)
0.00	120	20.4	0.0	600	5
0.50	120	11.5	8.4	600	5
0.95	120	1.30	17.9	600	5
1.00	120	0.0	19.2	600	5

Tabla A.1. Cantidades de reactivos utilizadas en la preparación de los soportes TiO₂/Al₂O₃.

B. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES W/TiO₂-Al₂O₃.

IMPREGNACIÓN SUCESIVA.

Los cálculos para la preparación de estos catalizadores se hace tomando en cuenta las siguientes características de los soportes anteriormente preparados:

- Area superficial del soporte = $245 \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{sop.}}}$

- Volumen de poro = $0.7 \frac{\text{ml}}{\text{g}_{\text{sop.}}}$

La sal impregnante utilizada fue: Metatungstato de Amonio (MTA), (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, con un peso molecular de $2956.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

A continuación se presenta un ejemplo de los cálculos, para obtener una carga de 1.4 átomos de W/nm² para un catalizador preparado por el método de Impregnación Sucesiva.

$$1.4 \text{E}18 \frac{\text{átomos W}}{\text{m}^2} * \frac{1 \text{ moléc. MTA}}{12 \text{ átomos W}} * \frac{1 \text{ mol MTA}}{6.023 \text{E}23 \text{ moléc. MTA}} = 1.94 \text{E} -7 \frac{\text{moles MTA}}{\text{m}^2}$$

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

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

$$0.1898 \text{ mmoles MTA} * \frac{\text{g}_{\text{sop}}}{0.7 \text{ ml}} * \frac{1}{4 \text{ g}_{\text{sop}}} = 0.0678 \text{ M}$$

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

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

Estos datos nos muestran que para depositar una carga de 1.4 átomos de W/nm² sobre el soporte de TiO₂/Al₂O₃ se necesita una solución de 5 ml. de MTA de los cuales se emplearán para la Impregnación:

$$4 g_{sop.} \cdot 0.7 \frac{ml}{g_{sop.}} = 2.8 \text{ ml de solución impregnante.}$$

IMPREGNACIÓN SIMULTÁNEA.

En este método de impregnación no se tiene en realidad un soporte del cual se parta, sino que directamente se obtiene un catalizador. Por ello, en base al área superficial de soporte que se utilizó para preparar los catalizadores por vía Impregnación Sucesiva y suponiendo que el catalizador obtenido será similar, se realizaron los cálculos en base a esto. En el caso de los catalizadores con diferentes relaciones molares de soporte (0.0, 0.95 y 1.0) donde no se conocen sus áreas superficiales, se agregó la misma cantidad de MTA empleada para obtener 2.8 átomos de W/nm² para obtener catalizadores con el mismo porcentaje en peso (20.8%) que éstos últimos.

Los cálculos para preparar un catalizador con una carga de 1.4 átomos W/nm² se muestran enseguida:

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

$$1.94 E - 7 \frac{\text{moles MTA}}{m^2} \cdot 2956.22 \frac{gMTA}{1 \text{ mol MTA}} \cdot 245 \frac{m^2}{g_{sop}} \cdot 5 g_{sop} = 0.7015 gMTA$$

Es este caso, como se explicó anteriormente en el Capítulo II, esta cantidad de MTA es agregada a la cantidad de agua (120 ml.) necesaria en la etapa de hidrólisis para la preparación del soporte obteniéndose así un catalizador de W/TiO₂-Al₂O₃.

En la *Tabla B.1.* se muestran las cantidades de MTA empleadas en cada método de impregnación para cada uno de los catalizadores preparados.

MUESTRA.	Tipo de Impregnación.	x (átomos de W/nm ² ó % peso)	gMTA/ml. de H ₂ O
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SC	Sucesiva	1.4	1.0 / 5 ml.
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SC	Sucesiva	2.8	2.0 / 5 ml.
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SC	Sucesiva	4.2	3.0 / 5 ml.
W(1.4)/Ti(0.5)/500-SM	Simultánea	1.4	0.7020 / 120 ml.
W(2.8)/Ti(0.5)/500-SM	Simultánea	2.8	1.4048 / 120 ml.
W(4.2)/Ti(0.5)/500-SM	Simultánea	4.2	2.1085 / 120 ml.
W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM	Simultánea	2.8	1.4035 / 120 ml.
W(2.8)/Ti(0.5)/400-SM	Simultánea	2.8	1.4075 / 120 ml.
W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM	Simultánea	2.8	1.4061 / 120 ml.
W(20.8%)/Ti(0.0)/500-SM	Simultánea	20.8	1.4086 / 120 ml.
W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM	Simultánea	20.8	1.4081 / 120 ml.
W(20.8%)/Ti(1.0)/500-SM	Simultánea	20.8	1.4045 / 120 ml.

Tabla B.1. Cantidades de MTA empleadas en la preparación de los catalizadores W/TiO₂-Al₂O₃.

C. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL.

Para determinar el área superficial de una muestra mediante el método de adsorción de N₂ en una superficie sólida se debe tomar en cuenta que la adsorción se realiza en multicapas por lo cual es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Por el método de B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), mediante el análisis de la parte inferior ($P/P_0 \leq 0.05$) de la isoterma de adsorción del N₂, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{v \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{v_m} \left(\frac{1}{C} + \frac{P}{P_0}\right)$$

Donde:

- v es el volumen del gas adsorbido.
- v_m es el volumen de una capa monomolecular.
- C es una constante relacionada con la energía de adsorción.
- P es la presión del adsorbato (N₂).
- P_0 es la presión de saturación (583 mmHg para la Cd. de México).

Haciendo (P/P_0) igual a una variable x , la ecuación puede escribirse como:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m} \left(\frac{1}{C} + x\right)$$

Si se grafica el término del lado izquierdo vs. x como se muestra en la *figura C.1*, se obtiene la gráfica de la isoterma de B.E.T. la cual casi siempre es lineal para valores de P/P_0 de entre 0.03 y 0.05, siendo posible determinar el v_m de la muestra en este intervalo.

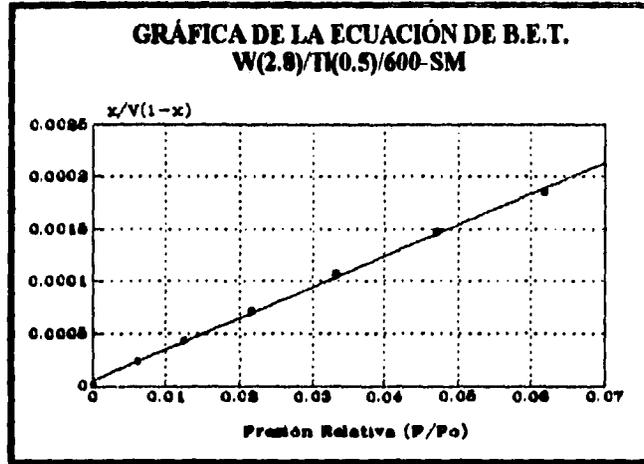


Figura C.1. Gráfica de la Ecuación de B.E.T. para el catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/600-SM

El área superficial de la muestra (S_g) a condiciones estándar está dada por:

$$S_g = \frac{S * N}{V (m + b)}$$

Donde:

- S es el área que ocupa una molécula de N_2 gas adsorbida ($16.2E-20 \text{ \AA}^2$)
- N es el Número de Avogadro ($6.023E23$ moléculas/mol)
- V es el Volumen por mol de gas a las condiciones normales ($22.414E3$ lt/mol)
- m y b son la pendiente y la ordenada al origen respectivamente, de la gráfica de la isoterma de BET.

Sustituyendo los valores anteriores la ecuación queda como sigue:

$$S_g = \frac{16.2E-20 * 6.023E23}{22.414E3 * (m + b)} = \frac{4.35}{(m + b)}$$

Lo que nos proporciona el área superficial una vez que se haya determinado la isoterma de adsorción por lo menos para puntos de $(P/P_o) \leq 0.03$.

D. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.

Como la condensación del N_2 en los espacios vacíos es completa cuando $(P/P_0) \rightarrow 1.0$, si la presión es reducida en una cantidad pequeña, algo del N_2 se evaporará del menisco formado en los extremos de los poros más grandes. Entonces, los poros que queden vacíos mediante este proceso, serán aquellos en los que la presión de vapor del N_2 sea mayor que la presión a la que se reduce en cada determinación de la isoterma de desorción.

La ecuación de Kelvin [3] nos proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio (r) de la superficie cóncava del menisco del líquido. Dicha ecuación, corregida con respecto al espesor (δ) de las capas adsorbidas se presenta a continuación:

$$r - \delta = \frac{-2 \sigma V_L \cos \theta}{RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}$$

Donde:

- V_L es el volumen molar del líquido condensado.
- σ es la tensión superficial.
- θ es el ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

Debido a que el N_2 moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida el ángulo de contacto $\theta = 0^\circ$ y por tanto el $\cos \theta = 1$.

Por otro lado, como el espesor δ depende de P/P_0 la ecuación que describe al mismo puede escribirse de la siguiente manera:

$$\delta = A \left(\ln \frac{P}{P_0} \right)^{\left(\frac{1}{n} \right)}$$

Donde A y n depende de la naturaleza de la superficie catalítica.

Entonces la ecuación de Kelvin para N_2 a $-195.8^\circ C$ (punto de ebullición normal de éste líquido) donde $(a - \delta)$ están en Å queda de la siguiente manera:

$$a - \delta = 9.52 \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^{-1}$$

con δ , para el mismo gas, definida de la siguiente forma:

$$\delta (\text{Å}) = 7.34 \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^{-1/3}$$

Con el radio de poro (a) y el volumen de penetración para cada radio se construye la curva de penetración. El volumen de penetración a cualquier radio de poro a es el tamaño de los poros mayores de a . La derivada de esta curva, $\Delta V/\Delta a$, es el tamaño de poro entre a y $a+\Delta a$ dividido entre Δa ; esto es, la función de distribución para el tamaño de poro de acuerdo con el radio de los mismos. La *figura D.1.* muestra las curvas de penetración y distribución de tamaño de poro obtenidas por está técnica.

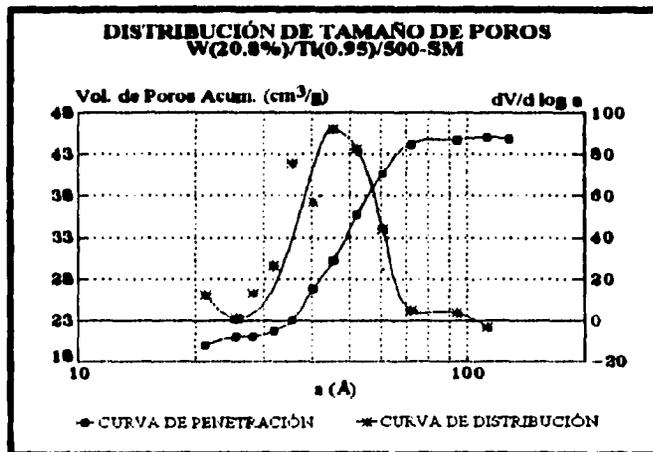
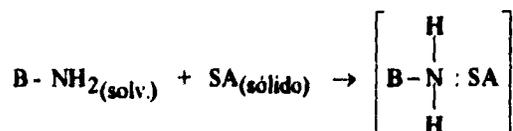


Figura D.1. Curva de volumen acumulativo y distribución de tamaño de poro para el catalizador W(20.8%)/Ti(0.95)/500-SM.

E. MEDICIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL, MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.

El principio de la medición de la Máxima Fuerza de Acidez (MFA) se basa en el equilibrio de adsorción de la n-butilamina (NBTA) en un sólido, lo cual se podría representar de la siguiente manera:



Donde:

B , es un n-butil.

SA son los sitios ácidos del sólido.

(solv.) es el solvente utilizado (acetonitrilo).

Al agregar pequeñas cantidades de NBTA (la cual es una base) durante la titulación de la muestra, éstas se adsorberán sobre aquellos sitios ácidos (SA) más fuertes y a medida que la fuerza de estos crece la cantidad de NBTA en solución al equilibrio será menor; provocando con ello que el potencial medido no cambie y permanezca constante como se muestra en la *figura E.1.* donde se observa una curva típica de titulación para el catalizador W(2.8)/Ti(0.5)/300-SM.

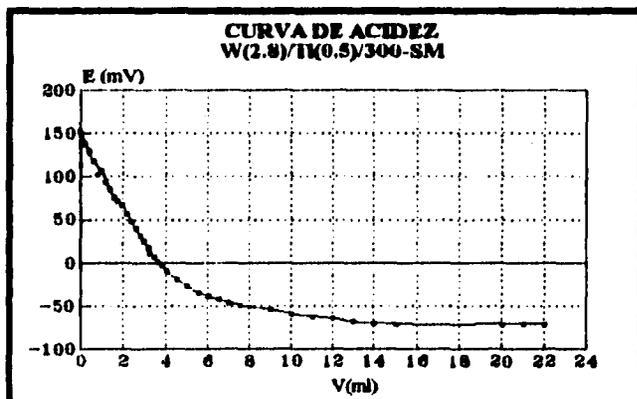


Figura E.1. Curva de Titulación Potenciométrica del catalizador W(2.8)/TK(0.5)/300-SM.

Para determinar entonces, el número total de sitios ácidos (NTSA) en base a lo anterior consideramos que para la solución de NBTa preparada (0.025 M) la molaridad y la normalidad de esta son iguales, debido a esto tenemos que:

$$NTSA = \frac{0.025 \left(\frac{\text{meq}}{\text{ml}} \right) * V_{\text{eq}} (\text{ml})}{P_m (\text{g.})} [=] \frac{\text{meq}}{\text{g.}}$$

Donde:

V_{eq} es el volumen equivalente (al cual el potencial de la solución ya no cambia).

P_m es el peso de la muestra (0.15 g. generalmente).

Por otro lado, conociendo el área específica del sólido al cual se determinó el NTSA, se puede conocer la densidad de los mismos mediante la siguiente relación:

$$DSA = \frac{NTSA \left(\frac{\text{meq.}}{\text{g.}} \right)}{S_g \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g.}} \right)} [=] \frac{\text{meq.}}{\text{m}^2}$$

Donde:

S_g es el área superficial de la muestra.

F. DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ SUPERFICIAL, MÉTODO: TPD.

Para determinar la cantidad de amoníaco desorbido bajo las condiciones de operación del equipo, se procedió según la técnica descrita por Castillo del Río [37]:

- Se hace fluir He, a través del equipo y del detector TCD.
- Después de un tiempo de estabilización, se cambia el flujo de He por el de la mezcla NH₃/He para determinar el cambio de concentración en el flujo de entrada y con ello las moles de NH₃ referidas al área del termograma obtenido.

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

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

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

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

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

Por lo tanto:

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

Mediante esta relación y conociendo el área de un termograma (mVcm) se conoce la cantidad de NH₃ desorbido para cada catalizador de acuerdo a lo siguiente:

$$A_{\text{termog.}} (\text{mVcm}) \cdot \frac{1 \text{ mmol NH}_3}{5.27 \text{ mVcm}} \cdot \frac{1}{P (\text{gcat.})} [=] \frac{\text{mmoles NH}_3}{\text{gcat.}}$$

Donde:

$A_{\text{termog.}}$ es el área de un termograma (TPD) en mVcm.

P es el peso del catalizador usado.

Para el caso de catalizadores con diferentes áreas superficiales tenemos que:

$$\text{NH}_3 (\text{desorb.}) \left(\frac{\text{mmoles NH}_3}{\text{gcat.}} \right) \cdot \frac{1}{S_g \left(\frac{\text{gcat.}}{\text{m}^2} \right)} [=] \frac{\text{mmoles NH}_3}{\text{m}^2}$$

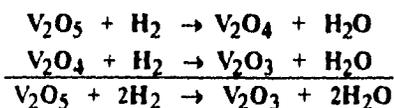
G. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE REDUCCIÓN TOTAL, MÉTODO: TPR.

DETERMINACIÓN DEL CONSUMO DE H₂.

La obtención de la cantidad de H₂ consumido a condiciones de operación del equipo es determinada mediante una señal absoluta, tomando como patrón de referencia una muestra de pentóxido de vanadio (V₂O₅), tal y como lo describe Peña Olguin [8]:

- Se pesan 0.25 g. pentóxido de vanadio (grado reactivo).
- Se precalcina la muestra por cuatro horas para efectuar una oxidación y limpieza total de la muestra.
- Además se hace un pretratamiento "in situ" por una hora con aire seco a un flujo de 25 ml./min. y temperatura de 500 °C.
- Se enfría la muestra por medio de una corriente de Ar hasta alcanzar la temperatura ambiente.
- Se hace la reducción de la muestra por medio de una mezcla de gases de H₂/Ar (70/30), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min., velocidad de carta de 10 cm./h. y calibración del TCD al 50%, 150 mA, 10 mV.

Para la reducción del V₂O₅ cuya reacción se muestra a continuación, se obtiene un pico simétrico y característico en el termograma de TPR donde se observa que por cada mol de V₂O₅ se consumen 2 moles de H₂.



Entonces, si se puede medir la cantidad de H₂ consumido por unidad de área (mVcm) de cada termograma es posible relacionar la cantidad de H₂ consumido para una muestra de soporte o catalizador y con ello determinar el grado de reducción de los mismos.

La *Tabla G.1.* muestra dos corridas de calibración con la muestra patrón, sus condiciones de operación y los resultados obtenidos para los consumos de H₂:

CORRIDA No.	W_{V₂O₅} (mg.)	F_{MISCL} ($\frac{ml}{min}$)	A_{termog.} (mVcm)	mmoles de V₂O₅	Consumo de H₂ (mmoles)	A_{H₂} ($\frac{mVcm}{mmol H_2}$)
1	258.9	25.84	31.5269	1.42	2.85	11.08
2	250.4	24.70	29.3519	1.38	2.75	10.66

Tabla G.1. Corridas de calibración para el equipo TPR.

Los cálculos ejemplificados para la Corrida No. 1 son los siguientes:

$$W_{V_2O_5} = 0.2589 \text{ g} = 258.9 \text{ mg}$$

$$PM_{V_2O_5} = 181.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

La cantidad de V₂O₅ utilizada se determina como sigue:

$$\frac{1 \text{ mmol } V_2O_5}{181.9 \text{ mg}} \cdot 258.9 \text{ mg} = 1.4233 \text{ mmoles } V_2O_5$$

Donde el consumo de H₂ es obtenido como:

$$\frac{2 \text{ mmoles } H_2}{1 \text{ mmol } V_2O_5} \cdot 1.4233 \text{ mmoles } V_2O_5 = 2.8466 \text{ mmoles } H_2$$

Relacionando este consumo con el área bajo la curva del termograma obtenido para la muestra patrón se llega a la relación siguiente:

$$A_{H_2} = \frac{31.5269 \text{ mVcm}}{2.8466 \text{ mmoles } H_2} = 11.08 \frac{\text{mVcm}}{\text{mmol } H_2}$$

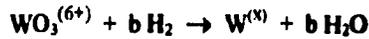
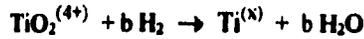
Donde por cada 11.08 mVcm de área (del termograma) se consume una mmol de H₂.

Para el cálculo del consumo de H₂ para cualquier termograma TPR se tiene que:

$$A_{\text{termog.}} (\text{mVcm}) \cdot A_{H_2} \left(\frac{\text{mmoles } H_2}{\text{mVcm}} \right) [=] \text{ mmoles } H_2$$

DETERMINACIÓN DEL GRADO DE REDUCCIÓN.

Las ecuaciones generales de reducción se presentan a continuación:



Donde:

b es el coeficiente estequiométrico del H₂ definido como:

$$b = \left(\frac{\text{mmoles de H}_2}{\text{mmoles de Ti ó W}} \right)$$

x es la valencia final definida como: x = (6 - 2b) para el W y

$$x = (4 - 2b) \text{ para la Ti.}$$

La *Tabla G.2.* muestra los resultados teóricos de valencia y de coeficiente estequiométrico para los casos de reducción de la Ti y del W:

REACCIÓN	b (teórica)	x (teórica)
$\text{Ti}^{(4+)} + 1/2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}^{(3+)} + 1/2\text{H}_2\text{O}$	1/2	3+
$\text{Ti}^{(4+)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}^{(2+)} + \text{H}_2\text{O}$	1	2+
$\text{Ti}^{(4+)} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Ti}^{(0)} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	0
$\text{W}^{(6+)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{W}^{(4+)} + \text{H}_2\text{O}$	1	4+
$\text{W}^{(6+)} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{W}^{(2+)} + 2\text{H}_2\text{O}$	2	2+
$\text{W}^{(6+)} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W}^{(0)} + 3\text{H}_2\text{O}$	3	0

Tabla G.2. Valores teóricos obtenidos para los coeficientes estequiométricos y las valencias de la Ti y el W en la reacción de reducción.

De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, observamos en los termogramas correspondientes, que el soporte TiO₂/Al₂O₃ presenta reducción de las especies de titania. Tomando como base la cantidad oxidada de TiO₂ se realizaron los siguientes cálculos para conocer la cantidad tanto de Ti como de W que fue reducida.

Tomandose como base de cálculo 1g. de soporte tenemos:

$$1 \text{ (g.)} \cdot 2.8E18 \left(\frac{\text{átomos de W}}{\text{m}^2} \right) \cdot Sg \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g.}} \right) \cdot \left(\frac{\text{moles W}}{6.023E23 \text{ átomos W}} \right) = 4.65E-6 \cdot Sg [=] \text{ moles W}$$

$$\text{moles de WO}_3 = 4.65E-6 (Sg)$$

donde Sg es el área superficial.

Mediante el peso molecular del WO₃ (PM_{WO₃}) se obtiene su masa presente en el catalizador:

$$4.65E-6 \cdot Sg \text{ (moles WO}_3) \cdot 232 \left(\frac{\text{gWO}_3}{\text{mol WO}_3} \right) = 1.08E-3 \cdot Sg [=] \text{ gWO}_3$$

Por otra parte, los gramos de catalizador se obtiene de :

$$g_{\text{cat.}} = g_{\text{sop.}} + g_{\text{WO}_3} = 1 + 1.08E-3 \cdot Sg$$

Para conocer cuantos gramos de soporte (w), hay en 0.25 g. de catalizador tenemos que:

$$g_{\text{cat.}} = 0.25g = w \cdot (1 + 1.08E-3 \cdot Sg)$$

Despejando w tenemos que los miligramos de soporte son:

$$w = \left(\frac{0.25}{1 + 1.08E-3 \cdot Sg} \right) \cdot 1000$$

Para el caso de un soporte mixto (TiO₂/Al₂O₃) y sabiendo que la alúmina no presenta reducción significativa tenemos que:

$$w (g_{\text{sop}}) = g_A + g_T \tag{1}$$

Donde:

g_A y g_T son los gramos de TiO₂ y de Al₂O₃ respectivamente.

Sustituyendo las moles de titania (M_T) y de alúmina (M_A) definidas como: $M_i = \frac{g_i}{PM_i}$ en la ecuación dada para la relación molar del soporte obtenemos:

$$R = \frac{M_T}{M_T + M_A} = \frac{\left(\frac{g_T}{80 \text{ (gT/mol)}} \right)}{\left(\frac{g_T}{80 \text{ (gT/mol)}} + \frac{g_A}{120 \text{ (gA/mol)}} \right)} \quad (2)$$

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones (1) y (2) y despejando gT tenemos que:

$$g_T = \frac{80 \cdot w}{\left(\frac{102}{R} \right) - 22}$$

Mientras que M_T (en mmoles) se obtiene como:

$$M_T = \frac{80}{\left(\frac{102}{R} \right) - 22}$$

Para la determinación del número de mmoles de WO_3 (M_w) en 0.25 g. de catalizador, los cálculos se realizaron de acuerdo al tipo de impregnación que se empleó.

Impregnación Sucesiva. Partiendo del cálculo de las mmoles de MTA contenidas en 4 g. de catalizador (ver Apéndice B) se procede a la determinación de la cantidad en mmoles de WO_3 como se muestra a continuación, tomando como ejemplo al catalizador que contiene una carga de 1.4 átomos de W/nm²:

$$M_w = 0.1898 \text{ mmoles MTA} \cdot \frac{0.25 \text{ g}_{cat.}}{4 \text{ g}_{cat.}} \cdot \frac{12 \text{ mmoles } WO_3}{1 \text{ mmol de MTA}} = 0.1424 \text{ mmoles } WO_3$$

Impregnación Simultánea. Partiendo del cálculo de los gMTA contenidas en 5 g. de catalizador (ver Apéndice B) se procede a la determinación de la cantidad en mmoles de WO_3 como se muestra a continuación, tomando como ejemplo al catalizador que contiene una carga de 1.4 átomos de W/nm²:

$$0.7015 \text{ gMTA} * \frac{1 \text{ mol MTA}}{2956.22 \text{ gMTA}} * \frac{1000 \text{ mmoles MTA}}{1 \text{ mol MTA}} = 0.0119 \text{ mmoles MTA}$$

$$M_W = 0.0119 \text{ mmoles MTA} * \frac{12 \text{ mmoles WO}_3}{1 \text{ mmol de MTA}} * \frac{0.25 \text{ gcat.}}{5 \text{ gcat.}} = 0.1424 \text{ mmoles WO}_3$$

Basándonos en lo anterior, los consumos de H₂ teóricos tanto para el WO₃ y la TiO₂ así como para el consumo total teórico se determinaron como se muestra en seguida:

$$(C_{H_2})_{Ti} = \frac{M_T}{2}$$

$$(C_{H_2})_W = M_W * 3$$

$$(C_{H_2})_{TEÓRICO} = (C_{H_2})_{Ti} + (C_{H_2})_W$$

Donde:

$(C_{H_2})_{Ti}$ es el consumo de H₂ teórico para la Ti.

$(C_{H_2})_W$ es el consumo de H₂ teórico para el W.

Finalmente el grado de reducción total (G.R.) se determinó en base a lo siguiente:

$$G.R. = \left[\frac{(C_{H_2})_{EXPERIMENTAL}}{(C_{H_2})_{TEÓRICO}} \right] * 100$$

H. CURVA DE CALIBRACIÓN DEL EQUIPO DE HDS DE TIOFENO.

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

En este caso, la reacción llevada a cabo fue la Hidrodesulfuración (HDT) de Tiofeno en la cual el producto de mayor interés es éste mismo componente. Por ello, se procedió de la siguiente manera:

1. Se prepararon dos soluciones de tiofeno/ CCl_4 con concentraciones de 1:10 y 2:10 respectivamente.
2. Se inyecta al cromatógrafo un volumen conocido de la primera solución y se anota el número de Conteos producidos, para tiofeno, por esta inyección.
3. Se continúan las inyecciones de las soluciones, aumentando la cantidad de moles de tiofeno inyectadas para obtener también un aumento en los Conteos del cromatograma.

Para obtener las moles inyectadas se parte de tiofeno puro con un peso molecular de $84.136 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$ y una densidad de $1.051 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$. La solución empleada se preparó de la siguiente manera:

$$1.051 \frac{\text{g}}{\text{ml}} * \frac{\text{mol}}{84.136 \text{ g}} = 0.01249 \frac{\text{moles TIOFENO}}{\text{ml}} = 12.49 \frac{\text{mmoles TIOFENO}}{\text{ml}}$$

Para una solución 1:10 de Tiofeno tenemos:

$$1 \text{ ml TIOFENO} * 12.49 \frac{\text{mmoles TIOFENO}}{\text{ml TIOFENO}} * \frac{1}{11 \text{ ml SOLUCIÓN}} = 1.14 \text{ M}$$

Si inyectamos 1 μl . de solución obtenemos:

$$1 \mu\text{l. SOLUCIÓN} * 1.14 \frac{\mu\text{moles TIOFENO}}{\mu\text{l. SOLUCIÓN}} = 1.14 \mu\text{moles de TIOFENO}$$

Para la solución 2:10 se procede de la misma manera obteniéndose entonces la curva de calibración que se muestra en la *figura H.1.*

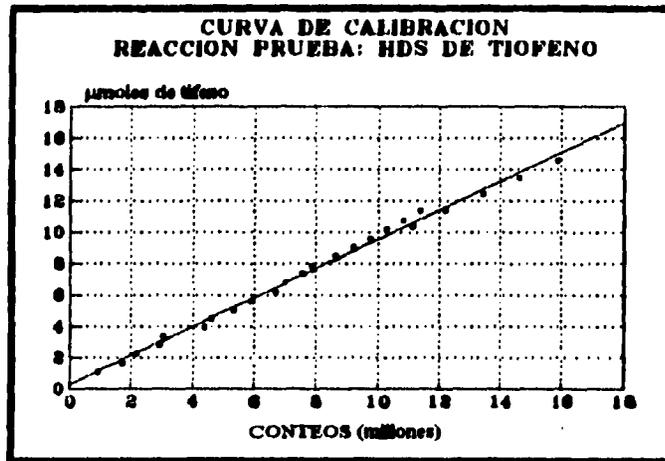


Figura H.1. Curva de calibración para la reacción de HDS de Tiofeno.

De la gráfica se tiene que la ecuación que nos representa la relación entre los Conteos y los μmoles de tiofeno esta representada por:

$$y = mx + b$$

$$\mu\text{moles TIOFENO} = m * \text{CONTEOS} + b$$

Donde, por regresión lineal obtenemos los siguientes parámetros: $r = 0.9976$

$$b = 0.3164$$

$$m = 9.2574E-7$$

Sustituyendo, en la ecuación de la línea recta tenemos finalmente que:

$$\mu\text{moles TIOFENO} = 9.2574E-7 * \text{CONTEOS} + 0.3164$$

En la cual, al sustituir los Conteos que se obtienen durante la reacción de HDS, obtendremos los μmoles de tiofeno producidas.

I. VELOCIDAD DE REACCIÓN Y TURNOVER (TOF).

VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Del balance de materia para un reactor diferencial tenemos:

$$-dF_A = R_A \cdot dW = F_{A0} \cdot dX_A$$

donde:

- F_{A0}, F_A son el flujo de entrada y salida del reactor respectivamente
 $\left(\frac{\text{mmoles A}}{\text{min.}} \right)$
- R_A es la velocidad de reacción $\left(\frac{\text{mmoles A}}{\text{g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.}} \right)$
- W es el peso del catalizador ($\text{g}_{\text{cat.}}$).
- X_A es la conversión a la salida del reactor.

Despejando R_A tenemos que:

$$R_A = \frac{F_{A0} \cdot dX_A}{dW}$$

Integrando para un reactor diferencial con $R_A = \text{cte}$ y si la conversión del Tiofeno a la entrada del reactor es cero, la ecuación se transforma en:

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

Donde para F_{A0} (flujo de alimentación del Tiofeno) se tiene:

$$F_{A0} = Q_{A0} \cdot C_0$$

donde:

- C_0 es la concentración total de la mezcla, definida como: $\left(\frac{P_{\text{TOT}}}{RT} \right)$
- Q_{A0} es el flujo volumétrico de Tiofeno ($\text{ml}_{\text{TIOFENO}}/\text{min.}$)

Así, Q_{Ao} se calcula en base a la fracción mol (Y_A) de Tiofeno y al flujo total (Q_T).

$$Q_{Ao} = Y_A \cdot Q_T$$

Para conocer ahora, la fracción mol de Tiofeno partimos de la siguiente relación:

$$Y_A = \frac{P^{\circ} \text{TIOFENO}}{P^{\circ} \text{TOTAL}} = \frac{P^{\circ} \text{TIOFENO}}{P_{\text{man}} + P_{\text{atm}}}$$

Para calcular la presión de vapor del Tiofeno se utiliza la ecuación de Antoine para una temperatura de 3 °C (temperatura del baño de hielo):

$$\ln P^{\circ} = A - \frac{B}{C - T(K)} = 16.0243 - \frac{2869.07}{276.15 - 51.8 \text{ K}} = 25.4301 \text{ mmHg}$$

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

$$F_{Ao} = (Q_T \cdot Y_A) C_o$$

$$Q_T = 20 \left(\frac{\text{ml MEZCLA}}{\text{min}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ lt MEZCLA}}{\text{ml MEZCLA}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} \right) = 3.33 \text{E} - 4 \frac{\text{lt MEZCLA}}{\text{seg}}$$

$$Y_A = \frac{25.4301}{P_{\text{man}} + 583} = \frac{25.4301}{P_{\text{TOT}}} \left(\frac{\text{mmHg}}{\text{mmHg}} \right)$$

$$C_o = P_{\text{TOT}} (\text{atm}) \cdot \frac{1}{276.15 (\text{K})} \cdot \frac{1}{0.08205} \left(\frac{\text{mol} \cdot \text{K}}{\text{lt} \cdot \text{atm}} \right) = 0.0441 \cdot P_{\text{TOT}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{lt}} \right)$$

$$F_{Ao} = 3.33 \text{E} - 4 \left(\frac{\text{lt MEZCLA}}{\text{seg}} \right) \cdot \frac{25.4301}{P_{\text{TOT}}} \left(\frac{\text{moles TIOF}}{\text{moles MEZCLA}} \right) \cdot 0.0441 \cdot P_{\text{TOT}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{lt}} \right)$$

$$F_{Ao} = 4.923 \text{E} - 7 \frac{\text{mol TIOFENO}}{\text{seg.}}$$

Finalmente, al introducir un valor en la ecuación de balance para un reactor diferencial obtenemos la siguiente expresión:

$$(-R_A) = 4.923E-7 + \frac{X_A}{W} [=] \frac{\text{mol TIOFENO}}{\text{gcat} \cdot \text{seg}}$$

Para obtener la conversión total (X_T) se tiene:

$$X_T = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0}$$

Donde:

n_A^0 son las μmoles iniciales.

n_A son las μmoles finales.

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

$$X_T = \frac{(mC^0 + b) - (mC + b)}{(mC^0 + b)} = \frac{m(C^0 - C)}{mC^0 + b}$$

Donde:

C^0 es la concentración total (concentración inicial).

C es la concentración del tiofeno (concentración final).

Si sustituimos los valores obtenidos en la curva de calibración del equipo (ver *Apéndice H*) en las ecuaciones de las moles iniciales y finales para después sustituir estas en la ecuación de conversión tendremos:

$$X_T = \frac{m(C_{TOT.} - C_{TIOF.})}{mC_{TOT.} + b} = \frac{9.2574E-7(C_{TOT.} - C_{TIOF.})}{9.2574E-7 * C_{TOT.} + 0.3164}$$

Donde:

C_{TOT} : son los Conteos iniciales (concentración inicial).

$C_{TIOF.}$ son los Conteos de Tiofeno (concentración final).

La cual nos proporciona la conversión de Tiofeno que se necesita para calcular la velocidad de reacción.

TURNOVER (TOF).

El TOF se define como una actividad intrínseca la cual nos permite comparar velocidades de reacción de catalizadores con diferentes áreas superficiales de soporte.

Partiendo de la velocidad de reacción para un reactor diferencial:

$$(-R_A) = 4.923E-7 * \frac{X_A}{W} [=] \frac{\text{mol TIOFENO}}{\text{gcat} * \text{seg}}$$

Y definiendo las siguientes relaciones para el TOF :

$$\text{TOF} = -R_A \left(\frac{\text{mol TIOF.}}{\text{gcat.} * \text{seg.}} \right) * N \left(\frac{\text{moléculas TIOF.}}{\text{mol TIOF.}} \right) * \frac{1}{C * 1E18} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{átomo W}} \right) * \frac{1}{Sg} \left(\frac{\text{g sop.}}{\text{m}^2} \right) * W \left(\frac{\text{gcat.}}{\text{g sop.}} \right)$$

La cual se presenta como se muestra a continuación:

$$\text{TOF} = \frac{-R_A * N * W}{C * 1E18 * Sg} [=] \frac{\text{moléculas TIOFENO}}{\text{átomos W} * \text{seg}}$$

Donde:

N es el número de Avogadro.

C es la carga de metal base (Tungsteno).

Sg es el área superficial del soporte (en el caso de los catalizadores preparados por Impregnación Simultánea, al no tener soporte esta área superficial será la del catalizador).

W es la relación de masa del catalizador al soporte, que se define como:

$$W = \frac{1 \text{ g}_{\text{sop.}} + X_{\text{gWS}_2}}{1 \text{ g}_{\text{sop.}}} = 1 + \frac{X_{\text{gWS}_2}}{\text{g}_{\text{sop.}}}$$

Para obtener los gramos de WS₂ se tiene que:

$$X_{\text{gWS}_2} = S_g \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{sop.}}} \right) \cdot C \cdot 1\text{E}18 \left(\frac{\text{átomos W}}{\text{m}^2} \right) \cdot \frac{1}{N} \left(\frac{\text{moles WS}_2}{\text{átomos W}} \right) \cdot \text{PM}_{\text{WS}_2} \left(\frac{\text{g}_{\text{WS}_2}}{\text{moles WS}_2} \right)$$

Si simplificamos obtenemos que:

$$X_{\text{gWS}_2} = \frac{S_g \cdot C \cdot \text{PM}_{\text{WS}_2}}{N} [=] \frac{\text{g}_{\text{cat.}}}{\text{g}_{\text{sop.}}}$$

Sustituyendo ahora en la ecuación de TOF definida anteriormente se tiene:

$$\text{TOF} = \frac{-R_A \cdot N}{C \cdot 1\text{E}18 \cdot S_g} \cdot \left(1 + \frac{S_g \cdot C \cdot 1\text{E}18 \cdot \text{PM}_{\text{WS}_2}}{N} \right)$$

Llegando finalmente a la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = -R_A \left(\frac{N}{C \cdot 1\text{E}18 \cdot S_g} + \text{PM}_{\text{WS}_2} \right) [=] \frac{\text{moléculas TIOFENO}}{\text{átomos W} \cdot \text{seg.}}$$

J. DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

Partiendo de la ecuación de velocidad de reacción:

$$R_A = k C_A^n$$

Sacando logaritmo natural a la ecuación anterior:

$$\ln R_A = \ln k + n \ln C_A$$

Ahora, si tomamos la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

y la sustituimos en la ecuación de velocidad de reacción obtenemos:

$$\ln R_A = \ln A - \left(\frac{E_a}{RT} \right) + n \ln C_A$$

Si se considera que el cambio de concentración, por ser un reactor diferencial es mínimo, entonces los siguientes términos pueden ser expresados de la siguiente manera:

$$\ln A + n \ln C_A = (C_A^n A)$$

Donde:

$$A C_A^n = A' = \text{cte} \Rightarrow \ln A' = \text{cte}$$

La velocidad de reacción entonces quedaría definida como:

$$\ln R_A = \ln A' - \left(\frac{E_a}{RT} \right)$$

Si ahora, graficamos el $\ln R_A$ vs. $(1/T)$ para cada catalizador, siendo T la temperatura de reacción, obtendremos una línea recta cuya pendiente nos dará la Energía de Activación correspondiente.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Gutiérrez Alejandro Aida, **TESIS:** " *Desarrollo de catalizadores de Hidrodesulfuración de W y Ni-W soportados sobre óxidos mixtos de TiO_2/Al_2O_3* ", Universidad Veracruzana, Poza Rica, Veracruz (1992).
2. Nishijima A., Shimada H., et. al., *Polyhedron*, Vol. 5, No. 1/2, pág. 243-247 (1986).
3. Masakazu Anpo, Takafumi Kawamura, et. al., *J. Phys. Chem*, Vol. 92, pág. 438-440 (1988).
4. Wei Zhaobin, Xin, Guo Xiexian, et. al., *Applied Catalysis*, Vol. 63, pág. 305-317 (1990).
5. F. J. Gil Lliambas, L. Bouyssieres, et. al., *Applied Catalysis*, Vol. 65, pág. 45-52 (1990).
6. Wei Zhaobin, Xin, Guo Xiexian, et. al., *Applied Catalysis*, Vol. 75, pág. 179-191 (1991).
7. J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, et. al., *Applied Catalysis*, Vol. 93, pág. 163-180 (1993).
8. Véase referencia 4.
9. Véase referencia 6.
10. Véase referencia 7.
11. Nava Mendoza Rufino, **TESIS:** " *Desarrollo y caracterización del soporte catalítico titanato de aluminio, sintetizado por la ruta sol-gel* ", Facultad de Química, UNAM, México (1990).
12. Tenorio López José Alfredo, **TESIS:** " *Preparación de catalizadores sobre soportes mixtos para reacciones de Hidrotratamiento* ", Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz (1991).
13. Estrada Gómez Roberto, **TESIS:** " *Hidrodesulfuración de Tiofeno utilizando catalizadores de molibdeno y níquel-molibdeno soportados en alúmina-titania* ", FES Cuautitlán, UNAM, Edo. de México (1992).
14. Véase referencia 1.
15. González Cruz Martha Eugenia, **TESIS:** " *Hidrotratamiento con catalizadores NiMo soportados sobre alúmina recubierta con titania* ", Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz (1993).
16. Absalón Vasco Silvia de Jesús, **TESIS:** " *Desarrollo de catalizadores de Hidrotratamiento W y NiW a partir de impregnación con tioales, soportados sobre óxidos mixtos TiO_2/Al_2O_3* ", Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos, Veracruz (1992).

17. *Véase referencia 1.*
18. Laboratorio de Catálisis y Fluidización, Edificio E, Facultad de Química, Lab. 225, Cd. Universitaria, México.
19. Smith J.M., " *Ingeniería de la Cinética Química* ", 2da. Ed., McGraw-Hill, México, (1977).
20. *Véase referencia 19.*
21. Cid Rudy and Pechi Gina, *Applied Catalysis*, Vol. 14, pág. 15 (1985).
22. Lemaitre J.L., " *Caracterización de catalizadores heterogéneos* ", Mc. Graw-Hill, México (1985).
23. Curtin T. y McMonagle, *Applied Catalysis*, Vol. 93, pág. 75 (1992).
24. Castillo del Río Marco Antonio, *TESIS: " Caracterización mediante técnicas de temperatura programada de catalizadores CoMo soportados en alúmina borada "*, Fac. Química, UNAM, México (1993).
25. López Cordero Rafael, et.al., " *Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y Actividad para HDS de catalizadores MoO₃/Al₂O₃* ", XI Simp. Iberoam. de Catálisis, Guanajuato, México (1988).
26. Peña Olguín Luisa Fernanda, *TESIS: " Caracterización de catalizadores por métodos de temperatura programada "*, FES Cuautitlán, UNAM, México (1993).
27. *Véase referencia 1.*
28. *Véase referencia 7.*
29. *Véase referencia 1.*
30. *Véase referencia 24.*
31. Referencia personal: M. en C. Luis Cedeño Caero. Laboratorio de Catálisis y Fluidización, Edificio E, Facultad de Química, Lab. 225, Cd. Universitaria, México.
32. *Véase referencia 25.*
33. *Véase referencia 7.*
34. *Véase referencia 1.*
35. *Véase referencia 1.*
36. *Véase referencia 19.*
37. *Véase referencia 24.*
38. *Véase referencia 26.*