

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA, PROCESOS E HIDRAULICA  
AREA DE INGENIERIA QUIMICA**

**ACTIVIDAD Y DESACTIVACION  
DE CATALIZADORES DE Ni  
SOPORTADOS EN OXIDOS MIXTOS  
DE ALUMINA Y TITANIA**

**TEMA DE TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA PRESENTA:**

**GUSTAVO PEREZ LOPEZ**

**ASESOR:**

**Dr. TOMAS VIVEROS GARCIA**

**JULIO DE 1997**

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo sólo pudo haber sido posible gracias a las enseñanzas y a la cooperación solidaria de los compañeros estudiantes del posgrado en Ingeniería Química en la UAM-Iztapalapa. Mi reconocimiento al M. en C. José Escobar Aguilar, de quien he aprendido el alto valor que guarda el empeño y la honestidad como investigador y como ciudadano del mundo. Asimismo, al M.I.Q. Angel Martínez Hernández, de quien admiro su pasión por el conocimiento y su entrega por alcanzarlo, y al M. en C. José Guadalupe Pacheco, noble ejemplo de disciplina y destreza. Mi agradecimiento a todos ellos por permitirme ser primero su discípulo y después su compañero.

También deseo agradecer la generosa e invaluable cooperación por parte del Dr. Antonio Monzón y del Dr. Juan Carlos Rodríguez, de la Universidad de Zaragoza, España, para la desarrollo del modelo de desactivación por deposición de coque. Gracias por su entusiasmo y su hospitalidad.

Gracias a la paciencia y confianza de mi asesor, el Dr. Tomás Viveros García, así como a su generosidad, fue posible llevar a cabo toda esta tarea. Siempre inconforme, siempre escrutador, siempre investigador.

---

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo de la Beca-Crédito de CONACYT (No. Becario 59833) para estudios de maestría. Asimismo, se agradece el apoyo de CONACYT a través del proyecto 400200-5-4472 A.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

DENOMINACION DE LA TESIS

ACTIVIDAD Y DESACTIVACION

DE CATALIZADORES DE Ni

SOPORTADOS EN OXIDOS

MIXTOS DE ALUMINA Y

TITANIA.

En México, D. F. se presentaron a las 12:00 horas del día 01 del mes de AGOSTO del año 1997 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ;

DR. J. ASCENCION MONTOYA DE LA FUENTE;

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA Y

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último se reunieron para proceder al examen de grado de

Maestro en: INGENIERIA QUIMICA

de GUSTAVO PEREZ LOPEZ

quien presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

APROBARLO

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



GUSTAVO PEREZ LOPEZ FIRMA DEL INTERESADO

REVISO



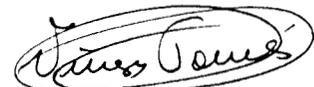
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES



DRA. MARGARITA VINIEGRA R. PRESIDENTE



DR. J. ASCENCION MONTOYA DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES VOCAL



DR. TOMAS VIVEROS GARCIA SECRETARIO

El suscrito Director de División de C.B.I. hace constar que las firmas que aparecen son auténticas y corresponden a los señores Miembros del Jurado cuyos nombres aparecen en esta acta.



DR. LUIS MIER Y TERAN C. DIRECTOR DE DIVISION

## CONTENIDO

	Agradecimientos	i
	Resumen	1
1.	Soportes de catalizadores metálicos	2
1.1	Materiales utilizados como soportes	2
1.2	Síntesis de precipitación y por sol-gel	3
2.	Oxidos mixtos como soportes de catalizadores metálicos	7
2.1	Diseño de catalizadores metálicos soportados	7
2.2	Definición del problema: uso de óxidos mixtos como soportes	7
2.3	Formulación de objetivos	8
3.	Metodología experimental	10
3.1	Preparación de catalizadores	10
3.1.1	Síntesis de soportes	10
3.1.2	Impregnación de agente activo	12
3.2	Caracterización de catalizadores	14
3.3	Desactivación por formación de coque en catalizadores de Ni: modelo de reactor integral con decaimiento de la actividad de pseudo primer orden	17
3.4	Desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni: modelo para reacciones en serie con decaimiento de las actividades $a_1$ y $a_2$ con órdenes $d_1$ y $d_2$ y fenilacetileno como agente precursor de coque	21
4.	Presentación y discusión de resultados	34
4.1	Area superficial de los soportes	34
4.2	Análisis térmico de los precursores de los soportes	36
4.3	Estructura cristalina de los soportes	47
4.4	Microscopía electrónica de barrido de los soportes	53
4.5	Actividad de los catalizadores de Ni	67
4.6	Resultados experimentales de la desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni y aplicación de los modelos de desactivación	75
4.7	Discusión general de resultados	114
5.	Conclusiones y comentarios	120
5.1	Conclusiones	120
5.2	Comentarios	124
6.	Referencias	126
	Apéndice	129
	Primer programa	130
	Segundo programa	137

## RESUMEN

Mediante el estudio de las interacciones que el soporte tiene con el agente activo en el desempeño de los catalizadores es posible obtener información que permita lograr mejoras en sus características, en forma fundamental en la actividad y selectividad. La desactivación es un fenómeno el cual se ha estudiado, primordialmente, desde la perspectiva de los cambios generados en los sitios activos durante el proceso catalítico por el efecto de múltiples causas (envenenamiento, sinterizado, formación de coque), quedando en segundo término el efecto del soporte en la desactivación. De acuerdo con cada tipo de soporte, así como de su ruta de preparación, es posible obtener formulaciones para soportes de catalizador con determinadas propiedades. La meta en este trabajo es obtener información sobre el efecto de la formulación de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de alúmina y titania, y obtener conclusiones al respecto, utilizando para dicho fin la hidrogenación parcial de fenilacetileno, monitoreando la actividad, la selectividad y la velocidad de desactivación por deposición de coque. Los resultados experimentales obtenidos en el presente trabajo permiten observar efectos significativos en la estructura cristalina y en la textura de alúmina pura, de titania pura y de óxidos mixtos con relaciones atómicas Al/Ti=25 y Al/Ti=10, sintetizados por precipitación y por sol-gel. Se obtienen áreas superficiales BET superiores para los materiales sintetizados por sol-gel (359-426 m<sup>2</sup>/g) sobre de los materiales precipitados (247-268 m<sup>2</sup>/g). También, se observan diferencias en las estructuras cristalinas por difracción de rayos X, tanto por el método de síntesis como por efecto de la composición de los soportes. Mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial, se obtiene información respecto de los mecanismos de conformación estructural de los precursores de óxidos sintetizados durante la calcinación, siendo bayerita la estructura de los precursores de alúmina y óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> sintetizados por precipitación, y boehmita la estructura correspondiente a los precursores sintetizados por sol-gel. Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se observa la morfología de las superficie de los óxidos, siendo la característica principal la conformación de conglomerados de partículas, con diferencias notables en la compactación de estos conglomerados en función del método de preparación. Respecto a la actividad catalítica, se observan diferencias en la velocidad de reacción y en la selectividad durante la hidrogenación de fenilacetileno entre 25 y 100°C, en catalizadores de Ni impregnado en los óxidos sintetizados. Para los óxidos precipitados, se observa que la velocidad de reacción más alta se obtiene para el sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo el patrón de comportamiento en función del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>>Al/Ti=10>Al/Ti=25, mientras que el rendimiento a estireno es del 100% para Al/Ti=25 entre 25-100°C. Para el caso sol-gel, la velocidad de reacción disminuye de acuerdo al siguiente orden: Al/Ti=10>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Al/Ti=25>TiO<sub>2</sub>, siendo nuevamente el óxido mixto Al/Ti=25 el que presenta el mejor rendimiento a estireno. En cuanto a la de desactivación, se ensayan los mismos catalizadores de Ni en la hidrogenación de fenilacetileno a 300°C. Nuevamente, se observan efectos de la composición del soporte en el desempeño catalítico, tanto en la velocidad de desactivación como en la selectividad a estireno. Para el análisis de los resultados de desactivación, se recurre a un modelo que considera dependencia con la concentración del agente precursor de coque, y órdenes de desactivación  $d_1$  y  $d_2$  para las actividades  $a_1$  y  $a_2$  de las reacciones en serie, con constantes cinéticas de pseudo-primer orden  $k_1$  y  $k_2$ , y constantes de desactivación  $k_{D1}$  y  $k_{D2}$ . Para los materiales precipitados, el catalizador soportado en el óxido mixto Al/Ti=10 presenta el mejor comportamiento selectivo ( $k_1/k_2=16.9$ ,  $k_{D1}/k_{D2}=2.303$ ), mientras que en los catalizadores soportados por sol-gel destaca el óxido mixto Al/Ti=25 ( $k_1/k_2=16.9$ ,  $k_{D1}/k_{D2}=2.303$ ).

## 1. Soportes de catalizadores metálicos

### 1.1 Materiales utilizados como soportes

#### Alúmina

La alúmina representa uno de los materiales de soporte de mayor importancia comercial y sus métodos de preparación y sus propiedades tienen una amplia difusión. Las alúminas de alta área superficial (100-600 m<sup>2</sup>/g) son preparadas generalmente por la descomposición térmica de hidróxidos de aluminio perfectamente cristalizados o por vía de la precipitación de geles coloidales. Este último proceso de síntesis proporciona alúminas con áreas superficiales y porosidades controladas, dependiendo de los métodos de síntesis [1]. Los precursores de alúmina son a saber: gibsita, bayerita y norstrandita del grupo de los trihidróxidos de aluminio; y boehmita como óxido-hidróxido de aluminio. Es posible encontrar en la naturaleza a algunos de estos precursores, pero dado el interés en el diseño de materiales con características controladas siempre se preferirá el uso de métodos sintéticos. Los métodos de preparación de estos precursores son variados, pero se pueden englobar de manera general como precipitaciones alcalinas de soluciones acuosas de aluminio. Dependiendo de la síntesis y de los reactivos utilizados, es posible manipular la conformación del precursor sintetizado. Una vez que son deshidratados los precipitados de hidróxidos de aluminio, se obtiene una extensa variedad de formas cristalinas de la alúmina, en relación directa con la cristalinidad del precursor y de la vía de deshidratación.[2]

Las alúminas más comúnmente utilizadas como soporte catalítico son las denominadas de la serie gamma:  $\gamma$ -alúmina y  $\eta$ -alúmina. Ambas poseen estructura espinela, la cual consiste en un arreglo tetragonal ligeramente distorsionado: cada celda unitaria se construye con el empaque de 32 átomos de oxígeno y de 21 1/3 iones aluminio distribuidos en 24 posiciones catiónicas, quedando vacantes 2 2/3 sitios. La  $\gamma$ -alúmina representa una estructura cristalina más estructurada comparada con la  $\eta$ -alúmina, donde es común encontrar fallas en el arreglo. En la práctica, suelen encontrarse en forma de mezclas, dado que dependiendo de la ruta de síntesis y del o los precursores utilizados, pueden estar presentes varias formas.

GIBSITA	BOEHMITA	BAYERITA
BOEHMITA(450 K)	$\gamma$ (720 K)	BOEHMITA(450 K)
$\chi$ (520 K)	$\theta$ (1020 K)	$\eta$ (500 K)
$\kappa$ (1170 K)	$\alpha$ (1470 K)	$\theta$ (1120 K)
$\alpha$ (1470 K)		$\alpha$ (1470 K)

Tabla 1.1.- Formas cristalinas de la alúmina dependientes del precursor. Formas sintetizadas, en forma secuencial, por calcinación en aire a la temperatura que se indica.

## Titania

La titania existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. Su síntesis se puede realizar de acuerdo a los siguientes métodos [1]:

- a) Métodos hidrolíticos: Se obtienen hidrogeles de ácido titánico en medio acuoso a temperatura ambiente y se calcinan, transformándose en titania, generalmente en la forma de anatasa, acompañada de una considerable pérdida de área superficial. Otro medio es la precipitación alcalina de soluciones de Ti (IV). Los precipitados que se obtienen cuando se adicionan OH a las soluciones de Ti (IV) deben considerarse como  $\text{TiO}_2$  hidratado y no como verdadero hidróxido [28]. Este material es anfotérico y se disuelve en NaOH concentrado.
- b) Métodos pirogénicos: El tetracloruro de titanio o el tetra isopropóxido de titanio se hidroliza en una flama de hidrógeno-oxígeno o se oxida directamente a 1000-1200 K. Ambos procesos producen anatasa, pero puede obtenerse rutilo en el proceso de oxidación directa.
- c) Método sol-gel: Mediante la hidrólisis ácida ó básica de alcóxidos de Ti, para su posterior condensación. El alcoholgel se seca y calcina para obtener xerogeles o aerogeles con áreas superficiales entre 100 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , o superiores dependiendo del método de preparación [61].

La anatasa y el rutilo forman un arreglo cristalino tetragonal, mientras que la brookita forma un arreglo ortorrómbico. La unidad estructural para las tres formas es un octaedro de  $\text{TiO}_6$  [1] y la variedad en cada una de las estructuras cristalinas se debe a diferencias en el arreglo del octaedro. La cristalinidad del rutilo se determina mediante los planos (110), (100) y (101), de los cuales el plano (110) representa el 60 % de la superficie. En el caso de la anatasa, el plano (100) presenta mayor densidad atómica, y por lo tanto caracteriza a esta fase de la titania. Los estados de oxidación del titanio (+3 y +4) hacen que la titania manifieste cambios significativos en su estructura al ser sometida a reducción, promovándose la formación de fases cristalinas no estequiométricas.

### 1.2 Síntesis de soportes por precipitación y por sol-gel.

Se reportan para soportes de alúmina y titania que es posible controlar las propiedades texturales dependiendo del método de preparación [8,20,61], conjugado con otras variables experimentales (como la temperatura de calcinación). Respecto al método de precipitación, el factor primordial a controlar es el pH en la síntesis del promotor. De acuerdo con los resultados reportados para la alúmina [2], la naturaleza cristalina del promotor (precipitado) es uno de los factores que controla las características texturales finales después de la calcinación: tanto el área superficial como el tamaño de poro dependen directamente de la especie formada como precipitado, que para el caso de la alúmina se trata primordialmente de pseudo-boehmita y bayerita. Lo mismo aplica para el caso de la titania. En cuanto al método sol-gel, existe un mayor número de variables a controlar: las relaciones agua/alcóxido, ácido/alcóxido, solvente/alcóxido y la temperatura de síntesis, y las condiciones de secado y calcinación. Se ha comprobado experimentalmente [51] que las propiedades texturales de los materiales sintetizados por esta vía son sensibles a las condiciones de preparación antes citadas.

Respecto a mezclas de alúmina-titania sintetizadas por precipitación o sol gel [9], se tiene conocimiento de que existen serias diferencias para uno y otro método respecto a la distribución de los promotores en el conjunto de la red cristalina, por lo que es factible suponer un efecto importante en la ruta de síntesis para los óxidos mixtos. Sobre todo, si se considera que la titania tiene como característica química particular el cambio del estado de oxidación del titanio de +4 a +3 a altas temperaturas y por acción de agentes reductores, lo que explica, entre otros fenómenos, el efecto de interacción metal-soporte. Si se tienen en cuenta dichas propiedades de la titania, se espera que dependiendo de su distribución en la estructura cristalina del óxido mixto, se presenten interacciones con la fase activa en la medida de la dispersión del Ti en la matriz del óxido mixto. Entonces, es de interés comparar ambos métodos de síntesis, para determinar el efecto en su comportamiento interactivo. La relación atómica Al/Ti es otra de las variables a controlar en la síntesis de los óxidos mixtos. Para el caso de alúmina y titania puras, utilizadas como soporte, se tiene conocimiento de su comportamiento interactivo [1]. Es de interés explorar el uso de  $\text{TiO}_2$  como aditivo en la formulación del soporte con base en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dado que se trata de un material que presenta propiedades interesantes como soporte (*vgr.* mayor selectividad respecto a catalizadores soportados en alúmina [7, 8]). La formulación (es decir, la relación Al/Ti), permite la obtención de un arreglo cristalino del soporte con una mayor o menor dispersión de los átomos de titanio.

### 1.3 Catalizadores de Ni en hidrogenación-deshidrogenación

De entre los elementos de transición, el Ni, Pt, Pd, Rh, Ir y Ru constituyen los metales más utilizados en la elaboración de catalizadores experimentales e industriales en hidrogenación. Otros elementos utilizados para este fin han sido el Cr, Mo, W, Cu, y Zn. El Ni destaca como uno de los agentes activos más utilizados. Por su actividad, se le clasifica como un hidrogenante fuerte, capaz de saturar dobles y triples enlaces, así como al anillo bencénico, con baja selectividad [30]. Los catalizadores de Ni se fabrican en forma de partículas metálicas finamente divididas, mediante la reducción de NiO precipitado, ya sea como Ni puro o dispersado en un soporte.

En cuanto a los catalizadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se han publicado investigaciones sobre los efectos de la calcinación, temperatura de reducción y flujo de agente reductor en materiales con diferentes contenidos de Ni, y concluyen sobre las condiciones bajo las cuales se optimiza la dispersión del agente activo sobre el soporte [5, 12, 14, 29]. Del mismo modo para el Ni/ $\text{TiO}_2$  así como para sistemas similares donde, además, se presenta el fenómeno de interacción metal soporte fuerte [1, 32, 54]. En general, el Ni tendrá alguna forma de interacción con el material que lo soporta. La calcinación y la reducción a la que son sometidos estos materiales para su preparación, provoca transformaciones no sólo de la fase activa, sino también genera la formación de interfases del tipo  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  o  $\text{NiTiO}_3$ . Dependiendo del grado de dispersión del agente activo (y por ende, del tamaño de cristal metálico) así como del potencial de interacción química entre el Ni y el soporte, se presenta en mayor o menor medida alguna forma de interacción con el soporte. Como se reporta en las referencias arriba citadas, la interacción de la fase activa con el soporte afecta el nivel de actividad del catalizador. Uno de los sistemas clásicos para el estudio del fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI) lo constituye el Ni/ $\text{TiO}_2$ , el cual se asocia al hecho de que el Ti puede modificar su estado de oxidación (de +4 a +3, con la formación superficial de especies  $\text{TiO}_{2-x}$ ) durante la operación o activación del catalizador, la cual se realiza en atmósferas fuertemente reductoras.

En la hidrogenación y deshidrogenación no se presenta efecto alguno por variaciones en el tamaño y morfología de los cristales metálicos [10]. Pero en cuanto al efecto del soporte (sobre todo en la desactivación) es preponderante considerar las condiciones a las cuales el cristal estará expuesto, tanto con los reactivos como con el soporte. Los métodos utilizados para la preparación de precursores de catalizadores metálicos soportados [12], se resumen a continuación, haciendo énfasis en la ventajas y desventajas de cada método:

a) Coprecipitación: Involucra la precipitación simultánea de los precursores del soporte y fase activa, en forma de nitratos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, etc. Como ventaja principal se encuentra la obtención de un mezclado íntimo del precursor metálico y del soporte, logrando una alta dispersión de la fase activa tanto en el seno del catalizador como en la superficie. Como desventaja se puede citar la conformación de sistemas con deficiencias en su grado de reducción, como es el caso de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde por este método es factible un bajo rendimiento en la formación de Ni metálico, debido a la formación de aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), la cual se favorece por la dispersión del Ni en el seno del material.

b) Impregnación: Consiste en la humectación o mojado de un material soporte, con una solución iónica del precursor metálico. El solvente de la solución se elimina por secado. Cuando la cantidad de solución corresponde al volumen poroso del soporte, el método se denomina de impregnación incipiente. Sus ventajas principales son: simplicidad, bajo costo y cargas metálicas reproducibles. Presenta desventajas en la obtención de fases activas dispersas (sobre todo para grandes contenidos metálicos). Se recomienda en la obtención de catalizadores netamente superficiales con baja carga metálica.

c) Impregnación húmeda: También se denomina de intercambio iónico. En esta técnica existe una afinidad química de la superficie del soporte, con el precursor iónico del metal a impregnar, presente en una solución que se pone en contacto con el soporte. Suele utilizarse en la síntesis de catalizadores netamente superficiales con alta dispersión del agente activo sobre el soporte. Dependiendo del sistema metal-soporte, pueden existir problemas en la reproducción de catalizadores con la misma de carga metálica.

d) Descomposición de compuestos organometálicos: Esta técnica es generalmente empleada para la obtención de catalizadores con tamaño de cristal metálico aun menores que los obtenidos con precursores iónicos (nitratos, cloruros), con el uso de precursores organometálicos, los cuales además suelen descomponerse a temperaturas inferiores. Sin embargo, no es un método sencillo y dependiendo del sistema a formular, pueden existir dificultades para obtener el tamaño de cristal deseado.

e) Deposición química de coloides metálicos: En esta técnica, se depositan partículas metálicas sobre el soporte suspendiendo a ambos en un solvente. Generalmente se obtienen tamaños de cristal superiores a los obtenidos por otras técnicas.

f) Deposición de vapores metálicos: Mediante esta técnica se elimina la presencia de agentes secundarios en la preparación (solventes, iones, etc.) que alteren la distribución de la fase activa o que modifiquen físicamente la superficie del soporte. Esta técnica presenta atractivas ventajas como son la deposición de la fase activa en estado de oxidación cero (siempre que no reaccione con

agentes oxidantes de la superficie), eliminando la activación a elevadas temperaturas (que involucra problemas de sinterizado) obteniendo materiales con un alto control en la dispersión del agente activo. Su limitante principal radica en el uso de equipo de ultra alto vacío, por lo que se limita para la síntesis de materiales para la investigación y no para catalizadores industriales.

Es de interés observar los efectos de la dinámica soporte-cristal en la actividad y en la desactivación, y para garantizar lo anterior se elige el método de impregnación que permita la mejor dispersión del agente activo en la superficie del soporte. Para lo cual se hará uso del método de impregnación húmeda. La elección del método de impregnación orienta al experimento a uno netamente superficial (como es de interés para el caso de catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación), evitando la interferencia de los efectos del metal en la red cristalina interna del soporte.

## 2. Óxidos mixtos como soportes de catalizadores metálicos

### 2.1 Diseño de catalizadores metálicos soportados

Para los catalizadores metálicos soportados, la elección del soporte constituye una condición de diseño de importancia. La investigación relacionada con el desempeño de los catalizadores para hidrogenación parcial se ha orientado, entre otros temas, a la obtención de una mayor selectividad de los catalizadores tradicionales, a saber: paladio o platino soportados en alúmina [6]. El uso y combinación de óxidos como soportes es prácticamente novedosa [7]. Es un hecho bien conocido las ventajas que presenta la alúmina respecto a la titania como soporte. En cuanto a la elección de metal, suelen preferirse metales nobles como el paladio por su selectividad [4]. Un candidato alternativo para la síntesis de catalizadores de hidrogenación lo constituye el Ni, el cual tiene la desventaja de presentar menor selectividad. Sin embargo, se cuenta con información que indica un importante control de la selectividad utilizando titania y alúmina-titania como soportes y Ni como agente activo [8]. Tanto la actividad como la selectividad, así como la formación de carbono depositado en la superficie catalítica, están en relación directa con el tipo de soporte utilizado (sumado al método de preparación y a las condiciones de síntesis, como la temperatura de calcinación). Entonces, es de interés investigar sobre el efecto que la formulación de óxidos mixtos de alúmina y titania tiene en el desempeño catalítico.

### 2.2 Definición del problema: uso de óxidos mixtos como soportes

El atractivo principal de la investigación sobre el uso de óxidos mixtos como soportes de catalizadores de Ni, se centra en obtener un catalizador que proporcione ventajas respecto a los tradicionales (y de alto costo) utilizados en la hidrogenación selectiva ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Es de interés caracterizar diferentes mezclas alúmina-titania y concluir respecto a la viabilidad de este tipo de soportes, considerando que se debe obtener alta actividad, buena selectividad y baja velocidad de desactivación por deposición de coque. Las variables experimentales a considerar son:

- 1) Método de síntesis del soporte: precipitación y sol gel
- 2) Para cada método, existen condiciones de síntesis que modifican las características texturales de los soportes: principalmente, pH para el método de precipitación, relaciones de reactivos y temperatura para sol-gel.
- 3) Temperatura de calcinación, con lo cual se controlan características texturales como el área superficial.
- 4) Método de impregnación, naturaleza y cantidad de agente activo soportado.
- 5) Relaciones atómicas Al/Ti a emplear.

El planteamiento experimental debe orientarse a observar el efecto en la manipulación de una o dos variables, manteniendo fijas el resto de las condiciones experimentales. Se formulan los objetivos teniendo en cuenta el listado anterior de variables experimentales a controlar.

## 2.3 Formulación de objetivos

### Objetivo general

Determinar los efectos en la actividad catalítica y en la desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni, utilizando como soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , sintetizados por el método de precipitación y por el método sol-gel.

### Objetivos particulares:

A) Sintetizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 mediante los métodos de precipitación y sol-gel, y caracterizar fisicoquímicamente a estos materiales para determinar: área superficial, estabilidad térmica, estructura cristalina, y textura.

B) Analizar los resultados de esta caracterización fisicoquímica para obtener información respecto a los efectos que en sus propiedades estructurales, texturales y de estabilidad térmica tienen los métodos de precipitación y sol-gel en la preparación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10., así como los efectos de la relación atómica Al/Ti de los óxidos mixtos.

C) Impregnar estos materiales con Ni y utilizarlos como catalizadores en la hidrogenación selectiva de fenilacetileno, con la finalidad de determinar la actividad y la desactivación por deposición de coque.

D) Analizar los resultados de la caracterización catalítica para concluir respecto a los efectos que en la actividad y en la desactivación por deposición de coque tienen los métodos de preparación de los soportes (precipitación y sol-gel), así como los efectos de la formulación de óxidos mixtos utilizados como soportes

Tomando como guía principal de la investigación el observar los efectos de la formulación Al/Ti y de la vía de síntesis de los soportes, se establecen las siguientes restricciones experimentales:

a) Síntesis de soportes de alúmina, titania y alúmina-titania por los métodos de precipitación y sol-gel.

b) Se sintetizan óxidos mixtos con relaciones atómicas Al/Ti = 25 y Al/Ti = 10.

c) Para la síntesis de soportes por precipitación se recurre al método reportado por Rodríguez *et al.* [9]. La variable principal a controlar es el pH de precipitación, el cual se fija para todos los casos en 10, con la finalidad de obtener bayerita en los precursores de alúmina, y anatasa para la titania.

d) Para el caso de la síntesis de sol-gel se recurre al método reportado por J.A. Montoya *et al.* [8], que coincide con la técnica reportada por Rodríguez *et al.* [9], e incluye las modificaciones reportadas por Escobar *et al.* [38].

- e) La temperatura de calcinación de los soportes se fija en 600 °C, con un tiempo de 6 h.
- f) Impregnación del agente activo (Ni) por el método de impregnación húmeda a pH constante (pH=5), con la finalidad de garantizar una alta dispersión del agente y con ello hacer posible que el metal presente interacción con el soporte en fenómenos como la actividad, la selectividad y la velocidad de desactivación [1, 3, 5, 6, 8, 12, 29].
- g) La actividad catalítica, selectividad, y velocidad de desactivación se medirán mediante la hidrogenación parcial del fenilacetileno. Es de interés observar la evolución del avance de reacción y de la distribución de productos (estireno y etilbenceno) para evaluar el comportamiento de los diferentes prototipos catalíticos y concluir sobre el efecto que tiene la formulación del soporte en el desempeño catalítico.

### 3. Metodología experimental

#### 3.1 Preparación de catalizadores

##### 3.1.1 Síntesis de soportes

###### A. Método de precipitación

###### Reactivos:

- Cloruro de Titanio  $\text{TiCl}_4$  (Aldrich), peso específico = 1.726, 99.9 % pureza.
- Cloruro de Aluminio (Aldrich)
- Solución 2N de HCl
- Solución 1:1 vol. de  $\text{NH}_4\text{OH}$

###### Método:

- a) Se preparan soluciones 0.5M de Al y 0.5M de Ti con los cloruros respectivos, utilizando como solvente la solución 2M de HCl.
- b) Con estas soluciones, se preparan mezclas tales que cumplan con las relaciones de óxidos mixtos a obtener. Por ejemplo, para la relación Al/Ti=25, por cada volumen de solución de titanio son necesarios 25 volúmenes de solución equimolar de aluminio; y para la relación Al/Ti=10, por cada volumen de solución de titanio son necesarios 10 volúmenes de solución equimolar de aluminio.
- c) En un vaso de precipitados de un litro se agregan 100 ml de agua desionizada y se ajusta el pH a 10 con unas cuantas gotas de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- d) Se procede a la adición simultánea, gota a gota, de la solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y de la solución resultante de la mezcla de soluciones de Al y Ti de acuerdo con lo indicado con el inciso (b). La adición se realiza con agitación vigorosa, a temperatura ambiente, manteniendo el pH=10 durante toda la adición. El volumen de solución de cloruros depende de la cantidad de alúmina, titania y óxidos mixtos a sintetizar.
- e) Una vez concluida la adición, se deja reposar el precipitado sin agitación por 24 horas. Este precipitado constituye el precursor del soporte catalítico, consistente en hidróxidos de aluminio, titanio, o de ambos para el caso de óxidos mixtos. Posteriormente, se procede a filtrar el precipitado, y someterlo a cuatro lavados de: 50 ml de solución 1:1 de  $\text{NH}_4\text{OH}$  más 50 ml de agua desionizada (volúmenes por cada 5 gr de soporte sintetizados).
- f) Después de los lavados, el precipitado se deja en reposo durante 24 horas, permitiendo que el exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se evapore a temperatura ambiente. Se procede al secado del precursor a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Se preserva una muestra del precursor seco para someterla a análisis termogravimétrico.
- g) La calcinación se realiza con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}$  por minuto, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación deseada. Para el caso de este estudio, la calcinación se verifica a  $600^\circ\text{C}$ , durante seis horas. Durante la calcinación, el precursor se transforma de hidróxidos de aluminio y titanio a los respectivos óxidos, con desprendimiento de agua.

## B. Método Sol-Gel

La síntesis de alúmina, titania y sus óxidos mixtos puede llevarse a cabo mediante la técnica SOL-GEL. Aquí se reproduce la técnica reportada por Montoya *et al.* [8], que coincide con la técnica reportada por Rodríguez *et al.*[9], e incluyendo las modificaciones reportadas por Escobar *et al.*[38]. La síntesis consiste en la obtención de precursores de óxidos mediante hidrólisis de alcóxidos de aluminio y titanio. Estos, suelen ser reactivos fácilmente hidrolizables, por lo que son sensibles a la humedad del ambiente, por lo que se recomienda un manejo cuidadoso en atmósfera inerte, libre de humedad. En cuanto a los mecanismos de reacción involucrados en esta síntesis, se da una explicación más detallada en el capítulo 4 de este trabajo, de acuerdo con la información publicada por Livage y Sánchez [17] y otros autores [9, 18, 19].

### Reactivos:

- Isopropóxido de titanio (Aldrich)
- Trisecbutóxido de aluminio (Aldrich)
- Solución 2M de HNO<sub>3</sub>
- Alcohol isopropílico (Baker)
- Agua desionizada

### Método

- a) De acuerdo con la técnica de Montoya *et al.*, se utilizarán la siguientes relaciones molares de reactivos:
  - H<sub>2</sub>O/Alcóxido= 20 (30 para óxidos mixtos)
  - HNO<sub>3</sub>/Alcóxido= 0.2
  - ALCOHOL/Alcóxido=65.1
- b) Se utilizará como reactor un matraz de 1000 ml, perfectamente limpio y libre de humedad. Se adiciona al reactor el volumen de alcohol de acuerdo a las relaciones molares indicadas en el inciso (a).
- c) La adición de los alcóxidos al alcohol se realiza en atmósfera inerte, libre de humedad. El volumen de alcóxido de igual forma debe cumplir con lo indicado en el inciso (a).
- d) Se instala el reactor en un baño para controlar la temperatura de síntesis (0°C), con agitación. Se procede a la adición, gota a gota, de una mezcla de agua desionizada y solución 2M de HNO<sub>3</sub>, tal que cumplan con las relaciones molares antes indicadas.
- e) Durante la adición, la solución alcohol-alcóxido va tornándose en un SOL, con apariencia similar a una solución jabonosa. Dependiendo de la síntesis de que se trate, de las condiciones de reacción y de las relaciones molares utilizadas, se tendrá un determinado tiempo de gelación. Esta se manifiesta con la formación de un GEL, compacto y uniforme.
- f) Una vez formado el GEL, se suspende la agitación. Si aun no ha terminado la adición de agua, esta prosigue hasta su agotamiento. Si concluye la adición de agua sin la formación del GEL, se interrumpe la agitación y se espera en reposo.
- g) El sistema se deja en reposo durante 24 horas, a la temperatura de síntesis. Se vacía el contenido en un vaso de precipitados de un litro y se seca a vacío a temperatura ambiente durante 72 horas, o hasta la formación de un sólido poroso.

h) El producto de reacción consiste en el precursor de óxido, el cual contiene una gran cantidad de orgánicos y solvente. El precursor es sometido a calcinación para obtener óxido correspondiente, de acuerdo al programa de temperaturas ilustrado en la figura 3.1:

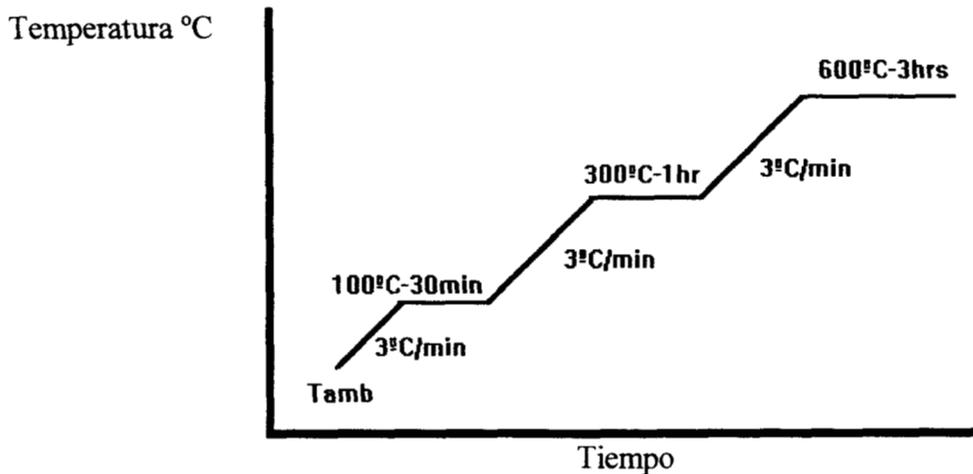


Figura 3.1: Programa de temperaturas para la calcinación de los soportes sintetizados por Sol-Gel.

### 3.1.2 Impregnación de agente activo

#### Método de impregnación húmeda

Esta técnica suele denominarse también de intercambio iónico. En ella se busca aprovechar las propiedades ácido-base de la superficie del soporte para lograr la adsorción del agente impregnante manteniendo en contacto al soporte con un volumen determinado y en exceso de solución iónica del agente impregnante. Las condiciones de impregnación modifican la carga y distribución del agente activo [13]. Se deben controlar: peso del soporte, concentración y volumen de solución impregnante, tiempo de impregnación (intercambio) y pH de impregnación. Por este método es posible sintetizar catalizadores de níquel soportados en alúmina y otros materiales. A comparación del método de impregnación incipiente, por este método se dificulta la obtención de catalizadores con un contenido específico de agente activo. Por el contrario, se tiene conocimiento de que esta técnica proporciona una mayor dispersión del agente en la superficie [12, 13].

Reactivos:

- Nitrato de níquel hexahidratado
- Material soporte: alúmina, titania, u óxido mixto Al/Ti

Método:

- a) El soporte debe consistir en un material estabilizado termicamente mediante una adecuada calcinación, y del cual se conoce su volumen poroso.

- b) El contenido total de níquel impregnado por esta técnica consiste en las contribuciones tanto del níquel adsorbido en la superficie del soporte, como de la del níquel depositado en el volumen poroso. Por lo tanto, el % peso de Ni impregnado estará en función de la concentración inicial de la solución de Ni. Así, es necesario obtener una curva de calibración experimental del contenido de Ni en el catalizador impregnado versus concentración inicial de solución de Ni.
- c) Las cantidades de Ni impregnado por efecto de volumen poroso y por efecto de adsorción en la superficie del soporte dependen de las propiedades texturales del material que como soporte se habrá de utilizar. La naturaleza del soporte regula su capacidad de adsorción, y su porosidad su capacidad volumétrica. Por lo tanto, para obtener una curva de calibración en la impregnación se deben mantener constantes tanto el peso del soporte, como el volumen de la solución de nitrato de níquel, el pH de la impregnación, así como el tiempo de contacto del soporte y la solución.
- d) Una vez realizada la impregnación, el soporte se filtra a vacío inmediatamente para eliminar cualquier exceso de solución de Ni. El soporte impregnado se somete a un secado con flujo de aire, a temperatura de 100°C. Posteriormente, se somete a calcinación calentando con una velocidad de 3°C/min hasta alcanzar 400°C, manteniendo esta temperatura durante dos horas y realizando esta operación en flujo de aire.
- e) La activación de los catalizadores se realiza de acuerdo con la metodología reportada por Bartholomew *et al.*, y en otras publicaciones [5, 14, 15]. Los catalizadores ya impregnados y calcinados, deben someterse a la acción reductora del hidrógeno libre de oxidantes. Para la activación de 50 a 100 mg de catalizador, este se pone en contacto con un flujo de 5 cc/min de H<sub>2</sub> e incrementando la temperatura a razón de 3°C/min desde la temperatura ambiente hasta alcanzar 230°C, manteniendo esta condición durante una hora, con la finalidad (de acuerdo con la literatura) de lograr el óptimo en la eliminación de la mayor parte de la humedad generada en la reducción del NiO a Ni metálico. El acabado final del estado de reducción se alcanza elevando la temperatura hasta 500°C, manteniendo el mismo flujo de hidrógeno y la misma temperatura durante 12 horas.

## 3.2 Caracterización de catalizadores

### A. Area superficial

Se realiza en equipo de adsorción de nitrógeno en un equipo Micromeritics modelo AccuSorb 2100E, mediante el método BET. Es posible observar una significativa diferencia en el área superficial debido tanto a la composición (relación Al/Ti) como a la ruta de síntesis. Para observar con facilidad este efecto, se prefijaron las condiciones experimentales que modifican el área superficial de los soportes, como son la temperatura de calcinación de los promotores ( $T=600$  oC, 6 h) y las variables de síntesis, como es el  $pH = 10$  para la síntesis por precipitación en todos los casos, y las relaciones de reactivos y temperatura para la síntesis por sol-gel. La naturaleza misma de los componentes de los óxidos mixtos utilizados presentan diferencias muy significativas en su área superficial. La alúmina presenta siempre mayores áreas superficiales que la titania, ambas puras. Dado que se utilizaron relaciones atómicas donde domina la presencia de aluminio ( $Al/Ti=25$  y  $Al/Ti=10$ ), es factible observar un papel preponderante de los precursores de la alúmina.

### B. Análisis térmico

Los precursores de los soportes se caracterizan por análisis termogravimétrico (TGA) y por análisis térmico diferencial (DTA) para observar la evolución termoquímica de la calcinación. El estudio se realiza en una balanza termogravimétrica STA 409 EP de NETZSCH. Los precursores consisten en una mezcla de hidróxidos de aluminio y titanio. Su naturaleza química depende de la ruta de síntesis y de las condiciones de reacción [16]. Durante la transformación por calcinación de los hidróxidos hasta obtener óxidos, se presentan diferentes etapas conforme se incrementa la temperatura. Estas etapas consisten en cambios fisicoquímicos específicos, como: la evaporación de solventes y de agua libre, formación de agua a partir de la interacción de radicales OH, evaporación y combustión de materia orgánica, desprendimiento de amoníaco, y cambios estructurales. Mediante TGA se identifican estas etapas como cambios en el peso de la muestra. Al mismo tiempo, con este análisis se puede concluir sobre la estabilidad térmica de los materiales. Estas transformaciones involucran, además, cambios energéticos que, de igual forma, son específicos de cada etapa fisicoquímica. Los cambios energéticos en la calcinación se identifican mediante el DTA. En el presente estudio, mediante el análisis térmico es posible observar el efecto de la ruta de síntesis y de composición de los óxidos mixtos en la naturaleza térmica de los precursores durante la calcinación.

### C. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona imágenes con las cuales es posible describir la morfología de los soportes y de los catalizadores [27]. Este estudio se realizó en un microscopio DSM-940 de ZEISS. En el caso que nos ocupa, se trata de observar la superficie de materiales predominantemente amorfos, salvo en caso de la titania, la cual presenta mayor cristalinidad. Mediante SEM es posible observar y describir los efectos en la textura atribuibles a la ruta de preparación y la composición de los óxidos mixtos.

#### D. Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica se basa en la aplicación de la ley de Bragg, haciendo incidir radiación X con una determinada longitud de onda sobre una muestra [33,34]. Dependiendo de los planos cristalinos del material y del ángulo de incidencia del haz de rayos X, se obtendrá la difracción del mismo. Mediante esta técnica es posible determinar el grado cristalino de una muestra, así como la identificación de las fases cristalinas presentes. La caracterización por DRX se realiza en un equipo Siemens D-500 para análisis de polvos. Tanto la composición, como la ruta de síntesis, tienen ingerencia en la conformación de la estructura cristalina de los soportes. En esta investigación, el estudio se limita a observar el efecto de la composición del soporte y de su vía de síntesis.

#### E. Actividad catalítica

Los catalizadores de hidrogenación pueden ensayarse con un número considerable de reacciones y con diversos propósitos. Para este estudio, se selecciona la hidrogenación parcial de fenilacetileno, con la finalidad de observar la velocidad inicial, la selectividad y la constante de desactivación. Se dispone el montaje del equipo cuyo diagrama de flujo se ilustra en la figura 3.2. El equipo consiste en un microrreactor de vidrio con diámetro de 6.3 mm y soporte de vidrio poroso donde se coloca el catalizador. El reactor de vidrio se conecta mediante tubería de acero inoxidable de 3.2 mm de diámetro a los medidores de flujo de los suministros de gases. El gas principal es hidrógeno prepurificado (99.9% de pureza, LINDE) el cual es sometido a remoción de trazas de humedad y de oxidantes mediante filtros de malla molecular y de metales activos. Esta corriente de hidrógeno se utiliza en las operaciones de activación del catalizador (reducción) así como en las pruebas de actividad catalítica (hidrogenación parcial de fenilacetileno). También se cuenta con suministros de nitrógeno químicamente puro para operaciones de purga y pasivación, así como aire seco para la calcinación de los precursores de catalizadores. A la salida del reactor, el efluente se conduce también por tubería de acero inoxidable hacia la toma de muestra para realizar muestreos en línea del sistema para su análisis en un cromatógrafo HP5790, el cual cuenta con una columna empacada con Carbowax 20M en Chromosorb 10%, de 3.0 metros de longitud y diámetro de 3.2 mm. El cromatógrafo opera isotérmicamente a 120°C, con temperatura para la zona de inyección de 140°C, y 200°C para el detector de conductividad térmica (TCD). El gas vector utilizado es helio cromatográfico con un flujo de 12 cc/min. El efluente de gases se desfoga a la atmósfera con las precauciones requeridas para el manejo del hidrógeno. Para determinar la velocidad de reacción, se opera el microrreactor con 20-100 mg de catalizador activado a una temperatura de reducción definida (500°C). Como alimentación al reactor se hace pasar una mezcla gaseosa de hidrógeno-fenilacetileno a temperatura de saturación conocida. La operación es continua. Las concentraciones de alimentación y salida del reactor se determinan cromatográficamente. Se puede considerar que el reactivo se encuentra muy diluido en la corriente de hidrógeno. El fenilacetileno es fácilmente hidrogenable, por lo que resulta idóneo para el estudio de selectividad, observando la conversión hacia estireno y etilbenceno.

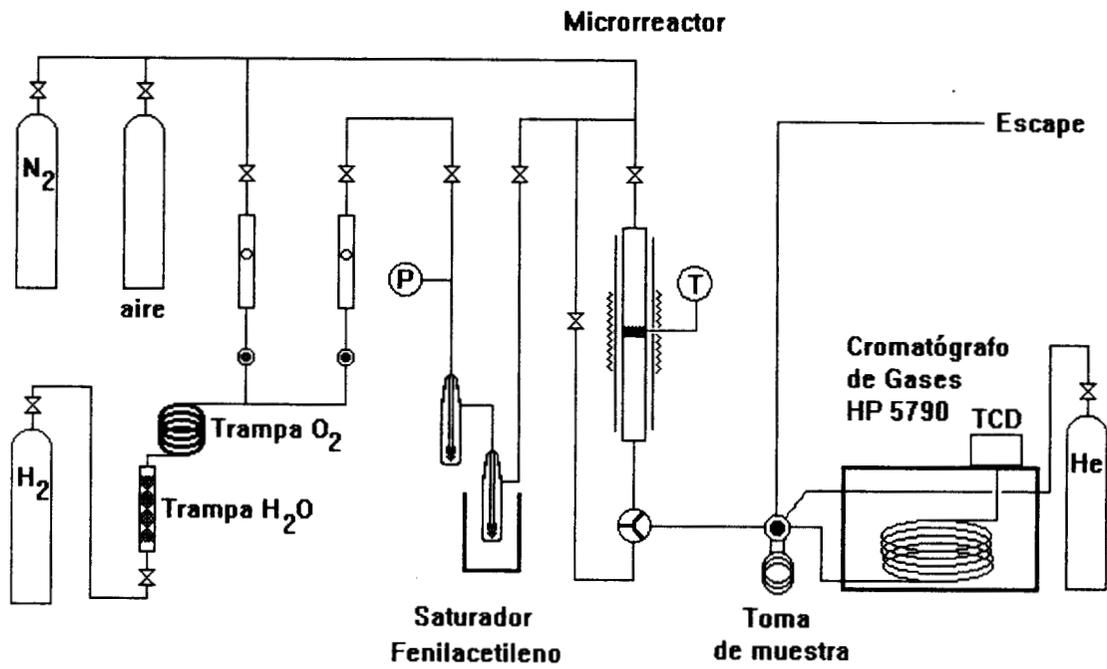


Figura 3.2: Diagrama de flujo del equipo para la medición de la actividad catalítica y desactivación por hidrogenación de fenilacetileno.

### 3.3 Desactivación por formación de coque en catalizadores de Ni: modelo de reactor integral con decaimiento de la actividad de pseudo primer orden.

La desactivación de catalizadores se atribuye a múltiples factores y se trata de un problema que acapara la atención de investigadores en múltiples disciplinas. Entre estos factores, uno de los más importantes consiste en la deposición de coque sobre los sitios activos del catalizador. Se han realizado investigaciones con la finalidad de modelar la desactivación considerando la influencia de cada una de las condiciones de operación en la formación de coque [22], y otorgar mayor certidumbre al diseño de reactores catalíticos. De acuerdo con esto, el modelamiento de la desactivación por deposición de coque se basa en la consideración de una serie de factores consecutivos o seriales, a saber: en la fase inicial, se considera la formación de recubrimiento de los sitios activos, secundado por el crecimiento de este recubrimiento, el cual, sufre transformaciones que dependen de la naturaleza del agente desactivante y de las condiciones de operación. El crecimiento continúa hasta lograr el bloqueo del poro y en los casos más extremos lograr el bloqueo de redes de poros. Así, las cinéticas intrínsecas de desactivación consideran tanto el número de sitios activos originales como la dinámica de cobertura de los sitios activos por el coque. La limitante principal de estas cinéticas radica en la imposibilidad de determinar el número de sitios cubiertos, por ello se recurre al uso de aproximaciones empíricas en función del tiempo. Por otro lado, estas expresiones son susceptibles de encontrar diferencias entre el modelamiento y el resultado experimental, sobre todo si se trata de reactores integrales donde los perfiles de temperatura y concentración provocan que la desactivación no sea uniforme. La introducción de un factor que incluya el efecto de la composición a la expresión clásica de la desactivación proporciona una mejor aproximación, no sin provocar un incremento en la dificultad numérica. En sí, esta expresión podría incluir tantos términos como fuesen necesarios a considerar para modelar el decaimiento de la actividad:

$$-\frac{da}{dt} = k_D \cdot f(C_i) \cdot a^n \dots \quad 3.3-0$$

Puede apreciarse en la ecuación 3.3-0 que además del término de concentración  $f(C_i)$ , se considera un efecto del orden de desactivación  $n$ , no necesariamente siempre igual a la unidad. La constante de desactivación  $k_D$  funciona como el elemento de proporcionalidad de la expresión de decaimiento de la actividad, y en forma general puede considerarse que engloba los efectos inherentes a la desactivación como las condiciones de operación (temperatura, presión, flujo de reactivos) y naturaleza del sistema (agente desactivante, tipo de sitio activo, tipo de soporte, condiciones de exposición, etc). Entonces, no debe perderse de vista que para hacer comparativa esta constante de desactivación para diferentes materiales debe estandarizarse las experiencias de desactivación. Existen otras vías de modelamiento, cuya finalidad es lograr una mejor aproximación a problemas prácticos más complejos, como es el caso de sistemas catalíticos donde es requerido el concurso de múltiples sitios de reacción y donde este tipo de modelamientos no son satisfactorios. Otro factor es la consideración del incremento en las limitaciones difusionales como consecuencia del crecimiento del recubrimiento carbonoso. En este estudio, es de interés indagar sobre el efecto de la composición del soporte en la desactivación. Dependiendo del soporte, se han encontrado diferencias tanto en la actividad como en la desactivación, atribuidas a interacciones metal-soporte, las cuales modifican los mecanismos de hidrogenación y desactivación. En el presente trabajo, la medida de la desactivación se hace utilizando las expresiones utilizadas por

Levenspiel [21], considerando que la reacción es de pseudo-primer orden, junto con decaimiento de la actividad también de primer orden e independiente de la concentración del reactivo o de los productos de reacción:

$$-\frac{dP_{FA}}{d\tau} = kP_{FA}a \quad 3.3-1$$

$$-\frac{da}{dt} = k_D a \quad 3.3-2$$

donde  $\tau = w/F_{FA0}$  es el tiempo espacial del reactor. Reordenando 3.3-1:

$$-\frac{dP_{FA}}{P_{FA}} = k \cdot a \cdot d\tau \quad 3.3-3$$

integrando la expresión 3.3-2, considerando que:

$$a(t=0) = 1 = a_0 \quad 3.3-4$$

tenemos

$$a = a_0 \exp[-k_D t] = \exp[-k_D t] \quad 3.3-5$$

sustituyendo 3.3-5 en 3.3-3 e integrando con  $P_{FA}(\tau=0) = P_{FA0}$ :

$$\ln \frac{P_{FA0}}{P_{FA}} = k \cdot \tau \cdot \exp(-k_D t) \quad 3.3-6$$

aplicando logaritmos y ordenando, considerando  $P_{FA} = P_{FA0}(1 - x_A)$ : □

$$\ln \ln \frac{P_{FA0}}{P_{FA}} = \ln \ln \left( \frac{1}{1 - x_{FA}} \right) = -k_D t + \ln(k \cdot \tau) \quad 3.3-7$$

donde:

$a, a_0$ : actividad y actividad inicial (adimensional)

$k_D$ : constante de desactivación,  $\text{hr}^{-1}$

$t$ : tiempo, hr

$x_{FA}$ : conversión de fenilacetileno (adimensional)

$P_{FA}, P_{FA0}$ : presión parcial y presión parcial en la alimentación de reactivo, atm

$w$ : peso de catalizador, g

$F_{FA0}$ : alimentación molar de reactivo al reactor,  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

$\tau = w/F_{FA0}$  tiempo espacial,  $\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

$k$ : constante cinética de primer orden,  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

Es decir, midiendo el avance de reacción respecto al tiempo, es posible determinar la constante de desactivación  $k_D$  como la pendiente de la recta de la ecuación 3.3-7, como se ilustra en la figura 3.3. Ahora bien, no debe perderse de vista que para el desarrollo de estas ecuaciones se han tomado medidas que restringen severamente al sistema, como son las consideraciones sobre los ordenes de reacción y el orden de la desactivación, así como la ausencia de efectos de transferencia de masa, o aquellos efectos asociados a la naturaleza del sistema, como es la textura del soporte, la distribución del agente activo y la fisicoquímica de la superficie del soporte.

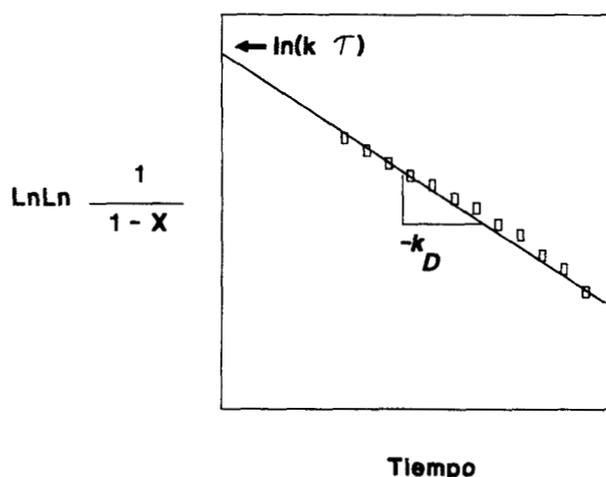


Figura 3.3: Determinación experimental de la constante de desactivación  $k_D$ .

Se sabe con certeza, que el fenilacetileno genera una desactivación notable [6, 7, 15], dependiendo de las condiciones de reacción (concentración inicial de reactivo y temperatura). Es menester ajustar estas condiciones para medir la velocidad de desactivación. Estas condiciones se enlistan en la tabla 3.1, y se obtuvieron de la exploración de las condiciones que permitieran la observación de la desactivación en un tiempo razonable (ocho horas de experimentación), y buscando eliminar efectos difusionales. La temperatura de operación está en concordancia con otras experiencias similares de desactivación reportadas en la literatura para experiencias de desactivación por deposición de coque [35].

Condiciones de Operación:	
Temperatura	300°C
Presión	atmosférica
Carga de catalizador	20 mg
Presión parcial de Fenilacetileno	4.8 Torr
Gasto volumétrico	5.4 cm <sup>3</sup> /seg

Tabla 3.1: Condiciones de operación para la determinación experimental de la constante de desactivación  $k_D$  mediante la hidrogenación de fenilacetileno

3.4 Desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni: modelo para reacciones en serie con decaimiento de las actividades  $a_1$  y  $a_2$  con ordenes  $d_1$  y  $d_2$  y fenilacetileno como agente precursor de la formación de coque.

En la sección anterior se expuso un método para la evaluación de la desactivación el cual se simplifica al considerar un régimen de decaimiento de pseudo primer orden descartando el efecto de la concentración del agente precursor de coque, evaluando una constante de desactivación. La utilidad de dicho modelo radica en su simplicidad y rápida aplicación, aunque por lo mismo, la información que proporciona se encuentra acotada a las fuertes limitaciones impuestas para su desarrollo. En la literatura se encuentran reportados modelos más desarrollados sobre la desactivación por formación de coque en la superficie catalítica [40-50], los cuales evalúan la desactivación tomando en cuenta que en la formación de coque participa un agente precursor M, el cual primariamente se adsorbe y desorbe de la superficie y requiere de un determinado número de sitios activos para la formación de una mol de especie primaria de coque, al mismo tiempo que puede requerir de un determinado número de moles del mismo agente precursor en la fase gas. También, considera que la dinámica catalítica superficial se afecta conforme avanza el recubrimiento de los sitios activos por el coque, por lo que la actividad de una reacción determinada se encuentra relacionada tanto por el número total de sitios activos libres (o disponibles) como por el número de sitios activos cercanos necesarios para la reacción.

En el presente trabajo, existe la necesidad de modelar la actividad en la hidrogenación del fenilacetileno y obtener una predicción de la distribución de productos, y por supuesto obtener los parámetros de la desactivación para su evaluación. Así, el planteamiento considera la hidrogenación parcial del fenilacetileno (FA) en exceso de hidrógeno, en una superficie catalítica con centros activos I, al mismo tiempo que se genera coque en la superficie sobre estos mismos sitios I, provocando la pérdida de la actividad del catalizador. Estos fenómenos se describen por la sucesión de las siguientes etapas:

Primero: adsorción-desorción de FA.-



Segundo: reacción en la superficie, donde participan  $m_1$  centros activos en la transformación de FA.-



Tercero: adsorción-desorción de estireno ( $ES_{(g)}$ ), permaneciendo adsorbido  $ES \cdot I$  en  $m_2$  centros activos.-



Cuarto: la especie ES·I remanente se hidrogena para obtener etilbenceno (EB), donde participan  $m_2$  centros activos en su formación.



Quinto: adsorción-desorción de etilbenceno.



En las etapas de adsorción-desorción se cumplen las correspondientes relaciones de equilibrio:

$$K_{FA} = \frac{C_{FA \cdot I}}{P_{FA} C_I} \quad 3.4-6$$

$$K_{ES} = \frac{C_{ES \cdot I}}{P_{ES} C_I} \quad 3.4-7$$

$$K_{EB} = \frac{C_{EB \cdot I}}{P_{EB} C_I} \quad 3.4-8$$

Para la formación de coque, se plantea una etapa de adsorción-desorción del agente precursor de coque (M):



el cual puede ser, en teoría, tanto un reactivo, como un producto o productos, o su combinación, ya sea que se trate de un mecanismo en serie, en paralelo, o en serie-paralelo de formación de coque. La siguiente etapa considera:



es decir, para la formación de la especie  $P_1I_h$ , definida como la primera forma de coque depositada, se requiere del concurso de  $n$  moles del precursor  $M$  en la fase gas, y de  $h$  sitios activos ocupados por  $M$  en la adsorción ( $h$  sitios vecinos), ocupando (desactivando) dichos  $h$  sitios. De la primera forma  $P_1I_h$  de coque depositado, este puede evolucionar a otras formas  $P_2I_h$ ,  $P_3I_h$ ,..., y se asume que estas son consecuencia una de la otra, ocupando los mismos  $h$  sitios activos ya desactivados. En cuanto a la etapa de adsorción-desorción del precursor de coque, se cumple con la respectiva relación de equilibrio:

$$K_M = \frac{C_{M \cdot I}}{P_M C_I} \quad 3.4-11$$

Para el número global de sitios activos ocupados por todas las formas de coque depositado, se puede escribir:

$$P \cdot I_h = \sum_i P_i \cdot I_h \quad 3.4-12$$

En cuanto a la velocidad de formación de coque, se escribe su expresión suponiendo que se encuentra controlada por la etapa de formación del primer precursor de coque:

$$\frac{dC_{P_1I_h}}{dt} = k_C P_M^n C_{M \cdot I}^h \quad 3.4-13$$

donde  $k_C$  es la constante cinética de formación de coque,  $P_M$ , la presión parcial del precursor de coque y  $C_{M \cdot I}$  la concentración de sitios ocupados en la adsorción del precursor. Aplicando (3.4-11), se puede re escribir (3.4-13):

$$\frac{dC_{P \cdot I_h}}{dt} = k_C P_M^{n+h} K_M C_I^h \quad 3.4-14$$

El balance de centros activos:

$$L = C_{FA \cdot I} + C_{ES \cdot I} + C_{EB \cdot I} + hC_{P \cdot I_h} + C_I \quad 3.4-15$$

donde  $hC_{P \cdot I_h}$  es la concentración de sitios activos ocupados por coque. Nótese que es necesario multiplicar por  $h$ , número de sitios activos involucrados en la formación de coque, dado que una mol de coque  $P \cdot I_h$  requiere del concurso de  $h$  sitios.

Además:

$L$ : concentración total de sitios activos (concentración inicial) mol de sitios activos/gr de catalizador

$C_I$ : concentración de sitios activos libres

$C_{FA \cdot I}$ ,  $C_{ES \cdot I}$ ,  $C_{EB \cdot I}$ : concentraciones de sitios activos ocupados en la adsorción de FA, ES y EB, respectivamente.

Despejando  $C_I$  en (3.4-15) y aplicando (3.4-6), (3.4-7) y (3.4-8):

$$C_I = L - K_{FA} P_{FA} C_I - K_{ES} P_{ES} C_I - K_{EB} P_{EB} C_I - hC_{P \cdot I_h} \quad 3.4-16$$

ordenando:

$$C_I = \frac{L - hC_{P \cdot I_h}}{1 + K_{FA} P_{FA} + K_{ES} P_{ES} + K_{EB} P_{EB}} = \frac{L - hC_{P \cdot I_h}}{1 + \sum_i K_i P_i} \quad 3.4-17$$

y ahora, a nivel superficie catalítica, se calcula la velocidad de reacción de FA, como la diferencia de velocidades de consumo y formación de dicha molécula, ecuación (3.4-2):

$$-r_{FA \cdot I} = kC_{FA \cdot I}^{m_1} - k'C_{ES \cdot I}^{m_1} = -r_{FA} \quad 3.4-18$$

o sea que se asume que la etapa de control en el consumo de FA es la reacción superficial de la especie adsorbida  $FA \cdot I$ , de acuerdo a la ecuación (3.4-2). Aquí,  $k$ ,  $k'$  son las constantes intrínsecas de reacción directa e inversa, y  $m_1$  el orden de reacción, y más propiamente, el número de sitios activos vecinos involucrados en la reacción de FA. Aplicando (3.4-6), (3.4-7) a (3.4-18):

$$-r_{FA} = C_I^{m_1} (kK_{FA}^{m_1} P_{FA}^{m_1} - k'K_{ES}^{m_1} P_{ES}^{m_1}) \quad 3.4-19$$

sustituyendo (3.4-17) en (3.4-19):

$$-r_{FA} = (L - hC_{P.I_h})^{m_1} \left( \frac{kK_{FA}^{m_1} P_{FA}^{m_1} - k'K_{ES}^{m_1} P_{ES}^{m_1}}{(1 + \sum_i K_i P_i)^{m_1}} \right) \quad 3.4-20$$

la expresión (3.4-20) se re-escribe para tiempo  $t=0$ , considerando las mismas condiciones de temperatura y composición  $T$  y  $P_j$  que para (3.4-20):

$$(-r_{FA})_{t=0} = (-r_{FAo})_{T,P_j} = (L)^{m_1} \left( \frac{kK_{FA}^{m_1} P_{FA}^{m_1} - k'K_{ES}^{m_1} P_{ES}^{m_1}}{(1 + \sum_i K_i P_i)^{m_1}} \right) \quad 3.4-21$$

lo anterior, con la finalidad de dividir (3.4-20) entre (3.4-21) y aplicar la definición de Levenspiel para la actividad. Nótese que a  $t=0$ , la concentración de coque  $hC_{P.I_h}=0$ . Así:

$$a_1 = \left[ \frac{-r_{FA}}{-r_{FAo}} \right]_{T,P_j} = \left( \frac{L - hC_{P.I_h}}{L} \right)^{m_1} \quad 3.4-22$$

entonces, la actividad de la reacción de hidrogenación de FA,  $a_1$ , está en función del número total de sitios activos, así como del número de sitios ocupados por coque depositado, y depende del número de sitios vecinos involucrados en la reacción del FA. Al mismo tiempo, puede describirse a la actividad  $a_1$  en su decaimiento de acuerdo a una expresión del tipo:

$$-\frac{da_1}{dt} = k_{D1} P_M^{\alpha_1} a_1^{d_1} = k_{D1} P_M^{\alpha_1} \left( \frac{L - hC_{P.I_h}}{L} \right)^{m_1 d_1} \quad 3.4-23$$

donde  $k_{D1}$  es la constante de desactivación asociada a la reacción de hidrogenación de FA, con un decaimiento de orden  $d_1$ , y proporcional a la presión parcial del precursor M con un orden  $\alpha_1$ . En la ecuación (3.4-14) se sustituye (3.4-17):

$$\frac{dC_{P_i h}}{dt} = \frac{k_C P_M^{n+h} K_M^h (L - hC_{P_i h})^h}{(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \quad 3.4-24$$

y derivando (3.4-22):

$$-\frac{da_1}{dt} = m_1 \frac{h}{L} \left( \frac{L - hC_{P_i h}}{L} \right)^{m_1-1} \frac{dC_{P_i h}}{dt} \quad 3.4-25$$

sustituyendo (3.4-24) en (3.4-25):

$$-\frac{da_1}{dt} = \frac{m_1 h k_C P_M^{n+h} K_M^h (L - hC_{P_i h})^h}{L(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \left( \frac{L - hC_{P_i h}}{L} \right)^{m_1-1} \quad 3.4-26$$

ordenando:

$$-\frac{da_1}{dt} = \frac{m_1 h L^{h-1} k_C P_M^{n+h} K_M^h}{(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \left( \frac{L - hC_{P_i h}}{L} \right)^{m_1-1+h} \quad 3.4-27$$

de inmediato, se puede inducir de la comparación entre (3.4-23) y (3.4-27) que:

$$k_{D1} = \frac{m_1 h L^{h-1} k_C K_M^h}{(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \quad 3.4-28$$

$$\alpha_1 = n + h$$

$$d_1 = \frac{m_1 - 1 + h}{m_1}$$

$$m_1 = \frac{h - 1}{d_1 - 1} \quad 3.4-29$$

Entonces, el orden de desactivación  $d_1$ , depende del número de sitios vecinos involucrados en la reacción principal  $m_1$ , así como del número  $h$  de sitios vecinos involucrados en la formación

de una mol de coque depositado. La constante  $k_{D1}$ , engloba los efectos de adsorción-desorción del precursor de coque  $K_M$ , e igualmente a los números  $m_1$  y  $h$ . Si se considera que la concentración máxima de coque es:

$$(hC_{P_i h})_{max} \rightarrow L = w_{Cmax} \quad 3.4-30$$

entonces:

$$k_{D1} = \frac{m_1 h (w_{Cmax})^{h-1} k_C K_M^h}{(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \quad 3.4-31$$

por lo que  $k_{D1}$  también involucra a la capacidad de formación de coque del catalizador, concentración máxima de coque,  $w_{Cmax}$ . Lo anterior supone que el catalizador es capaz de desactivarse completamente y alcanzar  $a_1 = 0$  a un tiempo determinado. Esto en la practica no siempre es cierto, ya que se reportan comportamientos de actividad residual después de alcanzar el máximo en la concentración de coque depositado [45,46].

De acuerdo a (3.4-4), a nivel superficie catalítica, se calcula la velocidad de reacción de ES adsorbido para la formación de EB:

$$-r_{ES-I} = k'' C_{ES-I}^{m_2} - k''' C_{EB-I}^{m_2} = r_{EB} \quad 3.4-32$$

o sea que en la formación de EB, se asume que la etapa de control es (3.4-4), o sea, la transformación en la superficie catalítica del estireno adsorbido.  $k''$  y  $k'''$  son las constantes intrínsecas de reacción directa e inversa y  $m_2$  el orden de reacción en la deshidrogenación-hidrogenación para la obtención de EB. De igual forma que para  $m_1$ , de  $m_2$  se puede decir que describe el número de sitios activos vecinos involucrados en la formación de EB·I. Aplicando (3.4-7), (3.4-8) y (3.4-17):

$$-r_{FA} = (L - hC_{P_i h})^{m_2} \left( \frac{k'' K_{ES}^{m_2} P_{ES}^{m_2} - k''' K_{EB}^{m_2} P_{EB}^{m_2}}{(1 + \sum_i K_i P_i)^{m_1}} \right) \quad 3.4-33$$

y con (3.4-33) se aplican los mismos criterios para evaluar la actividad de la reacción de formación del etilbenceno,  $a_2$ :

$$a_2 = \left[ \frac{r_{EB}}{r_{EB0}} \right]_{T,P_j} = \left( \frac{L - hC_{P.I_h}}{L} \right)^{m_2} \quad 3.4-34$$

Observando (3.4-22) y (3.4-34), se entiende que para ambas reacciones (3.4-2) y (3.4-4) se requiere o se hace uso de la misma población de sitios activos, que ambas se afectan por la formación de coque, pero se diferencian en el número de sitios involucrados en las respectivas reacciones de hidrogenación. Así:

$$\frac{L - hC_{P.I_h}}{L} = a_1^{1/m_1} = a_2^{1/m_2} = 1 - \frac{w_C}{w_{Cmax}} \quad 3.4-35$$

por tanto, deben interpretarse a  $a_1$  y  $a_2$  como actividades de sus reacciones correspondientes, las cuales involucran  $m_1$  y  $m_2$  sitios activos, respectivamente, y las cuales explotan una concentración original de  $L$  sitios activos, la cual se va mermando conforme se deposita de coque  $hC_{P.I_h}$ . Derivando (3.4-34):

$$-\frac{da_2}{dt} = m_2 \frac{h}{L} \left( \frac{L - hC_{P.I_h}}{L} \right)^{m_2-1} \frac{dC_{P.I_h}}{dt} \quad 3.4-36$$

sustituyendo (3.4-24) en (3.4-36):

$$-\frac{da_2}{dt} = \frac{m_2 h k_C P_M^{n+h} K_M^h (L - hC_{P.I_h})^h}{L(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \left( \frac{L - hC_{P.I_h}}{L} \right)^{m_2-1} \quad 3.4-37$$

ordenando:

$$-\frac{da_2}{dt} = \frac{m_2 h L^{h-1} k_C P_M^{n+h} K_M^h}{(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \left( \frac{L - hC_{P.I_h}}{L} \right)^{m_2-1+h} \quad 3.4-38$$

y de nuevo se puede escribir una expresión de decaimiento para la actividad  $a_2$  de la forma:

$$-\frac{da_2}{dt} = k_{D2} P_M^{\alpha_2} a_2^{d_2} = k_{D2} P_M^{\alpha_2} \left( \frac{L - hC_{P,1,h}}{L} \right)^{m_2 d_2} \quad 3.4-39$$

de la cual se puede inducir que:

$$k_{D2} = \frac{m_2 h L^{h-1} k_C K_M^h}{(1 + \sum_i K_i P_i)^h} \quad 3.4-40$$

$$\alpha_2 = n + h = \alpha_1$$

$$d_2 = \frac{m_2 - 1 + h}{m_2} \quad 3.4-41$$

$$m_2 = \frac{h-1}{d_2 - 1}$$

y dividiendo (3.4-28) entre (3.4-40) y (3.4-29) entre (3.4-41)

$$\frac{k_{D1}}{k_{D2}} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{d_2 - 1}{d_1 - 1} \quad 3.4-42$$

lo que otorga una expresión de dependencia entre  $k_{D1}$  y  $k_{D2}$ . La expresión (3.4-42) nos indica que al conocer la relación de constantes de desactivación se determina la relación de números de sitios activos participantes en las reacciones estudiadas.

A nivel de reactor integral, operando a las condiciones señaladas en la tabla 3.2-1, se obtienen las distribuciones en los productos de reacción, las cuales se utilizan en la evaluación de los parámetros de actividad y desactivación, para lo cual se aplican los siguientes criterios:

A).- Se consideran cinéticas de pseudo primer orden para las reacciones principales para simplificar la solución del sistema, pero se preservan las expresiones de decaimiento de las actividades  $a_1$  y  $a_2$ , con órdenes de desactivación  $d_1$  y  $d_2$ , y un efecto de pseudo orden uno de la presión del agente precursor de coque, asumiendo que el FA es el agente principal. El tiempo espacial es  $\tau$ .

B).- La hidrogenación de FA se considera prácticamente irreversible dadas la naturaleza del catalizador (Ni) y las condiciones de operación imperantes ( $T=300^\circ\text{C}$ , hidrógeno en exceso).

La reacción de hidrogenación parcial de FA se escribe:



los balances a resolver son:

$$-\frac{dP_{FA}}{d\tau} = k_1 P_{FA} a_1 \quad 3.4-44$$

$$\frac{dP_{ES}}{d\tau} = k_1 P_{FA} a_1 - k_2 P_{ES} a_2 \quad 3.4-45$$

$$\frac{dP_{EB}}{d\tau} = k_2 P_{ES} a_2 \quad 3.4-46$$

y la desactivación (decaimiento de  $a_1$  y  $a_2$  en función del tiempo  $t$ ):

$$-\frac{da_1}{dt} = k_{D1} P_{FA} a_1^{d_1} \quad 3.4-47$$

$$-\frac{da_2}{dt} = k_{D2} P_{FA} a_2^{d_2} = k_{D1} \left( \frac{d_1 - 1}{d_2 - 1} \right) P_{FA} a_2^{d_2} \quad 3.4-48$$

C).- En un primer algoritmo, se resuelve la expresión del consumo de FA y el decaimiento de  $a_1$ , evaluándose la constante cinética de pseudo primer orden  $k_1$ , la constante de desactivación  $k_{D1}$  y el orden de desactivación  $d_1$ . En un principio, los balances se resuelven con valores de  $k_1$ ,  $k_{D1}$  y  $d_1$  supuestos, aplicando el método de Runge-Kutta en el espacio del reactor a la expresión de velocidad de reacción de FA, de acuerdo con las siguientes expresiones:

Sea el paso  $q$ -ésimo del reactor, con una presión parcial de FA,  $P_{FA}$ , y una actividad  $a_1$  dadas:

$$f(P_{FA}, a_1) = k_1 \cdot P_{FA} \cdot a_1 \quad 3.4-49$$

y aplicando  $\Delta$  como tamaño de paso:

$$w_{11} = \frac{\Delta}{3} \cdot f(P_{FA}, a_1) \quad 3.4-50$$

$$w_{21} = \frac{\Delta}{3} \cdot f(P_{FA} + w_{11}, a_1) \quad 3.4-51$$

$$w_{31} = \frac{\Delta}{3} \cdot f\left(P_{FA} + \frac{1}{2}w_{11} + \frac{1}{2}w_{21}, a_1\right) \quad 3.4-52$$

$$w_{41} = \frac{\Delta}{3} \cdot f\left(P_{FA} + \frac{3}{11}w_{11} + \frac{9}{8}w_{31}, a_1\right) \quad 3.4-53$$

$$w_{51} = \frac{\Delta}{3} \cdot f\left(P_{FA} + \frac{3}{2}w_{11} + \frac{9}{2}w_{31} + 6w_{41}, a_1\right) \quad 3.4-54$$

y con estas expresiones se calcula la presión parcial de FA para el paso  $q+1$ :

$$P_{FA}^{q+1} \leftarrow P_{FA}^q + \frac{1}{2}(w_{11} + 4w_{41} + w_{51}) \quad 3.4-55$$

una vez calculada la presión parcial de FA, se calcula la actividad  $a_1$  por diferencias finitas:

$$a_1^{q+1} \leftarrow a_1^q + k_{D_1} \cdot P_{FA} \cdot (a_1^q)^{d_1} \cdot \delta \quad 3.4-56$$

donde  $\delta$  es el tamaño de paso en el tiempo. El algoritmo se repite desde  $q = 1$  hasta  $q = N$ , siendo  $N$  el número total de secciones en que se divide el reactor. Una vez terminado, se evalúa la diferencia entre la  $P_{FACal}$  de la sección  $N$ -ésima del reactor y el valor experimental  $P_{FAexp}$ . Esta diferencia constituye la función objetivo a minimizar:

$$F = \sum_{j=1}^Z (P_{FAexp} - P_{FAcalc})_j^2 \quad 3.4-57$$

donde  $j=1,Z$ , corresponde a cada uno de los puntos experimentales reportados. La corrección de los parámetros  $k_1$ ,  $k_{D1}$  y  $d_1$  se realiza mediante la estimación de una matriz de coeficientes  $Q$  tal que:

$$Q_{jk} = \sum_{i=1}^Z [D_j D_k]_i$$

$$j, k = 1, 3 \quad 3.4-58$$

donde el vector  $D$  se calcula en cada punto experimental  $i$  como la diferencia generada con un incremento infinitesimal  $\xi$  en cada uno de los parámetros  $\nu$ :

$$[D_j]_i = \frac{1}{\nu_j \xi} (Fu_i^{\nu_j(1+\xi)} - Fu_i^{\nu_j})$$

$$j = 1, 3 \quad 3.4-59$$

$$i = 1, Z$$

$Fu$  corresponde a la diferencia de presiones parciales de FA experimental menos la estimada por Runge-Kutta, evaluando  $Fu$  con los parámetros  $\nu$ , correspondientes a  $k_1$ ,  $k_{D1}$  y  $d_1$ , siendo  $\nu_j$  el parámetro a evaluar. La extensión de la matriz  $Q$  se calcula:

$$Q_{j,4} = - \sum_{i=1}^Z Fu_i^{\nu_j} \cdot D_j \quad 3.4-60$$

con la aplicación del método de Gauss-Jordan, se resuelve el sistema lineal correspondiente a la matriz  $Q$ , ubicándose en el vector  $Q_{j,4}$ ,  $j=1,3$ , las soluciones del sistema lineal. Así, la corrección de los parámetros se realiza de acuerdo a:

$$\nu_j = \nu_j + s \cdot Q_{j,4} \quad 3.4-61$$

donde  $s$  es un parámetro de corrección evaluado tal que proporcione el menor valor de la función objetivo (ecuación 3.4-57) con el conjunto de parámetros  $\nu$  y con el vector solución  $Q_{j,4}$ ,  $j=1,3$ , lo cual se realiza explorando  $s$  aplicando el método de Fibonacci. Una forma de evaluar la convergencia de la corrección de los parámetros consiste en considerar que el vector  $Q_{j,4}$ ,  $j=1,3$  es tan infinitesimal que:

$$\sum_{j=1}^3 \left| \frac{s \cdot Q_{j,4}}{v_j} \right| \leq \zeta$$

3.4-62

donde  $\zeta$  es el parámetro de salida. Esta expresión sirve para asegurar cada uno de los parámetros  $v$  ha sido ajustado de acuerdo a su correspondiente corrector en el vector  $Q_{j,4}$ ,  $j=1,3$ .

D. En un segundo algoritmo, se aplican las mismas ecuaciones descritas en el inciso C anterior, salvo que la evaluación de los parámetros  $v$  se reduce a  $k_2$  y  $d_2$ , utilizando la distribución experimental de presiones parciales de ES o de EB.

#### 4. Presentación y discusión de resultados

##### 4.1 Área superficial de los soportes.

En la tabla 4.1-1 se resumen los resultados de la determinación del área superficial por el método BET para los soportes sintetizados por precipitación y sol-gel. Se puede apreciar una notable diferencia en las áreas superficiales obtenidas de acuerdo con los métodos de síntesis. Se obtienen mayores áreas para materiales sintetizados por sol-gel, con respecto de los materiales sintetizados por precipitación. Lo anterior se atribuye a la diferencia en los mecanismos de síntesis de los precursores obtenidos por una vía u otra.

Soportes	Precipitados m <sup>2</sup> /g	Sol-Gel m <sup>2</sup> /g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	247	359
Al/Ti=25	260	426
Al/Ti=10	268	368
TiO <sub>2</sub> precipitada	46	
TiO <sub>2</sub> sol-gel calcinado sin flujo de aire		no detectable
TiO <sub>2</sub> sol-gel calcinado con flujo de aire		169

Tabla 4.1-1 Área superficial BET de los soportes sin impregnar, calcinados a 600°C/6 horas, sin flujo de aire

En la síntesis por precipitación, el mecanismo de formación es iónico, formando hidróxidos de aluminio y titanio en medio alcalino (pH=10 constante) con soluciones acuosas de Al y Ti (IV). La formación de estos hidróxidos es instantánea, manifestándose en la forma de un precipitado de color blanco. La naturaleza de este precipitado depende primordialmente del pH, como lo reportan Huang *et al.*[2], sin descartar los efectos de otros agentes, como son el tiempo de añejamiento, la naturaleza del precipitante, el lavado, secado y calcinación. La influencia del pH en la obtención de las diversas formas de precipitados de precursores se alúmina se resumen en la tabla 4.1.-2.

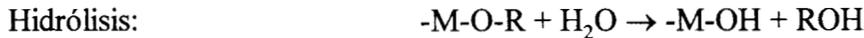
Temperatura °C	pH	PRECIPITADO
20	ca. pH 7	Pseudoboehmita
20	ca. pH 9	Bayerita
20	ca. pH 12	Gibbsita
>80	ca. pH 12	Boehmita Cristalina

Tabla 4.1-2 Formas cristalinas de los precursores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por precipitación de sales solubles de Al a diferentes pH. Tomado de Huang *et al.*[2].

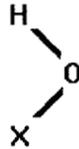
Durante el reposo del precipitado (24 horas), existe interacción de los radicales OH, formando conglomerados de hidróxidos de bajo peso molecular, que se manifiestan en la forma de un gel compacto. Este constituye el primer paso para la formación de un óxido amorfo. Con el secado y calcinación se genera una interacción más energética de los radicales OH, con la formación y desprendimiento de agua y la conformación del óxido de aluminio, predominantemente microcristalino. Para el caso de la titania por precipitación, a las condiciones de síntesis elegidas, se

obtienen anatasa y rutilo como las formas cristalinas presentes. El grado de cristalinidad es muy superior respecto a la alúmina y, por ende, presenta baja microcristalinidad.

Una descripción de los mecanismos de formación de los precursores de los óxidos sintetizados vía sol-gel de acuerdo a la información publicada por Livange y Sánchez [17] es la siguiente. La síntesis sol-gel se puede resumir en dos fases: la primera que consiste en la hidrólisis controlada del alcóxido disperso en forma de un sol con alcohol como solvente y la condensación de las especies hidrolizadas con alcóxido metálico remanente, ambas fases con formación de alcohol como subproducto:



En términos más extensos, se maneja como un conjunto de reacciones que involucran a la hidrólisis, la condensación y a un paso de formación de complejos, con mecanismo de sustitución nucleofílica del tipo II. Sea la especie:



donde X puede ser hidrógeno H, o un metal M, o un complejo L. Entonces, los mecanismos involucrados en la síntesis sol-gel se resumen en la figura 4.1-1:

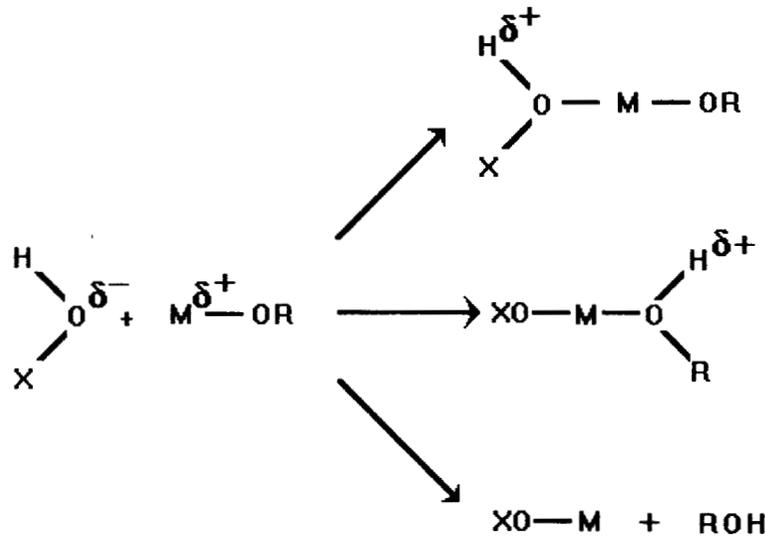


Figura 4.1-1: Vías de síntesis por sustitución nucleofílica en sol-gel (Livange y Sánchez [17]).

Como se puede apreciar, las posibilidades de extensión y complejidad de las síntesis son amplias. A comparación de la síntesis por precipitación, la capacidad de intrincación de los precursores resultantes y de los óxidos sintetizados por sol-gel es mayor. Las reacciones de hidrólisis y condensación (también denominada policondensación) se multiplican conforme se lleva a cabo el

mezclado del alcóxido, el agente hidrolizante y los productos de reacción en el solvente, de acuerdo a la figura 4.1-1. De acuerdo a Hench y West [51], conforme se incrementa las interconexiones de enlaces, se obtiene un sistema de partículas coloidales o SOL. El tamaño e interconexiones de los enlaces de las partículas del sol dependen del pH y de la relación agua/alcóxido, principalmente. Al paso del tiempo, las partículas coloidales comienzan a unirse unas con otras para conformar una red tridimensional que va conformando el GEL. Las características físicas del gel dependen en gran medida del tamaño de partícula del sol y del grado de interconexión (*cross-linking*) previos a la gelación. El gel se somete a añejamiento, secado, y calcinación. Dependiendo de las condiciones en que se verifiquen estas operaciones, serán las propiedades del óxido obtenido por este método. Por ejemplo, la policondensación continúa en el gel durante el añejamiento, presentándose efectos en la porosidad final del producto, así como en su resistencia mecánica. También, el secado provoca esfuerzos capilares considerables en poros, los cuales pueden afectar severamente la textura del producto final.

La síntesis sol-gel depende de más variables a comparación de la síntesis por precipitación. La temperatura de síntesis, las relaciones molares de los reactivos, las condiciones de hidrólisis-condensación, y las condiciones de secado y calcinación modifican la textura de los materiales sintetizados. Por ello, los resultados aquí presentados, siendo ya superiores en área superficial a los obtenidos por precipitación, pueden mejorarse mediante la optimización de la síntesis por sol-gel.

Para el caso de la alúmina sol-gel, se observa un área superficial superior (359 m<sup>2</sup>/g) a la obtenida por precipitación (247 m<sup>2</sup>/g). En cuanto a los óxidos mixtos, es interesante observar un comportamiento no lineal del área superficial respecto a la composición. Es decir, se esperaría una disminución del área superficial conforme se incrementara el contenido de titanio, dado que la titania presenta un área superficial menor. Sin embargo, los óxidos mixtos, tanto en precipitación como en sol-gel, presentan áreas superficiales superiores que sus respectivos componentes puros. Este efecto es más notable para los óxidos mixtos sintetizados por sol-gel, lo cual se atribuye a que esta síntesis involucra una combinación de átomos de Al, Ti y O con diferente grado de distribución en la cadena molecular del precursor resultante.

Para la TiO<sub>2</sub> sintetizada por precipitación, se observó un área superficial inferior comparada tanto con la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como con los óxidos mixtos, lo cual constituye un hecho experimental ya conocido. Se encontró un comportamiento singular en la determinación del área superficial para la titania sol-gel. Se recurrió a la síntesis de TiO<sub>2</sub> utilizando en un primer caso isopropóxido de Ti (IV) y en un segundo caso butóxido de Ti (IV). Se realizaron las síntesis de acuerdo a lo indicado por el método descrito en el Capítulo 3. Se obtuvieron áreas no detectables por el método BET para el caso de las TiO<sub>2</sub> sol-gel calcinadas a 600°C sin flujo de aire. Por ello, se procedió a la modificación del procedimiento de calcinación, llevándose a cabo en flujo de aire a 600°C. Como resultado, se mejoró considerablemente el área superficial, aun comparando con el resultado obtenido para la titania por precipitación.

#### 4.2 Análisis térmico de los precursores de los soportes.

En las figuras 4.2-1 a 4.2-8 se ilustran los análisis termogravimétricos y térmicos diferenciales para los precursores de alúmina, titania y óxidos mixtos por precipitación y sol-gel, con una rampa de calentamiento de 10°C/min., sin flujo de aire. Para los materiales sintetizados por precipitación se observa una menor pérdida de peso (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35%) respecto a los obtenidos por sol-gel (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55%). Esto se explica desde el punto de vista operativo de las síntesis: mientras que el secado en el método por precipitación es a 100°C durante 24 horas, en el método sol-gel el secado del precursor es a

temperatura ambiente a vacío durante 72 horas. Como resultado, el contenido de solvente en las muestras por precipitación es menor. Esto es evidente en las pendientes de pérdida de peso en el intervalo de baja temperatura, que resultan más pronunciadas para el caso sol-gel.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos Al/Ti precipitados

En el caso de precipitación (figuras 4.2-1 a 4.2-3), entre 250-350°C se observa una intensa pérdida de peso, tanto para la alúmina como para los óxidos mixtos. Este proceso se asocia con la formación y desprendimiento de agua, producto de la interacción de los radicales OH de la bayerita (Al(OH)<sub>3</sub>). Respecto al desprendimiento de agua libre y amoniaco (<150°C), la transformación de bayerita resulta el proceso más importante en cuanto a pérdida de peso y conformación estructural. Al aumentar la temperatura, prosigue la estabilización de la alúmina, con la transformación de la bayerita remanente. Como se puede apreciar, para la alúmina a 1000°C aun es evidente la pérdida de peso, asociada inclusive a transformaciones cristalinas  $\theta$ - y  $\alpha$ -. Para la titania precipitada, la deshidratación principal también se verifica con pérdida de peso en el mismo intervalo de temperatura (250-350°C), aunque menos notable, después de lo cual no se detecta pérdida de peso. A la temperatura de calcinación elegida para los precursores (600°C), se espera la formación de anatasa, resultado que se corrobora con los análisis de DRX que se exponen más adelante. Los precursores de los óxidos mixtos por precipitación presentan características similares a las descritas para la alúmina. Es notable la pérdida de peso para el óxido mixto Al/Ti=25, con menor contenido de Ti con respecto al prototipo Al/Ti=10 y a la alúmina misma. En principio, puede apreciarse un amoldamiento de los perfiles de los óxidos mixtos con el de alúmina, con una mayor pérdida de peso de agua libre para los óxidos mixtos. El paralelismo se rompe en el intervalo correspondiente a la transformación de bayerita donde, para el caso del precursor Al/Ti=10 presenta una menor intensidad. Es evidente una modificación en el mecanismo del desprendimiento de agua estructural con la presencia del Ti, dentro de las relaciones atómicas experimentadas aquí. Además, se evidencia un efecto de estabilización térmica, también relacionado con la presencia de Ti y que es más notorio a altas temperaturas, donde ya no resultan tan evidentes las transformaciones cristalinas de la alúmina  $\theta$ - y  $\alpha$ -.

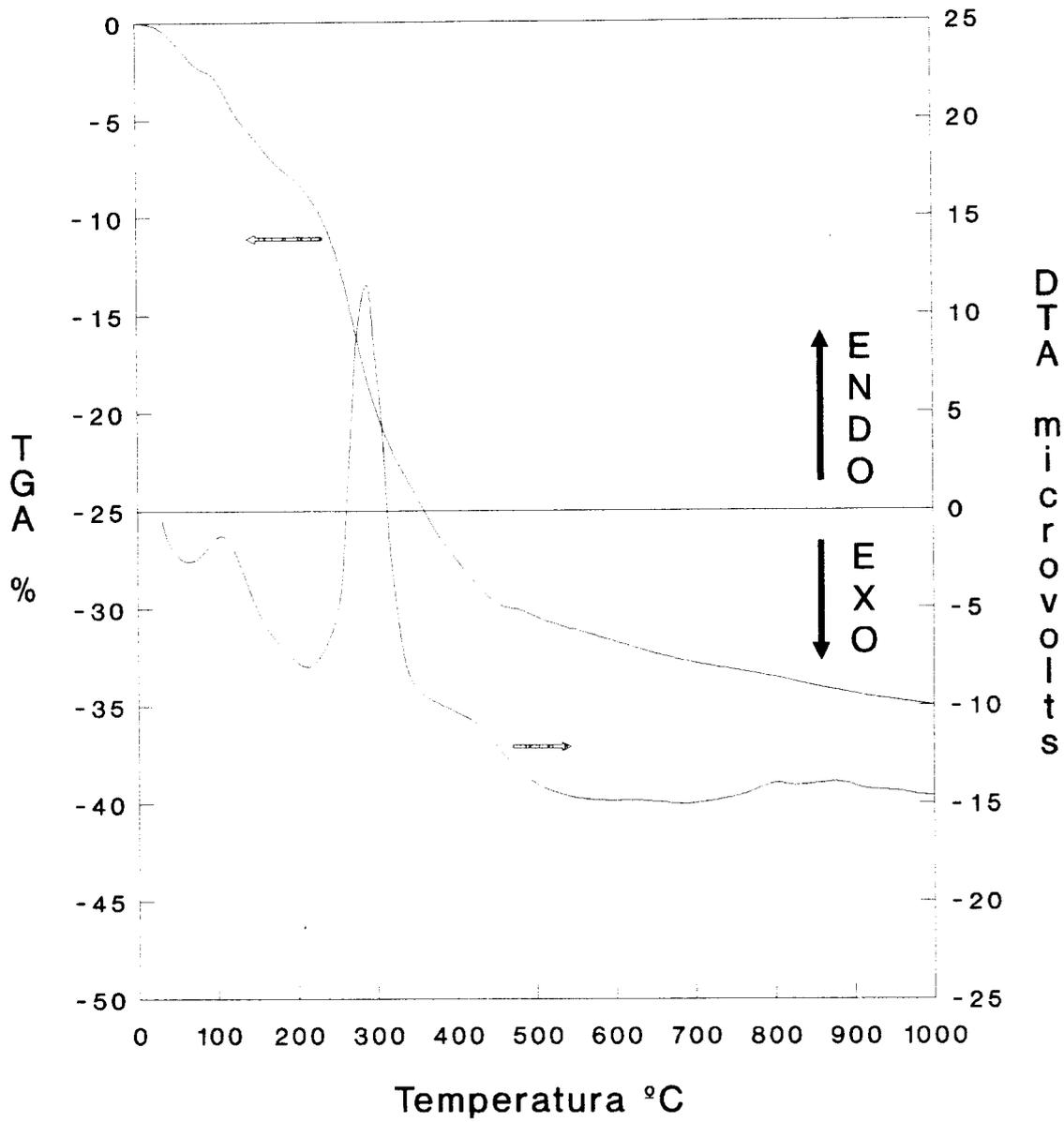
### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos Al/Ti sol-gel

Para los materiales sol-gel (figuras 4.2-5 a 4.2-7), los perfiles obtenidos demuestran que la naturaleza de estos precursores sintetizados por esta vía es distinta de los obtenidos por precipitación, dado que sus mecanismos de deshidratación muestran que además de los desprendimientos de solventes, agua libre y de agua estructural, que se asocian a las señales endotérmicas ubicadas en 100-150°C y 250-350°C, también se presenta un fenómeno exotérmico ubicado en 200-250°C, que se asocia a la eliminación de hidrocarburos presentes en la forma de solventes remanentes de la síntesis e hidrocarburos de los alcóxidos hidrolizados. Se observa que esta señal exotérmica se acentúa conforme se adiciona Ti a la formulación de los óxidos mixtos sol-gel. Existen cambios de conformación cristalina a temperaturas superiores a 600°C, siendo más notable para el caso Al/Ti=10 sol-gel, con una señal exotérmica *ca.* 850°C, resultado que coincide notablemente con los análisis de DTA reportados por Montoya [39, pp.120-152] para la misma serie de muestras (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y óxidos mixtos Al/Ti=25, Al/Ti=10, Al/Ti=2, todos sol-gel). Dicho autor reporta, además, la evolución estructural de dicha serie a temperaturas de calcinación de 500°C, 700°C y 900°C, mediante TEM, DRX, y la función de distribución radial, FDR. De acuerdo con sus

resultados, la señal exotérmica *ca.* 850°C, correspondería a la conformación cristalina del rutilo, de acuerdo con el estudio de los patrones de difracción obtenidos a través de TEM, y no se descarta la conformación de las fases  $\delta$  y  $\theta$  de la alúmina, aunado a mecanismos de coalescencia de partículas. Entre sus conclusiones, el autor antes citado apunta que los óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 sol-gel, se encontrarían dentro de los denominados óxidos mixtos verdaderos, considerando que a altas temperaturas ( $T > 700^\circ\text{C}$ ) es factible la separación de fases características de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , lo cual depende de la cantidad de Ti en la formulación del óxido mixto. En cuanto la pérdida de peso, se aprecia un efecto de estabilidad conforme se adiciona Ti a la formulación del óxido mixto sol-gel, de manera similar a lo indicado con anterioridad para los materiales precipitados. Hay que señalar que mediante el DTA resulta evidente que las diferencias en los mecanismos de deshidratación de los precursores precipitados y los precursores sol-gel se deben a que se trata de precursores diferentes.

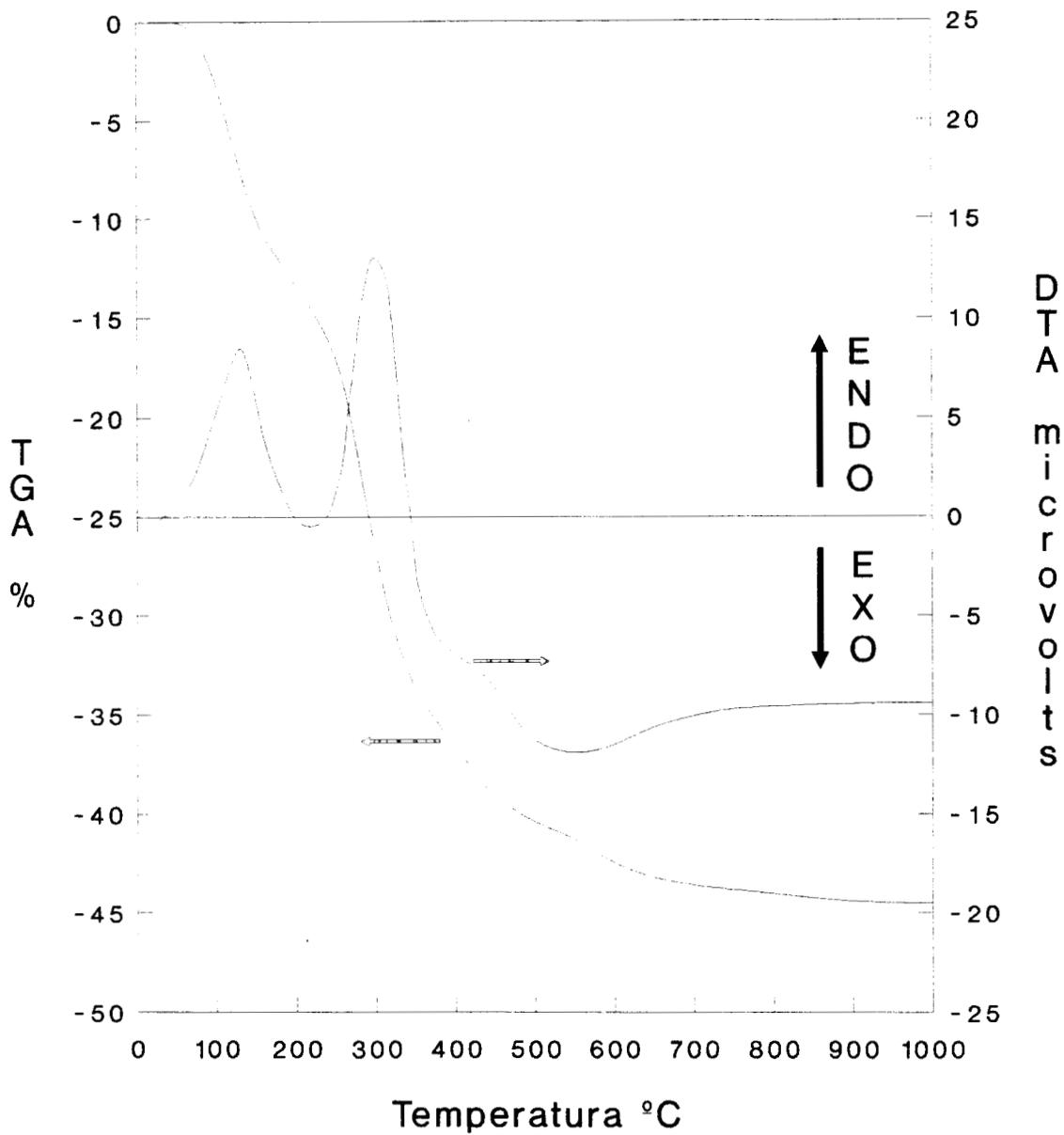
### TiO<sub>2</sub> precipitada y sol-gel

Para TiO<sub>2</sub> precipitada (figura 4.2-4) se observa la señal característica a baja temperatura ( $< 150^\circ\text{C}$ ) correspondiente al desprendimiento de agua libre y amoníaco, para posteriormente encontrar un juego de señales endotérmica-exotérmica entre 300 y 350°C, que son indicativas de los desprendimientos de agua en base a OH estructurales, propio de la conformación de la anatasa. Este proceso culmina a 400°C cuando ha terminado la pérdida de peso para alcanzar la estabilidad térmica. El DTA señala cambios estructurales a temperaturas superiores a 700°C, asociados a la formación de la fase rutilo. Para TiO<sub>2</sub> sol-gel (figura 4.2-8), la señal a 150°C es más pronunciada, debido a que se trata de un precursor con gran cantidad de solventes y agua libre. Superada esta etapa, aparece una señal endotérmica a 200°C, también asociada al desprendimiento de agua estructural junto al inicio de la conformación de la fase anatasa (350°C). Entonces, inicia un severo proceso exotérmico, que es indicativo de la eliminación por combustión de los hidrocarburos remanentes que se aúna al proceso de conformación cristalina (400°C). Termina este proceso en los 450°C, junto con la finalización de la pérdida de peso.



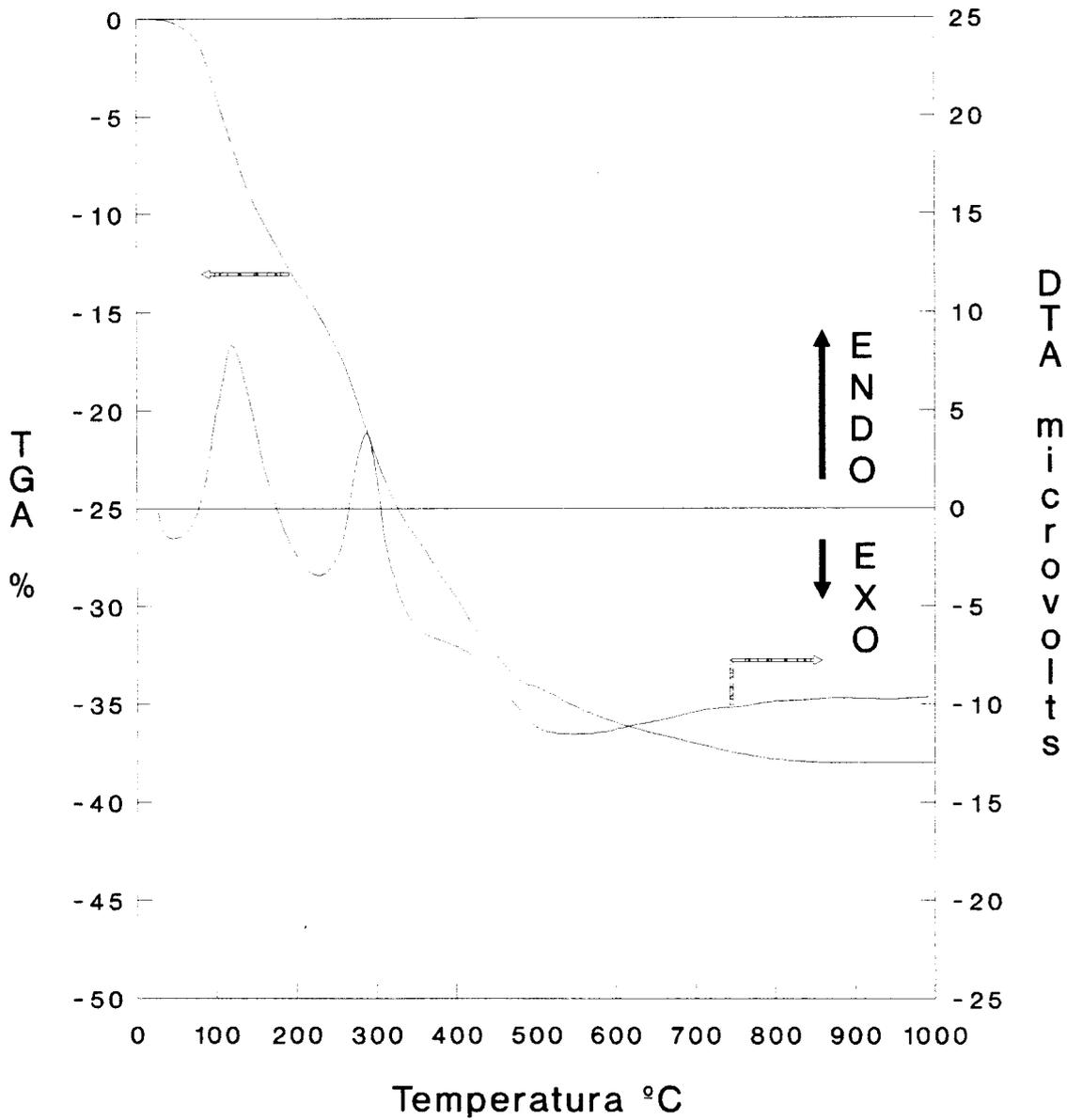
velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-1 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de alúmina precipitada.



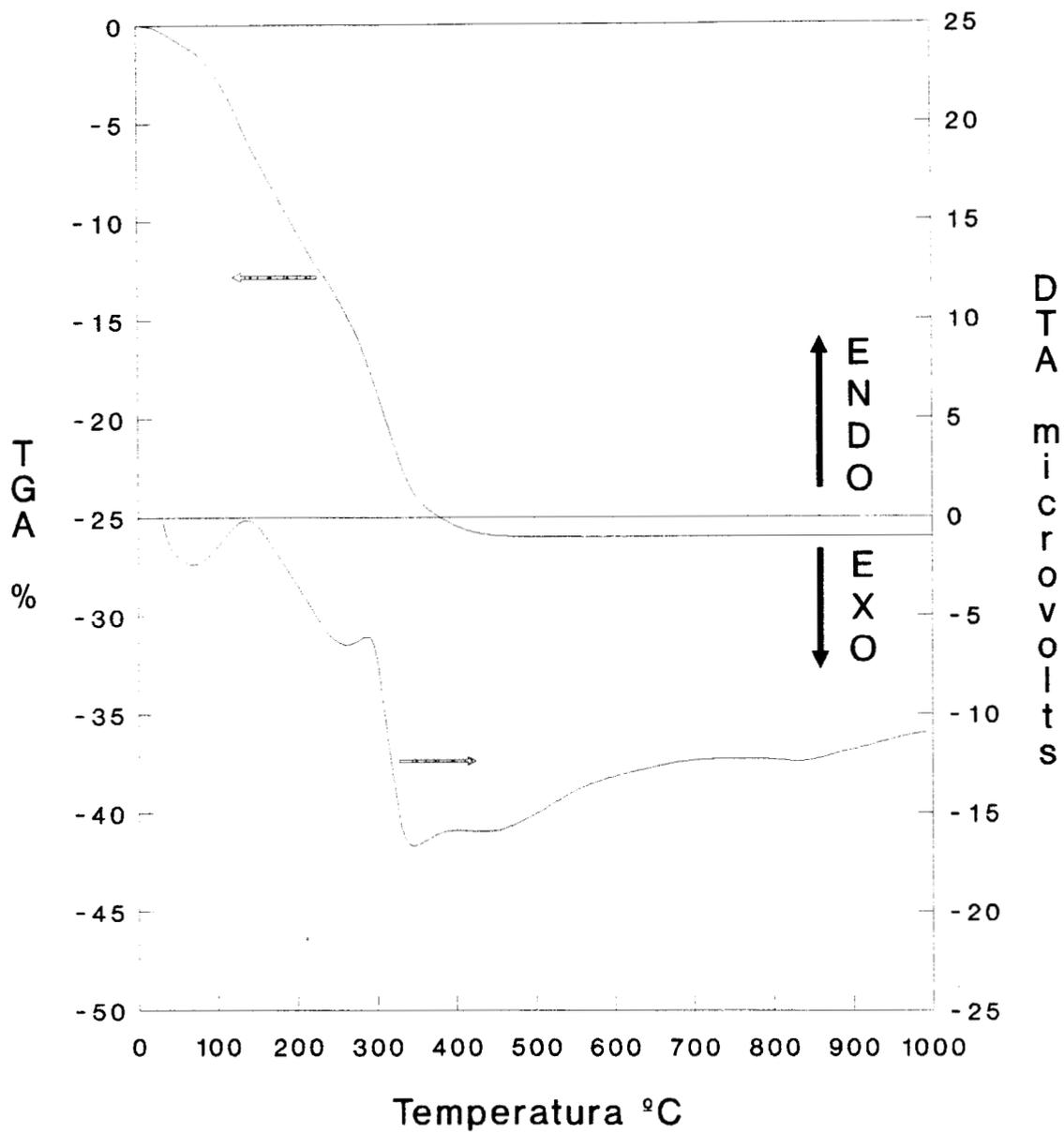
velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-2 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de óxido mixto Al/Ti=25 precipitado.



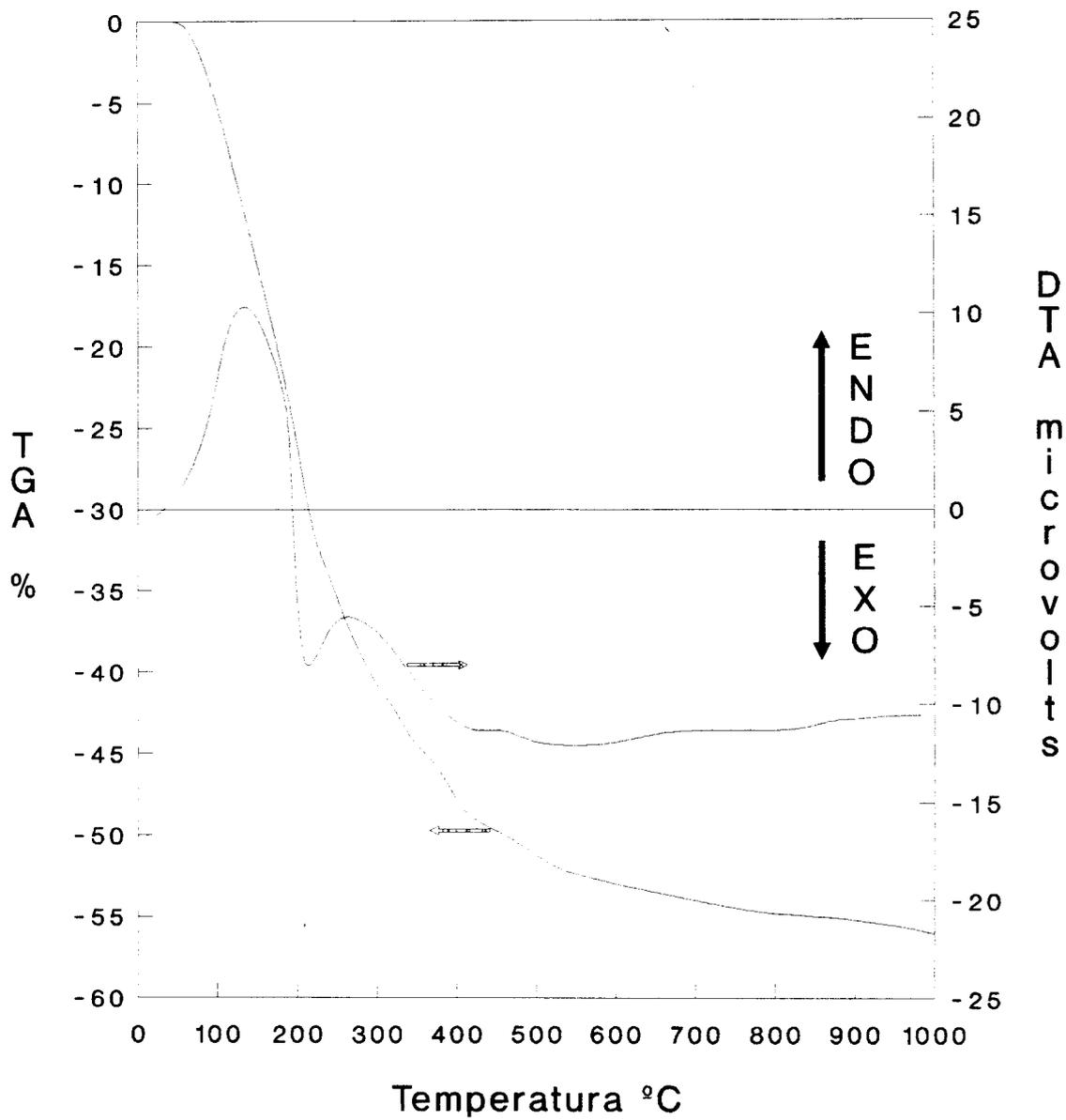
velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-3 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de óxido mixto Al/Ti=10 precipitado.



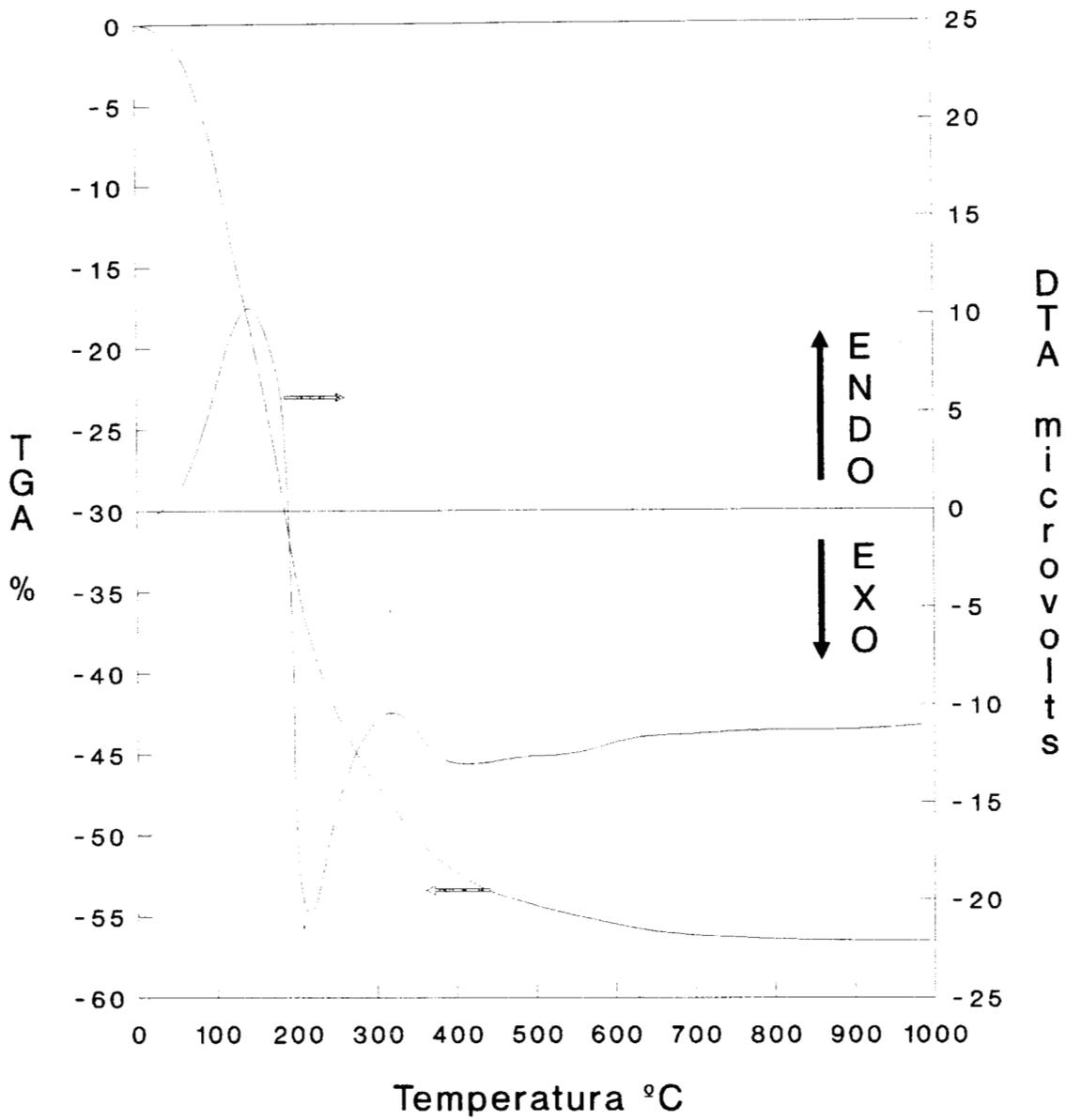
velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-4 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de titanía precipitada.



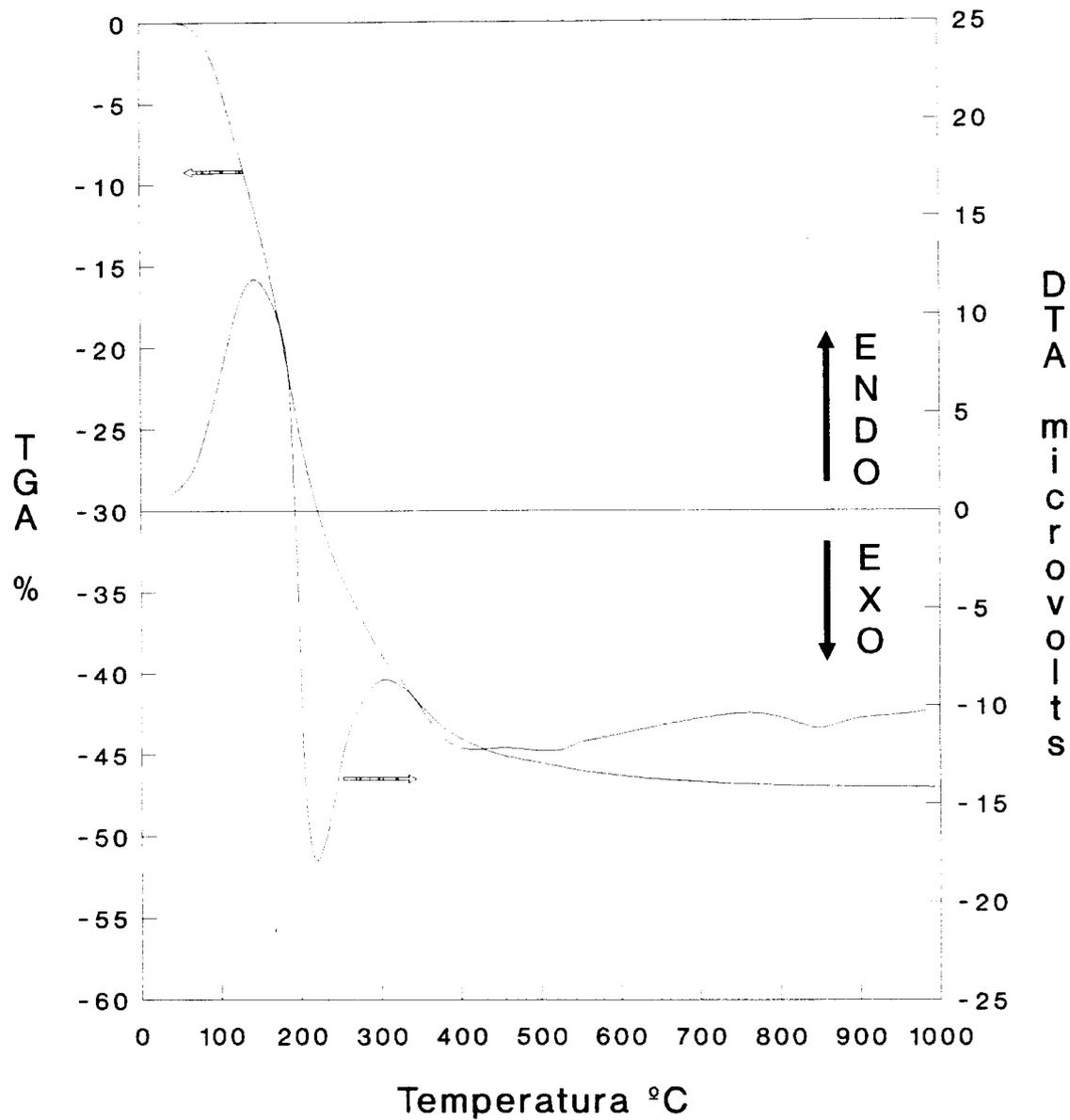
velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-5 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de alúmina sol-gel.



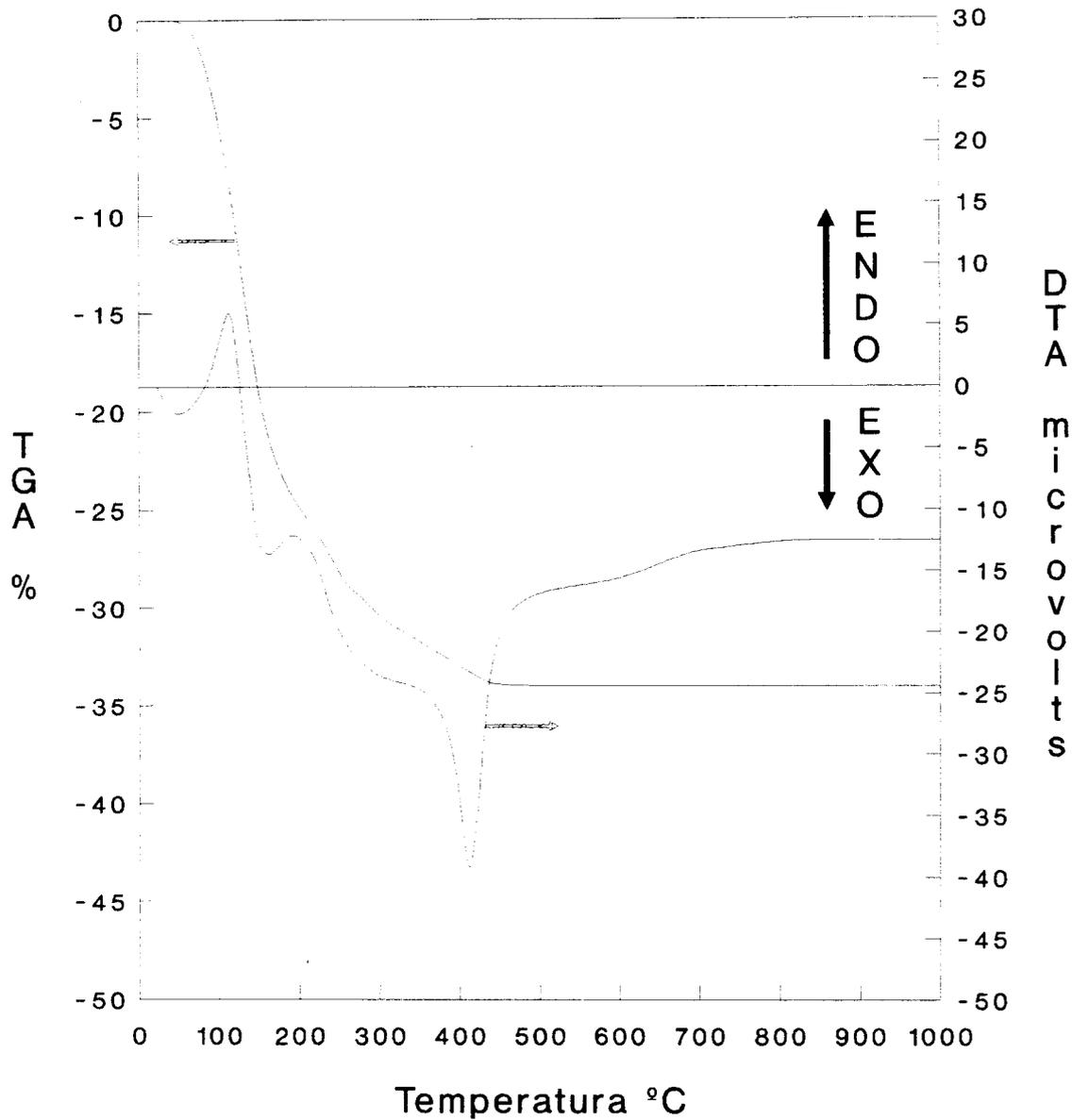
velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-6 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de óxido mixto Al/Ti=25 sol-gel.



velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-7 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel.



velocidad de calentamiento: 10°C/min  
sin flujo de aire

Figura 4.2-8 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial del precursor de titania sol-gel.

### 4.3 Estructura cristalina de los soportes.

#### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos precipitados

En la figura 4.3-1 y 4.3-3 se muestran los difractogramas para los materiales sintetizados por el método de precipitación. De acuerdo con el patrón de difracción JCPDS 10-425, se puede deducir que las estructuras correspondientes para la alúmina y para los óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 pueden identificarse como la fase  $\eta$ -. De una manera más específica, se puede asumir la identificación como la fase  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de acuerdo con la información publicada por Montoya [36] y Lippens [56], tomando en cuenta que dichos materiales se obtuvieron mediante precipitación a condiciones que favorecen la formación de bayerita [2], la cual es identificada plenamente mediante análisis térmico (ver sección 4.2). Esta bayerita, al deshidratarse en el proceso de calcinación a 600°C, forma la fase  $\eta$ -. Como puede observarse, para el caso de la alúmina pura, es notable el grado de cristalinidad, destacando la alta definición los planos (111), (400) y (440). Esto es indicativo de que la síntesis por el método de precipitación descrito en el presente trabajo, genera  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con características cristalinas bien definidas. Esta resolución en la definición de la  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenida por precipitación es útil en la descripción del efecto de la composición de óxidos mixtos Al/Ti en la estructura cristalina.

En la muestra Al/Ti=25 se observa una disminución de la cristalinidad de la fase  $\eta$ -, sin perder aun su definición cristalina. Para el caso Al/Ti=10, al aumentar el contenido de Ti se observa una disminución aun más marcada de la cristalinidad, sobre todo por la anulación de los planos (111), (511) y (311). En estos difractogramas no es posible identificar los planos característicos de la fase anatasa, tanto para el óxido mixto Al/Ti=25 como para Al/Ti=10, salvo por una ligera señal del plano ubicado en la distancia interplanar  $d=3.501 \text{ \AA}$  ( $2\theta=25.42^\circ$ ) en el óxido mixto Al/Ti=10, que puede atribuirse al plano (101) de la fase anatasa. A diferencia de los óxidos mixtos obtenidos mediante mezclas mecánicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, donde es posible observar en un mismo difractograma las características cristalinas individuales de ambos componentes ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-anatasa), en este caso se observa que la relación atómica Al/Ti está relacionada con la estructura cristalina del óxido mixto. Esto es: a un mayor contenido de Ti se obtiene un menor grado de cristalinidad de la fase  $\eta$ -. Por ende, se puede asegurar que los óxidos mixtos sintetizados por precipitación conforman estructuras cristalinas que dependen estrechamente de la composición, por lo menos en el intervalo de relaciones atómicas aquí estudiados, y que el Ti modifica a la estructura de tal forma que favorece la microcristalinidad. La figura 4.3-3 corresponde a TiO<sub>2</sub> sintetizado por precipitación, identificándose la fase anatasa de acuerdo al patrón de difracción JCPDS 21-1272. Puede apreciarse que existe una notable diferencia entre los difractogramas de los óxidos mixtos respecto al difractograma de la anatasa, pudiéndose asegurar que el Ti presente en los óxidos mixtos se encuentra disperso en la matriz del material, generando las diferencias cristalográficas antes descritas. Si el Ti no se encontrase disperso, el patrón de difracción de alguna de las fases de TiO<sub>2</sub> se identificarían plenamente, pero esto no es así. También debe tomarse en cuenta que las cantidades de Ti empleadas son muy bajas, por lo que se puede atribuir una deficiencia en la identificación cristalográfica, por encontrarse estos materiales en los límites de detección de las fases de TiO<sub>2</sub> por esta técnica, recomendándose el empleo de otros procedimientos que permitan la identificación de fases separadas de TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como es el caso de la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos sol-gel

En las figuras 4.3-2 y 4.3-4 se muestran los difractogramas para los materiales sintetizados por el método sol-gel. De acuerdo con el patrón de difracción JCPDS 21-1307, se deduce que las estructuras correspondientes para la alúmina y para los óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 sol-gel pueden identificarse como estructuras del tipo microcristalino. Al comparar los resultados obtenidos con los materiales sintetizados por precipitación, los óxidos mixtos sol gel destacan por su alto grado de amorficidad, o baja definición cristalina, con amplias bandas en los difractogramas.

### Titania precipitada y sol-gel

Tanto para la muestra TiO<sub>2</sub> sol-gel como TiO<sub>2</sub> por precipitación, en sus correspondientes difractogramas que aparecen en las figuras 4.3.-3 y 4.3.4 se identifica la fase anatasa. Se trata de muestras en las cuales se puede evidenciar la presencia de la fase rutilo mediante el plano (110), ubicado en la distancia interplanar  $d=3.248 \text{ \AA}$  ( $2\theta=27.44^\circ$ ), que coincide con el patrón de difracción JCPDS 21-1276. El contenido de rutilo, tanto en la muestra TiO<sub>2</sub> precipitada como sol-gel resulta mínima y apenas perceptible, dado que la temperatura de calcinación de 600°C no es lo suficientemente elevada para provocar la transición cristalina de anatasa a rutilo. Se distingue una mayor cristalinidad de la muestra TiO<sub>2</sub> por precipitación respecto de la correspondiente sol-gel, en base a la intensidad de las correspondientes bandas de la anatasa.

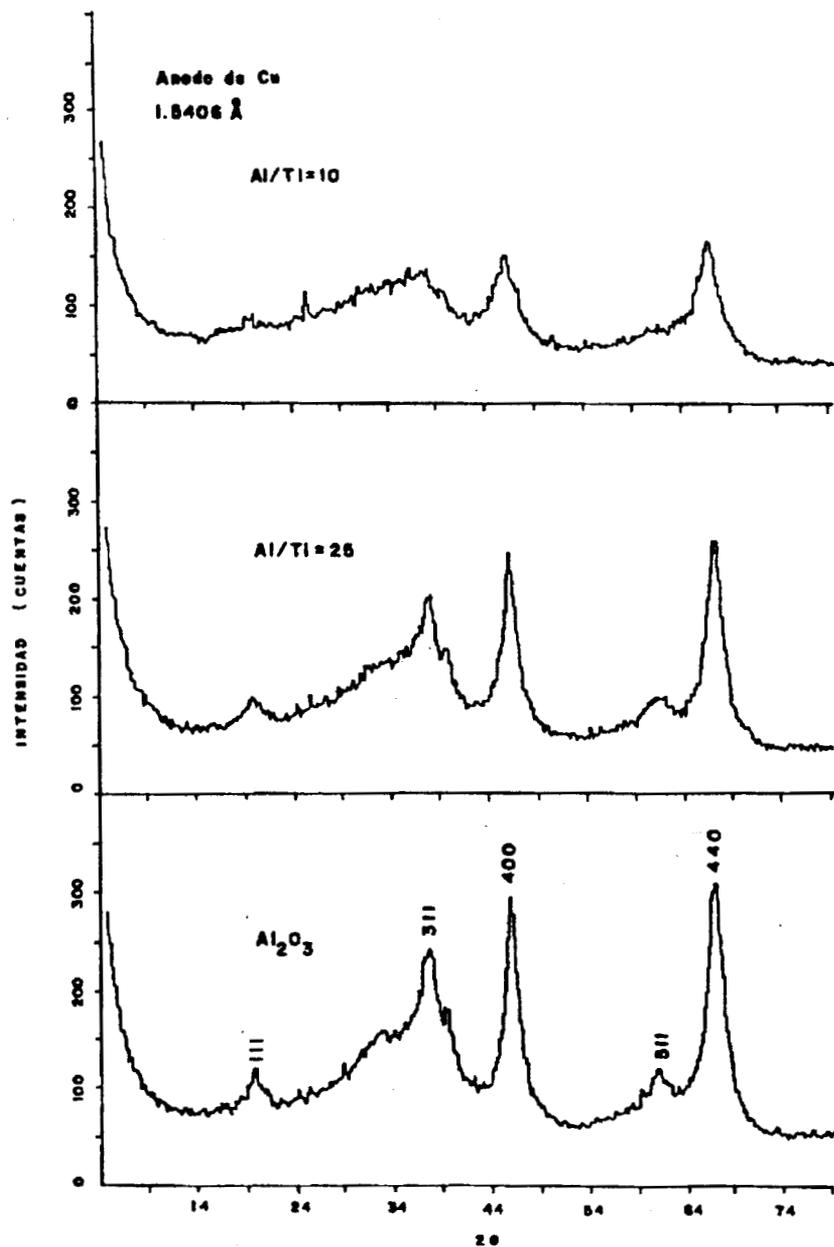


Figura 4.3-1. Difracción de rayos X de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 precipitados a pH=10 y calcinados a 600°C-6 horas. Los planos cristalinos corresponden a la fase η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 10-425)

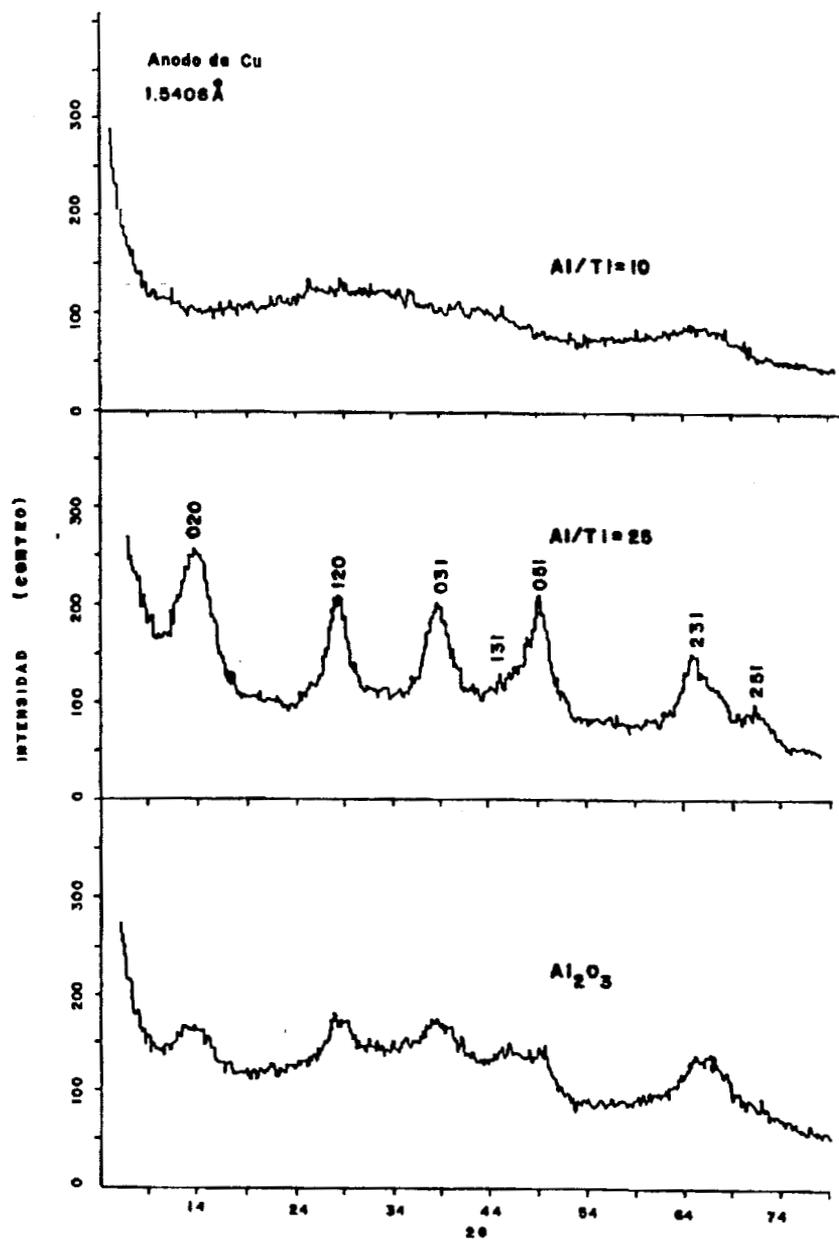


Figura 4.3-2. Difracción de rayos X de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 sol-gel, calcinados a  $600^\circ\text{C}$ -6 horas. Los planos cristalinos corresponden a un arreglo tipo boehmita (JCPDS 21-1307)

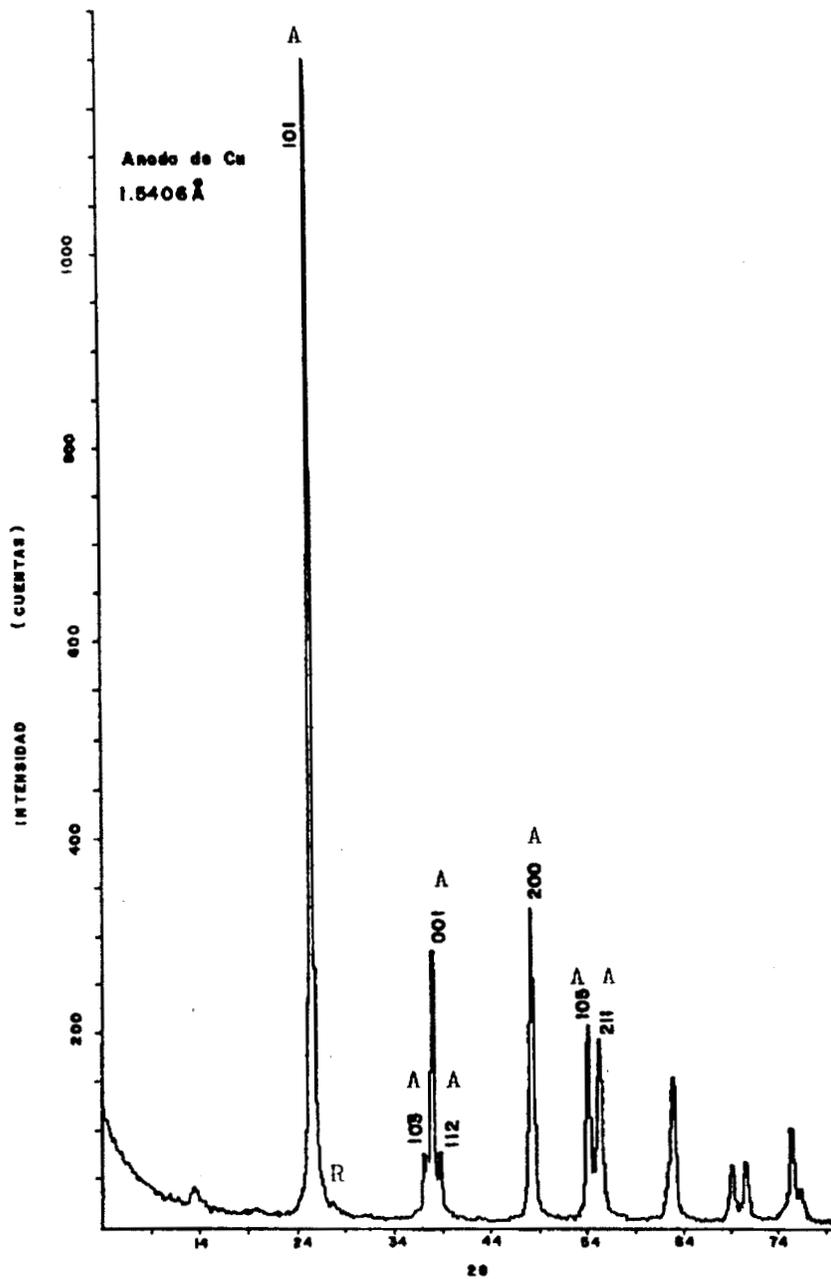


Figura 4.3-3. Difracción de rayos X de  $\text{TiO}_2$  precipitada a  $\text{pH}=10$ , calcinada a  $600^\circ\text{C}$ -6 horas. Los planos cristalinos corresponden a la fase anatasa con bajo contenido de rutilo (A: anatasa JCPDS 21-1272, R: rutilo JCPDS 21-1276)

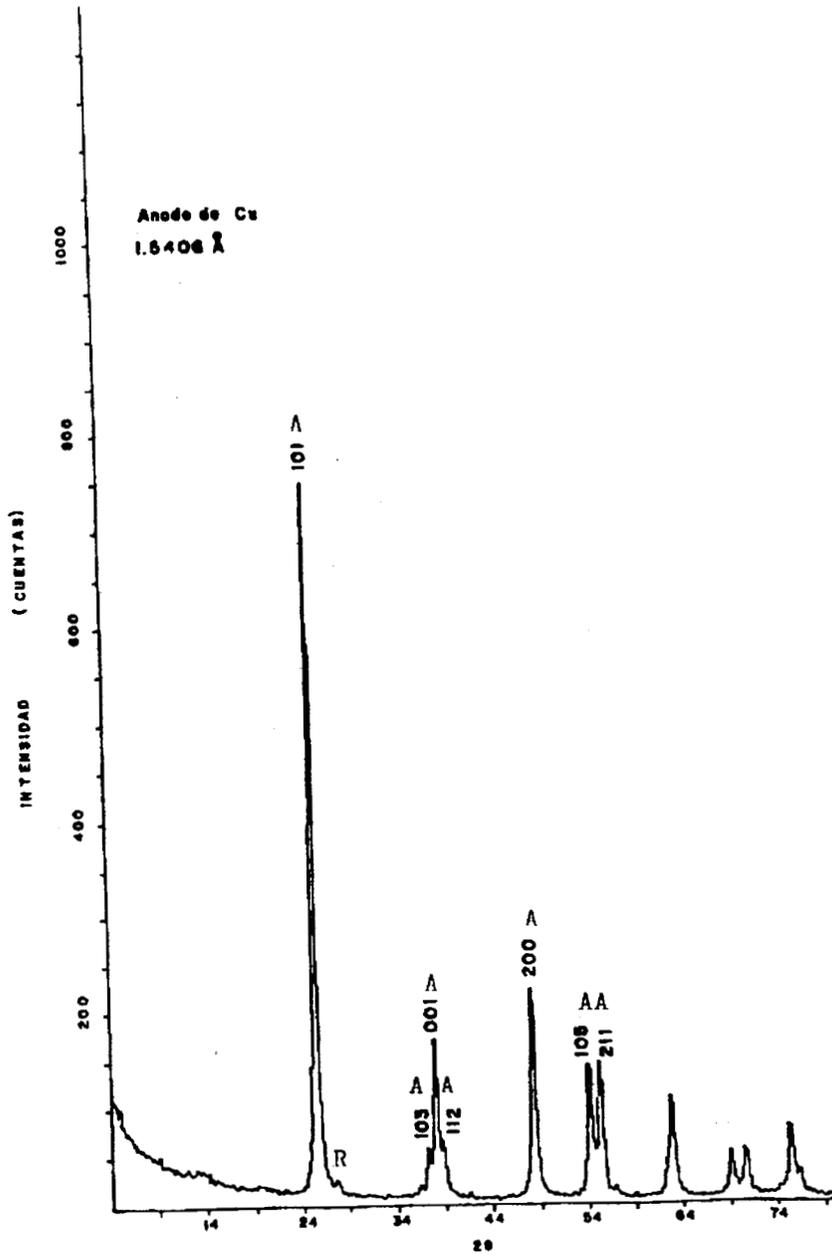


Figura 4.3-4. Difracción de rayos X de  $\text{TiO}_2$  sol-gel, calcinada a  $600^\circ\text{C}$ -6 horas. Los planos cristalinos corresponden a la fase anatasa con bajo contenido de rutilo (A: anatasa JCPDS 21-1272, R: rutilo JCPDS 21-1276)

#### 4.4 Microscopía electrónica de barrido de los soportes.

En esta sección se describen las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , y óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10, sintetizados por precipitación y sol-gel. Todas estas observaciones se realizaron para los materiales calcinados a  $600^\circ\text{C}$  durante 6 horas, sin flujo de aire.

##### $\text{Al}_2\text{O}_3$ y óxidos mixtos precipitados

En las figuras 4.4-1A, B y C se observa la morfología a 1000x, 10000x y 30000x (respectivamente) de la alúmina sintetizada por precipitación. Puede apreciarse a 1000x que se trata de un material sin porosidad aparente. En la figura 4.4-1B, se observa al mismo material a 10000x: aquí, ya son evidentes los conglomerados de partículas y tortuosidades que proporcionan a este soporte la elevada área superficial BET. A 30000x se aprecia con mayor detalle las propiedades antes descritas y que conforman la textura de la alúmina precipitada. En las figuras 4.4-2A, B y C se presentan las imágenes del soporte Al/Ti=25 precipitado, donde se destaca de nuevo la formación de conglomerados de partículas, con una mayor definición en relación con la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precipitada. Para el caso del óxido mixto Al/Ti=10 precipitado (figuras 4.4-3A, B, C) se aprecia a 1000x la formación de una estructura escalonada, similar a la que presenta la morfología de  $\text{TiO}_2$  como se describe más adelante. Además, resulta menos evidente la porosidad y tortuosidad de los materiales precipitados antes descritos. A 10000x se evidencia que se trata de un material conformado por conglomerados más compactos, y a 30000x se puede constatar con mejor detalle la compactación del material, pero observando que aún es patente que se trata de un material poroso.

##### $\text{Al}_2\text{O}_3$ y óxidos mixtos sol-gel

En las figuras 4.4-4A, B, y C, se observa las microfotografías de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel. En comparación de su similar obtenido por precipitación, se observa que se trata de un material con una morfología diferente, notándose a 10000x la formación de una superficie menos uniforme de partículas conglomeradas. A 30000x se puede apreciar que se trata de un material con una mayor porosidad respecto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos mixtos precipitados. Así mismo, a esta escala no se observan los conglomerados de partículas antes descritos. En las figuras 4.4-5A, B y C se presentan las imágenes del óxido mixto Al/Ti=25 sintetizado por sol-gel. En estas imágenes es apreciable a primera vista una mayor porosidad y tortuosidad, inclusive desde 1000x. Este mismo material a 10000x, muestra características interesantes: el grado de irregularidad es muy superior con respecto de su similar preparado por precipitación, así como una evidente conformación de conglomerado más detallado, formado por partículas más individualizadas. En la figura 4.4-5C se aprecia con más detalle el grado superior de irregularidad y porosidad de los materiales sintetizados por sol-gel. Cabe recordar que estos materiales presentaron áreas superficiales superiores respecto a los sintetizados por precipitación. En las figuras 4.4-6A, B, y C se observa la superficie del óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel, donde es patente una disminución de la tortuosidad respecto del material Al/Ti=25 sol-gel antes descrito, inclusive desde la escala 1000x. Se puede constatar a 10000x la presencia de conglomerados de partículas compactadas, que tienen cierta similitud con su similar óxido Al/Ti=10 precipitado. Cuando se observa a mayor detalle (30000x), la compactación de

partículas es más evidente, pero aún se evidencia porosidad en la superficie y partículas individuales no compactadas.

### Titania precipitada y sol-gel

En las figuras 4.4-7A, B y C se presentan las imágenes obtenidas para  $\text{TiO}_2$  precipitada, observándose la estratificación característica de la titania. A 1000x son visibles los planos con alta definición, con ausencia de tortuosidades. En la figura 4.4-7B, se hace una aproximación a detalle de la estratificación (10000x), donde es manifiesta la separación de secciones de material para la formación de ésta. Es notoria la definición del arreglo estructurado de la superficie de este material, lo cual se verifica en la imagen a 30000x, donde también se observan partículas conglomeradas que conforman al material. En las figuras 4.4-8A, B y C, se presentan las microfotografías de barrido de la titania sintetizada por sol-gel, el cual resultó un material cristalino, con área superficial no detectable por el método BET. Así como en el caso de  $\text{TiO}_2$  precipitada, puede apreciarse la estratificación característica de la cristalización de la titania durante la calcinación, así como los planos que proporcionan una elevada definición de la superficie para el óxido sintetizado por esta vía. En la figura 4.4-8B se presenta al mismo material a 10000x, observando un detalle de la estratificación; puede considerarse que es un material realmente cristalino, en forma totalmente opuesta a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y óxidos mixtos sintetizados por sol-gel. En la figura 4.4-8C se observa a este mismo material a 30000x. Nótese la ausencia total de porosidad y tortuosidad. Tanto  $\text{TiO}_2$  precipitado como  $\text{TiO}_2$  sol-gel son materiales que presentan superficies cuya morfología es más estructurada en comparación con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En ambas vías de síntesis se evidencia que la adición de Ti en la formulación de los óxidos mixtos provoca que la morfología se modifique respecto de la alúmina pura, por lo menos en las relaciones atómicas ensayadas en este trabajo, resultando patente que el contenido de Ti tiene un efecto en la compactación de las partículas superficiales observadas por microscopía electrónica de barrido.

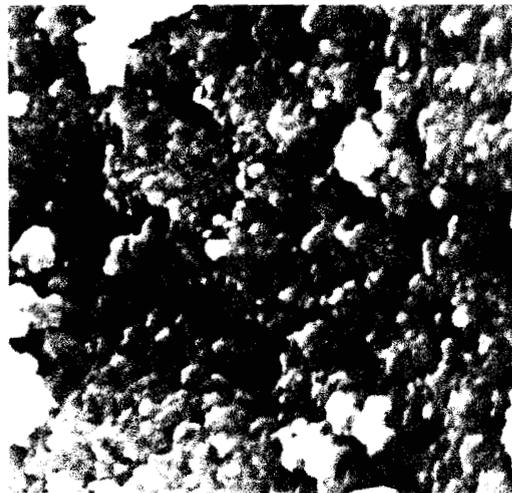


10 μm

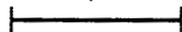


30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-1A.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.

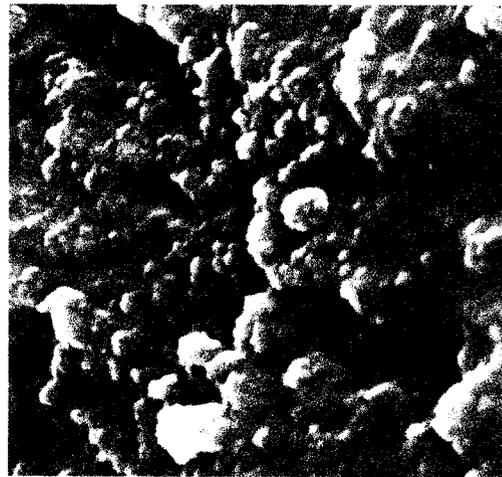


3 μm



30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-1B.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.



1  $\mu$ m

30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-1C.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.



10  $\mu$ m

30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-2A.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=25 precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.

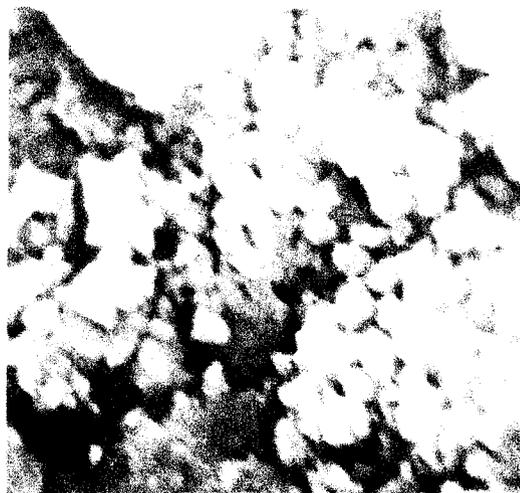


3 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-2B.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=25 precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.



1 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-2C.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=25 precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.

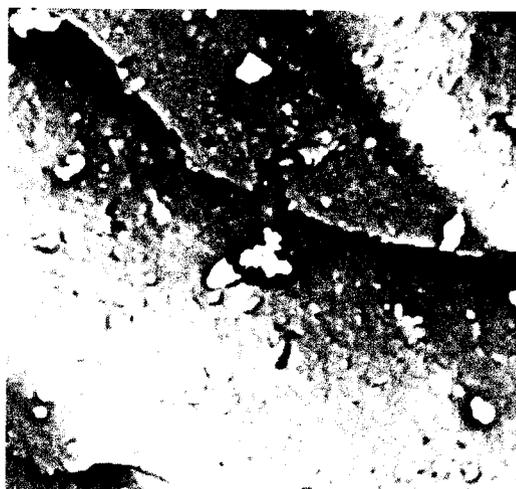


10 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-3A.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=10 precipitado a pH10, calcinado a 600°C/6 horas.

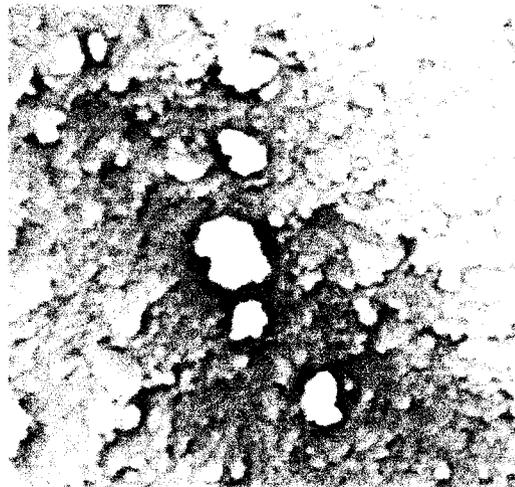


3 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-3B.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=10 precipitado a pH10, calcinado a 600°C/6 horas.



1  $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-3C.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=10 precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.

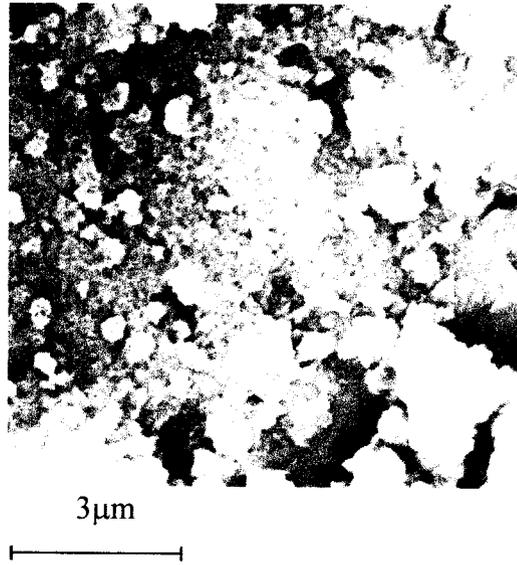


10  $\mu$ m



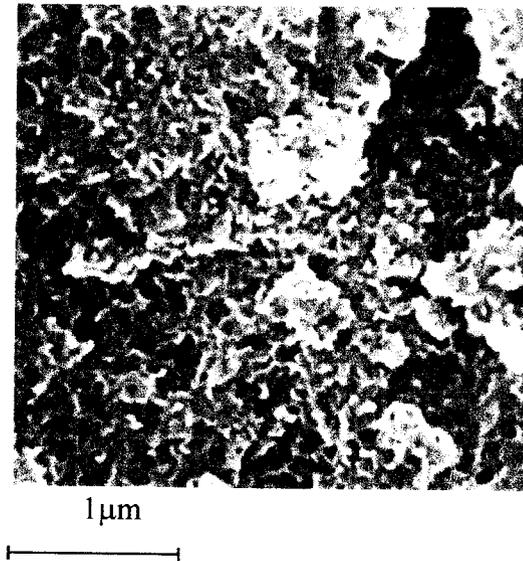
30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-4A.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.



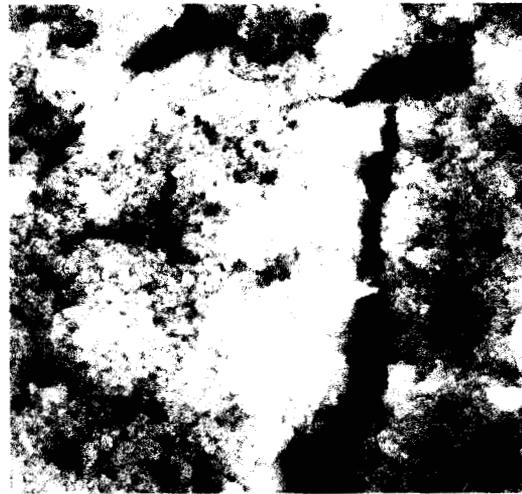
30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-4B.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.



30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-4C.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.

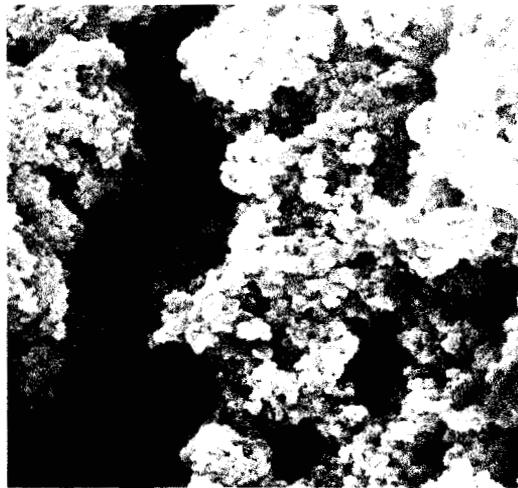


10 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-5A.- Microfotografía electrónica de barrido del óxido mixto Al/Ti=25 sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.

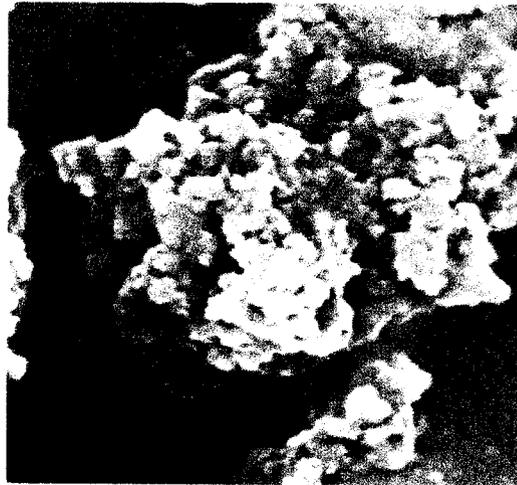


3 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-5B.- Microfotografía electrónica de barrido del óxido mixto Al/Ti=25 sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.

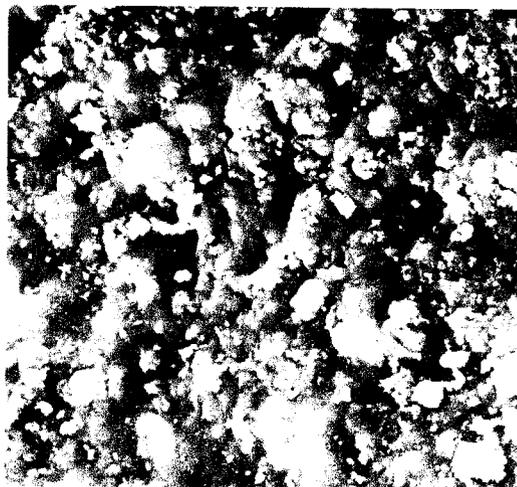


1  $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-5C.- Microfotografía electrónica de barrido del óxido mixto Al/Ti=25 sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.

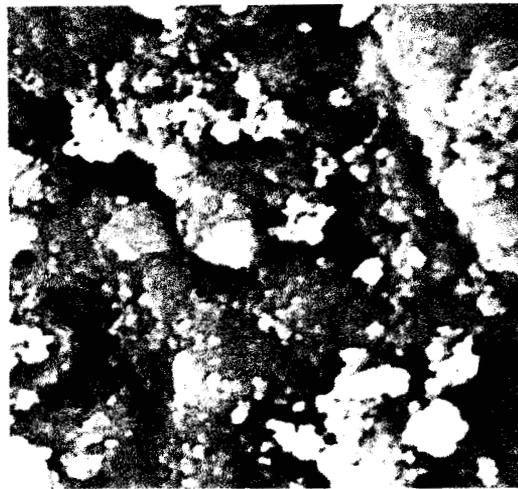


10  $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-6A.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.

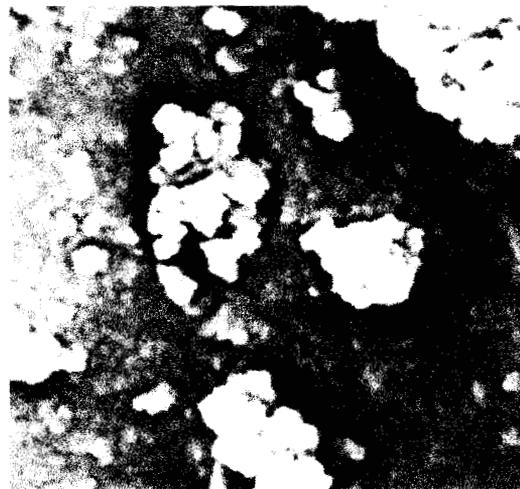


3 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-6B.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.

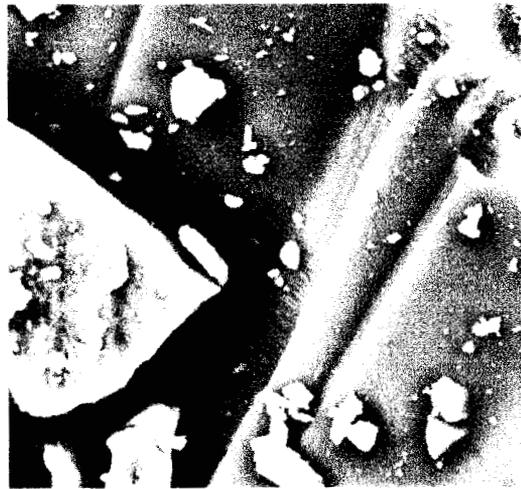


1 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-6C.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.



10 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-7A.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte TiO<sub>2</sub> precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.

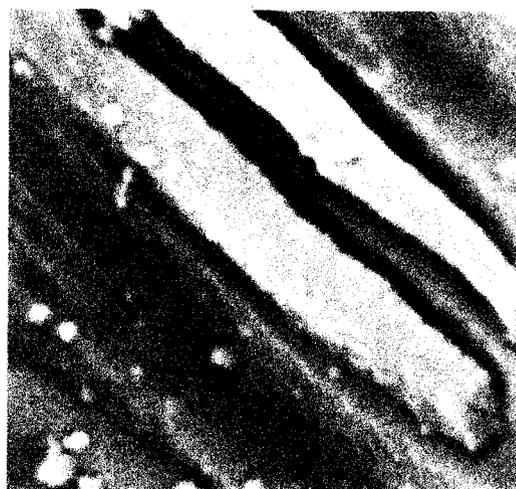


3 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-7B.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte TiO<sub>2</sub> precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.

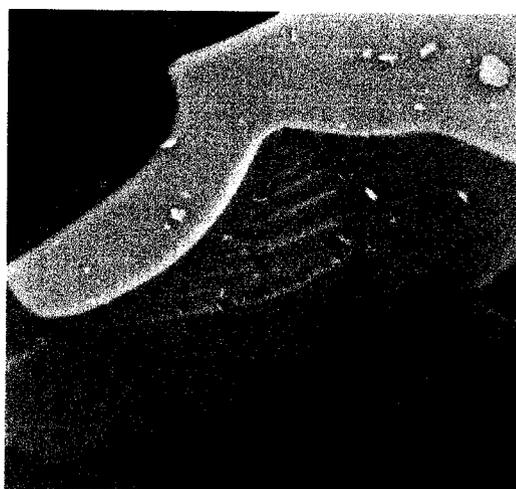


1 μm



30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-7C.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte TiO<sub>2</sub> precipitado a pH=10, calcinado a 600°C/6 horas.

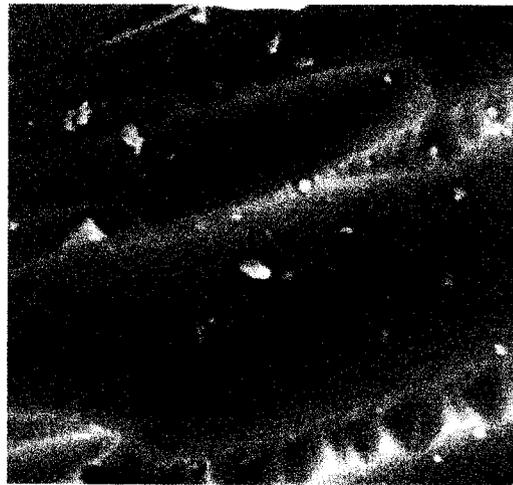


10 μm



30kV, WD=10mm, 1000x, BSE/SE

Figura 4.4-8A.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte TiO<sub>2</sub> sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.



3 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 10000x, BSE/SE

Figura 4.4-8B.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte TiO<sub>2</sub> sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.



1 $\mu$ m



30kV, WD=10mm, 30000x, BSE/SE

Figura 4.4-8C.- Microfotografía electrónica de barrido del soporte TiO<sub>2</sub> sol-gel, calcinado a 600°C/6 horas.

#### 4.5 Actividad de los catalizadores de Ni.

La medida de la actividad se realizó mediante la determinación de la conversión en la hidrogenación del fenilacetileno entre 35 y 100°C a presión atmosférica, con una carga de 50 a 100 mg de catalizador de Ni, ajustando el gasto volumétrico de alimentación al reactor para alcanzar régimen diferencial ( $x_A < 10\%$ ), utilizando hidrógeno libre de humedad y de oxidantes y saturado con el hidrocarburo, a una presión parcial de fenilacetileno de 4.8 Torr. En la tabla 4.5-1 se enlistan los contenidos de Ni de los catalizadores calcinados, reportados como % peso de Ni. Antes, cabe hacer la aclaración que la impregnación del Ni en el soporte TiO<sub>2</sub> sol-gel calcinado con flujo de aire (área superficial = 169.4 m<sup>2</sup>/g), requirió de la repetición sucesiva del método para obtener un contenido de Ni de aproximadamente 10%, a diferencia del soporte TiO<sub>2</sub> precipitada, que sólo requirió de una sola impregnación. Es de esperarse que la morfología del metal soportado sea diferente dadas estas singularidades en la impregnación. Se deduce que para el caso TiO<sub>2</sub> sol-gel, por efecto de las impregnaciones sucesivas, las dimensiones de los cristales de Ni en la superficie sean diferentes respecto del sistema Ni/TiO<sub>2</sub> precipitado. Por ende, tanto su actividad como su resistencia a la desactivación se vean alterados severamente, como lo ilustran los resultados aquí presentados.

Tipo de soporte:	% peso Ni Precipitado	% peso Ni Sol-Gel
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.5	15.1
Al/Ti=25	12.6	14.6
Al/Ti=10	14.5	17.7
TiO <sub>2</sub> precipitado	9.8	
TiO <sub>2</sub> sol-gel calcinado sin flujo de aire		9.5

Tabla 4.5-1: Contenido de Ni de los catalizadores calcinados  
 $\% \text{ peso Ni} = (\text{gr Ni}/\text{gr catalizador}) \times 100$

#### Actividad en la hidrogenación parcial de fenilacetileno

En las figuras 4.5-1A y 4.5-2A se grafican los resultados de velocidad de reacción de fenilacetileno *versus* 1/T para los catalizadores de Ni soportados en los óxidos precipitados y óxidos sol-gel, para la determinación de las energías de activación. La velocidad de reacción se reporta en moles de FA por gramo de catalizador y por segundo (mol·gr<sup>-1</sup>·seg<sup>-1</sup>), la cual se determinó mediante la medida de la conversión en condiciones diferenciales ( $x_A < 10\%$ ). En tabla 4.5-2 se enlistan los resultados de velocidad de reacción, el rendimiento a estireno a diferentes temperaturas de reacción. Para los materiales precipitados, la alúmina como soporte muestra la mayor velocidad de reacción. Los óxidos mixtos presentan velocidades inferiores, aun respecto al catalizador soportado en TiO<sub>2</sub>. Se observa una notable depresión de la tasa de reacción para el catalizador soportado en Al/Ti=25, mejorándose con el aumento en el contenido de Ti. Un comportamiento similar se observa en los materiales sol-gel, salvo que el catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel no se equipara con su similar precipitado. Ambos óxidos mixtos sol-gel presentan mayor velocidad que sus respectivos congéneres precipitados. En cambio, el sistema Ni/TiO<sub>2</sub> precipitada tiene un mejor comportamiento sobre el sistema Ni/TiO<sub>2</sub> sol-gel.

Para el catalizador soportado en el óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel se observa una notoria mejoría de la velocidad superando incluso al catalizador soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel.

	SOPORTES PRECIPITADOS				SOPORTES SOL-GEL			
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al/Ti=25	Al/Ti=10	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al/Ti=25	Al/Ti=10	TiO <sub>2</sub>
T=35°C								
w <sub>c</sub> /F <sub>Ao</sub>	22520	-	197265	389105	76336	96569	40950	96246
% x <sub>A</sub>	2.5	-	0.9	5.2	4.0	1.3	2.2	0.9
-r <sub>FA</sub> × 10 <sup>6</sup>	1.103	-	0.045	0.133	0.523	0.131	0.543	0.093
%R <sub>ES</sub>	100	-	100	100	100	100	100	100
T=45°C								
w <sub>c</sub> /F <sub>Ao</sub>	22520	542035	207819	170070	54645	100510	41186	95329
% x <sub>A</sub>	4.8	0.6	2.2	4.6	3.9	3.1	4.4	1.4
-r <sub>FA</sub> × 10 <sup>6</sup>	2.108	0.011	0.107	0.273	0.710	0.300	1.063	0.146
%R <sub>ES</sub>	73.8	100	100	100	100	100	100	100
T=55°C								
w <sub>c</sub> /F <sub>Ao</sub>	22520	522390	207819	118063	51546	105348	42052	94428
% x <sub>A</sub>	8.5	1.0	4.4	6.3	4.1	6.9	7.1	3.9
-r <sub>FA</sub> × 10 <sup>6</sup>	3.766	0.019	0.213	0.529	0.796	0.656	1.683	0.413
%R <sub>ES</sub>	59.6	100	100	91.1	100	94.4	96.4	66.8
T=65°C								
w <sub>c</sub> /F <sub>Ao</sub>	22520	522390	161341	83368	50505	111932	42052	92850
% x <sub>A</sub>	13.8	1.8	8.0	7.8	5.8	12.2	16.5	5.4
-r <sub>FA</sub> × 10 <sup>6</sup>	-	0.034	0.498	0.913	1.145	1.092	-	0.581
%R <sub>ES</sub>	41.5	100	85.27	93.2	87.13	87.4	63.6	72.1
T=85°C								
w <sub>c</sub> /F <sub>Ao</sub>	22520	180147	56174	83368	51020	29056	42052	92421
% x <sub>A</sub>	26.7	1.80	14.4	25.1	8.4	5.0	30.7	12.2
-r <sub>FA</sub> × 10 <sup>6</sup>	-	0.067	-	-	1.642	1.723	-	-
%R <sub>ES</sub>	25.8	100	80.3	75.5	49.9	78.2	34.2	51.9
T=100°C								
w <sub>c</sub> /F <sub>Ao</sub>	22520	-	-	83368	38835	21648	42052	94429
% x <sub>A</sub>	34.6	-	-	41.81	10.4	5.4	38.4	17.4
-r <sub>FA</sub> × 10 <sup>6</sup>	-	-	-	-	2.688	2.515	-	-
%R <sub>ES</sub>	24.0	-	-	55.6	52.93	61.3	35.3	44.0
tiempo espacial, w <sub>c</sub> /F <sub>Ao</sub> [=] gr cat·seg/mol conversión de fenilacetileno, % x <sub>A</sub> velocidad de reacción de fenilacetileno, -r <sub>FA</sub> [=] mol/gr cat·seg rendimiento a estireno, %R <sub>ES</sub>								

Tabla 4.5-2 Resultados experimentales para la determinación de la velocidad de reacción en la hidrogenación de fenilacetileno entre 35-100°C, a condiciones diferenciales.

Los valores de las velocidades de reacción para cada uno de los catalizadores de acuerdo a su soporte, tanto precipitado como sol-gel, varían de mayor a menor medida de acuerdo a la secuencia indicada en la tabla 4.5-2A:

METODO DE SINTESIS.-	SOPORTES:
PRECIPITACION	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >TiO <sub>2</sub> >Al/Ti=10>Al/Ti=25
SOL-GEL	Al/Ti=10> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >Al/Ti=25>TiO <sub>2</sub>

Tabla 4.5-2A.- Tendencia de las velocidades de reacción según el soporte:  
de mayor a menor velocidad.

### Energía de activación

En la tabla 4.5-3 se enlistan los resultados de energía de activación determinadas entre 35 a 65°C para los catalizadores de Ni soportados en los diferentes óxidos, indicando la correlación de ajuste lineal. Los valores de energía de activación son del mismo orden de magnitud para la generalidad de los catalizadores ensayados, tanto para los soportados en materiales precipitados como para los soportados en materiales sol-gel, salvo para el caso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel. Esta similitud en la energía de activación es indicativo de que en cada uno de sistemas catalíticos ensayados, el mecanismo de hidrogenación del fenilacetileno es prácticamente el mismo, pues se constata que el nivel de energía necesaria para alcanzar el estado de transición es equiparable para cada uno de los catalizadores. Dada la bondad de ajuste (>99%) de la correlación lineal de  $\ln(-r_A)$  vs.  $1/T$ , puede atribuirse que las diferencias en la determinación de las energías de activación se deben al error experimental. Para el caso del catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel, la energía de activación presenta un valor muy por debajo del resto de los catalizadores. Esta diferencia puede atribuirse, en primera instancia, a problemas difusionales en la determinación experimental de la velocidad de reacción, aunque de acuerdo a los resultados obtenidos en la determinación de velocidad de desactivación y resistencia a la desactivación que se exponen en la sección 4.6, también puede ser el caso de un efecto provocado por diferencias en la morfología de los sitios activos (diferencias en la dispersión del cristal de Ni) para este material en particular. Es menester la comprobación experimental de esta suposición mediante pruebas para la determinación del tamaño de cristal de Ni como son quimisorción, microscopía electrónica de transmisión.

Tipo de soporte:	Energía de activación cal/mol	Correlación Lineal %	Energía de activación cal/mol	Correlación lineal %
	Precipitados:		Sol-Gel:	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.296·10 <sup>4</sup>	99.99	4.673·10 <sup>3</sup>	98.17
Al/Ti=25	1.198·10 <sup>4</sup>	99.98	1.725·10 <sup>4</sup>	99.99
Al/Ti=10	1.629·10 <sup>4</sup>	99.87	1.192·10 <sup>4</sup>	99.66
TiO <sub>2</sub> precipitado	1.424·10 <sup>4</sup>	99.99		
TiO <sub>2</sub> sol-gel calcinado sin flujo de aire			1.487·10 <sup>4</sup>	96.49

Tabla 4.5-3 Energías de activación en la hidrogenación parcial de fenilacetileno a baja temperatura (35-65°C) en régimen diferencial.

## Rendimiento a estireno

En las figuras 4.5-3 y 4.5-4 se grafican los rendimientos a estireno en función de la temperatura para cada uno de los catalizadores ensayados. El catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precipitado presenta el menor rendimiento, mientras que las formulaciones Al/Ti precipitadas presentan mejoras en este renglón. Teniendo en cuenta que esta mejora en el rendimiento a estireno se obtiene en sacrificio de la actividad, debe acotarse que la formulación Al/Ti=10 precipitado tiene una mejora sustancial de la actividad respecto del óxido mixto Al/Ti=25. Lo anterior resulta contrastante con lo observado con el prototipo Al/Ti=10 sol-gel, el cual presenta una disminución sustancial de su rendimiento a estireno conforme se incrementa la temperatura, pero de igual forma se asocia lo anterior a que se trata de un sistema que reporta alta actividad. En cuanto a los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  precipitado y sol-gel se obtiene comportamientos similares de rendimiento a estireno, así como energías de activación similares.

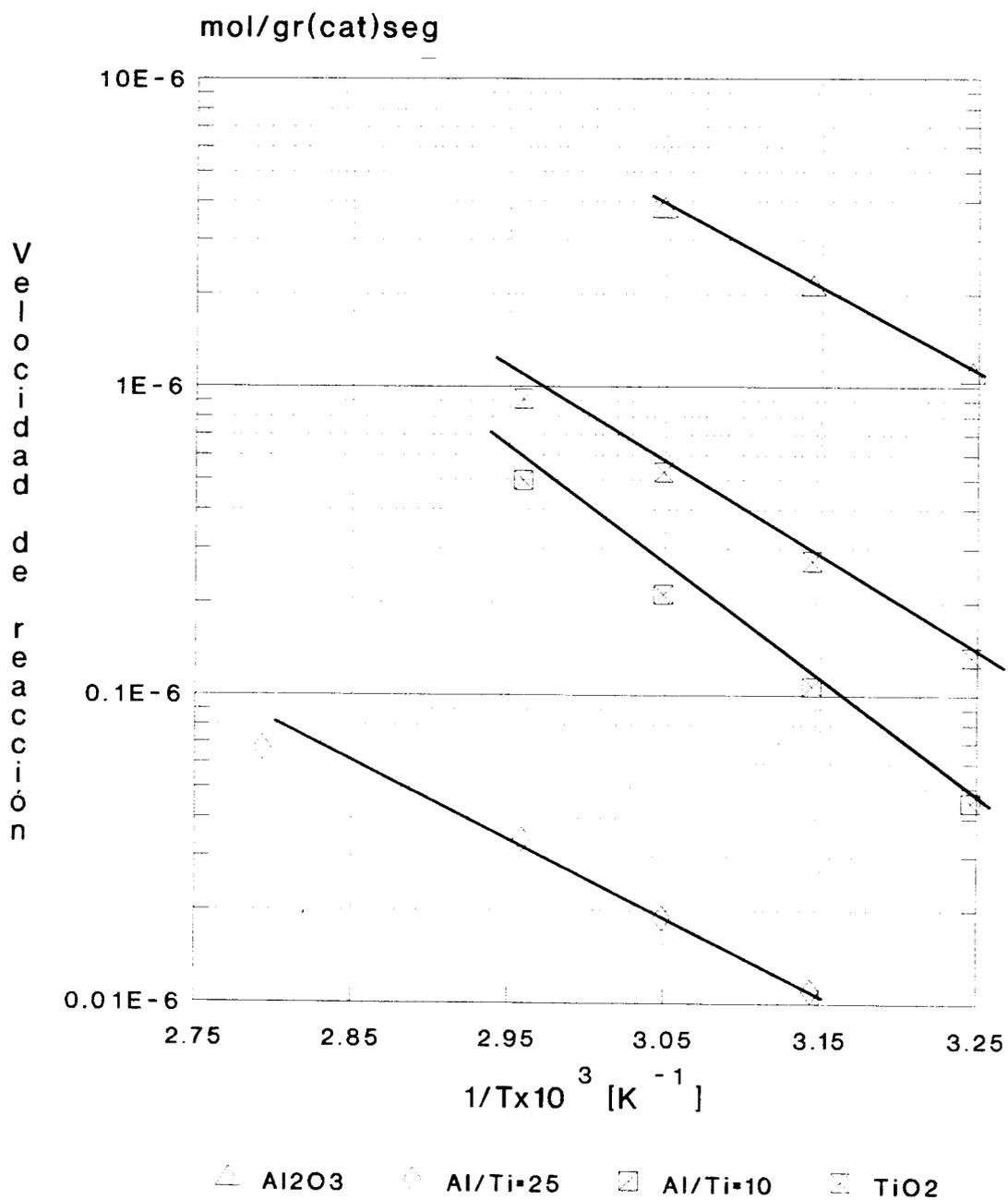


Figura 4.5-1 A. Actividad de los catalizadores de Ni en soportes precipitados, en la hidrogenación de fenilacetileno (velocidad de reacción en régimen diferencial)

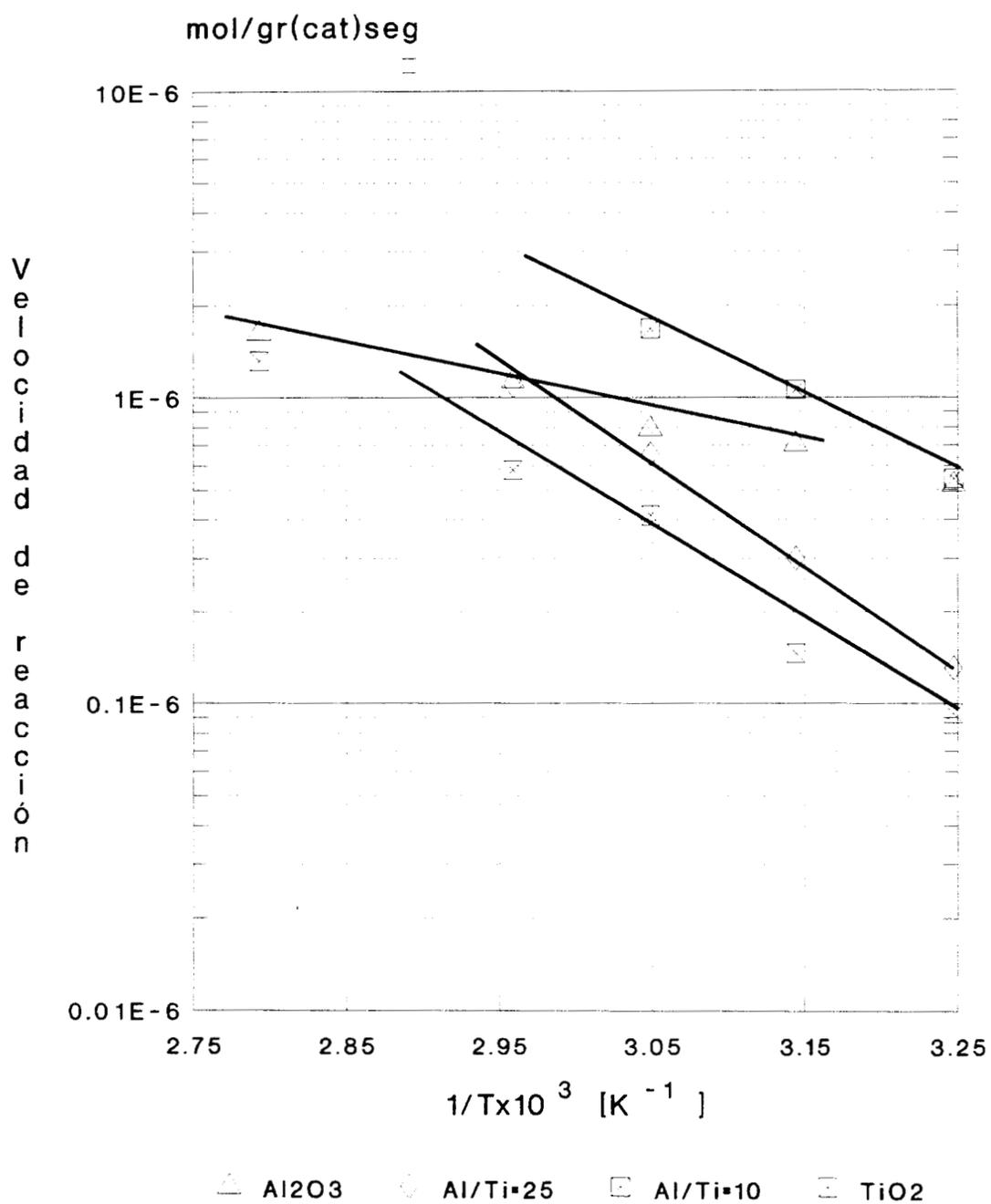


Figura 4.5-2 A. Actividad de los catalizadores de Ni en soportes sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno (velocidad de reacción en régimen diferencial)

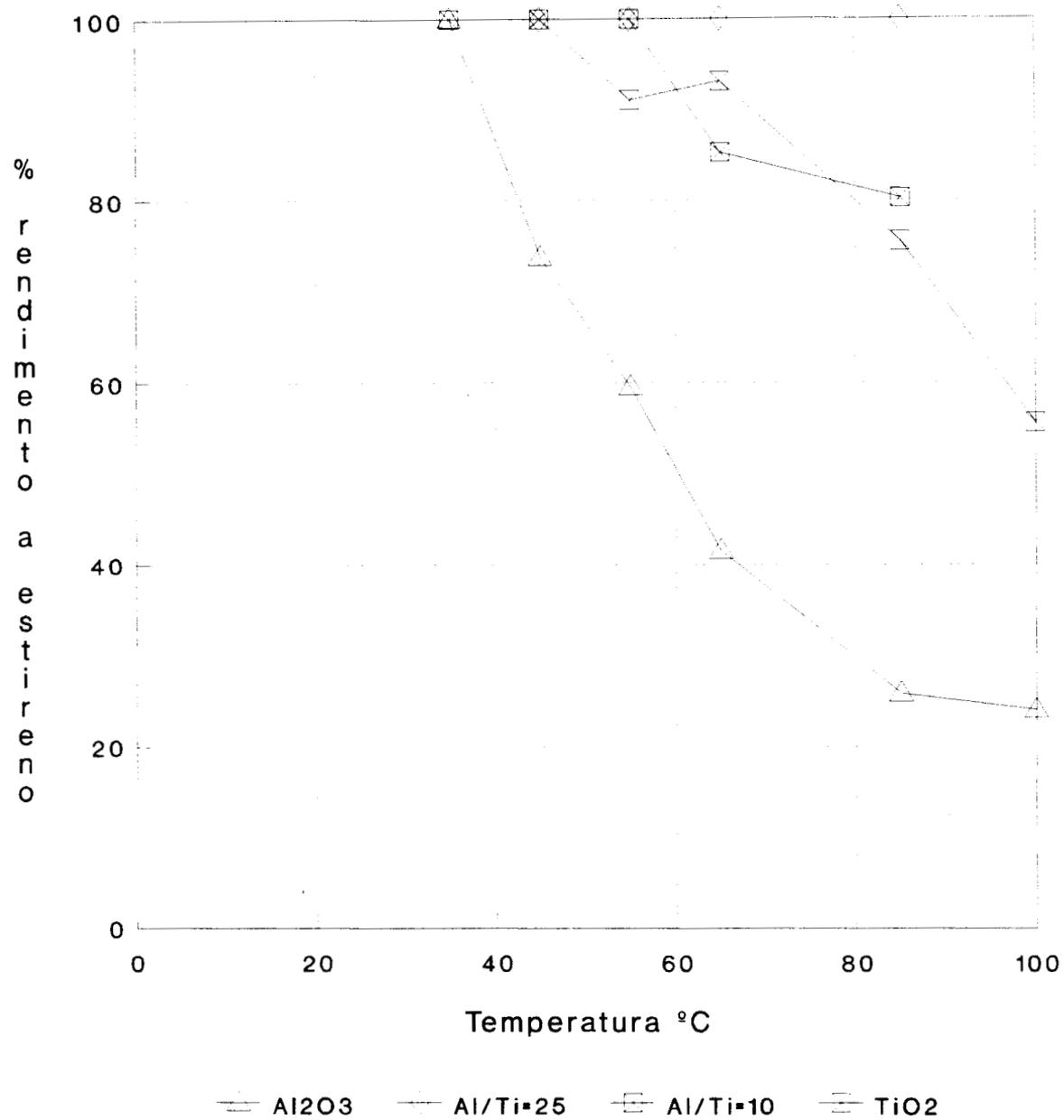


Figura 4.5-3. Rendimiento a estireno de los catalizadores de Ni en soportes precipitados, en la hidrogenación de fenilacetileno (régimen diferencial)

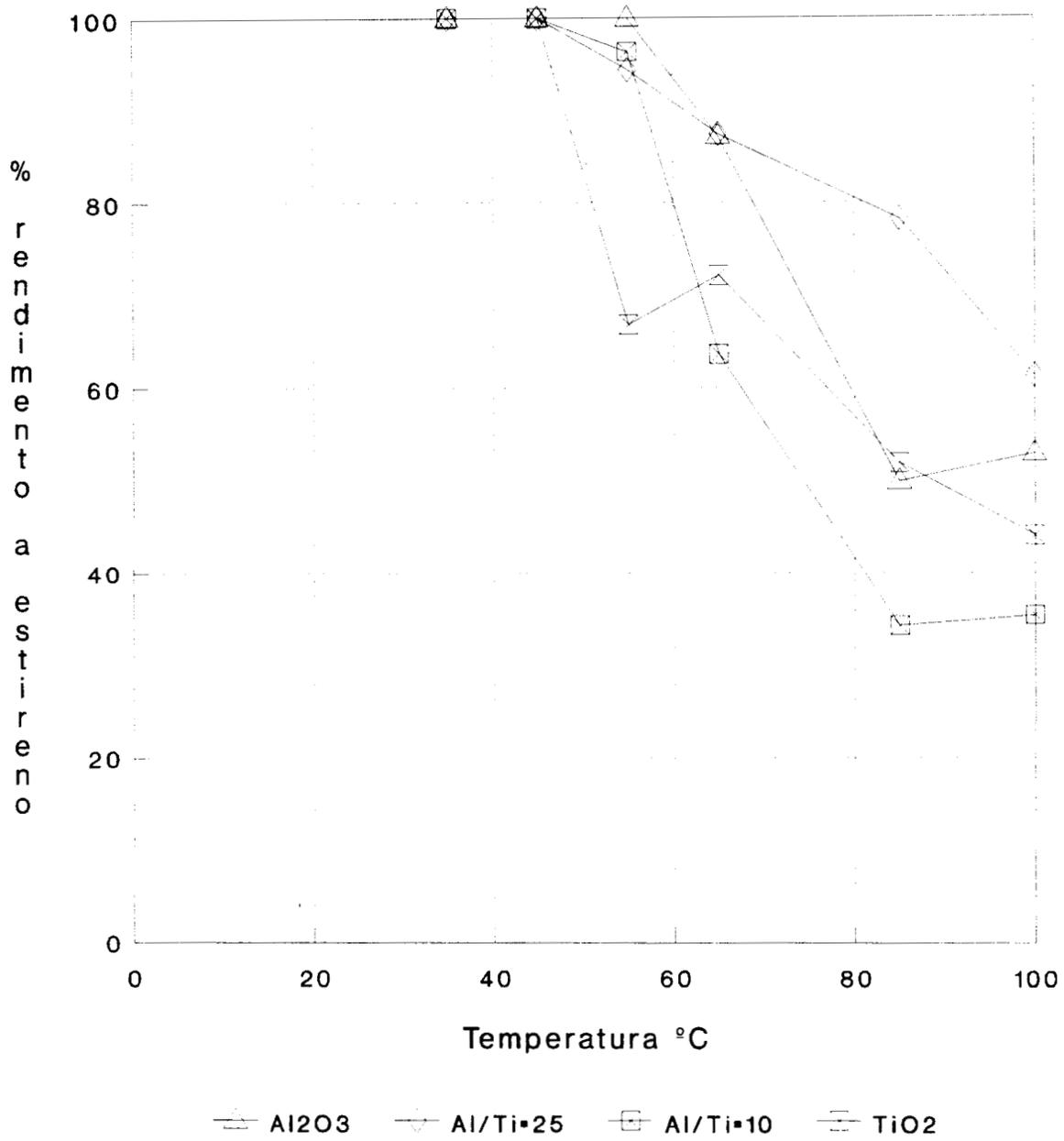


Figura 4.5-4. Rendimiento a estireno de los catalizadores de Ni en soportes sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno (régimen diferencial).

#### 4.6. Resultados experimentales de la desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni y aplicación de los modelos de desactivación.

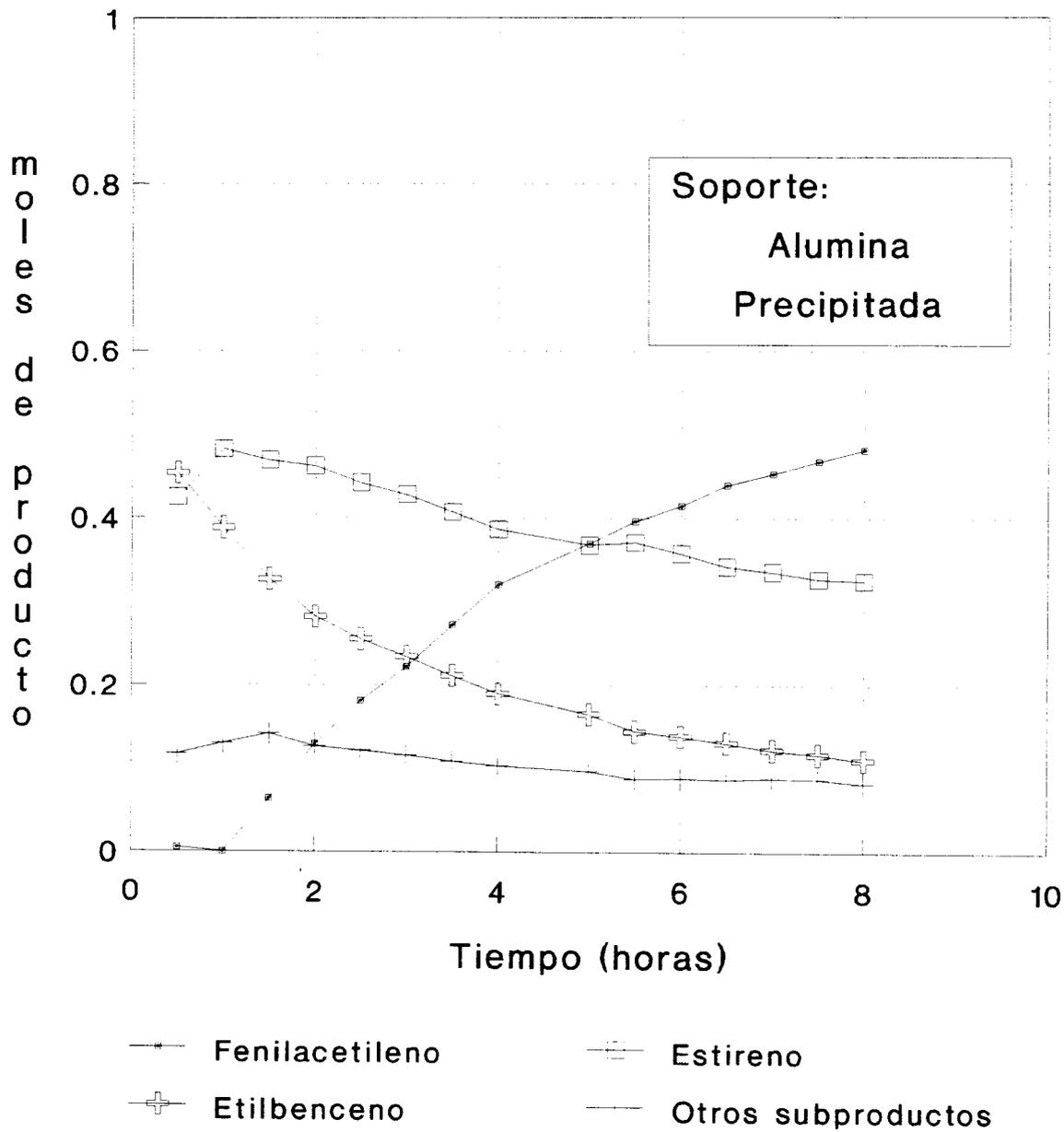
A continuación se hace una descripción de los resultados experimentales de distribución de productos de reacción obtenidos para catalizadores de Ni sintetizados con diferentes tipos de soporte catalítico durante el ensayo de desactivación, a saber: alúmina, titania y óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10, sintetizados por precipitación y por sol-gel (figuras 4.6-1 a 4.6-8). Posteriormente, se hace una descripción más detallada del efecto en el rendimiento y selectividad de estos catalizadores en función del tiempo y de la conversión (figuras 4.6-9 a 4.6-16). Finalmente, se detalla la medida del decaimiento en la actividad mediante la aplicación de dos modelos de desactivación para reactor integral, el primero de ellos determinando la constante de desactivación  $k_D$  considerando un decaimiento de la actividad de pseudo primer orden (figuras 4.6-17 a 4.6-20) y el segundo con decaimiento de las actividades  $a_1$  y  $a_2$  con ordenes  $d_1$  y  $d_2$  para las respectivas reacciones en serie y considerando al fenilacetileno como agente precursor de la formación de coque (figuras 4.6-21 a 4.6-25). Para los experimentos de desactivación se ensayó la hidrogenación del fenilacetileno a 300°C y presión atmosférica, con una carga de 20 mg. de catalizador de Ni, con un gasto volumétrico de 5.4 cc/seg de hidrógeno libre de humedad y de oxidantes y saturado con el hidrocarburo, a una presión parcial de fenilacetileno de 4.8 Torr.

##### Distribución de productos con catalizadores de Ni soportado en materiales precipitados

En la figura 4.6-1 se grafica la distribución de productos para el catalizador soportado en alúmina precipitada. Se destaca como producto principal al estireno y es notable la presencia del etilbenceno y trazas de otros subproductos (vgr etilciclohexano). En la figura 4.6-2 se grafica la distribución de productos de reacción para el catalizador soportado en el óxido mixto Al/Ti=25 precipitado. Comparando con la figura 4.6-1, se aprecia una menor actividad del catalizador al obtener una mayor concentración de reactivo a la salida del reactor al paso del tiempo, así como un decaimiento de la actividad más pronunciado. La presencia de etilbenceno y subproductos es notoriamente inferior. Para el caso del soporte Al/Ti=10 precipitado (figura 4.6-3), se ha mejorado la condición en el decaimiento de la actividad respecto de Al/Ti=25, aunque no se ha alcanzado el nivel presentado por la alúmina precipitada. Al mismo tiempo, se conserva el bajo nivel de subproductos. En forma contrastante, la titania precipitada (figura 4.6-4) mantiene por mayor tiempo su actividad aunado a una elevada selectividad a estireno durante diez horas de experimento. En primera instancia, lo anterior calificaría al sistema Ni/TiO<sub>2</sub> como el ideal para la formulación de este tipo de catalizadores. Sin embargo, no debe perderse de vista que se trata de un sistema que presenta interacción metal soporte fuerte, que como se documenta en la literatura [1, 25, 32], resulta en un conjunto de propiedades desfavorables cuando se trabaja a condiciones de reducción y de reacción más severas que las experimentadas en estos ensayos.

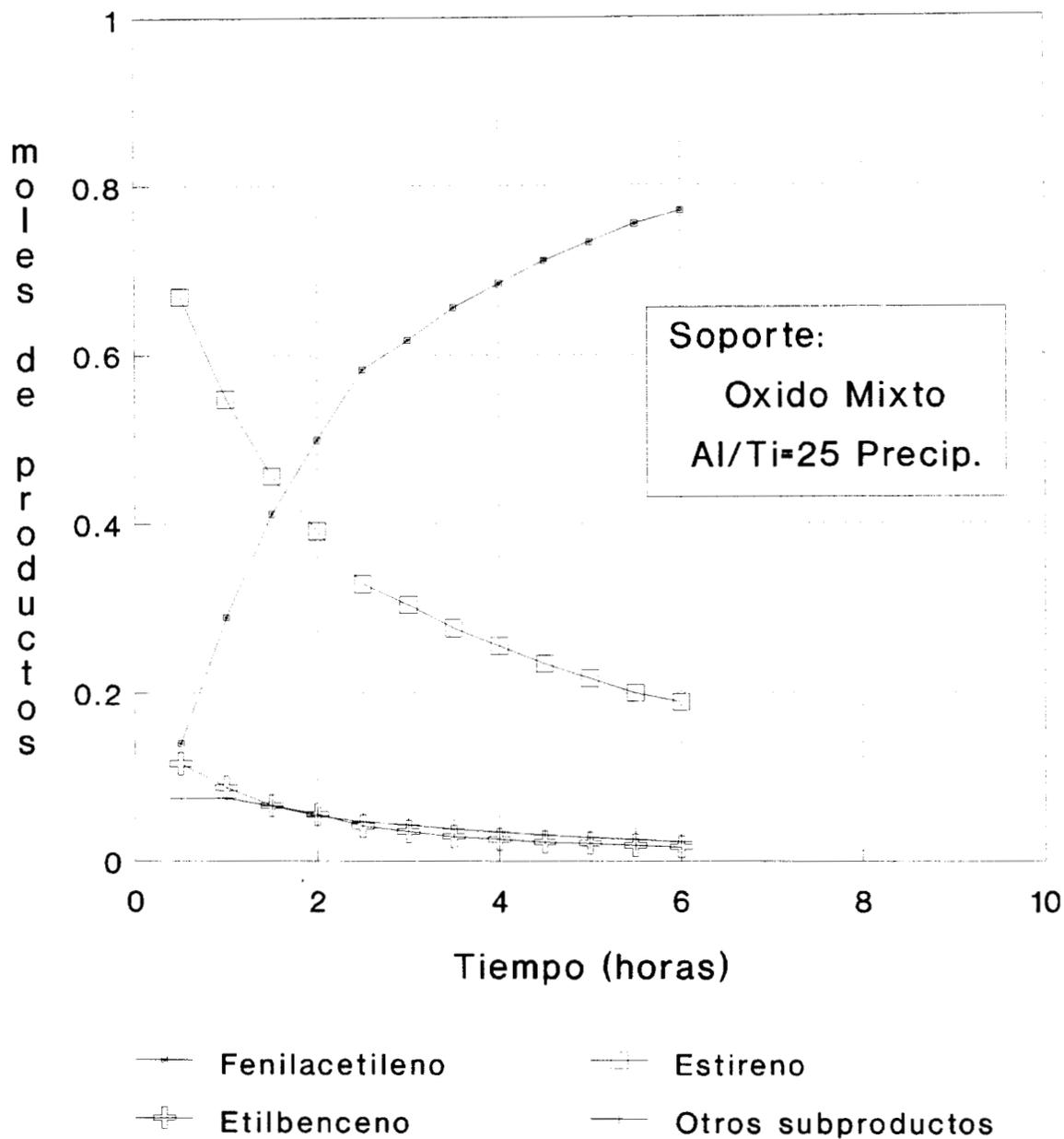
##### Distribución de productos con catalizadores de Ni soportado en materiales sol-gel

En la figura 4.6-5 se grafica la distribución de productos para el catalizador de Ni soportado en alúmina sol-gel. Aquí, aparece otra condición contrastante, ya que la concentración de fenilacetileno a la salida del reactor es muy elevada, indicativo de su baja actividad desde el inicio del experimento. Si se compara con los resultados del soporte de alúmina precipitada se observa que para el soporte alúmina sol-gel se tiene una actividad inferior, aun tratándose de un



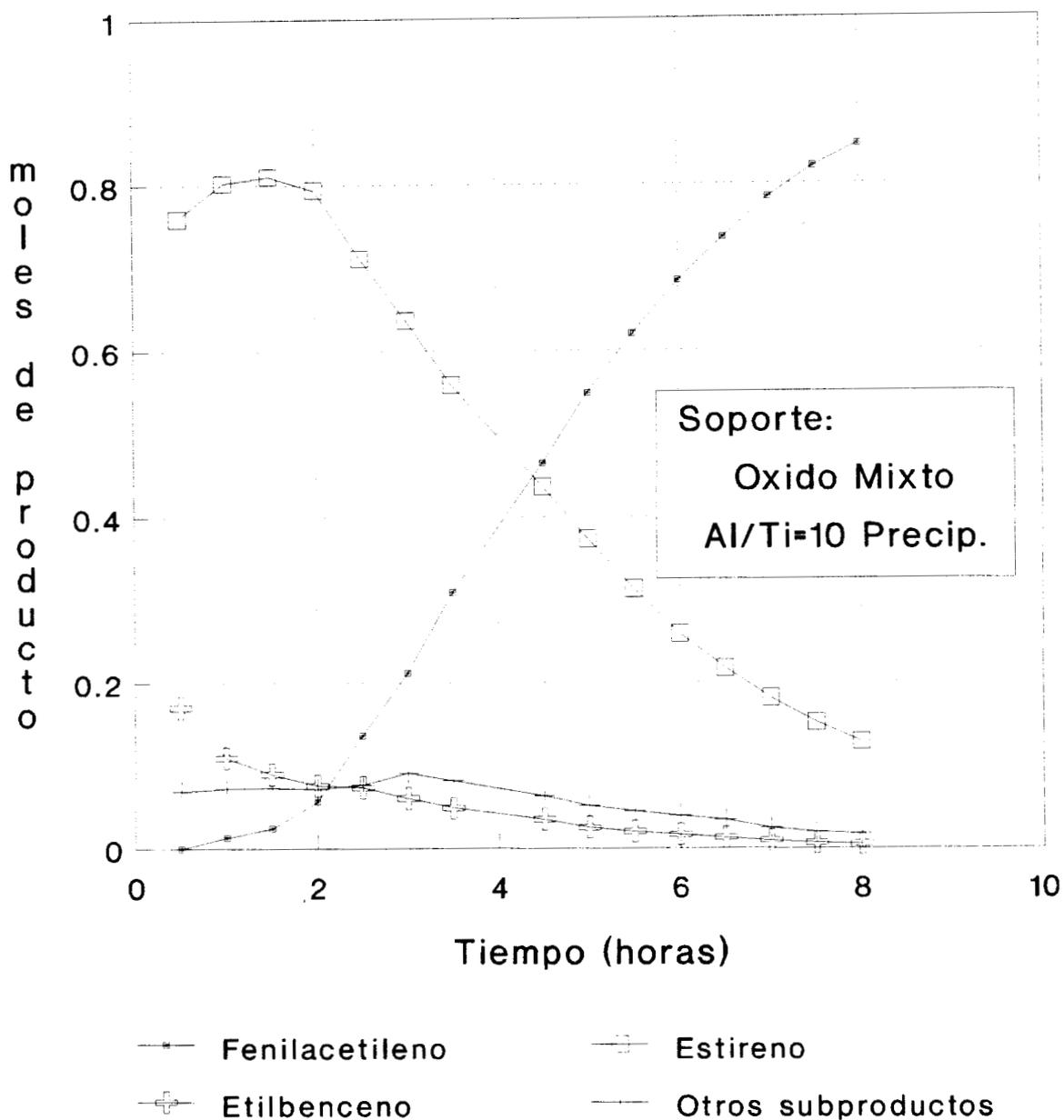
$W_{cat}=20\text{mg}$ ,  $G_v=5.4\text{ cc/seg}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$   
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-1. Desactivación de catalizador de Ni soportado en alúmina precipitada, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.



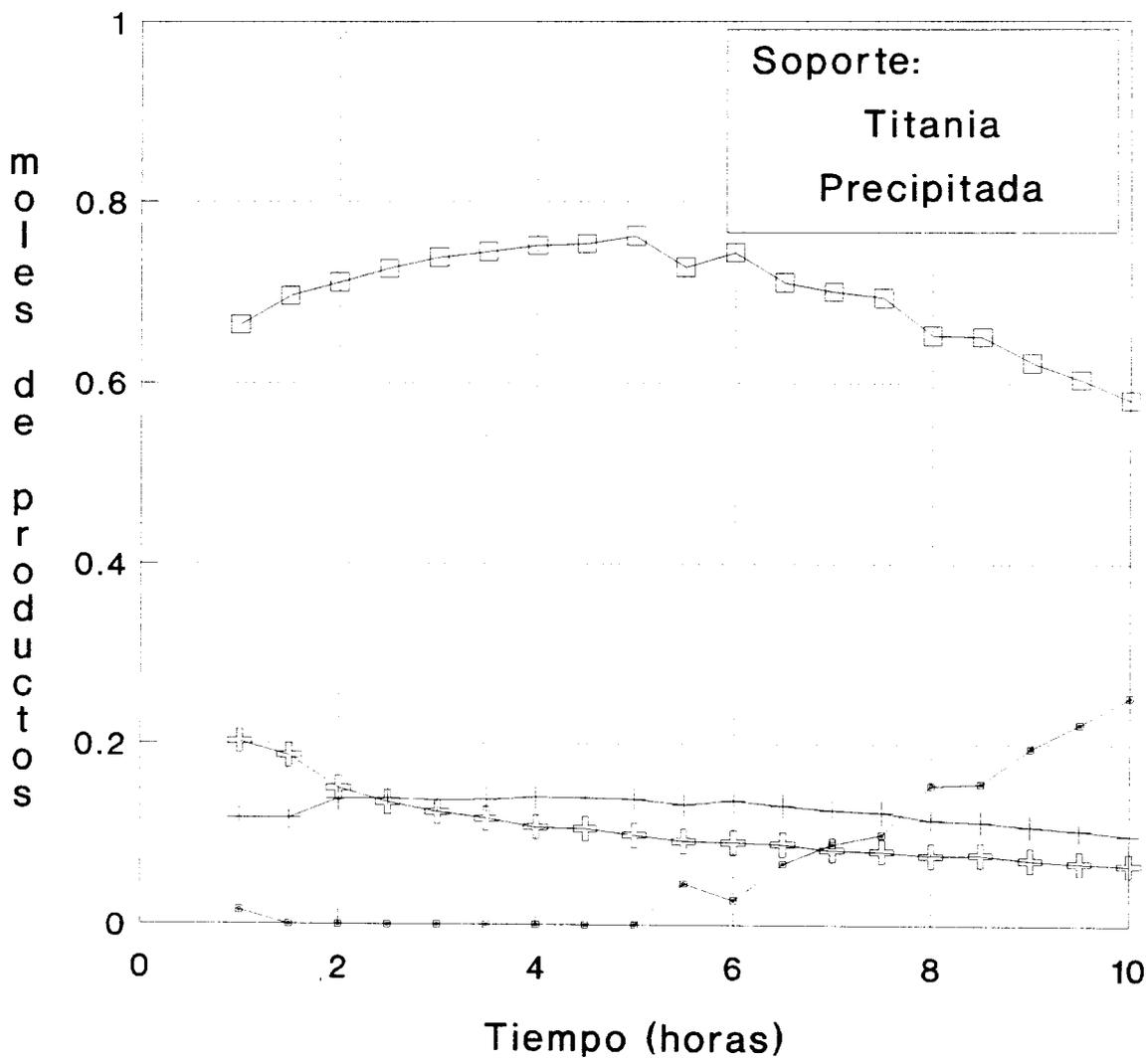
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-2. Desactivación de catalizador de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=25 precipitado, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.



Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

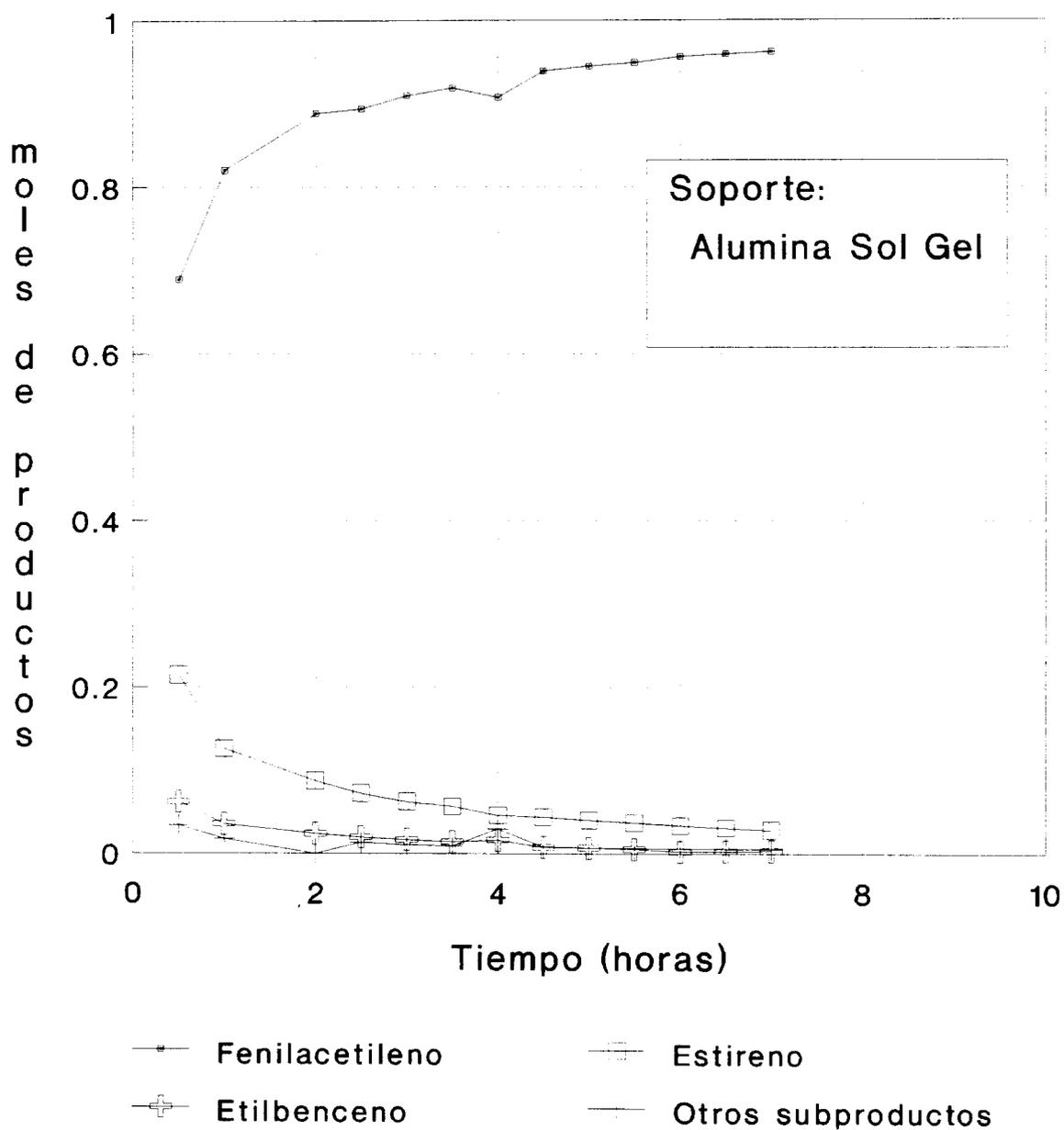
Figura 4.6-3. Desactivación de catalizador de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=10 precipitado, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.



Fenilacetileno      Estireno  
 Etilbenceno      Otros subproductos

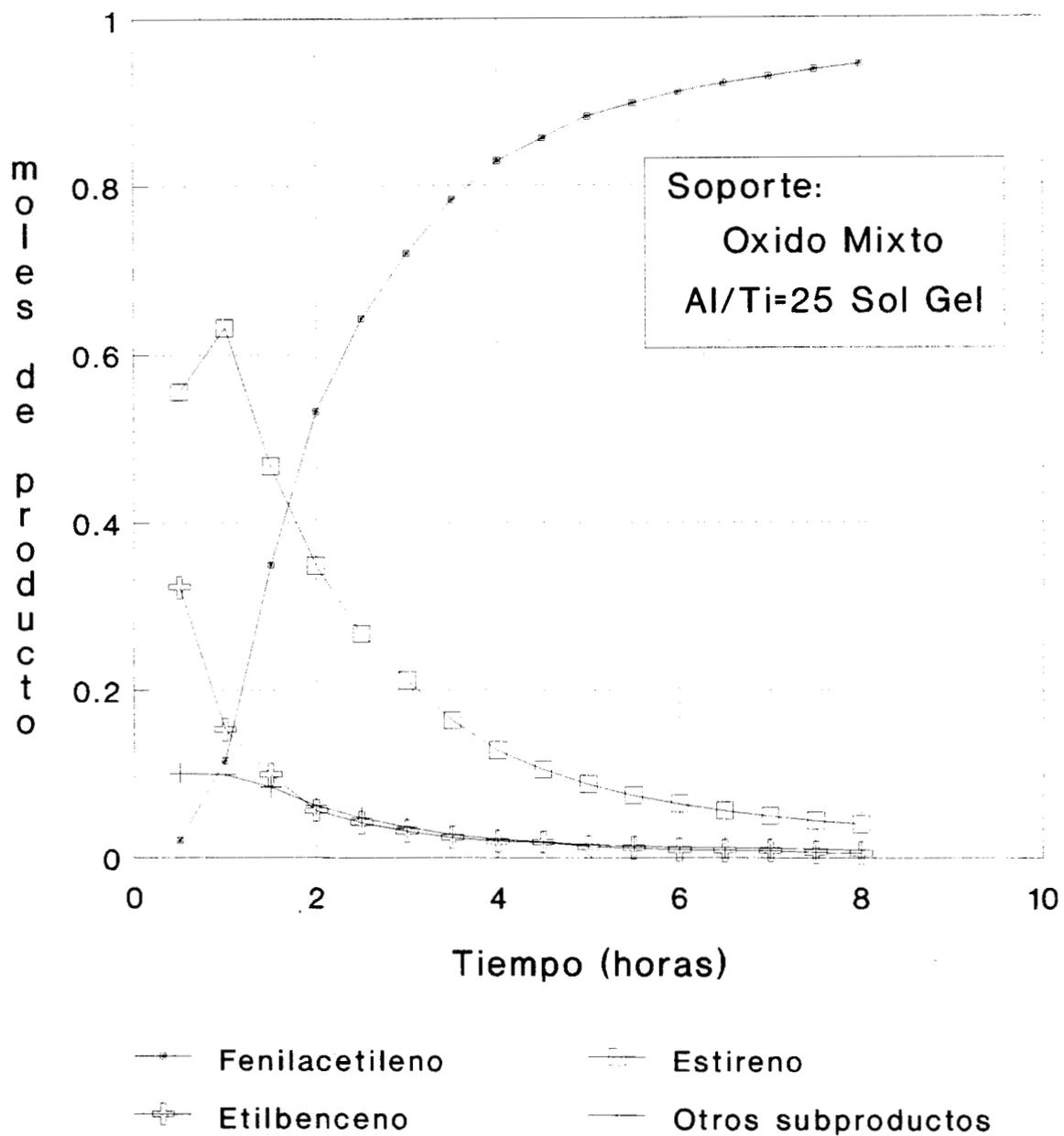
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-4. Desactivación de catalizador de Ni soportado en titania precipitada, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.



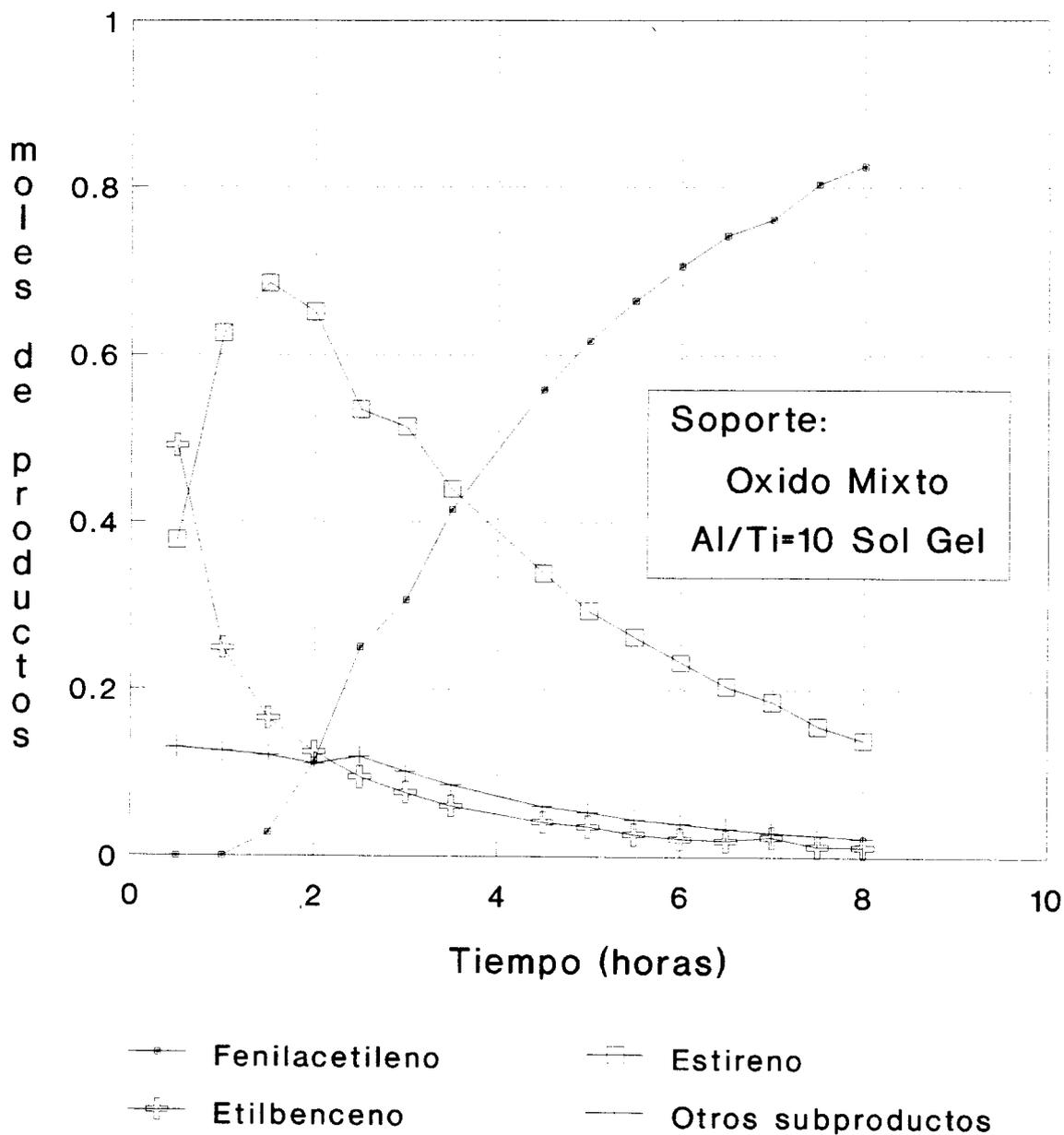
$W_{cat}=20\text{mg}$ ,  $G_v=5.4\text{ cc/seg}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$   
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-5. Desactivación de catalizador de Ni soportado en alúmina sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.



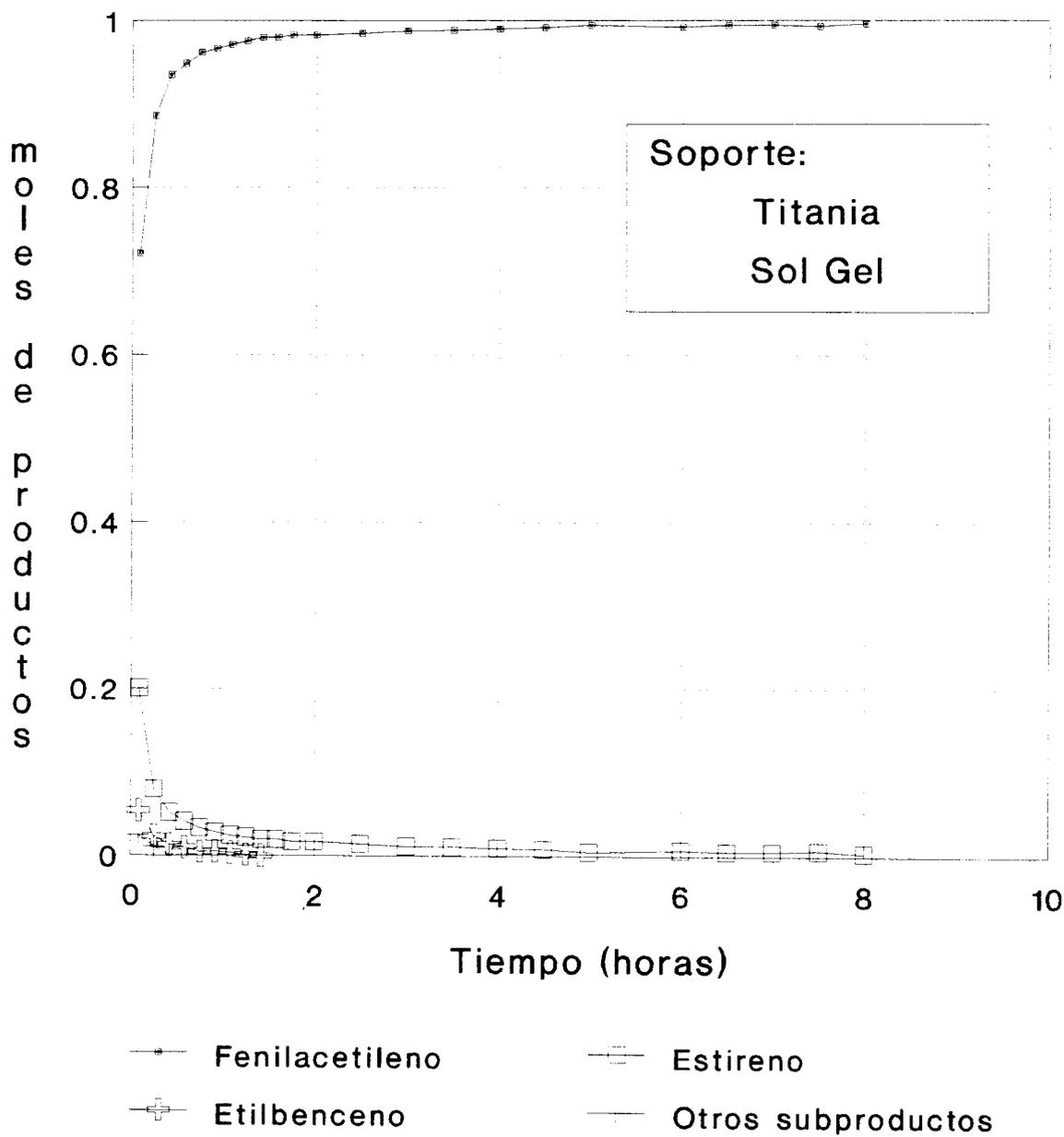
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-6. Desactivación de catalizador de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=25 sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.



Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-7. Desactivación de catalizador de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.



$W_{cat}=20\text{mg}$ ,  $G_v=5.4\text{ cc/seg}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$   
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-8. Desactivación de catalizador de Ni soportado en titania sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno. Distribución de productos de reacción por mol de alimentación.

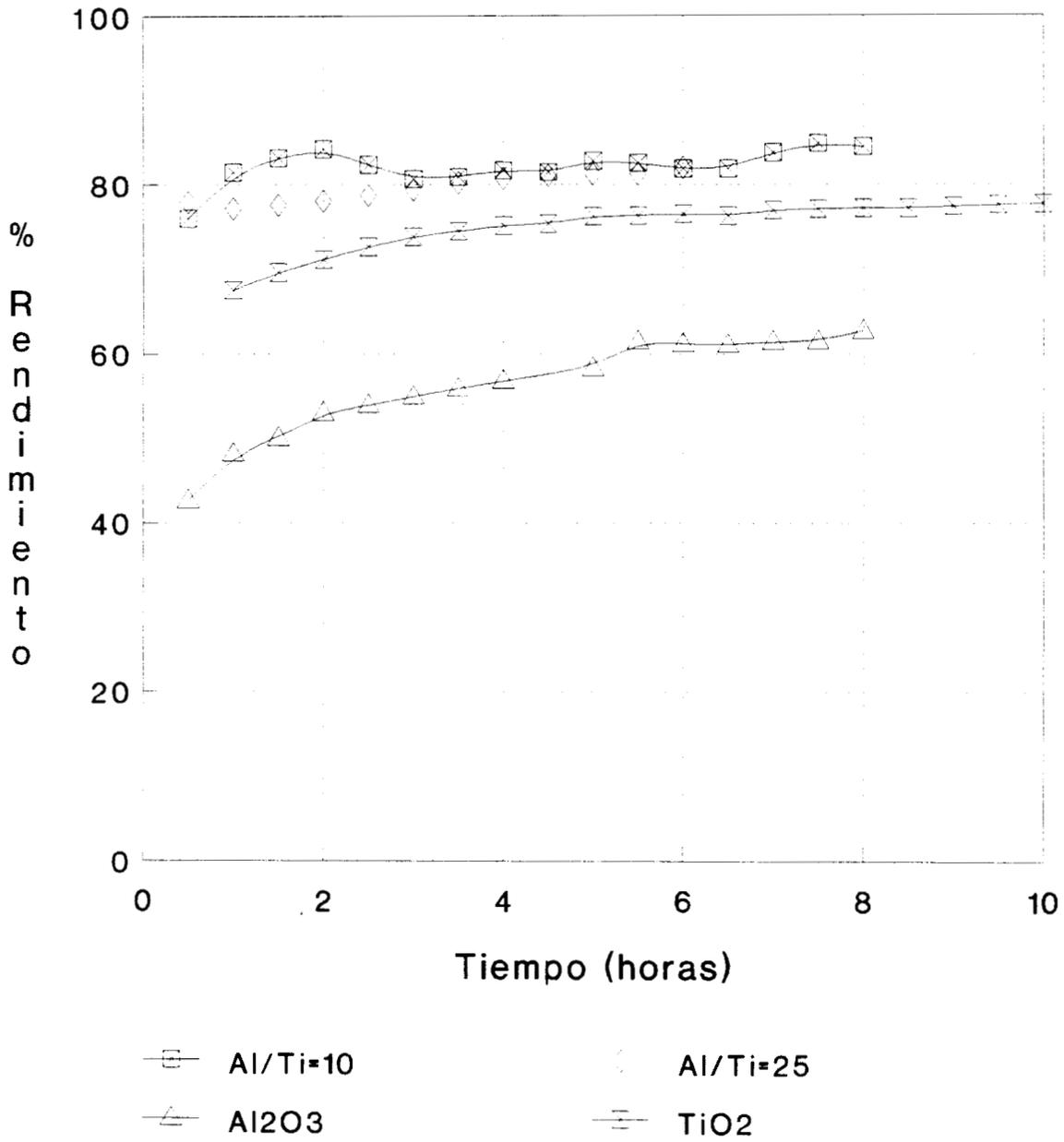
material con mayor área superficial. Al agregar titanio al soporte, como lo ilustra la figura 4.6-6, con Al/Ti=25 sol gel se observa que la actividad mejora, lo mismo que la selectividad a estireno. Para el caso Al/Ti=10 sol-gel (figura 4.6-7) han mejorado tanto la actividad como la selectividad, e inclusive se han alcanzado niveles de competencia con los materiales precipitados. En contraparte, el soporte de TiO<sub>2</sub> sol-gel (figura 4.6-8) proporciona un catalizador que se desactiva en forma muy pronunciada. No tiene comparación con su similar TiO<sub>2</sub> precipitado, tal vez en la medida en que sus texturas y proceso de impregnación son distintos, lo que provoca desde el origen fuertes diferencias en la distribución del cristal metálico en su superficie y, por ende, en su comportamiento catalítico.

#### Rendimiento y selectividad a estireno (soportes precipitados y sol-gel)

En la figura 4.6-9 se presenta el conjunto de resultados para los soportes precipitados en el rendimiento a estireno como porcentaje de entre los productos de reacción. Resulta evidente que tanto los óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 así como TiO<sub>2</sub> presentan mejores rendimientos que la alúmina pura. Para los soportes sol-gel (figura 4.6-10), los rendimientos se encuentran en el mismo orden de magnitud si se comparan con los materiales precipitados. No debe perderse de vista que el alto rendimiento de TiO<sub>2</sub> sol-gel se debe a la baja actividad que este presentó en la desactivación (figura 4.6-8) Por ello, resulta útil explorar el comportamiento del rendimiento y la selectividad con respecto a la conversión. En las figuras 4.6-11 y 4.6-12 se observan estos efectos para el rendimiento con soportes precipitados y sol-gel, respectivamente. Para los soportes precipitados se confirma que su rendimiento es constante en un intervalo amplio de conversiones, a excepción de la alúmina precipitada. Algo similar se observa para la serie de materiales sol-gel, salvo para la titania que presenta altos rendimientos a estireno pero asociados a bajas conversiones. En cuanto a la selectividad, definida como la relación molar de estireno respecto a etilbenceno, se presentan para los soportes precipitados y sol-gel el comportamiento de esta propiedad en función del tiempo, en las figuras 4.6-13 y 4.6-14. Es el óxido mixto Al/Ti=10 el que presenta mejor selectividad a estireno tanto para los catalizadores soportados en materiales precipitados como en los soportados en materiales sol-gel. Resulta claro que el comportamiento selectivo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mejora con la adición de Ti en el soporte. En función de la conversión (figuras 4.6-15 y 4.6-16) se confirma el efecto del Ti como componente del soporte para obtener un mejor desempeño selectivo, sobre todo si se exploran los valores de selectividad para altas conversiones ( $x_A > 50\%$ ).

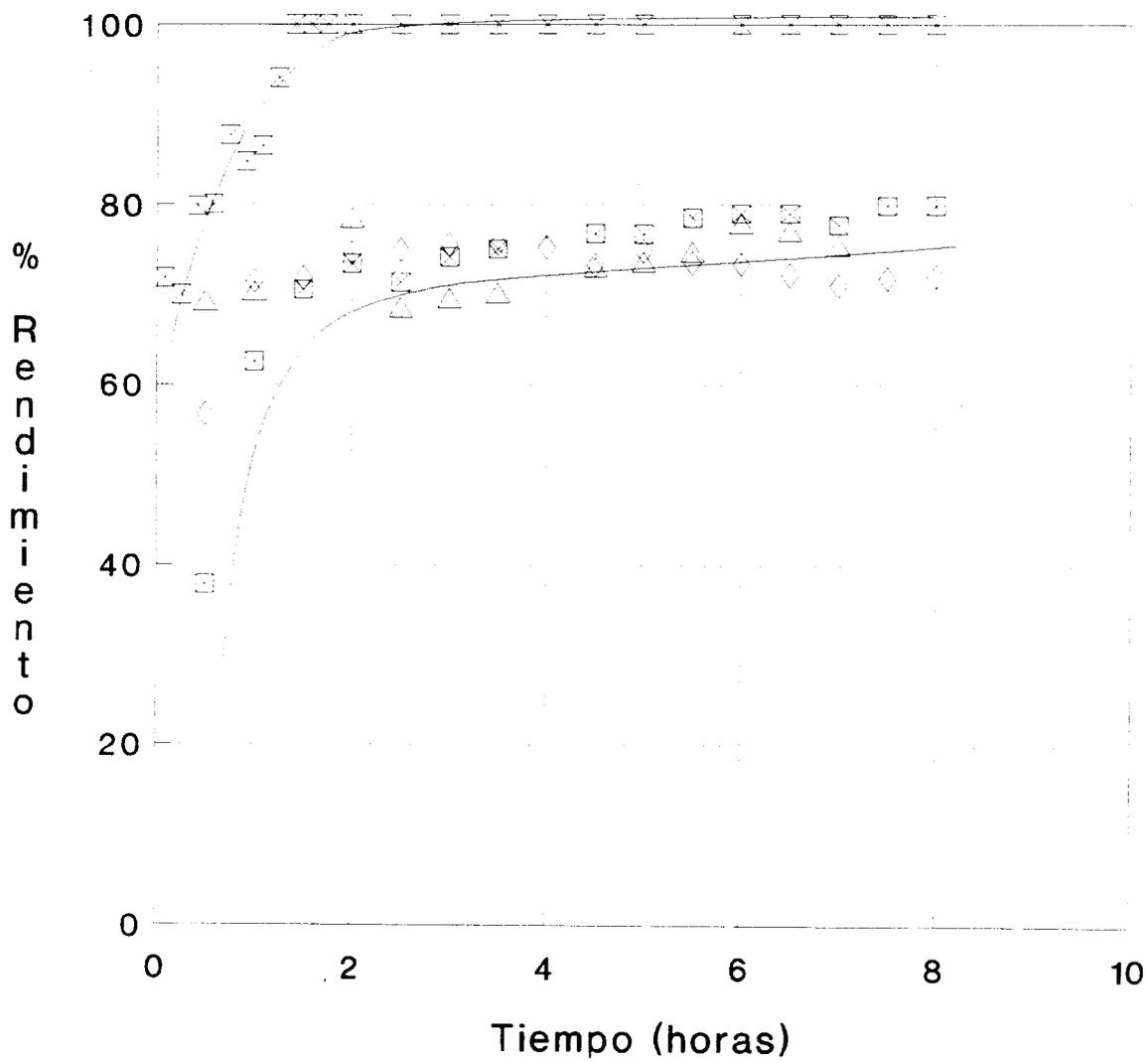
#### Aplicación del modelo de desactivación para un reactor con decaimiento de la actividad de pseudo primer orden.

En las figuras 4.6-17 y 4.6-18 se grafica el decaimiento de la conversión en función del tiempo durante la desactivación. Es evidente que el área bajo la curva conversión versus tiempo es un indicativo de la actividad del catalizador. Para los materiales precipitados se observa que la actividad es superior para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respecto a Al/Ti=25 y Al/Ti=10. Así, el material Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitado resulta más activo, aunque como ya se ilustró, su selectividad no es tan satisfactoria comparada con el resto de los catalizadores con soportes precipitados. Al adicionar Ti al soporte, la actividad se abate como lo indica la gráfica para Al/Ti=25 precipitado; esto se compensa con una notable mejoría en la selectividad a estireno. Con un mayor contenido de Ti (Al/Ti=10 precipitado) se observa una mejoría en la actividad, conservando las propiedades selectivas de Al/Ti=25. A pesar de ello, la formulación Al/Ti=10 precipitada no resulta aún satisfactoria para evitar una fuerte



Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

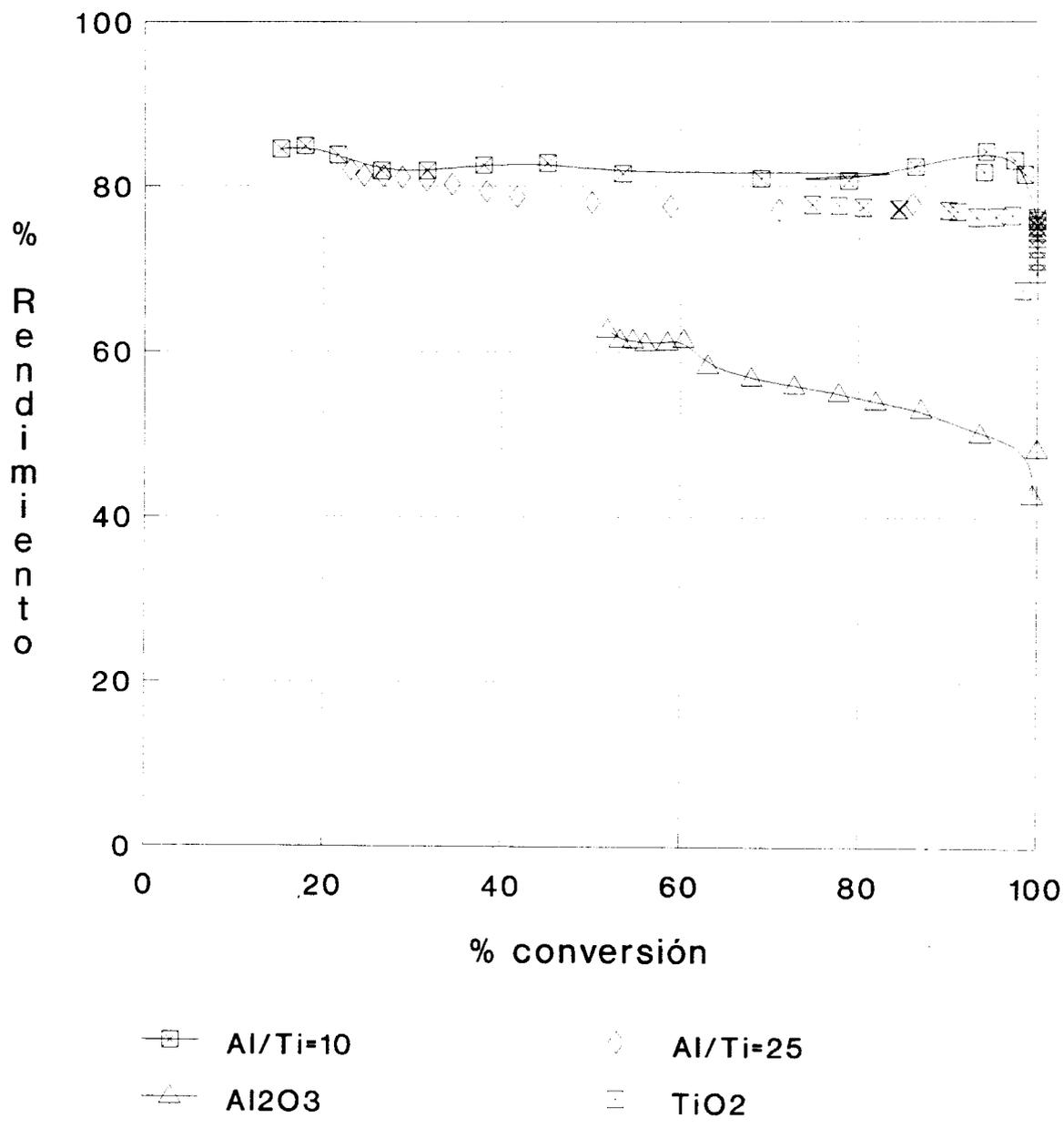
Figura 4.6-9. Rendimiento a estireno durante la desactivación en la hidrogenación de fenilacetileno con catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados.



□ Al/Ti=10                      ○ Al/Ti=25  
 △ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>                        □ TiO<sub>2</sub>

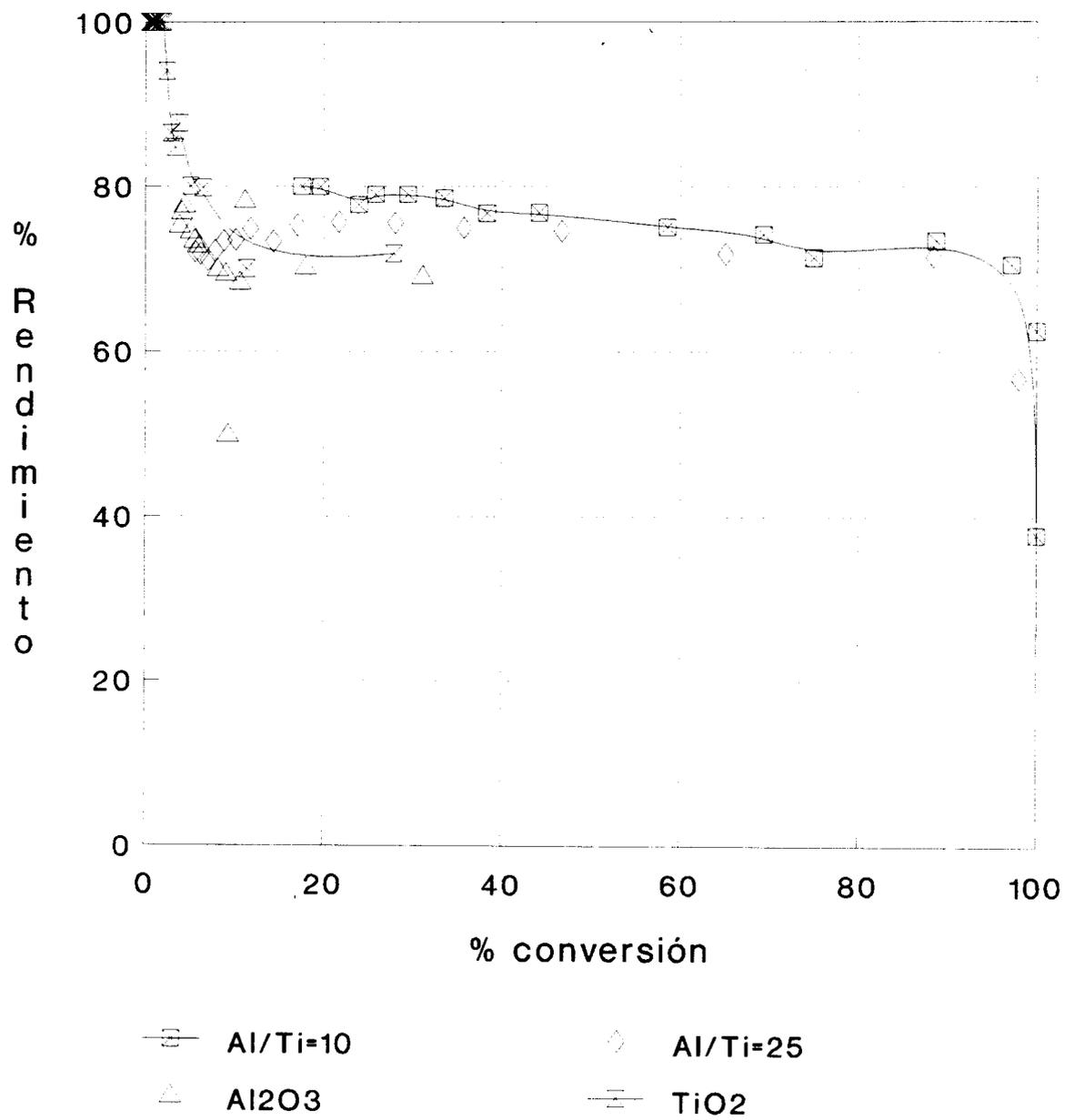
W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-10. Rendimiento a estireno durante la desactivación en la hidrogenación de fenilacetileno con catalizadores de Ni soportados en óxidos sol-gel.



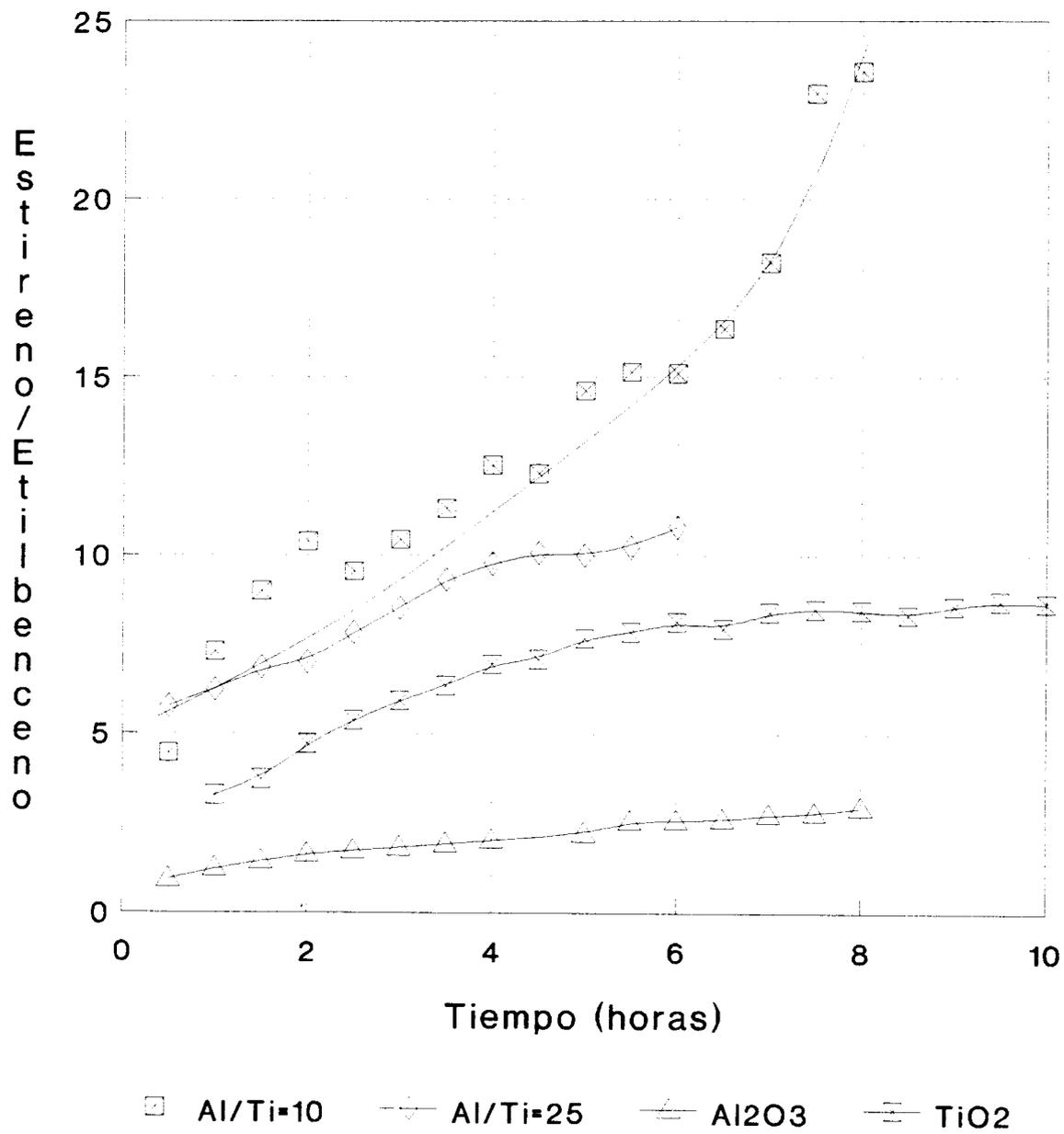
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-11. Rendimiento a estireno en función de la conversión durante la desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados.



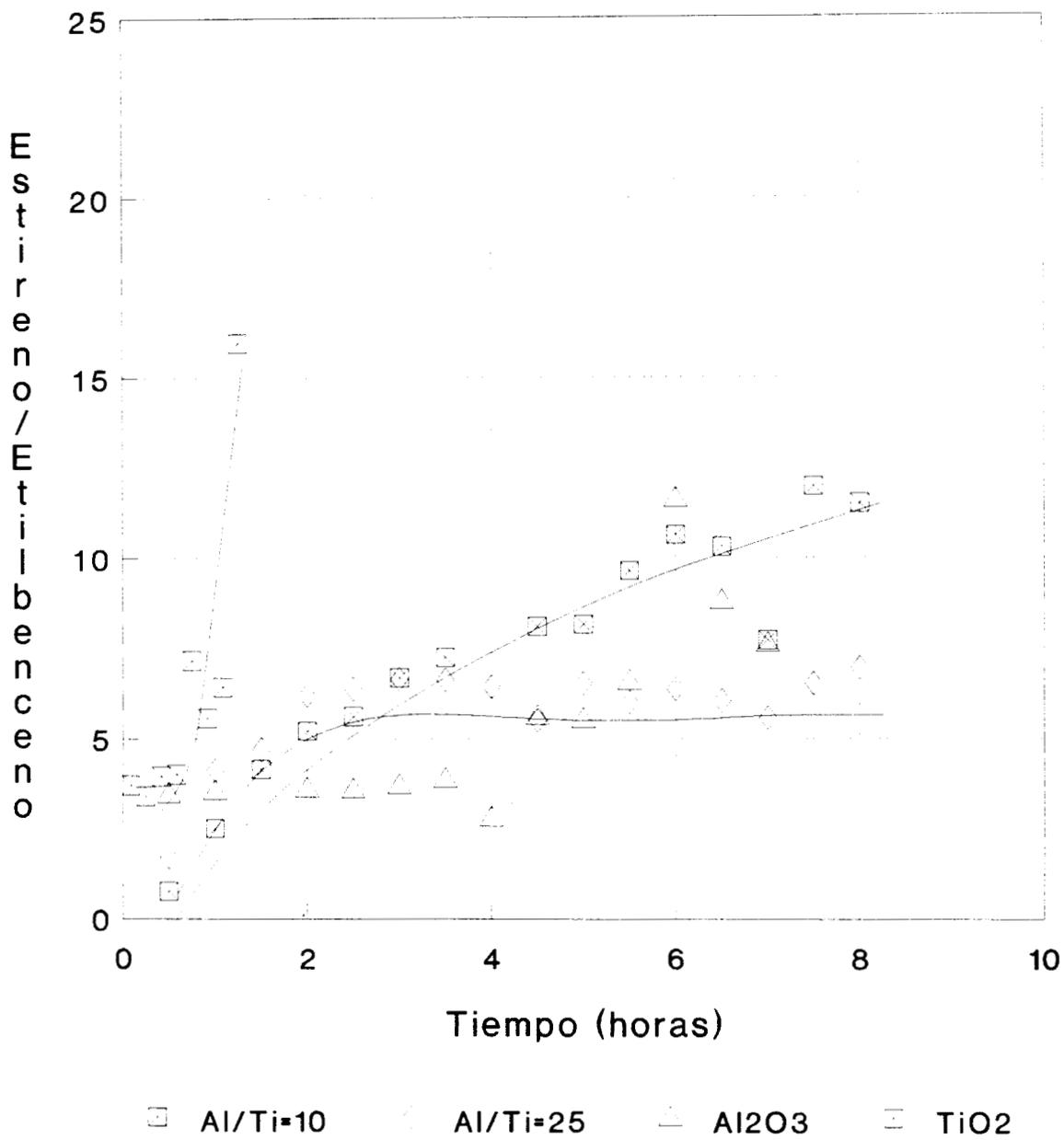
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-12. Rendimiento a estireno en función de la conversión durante la desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos sol-gel.



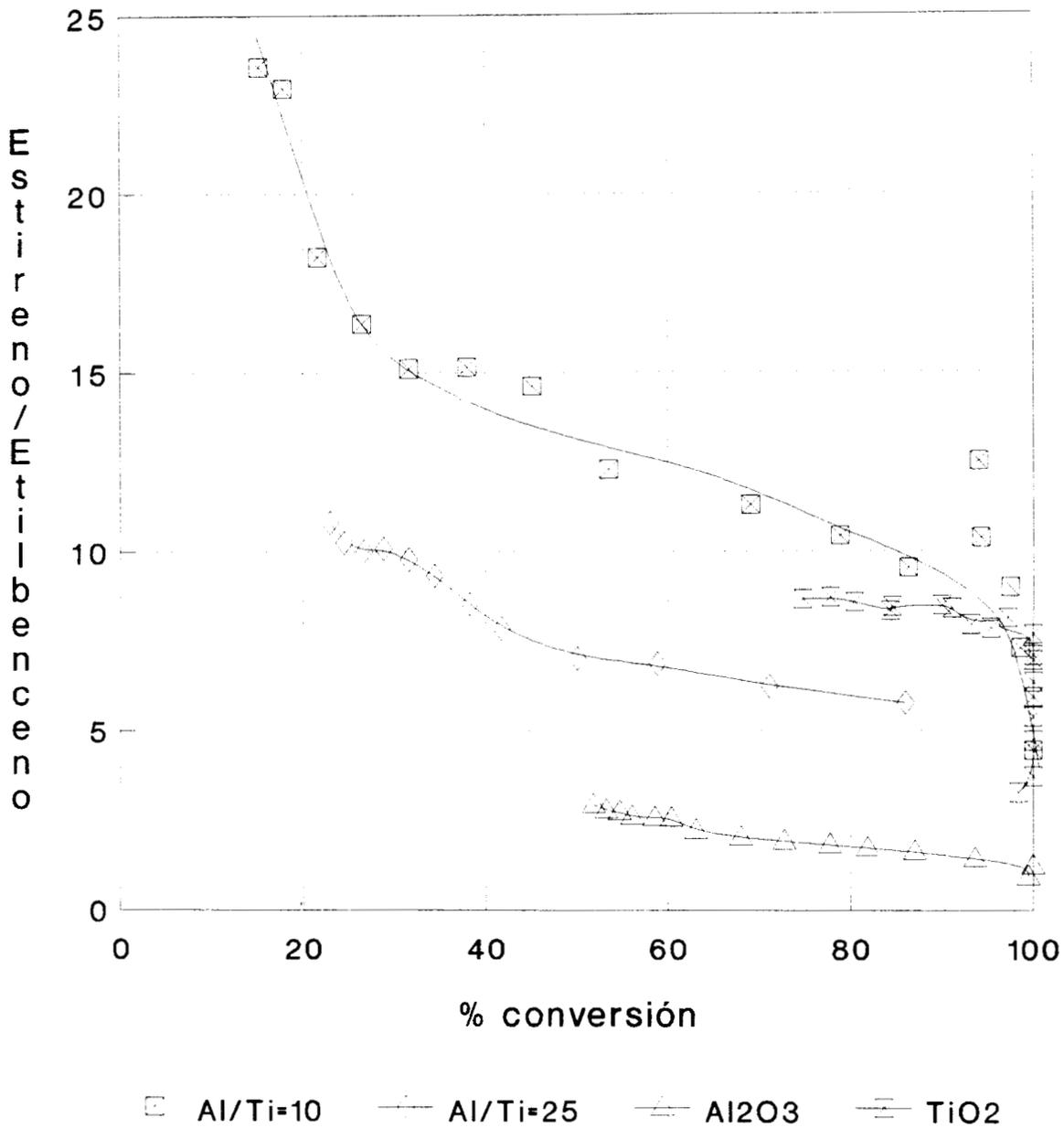
W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-13. Selectividad Estireno/Etilbenceno durante la desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados, en la hidrogenación de fenilacetileno.



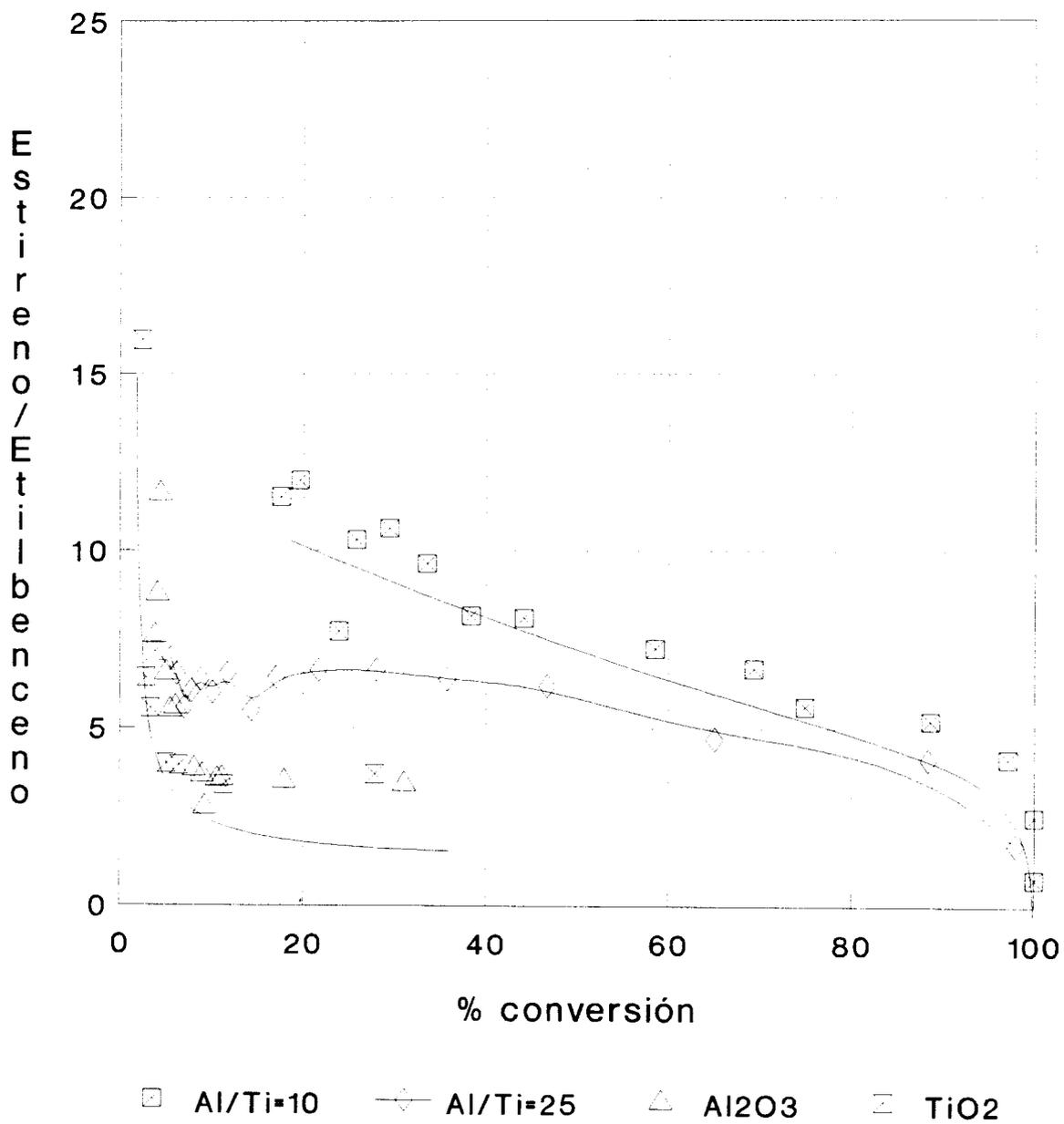
W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-14. Selectividad Estireno/Etilbenceno durante la desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno.



W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-15. Selectividad Estireno/Etilbenceno en función de la conversión durante la desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados, en la hidrogenación de fenilacetileno.



W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

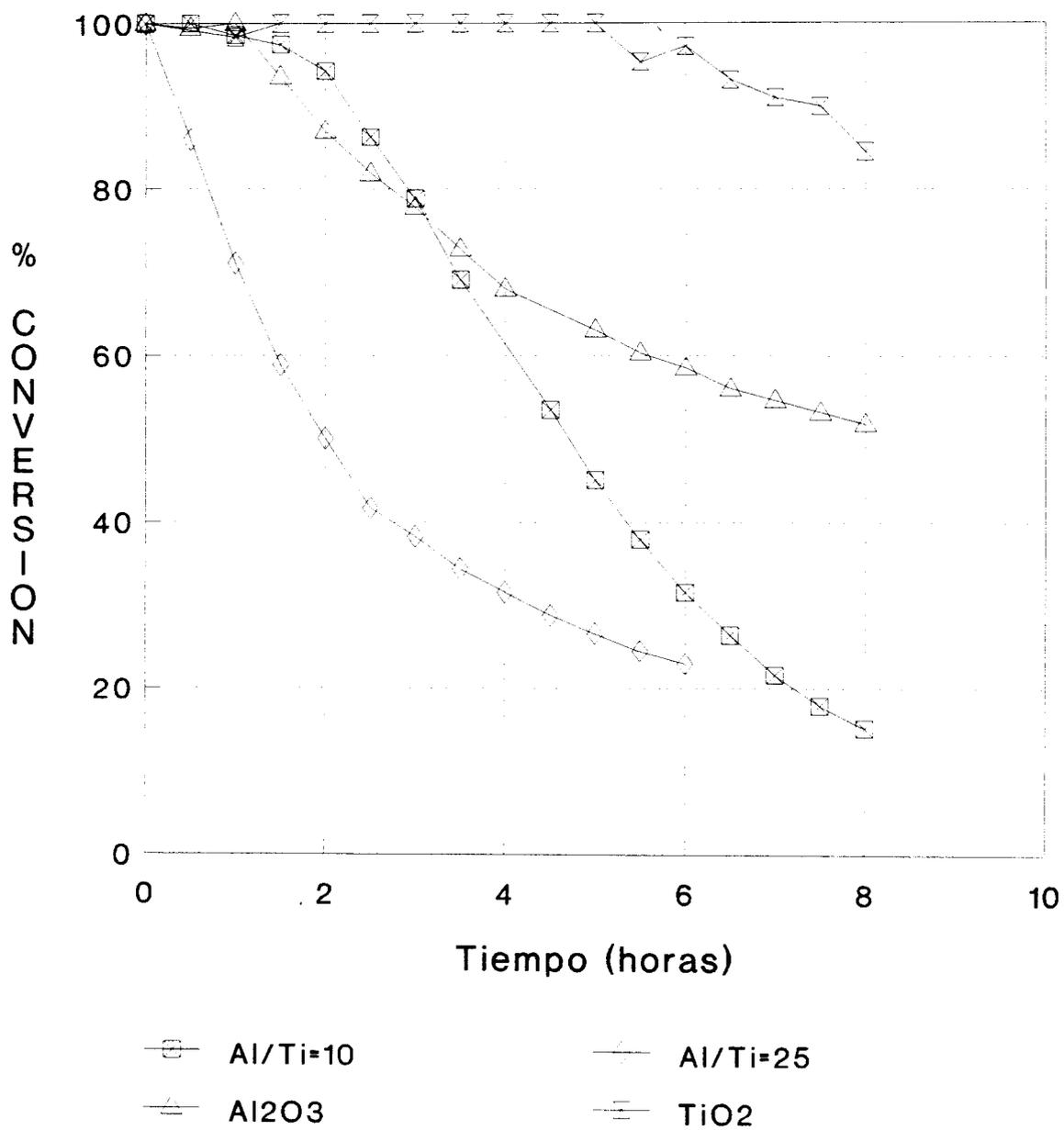
Figura 4.6-16. Selectividad Estireno/Etilbenceno en función de la conversión durante la desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno.

desactivación. Como se había indicado párrafos arriba, la  $\text{TiO}_2$  precipitada resulta un sistema notable por su buena resistencia a la desactivación y excelente selectividad (figura 4.6-17). Pero, no está demás el hacer hincapié en que estas propiedades benignas del sistema  $\text{Ni/TiO}_2$  se pierden cuando se opera condiciones más agresivas, provocando la aparición de la interacción metal soporte fuerte. El caso contrario se encuentra para el catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  sol-gel, el cual presenta una desactivación muy pronunciada (figura 4.6-18). Esta sería diferencia para dos sistemas cuya formulación es sustancialmente la misma ( $\text{Ni/TiO}_2$ , fase anatasa), se atribuye a diferencias en la distribución del agente activo en la superficie del soporte como se indicó al principio de esta sección. Para los materiales sol-gel, se observa claramente el efecto de Ti en la formulación del soporte para otorgarle mayor resistencia a la desactivación, aunado a los efectos positivos en la selectividad descritos con anterioridad. Nótese la mejoría que presenta el caso  $\text{Al/Ti}=10$  respecto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al/Ti}=25$  sol-gel. Inclusive, se puede intuir que la exploración de otras formulaciones  $\text{Al/Ti}$  mediante el método sol-gel podrían arrojar resultados aun más alentadores.

Una de las formas de medir la desactivación es la determinación de constante de desactivación  $k_D$  de acuerdo con las ecuaciones deducidas en el capítulo 3. Es importante que el sistema se desactive de tal forma que la función de desactivación  $\text{LnLn}(1/(1-x_A))$  se comporte linealmente respecto al tiempo para hacer práctica la aplicación de este método. En las figuras 4.6-19 y 4.6-20 se ilustra la determinación de las constantes  $k_D$ . Lo primero que se evidencia es que no existe un comportamiento lineal en todo el intervalo del experimento. Al inicio de la experiencia se observa un comportamiento no lineal, para el cual no es factible la aplicación de los criterios de modelamiento expuestos en la deducción de  $k_D$ , de acuerdo con las ecuaciones 3.3-1 a 3.3-7, principalmente la consideración de un decaimiento de la actividad  $a$  de primer orden. Es evidente que para un catalizador nuevo, su actividad sea lo suficientemente elevada para superar la consideración de primer orden en su decaimiento. Conforme pierde actividad, entra a una etapa de actividad moderada, la cual se ajusta mejor a la consideración de primer orden y en la cual se observa el comportamiento lineal que permite la determinación de la constante de desactivación. En la tabla 4.6-1 se enlistan los valores de  $k_D$  para cada tipo de soporte.

Tipo de soporte	Precipitado	Sol-Gel
	$k_D$ [ $\text{hr}^{-1}$ ]	$k_D$ [ $\text{hr}^{-1}$ ]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.106	0.197
$\text{Al/Ti}=25$	0.209	0.291
$\text{Al/Ti}=10$	0.441	0.304
$\text{TiO}_2$ precipitada	0.164	
$\text{TiO}_2$ sol-gel (área superficial= $169.4 \text{ m}^2/\text{g}$ )		0.219

Tabla 4.6-1: Valores de la constante de desactivación  $k_D$  para catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados y sol-gel, determinada mediante la hidrogenación selectiva de fenilacetileno a  $300^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica.



W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-17. Decaimiento de la conversión durante la desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados, en la hidrogenación de fenilacetileno.

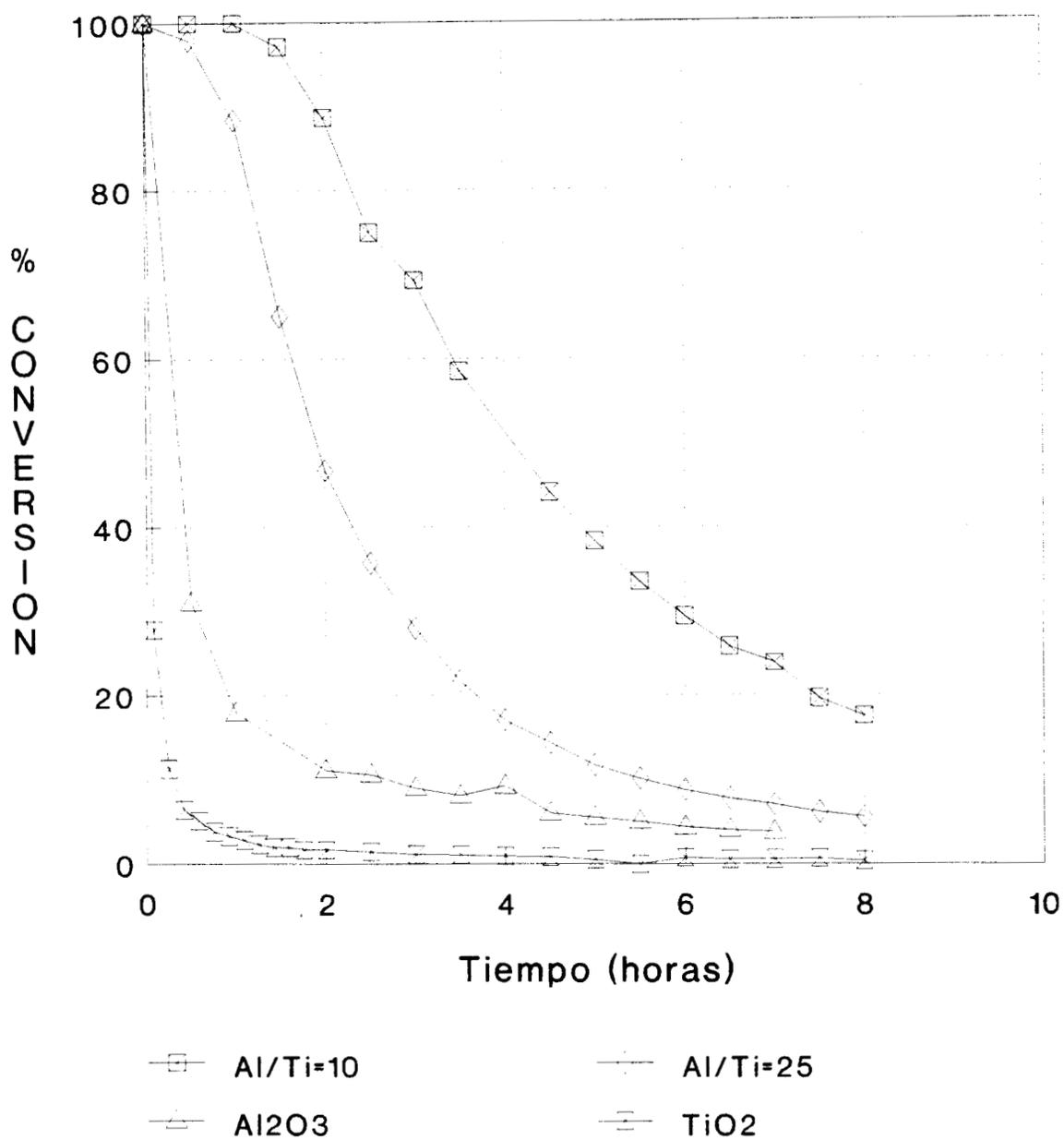
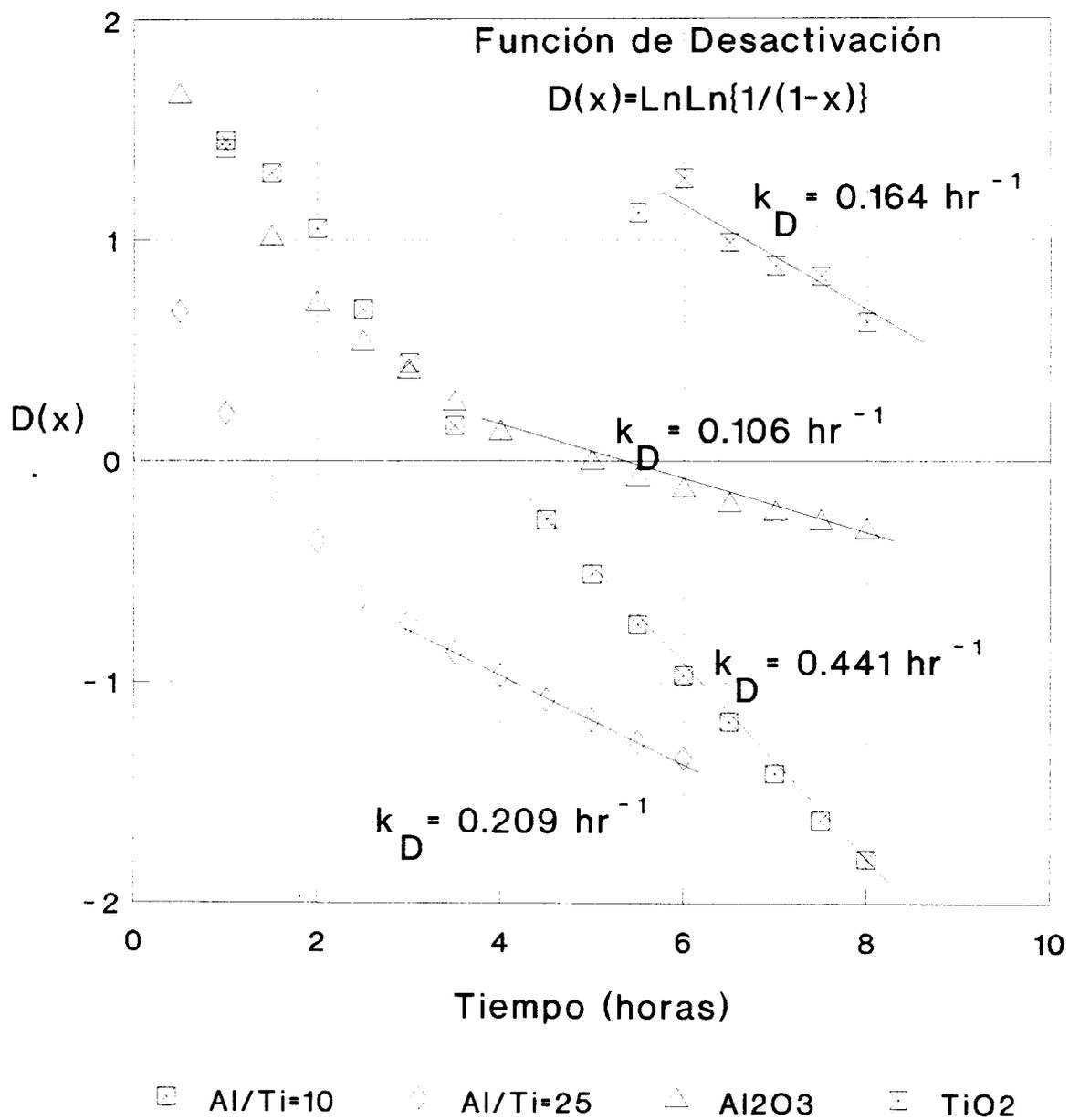
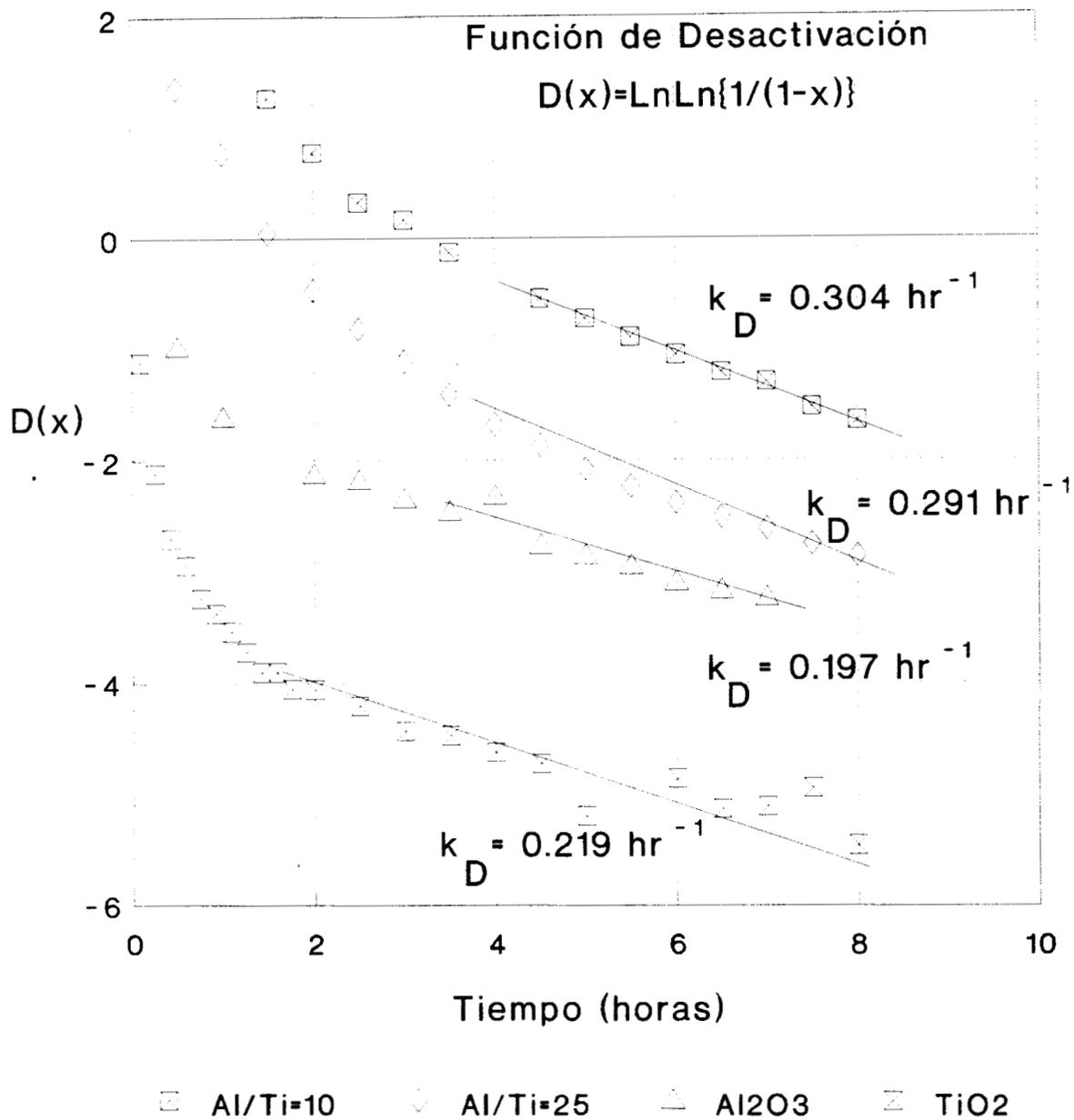


Figura 4.6-18. Decaimiento de la conversión durante la desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni soportados en óxidos sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno.



$W_{\text{cat}}=20\text{mg}$ ,  $G_v=5.4 \text{ cc/seg}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$   
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-19. Determinación de las constantes de desactivación  $k_D$  para catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados, en la hidrogenación de fenilacetileno. Modelo de desactivación de pseudo primer orden.



$W_{\text{cat}}=20\text{mg}$ ,  $G_v=5.4 \text{ cc/seg}$ ,  $T=300^\circ\text{C}$   
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-20. Determinación de las constantes de desactivación  $k_D$  para catalizadores de Ni soportados en óxidos sol-gel, en la hidrogenación de fenilacetileno. Modelo de desactivación de pseudo primer orden.

### Constantes de desactivación $k_D$ para catalizadores soportados en materiales precipitados

Estudiando en forma conjunta las gráficas de decaimiento de la conversión *versus* tiempo (figuras 4.7-17 y 4.6-18) con los valores de  $k_D$  (tabla 4.6-1), se encuentra un aumento de la magnitud de la constante de desactivación conforme se incrementa el contenido de Ti en la formulación del óxido mixto, tanto para los soportes precipitados como en los sol-gel. El soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precipitado presenta el menor valor de  $k_D$ . Pero también, como ya se indicó, el sistema Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  también presentó la selectividad a estireno menos satisfactoria de los catalizadores ensayados en este trabajo. El catalizador soportado en el óxido mixto Al/Ti=25 precipitado manifiesta un decaimiento más pronunciado de la conversión junto con un incremento en la  $k_D$ . En párrafos anteriores se había hecho ya la indicación de que para el catalizador soportado en Al/Ti=10 precipitado se observa un mejor desempeño en la desactivación en comparación al catalizador soportado en Al/Ti=25 precipitado, pero el valor de  $k_D$  para Al/Ti=10 es superior respecto a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Al/Ti=25 precipitados. Se observa, entonces, que la adición de Ti en la formulación de los soportes precipitados genera un efecto de compensación entre la actividad y la velocidad de desactivación, modificando el comportamiento selectivo del sistema.

### Constante de desactivación $k_D$ para catalizadores soportados en materiales sol-gel

En forma similar a los resultados obtenidos para los catalizadores soportados en materiales precipitados, el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel presenta un menor valor para su constante de desactivación  $k_D$  en relación a los óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10. Se debe destacar el decaimiento pronunciado de la actividad para el catalizador Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel (figura 4.6-18), lo cual está en contradicción con el valor de  $k_D$  obtenido, siendo lo anterior evidencia de las limitaciones de este modelo para caracterizar la desactivación de estos sistemas. Este catalizador en particular (como se indicó en la sección 4.5, tabla 4.5-2), presentó una energía de activación fuera de orden de magnitud del resto de los catalizadores ensayados, por lo que se presume que para este sistema en particular (Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sol-gel) existan diferencias que provoquen que los centros activos sean desactivados a mayor velocidad. En los óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10 sol-gel, se observa (como en el caso de los óxidos mixtos precipitados) un incremento en el valor de  $k_D$  conforme se adiciona Ti a la formulación. Asimismo, la resistencia a la desactivación se ve favorecida para el caso Al/Ti=10 sol-gel respecto de Al/Ti=25 sol-gel. Los anteriores son comportamientos similares a los observados para los óxidos mixtos precipitados, donde también existe injerencia del Ti para modificar la velocidad y la resistencia de desactivación.

El efecto de la formulación de los óxidos mixtos Al/Ti (tanto precipitados como sol-gel) en el incremento de la  $k_D$  y en la actividad puede tener orígenes físicos, químicos, o ambos, dado que los análisis texturales y estructurales realizados en esta investigación demuestran que la adición del Ti en la síntesis del soporte provoca que la naturaleza del óxido se modifique. También, debe considerarse la posibilidad de un cambio en la afinidad química de los precursores que provocan la desactivación, en la medida que se incrementa el contenido de Ti en la superficie. Así mismo, no debe ignorarse que el binomio Ni-TiO<sub>2</sub> está ligado a fenómenos de interacción metal-soporte, provocando cambios en el desempeño catalítico de los centros activos, lo cual se manifiesta en su actividad y desactivación.

### Constante de desactivación $k_D$ para catalizadores soportados en $\text{TiO}_2$ precipitados y sol-gel

Los valores de  $k_D$  obtenidos para ambos casos  $\text{Ni/TiO}_2$  precipitada y sol-gel son  $0.164 \text{ hr}^{-1}$  y  $0.219 \text{ hr}^{-1}$ , respectivamente, aunque la diferencia más notable se encuentra en la resistencia a la desactivación la cual es superior para el caso del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  precipitada. Debe recordarse, como se acotó al principio de la sección 4.5, que el método de impregnación para el caso  $\text{Ni/TiO}_2$  sol-gel se modificó con la finalidad de obtener un contenido de Ni similar al sistema  $\text{Ni/TiO}_2$  precipitado, teniendo la necesidad de realizar impregnaciones sucesivas. En consecuencia, se espera que la morfología del cristal de Ni sea diferente en cada caso, modificándose sus propiedades catalíticas. Si esto es cierto, para el sistema  $\text{Ni/TiO}_2$  sol-gel tenemos un material con un área activa la cual presenta una baja resistencia a la desactivación, asociada primordialmente al método de impregnación más que al material utilizado como soporte. Es recomendable, por tanto, utilizar variantes en la preparación de este catalizador (vgr: métodos de coprecipitación o sol-gel con incorporación de Ni).

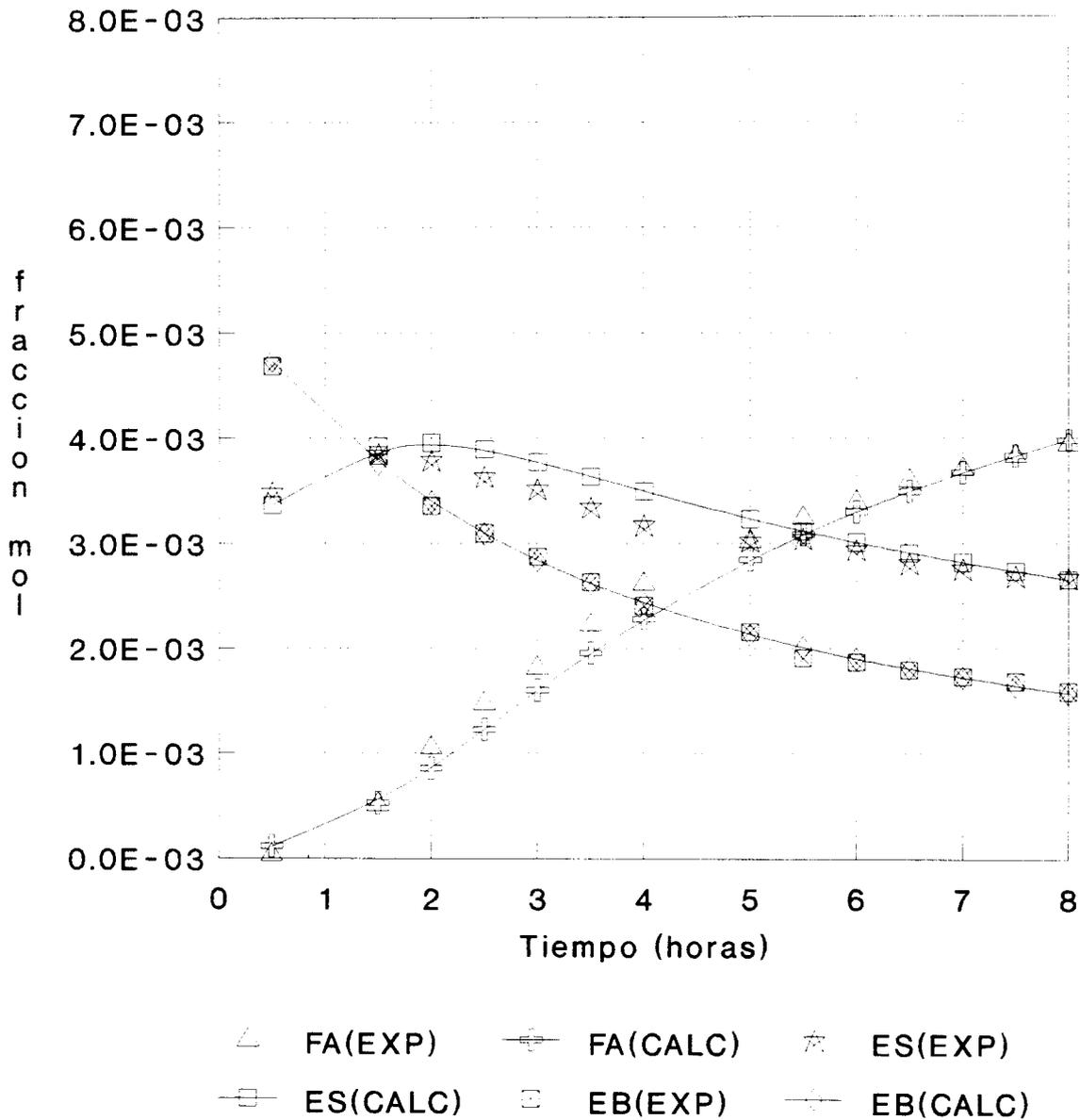
Aplicación del modelo de desactivación para reacciones en serie en reactor con decaimiento de las actividades  $a_1$  y  $a_2$  con órdenes  $d_1$  y  $d_2$  y fenilacetileno como agente precursor de la formación de coque.

Como resultado de la aplicación de este modelo, cuyo desarrollo se describe en la sección 3.4 de este trabajo, se obtuvo la predicción de la distribución de productos de reacción en función del tiempo conforme decae la actividad para los catalizadores de Ni soportados en  $Al_2O_3$  y  $Al/Ti=25$  y  $Al/Ti=10$ , figuras 4.6-21 a 4.6-25, así como la determinación de las constantes cinéticas de pseudo primer orden  $k_1$  y  $k_2$ , constantes de desactivación  $k_{D1}$  y  $k_{D2}$  y órdenes de desactivación  $d_1$  y  $d_2$ . Los valores de estos parámetros cinéticos estimados por el modelo se resumen en la tabla 4.6-2. En las gráficas de distribución de productos se puede evidenciar una bondad de ajuste aceptable entre los puntos experimentales y los datos calculados (en el apéndice se anexan los resultados reportados en el programa, incluyendo el coeficiente de correlación, el cual se ubica en un 99% en promedio). Esto valida el uso del modelo propuesto para la interpretación de los resultados experimentales obtenidos dentro del marco teórico establecido para la definición del mismo. Los valores de las constantes cinéticas de pseudo primer orden  $k_1$  y  $k_2$  señalan un comportamiento selectivo diferente para cada tipo de formulación de soporte, como es evidente en sí al observar las distribuciones de productos de reacción.

Parámetro	PRECIPITADOS			SOL-GEL	
	Soporte: $Al_2O_3$	Soporte: $Al/Ti=25$	Soporte: $Al/Ti=10$	Soporte: $Al/Ti=25$	Soporte: $Al/Ti=10$
$k_1$ $mol \cdot seg^{-1} \cdot gr_{cat}^{-1}$	0.510 ( $10^{-3}$ )	0.269 ( $10^{-3}$ )	0.425 ( $10^{-3}$ )	0.478 ( $10^{-3}$ )	0.544 ( $10^{-3}$ )
$k_2$ $mol \cdot seg^{-1} \cdot gr_{cat}^{-1}$	0.978 ( $10^{-4}$ )	0.357 ( $10^{-4}$ )	0.252 ( $10^{-4}$ )	0.677 ( $10^{-4}$ )	0.785 ( $10^{-4}$ )
$k_{D1}$ $seg^{-1} \cdot atm^{-1}$	0.259	0.223	0.076	0.271	0.171
$k_{D2}$ $seg^{-1} \cdot atm^{-1}$	0.158	0.113	0.033	0.163	0.120
$d_1$	2.76	2.40	1.56	1.82	1.90
$d_2$	3.88	3.77	2.28	2.36	2.28
$k_2/k_1$	0.192	0.133	0.059	0.142	0.144
$k_{D1}/k_{D2} = m_1/m_2$	1.639	1.973	2.303	1.663	1.422

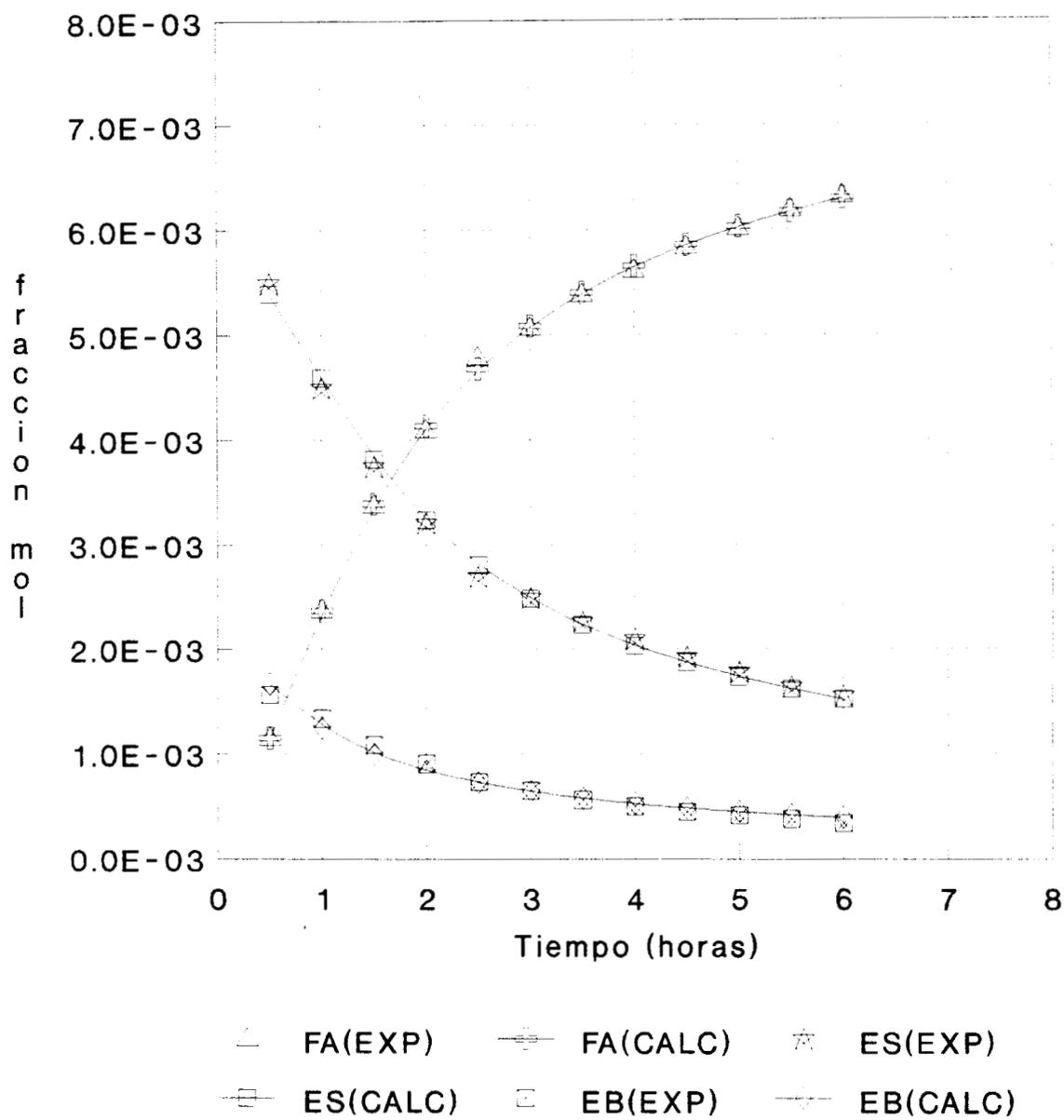
Tabla 4.6-2: Valores de los parámetros cinéticos calculados por el modelo de desactivación de reacciones en serie en reactor integral para catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados, para la hidrogenación selectiva de fenilacetileno a 300°C y a presión atmosférica.

En el caso de los materiales precipitados, se destacan los resultados obtenidos para la formulación  $Al/Ti=10$ , la cual presenta un nivel de actividad similar respecto al catalizador soportado en  $Al_2O_3$  precipitada, comparando sus valores de  $k_1$ , pero obteniéndose un valor de  $k_2$



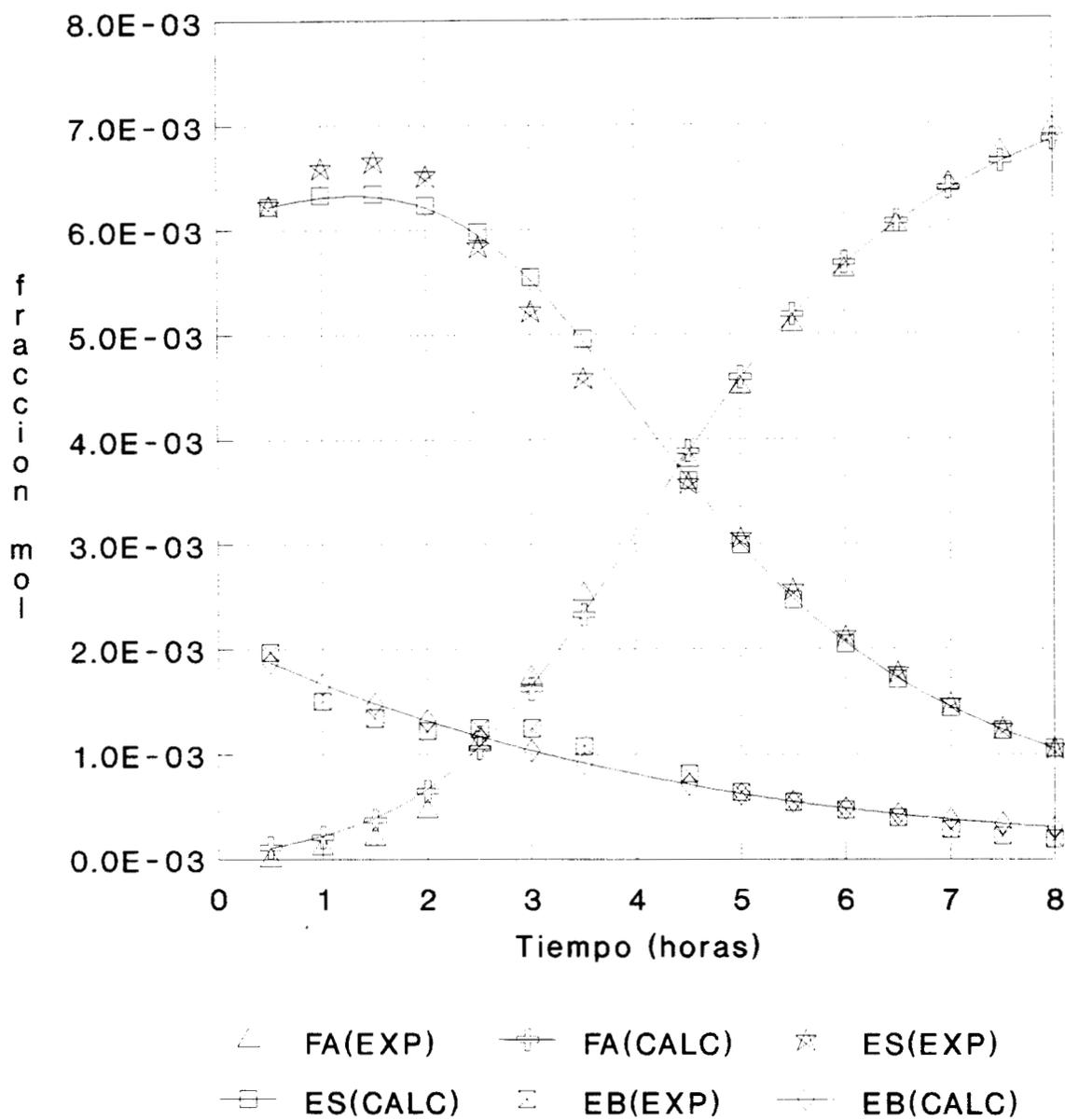
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presion Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-21. Resultados del modelo de desactivación por formación de coque en catalizadores de Ni soportado en alúmina precipitada. Distribución de productos experimental y calculada. Modelo de reacción en serie y desactivación con órdenes  $d_1$  y  $d_2$ .



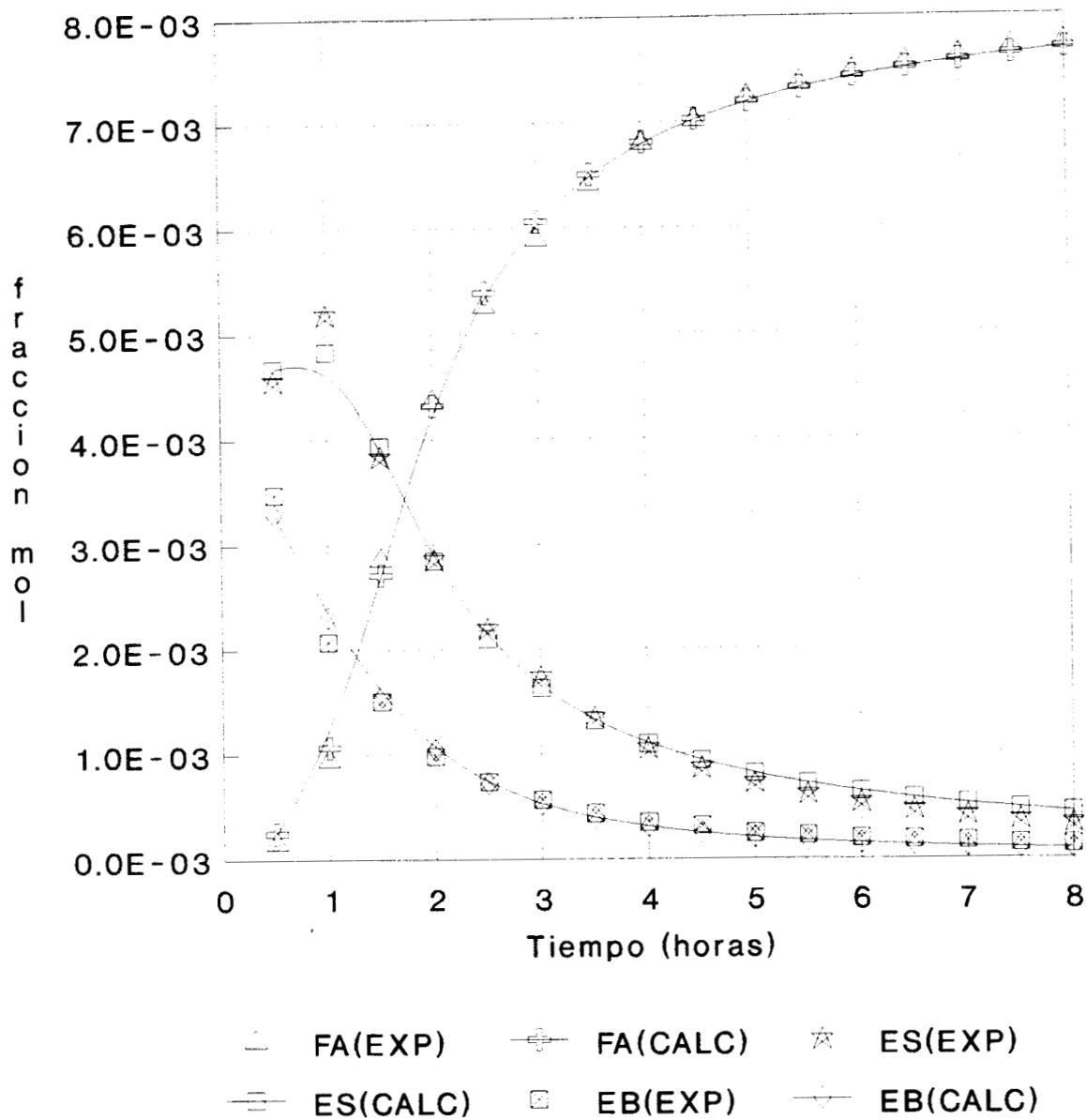
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presion Parcial de FA =4.8 Torr

Figura 4.6-22. Resultados del modelo de desactivación por formación de coque en catalizadores de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=25 precipitado. Distribución de productos experimental y calculada. Modelo de reacción en serie y desactivación con órdenes  $d_1$  y  $d_2$ .



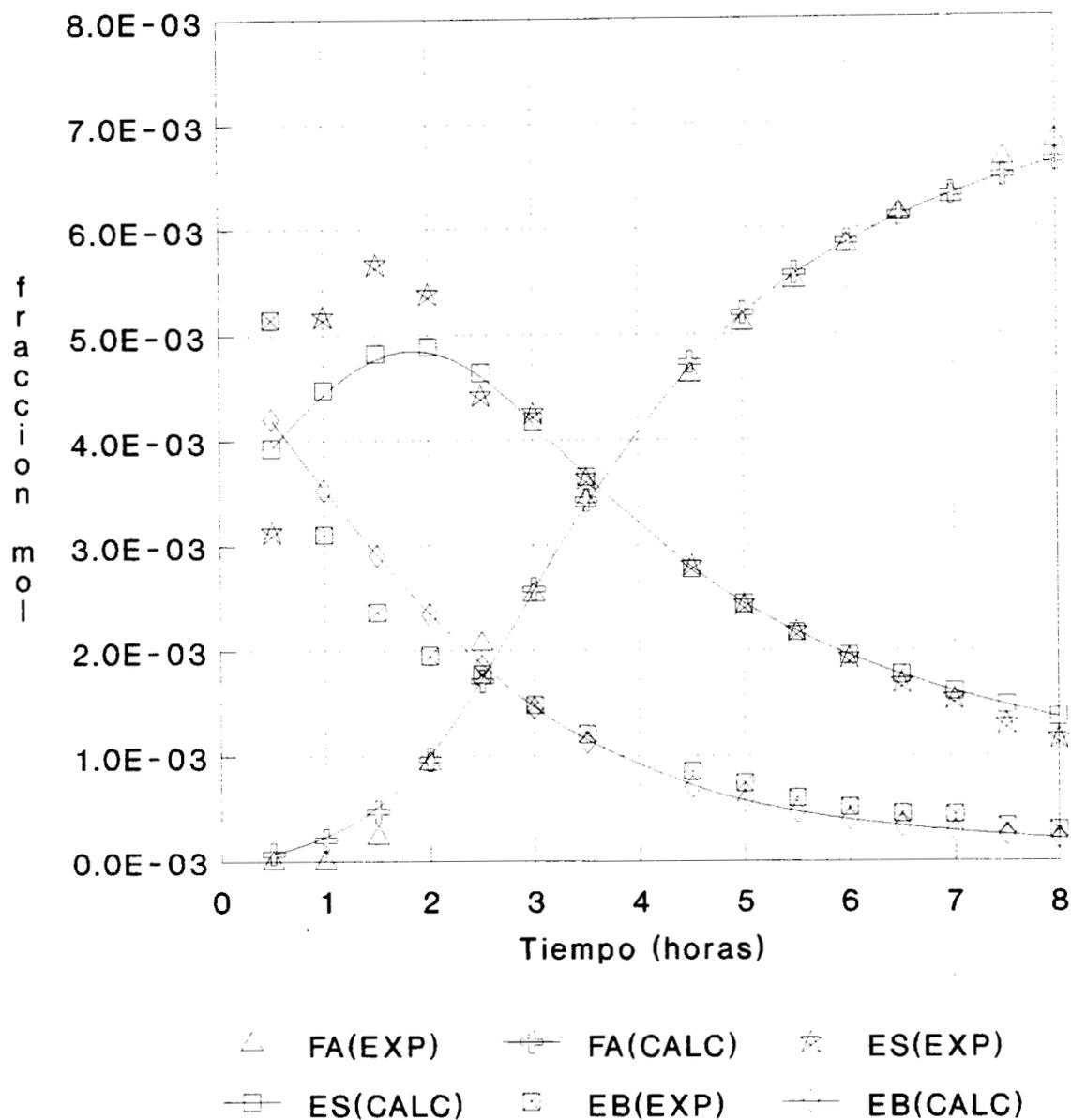
Wcat=20mg, Gv=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presion Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-23. Resultados del modelo de desactivación por formación de coque en catalizadores de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=10 precipitado. Distribución de productos experimental y calculada. Modelo de reacción en serie y desactivación con órdenes  $d_1$  y  $d_2$ .



W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presion Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-24. Resultados del modelo de desactivación por formación de coque en catalizadores de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=25 sol-gel. Distribución de productos experimental y calculada. Modelo de reacción en serie y desactivación con órdenes  $d_1$  y  $d_2$ .



**W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C**  
**Presion Parcial de FA =4.8 Torr**

Figura 4.6-25. Resultados del modelo de desactivación por formación de coque en catalizadores de Ni soportado en óxido mixto Al/Ti=10 sol-gel. Distribución de productos experimental y calculada. Modelo de reacción en serie y desactivación con órdenes  $d_1$  y  $d_2$ .

inferior para Al/Ti=10, lo cual le significa un comportamiento más selectivo. Tomando como base al catalizador soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precipitado, se observa un efecto de la formulación del soporte tanto en  $k_2$  como en los parámetros de desactivación  $k_{D1}$ ,  $k_{D2}$  y  $d_1$  y  $d_2$ . En la gráfica 4.6-26 se ilustra este efecto de la composición en el soporte en las relaciones  $k_1/k_2$  y  $k_{D1}/k_{D2}$ . Estas relaciones tienen injerencia en la descripción del comportamiento selectivo del sistema en cuestión, de acuerdo a la serie de ecuaciones 4.6-1 a 4.6-17. Recordando que se trata de un sistema de reacciones en serie:



en la sección 3.4 se plantearon las ecuaciones de velocidad de reacción de pseudo primer orden en presiones parciales:

$$-\frac{dP_{FA}}{d\tau} = k_1 P_{FA} a_1 \quad 4.6-2$$

$$\frac{dP_{ES}}{d\tau} = k_1 P_{FA} a_1 - k_2 P_{ES} a_2 \quad 4.6-3$$

$$\frac{dP_{EB}}{d\tau} = k_2 P_{ES} a_2 \quad 4.6-4$$

considerando:

$$\frac{da_1}{d\tau} = 0 \quad 4.6-5$$

es decir, la actividad  $a_1$  y su decaimiento son uniformes a lo largo del reactor, en todo momento del experimento de desactivación, consideración que es válida para reactores con cargas diferenciales de catalizador ( $\delta w_{cat}$ ).

Integrando 4.6-2 con la presión parcial de fenilacetileno a la entrada del reactor  $P_{FA}(\tau=0) = P_{FA0}$

$$\frac{P_{FA}}{P_{FA0}} = \exp(-k_1 a_1 \tau) \quad 4.6-6$$

Recordando que de acuerdo con la ecuación 3.4-47, el decaimiento de la actividad  $a_1$  es:

$$-\frac{da_1}{dt} = k_{D1} P_{FA} a_1^{d_1} \quad 4.6-7$$

Sustituyendo 4.6-6 en 4.6-7, se obtiene una expresión que permite la estimación de la actividad  $a_1$  en función del tiempo  $t$ , dadas las propiedades cinéticas y de desactivación del sistema ( $k_1$ ,  $k_{D1}$ ,  $d_1$ ) y la condiciones experimentales ( $P_{FA0}$ ,  $\tau$ ):

$$-\frac{da_1}{dt} = k_{D_1} P_{FAo} \exp(-k_1 a_1 \tau) a_1^{d_1} \quad 4.6-8$$

Una vez calculada mediante la ecuación 4.6-8 la actividad  $a_1$  en función del tiempo, se aplica la ecuación 4.6-6 para determinar la composición de fenilacetileno FA a la salida del reactor. En cuanto al estireno ES, en la ecuación 4.6-3 se sustituye 4.6-6:

$$\frac{dP_{ES}}{d\tau} = k_1 P_{FAo} \exp(-k_1 a_1 \tau) a_1 - k_2 P_{ES} a_2 \quad 4.6-9$$

que es una ecuación diferencial de primer orden. En cuanto a la actividad  $a_2$ , se debe recordar que, de acuerdo a las ecuaciones 3.4-35 y 3.4-42:

$$a_2 = a_1^{m_2/m_1} = a_1^{k_{D2}/k_{D1}} \quad 4.6-10$$

$$\frac{k_{D1}}{k_{D2}} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{d_2 - 1}{d_1 - 1} \quad 4.6-11$$

Por ende, se aplica para  $a_2$  el mismo criterio establecido para  $a_1$  de acuerdo a la ecuación 4.6-5. Multiplicando la ecuación 4.6-9 por  $\exp(k_2 a_2 \tau)$ , tenemos:

$$\exp(k_2 a_2 \tau) \frac{dP_{ES}}{d\tau} + k_2 P_{ES} a_2 \exp(k_2 a_2 \tau) = k_1 P_{FAo} \exp(\tau(k_2 a_2 - k_1 a_1)) a_1 \quad 4.6-12$$

reordenando:

$$\frac{d}{d\tau} (P_{ES} \exp(k_2 a_2 \tau)) = k_1 a_1 P_{FAo} \exp(\tau(k_2 a_2 - k_1 a_1)) \quad 4.6-13$$

integrando 4.6-13 entre los límites del reactor, siendo la presión parcial de estireno en la alimentación

$$P_{ES}(\tau=0) = P_{ES0} = 0:$$

$$\frac{P_{ES}}{P_{FAo}} = \frac{k_1 a_1}{k_2 a_2 - k_1 a_1} [\exp(-k_1 a_1 \tau) - \exp(-k_2 a_2 \tau)] \quad 4.6-14$$

expresión que permite determinar la presión parcial de estireno  $P_{ES}$  conforme se desactiva el catalizador. El balance molar es:

$$P_{FAo} = P_{FA} + P_{ES} + P_{EB} \quad 4.6-15$$

sustituyendo 4.6-6 y 4.6-14 en 4.6-15:

$$P_{FAo} = P_{FAo} \exp(-k_1 a_1 \tau) + \frac{k_1 a_1}{k_2 a_2 - k_1 a_1} [\exp(-k_1 a_1 \tau) - \exp(-k_2 a_2 \tau)] + P_{EB} \quad 4.6-16$$

despejando, se encuentra la expresión para calcular la presión parcial de etilbenceno EB:

$$\frac{P_{EB}}{P_{FAo}} = 1 + \frac{k_2 a_2}{k_1 a_1 - k_2 a_2} \exp(-k_1 a_1 \tau) + \frac{k_1 a_1}{k_2 a_2 - k_1 a_1} \exp(-k_2 a_2 \tau) \quad 4.6-17$$

En resumen, mediante las ecuaciones 4.6-6, 4.6-14 y 4.6-17, es posible determinar la distribución de productos de las reacciones en serie conforme el catalizador se desactiva al paso del tiempo, y depende de las propiedades cinéticas intrínsecas de la superficie,  $k_1$  y  $k_2$ , y de la cinética de desactivación  $k_{D1}$  y  $k_{D2}$ , así como de las condiciones de operación  $T$ ,  $P_{FAo}$  y  $\tau$ . De estas ecuaciones, resulta evidente el efecto de las relaciones  $k_2/k_1$  y  $k_{D2}/k_{D1}$  en la selectividad. Se interpreta a  $k_2/k_1$  como la relación de cinéticas de primer orden, parámetro ligado, de acuerdo a la expresión de Arrhenius a las energías de activación de las reacciones de hidrogenación y a sus factores de frecuencia:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_1^0}{k_2^0} \exp\left(\frac{E_{A1} - E_{A2}}{RT}\right) \quad 4.6-18$$

lo que significa que dependiendo de la temperatura de operación, se manifiesta un efecto en la selectividad atribuible a las propiedades cinéticas de la superficie catalítica. La relación  $k_{D2}/k_{D1}$  se interpreta como la relación de sitios activos vecinos  $m_2/m_1$  que participan en la reacción del fenilacetileno y en la reacción del estireno, como se establece en las ecuaciones 3.4-1 a 3.4-5, y la ecuación 3.4-42. El valor de  $k_{D2}/k_{D1}$  establece una relación entre las actividades  $a_1$  y  $a_2$ , de acuerdo con la ecuación 4.6-10 (también la ecuación 3.4-35). Las relaciones  $k_1/k_2$  y  $k_{D2}/k_{D1}$  son útiles en su interpretación si se toma en cuenta que estas no varían en función del tiempo, por lo que cuantifican a la selectividad del sistema en cualquier instante del experimento de desactivación.

En todos los sistemas modelados, precipitados y sol-gel, se observa que:

$$m_1 > m_2 \quad 4.6-19$$

recordando que  $m_2$  sólo puede ser menor o igual a  $m_1$ , de acuerdo a los balances establecidos en las ecuaciones 3.4-1 a 3.4-5. Según estos, entre más acentuada sea la diferencia entre  $m_1$  y  $m_2$ , la superficie catalítica muestra una mayor selectividad hacia la formación de estireno:

$$\frac{m_1}{m_2} - 1 = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad 4.6-20$$

De acuerdo con lo anterior, la ecuación 4.6-20 se puede interpretar como la relación de sitios activos involucrados en la adsorción-desorción del estireno formado en la superficie catalítica que pasa a la fase gas como producto de reacción ( $m_1 - m_2$ ) respecto del número de sitios que permanecen ocupados con estireno adsorbido ( $m_2$ ) para subsecuentemente ser hidrogenado y

obtener etilbenceno. Es esta otra forma de interpretar los resultados para describir el desempeño selectivo de estos catalizadores, inclusive, aproximándose a la dinámica de distribución de sitios activos en las reacciones en serie.

Por ello, en los resultados reportados de  $m_1/m_2$ , o de  $(m_1-m_2)/m_2$ , se observa una relación de incremento en la selectividad a estireno conforme aumenta el valor de esta relación. Ahora bien, esta distribución de sitios activos ocupados en las reacciones de hidrogenación en serie que se verifican en la superficie del catalizador, compiten con el proceso paralelo de formación de coque, el cual bloquea irreversiblemente a estos sitios, disminuyendo la actividad paulatinamente (esto es, disminución de la población de sitios activos). Dada una actividad  $a_1$  a un tiempo  $t$ , la actividad  $a_2$  es, de acuerdo con la expresión de la ecuación 4.6-10, al ser  $m_1 > m_2$ :

$$a_2 > a_1 \quad 4.6-14$$

la aplicación de la ecuación 4.6-10 a los valores de las relaciones  $m_1/m_2$  evaluadas por el modelo para cada tipo de catalizador se grafican en la figura 4.6-27A y 4.6-27B. En dichas figuras se puede evidenciar que al desactivarse el sistema (es decir, al disminuir el número de sitios activos libres de coque,  $L - hC_{P,th}$  en la ecuaciones 3.4-22 y 3.4-34) el mayor impacto se genera en la actividad  $a_1$  respecto a  $a_2$ , y que esta repercusión la dicta la relación  $m_2/m_1$ . Ahora bien, no debe perderse de vista que el resultado final en la distribución de productos de reacción involucra de manera conjunta tanto a las actividades  $a_1$  y  $a_2$  (o sea a la relación  $k_{D1}/k_{D2} = m_1/m_2$ ) como a las cinéticas de reacción ( $k_1/k_2$ ). Por ello, aunque el impacto en la desactivación repercute en mayor medida en  $a_1$ , la cual afecta directamente la transformación del fenilacetileno, también impactan los valores de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  para regular la distribución de productos a un tiempo  $t$  dado. Entonces, la evaluación del desempeño en la desactivación de estos sistemas debe considerar de manera integral al conjunto de estos parámetros. Así, de entre los catalizadores modelados, el soportado en  $Al_2O_3$  precipitado reporta la mayor relación  $k_2/k_1$  con un valor de  $m_1/m_2$  intermedio, lo que le proporciona el comportamiento selectivo a estireno menos competitivo del conjunto de catalizadores, como lo ilustran las figuras 4.6-13 y 4.6-14. Para los catalizadores soportados en  $Al/Ti=25$  y  $Al/Ti=10$  precipitado se observa tanto una disminución de la relación  $k_2/k_1$  como un aumento de la relación  $m_1/m_2$ , modificando notablemente la selectividad de ambos sistemas. Los catalizadores soportados en  $Al/Ti=25$  y  $Al/Ti=10$  sol-gel reportan valores de la relación  $k_2/k_1$  que se aproximan al reportado por  $Al/Ti=25$  precipitado, con la salvedad de que sus respectivos valores de  $k_1$  y  $k_2$  corresponden a sistemas con valores de  $k_1$  muy similares al catalizador soportado en  $Al_2O_3$  precipitado, aunque más selectivo (menor valor de  $k_2$  para los materiales sol-gel). Los valores de las relaciones  $k_{D1}/k_{D2}$  para los materiales sol-gel son muy aproximados al reportado para el catalizador soportado en  $Al_2O_3$  precipitado, significando que su distribución de sitios activos para la formación de estireno y etilbenceno no es tan satisfactoria, por lo que la mejora en el desempeño catalítico de estos materiales se reporta en su valor de  $k_2$ .

En lo que respecta a los ordenes de desactivación, tomando como base  $m_2=1$ ,  $m_2=2$  y  $m_2=1/2$ , y los valores estimados de  $m_1/m_2$ , en la tabla 4.6-3 se hace la estimación de las relaciones  $h:m_1:m_2$ , donde como se establece en la sección 3.4,  $h$  corresponde al orden de sitios activos vecinos involucrados en la formación de una mol de la primera forma de coque depositado. Se observa que los mejores ajustes promedio corresponden para 3:2:1 y 2:1:1/2, siendo esta última la que tiene una mejor bondad de ajuste. Dado que  $h$  corresponde al orden de la reacción de formación de coque, como lo establece la ecuación 3.4-13, mediante experiencias que determinen el incremento de peso del catalizador por formación de coque en su superficie en función del

tiempo es posible dilucidar directamente el valor de dicho orden [44,45], aunque es posible diseñar experimentos en reactores diferenciales o integrales [40,41] y obtener información que permita confirmar el valor de  $h$  junto con los restantes parámetros de desactivación. Debe hacerse hincapié en el hecho de que el modelo hace restricciones de acuerdo a consideraciones tanto sobre la naturaleza como del orden de reacción del desactivante, y que existen variantes en las consideraciones de las etapas controlantes del proceso de desactivación, por lo que las variaciones encontradas en la estimación de el parámetro  $h$  se deba al impacto de estas limitantes en el modelado. Una de las restricciones más fuertes considera que se tiene una superficie catalítica cuya población de centros activos es energéticamente homogénea, cuando es más real encontrar superficies con diferencias en la distribución energética de los centros activos, siendo más susceptibles de ser desactivados aquellos que presenten mayor actividad. Al formular el soporte con Ti, se ha modificado la naturaleza superficial, y por ende esto se ve reflejado en los parámetros de actividad y desactivación., pero no se debe perder de vista que los parámetros se determinaron tomando una misma carga de catalizador y un mismo flujo de reactivos (tiempo espacial,  $w_{cat}/F_{A0}$ ). Respecto a esto, es conveniente la determinación de las superficies metálicas y las áreas superficiales de los catalizadores ensayados para determinar los valores de los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  en función del agente activo expuesto a la desactivación.

	$h = m_1(d_1-1)+1$ con $m_2=1$	$h = m_1(d_1-1)+1$ con $m_2=2$	$h = m_1(d_1-1)+1$ con $m_2=1/2$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> precipitado	$h = 3.88=d_2, m_1=1.639$	$h = 6.72, m_1=3.278$	$h = 2.44, m_1=0.82$
Al/Ti=25 precipitado	$h = 3.77=d_2, m_1=1.973$	$h = 6.52, m_1=3.946$	$h = 2.38, m_1=0.99$
Al/Ti=10 precipitado	$h = 2.28=d_2, m_1=2.303$	$h = 3.57, m_1=4.606$	$h = 1.64, m_1=1.15$
Al/Ti=25 sol-gel	$h = 2.36=d_2, m_1=1.663$	$h = 3.72, m_1=3.326$	$h = 1.68, m_1=0.83$
Al/Ti=10 sol-gel	$h = 2.28=d_2, m_1=1.422$	$h = 3.55, m_1=2.844$	$h = 1.64, m_1=0.71$
relación promedio $h:m_1:m_2$	3:2:1	5:3.6:2	2:1:1/2

Tabla 4.6-3: Estimación de las relaciones  $h:m_1:m_2$ , tomando como base  $m_2=1, m_2=2$  y  $m_2=1/2$ , y los valores estimados de  $m_1/m_2$ ,

Se puede obtener información complementaria realizando experiencias con estos sistemas, ya sea en reactores diferenciales o integrales, para completar el análisis del fenómeno de desactivación. Por ejemplo, considerando a  $k_{D1}$  y  $k_{D2}$  susceptibles de ser descritas con ecuaciones del tipo Arrhenius, la realización de experimentos a diferentes temperaturas de desactivación permiten la evaluación de las energías de activación en la formación de coque.

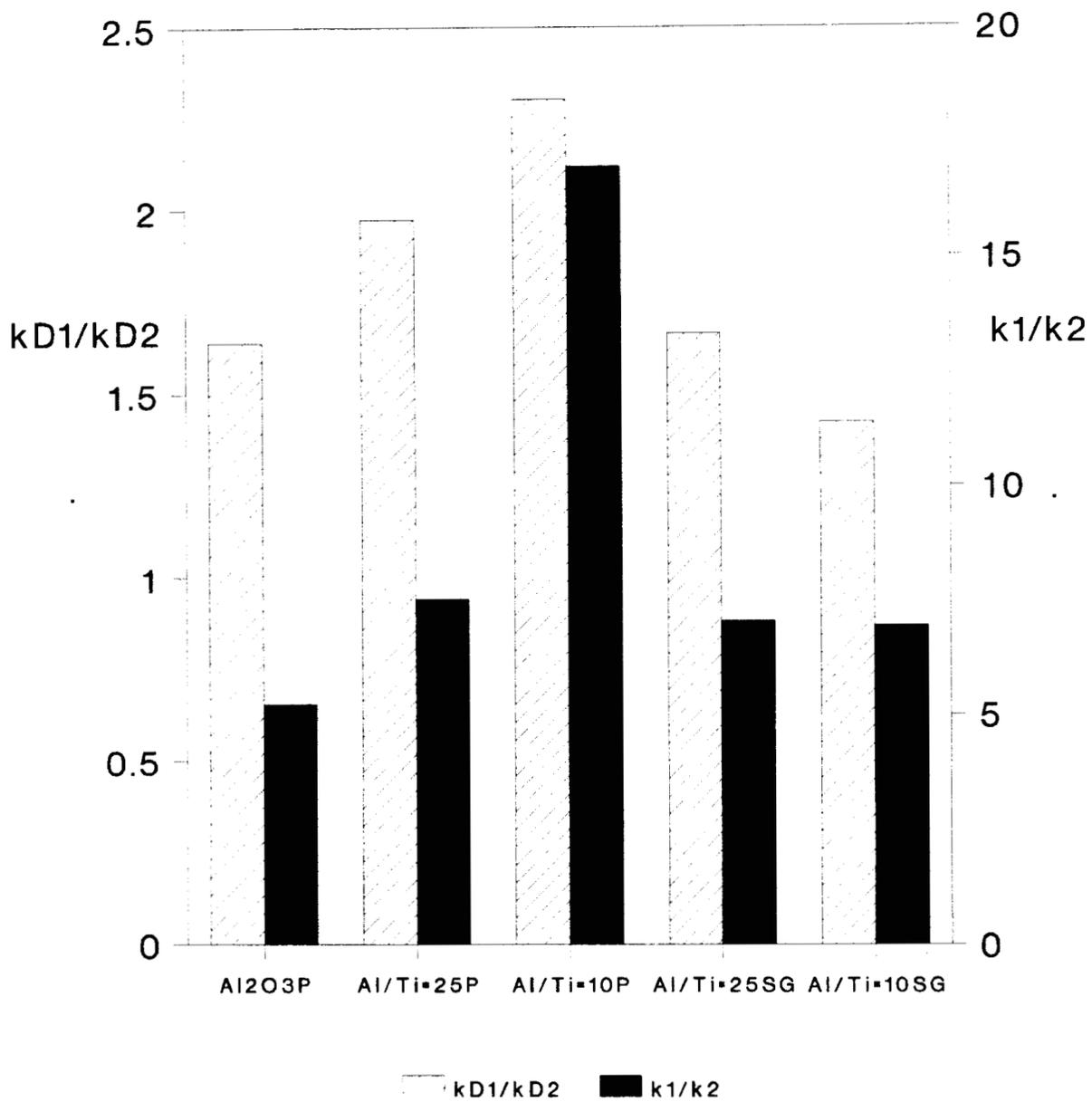
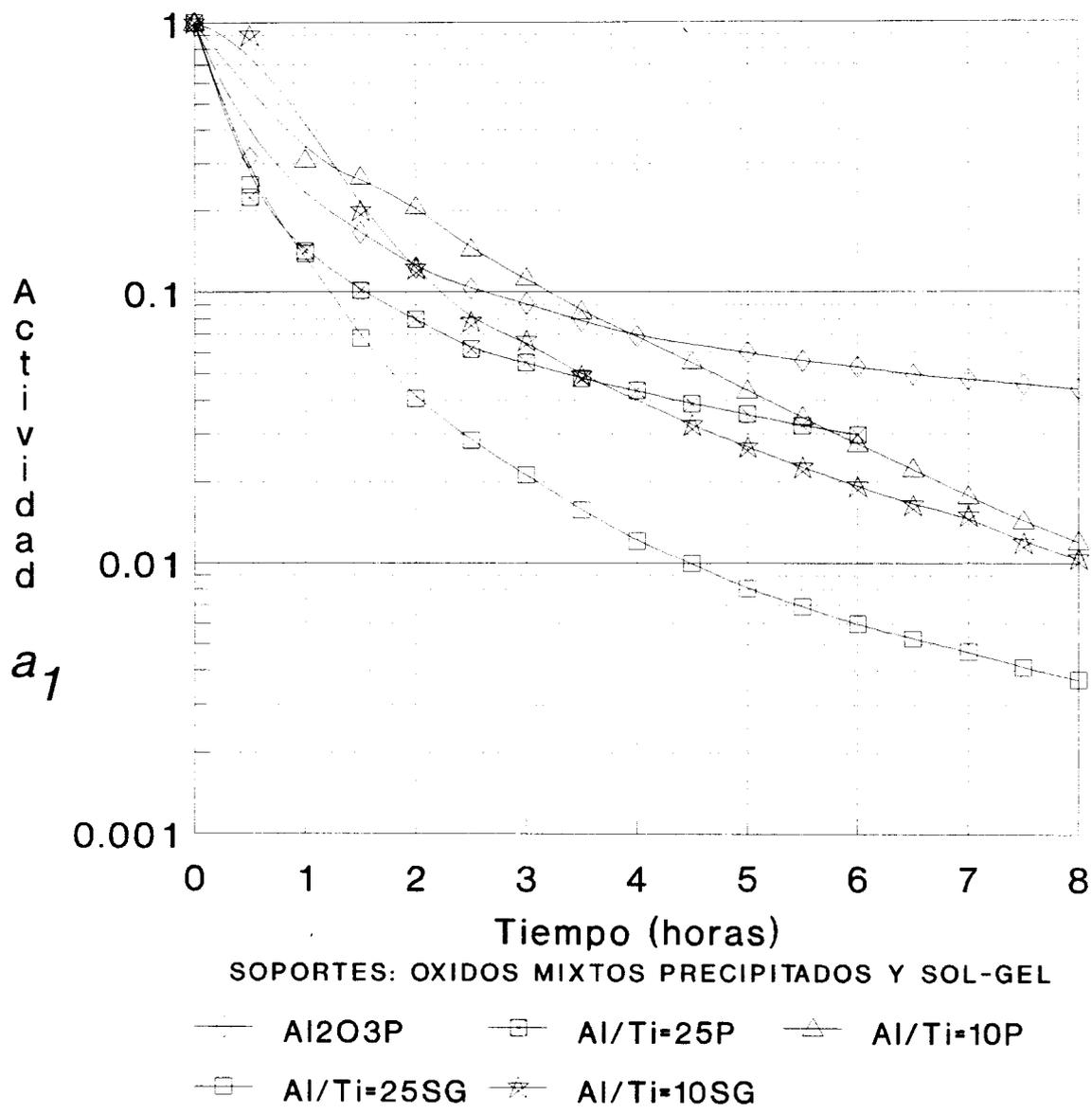
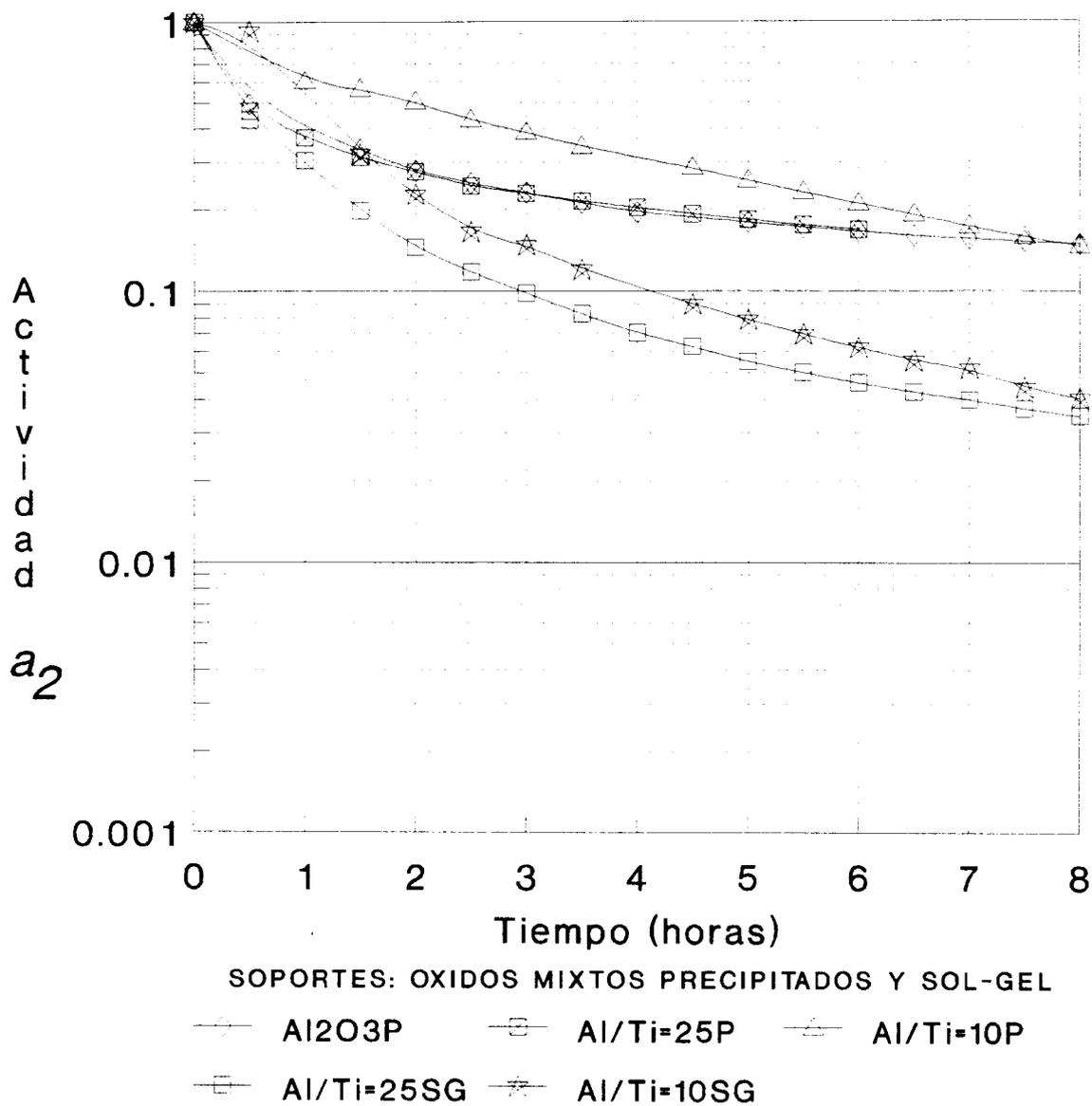


Figura 4.6-26. Efecto de la composición del soporte en las relaciones cinéticas  $k_1/k_2$  y  $k_{D1}/k_{D2}$ , en el modelo de desactivación por deposición de coque en catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados y sol-gel, durante la hidrogenación de fenilacetileno.



W<sub>cat</sub>=20mg, G<sub>v</sub>=5.4 cc/seg, T=300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-27 A. Comportamiento de la actividad de la hidrogenación de fenilacetileno (formación de estireno), de acuerdo al modelo de desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados y sol-gel.



W<sub>cat</sub> = 20mg, G<sub>v</sub> = 5.4 cc/seg, T = 300°C  
 Presión Parcial de FA = 4.8 Torr

Figura 4.6-27 B. Comportamiento de la actividad de la hidrogenación de fenilacetileno (formación de etilbenceno), de acuerdo al modelo de desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos precipitados y sol-gel.

## 4.7 Discusión general de resultados

En esta sección se hace una discusión general de los resultados experimentales de acuerdo con los objetivos planteados en el trabajo. Los resultados expuestos para cada una de las técnicas de análisis empleadas han demostrado las diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados por las dos técnicas empleadas: precipitación y sol-gel, así como diferencias en el desempeño catalítico del Ni soportado en estos materiales. Así mismo, se constata el efecto de la adición de Ti en la formulación de los óxidos mixtos Al/Ti.

### Caracterización fisicoquímica de los soportes

De acuerdo con los resultados de área superficial BET, mediante la técnica de preparación por precipitación se obtuvieron áreas superficiales inferiores respecto de los materiales sintetizados por sol-gel, en concordancia con los experiencias similares publicadas por J. Escobar et al. [38], y O. Rodríguez et al. [9]. La aplicación de la técnica sol-gel a probado ser una alternativa para la síntesis de materiales con variantes en las propiedades estructurales y texturales, en comparación con los métodos tradicionales, como son la obtención de materiales cerámicos y soportes catalíticos con altas purzas, materiales más homogéneos, diferencias en la dispersión de dopantes, variantes en la propiedades térmicas, entre otras [51]. En el caso de los materiales sintetizados en este trabajo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al/Ti=25 y Al/Ti=10 sol-gel, se obtuvieron productos con un alto grado microcristalino, lo cual es consecuencia de la capacidad de este método de sintetizar materiales con la conformación de redes atómicas a partir de arreglos discretos de partículas coloidales del sol [17,51]. Esto tiene consecuencias en el arreglo cristalino del material, así como en la textura del mismo. En cuanto a la adición de Ti a la formulación de los óxidos mixtos, se observa un ligero aumento en el área superficial BET, que está en concordancia con los resultados que para sistemas similares presenta J.A. Montoya [39], tanto para los óxidos mixtos precipitados como sol-gel. Estos resultados de área superficial BET tienen coherencia con las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Se constata que la alúmina y los óxidos mixtos sol-gel presentan superficies con una mayor tortuosidad y complejidad en comparación de sus similares sintetizados por precipitación. Se observan conglomerados de partículas en ambos tipos de materiales, con una mejor definición de estos conglomerados de partículas para el caso de los óxidos sol-gel. También se observa que estas partículas se compactan conforme se adiciona Ti a la formulación de óxido mixto. Para  $\text{TiO}_2$  precipitada y sol-gel se obtienen imágenes que presentan materiales más estructurados, con grandes planos y estratificaciones bien definidas.

De acuerdo al método de preparación es posible manipular la naturaleza del producto resultante, y el experimento se puede orientar a la obtención de materiales con características predeterminadas, como es el caso de ambas vías de síntesis empleadas en este trabajo. Los materiales sintetizados se obtuvieron como resultado de la aplicación de técnicas documentas en la literatura [2,9,18,19,20,38,39,52], para la síntesis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  con características reproducibles, observándose en los materiales ensayados en este trabajo, la formación de estructuras del tipo  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  para los óxidos precipitados, y del tipo microcristalino para los óxidos sol-gel. Se pudo determinar la naturaleza de los precursores para cada tipo de síntesis mediante el análisis termogravimétrico, al mismo tiempo que se observaron los mecanismos de deshidratación y conformación estructural involucrados en la calcinación de estos precursores. Se determinó que los precursores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Al/Ti=25 y Al/Ti=10 son oxihidróxidos del tipo bayerita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) para la síntesis por precipitación y oxihidróxidos del tipo boehmita ( $\text{AlOOH}$ ) para la síntesis sol-gel.

También, la adición de Ti en la formulación de los óxidos mixtos se relaciona con las modificaciones en las propiedades texturales y estructurales, tanto de los precursores como de los óxidos, de acuerdo con los mecanismos termoquímicos obtenidos por DTA, y de acuerdo a la información obtenida por DRX, en función del contenido de Ti de los óxidos mixtos, tanto precipitados como sol-gel. Cabe recordar que las condiciones de síntesis descritas en este trabajo se pueden manipular para obtener por una vía u otra (precipitación y sol-gel) las diversas formas de los precursores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de los óxidos mixtos con Ti o algún otro elemento.

### Caracterización de los catalizadores de Ni: Actividad y Selectividad

La determinación de la actividad catalítica entre 35 y 100°C de los materiales ensayados mostró diferencias en la velocidad de reacción y en el rendimiento a estireno, atribuibles al tipo de soporte por su vía de síntesis como a la composición del soporte. Sobre todo, se observa una mejora en la selectividad conforme se adiciona Ti a la formulación del soporte, resultando los sistemas  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  precipitados y sol-gel los que presentan la menor selectividad a estireno. De acuerdo con esto, es posible atribuir una influencia del Ti del soporte en los cambios de actividad catalítica del Ni soportado, que podría asociarse a los fenómenos de interacción metal-soporte propios del sistema  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  [1,32] proporcionando cambios en la reductibilidad del NiO [53], modificando las propiedades catalíticas en función de la posible interacción con el Ti presente en la superficie de cada tipo de soporte ensayado, generando cambios en la distribución del agente activo [6,7,10,12]. De acuerdo a la información reportada por Fogar [1], las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación en general, parecen no ser afectadas en sus actividades específicas por el tamaño y variaciones en la morfología de los cristales metálicos. Pero en el caso de las reacciones de hidrogenación consecutivas, Schön [60] reporta que se ha demostrado que el orden de reacción para la segunda etapa (en nuestro caso, la formación de etilbenceno a partir de estireno) es mayor que el orden de reacción de la primera etapa (formación de estireno a partir de fenilacetileno) lo cual significa que una disminución en la concentración de hidrógeno favorece la formación del producto intermedio (estireno). Sin embargo, el mismo autor reporta el caso especial de la hidrogenación de acetileno en presencia de Ni, donde se observa la propiedad inversa, siendo la hidrogenación de acetileno más dependiente de la presión de hidrógeno que el etileno, lo que implica que la selectividad en la formación de etileno se favorece a altas presiones de hidrógeno. Sea un caso u el otro, para la reacción que es motivo de estudio en la presente tesis, se puede esperar una dependencia de la selectividad en función de la presión de hidrógeno, o en todo caso, de la capacidad de adsorción del mismo en la superficie. Por ende, es necesario dilucidar las diferencias en la capacidad de quimisorción de hidrógeno en cada uno de los catalizadores ensayados y dilucidar su papel en las diferencias en la selectividad detectadas.

Como puede apreciarse, los cambios en la morfología de la fase activa pueden explorarse mediante el uso de ensayos que presenten sensibilidad estructural. Otro ejemplo donde aplica la dependencia estructural en hidrogenación-deshidrogenación, es la investigación publicada por Desai y Richardson [57] donde reportan la dependencia del tamaño de cristal de Ni soportado en  $\text{SiO}_2$ , en la deshidrogenación e hidrogenólisis del ciclohexano, en concordancia con el modelo que atribuye a los sitios ubicados en las caras del cristal la función de deshidrogenación, mientras que la hidrogenólisis se favorece en función de la población de los sitios propios de los bordes de cristal metálico. Entonces, es conveniente dilucidar posibles efectos en la distribución del tamaño de cristal provocados por la formulación del soporte. Lo anterior, se apoya en la información publicada por Nakabayashi y Tokuhito [18], donde se observa el incremento de la acidez superficial en la

formulación de óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , respecto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro y  $\text{TiO}_2$  puro, sintetizados por el método sol-gel. Este cambio en la acidez superficial de los óxidos mixtos utilizados como soportes modifica la capacidad de intercambio iónico de la superficie, por lo que al ser sometidos a inmersión durante la impregnación al equilibrio de iones de precursor de agente activo ( $\text{Ni}^{++}$ ), es de esperarse efectos en la dispersión de la fase activa impregnada. Las propiedades texturales propias de cada soporte pueden tener también participación en los cambios de las propiedades catalíticas (acidez superficial, área superficial, distribución de diámetros de poro). Es necesaria la aplicación de ensayos y técnicas complementarios para dilucidar el papel de uno u otro factor, como sería la determinación de la morfología de los centros activos mediante microscopía electrónica de transmisión y determinación de área metálica por quimisorción de hidrógeno, y la determinación de los efectos en la reductibilidad mediante pruebas de reducción a temperatura programada (TPR).

Respecto al efecto del soporte en la actividad y selectividad en catalizadores de Ni, se cita la investigación publicada por Vance y Bartholomew [58], donde se presentan los resultados del ensayo de la hidrogenación de  $\text{CO}_2$  con catalizadores de  $\text{Ni/SiO}_2$ ,  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni/TiO}_2$ . La actividad específica en la metanación de  $\text{CO}_2$  y la selectividad hacia  $\text{CH}_4$ , así como las relaciones de adsorción de  $\text{CO/H}$  y  $\text{CO}_2/\text{H}$  se incrementan en el orden en que se enlistan los catalizadores arriba citados, siendo evidente una tendencia en función de la interacción metal-soporte. Si esto es así, es posible que exista una influencia en la actividad y selectividad de los catalizadores ensayados en el presente trabajo de tesis, al modificar las propiedades de adsorción-desorción de reactivos y productos, al adicionar Ti en la formulación de los soportes como óxidos mixtos. Es decir, al adicionar un agente que presenta interacción metal-soporte fuerte con el Ni (SMSI). Por otra parte, Bradford y Vannice [59] reportan resultados de reformación catalítica de  $\text{CH}_4$  con  $\text{CO}_2$  en catalizadores de  $\text{Ni/C}$ ,  $\text{Ni/MgO}$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$  y  $\text{Ni/TiO}_2$ , donde se observan efectos del tipo de soporte, tanto en la actividad como en la desactivación por formación de coque. En dicha investigación, se atribuye al SMSI del sistema  $\text{Ni/TiO}_2$  la reducción drástica de la formación de coque, especulando que especies del tipo  $\text{TiO}_x$  participan en el bloqueo de sitios activos ubicados en borde y defectos del cristal metálico, propios para la generación inicial de coque en la superficie catalítica. Aparte, en dicho trabajo se sugiere una posible influencia en la actividad catalítica relativa de la capacidad electrónica donante de cada tipo de superficie reducida, esto es, en la capacidad electrodonante del Ni en diferentes soportes, siendo el sistema  $\text{Ni/TiO}_2$  el que presenta una mayor actividad relativa.

#### Caracterización de los catalizadores de Ni: Desactivación por deposición de coque

Se realizaron ensayos de desactivación por deposición de coque utilizando estos catalizadores en la hidrogenación de fenilacetileno a  $300^\circ\text{C}$  y presión atmosférica, con la finalidad de observar el decaimiento de la actividad en el tiempo. Esta reacción mostró tener una elevada actividad a dicha temperatura, por lo que se obtuvieron altas conversiones, que resulta una condición no deseable en microrreactores, pues no es posible descartar la presencia de efectos difusionales. Sin embargo, resulta útil para observar el comportamiento selectivo del sistema, dado que se trata de una molécula que se hidrogena en serie. Asimismo, se puede observar el decaimiento de la actividad desde  $x_A=100\%$  a  $t=0$ , obteniéndose perfiles particulares para la conversión para cada tipo de sistema catalítico conforme éste se va desactivando. Así, se obtuvieron resultados que distinguen el desempeño catalítico durante la desactivación en función del tipo de soporte utilizado. El contenido de Ti en el soporte provoca una mejora en el comportamiento selectivo durante la desactivación, fenómeno que se observa tanto en los

catalizadores soportados en óxidos precipitados como en los soportados en óxidos sol-gel. Como se indicó anteriormente, es necesario desentrañar que efecto provoca la adición de Ti en la formulación del soporte, dado que se puede atribuir a diversos factores (fenómenos de interacción metal-soporte, cambios en la química superficial, efectos texturales). Se determinaron las constantes de desactivación de acuerdo al método expuesto por Levenspiel [21], consistente en la evaluación de la constante de proporcionalidad  $k_D$  para un decaimiento de la actividad  $a$  de primer orden, de acuerdo a las ecuaciones 3.3-1 a 3.3-8. Se obtuvieron diferencias en el valor de esta constante para cada tipo de soporte, observándose un incremento de  $k_D$  en función del contenido de Ti en el soporte, tanto en los materiales precipitados como sol-gel, al mismo tiempo que se observan diferencias en la resistencia a la desactivación de cada sistema (área bajo la curva de conversión *versus* tiempo, figura 4.6-17 y 4.6-18). Ahora bien, este método presenta limitaciones en la interpretación del fenómeno de desactivación, lo cual queda de manifiesto al observar las gráficas de las figuras 4.6-19 y 4.6-20, donde es evidente que el dominio de aplicación de este modelo se restringe a la región del comportamiento lineal.

Dado lo anterior, se recurre a un modelo para reactor integral con reacción en serie, con sus respectivas actividades  $a_1$  y  $a_2$ , y ordenes de decaimiento  $d_1$  y  $d_2$ , respectivamente, de acuerdo a modelos cinéticos de formación de coque [40-50], desarrollando el modelo tomando como consideraciones principales el bloqueo irreversible de sitios activos por el coque, y siendo la formación de éste, un proceso paralelo a la reacción principal, considerando al fenilacetileno como supuesto agente precursor de formación de coque; lo anterior se expone en el desarrollo del modelo, ecuaciones 3.4-1 a 3.4-48. Como resultado, se obtiene la predicción de la distribución de productos de reacción en función del tiempo durante la desactivación. Las estimaciones de distribución de productos presentan una bondad de ajuste aceptable en todo el intervalo de tiempo del experimento, mejorando la evaluación del fenómeno de desactivación respecto del primer modelo. Se confirma el efecto de la formulación del soporte en la selectividad y en la velocidad de desactivación (figura 4.6-26), siendo la relación  $k_{D1}/k_{D2}$  un parámetro que evalúa la relación de sitios activos involucrados en las reacciones superficiales ( $k_{D1}/k_{D2}=m_1/m_2$ ). Entonces, las diferencias en la selectividad, es decir en la distribución de productos de reacción para cada tipo de catalizador, pueden atribuirse tanto a las cinéticas intrínsecas de las reacciones en serie ( $k_1/k_2$ ), como al número de sitios activos disponibles  $L - hC_{P,th}$ , de acuerdo al número de sitios activos vecinos involucrados en las reacciones en serie,  $m_1$  y  $m_2$ :

$$a_1^{1/m_1} = a_2^{1/m_2} \quad 4.6-1$$

$$\frac{k_{D1}}{k_{D2}} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{d_2 - 1}{d_1 - 1} \quad 4.6-2$$

Así, conforme el catalizador se desactiva (disminución del número de sitios activos disponibles por el bloqueo provocado por la deposición del coque) la reacción más demandante de sitios activos se afecta más en su actividad ( $m_1 > m_2$ , figuras 4.6-27A y B). Pero, no debe olvidarse que la distribución de productos es resultado tanto de las cinéticas intrínsecas de hidrogenación ( $k_1, k_2$ ) como de la demanda de sitios activos disponibles ( $m_1, m_2$ ). Entonces, en los resultados reportados

en la tabla 4.6-2, se puede observar un efecto de la composición del soporte del catalizador en los parámetros cinéticos y en los de desactivación, por lo que comportamiento selectivo durante la desactivación puede atribuirse a ambos efectos.

En el modelo se considera que las actividades  $a_1$  y  $a_2$  pueden llegar a ser cero, una vez que la concentración de sitios ocupados por coque  $hC_{p,1h}$  sea igual a la concentración original de sitios activos  $L$ , de acuerdo a lo establecido en las ecuaciones 3.4-22 y 3.4-34. Pero esto no es necesariamente cierto. Es un hecho experimental conocido que los catalizadores sometidos a un tiempo lo suficientemente largo a condiciones de desactivación por deposición de coque ( $t \rightarrow \infty$ ) suelen presentar actividad residual, alcanzando inclusive el estado estacionario [42,45-47]. Fuentes [47] aplica el concepto anterior, considerando que la actividad tiende a un nivel de estado estacionario  $a \rightarrow a_s$  cuando  $t \rightarrow \infty$ , resultando en una expresión para la velocidad de desactivación del tipo:

$$-\frac{da}{dt} = \varphi(T, C_i)(a - a_s)^n \quad 4.6-3$$

El anterior concepto puede aplicarse para el modelo utilizado en el presente trabajo. Ahora bien, los experimentos de desactivación realizados en este trabajo no fueron más allá de las ocho horas de operación, por lo que no es factible el fenómeno de actividad residual o actividad de estado estacionario. Por ello, es posible mejorar el modelo, experimentando con tiempos de desactivación que permitan observar actividad residual, e implementar los ajustes necesarios al modelo. Se debe señalar que la actividad residual significa una limitante no considerada en las definiciones de las actividades  $a_1$  y  $a_2$ , de acuerdo a las ecuaciones 3.4-22 y 3.4-34.

Respecto a la limitación del uso de una expresión para la función de desactivación  $\varphi_A$  del tipo:

$$\varphi_A = \left[ \frac{r_A}{r_{Ao}} \right]_{T, P_j} = \exp(-\alpha \cdot t) \quad 4.6-4$$

similar a la definición del modelo de desactivación de primer orden (ecuación 3.3-5) utilizado en este trabajo, Froment [22] apunta que  $\alpha$  no puede tratarse de una constante verdadera ( $\alpha = k_D$ , en este trabajo), pues propone una expresión de desactivación independiente de la composición, y sobre todo, independiente de la concentración del agente precursor de formación de coque. Inclusive, en el segundo modelo, de acuerdo con las expresiones 3.4-31 y 3.4-40, resulta evidente la dependencia de  $k_{D1}$  y  $k_{D2}$  con el número de sitios vecinos requeridos en las reacciones principales (dependencia topológica) y la naturaleza del agente precursor de coque, tanto en su capacidad de adsorberse en la superficie catalítica ( $K_M$ ) como de la topología de formación de la primera forma de coque ( $h$ , número de sitios activos involucrados en la formación de la primera forma de coque depositada, ecuación 3.4-10) Es importante señalar la restricción sobre el orden aplicado a la presión parcial del agente precursor de coque (o sea, fenilacetileno). Dada la bondad de ajuste, parece una decisión acertada. sin embargo, se debe considerar que existen múltiples propuestas de mecanismos de formación de coque, como lo publica Corrella y Asúa [40]. En dicho trabajo se proponen mecanismos de formación de coque consistentes, de manera general, de tres etapas: 1.- adsorción del precursor de coque, 2.- formación de la primera forma de coque

depositada y 3.- la secuencia de transformación de la primera forma de coque; siendo alguna de estas tres etapas la etapa controlante de la velocidad de formación de coque. Del desarrollo de estos mecanismos, se encuentra que la velocidad de desactivación obedece a una expresión de la forma:

$$-\frac{da}{dt} = \frac{(\text{término cinético})(\text{gradiente de presión})^{n+h}}{(\text{término de adsorción})^h} (\text{actividad})^d \quad 4.6-4$$

$$d = \frac{m+h-1}{m} \quad 4.6-5$$

El gradiente de presión muestra las diferencias entre la presión parcial del precursor de coque y la presión parcial del coque. Como el coque se encuentra fuertemente adsorbido, provoca que la presión parcial de coque sea cero. Entonces, el gradiente de presión necesariamente es la presión parcial del precursor de coque. Si esto es así, dadas las condiciones en que se realizaron las experiencias de desactivación, con una presión parcial de fenilacetileno muy baja (4.8 Torr) es muy probable que los efectos del gradiente de presión se ajusten con facilidad a un pseudo primer orden, supersimplificando el verdadero efecto de la presión parcial del precursor de coque. Por ende, sería conveniente observar el comportamiento de la desactivación en función de la composición del precursor para dilucidar los órdenes de reacción involucrados en la formación de coque:  $n$ , orden de reacción del fenilacetileno en la fase gas (con  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) y  $h$ , número de sitios activos involucrados en la formación de la especie primaria de coque depositado.

## 5. Conclusiones y comentarios

### 5.1 Conclusiones

5.1-1 La inclusión de Ti en la formulación de óxidos mixtos con base en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta efectos significativos en la estructura cristalina y en la textura de los materiales sintetizados tanto por el método de precipitación como por el método sol-gel. Las formulaciones ensayadas (a saber: alúmina, titania y óxidos mixtos Al/Ti=25 y Al/Ti=10) permitieron observar los efectos en características como área superficial, estructura cristalina, y desempeño como soportes catalíticos de Ni en actividad y desactivación.

5.1-2 Se obtuvieron diferencias sustanciales en el área superficial dependiendo del método de preparación. Se registraron áreas superficiales superiores para los materiales sintetizados por el método sol-gel, de acuerdo al método reportado por Escobar *et al.* [38], en comparación a los resultados obtenidos para los materiales sintetizados por el método de precipitación. Esta diferencia en el área superficial se atribuye a las diferencias texturales generadas desde la síntesis. De acuerdo con la información publicada para la síntesis de materiales por precipitación y por sol-gel, el experimentador puede diseñar las características texturales mediante el manejo de las condiciones de preparación (pH para el método de precipitación; temperatura de síntesis, naturaleza del solvente, relaciones molares agua/alcóxido y ácido/alcóxido, para el método sol-gel).

5.1-3 Los óxidos mixtos presentan áreas superficiales equiparables (e inclusive superiores) al área superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tanto en los materiales precipitados como sol-gel. Lo anterior, por lo menos para las formulaciones de óxidos mixtos ensayadas en este trabajo. Se destaca el resultado de área superficial de  $426.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , registrado para Al/Ti=25 sol-gel, con temperatura de calcinación de  $600^\circ\text{C}$ , como ejemplo de las posibilidades en el manejo de las propiedades texturales de estos materiales, tanto desde el método de síntesis como en la adición de otros elementos.

5.1-4 Se obtuvieron diferencias en la naturaleza cristalina de acuerdo con el método de preparación de los óxidos. Los materiales sintetizados por precipitación presentaron una estructura del tipo  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la cual se modifica conforme se adiciona Ti a la formulación, conservando el perfil original de la fase  $\eta$ - pero presentando menor grado cristalino conforme se adiciona Ti. Los materiales sintetizados por el método sol-gel presentaron una estructura microcristalina. No se observaron las fases características de  $\text{TiO}_2$  (anatasa y rutilo) en ninguno de los óxidos mixtos precipitados y sol-gel, salvo para el óxido mixto Al/Ti=10 precipitado, donde se observa una señal incipiente correspondiente al plano (101) de la anatasa. Lo anterior, considerando que la composición Al/Ti=10 corresponde al límite de solubilidad para los óxidos mixtos precipitados de alúmina y titania [39].

5.1-5 Las diferencias estructurales y texturales de los óxidos sintetizados se manifiestan desde los precursores sintetizados. Esto queda de manifiesto de acuerdo con los resultados de análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Para los materiales sintetizados por precipitación se encontraron perfiles de pérdida de peso en la calcinación característicos de la bayerita, reforzados con los resultados reportados por el DTA, que manifiesta el mecanismo de deshidratación propio de esta especie cristalina de los hidróxidos de aluminio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ); mientras que en los materiales precursores sol-gel se evidencia un precursor con mecanismo de

deshidratación y conformación estructural durante la calcinación propio de la especie boehmita (AlOOH). También, para los precursores sol-gel se manifiesta la presencia de fenómenos de combustión de los radicales orgánicos, atribuibles a los reactivos utilizados en este tipo de síntesis.

5.1-6 Mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), se corroboran los efectos del método de preparación y de la formulación de los óxidos mixtos en la textura, primordialmente área superficial y porosidad. Se evidencian diferencias en la porosidad y tortuosidad en la superficie de los materiales, que concuerdan con los resultados reportados por BET, para la alúmina y los óxidos mixtos precipitados y sol-gel. Se puede concluir que los materiales sol-gel resultaron con una superficie donde se evidencia la conformación de partículas más definidas (menos compactadas) respecto de los precipitados proporcionando una textura más porosa, salvo en el caso de TiO<sub>2</sub> sol-gel (calcinado sin flujo de aire), donde se observa un material cristalino, perfectamente estructurado (anatasa de acuerdo con DRX) con área superficial BET no detectable, y cuyas imágenes de MEB manifiestan la ausencia de porosidad, tratándose de una superficie caracterizada por la ausencia de tortuosidad.

5.1-7 La formulación del soporte genera cambios en el comportamiento catalítico del Ni soportado en óxidos mixtos, de acuerdo con los resultados reportados en los experimentos de actividad y desactivación. El efecto del Ti en la composición del óxido mixto se refleja tanto en la actividad como en la selectividad, en pruebas de hidrogenación parcial de fenilacetileno. Las formulaciones aquí ensayadas (Al/Ti=25 y Al/Ti=10) no son suficientes para concluir respecto a un contenido de Ti óptimo en el soporte, pero estos resultados son un indicativo de los efectos en el uso de estos materiales como soportes de Ni.

5.1-8 Dada la naturaleza de metal de transición del Ti, sus estados de oxidación +3 y +4, y sus propiedades de interacción metal-soporte para el sistema Ni/TiO<sub>2</sub>, es factible suponer la acción conjunta de estos factores para modificar el desempeño catalítico del tradicional sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta acción de efectos múltiples puede ser manifiesta desde la síntesis del soporte, la impregnación del agente activo, la fisicoquímica de la activación y las propiedades texturales finales del catalizador.

5.1-9 La desactivación por deposición de coque involucra la acción de diversos agentes: la afinidad química de cada una de las especies de hidrocarburos (reactivo y productos) con la superficie activa y la superficie del soporte, y los efectos propios de la textura y química superficial. En vista de los múltiples agentes involucrados, resulta comprometedor concluir respecto a cual o a cuales de ellos atribuir los cambios en las propiedades del catalizador en la desactivación. Sin embargo, los resultados obtenidos son útiles para calificar el efecto global de la adición de Ti en la formulación de los óxidos mixtos utilizados como soportes, así como de la ruta de preparación de los mismos.

5.1-10 Es un hecho conocido que la desactivación (o decaimiento de la actividad respecto al tiempo) está en proporción directa al número de sitios activos del catalizador. Si esto es cierto, los perfiles de decaimiento de la conversión *versus* tiempo, son indicativos de las diferencias en el número de sitios activos de los catalizadores aquí ensayados, así como de la distribución de los mismos, conforme son expuestos a la acción del agente desactivante. Tanto en los catalizadores soportados en materiales precipitados como en los soportados en materiales sol-gel, se observaron

estas diferencias en el comportamiento catalítico durante la desactivación, asociadas a la relación Al/Ti de los óxidos mixtos.

5.1-11 Como una medida de la velocidad de decaimiento de la actividad, se determinó la constante de desactivación  $k_D$  de acuerdo con método de Levespiel. De manera global, en las experiencias de desactivación se observaron dos etapas: una primera, con un comportamiento no lineal de acuerdo con el planteamiento de un decaimiento de la actividad de primer orden, y una segunda etapa que se ajusta mejor a este planteamiento. Es en esta segunda etapa donde se aplica la determinación de  $k_D$ . Se observa que la determinación de la constante  $k_D$  sólo representa parcialmente el fenómeno de desactivación aquí experimentado, y que las curvas de conversión *versus* tiempo permiten observar un efecto de compensación del valor de  $k_D$  con la actividad remanente (o resistencia a la desactivación), que se manifiesta como el área bajo la curva  $x_A$  vs tiempo. El efecto de la formulación en el incremento de la  $k_D$  y en la resistencia a la desactivación puede tener orígenes físicos, químicos, o ambos, dado que los análisis texturales y estructurales demuestran que la inclusión del Ti en la síntesis del soporte provoca que la naturaleza del óxido se modifique, tanto en su seno como en su superficie. También, debe considerarse la posibilidad de un incremento de la afinidad química de los precursores que provocan la desactivación, en la medida que se incrementa el contenido de Ti en la superficie.

5.1-12 Se ensayó la reacción de hidrogenación parcial del fenilacetileno con la finalidad de estudiar el comportamiento selectivo de los catalizadores. De acuerdo con los resultados obtenidos para actividad y desactivación, se encontraron resultados alentadores del comportamiento selectivo con relación a la formulación Al/Ti del soporte, más allá del efecto directo que la actividad tiene en el rendimiento catalítico. En los materiales precipitados se evidencia que el catalizador más activo (soporte  $Al_2O_3$ ) presenta la menor selectividad a estireno, que es un comportamiento ya conocido. La adición de Ti al soporte provoca una disminución en la actividad (Al/Ti=25) y por ende un incremento en la selectividad, pero con un incremento en el contenido de Ti (Al/Ti=10), se obtiene el beneficio de un aumento en la actividad, no equiparable al sistema Ni/ $Al_2O_3$ , pero aunado al fenómeno de preservar las propiedades selectivas del catalizador soportado en Al/Ti=25. Algo similar se observa en los materiales sol-gel, con la salvedad de que el sistema Ni/ $Al_2O_3$  presenta buena actividad en las experiencias de baja temperatura y una comportamiento disímulo en las experiencias de desactivación, si se compara con su contraparte de precipitación, pero se observan las mismas características en la selectividad a estireno conforme se incrementa el contenido de Ti en el soporte.

5.1-13 Dadas las limitaciones del modelo que considera un decaimiento de primer orden para la actividad e independiente de la concentración del agente precursor de la formación de coque, se recurrió a un modelo de reactor integral con reacciones en serie y actividades  $a_1$  y  $a_2$  con decaimientos de ordenes  $d_1$  y  $d_2$ , y proporcionales a la presión parcial del fenilacetileno como agente precursor de formación de coque. Se logro obtener una predicción de la distribución de productos de reacción con una bondad de ajuste aceptable, validando la propuesta de este modelo para cuantificar el comportamiento catalítico de los sistemas estudiados durante la desactivación. Se confirma el efecto de la formulación de los soportes en el desempeño del catalizador, tanto en las propiedades cinéticas ( $k_1$ ,  $k_2$ , constantes de pseudo primer orden) como en el decaimiento de la actividad ( $k_{D1}$ ,  $k_{D2}$ , constantes de desactivación). Los cambios en la selectividad durante la desactivación de los catalizadores ensayados pueden atribuirse a ambos aspectos, cinéticos y de

desactivación. El catalizador soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precipitado reporta la mayor relación  $k_2/k_1$  con un valor de  $m_1/m_2$  intermedio, lo que le proporciona el comportamiento selectivo a estireno menos competitivo del conjunto de catalizadores. Para los catalizadores soportados en  $\text{Al/Ti}=25$  y  $\text{Al/Ti}=10$  precipitado se observa tanto una disminución de la relación  $k_2/k_1$  como un aumento de la relación  $m_1/m_2$ , modificando notablemente la selectividad de ambos sistemas. Los catalizadores soportados en  $\text{Al/Ti}=25$  y  $\text{Al/Ti}=10$  sol-gel reportan valores de la relación  $k_2/k_1$  que se aproximan al reportado por  $\text{Al/Ti}=25$  precipitado, con la salvedad de que sus respectivos valores de  $k_1$  y  $k_2$  corresponden a sistemas con valores de  $k_1$  muy similares al catalizador soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precipitado, aunque más selectivo.

5.1-14 Los valores de las constantes  $k_{D1}$ ,  $k_{D2}$  y órdenes de desactivación  $d_1$ ,  $d_2$  indican cambios en la cinética de desactivación con la formulación. En los materiales precipitados se observa una clara tendencia para estos cuatro parámetros conforme se adiciona Ti al soporte. En primera instancia, los valores de los órdenes de desactivación predicen una menor vida del catalizador conforme aumentan  $d_1$  y  $d_2$ . Sin embargo, la vida real del catalizador depende también del número de sitios activos iniciales. Por ello, aunque el catalizador soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precipitado presenta los parámetros de desactivación más agresivos, este sistema es el que presenta la mejor resistencia a la desactivación, atribuible a un mayor número de sitios activos respecto del resto de los materiales estudiados.

## 5.2 Comentarios

5.2-1 *Sobre las formulaciones utilizadas.*- Debe hacerse hincapié en la limitación en los resultados obtenidos respecto a las formulaciones utilizadas en esta investigación, dado que se trata de formulaciones con bajo contenido de Ti en el soporte (Al/Ti=25 y Al/Ti=10). Se han reportado resultados para este tipo óxidos mixtos con formulaciones diferentes [9,18,38,39], demostrando que las propiedades de los óxidos mixtos responden de acuerdo con el contenido de Ti y a las condiciones de síntesis y preparación.

5.2-2 *Sobre el contenido del agente activo.*- Quedan por explorar formulaciones de Al/Ti diferentes a las ensayadas en este trabajo, con la finalidad de optimizar los resultados de actividad y desactivación reportados. Al mismo tiempo, es de interés indagar sobre el efecto del contenido de agente activo, así como explorar formas alternas de preparación de los catalizadores (coprecipitación, cogelización), y el uso de otros elementos diferentes al Ni.

5.2-3 *Síntesis de los soportes (condiciones de preparación).*- Como se indicó en este trabajo, tanto para la síntesis por precipitación como por sol-gel se encuentran involucradas diferentes condiciones que modifican las características del producto final (pH en el método de precipitación; relaciones molares de reactivos y temperatura de síntesis para el método sol-gel, por citar algunas de ellas). Esta variedad de posibilidades de síntesis proporciona un amplio campo de investigación, utilizando como soportes materiales preparados con variantes en los métodos de precipitación y sol-gel. Resulta de interés la investigación sobre los efectos de las condiciones de precipitación y de gelación en la preparación de este tipo de materiales. Mientras tanto, el alcance de los juicios emitidos de acuerdo con los resultados aquí reportados quedan acotados de acuerdo a las condiciones de preparación de los soportes reportadas en el capítulo referente al diseño experimental.

5.2-4 *Ensayos de desactivación con otras especies.*- En los experimentos de desactivación puede ensayarse otro tipo de moléculas. Inclusive, se puede explorar el comportamiento catalítico en régimen diferencial en reacciones menos activas a altas temperaturas a comparación de la hidrogenación del fenilacetileno. En el caso de hidrogenación a baja temperatura (25°C), el sondeo de catalizadores metálicos mediante la hidrogenación de fenilacetileno resulta una técnica eficiente en el reporte de actividad y selectividad.

5.2-5 *Morfología de cristal metálico.*- Entre las características de los catalizadores que no se determinaron en este trabajo se encuentran la evaluación del área metálica por quimisorción de H<sub>2</sub>, y la determinación de la morfología de centros activos por microscopía electrónica de transmisión (MET), que son herramientas que permiten evaluar el nivel de exposición del cristal metálico como superficie catalítica, y observar la interacción que presenta el centro activo con el soporte, ambos como resultado de su evolución fisicoquímica debida a los procesos de preparación a que es sometido (impregnación, calcinación, reducción, desactivación, reactivación, etc.).

5.2-6 *Otras formulaciones.*- Aplicando las técnicas de síntesis aquí expuestas, se pueden realizar investigaciones de óxidos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en combinación con otros elementos (vgr. Zr, Ce, Si). La aplicación de la técnica sol-gel para explorar la posibilidad de mejorar formulaciones de óxidos mixtos como catalizadores se multiplica si se considera la diversidad de elementos a

ensayar, utilizándolos como aditivos para mejorar no sólo las propiedades catalíticas exploradas aquí, sino también en el diseño de materiales con nuevas propiedades de estabilidad térmica, distribución de radio de poro y acidez superficial.

*5.2-7 Otras técnicas de caracterización.*- Otras de las técnicas que quedaron por aplicar a los materiales ensayados fueron la distribución de radio de poro por el método BJH, y la determinación de la acidez superficial mediante la deshidratación de alcoholes. Así mismo, para futuras aplicaciones, existen técnicas para explorar los mecanismos de reducción de los precursores de catalizador mediante reducciones a temperatura programada (TPR) y sobre la eliminación del coque depositado mediante oxidación a temperatura programada (TPO).

*5.2-8 Rediseño de experiencias de desactivación.*- Los experimentos de desactivación realizados en este trabajo se verificaron a una temperatura constante de 300°C. Es conocido el efecto que tiene la temperatura en la formación de coque en la superficie catalítica, por lo que resulta de interés la futura investigación de estos catalizadores a diferentes condiciones de desactivación. También, como condición experimental, se fijaron las condiciones de activación de los catalizadores, teniéndose como antecedentes los efectos que en la morfología de los centros activos en el sistema Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen la temperatura y tiempo de reducción, así como el flujo de agente reductor. Entonces, otra fuente de investigación aparece en la indagación sobre los efectos de estas variables en los catalizadores ensayados. Otro de los fenómenos de desactivación a explorar es la respuesta de estos materiales a fenómenos de sinterizado, los cuales se asocian a la investigación de la respuesta a la reactivación, que tiene que ver con la exposición de los catalizadores a altas temperaturas, lo cual es una condición de diseño catalítico muy exigente y que vale la pena evaluar, sobre todo por el hecho de utilizar un componente como el Ti en la formulación del soporte, elemento del cual se sabe presenta interacción metal-soporte fuerte en el sistema Ni/TiO<sub>2</sub>.

## 6. Referencias

1. K. Foger: Dispersed Metal Catalysts (chap 4 in: Catalysis, Science and Technology, v.6), Springer-Verlag, 1984, pp 228-305.
2. Y. Huang A. White, A. Walpole, D.L. Trimm: Control of Porosity and Surface Area in Alumina, I. Effect of Preparation Conditions. *Applied Catalysis*, **56**(1989)177-186.
3. J.T. Richardson: Principles of Catalyst Development, Plenum Press, 1989.
4. J.E. Germain: Catalytic Conversion of Hydrocarbons. Academic Press, 1969
5. C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto: Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts. *J. of Catalysis*, **45**(1976)41-53.
6. G. Carturan G. Facchin. G. Cocco, S. Enzo, G. Navazio: Influence of Metal Dispersion on Selectivity and Kinetics of Phenylacetylene Hydrogenation Catalyzed by Support Palladium, *J. Catalysis*, **76**(1982)405-417.
7. T. Lopez, R. Gómez, E. Romero, I. Schifter: Phenylacetylene Hydrogeneation on Pt/TiO<sub>2</sub> Sol-Gel Catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* **49**(1993)1,95-101.
8. J.A. Montoya, J.C. Rodríguez, I. Schifter, A. Monzón, T. Viveros: Effect of Preparation Method and Support on Deactivation of Nickel Catalyst by Carbon Deposition. Catalyst Deactivation 1994, Elsevier Sci. Pub. B.V.
9. O. Rodríguez, F. Gonzalez, P. Bosch, M. Portilla, T. Viveros: Physical Characterization of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Precipitation and Sol-Gel Methods. *Catalysis Today*, **14**(1992)243-252.
10. A. H. Weiss, S. LeViness, V. Nain, L. Guzzi, A. Sarkany, Z. Schay :The Effect of Pd Dispersion in Acetylene Selective Hydrogenation, *J. Catalysis*, **98**(1986)550-553.
11. P. Gallezot: X-ray Techniques in Catalysis (chap 4 in: Catalysis, Science and Technology, v.5), Springer-Verlag, 1984, pp 221-280.
12. M. Che, C.O. Bennet:The Influence of particle size on the catalytic properties of supported metals. *Advances in Catalysis* **36**(1989)55-172
13. Y. Huang, J.A. Schwarz: The effect of catalyst preparation on catalytic activity: II. The design of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by wet impregnation. *Applied Catalysis*, **30**(1987)255-263.
14. I. Chen, D.-W. Shiue: Reduction of Nickel-Alumina Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**(1976)41-53.
15. M. Freifelder: Practical Catalytic Hydrogenation (Techniques and Applications). J. Wiley, 1971.
16. D.L. Trim: Thermal Stability of Catalyst Supports, Catalyst Deactivation 1991, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1991, pp 29-51.
17. J. Livage, C. Sanchez: Sol-Gel Chemistry, *J. of Non-Crystalline Solids* **145**(1992)11-19.
18. H. Nakabayashi, K. Tokuhiko: Surface Acidity of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Binary Oxide Prepared by Alkoxide Method. *Bulletin of The Kochi National College of Tech.*, No. 33, 1990.
19. J.A. Montoya, T. Viveros, J. M. Domínguez, L.A. Canales, I. Schifter: On the Effects of the Sol-Gel Synthesis Parameters on Textural and Structural Characteristics of TiO<sub>2</sub>, *Catalysis Letters* **15**(1992)207-217.
20. R.F. Vogel, G. Marcelin, W.L. Kehl: The Preparation of Controlled Pore Alumina. *Appl. Catalysis*, **12**(1984)237-248.
21. O. Levenspiel: Ingeniería de las reacciones químicas, Reverté, 1986.
22. G.F. Froment: The Modeling of Catalyst Deactivation by coke formation, Catalyst Deactivation 1991, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1991, pp 53-83.

23. C.H. Bartholomew: Mechanisms of Nickel Catalyst Poisoning, Catalyst Deactivation 1987, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1987, pp 81-104.
24. J.P. Biotiaux, J. Cosyns, F. Verna: Poisoning of Hydrogenation Catalysis.- How to Cope with This General Problem. Catalyst Deactivation 1987, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1987, pp 105-123.
25. J.B. Butt: Catalyst Deactivation and Regeneration (chap 1 in: Catalysis, Science and Technology, v.6), Springer-Verlag, 1984, pp 1-64.
26. Wu X., Zhang J., Chang L.: Effect of Rare Earth on Behavior of Carbon Deposition on Nickel Catalyst. Catalyst Deactivation 1987, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1987, pp 209-219.
27. R.T.K. Baker: *In-Situ* Electron Microscopy Studies of Catalyst Deactivation, Catalyst Deactivation 1991, Elsevier Sci. Pub. B.V., Amsterdam, 1991, pp 1-27.
28. F.A. Cotton, G. Wilkinson: Fundamentos de química inorgánica, LIMUSA, 1978.
29. Y. Huang, J.A. Schwarz: The effect of catalyst preparation on catalytic activity: I. The catalytic activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by wet impregnation. *Applied Catalysis* **30**(1987)239-253.
30. M. Freifelder: Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis Procedures and Commentary. J. Wiley, 1978.
31. H. Pines: The Chemistry of Catalytic Hydrogenation Conversion. Academic Press, 1981.
32. G.L. Haller, D.E. Resasco: Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides, *Advances in Catalysis* **36**(1989)173-235
33. H.P. Klug, L.E. Alexander: X-ray Diffraction Procedures
- 34 L.V. Azároff: Elements of X-ray Crystallography, McGraw-Hill, 1968.
35. E.E. Petersen, A.T. Bell (ed): Catalyst Deactivation, M. Dekker, inc., 1987.
36. J.M. Smith: Ingeniería de la Cinética Química. C.E. Continental, México, 1990.
37. R.V. Chaudhari, R. Jaganathan, D.S. Kolhe: Kinetic modelling of complex consecutive reaction in slurry reactor: hydrogenation of phenyl acetylene. *Chem. Eng. Sci.*, 1986, No. 12, pp 3073-3081.
38. J. Escobar A., T. Viveros, A. De Los Reyes: Efecto de las condiciones de preparación sobre el sinterizado de soportes alúmina-titania. Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1995, 1411-1416.
39. J.A. Montoya: Propiedades estructurales, texturales y ácido-base de óxidos metálicos mixtos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Tesis Doctoral*, UAM-Iztapalapa, DCBI, México, 1996.
40. J. Corrella, J.M Asúa: Kinetic equations of mechanistic type with nonseparable variables for catalyst deactivation by coke. Models and data analysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **21**(1982)55-61.
- 41 J. Corrella, M.P. Aznar, J. Bilbao: Kinetics of inseparable variables in catalyst deactivation due to blockage of active centers by coke procedure by parallel reaction. Mechanism and method of data analysis. *Inter. Chem. Eng.* **25**(1985)275-282.
42. J. Corella, J. Adanez, A. Monzón: Some intrinsic kinetic equations and deactivation mechanisms leading to deactivation curves with a residual activity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**(1988)375-381.
43. J.A. Peña, A. Monzón, J. Santamaría, J.L.G. Fierro: Coking kinetics of fresh and thermally aged commercial Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *App. Catalysis A: General*, **101**(1993)185-198.
44. J.A. Peña, A. Monzón, J. Santamaría: Deactivation by coke of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during butene dehydrogenation. *J. Catalysis* **142**(1993)59-69.

45. J.C. Rodríguez, J.A. Peña, A. Monzón, R. Hughes, K. Li: Kinetic modelling of the deactivation of a commercial silica-alumina catalyst during isopropylbenzene cracking. *Chem Eng. J.* **58**(1995)7-13.
46. J.C. Rodríguez: Estudio de la actividad, selectividad y estabilidad de catalizadores de hidrogenación selectiva. *Tesis doctoral*. Universidad de Zaragoza, España, 1996.
47. G.A. Fuentes: Catalyst deactivation and steady state activity: a generalized power-law equation model. *App. Catalysis* **15**(1985)33-40.
48. R.E. Mardaleishvili, Yu. I. Rapoport: Estimation of kinetic parameters of a catalytic reaction and parallel poisoning reaction. *J. Catalysis* **95**(1985)447-454.
49. E.E. Wolf, E.E. Petersen: Kinetics of deactivation of a reforming catalyst during methylcyclohexane dehydrogenation in a diffusion reactor. *J. Catalysis*, **46**(1977)190-203.
50. E.E. Wolf, E.E. Petersen: On the kinetics of self-poisoning catalytic reactions. *J. Catalysis* **47**(1977)28-32.
51. L.L. Hench, J.K. West: The sol-gel process. *Chemical Reviews* **90**(1990)33-72.
52. S. Rezgui, R. Jentoft, B.C. Gates: Supported Pt and Re-Pt on alumina prepared by sol-gel synthesis with *in situ* water formation: role of Rhenium. *J. Catalysis* **163**(1996)496-500.
53. S. Narayanam, G. Sreekanth: Influence of support on the availability of nickel in supported catalysts for hydrogen chemisorption and hydrogenation of benzene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989, **85**(11), 3785-3796.
54. R. Burch, A.R. Flambard: Strong Metal Support Interactions in Nickel/Titania Catalysts: The importance of Interfacial Phenomena. *J. Catalysis* **78**(1982)389-405.
55. T. Viveros, A. Zarate, M.A. López, J.A. Montoya, R. Ruiz, M. Portilla: Alumina support modified by Zr and Ti. Synthesis and Characterization. *Preparation of Catalysts VI*. G. Poncelet *et al* (eds), 1995 Elsevier Sci, pp. 807-815.
56. B.C. Lippens, J.J. Steggerda: Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts (B.G Linsen ed.), Academic Press, 1970.
57. P.H. Desai, J.T. Richardson: Crystallite Size Effects in Nickel Catalysts: Cyclohexane Dehydrogenation and Hydrogenolysis. *J. Catalysis* **98**(1986)392-400.
58. C.K. Vance, C.H. Bartholomew: Hydrogenation of Carbon Dioxide on Group VIII Metals: III.- Effects of Support on Activity/Selectivity and Adsorption properties of Nickel. *Applied Catalysis* **7**(1983)169-177
59. M.C.J. Bradford, M.A. Vannice: Catalytic Reforming with Carbon Dioxide over Nickel Catalysts. I.- Catalyst Characterization and Activity. *Applied Catalysis A: General* **142**(1996)73-96.
60. N.-H. Schön: Selectivity in Competitive Hydrogenation Reaction, in: Hydrogen Effects in Catalysis (Z. Paál, P.G. Menon, eds), Dekker, 1988, chap. 24, pp 622-644.
61. M. Schneider, A. Baiker: Titania-based aerogels. *Catalysis Today* **35**(1997)339-365.

A P E N D I C E

PRIMER PROGRAMA

DETERMINACION DE LOS PARAMETROS

$$k_{D1}, d_1, k_1$$

MEDIANTE EL MODELO DE UN REACTOR INTEGRAL  
CON DESACTIVACION POR DEPOSICION DE COQUE  
DE ORDEN  $d_1$  CON DATOS EXPERIMENTALES  
DE LA HIDROGENACION PARCIAL DE  
FENILACETILENO

```

PROGRAM KINETIC
DOUBLE PRECISION DELTT
INTEGER AUXIL
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
CHARACTER*20 FICHERO1,FICHERO2,FICHERO3
DIMENSION D1(15),B(15)
COMMON /POSNO/ DELTT,AUXIL
COMMON /FUE/ A(15),X(6,1750),Y1(200),Y2(200),Y3(200),FU(1750),
& YC1(200),YC2(200),YC3(200),CUB(150)
COMMON /SYSTEM/ Q(15,16),A1(15),NCOE,NPUN,TM
C -----
C COEFICIENTE NCOE <= 15 ; VARIABLES NVAR<=3 ; PUNTOS NPUN <=300
C EPSNEW=1.E-3 / 1.E-4 ; NLIN=1 SI LA FUNCION FU ES LINEAL DE A(K)
C COEFICIENTES, =0 OTHERWISE
C A(K): VALORES INICIALES DE LOS COEFICIENTES
C X(N,I): N INDICE DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE ; I INDICE PUNTO
C Y(I): VALOR DE LA FUNCION DEL PRIMER PUNTO
C -----
WRITE (*,*) 'NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS='
READ (*,*) FICHERO1
WRITE (*,*) 'NOMBRE DEL FICHERO DE RESULTADOS='
READ (*,*) FICHERO2
WRITE (*,*) 'NOMBRE DEL FICHERO DE REPRESENTACION='
READ (*,*) FICHERO3
OPEN (1,FILE=FICHERO1)
OPEN (3,FILE=FICHERO2)
OPEN (4,FILE=FICHERO3)
C -----
READ(1,*) NPUN
READ (1,*) NCOE,NVAR,EPSNEW,NLIN,CRIT,TM
READ (1,*) (A(K),K=1,NCOE)
DO 9 I=1,NPUN
9 READ (1,*) (X(I,I),N=1,NVAR),Y1(I),Y2(I),Y3(I)
1 DO 4133 K=1,NCOE
C -----
4133 B(K)=A(K)
DO 90 IKJ=1, 110
WRITE (6,*) ' IKJ = ',IKJ
DO 20 J=1,NCOE
DO 201 K=1,NCOE+1
Q(J,K)=0.
201 CONTINUE
20 CONTINUE
WRITE(6,*)'...YEAH!'
DO 21 I=1,NPUN
AUXIL=I
CALL RUNGE
WRITE(6,*)'...YEAH! IKJ= ',IKJ
WRITE(6,*)'...YEAH! ',I,' FT=',FT,' SK=',SK
FA=FU(I)
DO 22 J=1,NCOE
DENO=A(J)*1.E-3
A(J)=A(J)+DENO
CALL RUNGE
D1(J)=(FU(I)-FA)/DENO

```

```

        A(J)=A(J)-DENO
        WRITE(6,*) ' A(',J,')=',A(J)
22    Q(J,NCOE+1)=Q(J,NCOE+1)-FA*D1(J)
        DO 31 J=1,NCOE
        DO 31 K=1,NCOE
31    Q(J,K)=Q(J,K)+D1(J)*D1(K)
21    CONTINUE
        CALL JORDAN(NCOE,KS)
        IF (KS.EQ.1) WRITE (6,*) 'MATRIZ SINGULAR. NO EXISTE SOLUCION'
        IF (KS.EQ.1) WRITE (6,*) 'NO TE DESESPERES.INTENTALO DE NUEVO '
        IF (KS.EQ.1) STOP
        DO 44 K=1,NCOE
44    A1(K)=A(K)
        SK=1.
        IF (NPAS.EQ.1.OR.NLIN.EQ.1) GO TO 47
        R=0.618034
        EPSI=0.02
        ESQ=0.005
        BB=1.
        CALL FIBO(R,-R,BB,EPSI,ESQ,SK)
47    FT=0.
        DO 49 K=1,NCOE
            A(K)=A1(K)+SK*Q(K,NCOE+1)
            WRITE (*,*) 'A1(K)= ',A1(K)
            WRITE (*,*) 'FLOAT(NCOE)= ',FLOAT(NCOE)
49    FT=FT+DABS(SK*Q(K,NCOE+1)/A1(K))/FLOAT(NCOE)
        IF (FT.LT.CRIT) NPAS=1
        IF (FT.LE.EPSNEW.AND.SK.GT.EPSNEW) GO TO 50
        DO 9876 K=1,NCOE
9876  WRITE (6,999) K,A1(K)
999  FORMAT (20X,'A1(',I1,')',1PE12.5)
        WRITE(6,*)FT=',FT
90    CONTINUE
        WRITE (6,*) 'OJO, NO SE ALCANZA LA CONVERGENCIA'
C    $$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$
50    AUXIL=NPUN
        CALL RUNGE
C    $$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$$
C
G1=0.
G2=0.
G3=0.
G8=0.
G9=0.
SSE=0.
EABS=0.
ER1=0.
ER=0.
SST=0.
SSR=0.
DO 52 I=1,NPUN
    G1=G1+Y1(I)
    G2=G2+Y1(I)**2
    G3=G3+YC1(I)**2
    SSE=SSE+(Y1(I)-YC1(I))**2
    G8=G8+((Y1(I)-YC1(I))/Y1(I))**2

```

```

G9=G9+((Y1(I)-YC1(I))/YC1(I))**2
EABS=EABS+DABS(YC1(I)-Y1(I))
ER=ER+DABS((Y1(I)-YC1(I))/Y1(I)*100.)/FLOAT(NPUN)
ER1=ER1+DABS((Y1(I)-YC1(I))/YC1(I)*100.)/FLOAT(NPUN)
YM=G1/FLOAT(NPUN)
SST=SST+(Y1(I)-YM)**2
SSR=SSR+(YC1(I)-YM)**2
52 CONTINUE
C G12=G1**2
C SST1=G2-G12/FLOAT(NPUN)
IF ((NPUN-NCOE).LE.0) GO TO 229
GMSE=SSE/FLOAT(NPUN-NCOE)
DST=DSQRT(GMSE)
GMSR=SSR/FLOAT(NCOE)
TF=GMSR/GMSE
CDN=SSR/SST
229 CD=1.-SSE/SST
CC=DSQRT(DABS(CD))
WRITE (3,1000) ER1,ER,SSE,G8,G9,TF,GMSE,DST,CC,CD,CDN
1000 FORMAT (
1 /,10X,'ERROR RELATIVO MEDIO TE.(%)= ',F8.3,'% ',
1 /,10X,'ERROR RELATIVO MEDIO EXP.(%)= ',F8.3,'% ',
1 /,10X,'SUMA RESIDUOS CUADRADOS= ',G14.8,
1 /,10X,'S.R.C. POND.(CHI**2) EXPER.= ',G14.8,
1 /,10X,'S.R.C. POND.(CHI**2) TEOR.= ',G14.8,
1 /,10X,'TEST F: F(ALFA,P,N-P)= ',G14.8,
1 /,10X,'VARIANZA ERROR EXPERIMENTAL= ',G14.8,
1 /,10X,'DESVIACION STANDAR DEL ERROR= ',G14.8,
1 /,10X,'COEFICIENTE DE CORRELACION= ',G14.8,
1 /,10X,'COEFICIENTE DE DETERMINACION= ',G14.8,
1 /,10X,'C D N = ',G14.8,)
C
WRITE (3,100)
100 FORMAT (4X,'PARAM',4X,'ESTIMACION',6X,'ERR.ST.PARAM.',5X,
1 ' Test t COEF.VAR.(%)')
DO 62 I=1,NCOE
SEC=DST/DSQRT(DABS(Q(I,I)))
TTP=DABS(A(I)/SEC)
CCVV=100./TTP
62 WRITE (3,120) I,A(I),SEC,TTP,CCVV
120 FORMAT(6X,I2,2(2X,E15.8),7X,F7.2,3X,F7.2)
WRITE (3,1495)
1495 FORMAT (/,6X,'Tiempo',7X,' Cc exp',7X,'Cc cal'
1 ,7X,'Residuos',3X,'(%)Err.Exp./)
DO 95 I=1,NPUN
E=(YC1(I)-Y1(I))/Y1(I)*100.
RE=YC1(I)-Y1(I)
WRITE (4,1007) X(1,I),Y1(I),YC1(I)
C95 WRITE (3,1005) X(1,I),Y1(I),YC1(I)
C WRITE (4,1007) X(1,I),Y1(I),YC1(I),RE
95 WRITE (3,1005) X(1,I),Y1(I),YC1(I),RE,E
1005 FORMAT (4X,F7.1,4X,6(2X,G12.4))
1007 FORMAT (4X,F7.1,4X,3(3X,G12.5))
WRITE (3,166) NCOE,NVAR,NPUN,EPNSNEW,CRIT
166 FORMAT (/,6X,' Parametros', I3,' Variables',I3,' Puntos ',I4,/,
1 6X,' Epsnew=',E8.2,' Crit(%) =',F4.2,

```







## SEGUNDO PROGRAMA

### DETERMINACION DE LOS PARAMETROS

$$k_{D2}, d_2$$

MEDIANTE EL MODELO DE UN REACTOR INTEGRAL  
CON DESACTIVACION POR DEPOSICION DE COQUE  
DE ORDEN  $d_2$  CON DATOS EXPERIMENTALES  
DE LA HIDROGENACION PARCIAL DE  
FENILACETILENO

```

PROGRAM KINETIC
C -----
C Declaración de variables
C -----
DOUBLE PRECISION DELTT
INTEGER AUXIL
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
IMPLICIT INTEGER (I-N)
CHARACTER*20 FICHERO1,FICHERO2,FICHERO3
DIMENSION D1(15),B(15)
COMMON /POSNO/ DELTT,AUXIL
COMMON /FUE/ A(15),X(6,1750),Y1(200),Y2(200),Y3(200),FU(1750),
& YC1(200),YC2(200),YC3(200),CUB1(150),CUB2(150)
COMMON /SYSTEM/ Q(15,16),A1(15),NCOE,NPUN,TM
C -----
C COEFICIENTE NCOE <= 15 ; VARIABLES NVAR<=3 ; PUNTOS NPUN <=300
C EPSNEW=1.E-3 / 1.E-4 ; NLIN=1 SI LA FUNCION FU ES LINEAL DE A(K)
C COEFICIENTES, =0 OTHERWISE
C A(K): VALORES INICIALES DE LOS COEFICIENTES
C X(N,I): N INDICE DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE ; I INDICE PUNTO
C Y(I): VALOR DE LA FUNCION DEL PRIMER PUNTO
C -----
C Apertura de ficheros
C -----
WRITE (*,*) 'NOMBRE DEL FICHERO DE DATOS='
READ (*,*) FICHERO1
WRITE (*,*) 'NOMBRE DEL FICHERO DE RESULTADOS='
READ (*,*) FICHERO2
WRITE (*,*) 'NOMBRE DEL FICHERO DE REPRESENTACION='
READ (*,*) FICHERO3
OPEN (1,FILE=FICHERO1)
OPEN (3,FILE=FICHERO2)
OPEN (4,FILE=FICHERO3)
C -----
C Lectura de datos
C -----
READ(1,*) NPUN
READ (1,*) NCOE,NVAR,EPSNEW,NLIN,CRIT,TM
READ (1,*) (A(K),K=1,NCOE)
DO 9 I=1,NPUN
9 READ (1,*) (X(N,I),N=1,NVAR),Y1(I),Y3(I),Y2(I)
1 DO 4133 K=1,NCOE
C -----
C Determinación de la matriz de coeficientes
C -----
4133 B(K)=A(K)
DO 90 IKJ=1,110
WRITE (6,*) ' IKJ = ',IKJ
DO 20 J=1,NCOE
DO 20 K=1,NCOE+1
Q(J,K)=0.
20 CONTINUE
WRITE(6,*)'... YEAH!'
DO 21 I=1,NPUN
AUXIL=I
CALL RUNGE

```

```

WRITE(6,*)'...YEAH! IKJ= ',IKJ
WRITE(6,*)'...YEAH! ',I, FT=',FT,' SK=',SK
FA=FU(I)
DO 22 J=1,NCOE
  DENO=A(J)*1.E-3
  A(J)=A(J)+DENO
  CALL RUNGE
  D1(J)=(FU(I)-FA)/DENO
  A(J)=A(J)-DENO
  WRITE(6,*) A(',J,')=',A(J)
22  Q(J,NCOE+1)=Q(J,NCOE+1)-FA*D1(J)
  DO 31 J=1,NCOE
  DO 31 K=1,NCOE
31  Q(J,K)=Q(J,K)+D1(J)*D1(K)
21  CONTINUE
C -----
C  Llamada a Jordan para el analisis de la matriz de coeficientes
C -----
CALL JORDAN(NCOE,KS)
IF (KS.EQ.1) WRITE (6,*) 'MATRIZ SINGULAR. NO EXISTE SOLUCION'
IF (KS.EQ.1) WRITE (6,*) 'NO TE DESESPERES.INTENTALO DE NUEVO'
IF (KS.EQ.1) STOP
C -----
C  Búsqueda de parámetros óptimos. Algoritmo de Fibonacci.
C -----
DO 44 K=1,NCOE
44  A1(K)=A(K)
  SK=1.
  IF (NPAS.EQ.1.OR.NLIN.EQ.1) GO TO 47
  R=0.618034
  EPSI=0.02
  ESQ=0.005
  BB=1.
  CALL FIBO(R,-R,BB,EPSI,ESQ,SK)
47  FT=0.
  DO 49 K=1,NCOE
    A(K)=A1(K)+SK*Q(K,NCOE+1)
    WRITE (*,*) 'A1(K)= ',A1(K)
    WRITE (*,*) 'FLOAT(NCOE)= ',FLOAT(NCOE)
49  FT=FT+DABS(SK*Q(K,NCOE+1)/A1(K))/FLOAT(NCOE)
  IF (FT.LT.CRIT) NPAS=1
  IF (FT.LE.EPSNEW.AND.SK.GT.EPSNEW) GO TO 50
  DO 9876 K=1,NCOE
9876 WRITE (6,999) K,A1(K)
999  FORMAT (20X,'A1(',I1,')',1PE12.5)
  WRITE(6,*)'FT=',FT
90  CONTINUE
  WRITE (6,*) 'OJO, NO SE ALCANZA LA CONVERGENCIA'
50  CONTINUE
C -----
C  Bloque de cálculo estadístico. Determinación de errores
C  de ajuste, etc...
C -----
AUXIL=NPUN
CALL RUNGE
G1=0.

```

```

G2=0.
G3=0.
G8=0.
G9=0.
SSE=0.
EABS=0.
ER1=0.
ER=0.
SST=0.
SSR=0.
DO 52 I=1, NPUN
    G1=G1+Y2(I)
    G2=G2+Y2(I)**2
    G3=G3+YC2(I)**2
    SSE=SSE+(Y2(I)-YC2(I))**2
    G8=G8+((Y2(I)-YC2(I))/Y2(I))**2
    G9=G9+((Y2(I)-YC2(I))/YC2(I))**2
    EABS=EABS+DABS(YC2(I)-Y2(I))
    ER=ER+DABS((Y2(I)-YC2(I))/Y2(I)*100.)/FLOAT(NPUN)
    ER1=ER1+DABS((Y2(I)-YC2(I))/YC2(I)*100.)/FLOAT(NPUN)
    YM=G1/FLOAT(NPUN)
    SST=SST+(Y2(I)-YM)**2
    SSR=SSR+(YC2(I)-YM)**2
52 CONTINUE
C   G12=G1**2
C   SST1=G2-G12/FLOAT(NPUN)
IF ((NPUN-NCOE).LE.0) GO TO 229
GMSE=SSE/FLOAT(NPUN-NCOE)
DST=DSQRT(GMSE)
GMSR=SSR/FLOAT(NCOE)
TF=GMSR/GMSE
CDN=SSR/SST
229 CD=1.-SSE/SST
    CC=DSQRT(DABS(CD))
    WRITE (3,1000) ER1,ER,SSE,G8,G9,TF,GMSE,DST,CC,CD,CDN
1000 FORMAT (
1 /,10X,'ERROR RELATIVO MEDIO TE.(%)= ',F8.3,'% ',
1 /,10X,'ERROR RELATIVO MEDIO EXP.(%)= ',F8.3,'% ',
1 /,10X,'SUMA RESIDUOS CUADRADOS= ',G14.8,
1 /,10X,'S.R.C. POND.(CHI**2) EXPER.= ',G14.8,
1 /,10X,'S.R.C. POND.(CHI**2) TEOR.= ',G14.8,
1 /,10X,'TEST F: F(ALFA,P,N-P)= ',G14.8,
1 /,10X,'VARIANZA ERROR EXPERIMENTAL= ',G14.8,
1 /,10X,'DESVIACION STANDAR DEL ERROR= ',G14.8,
1 /,10X,'COEFICIENTE DE CORRELACION= ',G14.8,
1 /,10X,'COEFICIENTE DE DETERMINACION= ',G14.8,
1 /,10X,'C D N = ',G14.8,/)
C
WRITE (3,100)
100 FORMAT (4X,'PARAM.',4X,'ESTIMACION',6X,'ERR.ST.PARAM.',5X,
1 ' Test t COEF.VAR.(%)')
DO 62 I=1,NCOE
    SEC=DST/DSQRT(DABS(Q(I,I)))
    TTP=DABS(A(I)/SEC)
    CCVV=100./TTP
62 WRITE (3,120) I,A(I),SEC,TTP,CCVV

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER AUXIL
COMMON /POSNO/ DELTT,AUXIL
COMMON /FUE/ A(15),X(6,1750),Y1(200),Y2(200),Y3(200),FU(1750),
& YC1(200),YC2(200),YC3(200),CUB1(150),CUB2(150)
COMMON /SYSTEM/ Q(15,16),A1(15),NCOE,NPUN,TM
WRITE (6,*) 'SUMF ENTRA'
DO 1 K=1,NCOE
A(K)=A1(K)+SK*Q(K,NCOE+1)
1  WRITE(*,*) A(K)
SUMF=0.
AUXIL=NPUN
CALL RUNGE
DO 2 I=1,NPUN
2  SUMF=SUMF+FU(I)**2
RETURN
END

```

```

C -----
SUBROUTINE JORDAN (NEQ,KS)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
COMMON /SYSTEM/ Q(15,16),A1(15),NCOE,NPUN,TM
KS=1
DO 5 J=1,NEQ
DO 6 K=1,NEQ
IF (J.EQ.K) GO TO 6
AB=DABS(Q(J,J))
WRITE(*,*) J,AB
IF (AB.LT.1.D-50) RETURN
R=Q(K,J)/Q(J,J)
DO 7 L=J,NEQ+1
7  Q(K,L)=Q(K,L)-R*Q(J,L)
6  CONTINUE
5  CONTINUE
DO 8 K=1,NEQ
8  Q(K,NEQ+1)=Q(K,NEQ+1)/Q(K,K)
KS=0
RETURN
END

```

```

C -----
SUBROUTINE RUNGE
COMMON /POSNO/ DELTT,AUXIL
COMMON /FUE/ A(15),X(6,1750),Y1(200),Y2(200),Y3(200),FU(1750),
& YC1(200),YC2(200),YC3(200),CUB1(150),CUB2(150)
COMMON /SYSTEM/ Q(15,16),A1(15),NCOE,NPUN,TM
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER AUXIL,CONT

```

```

C -----
C Programa principal para la integraci3n del reaction en espacio
C y tiempo
C -----

```

```

T=0.0
DELTT=180
CONT=1
DO 11000 M=1,20
CUB1(M)=0.0
CUB2(M)=0.0

```

```

11000 CONTINUE
10100 F1=0.008205128
      F2=0.0
      F3=0.0
      CALL MATBAL (F1,F2,F3,FT1,FT2,FT3)
      T=T+DELTT
      IF((X(1,CONT)-T).LE.0.0) THEN
          YC1(CONT)=FT1
          YC2(CONT)=FT2
          YC3(CONT)=FT3
C -----
C Se minimiza la diferencia entre los valores de presi3n parcial
C de etilbenceno+otros productos de reacci3n
C -----
          FU(CONT)=(Y2(CONT)-FT2)
          CONT=CONT+1
      END IF
      IF((X(1,AUXIL)-T).LE.0.0) GOTO 10104
      GOTO 10100
10104 RETURN
      END
C -----
SUBROUTINE MATBAL(F1,F2,F3,FT1,FT2,FT3)
COMMON /FUE/ A(15),X(6,1750),Y1(200),Y2(200),Y3(200),FU(1750),
& YC1(200),YC2(200),YC3(200),CUB1(150),CUB2(150)
COMMON /SYSTEM/ Q(15,16),A1(15),NCOE,NPUN,TM
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DOUBLE PRECISION KD,ORD,LPASS
C -----
C Resoluci3n del reactor a lo largo del tiempo espacial por R-K.
C Perfiles de reactantes y productos a lo largo del lecho.
C Determinaci3n del grado de cubrimiento del catalizador y la
C actividad en cada punto del lecho para un incremento de tiempo
C DELTT.
C -----
      FT1=F1
      FT2=F2
      FT3=F3
      CU1=CUB1(1)
      CU2=CUB2(1)
      LPASS=0.05
      DELTT=180
      DO 10105 M=1,20
      CALL FUNC(F1,F2,F3,FX1,FX2,FX3,CU1,CU2)
          W11=LPASS*FX1/3
          F1=FT1+W11
          W12=LPASS*FX2/3
          F2=FT2+W12
          W13=LPASS*FX3/3
          F3=FT3+W13
      CALL FUNC(F1,F2,F3,FX1,FX2,FX3,CU1,CU2)
          W21=LPASS*FX1/3
          F1=FT1+W11/2+W21/2
          W22=LPASS*FX2/3
          F2=FT2+W12/2+W22/2
          W23=LPASS*FX3/3

```

```

F3=FT3+W13/2+W23/2
CALL FUNC(F1,F2,F3,FX1,FX2,FX3,CU1,CU2)
W31=LPASS*FX1/3
F1=FT1+3*W11/8+9*W31/8
W32=LPASS*FX2/3
F2=FT2+3*W12/8+9*W32/8
W33=LPASS*FX3/3
F3=FT3+3*W13/8+9*W33/8
CALL FUNC(F1,F2,F3,FX1,FX2,FX3,CU1,CU2)
W41=LPASS*FX1/3
F1=FT1+3*W11/2+9*W31/2+6*W41
W42=LPASS*FX2/3
F2=FT2+3*W12/2+9*W32/2+6*W42
W43=LPASS*FX3/3
F3=FT3+3*W13/2+9*W33/2+6*W43
CALL FUNC(F1,F2,F3,FX1,FX2,FX3,CU1,CU2)
W51=LPASS*FX1/3
W52=LPASS*FX2/3
W53=LPASS*FX3/3
FT1=FT1+0.5*(W11+4*W41+W51)
FT2=FT2+0.5*(W12+4*W42+W52)
FT3=FT3+0.5*(W13+4*W43+W53)

```

C -----  
C Introducir aquí los valores de la constante de desactivación  
C para la hidrogenación de fenilacetileno (KD), y el orden de  
C desactivación obtenido (p.e. 1.92)  
C -----

```

KD=0.25889999
ORD=A(1)
CUB2(M)=CUB2(M)+KD*((2.76-1)/(ORD-1))
& *FT1*((1-CUB2(M))**ORD)*DELTT
CUB1(M)=CUB1(M)+KD*FT1*((1-CUB1(M))**ORD)*DELTT

```

C -----  
C  
C CU1=CUB1(M+1)  
C CU2=CUB2(M+1)  
C F1=FT1  
C F2=FT2  
C F3=FT3

10105 CONTINUE  
RETURN  
END

C -----  
C SUBROUTINE FUNC(F1,F2,F3,FX1,FX2,FX3,CU1,CU2)  
COMMON /FUE/ A(15),X(6,1750),Y1(200),Y2(200),Y3(200),FU(1750),  
& YC1(200),YC2(200),YC3(200),CUB1(150),CUB2(150)  
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)  
DOUBLE PRECISION K1,K2

C -----  
C Cin,tica de la reacción principal y de la desactivación  
C /Tiempo espacial en g s/mol PFA  
C /Presión parcial de reactivos y productos en atm  
C /PRESION TOTAL DEL SISTEMA 585 mmHg  
C -----

```

K1=0.509999E-03
K2=A(2)
TAU=3.96*3600

```

```
PFA=F1
PETB=F2
PEST=F3
ACTIV1=(1-CU1)
ACTIV2=(1-CU2)
FX1=-TAU*K1*PFA*ACTIV1
FX2=TAU*K2*PEST*ACTIV2
FX3=TAU*K1*PFA*ACTIV1-TAU*K2*PEST*ACTIV2
RETURN
END
```