



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

---

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**  
**ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Efectos de la Adición de  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  en la  
Actividad Catalítica del Ni y Pt Soportados  
en  $TiO_2$  y en Óxidos Mixtos  
de  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$**

Tesis que para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias presenta:  
**Gustavo Pérez López**

Asesor:

**Dr. Tomás Viveros García.**

México, D.F., 19 de noviembre de 2008.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

**UNIDAD IZTAPALAPA**

---

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**  
**ÁREA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis Doctoral:

Efectos de la Adición de  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  en la  
Actividad Catalítica del Ni y Pt Soportados  
en  $TiO_2$  y en Óxidos Mixtos de  $TiO_2-Al_2O_3$  y  
 $TiO_2-SiO_2$

Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias presenta:

Gustavo Pérez López

Asesor:

Dr. Tomás Viveros García.

México, D.F., 19 de noviembre de 2008.

# C O N T E N I D O

<b>Glosario de Términos</b>	i
<b>Resumen</b>	1
<b>1. Introducción</b>	2
<b>2. Antecedentes</b>	
2.1 Propiedades del TiO <sub>2</sub> y de los óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
2.1.1 Propiedades estructurales y catalíticas del TiO <sub>2</sub>	6
2.1.2 Síntesis de TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel	7
2.1.3 Síntesis de óxidos mixtos de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por el método sol-gel	9
2.2 Propiedades catalíticas de los óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	13
2.3 Propiedades catalíticas de los óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14
2.4 Catalizadores metálicos soportados en TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15
2.5 Evaluación de propiedades ácido-base de catalizadores mediante deshidratación de alcoholes	16
2.6 Deshidrociclización de alcanos lineales	20
2.7 Hidrogenación de Aromáticos en catalizadores de Pt soportado	21
2.8 Teoría de Contacto Metal-Semiconductor	24
2.9 Efecto de las propiedades ácido-base del soporte: Teoría de Ionicidad del Soporte	26
Referencias del Capítulo 2	29
<b>3. Objetivos</b>	
3.1 Justificación de la investigación y planteamiento de la hipótesis	33
3.2 Objetivo general y objetivos particulares	37
<b>4. Metodología experimental</b>	
4.1 Preparación de óxidos mixtos por el método sol-gel	40
4.2 Preparación de catalizadores soportados	40
4.3 Métodos de caracterización fisicoquímica	41
4.4 Métodos de caracterización catalítica	46
Deshidratación de alcoholes: 2-propanol, 2-butanol, 1-butanol	46
Reacción a temperatura programada de 2-propanol	47
Deshidrogenación de ciclohexano	48
Hidrogenación de fenilacetileno	48
Reformación de n-Heptano	49
Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno	50
<b>5. Resultados de la caracterización fisicoquímica</b>	
5.1 Análisis Térmicos TG-DTA	52
5.2 Fisisorción de nitrógeno	57
5.3 Difracción de Rayos X	60
5.4 Resonancia Magnética Nuclear: Esferas de coordinación para Al y Si	65
5.5 Termodesorción de Amoniac	67
5.6 Termodesorción de Dióxido de Carbono	71
5.7 Espectroscopia de Infrarrojo de la termodesorción de piridina	76

5.8 Quimisorción de Hidrógeno	83
Referencias del Capítulo 5	87
<b>6. Resultados de la caracterización catalítica</b>	
6.1 Descomposición de alcoholes	89
6.1.1. Descomposición de 2-propanol	89
6.1.2. Descomposición de 1-butanol y 2-butanol	91
6.1.3 Efecto del tamaño promedio de cristal de anatasa en la velocidad de deshidratación de alcoholes	96
6.1.4 Efecto del contenido de catión adicionado en la actividad de deshidratación de alcoholes	98
6.2 Reacción a Temperatura Programada de 2-propanol	107
6.3 Hidrogenación y deshidrogenación sobre catalizadores de Ni soportado	110
6.3.1 Deshidrogenación de ciclohexano en catalizadores de Ni	110
6.3.2 Hidrogenación de fenilacetileno en catalizadores de Ni	114
6.4 Conversión de n-heptano en catalizadores de Pt	117
6.5 Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno en catalizadores de Pt	121
6.5.1 Balance en el mezclado de las corrientes de benceno y tolueno	128
6.5.2 Modelo Lineal de Hidrogenación Competitiva de Benceno y Tolueno	132
6.5.3 Modelo de Massardier <i>et al. versus</i> Modelo Lineal de HCBT	143
6.5.4 Aplicación del modelo lineal de HCBT en la correlación de resultados experimentales de las velocidades de reacción de benceno y tolueno sobre catalizadores de Pt/TiO <sub>2</sub> , Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	147
6.5.5 Análisis de resultados de HCBT a partir de las constantes cinéticas por sitio metálico soportado	164
6.5.6 Resultados de la hidrogenación de benceno y tolueno como aromáticos puros (HAP) sobre catalizadores de Pt/TiO <sub>2</sub> , Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	176
6.5.7 Comparación de resultados para la relación $K_T/K_B$ determinada por el método de Massardier <i>et al.</i>	178
Referencias del Capítulo 6	183
<b>7. Discusión de resultados</b>	
7.1 Sobre la caracterización de los óxidos mixtos TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	185
7.2 Sobre la actividad catalítica en la deshidratación de alcoholes	194
7.3 Sobre la actividad de las fases metálicas soportadas en TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	201
7.3.1 Interacción Metal-Soporte Fuerte (SMSI)	201
7.3.2 Teoría de Contacto Metal-Semiconductor	202
7.3.3 Efecto de las propiedades ácido-base del soporte: Teoría de Ionicidad del Soporte	204
7.3.4 Efecto de la adición de cationes Al ó Si en la hidrogenación y deshidrogenación	207
7.3.5 Sobre la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno	209
Referencias del Capítulo 7	214

<b>8. Conclusiones</b>	
8.1 Conclusiones generales	217
8.2 Sobre las propiedades del $\text{TiO}_2$ y los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	218
8.2 Sobre el desempeño de la fase metálica soportada en $\text{TiO}_2$ y óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	220
<b>ANEXO</b>	
Memoria de cálculo de la velocidad de deshidratación de alcoholes	223
Memoria de cálculo para la hidrogenación de fenilacetileno	226
Memoria de cálculo para la hidrogenación de benceno y tolueno	229
Memoria de cálculo para la deshidrociclización de n-heptano	230

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue posible gracias a la cooperación solidaria de los compañeros estudiantes y profesores del Posgrado en Ingeniería Química en el Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, en la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM-Iztapalapa. Agradezco al Dr. Hugo Pérez Pastenes por su amistad sincera y apoyo solidario, y por compartir conmigo la pasión por el conocimiento; a la M. en C. Sarita Núñez Correa, por demostrarme que la ciencia debe ser ante todo una faceta humana; al M. en C. César Augusto Barrales, por participar con entusiasmo y entrega en todos nuestros proyectos, y por sus consejos; al Noble Maestro Sergio García, por demostrarme que debemos ser parte de la ingente tarea de llevar el conocimiento al pueblo soberano; al Dr. Arturo Barrera Rodríguez, al compartir conmigo sus conocimientos, su experiencia y su amistad; a la M. en C. Maricela Neria Ríos, por su amistad y sus sabios consejos nacidos de su victoria ante la adversidad; al M. en C. Smid Santiago Pedro, por compartir con generosidad su sabiduría sobre el sentido de la vida y por su valiosa amistad; al Dr. Eduardo Salvador Pérez Cisneros, al brindarme confianza en mi trabajo como profesor; al M. en C. Román Ramírez López, por su amistad sincera, su apoyo solidario y su ejemplo de integridad; al M. en C. Ignacio Contreras Andrade, al Ing. Juan Carlos Piña, a la Ing. Victoria Eugenia Tamayo, a la M. en C. Irma Calette, a la Ing. Brisa Verástegui, a la M. en C. Francis Plaza y todos los buenos amigos del laboratorio W-005 que me otorgaron su apoyo fraterno y sus valiosos y bondadosos consejos; al Dr. Ángel Martínez Hernández, de quien admiraré siempre su pasión por el conocimiento y su entrega por alcanzarlo; al M. en C. José Guadalupe Pacheco, por su noble ejemplo de disciplina y destreza, mostrando que el amor al trabajo es el amor a nuestras familias y a nuestro país, y al Dr. José Escobar Aguilar, por su ejemplo de honestidad como investigador y como ciudadano. Muchos amigos y amigas quedan fuera de una lista que se haría infinita, pero ellos saben de mi gratitud para con ellos. Gracias a todos por permitirme ser su alumno, por aprender de ustedes y por brindarme su amistad.

Gracias a la paciencia, confianza y generosidad de mi asesor, el Dr. Tomás Viveros García, fue posible llevar a término este trabajo. Agradeceré por siempre sus enseñanzas y consejos. Siempre inconforme, siempre escrutador, siempre investigador.

El abrazo cariñoso y protector de mis hermanos y familiares fue y ha sido mi fortaleza. Gracias a mis hermanos Miguel, Ángel Alberto y Benito Guillermo, por ser mis primeros amigos y mis primeros maestros. Gracias a Luz Elena Baca Santoyo, a Miguel Pérez Baca y a Rafael Antonio Claudio Pérez Baca, un abrazo de todo corazón.

## **DEDICATORIA**

Dedico este esfuerzo con todo cariño y amor, a mi padre, el Ing. Miguel Pérez Morales, mi primer maestro y gran ejemplo en el estudio de la ingeniería; y a mi madre, la Noble Enf. Magdalena López Rodríguez, mi primera maestra y gran ejemplo en el estudio de la ciencia. Gracias por siempre.

## **RECONOCIMIENTOS**

Para la realización de este trabajo se contó con el apoyo de la beca de CONACYT para estudios de doctorado (No. Becario 59833). Así mismo, se hace el reconocimiento al financiamiento otorgado por el Instituto Mexicano del Petróleo a través del proyecto FIES-9831-III, y al financiamiento otorgado por el CONACYT a través del proyecto U45160-Y.

Siempre el misterio del fondo tan cierto  
como el sueño del misterio de la superficie,  
Siempre ésta o aquella cosa o ni una ni la otra cosa

Fernando Pessoa

## GLOSARIO DE TERMINOS

### ABREVIATURAS

BET: área específica determinada por el método de Brunauer-Emmet-Teller  
CO<sub>2</sub>-TPD: termodesorción de dióxido de carbono a temperatura programada  
DRX: difracción de rayos X  
E1, E2, E1cB: mecanismos de eliminación en la deshidratación de alcoholes  
ECCA: efecto en la combinación de valores de las constantes cinéticas y de adsorción  
FID: detector de ionización de flama  
HAP: hidrogenación de aromáticos puros  
HCBT: hidrogenación competitiva de benceno y tolueno  
HTR: alta temperatura de reducción  
LTR: baja temperatura de reducción  
M-O-M': enlace heteroatómico  
MAS-NMR: resonancia magnética nuclear en giro de ángulo mágico  
NMR: resonancia magnética nuclear (nuclear magnetic spinning)  
NH<sub>3</sub>-TPD: termodesorción de amoníaco a temperatura programada  
Piridina-FTIR: espectroscopia de infrarrojo para la termodesorción de piridina  
RMN: resonancia magnética nuclear  
SMSI: interacción metal soporte fuerte (strong metal-support interaction)  
TCD: detector de conductividad térmica  
TEOS: tetraetil-orto-silicato  
TG-DTA: análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial  
TOF: velocidad de reacción por sitio activo (turnover frequency)  
TPR: reducción a temperatura programada

### NOMENCLATURA

$\alpha_M$ : factor de incremento de la actividad en la deshidratación de alcoholes por la adición del catión M  
 $\alpha_N$ : coeficiente de contribución del cation M en la densidad de sitios ácidos  
 $\alpha_S$ : coeficiente de contribución del catión M en el área específica BET  
 $\delta_M$ : contenido molar de cation M asociado con el comportamiento lineal de  $\alpha_M$   
 $\phi_{prom}$ : diámetro de poro promedio (Å)  
 $\Phi_M, \Phi_S$ : función trabajo del metal y del soporte  
 $\sigma_B, \sigma_T$ : constante cinética para hidrogenación de benceno y tolueno (s<sup>-1</sup>)  
 $\tau$ : tiempo espacial ( $\mu\text{mol}^{-1} \text{g s}$ )  
 $\theta_{T,S}, \theta_{B,S}$ : fracción de sitios ocupados en la adsorción de tolueno y benceno  
 $A_1, A_2$ : factores de frecuencia para la hidrogenación de fenilacetileno ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $C_{FA}, C_{ES}, C_{EB}$ : concentración de fenilacetileno, estireno y etilbenceno ( $\mu\text{mol cm}^{-3}$ )  
 $C_S$ : concentración de sitios ácidos ( $\mu\text{mol/m}^2$ )  
%D: porcentaje de dispersión del metal soportado  
 $E_A$ : energía de activación (Kcal/mol)  
 $E_F$ : potencial electroquímico del soporte (energía o nivel de Fermi)  
 $f_S, f_X$ : fracción de sitios metálicos ocupados en la adsorción de hidrocarburos e hidrógeno  
G: flujo molar total de la mezcla ( $\text{mol s}^{-1}$ )



$G_1, G_2$ : flujos molares a la salida de los saturadores de benceno y tolueno ( $\text{mol s}^{-1}$ )  
 $G_v$ : flujo volumétrico ( $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ )  
 $k_0$ : constante cinética para la deshidratación del alcohol sobre  $\text{TiO}_2$  puro ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $k_M$ : constante cinética relacionada con el efecto promotor del catión M ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $k_1, k_2$ : constantes cinéticas de la hidrogenación del fenilacetileno ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $k_B, k_T$ : constantes cinéticas de hidrogenación de benceno y tolueno ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $K_B, K_T$ : constantes de adsorción de benceno y tolueno ( $\text{atm}^{-1}$ )  
M: catión M ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ), o metal M soportado (Ni ó Pt)  
[M]: concentración molar del catión M ( $\text{mmol g}^{-1}$ )  
 $N_{B,S}, N_{T,S}$ : número de moles de sitios adsorbidos con benceno y tolueno ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ )  
 $P_B, P_T$ : presión parcial de benceno y tolueno (atm)  
 $P_B^\circ, P_T^\circ$ : presión parcial de benceno y tolueno en la alimentación al reactor (atm)  
 $P_B^{\text{sat}}, P_T^{\text{sat}}$ : presión parcial de benceno y tolueno a la salida del saturador (atm)  
 $Q^1, Q^2, Q^3, Q^4$ : arreglos de las esferas de coordinación del Si detectados por RMN  
 $Q_I$ : capacidad de adsorción irreversible de hidrógeno ( $\mu\text{mol H}_2 \text{g}^{-1}$ )  
 $r_A$ : velocidad de reacción ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )  
 $r_{A0}$ : velocidad de reacción para el  $\text{TiO}_2$  puro ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )  
 $r_B, r_T$ : velocidad de reacción de hidrogenación de benceno y tolueno ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $r_B^\circ, r_T^\circ$ : velocidad de reacción de hidrogenación de benceno puro y tolueno puro ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $r_B^*, r_T^*$ : velocidad de reacción de hidrogenación de benceno puro y tolueno puro de acuerdo al modelo de Massarsier et al. ( $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ )  
 $R_{T/B}$ : relación de velocidades de hidrogenación de tolueno y benceno en condiciones de equimolaridad  
 $R_{LTR}/R_{HTR}$ : relación de velocidades de reacción a baja y alta temperaturas de reducción  
S: sitios ocupados en la adsorción de hidrocarburos  
Tc: temperatura de calcinación ( $^\circ\text{C}$ )  
 $T_{\text{REAC}}$ : temperatura de reacción ( $^\circ\text{C}$ )  
 $T_{\text{RED}}$ : temperatura de reducción ( $^\circ\text{C}$ )  
TOF: velocidad de reacción por sitio activo ( $\text{mol}\cdot\text{sitio}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $\text{TOF}_B, \text{TOF}_T$ : velocidades de reacción de benceno y tolueno por sitio metálico ( $\text{mol}\cdot\text{sitio}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $\text{TOF}'_B, \text{TOF}'_T$ : velocidades de reacción específicas de benceno y tolueno por sitio ocupado en la adsorción de benceno ó tolueno ( $\text{mol}\cdot\text{sitio}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $V_p$ : volumen de poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )  
 $W_{\text{cat}}$ : peso de catalizador (g ó mg)  
 $X_A, X_B, X_T$ : conversión de alcohol, benceno y tolueno  
 $y_B^\circ, y_T^\circ$ : fracción mol de benceno y tolueno en la mezcla de alimentación al reactor  
 $y_B^{\text{sat}}, y_T^{\text{sat}}$ : fracción mol de benceno y tolueno a la salida de los saturadores

## Resumen

En el presente trabajo se hace el planteamiento sobre la factibilidad de mejorar las propiedades catalíticas y al mismo tiempo restringir la disminución de la actividad debida al proceso de reducción a alta temperatura en catalizadores metálicos soportados en  $\text{TiO}_2$ , mediante la formulación de soportes catalíticos a partir de la combinación de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  como promotores. Se presentan los resultados de la caracterización de  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con 1%, 3% y 10% peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_2$ , sintetizados por el método sol-gel, y de su aplicación como soportes de 1% peso Pt y 2% peso Ni, para evaluar los efectos de la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  dentro del soporte de  $\text{TiO}_2$  en la actividad catalítica del Ni ó Pt en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Se aplica el método sol-gel en la síntesis de los óxidos mixtos para lograr un mayor grado de homogenización entre los componentes de los soportes catalíticos. La caracterización físicoquímica incluyó difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, fisisorción de nitrógeno, resonancia magnética nuclear, termodesorción de amoníaco y piridina, y quimisorción de hidrógeno. Se observó que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  incrementa tanto a la relación de acidez/basicidad superficial (relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ) como a la velocidad de deshidratación de alcoholes por sitio ácido (TOF) en función del contenido de catión, y se determinó que es necesaria la adición de 4.4 átomos de  $\text{Al}^{+3}$  para alcanzar el efecto promotor de la adición de un solo átomo de  $\text{Si}^{+4}$ , asociando estas diferencias en las propiedades ácido-base con la interacción de los promotores de acuerdo con las esferas de coordinación detectadas por resonancia magnética nuclear. En los experimentos de deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores de 2% Ni se observó la evolución de la actividad catalítica en función de la temperatura de reducción, para evaluar el efecto de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el fenómeno de interacción metal-soporte. Asimismo, en los experimentos de hidrogenación de fenilacetileno en catalizadores de 2% Ni se evaluó el efecto de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en la actividad y selectividad en la hidrogenación consecutiva del triple y doble enlace. En los experimentos de deshidrociclización de n-heptano con catalizadores de 1% Pt se observó que la adición de los cationes incrementa la actividad de deshidrociclización del alcano con selectividad hacia tolueno, indicando que la acidez del soporte es moderada pero suficiente para permitir el proceso de ciclización y que el incremento de actividad está en concordancia con el incremento en la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$ . En los experimentos de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno se observa promoción ó inhibición de la actividad catalítica del Pt en función del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  y de la temperatura de reducción, y se propone que cambio en el balance ácido/base del soporte debida a la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  tiene efecto en la interacción metal-soporte y en la transferencia de carga metal-soporte modificando el comportamiento catalítico de los metales soportados.

## 1. Introducción

Los estudios sobre las propiedades y aplicaciones catalíticas de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  son variados y comprenden caracterizaciones fisicoquímicas (estructura cristalina, esferas de coordinación, área específica, porosidad, evolución termoquímica) y catalíticas (primordialmente, acidez y basicidad). En el capítulo 2 del presente trabajo se enlistan algunas de las propiedades estructurales y superficiales del  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y se destacan algunas de las conclusiones relevantes sobre los efectos en las propiedades y sobre sus aplicaciones catalíticas. En general, el objetivo de estas caracterizaciones de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  radica en la obtención de materiales catalíticos con propiedades mejoradas para su aplicación en diversas reacciones: incremento en el área superficial BET, mayor estabilidad ante el tratamiento térmico y cambios en las propiedades ácido-base de la superficie.

Existen dos tipos de aplicaciones catalíticas para el  $\text{TiO}_2$  y los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ : 1) su uso como catalizador y 2) su uso como soporte de fases activas metálicas. En el primer caso, el  $\text{TiO}_2$  y sus óxidos mixtos han sido utilizados como catalizadores en reacciones del tipo ácido-base y en fotocatalisis. Las propiedades estructurales y catalíticas de óxidos mixtos a base de  $\text{TiO}_2$  pueden controlarse en función del método de síntesis y del contenido y tipo de catión adicionado. El método sol-gel se utiliza en esta investigación para la síntesis de óxidos mixtos con la finalidad de lograr un mayor grado de homogenización entre los componentes de los óxidos, buscando en la medida de lo posible la formación de enlaces del tipo  $\text{M-O-M}'$ , denominados enlaces heteroatómicos. Es a partir de la dispersión de los promotores en el  $\text{TiO}_2$  que es posible obtener óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con propiedades de estabilidad estructural

para tratamientos térmicos a alta temperatura, mayores áreas específicas BET, y con propiedades de acidez superficial para su aplicación en reacciones que demandan la acción de un determinado tipo de acidez. Es a partir de la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  que se evidencian los efectos estructurales y superficiales de la adición de los cationes. Con el fin de evaluar el efecto de la adición de Al ó Si al  $\text{TiO}_2$  en las propiedades de acidez superficial, se realizan experimentos de descomposición de alcoholes: 2-propanol, 2-butanol y 1-butanol, con la finalidad de correlacionar la actividad catalítica de la deshidratación de alcoholes con las propiedades ácido-base de los óxidos mixtos modificadas en función del tipo y contenido de catión adicionado. En el capítulo 2 del presente trabajo se hace una descripción de las características de la evaluación de las propiedades ácido-base de catalizadores sólidos mediante deshidratación de estos alcoholes, de acuerdo al tipo de mecanismo de reacción.

En el segundo caso de aplicación, se han estudiado las propiedades catalíticas de diversos metales de transición soportados en  $\text{TiO}_2$  y en sus óxidos mixtos, en reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, etc. Los catalizadores metálicos soportados en  $\text{TiO}_2$  puro presentan el fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI) que se caracteriza por la disminución de la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación cuando el catalizador es sometido a temperaturas de reducción iguales o superiores a  $500^\circ\text{C}$ . El estudio del SMSI ha permitido determinar la formación de óxidos del tipo  $\text{TiO}_x$  en la superficie del soporte a  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$ , y la formación de un recubrimiento de estos óxidos  $\text{TiO}_x$  sobre los cristalitos de metal soportado, provocando los efectos de disminución en la capacidad de adsorción de hidrógeno y de la actividad catalítica. La adición de cationes a la estructura del  $\text{TiO}_2$  modifica el desempeño de la fase activa metálica soportada y la presencia de un catión distinto al  $\text{TiO}_2$  en la formulación del soporte

podría interferir en la de formación y desplazamiento de las especies  $TiO_x$ , por lo que el efecto del SMSI puede ser alterado en función del tipo y del contenido del catión adicionado.

Sin embargo, la adición de un catión a la estructura del soporte de  $TiO_2$  podría también tener participación en el cambio de las propiedades electrónicas del  $TiO_2$ , el cual es un semiconductor y participa junto con el metal soportado en fenómenos de transferencia de carga en la interfase metal-soporte. Al modificar la distribución de carga en el cristalito de metal soportado, se espera que la capacidad de adsorción de H y de los hidrocarburos se vea modificada en función del tipo y contenido de catión. Del mismo modo, la interacción de las especies químicas adsorbidas sobre el metal sería afectada conforme el balance de carga metal-soporte cambia con la adición de cationes al soporte, por lo que la actividad en la conversión de hidrocarburos reflejaría el efecto de la adición de cationes al  $TiO_2$ . Entonces, el desempeño catalítico de un metal soportado sobre óxidos mixtos a base de  $TiO_2$  podría manipularse en función del tipo y contenido del catión adicionado.

En el presente trabajo se exponen los resultados de la investigación sobre los efectos de la adición de cationes Al y Si en las propiedades estructurales, de porosidad, de área específica, acidez y basicidad superficiales del  $TiO_2$  así como de catalizadores de Ni ó Pt soportados en estos óxidos mixtos. Para ello, se llevó a cabo la síntesis por el método sol-gel y la caracterización fisicoquímica y catalítica del  $TiO_2$  y óxidos mixtos de  $TiO_2-SiO_2$  y  $TiO_2-Al_2O_3$ , para determinar el efecto de la adición de Al ó Si en las propiedades estructurales y superficiales de los óxidos mixtos; asimismo, se llevó a cabo la caracterización de catalizadores de Ni ó Pt soportado para determinar el efecto de la adición de Al ó Si en el desempeño de estos metales soportados en reacciones de hidrogenación. Se realizaron experimentos de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenación de

fenilacetileno en catalizadores de Ni; experimentos de deshidrociclización de n-heptano y la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno en catalizadores de Pt para valorar los efectos promotores e inhibidores de los cationes en la actividad catalítica del metal soportado, y correlacionar dichos efectos con los resultados de la caracterización fisicoquímica de los soportes.

## **2. Antecedentes**

### **2.1 Propiedades del $\text{TiO}_2$ y de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$**

#### **2.1.1 Propiedades estructurales y catalíticas del $\text{TiO}_2$**

El óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , denominado también como titania, es uno de los óxidos metálicos más ampliamente utilizados como catalizador y soporte catalítico. El  $\text{TiO}_2$  tiene aplicación en diversos sistemas catalíticos: descomposición de alcoholes, reducción catalítica selectiva de óxido nítrico, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, y descomposición de hidrocarburos contaminantes en efluentes líquidos por fotocatalisis [1]. A continuación, se hace una breve descripción de sus propiedades estructurales y superficiales.

Se conocen tres estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : brookita, anatasa y rutilo [2]. En las tres formas de estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  se presentan unidades de estructura octaédrica [ $\text{TiO}_6$ ]. La brookita presenta un sistema cristalino ortorrómbico con la formación de octaedros que se unen en bordes y esquinas, mientras que la anatasa presenta un sistema cristalino tetragonal con la formación de octaedros que se unen por los bordes, compartiendo cada octaedro cuatro bordes. Tanto la brookita como la anatasa son estructuras cristalinas meta-estables del  $\text{TiO}_2$ , y se transforman de forma irreversible y exotérmica por acción de la temperatura ( $T > 750^\circ\text{C}$ ) en la fase cristalina rutilo, que es la fase cristalina más estable del  $\text{TiO}_2$ . Por arriba de  $915^\circ\text{C}$  la transformación de brookita y anatasa a rutilo es total. El sistema cristalino del rutilo es tetragonal y corresponde a la unión de octaedros que se unen por bordes formando cadenas de octaedros, y la unión de estas cadenas por las esquinas para formar un arreglo tridimensional.

La estructura cristalina tipo rutilo del  $\text{TiO}_2$  es compacta, y presenta menores áreas específicas BET y menores volúmenes de poro en comparación con la anatasa, por lo que comúnmente se descarta su aplicación como soporte catalítico y como catalizador.

### **2.1.2 Síntesis de $\text{TiO}_2$ por el método sol-gel**

La preparación del  $\text{TiO}_2$  en laboratorio puede realizarse por diferentes métodos, que incluyen el método por precipitación y el método sol-gel. En ambos casos, las propiedades estructurales y superficiales del  $\text{TiO}_2$  dependen de las condiciones de síntesis y del tratamiento térmico (calcinación) [3,4]. En el caso del método por precipitación, se utilizan como precursores soluciones acuosas de  $\text{TiCl}_4$  en las que se lleva a cabo la precipitación del hidróxido de titanio a temperatura ambiente mediante la adición de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a pH constante. El producto de precipitación se mantiene en añejamiento por 24 horas o más, para después filtrar y lavar con agua desionizada, y secar en corriente de aire utilizando campana de extracción. El sólido seco se calcina a  $500^\circ\text{C}$ , verificándose la deshidroxilación de precursor, y generando el reacomodo cristalino de los átomos para estructurar la anatasa. En lo que respecta al método por precipitación, el pH y el tiempo de añejamiento del precipitado tienen efectos importantes en las propiedades estructurales (tamaño de cristal) y superficiales (área específica BET y volumen de poro) del  $\text{TiO}_2$  [4,5] adicionales al efecto de la temperatura de calcinación.

En el caso del método sol-gel, se utilizan alcóxidos de Ti (isopropóxido de Ti, butóxido de Ti, etóxido de Ti, etc.) en soluciones con alcohol como solvente (2-propanol, 1-butanol, etc.), llevando a cabo la hidrólisis (ácida o básica) del alcóxido por adición de una solución acuosa de ácidos o bases [6-8]. En el método sol-gel, las variables de síntesis que afectan las propiedades estructurales y superficiales del material son varias, y la



elección de precursores, solventes y condiciones de síntesis son importantes. La naturaleza del alcóxido (velocidad de hidrólisis y condensación), el tipo de solvente, y la vía de hidrólisis tienen efecto en la agregación y conglomeración de las partículas del sol-gel, modificando el tamaño del cristal y la porosidad del producto. La combinación de isopropóxido de Ti con 2-propanol como solvente, en hidrólisis ácida, genera una moderada velocidad de hidrólisis del alcóxido (lo anterior, en función de las relaciones molares de alcóxido/solvente/agua/ácido), permitiendo la formación de un alcoholgel uniforme, compacto y transparente, que al paso del tiempo se torna translúcido. El exceso de solvente se separa por sinéresis del gel y se procede al secado por evaporación en corriente de aire utilizando campana de extracción. El precursor de  $\text{TiO}_2$  libre de solvente (xerogel, o gel seco) se calcina a  $500^\circ\text{C}$  para eliminar agua y compuestos orgánicos remanentes y se obtiene la anatasa. El método sol-gel anteriormente descrito permite la síntesis de  $\text{TiO}_2$  con valores de área superficial ( $S_{\text{BET}} \approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) de interés para su aplicación y estudio en catálisis. Existen otros métodos para la preparación del  $\text{TiO}_2$  como la síntesis de aerogeles, que se lleva a cabo mediante la combinación del método sol-gel y la remoción del solvente mediante flujo de  $\text{CO}_2$  en condiciones supercríticas [8,9] obteniendo sólidos con áreas específicas del orden de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Las propiedades ácido-base de la anatasa pueden modificarse dependiendo de las condiciones de tratamiento térmico a que sea sujeta el  $\text{TiO}_2$  (temperatura de tratamiento, atmósfera oxidante, atmósfera reductora, ó vacío). Se ha caracterizado la naturaleza ácido-base de la superficie de la anatasa [10] y se ha identificado la presencia predominante de acidez Lewis para muestras de anatasa con temperatura de tratamiento de  $400^\circ\text{C}$ . Para mayores temperaturas de tratamiento y extracción a vacío, se ha observado la paulatina disminución de la acidez Lewis, atribuido este fenómeno a cambios en la distribución de

carga superficial entre el cation  $Ti^{+4}$  y el  $O^{2-}$ . El tratamiento térmico del  $TiO_2$  en atmósferas reductoras permite la reducción parcial del  $Ti^{+4}$  a  $Ti^{+3}$ , incrementando el carácter básico de la superficie del  $TiO_2$ .

Nakabayashi *et al.* [11] y Nishiwaki *et al.* [12] han relacionado la formación de sitios ácidos por efecto de borde para el cristal de anatasa (quantum size effect en inglés) observando cambios en el número y fuerza de los sitios ácidos conforme disminuye el tamaño de cristal de anatasa. La generación de sitios ácidos en cristales de  $TiO_2$  menores a  $100\text{\AA}$  se ha atribuido a la formación de vacancias o huecos de  $Ti^{+4}$  y de  $O^{2-}$  en los bordes del cristal de anatasa, siendo estas vacancias las responsables de modificar el balance de carga superficial.

### **2.1.3 Síntesis de óxidos mixtos de $TiO_2$ - $SiO_2$ y $TiO_2$ - $Al_2O_3$ por el método sol-gel**

El estudio de las propiedades estructurales y superficiales de los óxidos mixtos de  $TiO_2$  con otros cationes ha permitido el desarrollo de diversos materiales para su aplicación catalítica en sistemas que demandan, principalmente, propiedades acido-base superficiales distintas de las propias del  $TiO_2$  puro. Se han preparado y caracterizado óxidos mixtos que combinan Ti con Si, Al, Zr, Ce, entre otros cationes, y se han evaluado los efectos de la naturaleza y contenido de los cationes que conforman el óxido mixto en el tipo, número y fuerza de los sitios ácidos de estos materiales. Al mismo tiempo, se ha intentado correlacionar la composición de los óxidos mixtos con la actividad catalítica en reacciones de deshidratación y deshidrogenación de alcoholes, epoxidación, e isomerización. Se debe hacer énfasis en la importancia que tiene el método de preparación para lograr el mayor grado de homogenización del óxido mixto, esto es la mayor dispersión del catión promotor

adicionado y así obtener una mejor interacción entre los componentes del óxido mixto [13-15]. La preparación de los óxidos mixtos que incluyen  $\text{TiO}_2$  entre sus componentes se ha llevado a cabo por diversos métodos de síntesis, observándose diferentes resultados en la incorporación de los cationes en la red cristalina. La incorporación de un catión  $\text{M}'$  en el arreglo cristalino de un óxido del catión  $\text{M}$  para lograr la formación de enlaces  $\text{M-O-M}'$  puede controlarse dependiendo del método y condiciones de síntesis [16]. El método sol-gel ha permitido la síntesis de óxidos mixtos con un alto grado de mezclado a nivel atómico de los cationes que lo componen, provocando efectos en las propiedades estructurales y superficiales conforme se modifica el grado de mezclado de los cationes. La velocidad de hidrólisis de los alcóxidos es el primer factor a considerar, y el pretratamiento del alcóxido con menor velocidad de hidrólisis ha demostrado ser útil para lograr que los componentes del óxido mixto logren un mejor mezclado. Las relaciones molares de alcóxidos, solvente, agente hidrolizante (ácido ó básico) y agua son otros factores a considerar, dadas las diferencias en la reactividad química de cada alcóxido dependiendo de las condiciones de síntesis. Aun así, cada sistema  $\text{M-O-M}'$  responde a las propiedades estructurales a nivel atómico de cada catión, por lo que no siempre es posible garantizar el total mezclado de un catión en la red de un óxido, observándose la formación de regiones denominadas microdominios de un catión con su estructura característica, y dichos microdominios se dispersan en la red cristalina del óxido del otro catión, con lo que la formación de los enlaces  $\text{M-O-M}'$  es limitada. Sobre este particular, el contenido de cada catión y el tratamiento térmico al que se somete el óxido mixto provocan la segregación de cada óxido.

En las Figuras 2.1A y B se ilustran los diagramas de fases de los sistemas  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  respectivamente, observándose que por debajo de  $1100^\circ\text{C}$  la combinación de los óxidos de Al y Ti corresponde a la mezcla de las fases independientes

de cada catión, sin la reacción en estado sólido de estos componentes para la formación de titanato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ). Se ha reportado la formación de fases del tipo  $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$  [17] a partir de aleaciones TiAl donde el Ti es el componente principal (<90%), restringido a altas temperaturas ( $1000^\circ\text{C}$ ) en atmósfera de  $\text{O}_2$  puro y con prolongados tiempos de tratamiento (150 h). Por debajo de estas condiciones, prevalece la suma de las fases  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Respecto del sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  se observa que por debajo de  $1550^\circ\text{C}$  se tiene la suma de las fases separadas de los componentes (cristobalita y rutilo) sin la reacción química en estado sólido. Aún a temperaturas mayores a  $1550^\circ\text{C}$ , no hay interacción química entre estas fases pero si la separación líquido-sólido entre el  $\text{SiO}_2$  y el  $\text{TiO}_2$  en función de la temperatura y la composición. Esta información indica que las interacciones químicas entre el  $\text{TiO}_2$  y los promotores  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  no conforman fases químicas que sean producto de reacciones en estado sólido, siempre que se opere por debajo de las temperaturas límite señaladas en los diagramas de equilibrio de fases, y que el efecto del mezclado de los componentes en las propiedades estructurales y superficiales de los óxidos mixtos tratados a temperaturas menores a  $1000^\circ\text{C}$  considera la presencia de microdominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  dispersos en el  $\text{TiO}_2$  con la formación limitada de enlaces heteroatómicos. Sin embargo, y a pesar de las limitaciones en la formación de enlaces heteroatómicos, la dispersión de los promotores  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  puede manifestar efectos en las propiedades estructurales y superficiales del  $\text{TiO}_2$ .

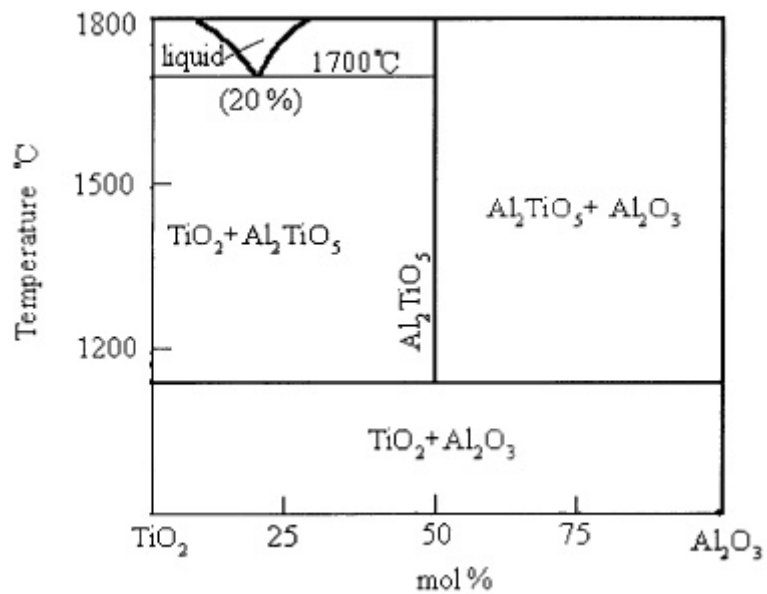


Figura 2.1A Diagrama de fases para el sistema TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Tomado de S.-B. Li *et al.* [18]

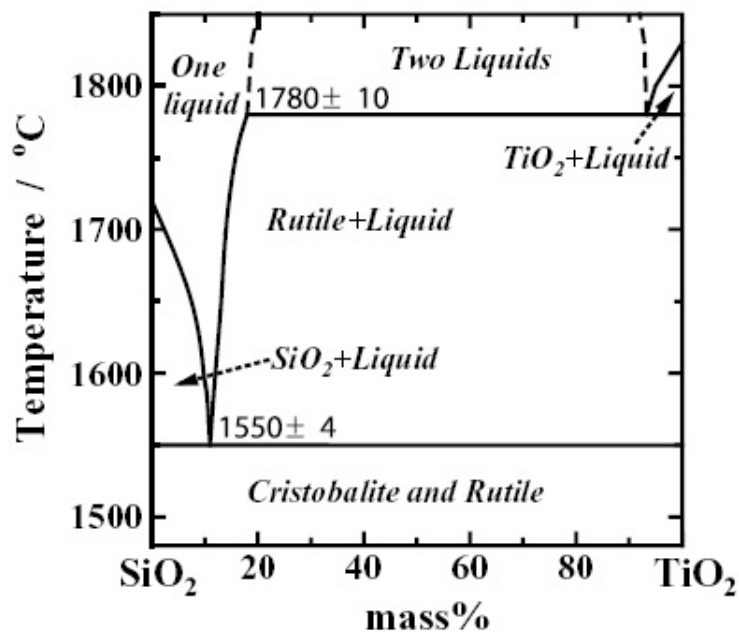


Figura 2.1B Diagrama de fases para el sistema TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>  
Tomado de K.-i. Katsumata *et al.* [19]

## 2.2 Propiedades catalíticas de los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

Tomando como base al TiO<sub>2</sub> como componente principal del óxido mixto, la adición de Si<sup>+4</sup> al TiO<sub>2</sub> modifica tanto sus propiedades estructurales como sus propiedades de porosidad y área superficial, y el cambio de estas propiedades está en función del contenido de Si agregado [20-24]. El óxido mixto TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> se ha estudiado con diversas relaciones molares en su formulación, y se ha observado el efecto de la composición en las propiedades ácido-base de la superficie. Se ha comprobado que la combinación de TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> en la formulación de un óxido mixto produce un número de sitios ácidos por gramo de catalizador mayor en comparación con el número de sitios ácidos por gramo para los respectivos componentes como óxidos puros (TiO<sub>2</sub> puro y SiO<sub>2</sub> puro). Este fenómeno es similar al presentado en la combinación de diversos pares de cationes como óxidos mixtos, y se relaciona con la formación de una carga efectiva producto de la interacción mutua entre las cargas de los cationes (número de valencia de cada catión), la cual se distribuye de acuerdo al número de coordinación, como lo describe la hipótesis de Tanabe [25]. En particular para el óxido mixto de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, siendo el TiO<sub>2</sub> el componente principal (o de mayor abundancia), la hipótesis de Tanabe predice la formación de sitios ácidos Lewis y Brønsted para diversas combinaciones de coordinación en enlaces heteroatómicos. Así, las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> han sido aprovechadas en reacciones que demandan la presencia de acidez Brønsted o Lewis [1,20-23,26-28]. En estas mismas investigaciones, se reporta que la densidad de sitios (número de sitios ácidos por unidad de área) disminuye debido al aumento simultáneo de acidez y área superficial BET conforme se adiciona Si; de igual modo, con la adición de Si al TiO<sub>2</sub> disminuye el tamaño de cristal de anatasa detectado por difracción de rayos X, y se señala la participación de los efectos de borde de cristal en la generación de sitios ácidos.

### 2.3 Propiedades catalíticas de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La adición de  $\text{Al}^{+3}$  dentro de la matriz de  $\text{TiO}_2$  para formular óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  considerando al  $\text{TiO}_2$  como el componente principal, genera un material con propiedades estructurales y superficiales modificadas en comparación con las propiedades de los óxidos como componentes puros ( $\text{TiO}_2$  puro y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puro). Y también la adición de  $\text{Al}^{+3}$  al  $\text{TiO}_2$  genera un número de sitios ácidos por gramo mayor al número de sitios por gramo correspondiente a los componentes puros [29]. A diferencia de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y de acuerdo con la caracterización ácido-base a partir de la adsorción de piridina, la adición de  $\text{Al}^{+3}$  al  $\text{TiO}_2$  genera sitios tipo Lewis exclusivamente [28], aunque se ha reportado la presencia de acidez Brønsted para los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [30] utilizando la adsorción de 2,6-dimetilpiridina (lutidina) como molécula específica para la acidez Brønsted. En comparación con el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , se reporta un menor número de investigaciones para los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [31]. Sin embargo, estos materiales continúan siendo de interés, sobre todo como soportes de fases catalíticas, considerando que la adición del catión  $\text{Al}^{+3}$  al  $\text{TiO}_2$  además de contribuir en el incremento de la acidez superficial, también aporta para mejorar otras propiedades como el área superficial y para estabilizar la estructura del soporte frente al efecto de la temperatura [32]. Del mismo modo que para los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , la adición de  $\text{Al}^{+3}$  al  $\text{TiO}_2$  provoca una disminución en el tamaño de cristal de anatasa detectado por difracción de rayos X, por lo que las propiedades de acidez superficial en estos óxidos mixtos pueden tener su origen tanto en efectos de borde como en la formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al; y también se observa la disminución en la densidad de sitios ácidos asociado al incremento simultáneo de la acidez y el área superficial conforme se adiciona  $\text{Al}^{+3}$  al  $\text{TiO}_2$ .

## 2.4 Catalizadores metálicos soportados en $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se han reportado aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  y los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soportes de metales catalíticos [24,32-37], siendo notable un mayor número de las investigaciones relacionadas con el sistema  $\text{M/TiO}_2$  en comparación con el número de trabajos sobre los sistemas  $\text{M/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{M/TiO}_2\text{-SiO}_2$ , y haciendo énfasis en el estudio del fenómeno de interacción metal-soporte ó SMSI para el caso del sistema  $\text{M/TiO}_2$  [38-40]. En los trabajos sobre los sistemas  $\text{M/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{M/TiO}_2\text{-SiO}_2$ , se reporta que el desempeño catalítico del metal soportado responde al tipo y contenido de catión adicionado y se atribuye a la adición de cationes al  $\text{TiO}_2$  la generación de cambios en la interacción entre el soporte y la fase activa soportada [24,37], mediante lo cual es posible observar modificaciones en la actividad y en la selectividad, según sea el tipo de fase soportada y el tipo de reacción. Estos cambios pueden consistir en efectos positivos (promotor de la actividad o de la selectividad) o negativos (efecto inhibidor), los cuales pueden acentuarse por efecto de las condiciones de pretratamiento, principalmente asociado a la temperatura de calcinación y reducción. Para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$ , la adición de un catión distinto a la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  puede provocar cambios en las propiedades electrónicas del soporte, considerando que el balance de carga entre el metal y el soporte es sensible a las propiedades semiconductoras del  $\text{TiO}_2$  [41]. Así, la interacción electrónica de metales de transición soportados en  $\text{TiO}_2$  puede modificarse al incorporar un elemento que interfiera en las propiedades originales del  $\text{TiO}_2$  puro. Pero, adicional a los efectos en la interacción del metal y el soporte, también se deben considerar los efectos que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  tienen en las propiedades estructurales, de porosidad, de área específica y de acidez superficial del  $\text{TiO}_2$ .



## **2.5 Evaluación de propiedades ácido-base de catalizadores mediante deshidratación de alcoholes**

Como se indicó en párrafos anteriores, la adición de cationes al  $\text{TiO}_2$  tiene efecto en las propiedades ácido-base de los óxidos mixtos en función del contenido de catión, y en consecuencia en su desempeño como catalizadores. Se ha recurrido a la descomposición de alcoholes para evaluar las propiedades de acidez y basicidad de óxidos metálicos. La deshidratación de alcoholes se ha utilizado para estimar la abundancia de sitios ácidos en la superficie del catalizador, considerando que la velocidad de reacción en la conversión de alcoholes sería directamente proporcional al número de sitios ácidos [42-45]. Sin embargo, no ha sido establecida una correlación directa que permita predecir el número ó densidad de sitios ácidos mediante deshidratación de alcoholes debido a la multiplicidad de factores que interviene en la reacción superficial de descomposición de la molécula de alcohol [42]. La descomposición de los alcoholes en la superficie catalítica se puede llevar a cabo mediante diversos mecanismos de eliminación [45-48] de acuerdo con la estructura de la molécula de alcohol y de la distribución entre acidez y basicidad de la superficie. Inclusive, se deben considerar factores de operación que pueden influir en la actividad y en la selectividad en la conversión catalítica de alcoholes [49], como son la presencia de humedad y de  $\text{O}_2$  en la corriente de alimentación, y el tratamiento térmico a los sólidos (oxidante o reductor). Sin embargo, la conversión catalítica de alcoholes es una herramienta útil en la evaluación de la naturaleza ácida y básica de la superficie catalítica, correlacionando la distribución de los productos de reacción con los mecanismos superficiales de la conversión de alcoholes, y a estos mecanismos con el tipo y distribución de acidez y basicidad en la superficie del catalizador [47]. En la deshidratación de alcoholes, el mecanismo de eliminación E1 se lleva a cabo mediante dos pasos: primero, la ionización de la molécula de alcohol adsorbida

para formar un ion carbenio, y segundo la pérdida de un protón  $\beta$  de la molécula de alcohol para la formación de agua. En la eliminación E2, el grupo -OH y el protón  $H^+$  de la molécula de alcohol se eliminan simultáneamente en un solo paso, con ayuda de la interacción del protón y sitio básico. La eliminación E1cB se realiza en dos pasos, siendo el primero la formación de un carbanión eliminando un protón  $H^+$  de la molécula de alcohol adsorbida mediante la interacción con un sitio básico fuerte del catalizador (siendo el carbanión la base conjugada del sitio ácido) presentándose dos posibilidades para el segundo paso: a) la eliminación del grupo OH y la formación del alqueno (deshidratación), b) la eliminación del protón en el grupo -OH para la formación de un doble enlace  $C=O$  e  $H_2$  como producto de reacción (deshidrogenación).

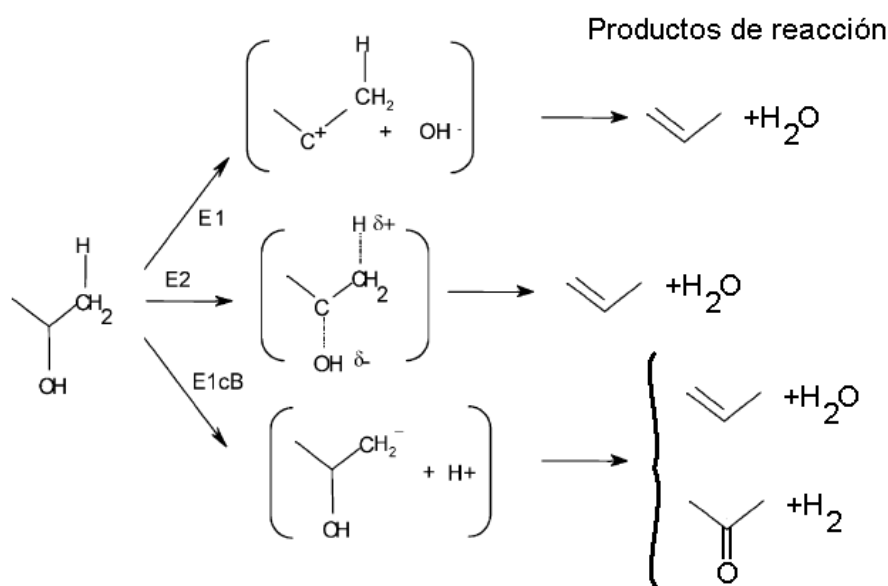


Figura 2.2 Esquema de la reacción de deshidratación y deshidrogenación del 2-propanol.

Catalizadores predominantemente ácidos promueven la deshidratación del alcohol (ruta E1), y catalizadores básicos promueven la deshidratación (rutas E2 y E1cB) y la deshidrogenación (ruta E1cB) de la molécula de alcohol. Se considera que la ruta E2 se

presenta con menor frecuencia en comparación con las rutas E1 y E1cB [47] debido a la exigencia de la condición concertada y de sincronía entre un sitio ácido y un sitio básico, por lo que la evaluación de acidez y basicidad se centra en los mecanismos E1 y E1cB.

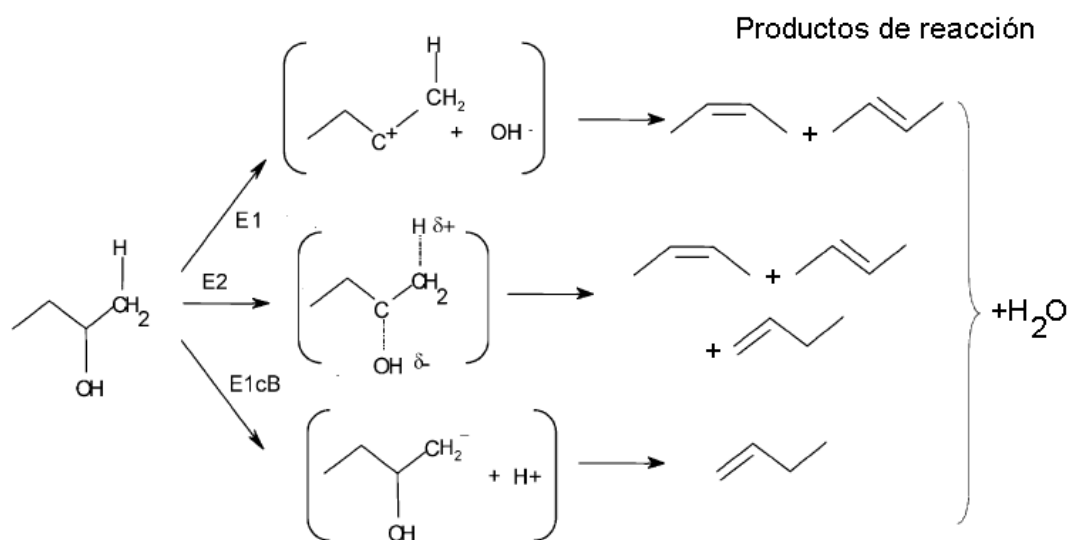


Figura 2.3 Esquema de la reacción de deshidratación del 2-butanol.

Mediante experimentos de conversión catalítica del 2-propanol (Figura 2.2) se distingue la funcionalidad ácido-base de la superficie de acuerdo con los productos obtenidos: propileno como producto de deshidratación en superficies predominantemente ácidas, y acetona e hidrógeno como productos en superficies predominantemente básicas [43,47,48]. Mediante experimentos de conversión catalítica de 2-butanol (Figura 2.3), se confirma la orientación ácido-base mediante la distribución de productos de reacción, obteniendo cis-2-buteno y trans-2-buteno en superficies ácidas y 1-buteno en superficies básicas [47]. En la deshidratación de 1-butanol (Figura 2.4) se observa la formación preponderante de 1-buteno en superficies básicas y anfóteras, y de productos de la isomerización del 1-buteno (trans-2-buteno y cis-2-buteno) en catalizadores ácidos [47,50]. Normalmente, en la conversión catalítica de alcoholes se obtiene una mezcla de los

productos de reacción de los mecanismos E1 y E1cB, y es la abundancia de los productos la que indica el carácter ácido-base predominante.

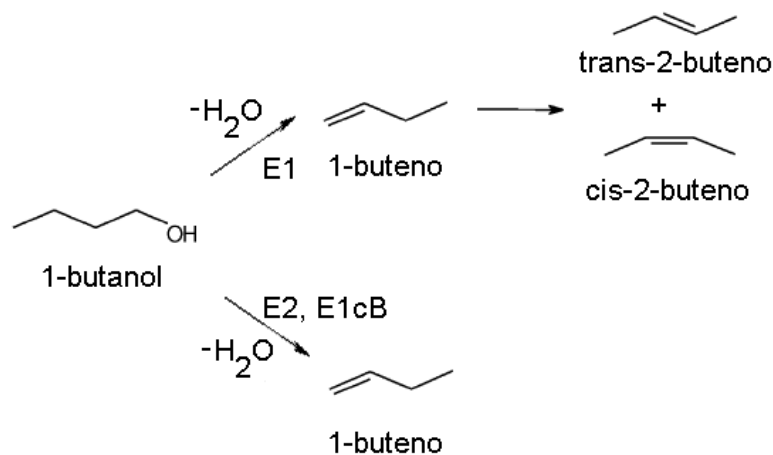


Figura 2.4 Esquema de la reacción de deshidratación del 1-butanol.

En la conversión de alcoholes se observa también la deshidratación intermolecular de dos moléculas de alcohol, sintetizándose un éter y una molécula de agua. Se ha observado que la deshidratación intermolecular es reversible y dependiente no sólo de las propiedades ácido-base del catalizador sino también de las condiciones de la reacción [47,49], favoreciéndose la formación de éter a bajas temperaturas y altas presiones parciales de alcohol, indicando la necesidad del contacto intermolecular en la superficie del catalizador para llevarse a cabo. Por ello, se prefiere la conversión de alcoholes a temperaturas y concentraciones de alcohol que permitan evaluar al catalizador conforme a los mecanismos que involucren exclusivamente la funcionalidad ácida y básica de la superficie.

## 2.6 Deshidrociclización de alcanos lineales

Mediante pruebas de deshidrociclización de alcanos lineales en catalizadores de Pt soportado, es posible evaluar al sistema catalítico a través de una reacción que demanda la intervención de la fase metálica soportada en conjunto con las propiedades ácidas del soporte. A continuación se ilustran algunas de las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de reformación de n-heptano hacia la formación del aromático [51]:

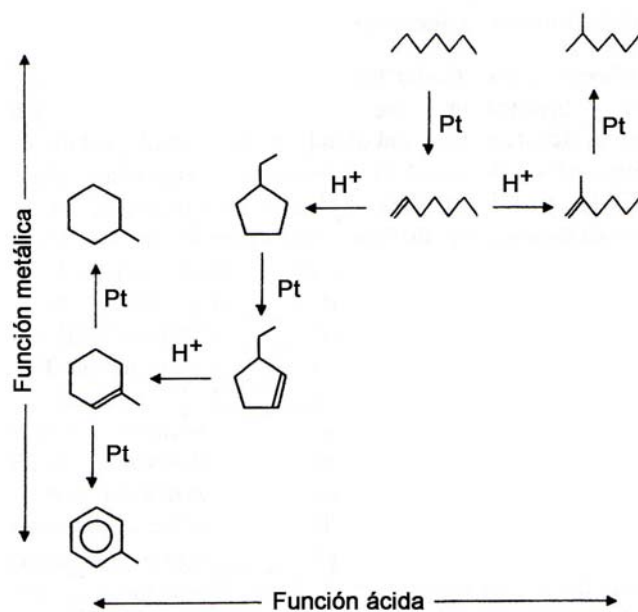


Figura 2.5A. Esquema del mecanismo bifuncional para la deshidrociclización de n-heptano.

En las Figuras 2.5 se observa que los esquemas de reacción requieren de la participación alternada de la función metálica y de la función ácida para llevar a cabo la transformación de los alcanos lineales. A partir de la distribución de los productos de reacción de deshidrociclización es posible determinar el mecanismo preponderante, de isomerización o de ciclización, y señalar la influencia de las funciones metálica y ácida en el desempeño catalítico. En el esquema bifuncional de la deshidrociclización de alcanos lineales se enfatiza la necesidad de la participación de la funcionalidad ácida para lograr la

ciclización del alqueno sin provocar el rompimiento de la cadena. En el esquema de reacción anterior no se ilustran otras reacciones posibles, como son el cracking e hidrocracking [52]:

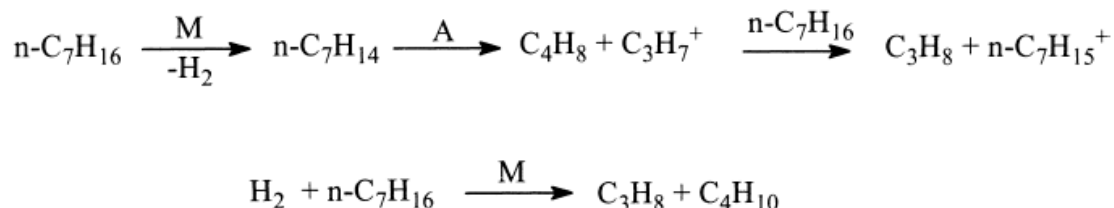


Figura 2.5B. Esquema del mecanismo del cracking e hidrocracking del n-heptano  
M.- sitio metálico, A: sitio ácido

## 2.7 Hidrogenación de Aromáticos en catalizadores de Pt soportado

Mediante pruebas de hidrogenación y deshidrogenación es posible evaluar la actividad catalítica y selectividad de metales soportados. El resultado de la evaluación depende del mecanismo de reacción superficial que incluye la afinidad de la molécula de hidrocarburo para adsorberse en el sitio activo y su capacidad de interacción superficial para transformarse. Se ha observado que para catalizadores metálicos soportados, la actividad catalítica en la hidrogenación de aromáticos responde a las propiedades ácidas del soporte utilizado [51-56] siendo más activos en hidrogenación los catalizadores soportados en soportes ácidos (vgr: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mordenita-H, H-ZSM5, zeolita-Y) que en soportes básicos (vgr: MgO). Este comportamiento se ha atribuido a efectos de transferencia de carga entre el metal y el soporte que modifican la distribución de carga en el metal soportado [54], teniendo las propiedades ácido-base del soporte un papel preponderante al orientar la distribución de carga del metal soportado.

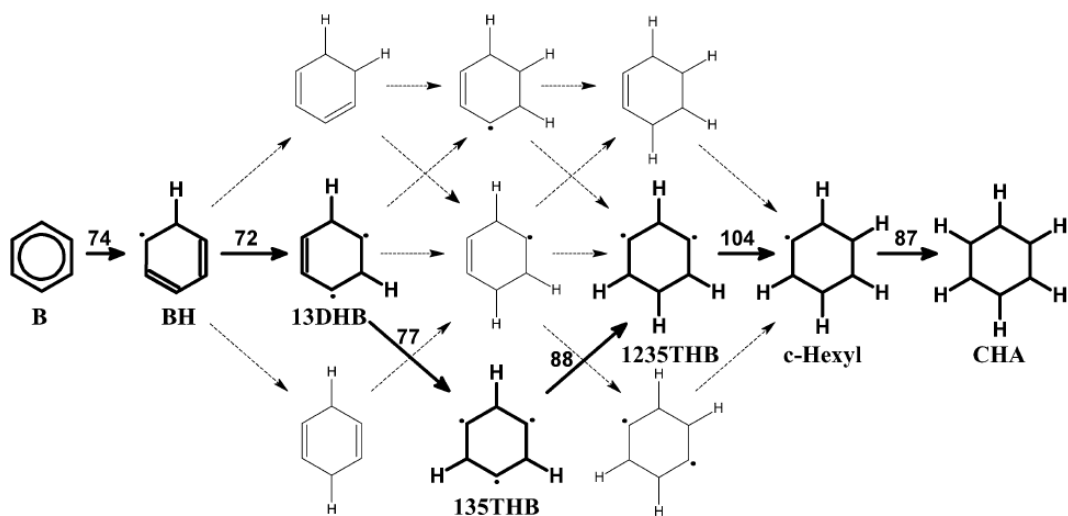


Figura 2.6 Esquema de hidrogenación del benceno. Tomado de M. Saeys *et al.* [57]

En la Figura 2.6 se ilustra una propuesta del esquema de la hidrogenación de benceno [57], resaltando en negrillas la ruta probable de adición secuencial de H, con el respectivo valor estimado de la energía de activación en cada paso (KJ/mol). Aunque el mecanismo de hidrogenación de benceno y tolueno continúa sujeto a debate [51,57], se considera que en principio la adsorción del aromático se verifica como un enlace entre los electrones  $\pi$  del anillo aromático y el sitio metálico (modelo plano de adsorción), por lo que las propiedades de afinidad electrónica del cristalito de metal soportado son importantes como paso inicial en la reacción. La competencia entre el hidrógeno H y el aromático por la adsorción en un mismo sitio metálico también está sujeta a debate [57,58]. Se ha considerado que las energías de enlace asociadas con la adsorción de H y aromáticos son diferentes [59], proponiéndose mecanismos de reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood con sitios propios para la adsorción de H (sitios X) y para la adsorción de aromáticos (sitios S). Adicionalmente, la hidrogenación de aromáticos se considera insensible a la estructura [38,55,57], por lo que las variaciones observadas en la actividad catalítica en la

hidrogenación de aromáticos se han atribuido a efectos no asociados con el tamaño del cristalito de metal soportado.

Las diferencias en la actividad de hidrogenación entre benceno y tolueno se han atribuido a la presencia del radical metilo en el tolueno, teniendo la presencia del radical efecto en la nucleofilidad del anillo aromático [54,60]. Se considera al anillo aromático del tolueno más electrodonante que al anillo aromático del benceno, y en competencia de ambas moléculas por adsorberse en un mismo sitio metálico, se estima que las diferencias en los valores de las constantes de adsorción de benceno y tolueno revelan la afinidad electrónica del sitio metálico. En consecuencia, se ha propuesto que a través de la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT) es posible correlacionar el valor de la relación de las constantes de adsorción de tolueno y benceno  $K_T/K_B$  con las propiedades electrónicas del cristalito de metal soportado [61-63], y se ha reportado que el valor de  $K_T/K_B$  en la HCBT es sensible al tipo de fase activa [62,63] y al tipo de soporte [63]. En la sección 6.5 del presente trabajo, se muestran los resultados experimentales de HCBT y se desarrolla el modelo para la evaluación de los efectos promotores e inhibitorios de la adición de  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  en la actividad de hidrogenación y en la capacidad de adsorción de benceno y tolueno en catalizadores de Pt soportados en  $TiO_2$  y en óxidos mixtos de  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$ .



## 2.8 Teoría de Contacto Metal-Semiconductor

Para explicar los cambios en las propiedades catalíticas de las fases metálicas soportadas en  $\text{TiO}_2$  modificado con la adición de promotores se ha propuesto el modelo de la teoría de contacto metal-semiconductor. Ioannides y Verykios [40] plantean que la actividad catalítica de metales soportados en  $\text{TiO}_2$  depende de las propiedades electrónicas del soporte, en concreto de la interacción electrónica en la interfase metal-soporte, la cual es factible de modificar mediante la adición de cationes en el interior de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  (cation doping) con el propósito de manipular la transferencia de carga entre el metal y el soporte. La valencia del cation adicionado al soporte juega un papel preponderante en el balance de carga entre metal y soporte de acuerdo con esta teoría, ya que el valor de la valencia y el contenido de catión modifican el potencial de transferencia de carga electrónica (función de trabajo del soporte,  $\Phi_S$ ), siendo la diferencia entre los potenciales de transferencia de carga del metal y del soporte (funciones de trabajo del metal y del soporte,  $\Phi_M - \Phi_S$ ) la fuerza impulsora para la transferencia de carga desde el metal al soporte o viceversa (Figura 2.7).

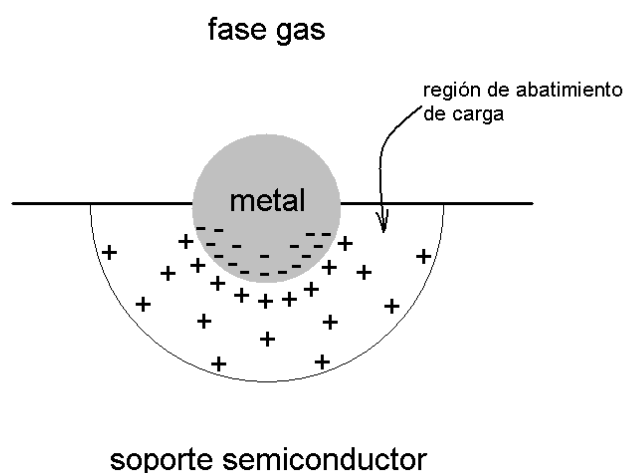


Figura 2.7 Modelo físico de la transferencia de carga de acuerdo a la teoría de contacto metal-semiconductor.

La adición a la red del  $\text{TiO}_2$  de un catión con valencia distinta a +4 (vgr:  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{W}^{+6}$ ) significa un agregado en el número de especies donantes o receptoras de carga, creando niveles donantes o receptores de potencial entre las bandas de conducción y de valencia (band gap) y provocando un desplazamiento del potencial electroquímico del soporte (energía o nivel de Fermi,  $E_F$ ). El potencial de transferencia de carga de un sólido ( $\Phi_M$  y  $\Phi_S$ ) se determina como la diferencia entre el potencial electrostático (energía potencial de un electrón libre) y el potencial electroquímico del electrón dentro del sólido (nivel de Fermi) [65], por lo tanto  $\Phi_M$  y  $\Phi_S$  son la medida de la energía necesaria para que la carga escape del sólido (metal o soporte) y se transporte en forma de electrones libres. Al modificar el valor de la función trabajo del soporte  $\Phi_S$  con la adición de cationes, el potencial de transferencia entre el binomio metal-soporte  $\Phi_M - \Phi_S$  también se modifica, dando como resultado un desplazamiento de carga desde el metal hacia el soporte o viceversa, en función del contenido y valencia del catión adicionado. La teoría predice que para el sistema  $M/\text{TiO}_2$  la adición de un catión con valencia superior a la valencia del  $\text{Ti}^{+4}$  (vgr:  $\text{W}^{+6}$ ) provoca una mayor diferencia entre  $\Phi_M$  y  $\Phi_S$  en comparación con la adición de un catión con valencia igual o inferior ( $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ) a la valencia del  $\text{Ti}^{+4}$ , por lo que los efectos por desplazamiento de carga entre el metal y soporte serían más evidentes con la adición de  $\text{W}^{+6}$  que con  $\text{Si}^{+4}$  ó  $\text{Al}^{+3}$ . Como respaldo a esta teoría, los autores reportan los resultados para catalizadores de Pt soportados en  $\text{TiO}_2$  en los cuales se observa la disminución en la actividad y en la capacidad de quimisorción de hidrógeno utilizando promotores con valencias superiores a +4, mientras que estas propiedades no son afectadas con la adición de promotores con valencias inferiores a +4. Significa que la transferencia de

carga en la interfase metal-soporte puede modificar la estructura electrónica del cristalito de metal soportado, y por ende promover o inhibir las propiedades catalíticas y de quimisorción.

## **2.9 Efecto de las propiedades ácido-base del soporte: Teoría de Ionicidad del Soporte**

Por otro lado, se ha asociado a las propiedades ácido-base de los soportes con la capacidad de adsorción de hidrógeno y con la actividad catalítica de la fase metálica soportada [53,66,67] siendo más activos en reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación los catalizadores soportados en materiales ácidos en comparación con catalizadores soportados en materiales básicos [54]. Koningsberger *et al.* [53,68] han propuesto que la naturaleza de la interacción entre el metal y el soporte involucra la interrelación de las propiedades electrónicas del cristalito de metal soportado (cluster) con la distribución electrónica en los aniones del soporte ( $O^{2-}$ ), y que la distribución electrónica en los oxígenos del soporte responde al carácter iónico del catión (support ionicity) que conforma el óxido (vgr: MgO, básico; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, anfótero; CO<sub>2</sub>, ácido). Los soportes con carácter básico tendrían aniones con una mayor cantidad de carga electrónica y los soportes con carácter ácido tendrían aniones con una menor cantidad de carga electrónica. Estas diferencias en la distribución electrónica en el soporte en función de su carácter ácido-base permitirían la reestructuración electrónica de la fase metálica soportada, modificando la capacidad de interacción del metal soportado en el proceso de adsorción del hidrógeno y de las moléculas de hidrocarburos. La investigación de Koningsberger *et al.* se restringe a la aplicación de la teoría funcional de densidad (DFT) [69] para un sistema elemental del tipo Pt<sub>4</sub>/X<sub>2</sub>O (Figura 7.8), donde Pt<sub>4</sub> representa un cúmulo o cluster limitado a cuatro átomos de platino en interacción con un soporte donde X es flúor (F<sub>2</sub>O, soporte ácido) ó sodio (Na<sub>2</sub>O, soporte básico), en el cual se determinaron las distancias de enlace y las energías de enlace para la

adsorción de H, O, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, así como los estado energéticos de los niveles 6sp y 5d para los átomos del Pt<sub>4</sub>.

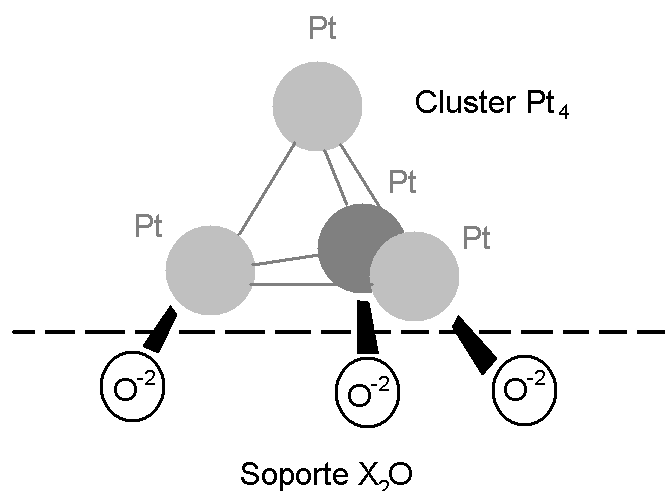


Figura 7.8 Modelo de cluster Pt<sub>4</sub> soportado en X<sub>2</sub>O (X=F ó Na).

Dicho modelo teórico determina que los estados energéticos de los niveles electrónicos 6sp y 5d del Pt son fuertemente influenciados por las propiedades ácido-base del soporte, y en consecuencia tienen injerencia en la fuerza de enlace de las moléculas adsorbidas en la fase metálica soportada. Se determina que en soportes básicos (con aniones de mayor cantidad de carga electrónica) el estado energético del nivel 6sp es orientado a la superficie del cluster de Pt favoreciendo la fuerza de enlace con H y CH<sub>3</sub>, mientras que en soportes ácidos (con aniones de menor cantidad de carga electrónica) el estado energético 6sp es orientado hacia la interfase metal-soporte, operando en contra de la fuerza de adsorción de H y CH<sub>3</sub>. Por otro lado, los orbitales de la configuración 5d dominan la formación de enlaces Pt-O y Pt-CH<sub>2</sub>. El estado energético del nivel 5d se desplaza a menores niveles de energía de enlace en soportes básicos, desfavoreciendo la fuerza de adsorción de O y CH<sub>2</sub>; y por el contrario, los soportes ácidos favorecen la formación de enlaces Pt-O y Pt-CH<sub>2</sub>. Adicionalmente, se determina que las propiedades ácido-base del

soporte tiene mayor efecto en la adsorción de H y O que en la adsorción de CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, sugiriendo que un cambio en el desempeño catalítico en la conversión de hidrocarburos (TOF) en función de las propiedades ácido-base del soporte, se asociaría más con la capacidad de adsorción de H y O que con la fuerza de enlace Pt-hidrocarburo.

Se debe hacer hincapié en que los resultados teóricos reportados por Koningsberger *et al.* se limitan a un modelo de sistema catalítico elemental del tipo Pt<sub>4</sub>/X<sub>2</sub>O, donde se han elegido soportes en los extremos del carácter ácido y básico (X=F ó Na), por lo que la generalización de sus conclusiones debe hacerse con cuidado. También, se debe tomar en cuenta que dicha investigación teórica concluye sobre los efectos del carácter ácido-base del soporte en la energía asociada a la adsorción de H, O, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> sobre el cluster Pt<sub>4</sub>, pero no sobre el desempeño de la fase metálica soportada en la conversión catalítica de los hidrocarburos (TOF).

## Referencias del Capítulo 2

1. C. Beck, T. Mallat, T. Bürgi, A. Baiker: *J. Catalysis* 204(2001)428
2. H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi: *Chem. Mater.* 7(1995)663-671.
3. J.T. Richardson: *Principles of Catalysts Development*, Plenum Press, 1989.
4. M. Bankmann, R. Brand, B.H. Engler, J. Ohmer: *Catalysis Today* 14(1992)225-242.
5. B.L. Bishoff, M.A. Anderson: *Chem. Mater.* 7(1995)1772-1778.
6. L.L. Hench, J.K. West: *Chem. Rev.* 90(1990)33-72.
7. J. Livange, C. Sánchez: *J. Non-Cryst. Solids* 145(1992)11-19
8. C.J. Brinker, G.W. Scherer: *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., USA, 1990.
9. M. Schneider, A. Baiker: *Catalysis Today* 35(1997)339-365.
10. T. Tanaka, H. Kumagai, H. Hattori, M. Kudo, S. Hasegawa: *J. Catalysis* 127(1991) 221-226.
11. H. Nakabayashi, N. Kakuta, A. Ueno: *Bull. Chem. Soc. Jpn* 64(1991)2428-2432
12. K. Nishiwaki, N. Kakuta, A. Ueno, H. Nakabayashi: *J. Catalysis* 118(1989)498-501.
13. 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, México, 1996.
14. J. Escobar: *Síntesis, caracterización y propiedades hidrogenantes de sistemas a base de Ni soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-gel*, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, 2001.
15. G. Pérez: *Actividad y desactivación de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de alúmina y titania*, Tesis de Maestría, UAM-Iztapalapa, México, 1997.
16. J.B. Miller, E.I. Ko: *Catalysis Today* 35(1997)269-292.
17. E. H. Copland, B. Gleeson, D. J. Young: *Acta Mater.* 47(1999)2937-2949.
18. S.-B. Li, L.-F. Cheng, L.-T. Zhang: *Composites Science and Technology* 63(2003)813–819.
19. K.-i. Katsumata, Y. Kameshima, K. Okada, A. Yasumori: *Materials Research Bulletin* 39(2004)1131–1139.
20. S.M. Jung, P. Grange: *Applied Catalysis A: General* 228(2002)65-73
21. X. Gao, I.E. Wachs: *Catalysis Today* 51(1999)233.
22. Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis: *J. Catalysis* 149(1994)117.
23. Z. Liu, G.M. Crumbaugh, R.J. Davis: *J. Catalysis* 159(1996)83

24. M. S. Rana, S.K. Maity, J. Ancheyta, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao: *Applied Catalysis A: General* 258(2004)215-225.
25. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori: *New Solids Acids and Bases*; Elsevier; Amsterdam, 1989
26. J.M.Fraile, J.I.García, J.A. Mayoral, E. Vispe: *J. Catalysis* 189(2000)40-51.
27. M. Buecher-Skoda, R. Gill, D. Vu, C. Nguyen, G. Larsen: *Applied Catalysis A* 185(1999)301-310.
28. H. Nakabayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65(1992)914.
29. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, K. Tanabe: *J. Catalysis* 69(1981)434
30. C. Lahousse, F. Maugé, J. Bachellier, J.-C. Lavalley: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91(1995)2907-2912.
31. K. Tanabe, W. F. Holderich: *Applied Catalysis A* 181(1999)399-434.
32. E. Romero-Pascual, G. Pérez, A. Montoya, C. Guimon, T. Viveros, A. Monzón: *Catalyst Deactivation 1999*, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126(1999)477.
33. M. Kantcheva, M.U. Kucukkal, S. Suzer: *J. Catalysis* 190(2000)144-156.
34. S. Won Ahn L. Kevan: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(1998)3147-3153.
35. T.M. Salama, H. Hattori, H. Kita, K. Evitan, T. Tanaka: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(1993)2067-2073.
36. V. Harlé, M. Vrinat, J.P. Scharff, B. Durand, J.P. Deloume: *Applied Catalysis* 196(2000)261-269.
37. G. M. Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity: *Catalysis Today* 86(2003)45-60
38. R. Burch: Strong metal-support interactions, in *Hydrogen Effects in Catalysis*, Z. Paál, P.G. Menon, eds. Dekker, New York, 1988, p. 347-372.
39. G. L. Haller, D. E. Resasco: *Adv. Catal.* 36(1989)173-235.
40. P. Li, P. A. Crozier, N. Nag, J. Liu: *Extended Abstracts of 13th International Congress on Catalysis*, O1-049, 2004, Paris, France.
41. T. Ioannides, X. Verykios: *J. Catalysis* 161(1996)560-569.
42. H.A. Benesi, H.C. Winkvist: *Advances in Catalysis* 27(1978)97.
43. A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux: *Catalysis Letters* 43(1997)219-228.
44. H. Noller, J. A. Lercher, H. Vinek: *Mat. Chem. and Physics* 18(1988)517-593.

45. M.A. Aramendía, V. Boráu, I.M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano: *Applied Catalysis A* 184(1999)115-125.
46. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano: *J. Catalysis* 161(1996)829-838.
47. S. Delsarte, P. Grange: *Applied Catalysis A* 259 (2004) 269–279.
48. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, K. Tanabe: *J. Catalysis* 69(1981)434.
49. J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *J. Catalysis* 165(1997)57.
50. A. Gil, M.A. Vicente, S.A. Korili: *J. Catalysis* 229(2005)119-126.
51. G.C. Bond: *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*, 2005 Springer Science and Business Media.
52. B.H. Davis: *Catalysis Today* 53(1999)443-516.
53. M.K.Oudenhuijzen, J.A. van Bokhoven, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger: *J. Phys. Chem. B* 108(2004)20247-20254.
54. A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov: *Applied Catalysis A* 188 (1999) 3–35.
55. S.D. Lin, A. Vannice: *J. Catalysis* 143(1999)539-562.
56. S. Narayanan, G. Sreekanth: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85(1989)3785-3796.
57. M. Saeys, M.-F. Reyniers, J.W. Thybaut, M. Neurock, G.B. Marin: *J. Catalysis* 236(2005)129-139.
58. L.P. Lindfors, T. Salmi, S. Smeds: *Chem. Eng. Sci.* 48(1993)3813-3828.
59. D. Poondi, A. Vannice: *J. Catalysis* 161(1996)742-751.
60. A. Streitwieser, C.H. Heatcock: *Química Orgánica*, 1985 Interamericana, México.
61. T.M. Tri, J. Massardier, P. Gallezot, B. Imelik, in “Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis”, B. Imelik et al. Eds, Elsevier, Amsterdam, 1982, p.141.
62. T. Phuong, J. Massardier, P. Gallezot: *J. Catalysis* 102(1986)456-459.
63. R. Symanski, H. Charcosset, P. Gallezot, J. Massardier, L. Tournayab: *J. Catalysis* 97(1986)366-373.
64. G. Pérez, T. Viveros: Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno en catalizadores de platino soportado en TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y ZrO<sub>2</sub>. *Actas del XVIII Simposio Iberoamericano De Catálisis*, Isla Margarita, Venezuela, 2002, pp. 2553-2558.
65. S.R. Morrison: *the Chemical Physics of Surfaces*, 2nd ed., 1990 Plenum Press, New York.



66. D. E. Ramaker, J. de Graaf,<sup>y</sup> J. A. R. van Veen,<sup>z</sup> and D. C. Koningsberger: *Journal of Catalysis* 203(2001)7–17.
67. Y. Ji, V. Koot, M.J. van der Eerden, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, D. E. Ramaker: *Journal of Catalysis* 245(2007)415–427.
68. D.C. Koningsberger, M.K. Oudenhuijzen, J. de Graaf, J.A. van Bokhoven, D.E. Ramaker: *Journal of Catalysis* 216(2003)178–191
69. M. K. Oudenhuijzen: *Support Effects in Heterogeneous Catalysis*, Ph. D. thesis, Universiteit Utrecht, ISBN 90-393-3062-X, Drukkerij Ponsen & Looijen, Wageningen, 2002.

### 3 Objetivos

#### 3.1 Justificación de la Investigación y Planteamiento de la Hipótesis

En los capítulos precedentes, se expusieron los resultados de diversas investigaciones relacionadas con catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . A continuación, se enlistan los hechos conocidos, comprobados y documentados respecto a la caracterización fisicoquímica y catalítica de estos óxidos mixtos:

- a) Las propiedades estructurales y superficiales del  $\text{TiO}_2$  se modifican con la adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  para formular óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Las diferencias en valencia y en la coordinación de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  respecto del Ti se asocian con la evolución de las propiedades del arreglo atómico estructural y superficial del  $\text{TiO}_2$ .
- b) El método sol-gel se ha utilizado ampliamente en la síntesis de óxidos mixtos, logrando un alto grado de interacción entre los componentes del óxido mixto, evidenciando la formación de enlaces heteroatómicos  $\text{M-O-M}'$ , a partir del aprovechamiento de las propiedades que este método de síntesis otorga para obtener control en las propiedades estructurales y de textura de los óxidos, como son: la capacidad en el manejo de las velocidades de hidrólisis, el control en el tamaño de partícula, y la obtención de sólidos libres de posibles impurezas que interfieran en las propiedades del material.
- c) Las diferencias en las propiedades ácido-base superficiales en función del contenido y tipo del catión adicionado al  $\text{TiO}_2$  tienen efecto en el desempeño catalítico de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en reacciones que involucran la participación de sitios ácidos y básicos.

- d) Los metales soportados sobre  $\text{TiO}_2$  presentan propiedades interesantes en su desempeño catalítico en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Sin embargo, el uso de  $\text{TiO}_2$  como soporte catalítico conlleva la presencia del fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI), el cual genera efectos no deseados como la disminución de actividad catalítica a temperaturas de reducción de  $500^\circ\text{C}$  (HTR).
- e) Se han realizado algunas investigaciones sobre el desempeño catalítico de metales soportados (Pt, Pd, Ni, Rh) sobre óxidos mixtos que resultan de la combinación de  $\text{TiO}_2$  con otros elementos (Al, Si, Ce, Zr) en diferentes contenidos. Se ha relacionado el desempeño catalítico de los metales soportados con las propiedades de cada cation que formula al soporte, y se recurre al fenómeno de interacción metal-soporte fuerte como argumento para explicar los efectos de la presencia del  $\text{TiO}_2$  en el soporte.

En la figura 3.1 se ilustra un esquema sobre los antecedentes en la investigación científica sobre las propiedades del  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , así como de fases metálicas soportadas en  $\text{TiO}_2$ , resaltando con cada círculo los campos de investigación más recurrentes y sus resultados. Se hace énfasis en que las investigaciones sobre metales soportadas en  $\text{TiO}_2$  presentan propiedades catalíticas interesantes, sobre todo en selectividad para diversas reacciones de hidrogenación, pero que la presencia del SMSI a temperaturas de reducción de  $500^\circ\text{C}$  ó mayores genera efectos indeseables, sobre todo la disminución en la actividad del catalizador.

# Antecedentes

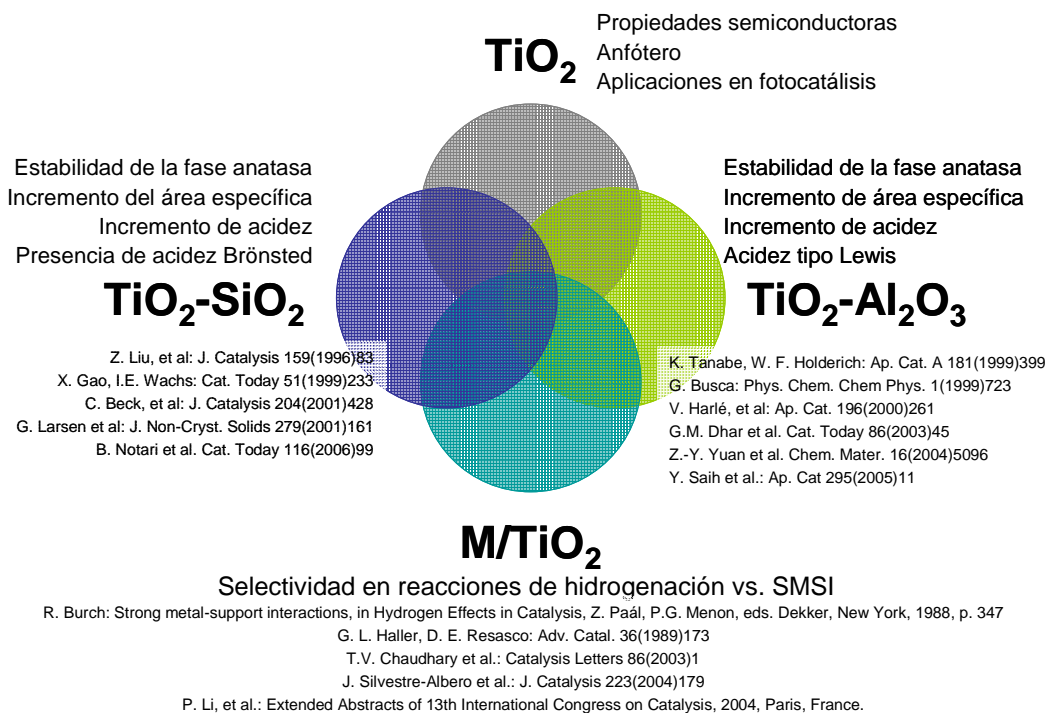


Figura 3.1 Antecedentes en la investigación de TiO<sub>2</sub>, óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, y de fases metálicas soportadas en dichos materiales

Por otro lado, las investigaciones sobre sistemas TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indican que las propiedades estructurales y superficiales de estos materiales son superiores en comparación con las propiedades de los componentes puros y responden al tipo y contenido de cationes. Surge entonces el interés por explorar el comportamiento de sistemas catalíticos donde los beneficios de las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del soporte TiO<sub>2</sub> sean incrementados mediante la adición controlada de promotores exclusivamente al soporte. Se hace entonces el planteamiento sobre la factibilidad de la formulación de soportes catalíticos a partir de la combinación de TiO<sub>2</sub> con la adición de Al<sup>+3</sup> ó Si<sup>+4</sup> como promotores, buscando preservar o mejorar las propiedades catalíticas del TiO<sub>2</sub> y al mismo tiempo restringir los efectos indeseables del SMSI, y aprovechando las cualidades que

otorga la síntesis de óxidos mixtos por el método sol-gel. A partir de lo anterior, se plantean las siguientes:

**Preguntas de Investigación Científica:**

- A) ¿Es posible establecer una correlación de las propiedades químicas de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con los efectos generados en las propiedades fisicoquímicas estructurales y superficiales de dichos materiales?
- B) ¿Es posible establecer una correlación de las propiedades químicas de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con los efectos generados en las propiedades catalíticas de metales soportados en dichos materiales?

Las preguntas deben responderse a partir del estudio experimental que permita valorar en forma directa los efectos que en las propiedades fisicoquímicas de los materiales genere la adición de los promotores. Con la finalidad de contribuir en el estudio sobre el efecto de la adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en el desempeño catalítico de metales soportados en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , en este trabajo se plantea la siguiente:

**Propuesta de Investigación**

Se propone la investigación experimental para evaluar el efecto que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  tiene en la actividad catalítica de hidrogenación y deshidrogenación del Ni y Pt soportados en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Siendo el  $\text{TiO}_2$  el componente principal para la formulación del soporte, se plantea la síntesis de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 1%, 3% y 10% peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con 1%, 3% y 10% peso de  $\text{SiO}_2$  utilizando el método sol-gel para lograr la homogenización de los componentes de los óxidos mixtos. Mediante la caracterización fisicoquímica de los

soportes y de la evaluación de la actividad catalítica de hidrogenación y deshidrogenación de catalizadores de 2% peso Ni y 1% peso Pt soportados en los óxidos mixtos, se plantea evaluar el efecto de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en la actividad catalítica de estos metales soportados, de acuerdo a la siguiente hipótesis:

**Hipótesis:**

Las propiedades catalíticas de actividad y selectividad en hidrogenación y deshidrogenación del Ni y Pt soportados en  $\text{TiO}_2$  se modifican por la adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en la formulación del soporte como óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y son función del tipo y contenido del catión adicionado. Los cambios en las propiedades de la catalíticas del Ni y Pt soportados son atribuibles a las propiedades atómicas de los cationes adicionados, como son el número de valencia y el número de coordinación.

### **3.2 Objetivo General y Objetivos Particulares**

**Objetivos Generales:**

- A) Evaluar el efecto de la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en las propiedades estructurales y superficiales del  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sintetizados por el método sol-gel, mediante la caracterización fisicoquímica de estos materiales, y establecer la correlación de las propiedades ácido-base de los óxidos mixtos con la actividad en la conversión de alcoholes.
- B) Evaluar el efecto de la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en la actividad catalítica de 2% peso Ni y 1% peso Pt soportados en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , mediante pruebas de reacción de hidrogenación, deshidrogenación, deshidrociclización de alcanos e hidrogenación competitiva de aromáticos.

## Objetivos Particulares

- 1) Sintetizar  $\text{TiO}_2$ , óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con 1%, 3% y 10% peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con 1%, 3% y 10% peso de  $\text{SiO}_2$ , mediante el método sol-gel con el fin de obtener óxidos mixtos con un alto grado homogeneidad en el mezclado a nivel atómico, buscando la formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al y Ti-O-Si e incrementar las interacciones entre los componentes del óxido mixto.
- 2) Evaluar los efectos de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en las propiedades estructurales y superficiales de estos materiales mediante la caracterización fisicoquímica del  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .
- 3) Evaluar los efectos de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en el número y fuerza de los sitios ácidos y básicos de estos materiales mediante la determinación de las propiedades ácidas y básicas de la superficie del  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .
- 4) Correlacionar la actividad en la descomposición de alcoholes con las propiedades ácidas y básicas de los óxidos mixtos mediante la evaluación de la velocidad de reacción de deshidratación catalítica de 2-propanol, 2-butanol y 1-butanol en  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .
- 5) Determinar el efecto de la adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  en el fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI) mediante la evaluación de la actividad catalítica de 2% peso de Ni soportado en  $\text{TiO}_2$  y en los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en la deshidrogenación de ciclohexano a tres diferentes temperaturas de reducción: 300°C, 400°C y 500°C.
- 6) Determinar el efecto de la adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  en la actividad y selectividad de la hidrogenación de hidrocarburos en serie mediante la evaluación

de la hidrogenación de fenilacetileno en 2% peso de Ni soportado en  $\text{TiO}_2$  y en los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  a dos diferentes temperaturas de reducción:  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ .

- 7) Determinar el efecto de la adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  en el desempeño bifuncional de los catalizadores: propiedades ácidas del soporte y propiedades de hidrogenación-deshidrogenación del Pt soportado; mediante la evaluación de la actividad y selectividad en la deshidrociclización de n-heptano en 1% peso de Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y en los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .
- 8) Determinar el efecto de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  en la capacidad de adsorción de los aromáticos y en la velocidad de reacción del benceno y tolueno en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT) en 1% peso de Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y en los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .



## 4. Metodología experimental

### 4.1 Preparación de óxidos mixtos por el método sol-gel

Se sintetizaron titania y óxidos mixtos de titania-alúmina y titania-sílice por el método sol-gel, mediante la hidrólisis y condensación simultánea de la mezcla de isopropóxido de titanio (Aldrich) + tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich) para la síntesis de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ó isopropóxido de Ti + orto silicato de tetraetilo (tetraetil-orto-silicato, TEOS, Aldrich) para la síntesis de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , en alcohol isopropílico (Baker) como solvente. El agente hidrolizante fue una solución acuosa 0.14M de  $\text{HNO}_3$  (Baker), la cual se adicionó gota a gota con agitación vigorosa. Las relaciones molares utilizadas en la síntesis fueron  $\text{H}^+/\text{Alcóxido}=0.05$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Alcóxido}=20$ ,  $\text{solvente}/\text{alcóxido}=60$ . Como producto se obtuvo un gel compacto, transparente y turgente, del cual se eliminó el exceso de solvente por evaporación a temperatura ambiente. Posteriormente, los materiales fueron secados a  $110^\circ\text{C}$  y calcinados a  $500^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  por cuatro horas en flujo de aire. Los productos obtenidos fueron titania pura, y óxidos mixtos de titania-alúmina (1%, 3%, y 10% peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y óxidos mixtos de titania-sílice (1%, 3% y 10% peso  $\text{SiO}_2$ ).

### 4.2 Preparación de catalizadores soportados

*Catalizadores de Ni.*- Los catalizadores de 2% peso Ni se prepararon por impregnación por llenado de poros del  $\text{TiO}_2$  y los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calcinados a  $500^\circ\text{C}$  utilizando soluciones acuosas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Baker) a  $\text{pH}=6$ . Los catalizadores fueron secados a  $120^\circ\text{C}$  por 12 horas y calcinados en flujo de aire a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas

*Catalizadores de Pt.*- Los catalizadores de 1% peso Pt se prepararon por impregnación por llenado de poros del  $\text{TiO}_2$  y los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calcinados a  $500^\circ\text{C}$

utilizando soluciones acuosas de ácido hexacloroplatínico (Aldrich). Los catalizadores fueron secados a 120°C por 12 horas y calcinados en flujo de aire a 500°C por 4 horas.

### **4.3 Métodos de caracterización fisicoquímica**

*Análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).*- Se determinó el efecto de la composición en la evolución termoquímica de los precursores de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> secados a temperatura ambiente y sin calcinar. Los precursores obtenidos por sol-gel fueron analizados por termogravimetría y análisis térmico diferencial con un equipo Netzsch con 100 mg de muestra con una velocidad de calentamiento de 10°C/min de 20°C hasta 1000°C. A través del TG se observa la pérdida de peso del precursor en función de la temperatura, asociado a la evaporación de agua y solvente, combustión de componentes orgánicos del precursor y deshidroxilaciones. El DTA detecta la exotermicidad ó endotermicidad de la transformación del precursor durante la evolución termoquímica.

*Difracción de rayos X.*- La conformación de fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calcinados a 500°C y 700°C se analizó por difracción de rayos X (D-500, Siemens). Se detectaron las fases cristalinas (anatasa ó rutilo) y se determinó el efecto de la composición y efecto de la temperatura de calcinación en el tamaño de cristal de anatasa.

*Fisorción de nitrógeno.*- Las propiedades porosas de los catalizadores se determinaron por fisorción de nitrógeno en un equipo AUTOSORB-1 (Quantachrome). Se obtuvieron las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del nitrógeno líquido y se determinaron propiedades como: área específica BET, volumen de poro y diámetro de poro promedio,

para evaluar los efectos de la composición y de la temperatura de calcinación en la porosidad de los catalizadores.

*Termodesorción de amoníaco a temperatura programada (NH<sub>3</sub>-TPD).*- La medición del número y distribución de la fuerza de los sitios ácidos se realizó mediante la adsorción de NH<sub>3</sub>, que es una molécula básica, y la posterior desorción a temperatura programada. Se realizó en un equipo montado en laboratorio con válvulas control de flujo másico y controlador de temperatura. Un peso de muestra de 100 mg de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> fue secada in-situ a 400°C en flujo de helio. Una vez seca, la muestra se enfría y estabiliza a 100°C. A dicha temperatura se satura en contacto una mezcla de 5% mol NH<sub>3</sub> en helio (PraxAir), seguido de una limpieza a la misma temperatura con flujo de helio para eliminar el exceso de amoníaco no adsorbido. La desorción del NH<sub>3</sub> adsorbido en la superficie de la muestra se llevó a cabo entre los 100°C y 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de helio de 100 cm<sup>3</sup>/min. La cantidad de amoníaco desorbido se detectó mediante el uso de un detector TCD (Gow-Mac). Mediante este análisis se determinó el efecto de la composición en la capacidad de adsorción de amoníaco en la superficie de los óxidos mixtos, asociada con el número de sitios ácidos en la superficie de los catalizadores.

*Termodesorción de dióxido de carbono a temperatura programada (CO<sub>2</sub>-TPD).*- La medición del número y distribución de la fuerza de los sitios básicos se realizó mediante la adsorción de CO<sub>2</sub>, que es una molécula ácida, y la posterior desorción a temperatura programada. Se realizó en el mismo equipo descrito para el NH<sub>3</sub>-TPD y bajo un procedimiento similar. Un peso de muestra de 100 mg de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> fue secada in-situ a 400°C en flujo de helio. Una vez seca, la muestra se enfría y estabiliza a

50°C. A dicha temperatura se satura en contacto una mezcla de 5% mol CO<sub>2</sub> en helio (PraxAir), seguido de una limpieza a la misma temperatura con flujo de helio para eliminar el exceso de amoníaco no adsorbido. La desorción del CO<sub>2</sub> adsorbido en la superficie de la muestra se llevó a cabo entre los 50°C y 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de helio de 100 cm<sup>3</sup>/min. La cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido se detectó mediante el uso de un detector TCD (Gow-Mac). Mediante este análisis se determinó el efecto de la composición en la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> en la superficie de los óxidos mixtos, asociada con el número de sitios básicos en la superficie de los catalizadores.

*Espectroscopia de infrarrojo para la termodesorción de piridina (Piridina-FTIR).*- La espectroscopia de infrarrojo de piridina a diferentes temperaturas de desorción se llevó a cabo en un espectrofotómetro Nicolet 560 Magna. Se manufacturaron pastillas de 20 a 30 mg de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 10% calcinados a 500°C las cuales fueron instaladas en un porta-muestras de vidrio, el cual fue montado en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF<sub>2</sub> en alineación con el haz. Se realizó un pre-tratamiento a 400°C a vacío (1x10<sup>-6</sup> Torr) para eliminar la humedad de la muestra por desorción. La conexión de la celda a la extracción por vacío se cierra y se procede a la adsorción de piridina sobre la muestra, la cual se lleva a cabo a 50°C rompiendo dentro del sistema un capilar de vidrio conteniendo a la piridina, para después eliminar el exceso de piridina abriendo de nuevo la conexión de extracción por vacío. Una vez estabilizado el sistema se procede al barrido en la región del infrarrojo para obtener los espectros de adsorción de piridina y observar las bandas en los números de onda característicos para la interacción de la piridina adsorbida en sitios Lewis (1450, 1575, 1605 cm<sup>-1</sup>), Brønsted (1545 y 1636 cm<sup>-1</sup>) y Lewis+Brønsted (1490 cm<sup>-1</sup>). Los espectros de adsorción de piridina se obtuvieron a 50, 100, 200, 300 y

400°C para observar la distribución de fuerza ácida. Mediante este análisis se determinó el tipo de acidez (Lewis y Brønsted) en la superficie de los óxidos mixtos, y en concreto determinar si la adición de los cationes Al ó Si genera acidez Brønsted.

*Resonancia magnética nuclear.-* Se detectaron las esferas de coordinación del Al y Si mediante Resonancia Magnética Nuclear con la técnica de Giro en Angulo Mágico (Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance, MAS-NMR) en experimentos llevados a cabo en un equipo Bruker ASX 300. El espectro de resonancia para  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR se obtuvo a 78.21 MHz con un rango espectral de 12kHz. El espectro de resonancia para  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR se obtuvo a 59.62 MHz con un rango espectral de 3.5kHz. Mediante esta técnica, se observa la coordinación de los átomos de oxígeno alrededor del Al y Si que conforman los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , y dilucidar respecto a la formación de fases segregadas y aisladas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , en función de las formas de coordinación observadas.

*Quimisorción de hidrógeno.-* Se determinaron la isoterma de adsorción de  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente en muestras de catalizadores de 1% Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en un equipo volumétrico Micromeritics. Las muestras fueron desgasificadas a 400°C por 12 horas en alto vacío con uso de una bomba de difusión de aceite. Las isotermas se construyeron por balance molar de la fase gas, determinando con la ecuación de gas ideal la cantidad de  $\text{H}_2$  inyectada a la muestra desgasificada y la cantidad de  $\text{H}_2$  en equilibrio con el hidrógeno adsorbido y disociado en la superficie del catalizador. El peso de muestra fue de 50 mg de catalizador reducido a dos temperaturas: 300°C y 500°C, y el intervalo de presiones de  $\text{H}_2$  fue de cero a 10 mmHg. Se determinó la cantidad de hidrógeno adsorbido en forma reversible, asociado con el fenómeno de sobre

adsorción de H<sub>2</sub> en la vecindad de los sitios metálicos soportados, y la cantidad de hidrógeno adsorbido en forma irreversible, asociado con la adsorción del hidrógeno sobre la fase metálica soportada. La suma de las moles de hidrógeno adsorbido en forma reversible e irreversible es igual a la capacidad total de adsorción de hidrógeno. El porcentaje de dispersión %*D* de la fase metálica corresponde a la relación del número de átomos de Pt que forman la superficie de las caras expuestas del cristalito metálico soportado, entre el número total de átomos de Pt que conforman el cristalito, y se determinó mediante la relación del número de átomos de hidrógeno disociados y adsorbidos de forma irreversible dividido en entre el número de átomos de Pt del catalizador:

$$\%D = \frac{2Q_i \cdot 100}{\text{fracción peso Pt / peso atómico Pt}}$$

Donde *Q*<sub>1</sub> es la capacidad de adsorción irreversible de H<sub>2</sub> (mol H<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup>).

*Reducción a temperatura programada.*- La evolución termoquímica del NiO soportado en TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> en atmósfera de 10% H<sub>2</sub>-90% Argón se realizó en un equipo RIG-100 (ISRI) con un flujo de 60 cm<sup>3</sup>/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Este análisis permite observar efectos de la composición del soporte en la reducción del NiO soportado.

#### **4.4 Métodos de caracterización catalítica**

*Deshidratación de alcoholes: 2-propanol, 2-butanol, 1-butanol.*

La deshidratación de alcoholes se ha asociado a las propiedades ácidas de los catalizadores. Por medio de esta prueba es posible evaluar las diferencias en el comportamiento ácido-base de las superficies de los óxidos mixtos en función del contenido de sus componentes. El esquema de la evaluación de superficies ácidas y básicas a través de la descomposición de alcoholes es considerar que la velocidad de reacción de deshidratación es proporcional a la acidez del catalizador, mientras que en la actividad de deshidrogenación se asume que es proporcional a la acidez y basicidad de la superficie. Se ha propuesto que la descomposición de alcoholes en la superficie catalítica se verifica mediante mecanismos de eliminación E1, E2, y E1cB. En la deshidratación de 1-butanol y 2-butanol es posible detectar cambios en la posición del doble enlace, asociados con el tipo de sitio ácido presente: Brønsted ó Lewis.

Las pruebas de actividad catalítica para la deshidratación de alcoholes se realizaron en un reactor de vidrio, sometiendo al catalizador a tratamiento térmico de 400°C por una hora en flujo de nitrógeno. El sistema de reacción operó en condiciones de reactor diferencial ( $X_A < 10\%$ ) y fue alimentado con una corriente de nitrógeno libre de humedad, saturada con 2-propanol, 2-butanol ó 1-butanol. La corriente de salida del reactor se analizó con un cromatógrafo Gow-Mac serie 750, equipado con una columna empacada con Carbowax 20M en Chromosorb al 10%, con un diámetro de 3.2 mm y una longitud de 3 metros. En el Anexo, al final de la tesis se enlistan las condiciones de reacción para cada tipo de alcohol utilizado.

### *Reacción a temperatura programada de 2-propanol*

Los experimentos de reacción a temperatura programada se realizan con la finalidad de observar en forma dinámica la conversión del 2-propanol en función de la temperatura de reacción. En condiciones similares de operación y descartando efectos limitantes de transporte de masa y calor, la conversión del alcohol responderá al factor de frecuencia de acuerdo a la expresión de Arrhenius, y por ende al número de sitios catalíticos que participan en la conversión del alcohol. La reacción de 2-propanol a temperatura programada se llevó a cabo en el mismo sistema de reacción descrito con anterioridad, con tratamiento previo *in-situ* a 400°C y enfriamiento libre hasta estabilizar el sistema a 100°C. El reactor se alimentó con un flujo de 75 cm<sup>3</sup>/min de nitrógeno saturado con 2-propanol a 33 Torr de presión parcial. La reacción se verificó de 100°C hasta 400°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, y la detección de productos se hizo utilizando un espectrómetro de masas (DSMS Hiden) conectado en línea a la salida del reactor. La detección de acetona se ajustó a 43 u.m.a. y 58 u.m.a., la detección del propileno se ajustó en 41 u.m.a. y la detección del 2-propanol en 45 u.m.a.



### *Deshidrogenación de ciclohexano*

Se considera que la deshidrogenación de ciclohexano no es sensible a la estructura, es decir la velocidad de reacción del ciclohexano para producir benceno no responde al tamaño de cristalito metálico soportado y si responde al número de sitios metálicos disponibles. Dos catalizadores podrán tener diferentes tamaños de cristalitos metálicos soportados, pero si ambos catalizadores tienen el mismo número de sitios en la superficie, entonces manifestarán la misma velocidad de reacción de ciclohexano. Para un mismo catalizador es posible determinar el efecto de la temperatura de reducción en el número de sitios metálicos, descartando el efecto del tamaño del cristalito. La deshidrogenación de ciclohexano se llevó a cabo en un reactor de vidrio de flujo continuo a una temperatura de reacción de 300°C. Los catalizadores de Ni soportado en TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> fueron reducidos con un flujo de hidrógeno (libre de humedad y de O<sub>2</sub>) de 20 cm<sup>3</sup>/min por 12 horas, a tres diferentes temperaturas: 300, 400 y 500°C. La carga de catalizador fue de 75 mg. El reactor se alimentó con un flujo de 40 cm<sup>3</sup>/min de hidrógeno saturado con ciclohexano con una presión parcial de 70 Torr. El único producto de reacción fue benceno, y la conversión se determinó por GC con una columna Carbowax 20M 10% en Chromosorb de 3 m de longitud y 1/8 de pulg D.E..

### *Hidrogenación de fenilacetileno*

Se considera que la hidrogenación de acetilenos no es sensible a la estructura, por ende las velocidades de reacción dependen del número de sitios metálicos disponibles para la reacción y no al tamaño del cristalito metálico soportado. En este caso se trata de dos reacciones en serie, la hidrogenación del fenilacetileno a estireno, y la hidrogenación del estireno a etilbenceno. Se trata de observar si el tratamiento térmico de reducción a

diferentes temperaturas en catalizadores de Ni soportados en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  muestran los efectos de interacción metal-soporte en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . Las pruebas de hidrogenación de fenilacetileno se realizaron en un reactor de flujo continuo, reduciendo los catalizadores de Ni soportado a  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  con un flujo de  $20\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{H}_2$  por 12 horas con una carga de catalizador de 70 mg. La corriente de alimentación al reactor fue hidrógeno saturado con fenilacetileno (Aldrich), con una presión parcial de 4.0 Torr. El intervalo de la temperatura de reacción fue entre  $25^\circ\text{C}$  y  $125^\circ\text{C}$ . No se detectó desactivación. La composición de los productos de reacción (estireno y etilbenceno) se determinó por GC con una columna Carbowax 20M 10% en Chromosorb 3 m.

#### *Reformación de n-heptano (Deshidrociclización de n-heptano)*

Resulta de interés explorar la aplicación de catalizadores de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  promovidos con diferentes contenidos de Al y Si, en sistemas de reacción que sean sensibles tanto al desempeño de la fase metálica como a las propiedades ácidas del  $\text{TiO}_2$  promovidas con Al y Si. El mecanismo general de la deshidrociclización de n-alcanos involucra la funcionalidad simultánea de los sitios ácidos y metálicos. Por ello, la conversión de n-heptano resulta una reacción sensible a las propiedades de la fase metálica soportada y a las propiedades ácidas del soporte. La deshidrociclización de n-heptano se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo, con una carga de 50 mg de catalizador de Pt soportado, reducido a  $500^\circ\text{C}$  por 12 h en flujo de  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  de  $\text{H}_2$ . El análisis de los productos de reacción se hizo por CG (HP5790) con una columna de 3 m empacada de SE30 en Carbowax W 10%, y un detector TCD. La alimentación al reactor consistió en un flujo de

50 cm<sup>3</sup>/min de hidrógeno saturado con n-heptano (10.7 Torr, H<sub>2</sub>/HC=53.5). La temperatura de reacción fue 500°C.

*Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno:*

La hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT) es una prueba catalítica que ha sido utilizada para determinar la capacidad de hidrogenación simultánea y en competencia de los aromáticos en diversos sistemas catalíticos. En pruebas con catalizadores con la misma fase metálica soportada, se ha observado que la HCBT es sensible a la naturaleza del soporte, y este comportamiento se ha relacionado con las propiedades ácido-base del soporte y con la capacidad de admisión de carga por parte de la fase activa soportada por efecto de polarización de carga entre el metal y el soporte. El objetivo de utilizar la HCBT en catalizadores de Pt soportado en TiO<sub>2</sub>, y en TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> es observar el efecto del tipo de soporte y de la temperatura de reducción en la actividad y en la selectividad en la hidrogenación de estos aromáticos. Para tal propósito, se propone el uso de un modelo de HCBT que se deduce de funciones lineales de las presiones parciales del benceno y tolueno, y de sus velocidades de reacción (ver sección 6.5.2). El sistema de reacción fue de flujo continuo con control de temperatura, utilizando un reactor tubular de vidrio (ver Figura 6.11, sección 6.5). Los flujos de hidrógeno puro, de hidrógeno saturado con benceno ( $P_B^0 = 0.10$  atm) o saturado con tolueno ( $P_T^0 = 0.03$  atm), así como su mezclado se llevó a cabo mediante el uso de controladores de flujo másico (Omega). Mediante estos controladores de flujo másico se prepararon diferentes composiciones de alimentación al reactor, variando la relación de presiones parciales de benceno y tolueno. Los catalizadores fueron reducidos *in-situ* a 300°C y 500°C en un flujo de 20 cm<sup>3</sup>/min de hidrógeno libre de humedad y oxidantes. La carga de catalizador fue de 50 mg, los flujos de

alimentación al reactor fueron de  $75 \text{ cm}^3/\text{min}$  y la temperatura de reacción fue de  $150^\circ\text{C}$ . El análisis de la composición de la corriente de gas de salida del reactor se realizó mediante CG, (Varian 3400CX) utilizando una columna de 3 m de longitud empacada con Carbowax en Chromosorb 20M al 10%, y un detector FID. Los componentes detectados fueron ciclohexano, metilciclohexano, benceno y tolueno. El sistema de reacción se ilustra en la figura 6.11 (Sección 6.5).

## 5. Resultados de caracterización fisicoquímica

### 5.1 Análisis Térmicos TG-DTA

En las Figuras 5.1 y 5.2 se muestran los análisis térmicos TG-DTA con una velocidad de calentamiento de 10°C/min para los precursores de los catalizadores de TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> con contenidos de 1%, 3% y 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, respectivamente. En la Figura 5.1 se observa la evolución termoquímica de los precursores de óxidos mixtos en función del contenido de Al. Para la muestra de TiO<sub>2</sub> puro y para los óxidos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> se observa una pérdida de peso del 25% al 30% para el tratamiento térmico desde 20°C hasta *ca.* 400°C, después de lo cual no se observa más pérdida de peso. A continuación, se describe el proceso de evolución termoquímica del precursor de TiO<sub>2</sub> puro, para después señalar los efectos de la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>.

#### *Precursor de TiO<sub>2</sub> puro.*

El proceso de pérdida de peso se atribuye, en primer lugar, a la evaporación de solvente y agua libre contenida en el precursor y con la formación de agua por deshidroxilación, lo cual coincide con la señal endotérmica del DTA en *ca.* 150°C. El proceso de pérdida de peso continúa por la combustión de los componentes orgánicos que conforman al precursor: solvente remanente por oclusión y radicales orgánicos de los alcóxidos utilizados en la síntesis sol-gel. La combustión de los componentes orgánicos coincide con la señal DTA exotérmica en *ca.* 280°C para el precursor de TiO<sub>2</sub> puro, acompañado de pérdida de peso detectada por el TG. El proceso de pérdida de peso concluye a *ca.* 400°C donde aparece una apreciable señal exotérmica a *ca.* 410°C, la cual no puede atribuirse a combustión dada la ausencia de pérdida de materia. Por lo tanto, es

una señal que se atribuye a la energía liberada en la conformación cristalina de la anatasa [1-3]. Para temperaturas mayores a 400°C no se detectan pérdida de peso ni señales endotérmicas o exotérmicas.

#### *Precursores de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

De manera similar a la evolución termoquímica del precursor del TiO<sub>2</sub> puro, se observa la pérdida de peso debida a la evaporación de agua y solvente libres y al proceso de deshidroxilación. Continúa la pérdida de peso por la combustión de orgánicos asociado a la respectiva señal exotérmica del DTA. Esta señal exotérmica se observa con menor nitidez para los precursores de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con el precursor de TiO<sub>2</sub> puro. La adición de 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica apreciablemente esta señal. Se considera que para los precursores de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existe una cierta cantidad de componentes orgánicos que se eliminan por combustión, a pesar de que la señal exotérmica DTA en *ca.* 280°C, asociada a este proceso de pérdida de masa por combustión sea muy débil. Significa que la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al TiO<sub>2</sub> favorece la eliminación de los componentes orgánicos vía el proceso endotérmico *ca.* 150°C, sobre el proceso por combustión *ca.* 280°C el cual se elimina conforme se adiciona Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Respecto a la señal exotérmica de DTA *ca.* 410°C asociada a la conformación cristalina de la anatasa para el precursor de TiO<sub>2</sub> puro, la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene efectos en su intensidad y en su dependencia con la temperatura. Al adicionar 1% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la señal asociada a la conformación de anatasa se ubica *ca.* 410°C, con intensidad menor en comparación al precursor de TiO<sub>2</sub> puro, con un remanente de pérdida de peso por lo que también se asocia con efectos exotérmicos de combustión. Al adicionar 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la señal de DTA de la conformación de anatasa se desplaza *ca.* 480°C, ya sin pérdida de peso, siendo una señal exclusiva de conformación cristalina, y con la adición de 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se desplaza la señal de conformación de anatasa hasta *ca.* 600°C. Además, se observan

señales exotérmicas *ca.* 960°C para los precursores con 3% y 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asociadas a la segregación y cristalización de fases cristalinas  $\theta$  ó  $\alpha$  del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Significa que la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la formulación de óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica la evolución termoquímica de estos materiales, y de manera importante en la conformación cristalina [3,4]. El contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estos óxidos mixtos tiene efectos en la conformación de sus fases cristalinas y en su textura, lo cual se corrobora con los análisis por difracción de rayos X y fisisorción de nitrógeno.

#### *Precursores TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.*

De manera similar a la evolución termoquímica del precursor del TiO<sub>2</sub> puro, se observa la pérdida de peso debida a la evaporación de agua y solvente libres y al proceso de deshidroxilación *ca.* 100-200°C. Continúa la pérdida de peso por la combustión de orgánicos asociado a la respectiva señal exotérmica del DTA *ca.* 280°C. A diferencia de la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los precursores adicionados con SiO<sub>2</sub> presentan una señal DTA exotérmica por combustión de orgánicos definida, que no se desplaza por efecto del contenido de SiO<sub>2</sub>. Por otra parte, la señal DTA *ca.* 410°C para el precursor de TiO<sub>2</sub> puro, asociada a la conformación de la fase cristalina anatasa, presenta efectos de desplazamiento a mayor temperatura en función del contenido de SiO<sub>2</sub>. Para el precursor con 1% SiO<sub>2</sub> la señal DTA exotérmica asociada a la conformación de anatasa se desplaza hasta *ca.* 440°C. Para el precursor con 3% SiO<sub>2</sub> dicha señal se desplaza hasta *ca.* 480°C y para el precursor con 10% SiO<sub>2</sub> la señal de conformación cristalina de anatasa se desplaza hasta *ca.* 560°C. Estos resultados señalan que la adición de SiO<sub>2</sub> en la formulación de óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> modifica la evolución termoquímica de estos materiales, y de manera importante en la conformación cristalina [3,4]. El contenido de SiO<sub>2</sub> en estos óxidos mixtos tiene efectos en

la conformación de sus fases cristalinas y en su textura, lo cual se corrobora en los análisis por difracción de rayos X y fisiorción de nitrógeno.

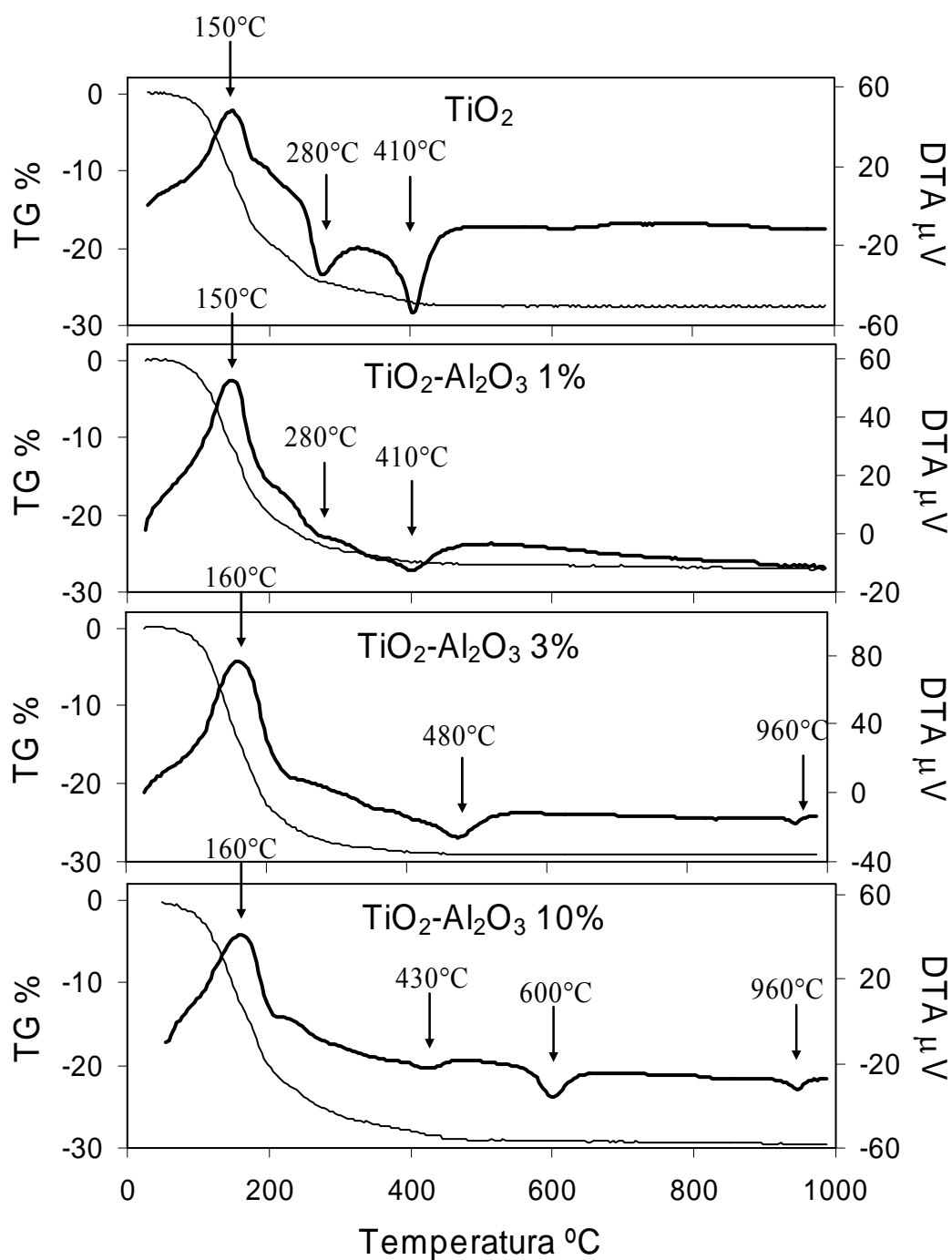
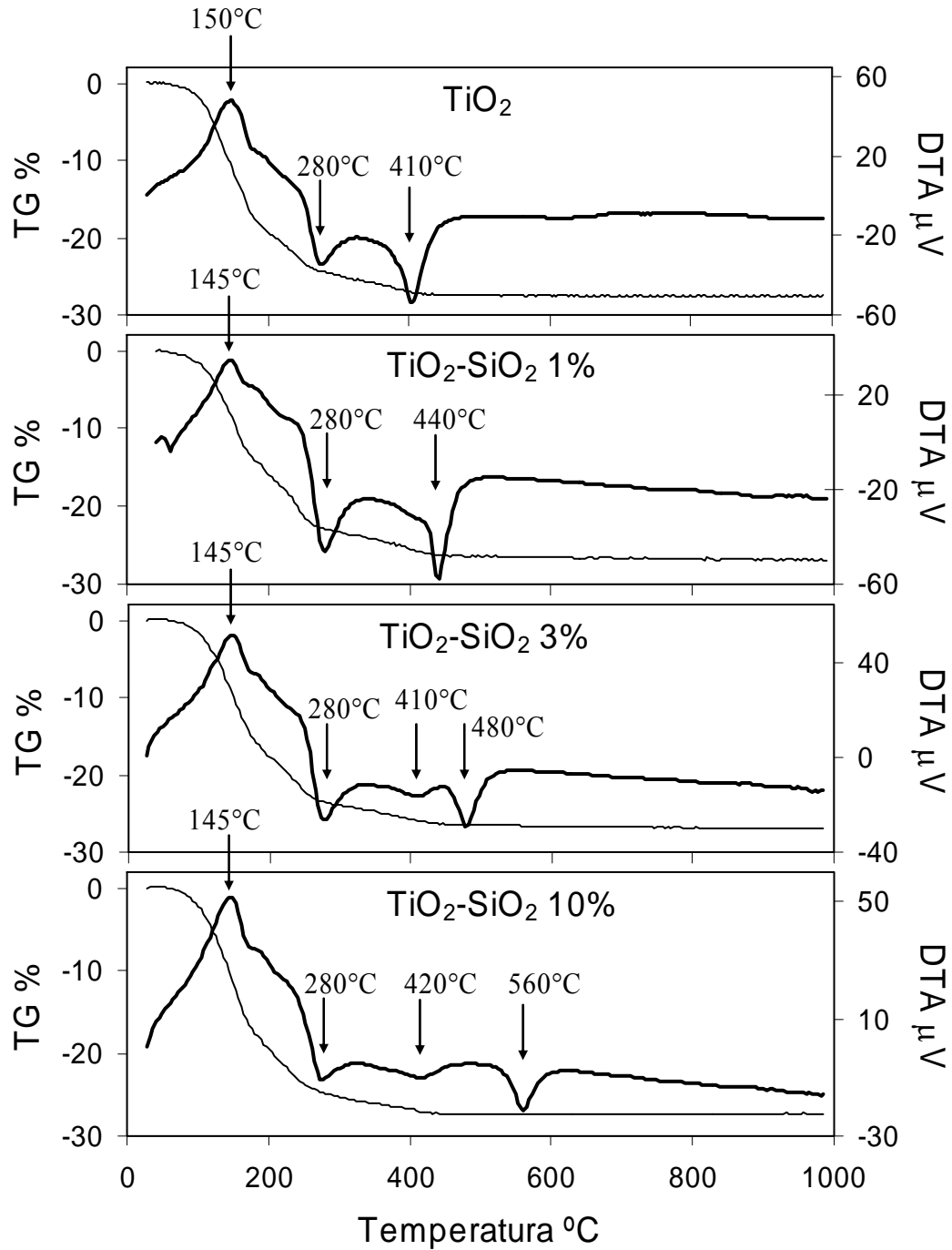


Figura 5.1 Análisis termogravimétrico para precursores de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efecto del contenido de Al en la evolución termoquímica.





5.2 Análisis termogravimétrico para precursores de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.  
Efecto del contenido de Si en la evolución termoquímica.

## 5.2 Fisisorción de nitrógeno.

En la Figura 5.3 se grafican las isothermas de adsorción de nitrógeno para tres catalizadores:  $\text{TiO}_2$  puro y óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  3% y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  3%. Tanto la serie de catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como la serie  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  presentan el mismo tipo de isoterma, tipo IV para materiales mesoporosos con histéresis tipo H2 propia de poros con cuello de botella (ink-bottle), que son característicos de sólidos conformados por agregados o conglomerados de partículas esféricas que forman poros de formas no regulares [5,6]. De acuerdo con Xu y Anderson [7], la presencia de este tipo de poros se relaciona con la formación del xerogel sintetizado partir de la hidrólisis ácida y condensación de los alcóxidos precursores utilizados. Adicionalmente, Brinker y Scherer [8] señalan que en el proceso sol-gel la formación de poros con cuello de botella se produce a partir de la compactación de una estructura de gel globular o de partículas durante el proceso de desecación del gel.

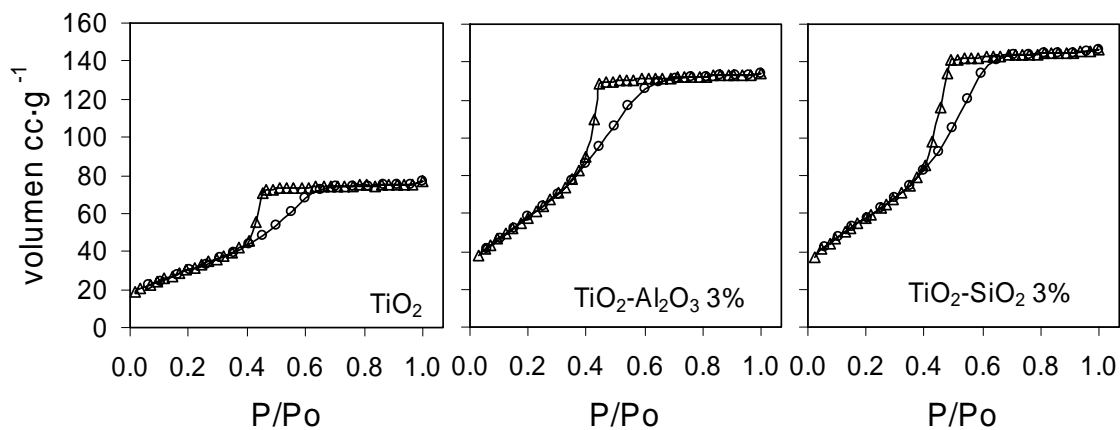


Figura 5.3 Isothermas de adsorción de nitrógeno para  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

En la Tabla 5.1 se enlistan los resultados de área específica (área superficial BET), volumen de poro y diámetro de poro promedio, para los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Se observa el efecto del contenido de Al y Si y de la temperatura de calcinación en las

propiedades superficiales de estos materiales, siendo notables los incrementos en el área específica y en el volumen de poro en función del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. [9-12]

Tabla 5.1. Efecto del contenido y del tratamiento térmico en el área específica y volumen de poro.

Catalizador	%	Área específica BET		Volumen de poro		Diámetro de poro promedio	
		m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>		Å	
		500°C	700°C	500°C	700°C	500°C	700°C
TiO <sub>2</sub>	-	112	5	0.12	0.03	43	240
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	154	34	0.12	0.03	31	35
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	216	73	0.21	0.07	39	38
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	287	89	0.42	0.12	59	54
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	1	163	35	0.22	0.07	54	80
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	3	217	97	0.23	0.10	42	41
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	10	290	131	0.28	0.12	38	37

En comparación con el TiO<sub>2</sub> puro, la pérdida de área específica a T<sub>C</sub>=700°C es notablemente menor conforme se incrementa el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, lo que indica que la adición de los cationes Al y Si genera resistencia del material a perder área de poros ante los efectos de una mayor temperatura en el tratamiento térmico. El TiO<sub>2</sub> puro pierde un 95% del área específica con el tratamiento térmico a 700°C, indicando que la estructura porosa de este material colapsa, compactando el conglomerado de partículas para transformarse en un sólido cristalino. La menor pérdida de área específica para los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> se explica considerando un apuntalamiento de la estructura porosa por la dispersión de los cationes Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> en el TiO<sub>2</sub>. Es decir, la presencia de los cationes Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> interfiere en la mecánica de conglomeración por tratamiento térmico de los agregados de partículas que forman la estructura porosa del TiO<sub>2</sub> [13], disminuyendo

la pérdida de área específica por el tratamiento térmico a 700°C en función de contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>.

Se observa también que el valor del diámetro de poro promedio varía de acuerdo con el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, mientras el diámetro de poro aumenta con la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, su valor disminuye con la adición de SiO<sub>2</sub>. El diámetro de poro promedio se determina a partir de un modelo de poro cilíndrico regular y abierto por ambos extremos, considerando al área de la pared del cilindro igual al área específica BET, y al volumen del poro igual al volumen del cilindro:

$$\phi_{prom} = \frac{4 \cdot 10^4 V_p}{S_{BET}}$$

Donde  $V_p$  es el volumen de poro en cm<sup>3</sup>/g,  $S_{BET}$  es el área específica BET en m<sup>2</sup>/g y  $\phi_{prom}$  es el diámetro de poro promedio en Å. Entonces el valor de  $\phi_{prom}$  depende de la relación de los valores de  $V_p$  y  $S_{BET}$ . Se observa que tanto la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como de SiO<sub>2</sub> incrementan  $V_p$  y  $S_{BET}$ , sin embargo sus valores son tales que  $\phi_{prom}$  aumenta con la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y disminuye con la adición de SiO<sub>2</sub>. Esto se explica observando que  $V_p$  se incrementa en mayor medida con la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con la adición de SiO<sub>2</sub>, mientras que el incremento de  $S_{BET}$  es similar en ambos casos. Tal como se describe en párrafos anteriores la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó SiO<sub>2</sub> interfieren en la conglomeración de los agregados de partículas. Adicionalmente, Brinker y Scherer [8] señalan que para sólidos preparados por el método sol-gel, tanto el  $S_{BET}$  como  $\phi_{prom}$  varían en función del tamaño de partícula esférica, por lo que se podría suponer que la adición de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> en la síntesis de los óxidos mixtos tendrían efecto en el tamaño de partícula y en consecuencia en las propiedades de poro de los materiales.

### 5.3 Difracción de Rayos X

En las Figuras 5.4A y 5.4B se muestran los resultados de difracción de rayos X para  $\text{TiO}_2$  puro y óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en función del contenido del respectivo catión Al ó Si, y en función de la temperatura de calcinación,  $500^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$ . No se detectan fases cristalinas de  $\text{SiO}_2$  ó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en ninguno de los difractogramas, sólo son detectadas fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ , anatasa ó rutilo. Para los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  puro,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calcinados a  $500^\circ\text{C}$  la única fase cristalina detectada es la anatasa. Se observa un efecto en el tamaño del cristal de la anatasa en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{SiO}_2$ . En la Tabla 5.2 se enlistan los resultados de la estimación del tamaño promedio de cristal de anatasa utilizando la ecuación de Scherrer aplicada a la señal del plano (100) del difractograma, correspondiente a  $2\theta=25.3^\circ$ . Tanto para los catalizadores tratados a  $500^\circ\text{C}$  como a  $700^\circ\text{C}$ , el tamaño de cristal de anatasa disminuye conforme aumenta el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó conforme aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$ , lo cual indica que la adición de los cationes Al ó Si modifica la conformación cristalina del  $\text{TiO}_2$ , en concordancia con los resultados de TG-DTA y de fisisorción de nitrógeno descrito anteriormente. El efecto del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en el tamaño de cristal de anatasa indica que la presencia de los cationes Al y Si interfiere en el mecanismo de conformación de la red cristalina de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  provocando diferencias en las propiedades estructurales en función del contenido. Se infiere que la presencia de los cationes Al y Si significan átomos dispersos en el arreglo cristalino de los óxidos mixtos que impiden el proceso de la conformación el patrón regular cristalino del  $\text{TiO}_2$ , no permitiendo la formación de anatasa que presenta el  $\text{TiO}_2$  puro y otorgando estabilidad en las propiedades de área específica ante el tratamiento térmico [4,10-17].

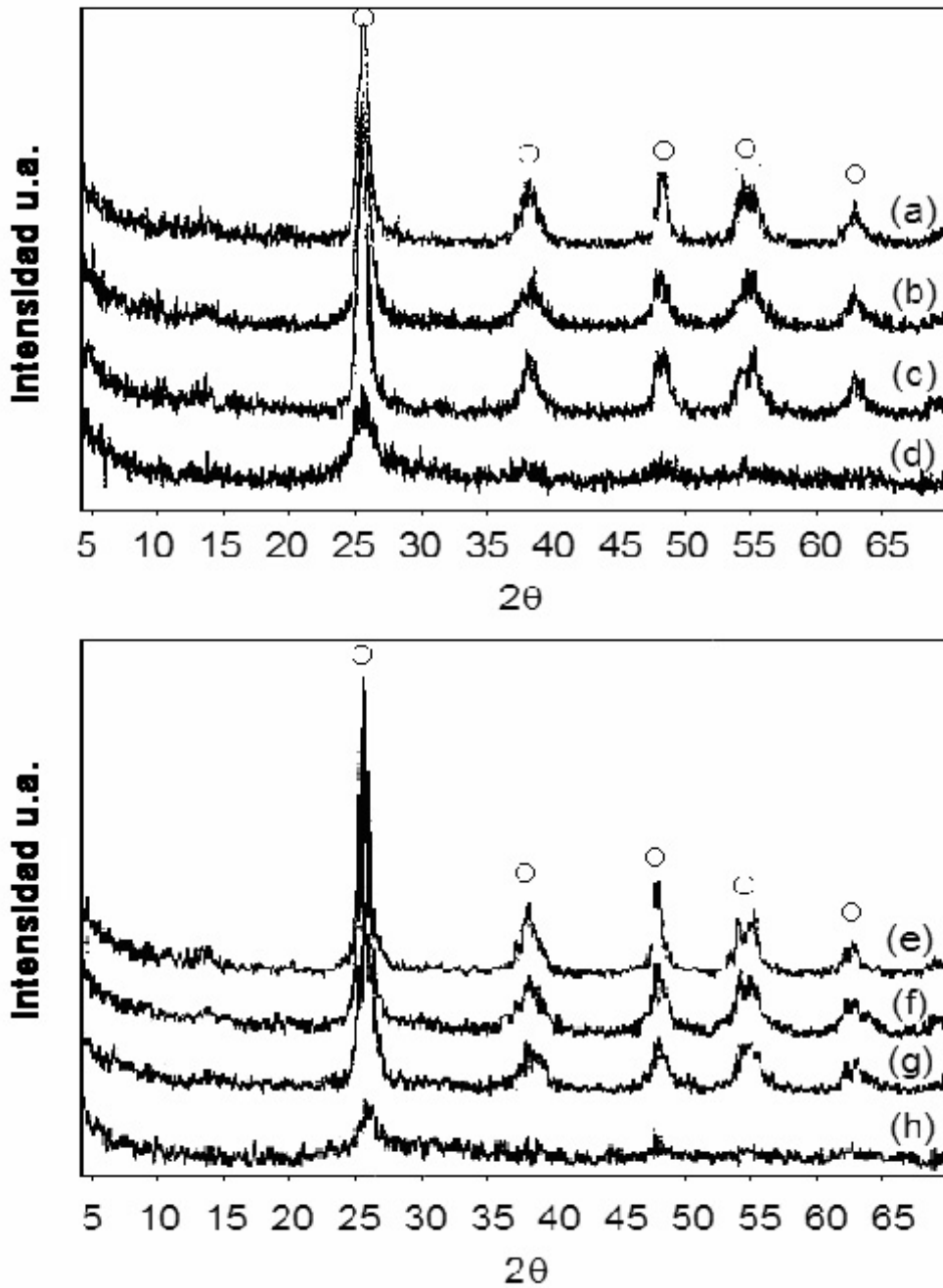


Figura 5.4A Efecto del contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el patrón de difracción de rayos X para catalizadores calcinados a  $500^\circ\text{C}$ , (o) fase anatasa.  
 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ : (a)  $\text{TiO}_2$  puro (b) 1%  $\text{SiO}_2$ , (c) 3%  $\text{SiO}_2$ , (d) 10%  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  : (e)  $\text{TiO}_2$  puro (f) 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (g) 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (h) 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

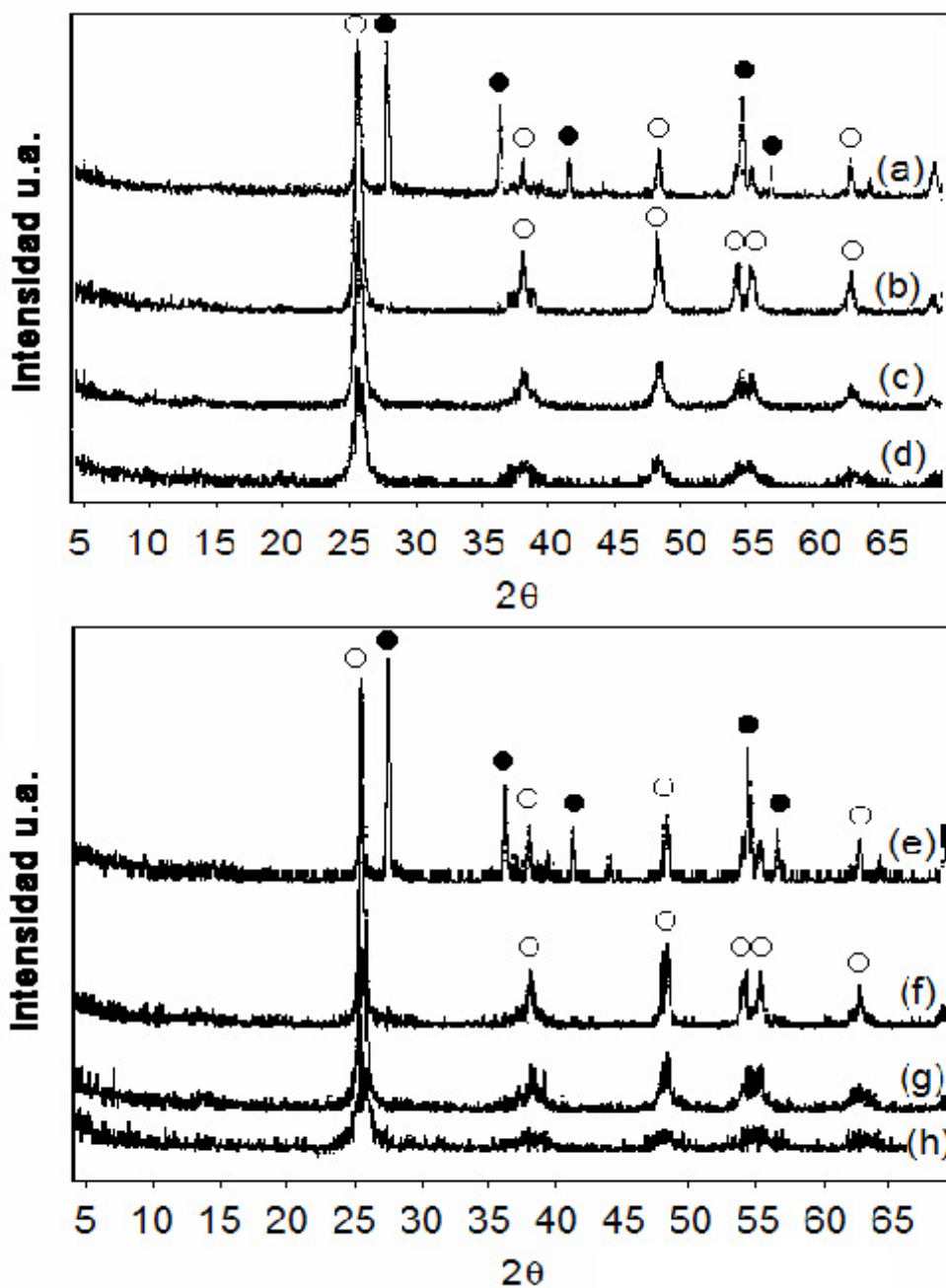


Figura 5.4B Efecto del contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el patrón de difracción de rayos X para catalizadores calcinados a  $700^\circ\text{C}$ , (o) fase anatasa, (●) rutilo.  
 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ : (a)  $\text{TiO}_2$  puro (b) 1%  $\text{SiO}_2$ , (c) 3%  $\text{SiO}_2$ , (d) 10%  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  : (e)  $\text{TiO}_2$  puro (f) 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (g) 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (h) 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabla 5.2. Efecto del contenido y del tratamiento térmico en el tamaño de cristal promedio para las fases cristalinas de la titania

Catalizador	Tamaño de Cristal Å		Incremento del Cristal de Anatasa 700°/500°C %	Relación de Tamaño de Anatasa base TiO <sub>2</sub> 500°C	Relación de Tamaño de Anatasa base TiO <sub>2</sub> 700°C
	500°C	700°C			
TiO <sub>2</sub>	114	262	129.8	100	100
		Anatasa 290	-	-	-
		Rutilo			
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	92	160	73.9	80.7	61.0
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	82	151	84.1	71.9	57.6
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	43	96	123.2	37.7	36.6
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	101	134	32.7	88.6	51.1
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	94	99	5.3	82.4	37.7
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	55	78	41.8	48.2	29.8

La Figura 5.4B muestra que el TiO<sub>2</sub> puro calcinado a 700°C presenta el patrón característico de la transición anatasa-rutilo. Sin embargo, los catalizadores de óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 700°C no presentan la transición de la fase cristalina anatasa a rutilo. En la Tabla 5.2 se observa para el TiO<sub>2</sub> puro que el tratamiento térmico a 700°C genera un crecimiento del tamaño del cristal de anatasa y la formación de la fase cristalina rutilo. Para los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calcinados a 700°C se observa exclusivamente la fase anatasa, con diferentes porcentajes de crecimiento del tamaño de cristal de anatasa en comparación con el tratamiento a 500°C, siendo más notables los porcentajes de crecimiento por tratamiento térmico a 700°C para los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Las columnas que indican el porcentaje de cambio del tamaño del cristal de anatasa a 500°C y 700°C en función del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del contenido de SiO<sub>2</sub> muestran que la adición de Al ó Si interfiere en la



conformación cristalina de la anatasa, y también se manifiesta como la inhibición de la formación de la fase rutilo a 700°C y en un menor tamaño de cristal de anatasa conforme aumenta el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . La presencia de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en la red cristalina de  $\text{TiO}_2$  interfiere en el proceso de conformación cristalina, dificultando el arreglo de las celdas cristalinas unitarias de  $\text{TiO}_2$ , ya sea para conformar anatasa así como para la transición cristalina anatasa-rutilo. Lo anterior es evidente desde contenidos de 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 1%  $\text{SiO}_2$ .

#### 5.4 Resonancia Magnética Nuclear: Esferas de coordinación para Al y Si.

La Figura 5.5 presenta los espectros de resonancia magnética nuclear para determinar las esferas de coordinación del  $^{27}\text{Al}$  para el catalizador de  $\text{TiO}_2$  con 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del  $^{29}\text{Si}$  para el catalizador de  $\text{TiO}_2$  con 10%  $\text{SiO}_2$ . La detección de especies Al en coordinación VI se ubica en -3 ppm y se ha relacionado con átomos de aluminio en la formación del arreglo  $\text{AlO}_6$  de micro-dominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersos dentro del óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mientras que las coordinaciones IV y V se relacionan con interacciones de los átomos de Al en la vecindad con el Ti dentro del óxido mixto, asociadas a la probabilidad de formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al, ubicándose respectivamente en las 50 ppm y 26 ppm [13,18]. La intensidad relativa de la señal a -3 ppm indica que el aluminio en coordinación VI dentro del óxido mixto es más abundante que el aluminio asociado a la formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al. Esto indica una mayor preferencia del Al en la formación de microdominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con átomos de aluminio con el arreglo  $\text{AlO}_6$ , limitando la formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al a la interfase entre el microdominio de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inmerso en el  $\text{TiO}_2$  [4,13]. Significa que en la síntesis sol-gel del catalizador con 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  las diferencias en las velocidades de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de Al y Ti provocan que los átomos de Al formen preferentemente microestructuras de coordinación VI dispersas en la red de  $\text{TiO}_2$  y que los átomos de Al con esferas de coordinación IV y V se vinculen con la interfase de los microdominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en interacción con la red de  $\text{TiO}_2$ .

En cuanto al espectro para las esferas de coordinación del  $^{29}\text{Si}$ , se detectan señales a -81, -90, -99 y -109 ppm, correspondientes a sitios  $\text{Q}^1=\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OX})_3$ ,  $\text{Q}^2=\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OX})_2$ ,  $\text{Q}^3=\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OX})$  y  $\text{Q}^4=\text{Si}(\text{OSi})_4$ , donde X=H ó Ti. Se ha reportado que los arreglos  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$  se relacionan con la presencia de enlaces heteroatómicos Ti-O-Si [4,14,19]. Sin

embargo, las señales  $Q^2$  y  $Q^3$  sólo proporcionan información cualitativa sobre la formación de estos enlaces Ti-O-Si, debido a que no es distinguible la resonancia entre los enlaces Ti-O-Si y Ti-O-H [20]. La señal  $Q^4$  indica la presencia de una cantidad menor de átomos de Si coordinados en  $Q^4$  para formar  $SiO_4$  dentro del óxido mixto  $TiO_2-SiO_2$ , en comparación con las señales  $Q^2$  y  $Q^3$ , siendo evidencia de un mayor grado de interacción del Si para formar enlaces heteroatómicos dentro del  $TiO_2$  en comparación que el Al. A partir de los resultados de la resonancia magnética nuclear para las esferas de coordinación de  $^{27}Al$  y  $^{29}Si$  resultan evidentes las diferencias en las interacciones de los átomos de Al ó Si dispersos en la red del  $TiO_2$ , y que dichas diferencias tendrían efectos en las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos.

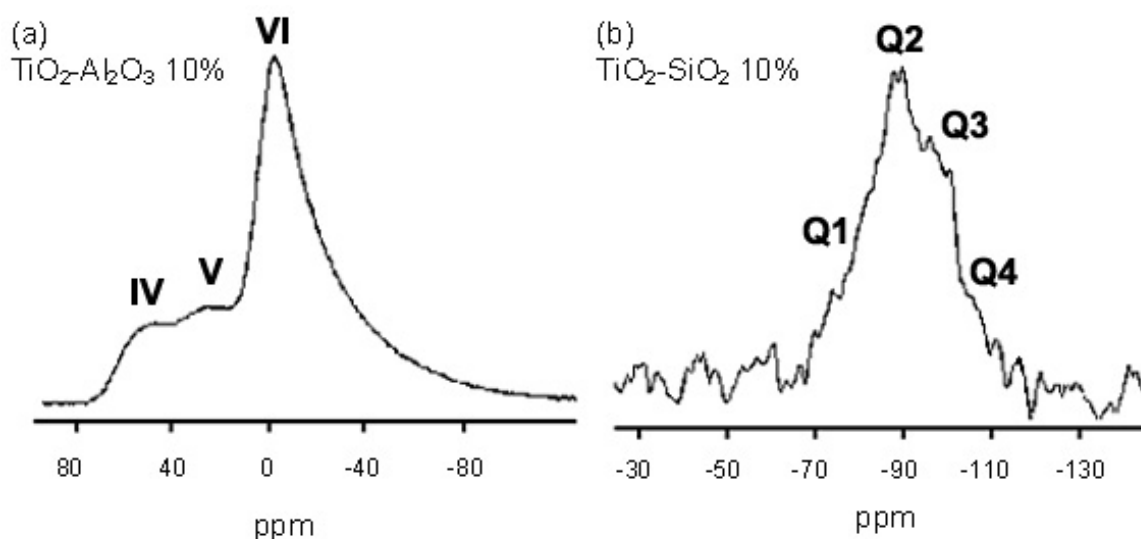


Figura 5.5 Espectros de resonancia magnética nuclear para sólidos. a)  $^{27}Al$  MAS NMR para el catalizador  $TiO_2-Al_2O_3$  10%. b)  $^{29}Si$  MAS NMR para  $TiO_2-SiO_2$  10%.

## 5.5 Termodesorción de Amoniac

En las Tablas 5.3 y 5.4 se enlistan los resultados de la capacidad de adsorción de amoniac para los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , calcinados a  $500^\circ\text{C}$  (micromoles de amoniac por gramo de catalizador y micromoles de amoniac por  $\text{m}^2$ ). La capacidad de adsorción de amoniac por gramo de catalizador se incrementa con la adición de Al y Si, y este resultado se relaciona con la generación de sitios ácidos en la síntesis de los óxidos mixtos [9,12,21-23]. El caso contrario se observa para la capacidad específica de adsorción de amoniac, la cual disminuye en función del contenido de cation. Lo anterior se debe al incremento simultáneo del área específica BET y de la capacidad de adsorción de amoniac, siendo más notable el incremento del área específica BET por efecto de la adición de Al o Si [9,14,22,24]. El desglose del área bajo la curva de la señal de la termodesorción de amoniac (Figuras 5.6A y B) presenta señales de desorción en intervalos de temperatura características, asociadas a diferencias en la fuerza de adsorción del amoniac en los sitios ácidos en la superficie del sólido [25,26]. El conjunto de las señales de desorción a temperatura programada de amoniac ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) muestra cuatro intervalos de temperaturas de desorción, asociadas a cuatro tipos de fuerzas de los sitios ácidos: débil ( $145\text{-}230^\circ\text{C}$ ), intermedia ( $280\text{-}300^\circ\text{C}$ ), fuerte ( $360\text{-}400^\circ\text{C}$ ) y muy fuerte ( $440\text{-}500^\circ\text{C}$ ). Se aprecia que los óxidos mixtos presentan un aumento en la capacidad de adsorción de amoniac (incremento en el número de sitios ácidos) en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  para los cuatro tipos de fuerza ácida, pero especialmente el incremento se observa para las fuerzas intermedia y fuerte. Es decir, la síntesis de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  favorece la formación de sitios ácidos con fuerza intermedia y fuerte. Por otro lado, los datos de adsorción específica de amoniac señalan que la disminución en el número específico de sitios ácidos debida a la adición de

Al y Si, se refleja en la distribución de las fuerzas ácidas, disminuyendo principalmente: baja (145-230°C), intermedia (280-300°C), y muy fuerte (440-500°C), y siendo la fuerza ácida fuerte (360-400°C) la más resistente al efecto de la adición de cationes.

Tabla 5.3 Capacidad de adsorción de Amoniac (μmol NH<sub>3</sub>/g) para muestras calcinadas a 500°C

Catalizador	Total	Distribución de acuerdo a la Temperatura de Desorción			
		145-230°C	280-300°C	360-400°C	440-500°C
TiO <sub>2</sub>	347.8	72.6	134.7	69.5	71.0
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	417.4	94.5	142.4	131.6	48.5
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	453.8	81.9	153.2	117.1	101.6
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	482.2	97.3	180.1	116.8	88.0
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	414.9	77.2	157.5	108.3	71.9
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	529.7	83.3	211.1	176.2	59.1
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	621.3	82.0	226.9	170.0	133.4

Tabla 5.4 Capacidad específica de adsorción de Amoniac (μmol NH<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>) para muestras calcinadas a 500°C

Catalizador	Total	Distribución de acuerdo a la Temperatura de Desorción			
		145-230°C	280-300°C	360-400°C	440-500°C
TiO <sub>2</sub>	3.10	0.65	1.20	0.62	0.63
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	2.71	0.61	0.92	0.85	0.31
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	2.10	0.38	0.71	0.54	0.47
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	1.68	0.34	0.63	0.41	0.30
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	2.54	0.47	0.97	0.66	0.44
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	2.44	0.38	0.97	0.81	0.27
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	2.14	0.28	0.78	0.59	0.46

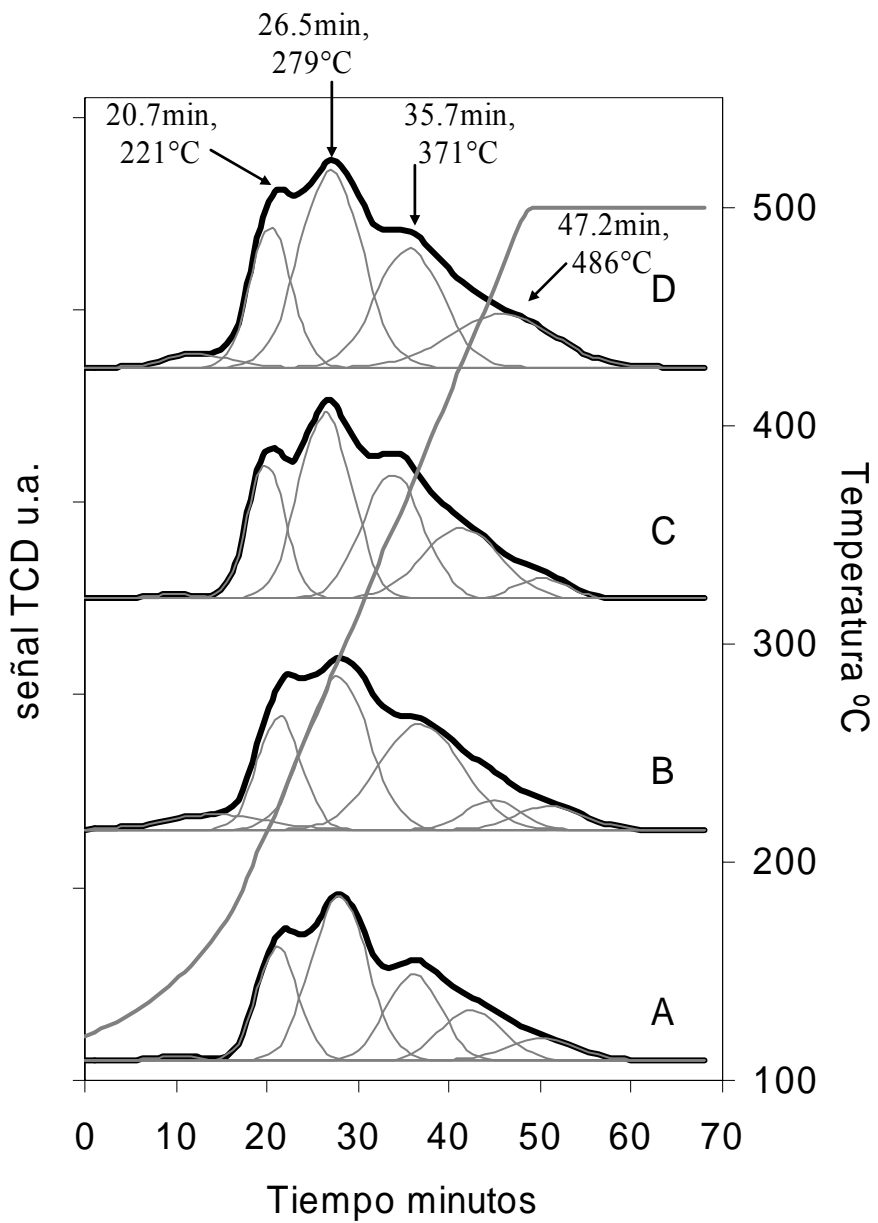


Figura 5.6A  $\text{NH}_3$ -TPD para  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ : A) 0%, B) 1%, C) 3% D) 10%

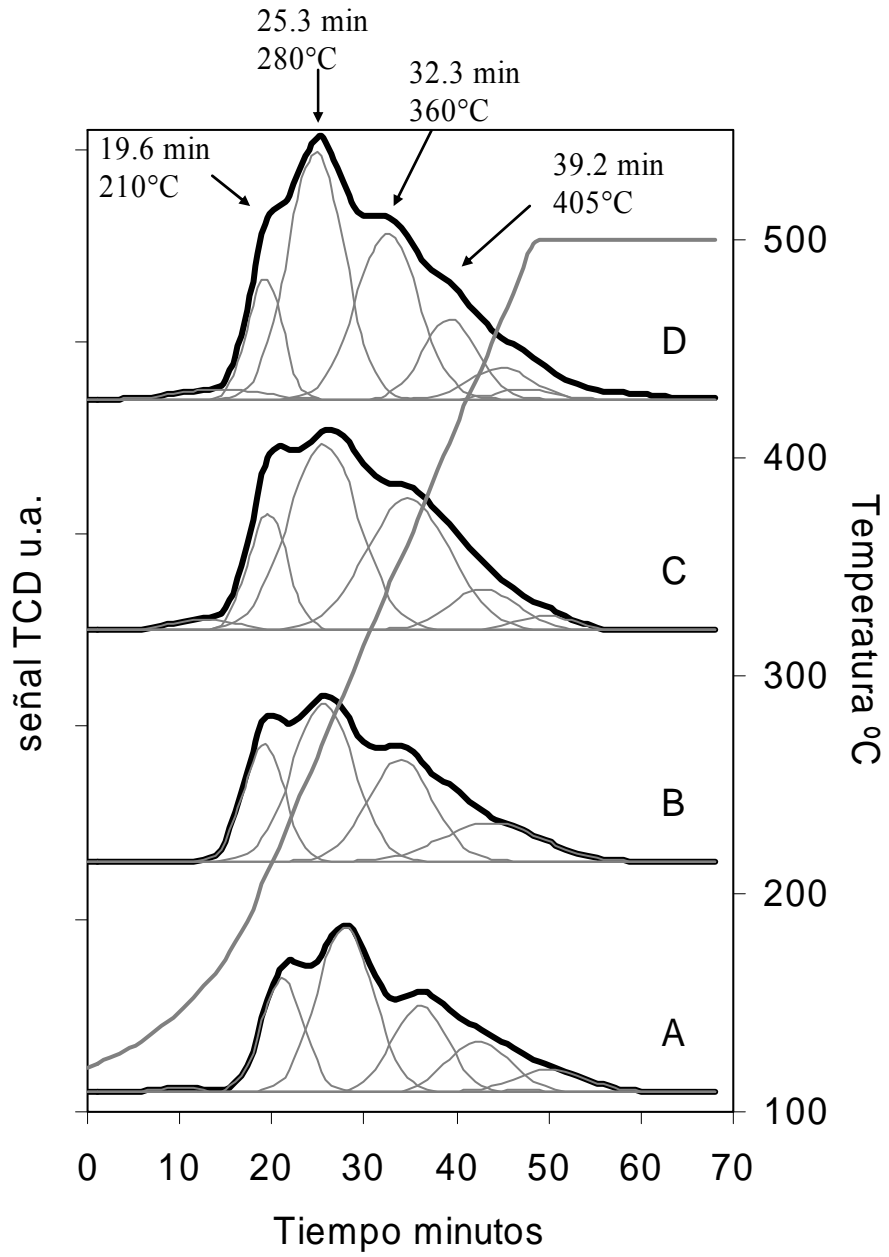


Figura 5.6B NH<sub>3</sub>-TPD para TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>: A) 0%, B) 1%, C) 3% D) 10%

## 5.6 Termodesorción de Dióxido de Carbono

En las Tablas 5.5 y 5.6 se enlistan los resultados de la capacidad de adsorción de dióxido de carbono para los catalizadores de  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , calcinados a  $500^\circ\text{C}$  (micromoles de  $\text{CO}_2$  por gramo de catalizador y micromoles de  $\text{CO}_2$  por  $\text{m}^2$ ) [27,28]. La capacidad total de adsorción de  $\text{CO}_2$  por gramo de catalizador no se modifica sustancialmente por la adición de Al y Si. Por el contrario, se observa que la capacidad específica de adsorción de  $\text{CO}_2$  disminuye en función del contenido de cation. Este comportamiento de la capacidad específica de adsorción de  $\text{CO}_2$  se asocia con el incremento simultáneo del área específica BET por efecto de la adición de Al o Si. El desglose del área bajo la curva de la señal de la termodesorción de dióxido de carbono (desorción de  $\text{CO}_2$  a temperatura programada) presenta señales de desorción en intervalos de temperatura características (Figuras 5.7A y B), asociadas a diferencias en la fuerza de adsorción del  $\text{CO}_2$  en los sitios básicos de la superficie del sólido. El conjunto de las señales de desorción a temperatura programada de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2\text{-TPD}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) muestra cuatro intervalos de temperaturas de desorción, asociadas a cuatro tipos de fuerzas de los sitios básicos: débil ( $100\text{-}180^\circ\text{C}$ ), intermedia ( $240\text{-}250^\circ\text{C}$ ), fuerte ( $310\text{-}330^\circ\text{C}$ ) y muy fuerte ( $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ). En la Tablas 5.5 y 5.6 se enlistan las distribuciones de la capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  de acuerdo a la temperatura de desorción. Se aprecia que la mayor contribución de sitios básicos lo aportan las fuerzas intermedia y fuerte, tanto para el  $\text{TiO}_2$  puro como para los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , y que la fuerza básica muy fuerte incrementa su número de sitios en función de contenido de cationes. La distribución de la capacidad específica de adsorción de  $\text{CO}_2$  ( $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ ) muestra una disminución del número específico de sitios básicos para todos los tipos de fuerza básica,



excepto para la fuerza básica muy fuerte, debido al incremento de sitios básicos con fuerza básica muy fuerte en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

El cambio en la capacidad de adsorción de amoníaco ( $\text{NH}_3$ -TPD) y en la capacidad de adsorción de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ -TPD) en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_2$  indica que el número de sitios ácidos y básicos de la superficie de estos materiales cambia por efecto de la adición de estos cationes al  $\text{TiO}_2$ , y por ende el balance de sitios ácidos y básicos se ve modificado en función del contenido del catión. La relación molar de sitios ácidos y básicos (relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ) se enlista en la Tabla 5.6. A pesar de que la capacidad específica de adsorción de  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}_2$  disminuye conforme se incrementa el contenido de Al ó Si, la relación molar de sitios ácidos y básicos se incrementa, indicando que la adición de los cationes Al y Si en el  $\text{TiO}_2$  desplaza el balance del número de sitios ácidos y básicos, incrementando el carácter ácido de la superficie sobre del carácter básico.

Tabla 5.5 Capacidad de adsorción de Dióxido de Carbono ( $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$ ) para muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$

Catalizador	Total	Distribución de acuerdo a la Temperatura de Desorción			
		100-180°C	240-250°C	310-330°C	400-500°C
$\text{TiO}_2$	192.7	18.4	69.4	79.1	25.8
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1%	205.2	30.0	83.7	60.6	30.9
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3%	212.5	13.3	49.0	78.1	72.1
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10%	173.3	9.1	40.5	69.1	54.6
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 1%	152.1	9.5	32.0	58.9	51.7
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 3%	208.2	17.0	68.5	67.9	54.8
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 10%	217.6	37.3	80.5	35.1	64.8

Tabla 5.6 Capacidad específica de adsorción de Dióxido de Carbono ( $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$ ) para muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$

Catalizador	Total	Distribución de acuerdo a la Temperatura de Desorción				Relación $\text{NH}_3/\text{CO}_2$
		100- 180°C	240- 250°C	310- 330°C	400- 500°C	
$\text{TiO}_2$	1.72	0.17	0.62	0.70	0.23	1.81
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1%	1.33	0.20	0.54	0.39	0.20	2.04
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3%	0.98	0.06	0.23	0.36	0.33	2.16
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 10%	0.60	0.03	0.14	0.24	0.19	2.78
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 1%	0.93	0.06	0.20	0.36	0.32	2.74
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 3%	0.96	0.08	0.32	0.31	0.25	2.50
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 10%	0.75	0.13	0.28	0.12	0.22	2.84

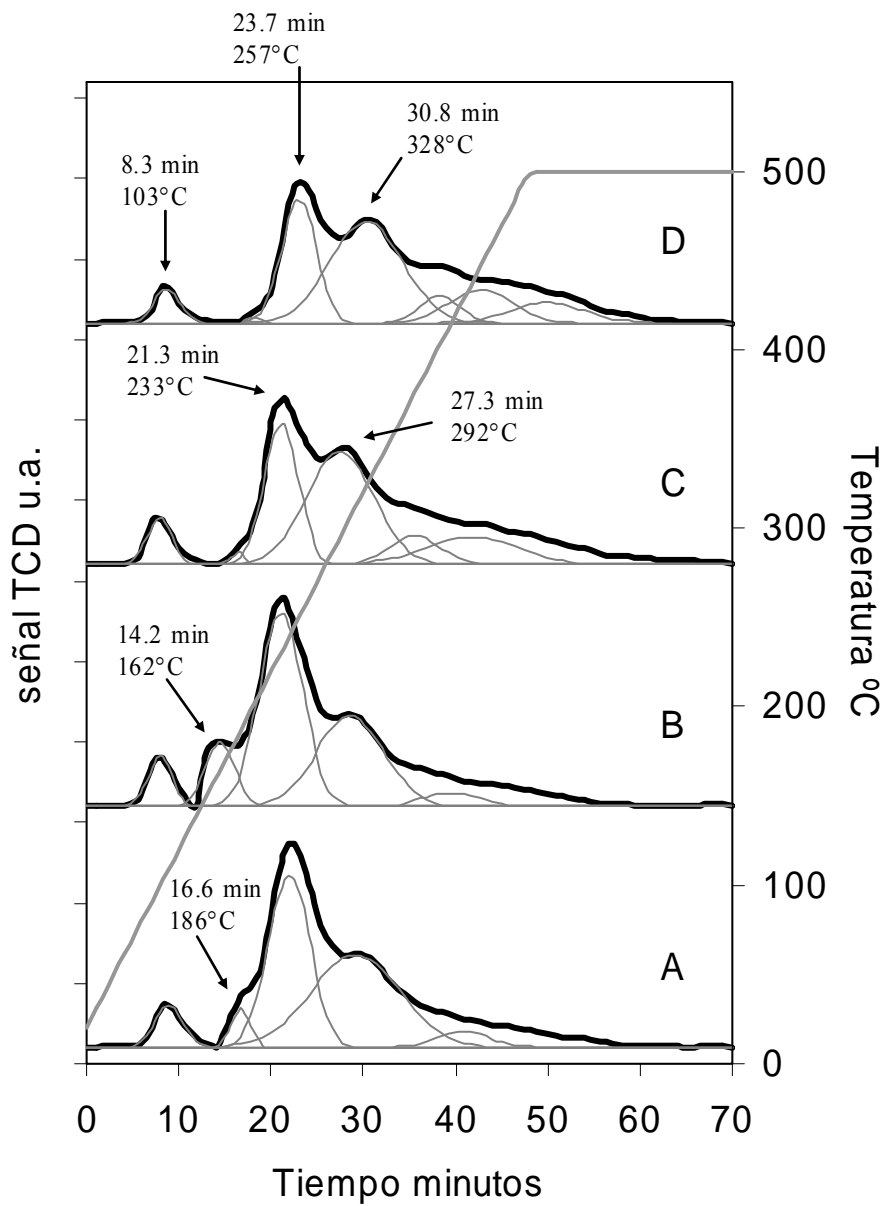


Figura 5.7A CO<sub>2</sub>-TPD para TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A) 0%, B) 1%, C) 3% D) 10%

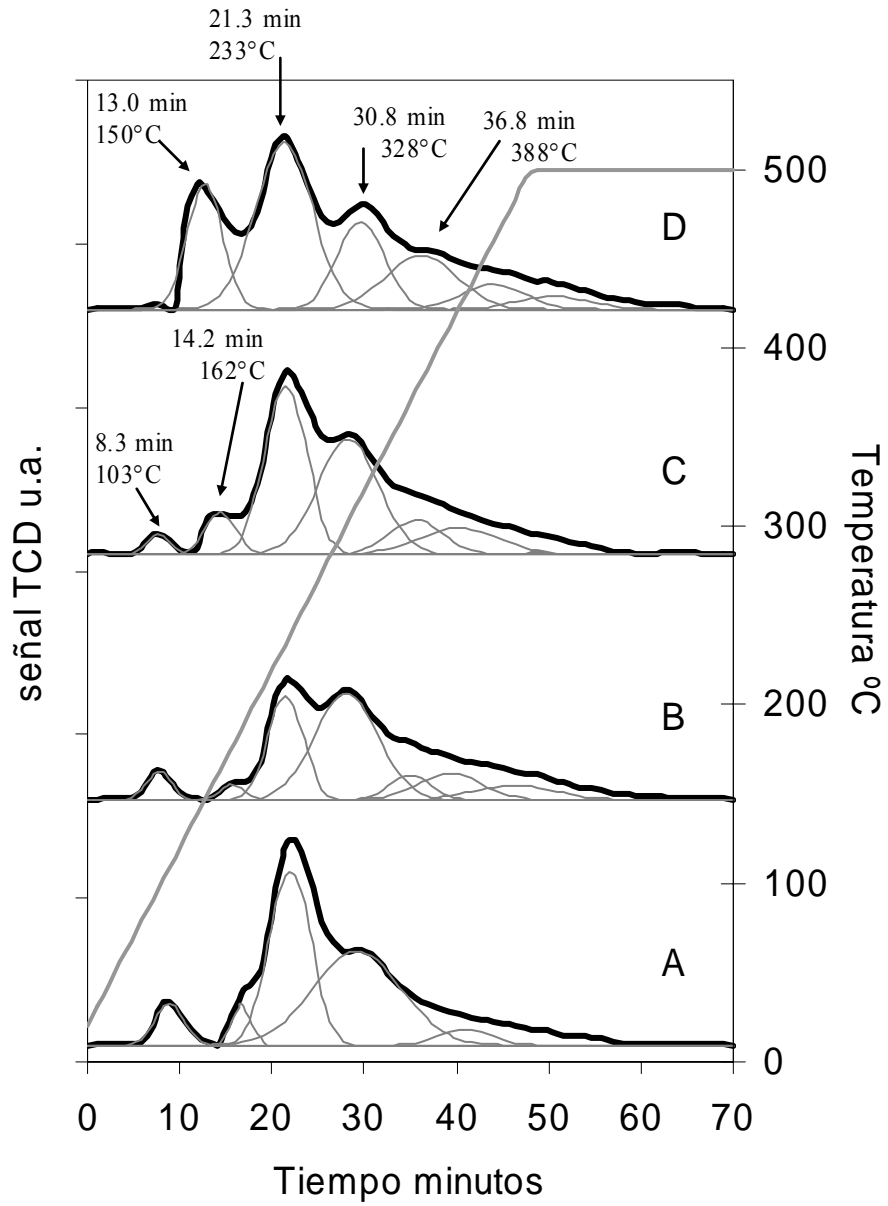


Figura 5.7B CO<sub>2</sub>-TPD para TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>: A) 0%, B) 1%, C) 3% D) 10%

## 5.7 Espectroscopia de Infrarrojo de la termodesorción de piridina

En la Figuras 5.8A a 5.8C se presentan los espectros de FTIR de la termodesorción de piridina en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  10% y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  10%. Se observan las bandas específicas de adsorción de piridina [23,24,29-33] generadas en el espectro de acuerdo a los diferentes tipos de interacción de la molécula de piridina:  $1450$ ,  $1575$  y  $1605\text{ cm}^{-1}$  para la piridina adsorbida en sitios Lewis;  $1545$  y  $1635\text{ cm}^{-1}$  para la piridina adsorbida en forma de ion piridinio en sitios Brønsted, y  $1490\text{ cm}^{-1}$  para la piridina adsorbida de manera simultánea en sitios Lewis y Brønsted. Para el  $\text{TiO}_2$  puro se observa el conjunto de las bandas correspondientes a la adsorción de piridina en sitios Lewis y la ausencia de sitios Brønsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ). Para el espectro a  $50^\circ\text{C}$  se observan bandas muy pequeñas en  $1595$  y  $1643\text{ cm}^{-1}$  asociadas a interacciones de la piridina en sitios OH de fuerza ácida débil [24,33] también denominadas enlaces de hidrógeno, las cuales se atenúan y desaparecen conforme se incrementa la temperatura de desorción. Para el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  10% se observa en el espectro a  $50^\circ\text{C}$  un conjunto de bandas similares al observado para la  $\text{TiO}_2$  puro, nuevamente con ausencia de la banda de  $1545\text{ cm}^{-1}$ , indicando que para los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  no se detecta acidez Brønsted, en concordancia con resultados reportados en otras investigaciones [24,34,35]. Aparecen también las bandas asociadas a las interacciones débiles de la piridina, observándose inclusive un ligero incremento de la banda de  $1595\text{ cm}^{-1}$ , que se asocia a la interacción de la piridina con grupos OH de acidez débil, los cuales son aportados por los micro-dominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersos en la superficie del óxido mixto [24]. A partir de  $200^\circ\text{C}$  se evidencia la presencia de una banda ubicada en  $1620\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asocia con la adsorción fuerte de piridina en sitios tetraédricos y octaédricos del  $\text{Al}^{+3}$  con coordinación insaturada o incompleta [31]. Para el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  10% se observan las bandas de adsorción de piridina en sitios Lewis y Brønsted, en concordancia

con los resultados reportados para este tipo de óxidos mixtos [9,14,20,24,36]. La acidez Brønsted detectada para el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  no es muy abundante, siendo predominante la acidez tipo Lewis. En el espectro a  $50^\circ\text{C}$  se observan bandas de interacción débil de la piridina a  $1580\text{ cm}^{-1}$  y  $1595\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son notablemente más grandes en comparación a las observadas en el  $\text{TiO}_2$  puro y en el  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , indicando una mayor abundancia de grupos OH de acidez débil formados por la adición de Si al  $\text{TiO}_2$ . La banda a  $1640\text{ cm}^{-1}$  estaría más asociada con la detección de sitios Brønsted que con la interacción con grupos OH de acidez débil, dado que su presencia persiste hasta los  $200^\circ\text{C}$  en forma paralela a la banda de  $1545\text{ cm}^{-1}$ .

En la Figura 5.9A se observa la distribución de acidez total en función de la temperatura para la termodesorción de piridina para  $\text{TiO}_2$  puro,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  10% y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  10%. Se observa que la adición de Al ó Si al  $\text{TiO}_2$  modifica el perfil de desorción de piridina, y por ende la distribución de fuerza ácida, siendo notable la disminución en la acidez específica debida a la adición de Al. Comparando con los resultados reportados para  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  (Tabla 5.4), se observan diferencias con la acidez determinada por termodesorción de piridina. Estas discrepancias entre los resultados de acidez entre  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  y piridina-FTIR pueden relacionarse con las diferencias de afinidad que las moléculas de amoníaco y piridina tienen con la superficie del sólido. Por ejemplo, en la Figura 5.9 se observa que a  $200^\circ\text{C}$  se ha llevado a cabo desorción de aproximadamente el 50% de la piridina original, mientras que para  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  (Tablas 5.3 y 5.4, y Figura 5.6A) es necesario alcanzar  $300^\circ\text{C}$  para la desorción del 50% del amoníaco. Inclusive, en la termodesorción de piridina es suficiente con alcanzar  $400^\circ\text{C}$  para observar la desorción de casi el 100% de la piridina, mientras que en  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  a dicha temperatura todavía se detecta la presencia amoníaco fuertemente adsorbido. Pero a pesar de estas discrepancias,

se puede constatar que la acidez que ambas técnicas detectan se encuentran dentro de un mismo intervalo de valores (de 2.0 a 5.0  $\mu\text{moles/m}^2$ ) y que además, ambas técnicas coinciden en determinar que la adición de Al ó Si al  $\text{TiO}_2$  provoca una disminución en la acidez específica, y que la adición de Al tiene un mayor efecto en la disminución de la densidad de sitios ácidos que la adición del Si.

En la figura 5.9B se presenta la distribución de acidez Brønsted para el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  10%. Es importante señalar que aunque la abundancia de acidez Brønsted es baja para el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  10%, su fuerza ácida es significativa dado que es detectable la presencia de la banda de  $1545\text{ cm}^{-1}$  hasta una temperatura de desorción de  $300^\circ\text{C}$ , lo que indica que este material es factible de operar en reacciones demandantes de acidez Brønsted a altas temperaturas. También es notable la fuerza ácida de los sitios Lewis para este óxido mixto (Figura 5.9A) observándose una valor remanente de acidez a  $400^\circ\text{C}$  en comparación con la ausencia de acidez para el  $\text{TiO}_2$  puro y el  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a la misma temperatura.

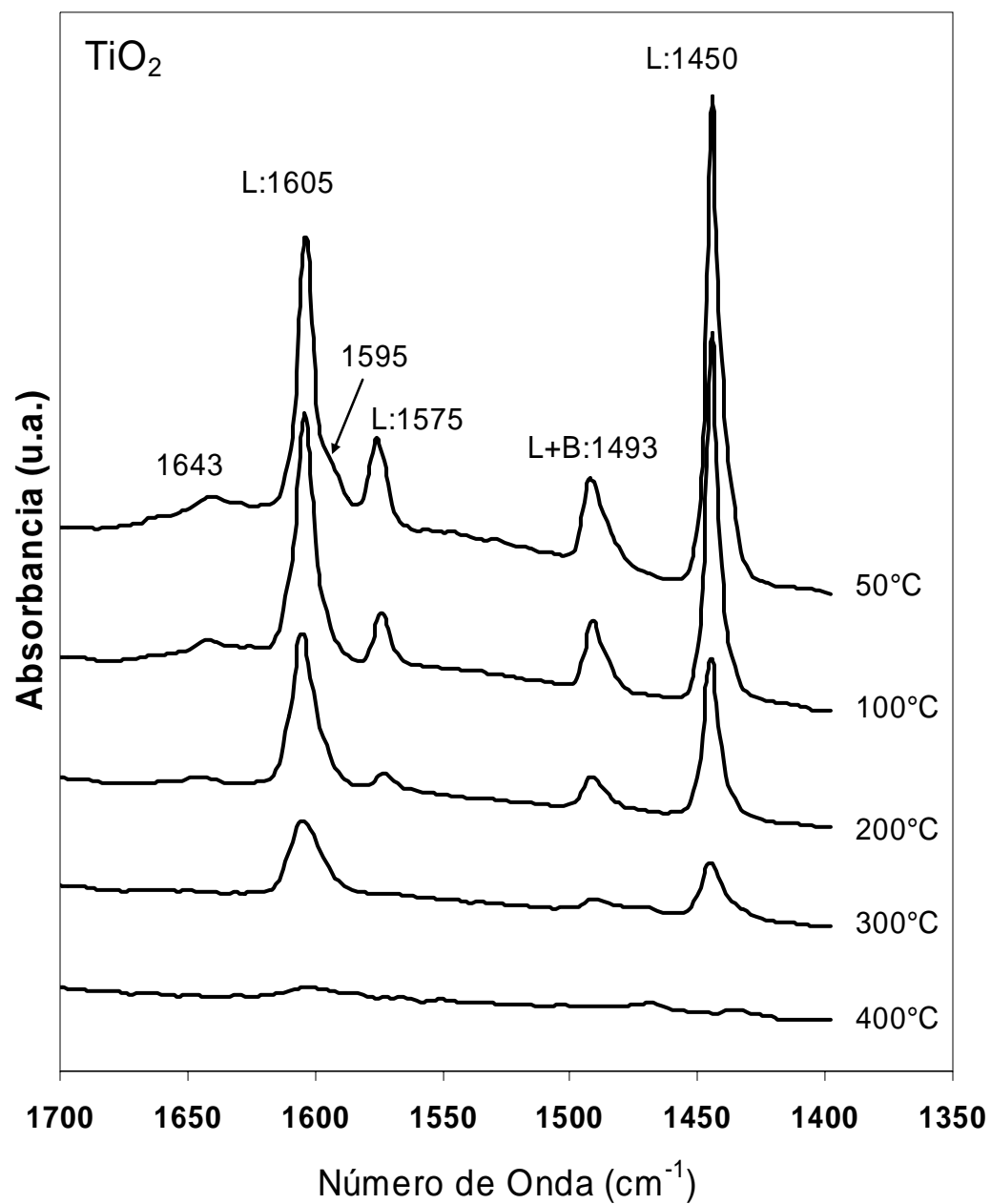


Figura 5.8A Espectros de FTIR para la termodesorción de piridina en TiO<sub>2</sub> puro.-  
L: sitios Lewis, B: sitios Brønsted



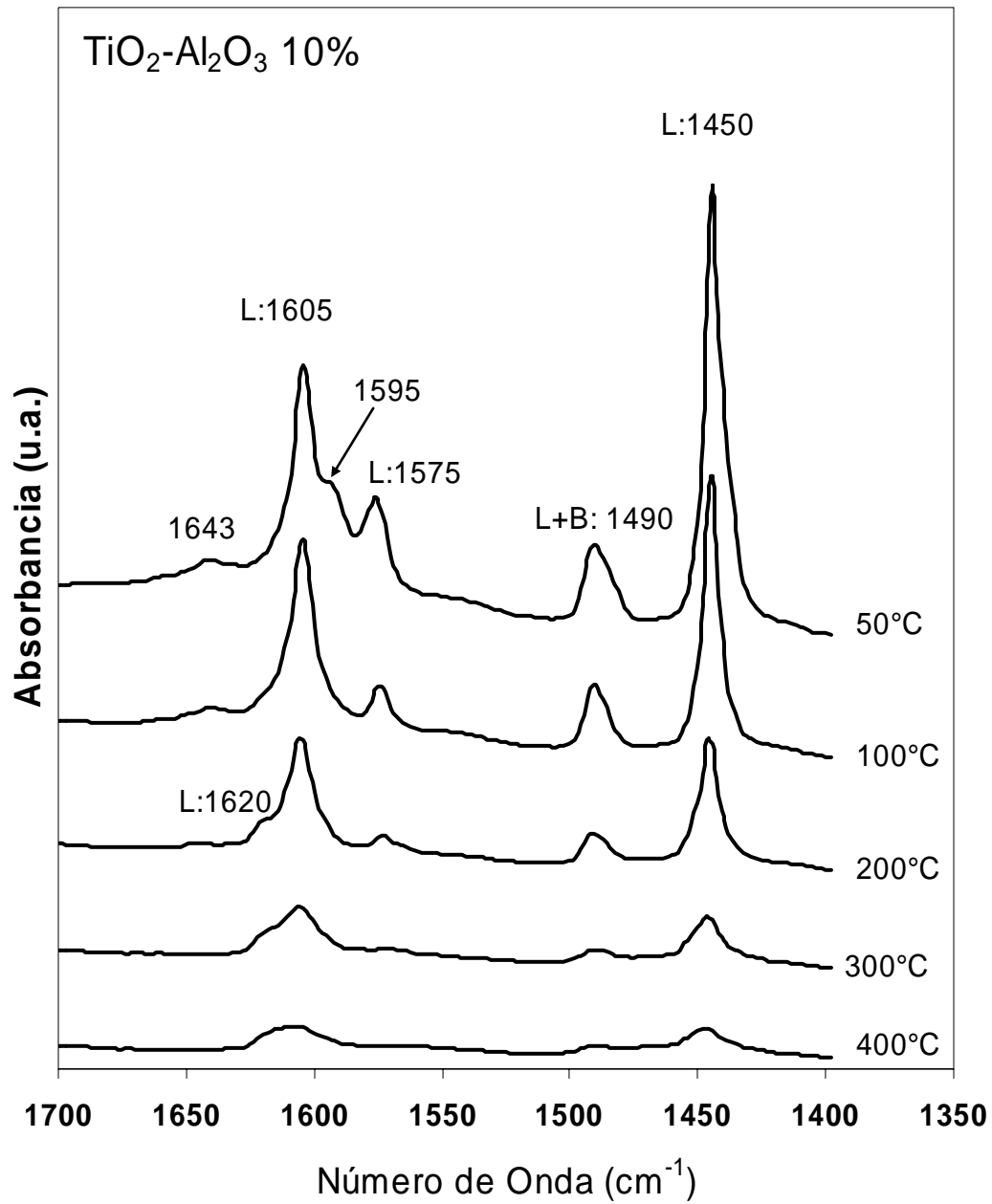


Figura 5.8B Espectros de FTIR para la termodesorción de piridina en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  10%.-  
L: sitios Lewis, B: sitios Brønsted

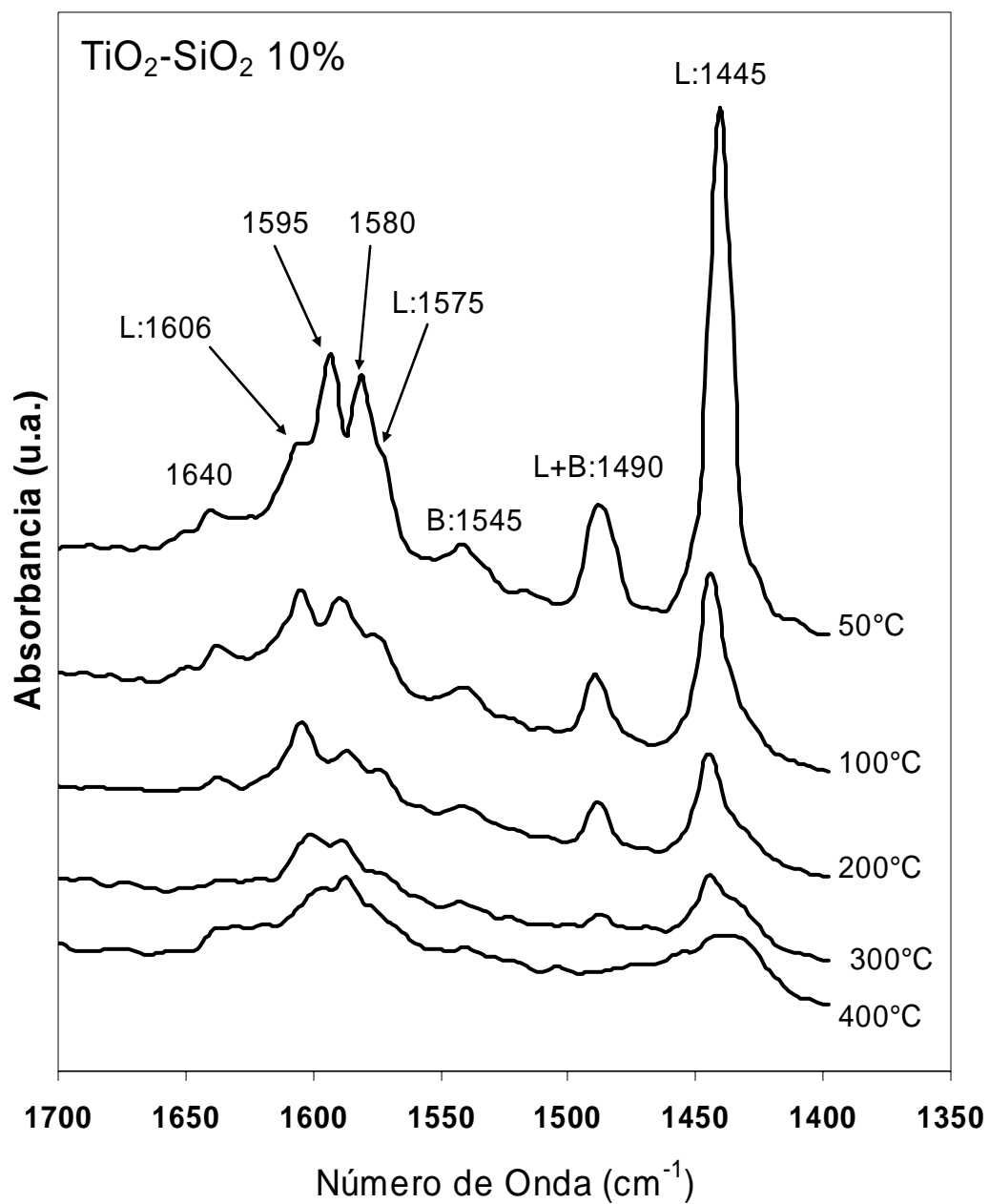


Figura 5.8C Espectros de FTIR para la termodesorción de piridina en  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  10%.  
 L: sitios Lewis, B: sitios Brønsted

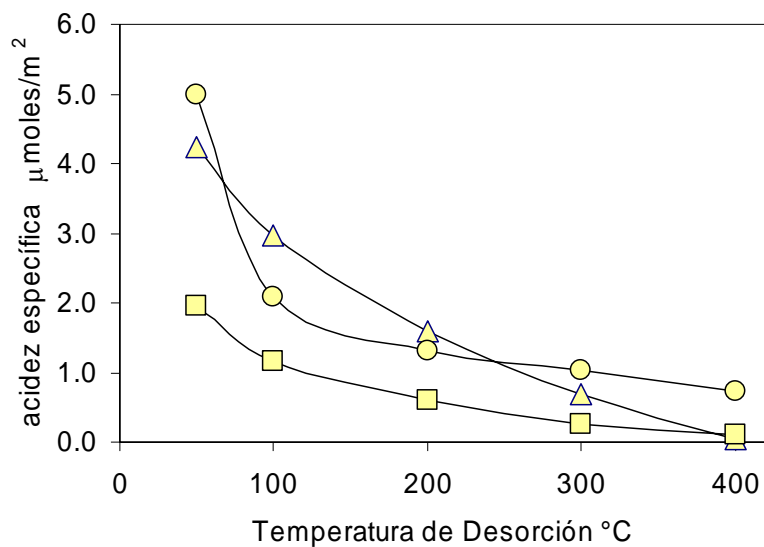


Figura 5.9A Distribución de acidez total en función de la temperatura para la termodesorción de piridina.- triángulo: TiO<sub>2</sub>; cuadro: TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%; círculo: TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 10%.

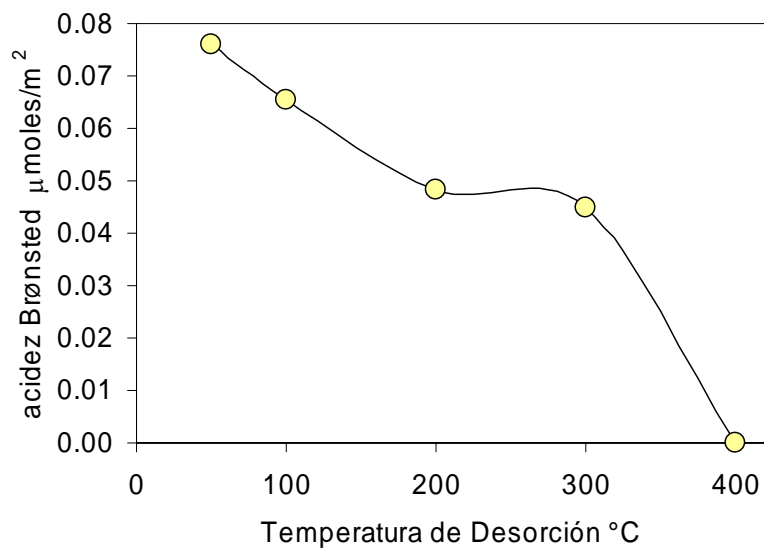


Figura 5.9B Distribución de acidez Brønsted en función de la temperatura para la termodesorción de piridina en TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 10%, a partir de la banda de 1545 cm<sup>-1</sup>.

## 5.8 Quimisorción de Hidrógeno

En la Tabla 5.7 se enlistan los resultados de quimisorción de hidrógeno por gramo de catalizador (total, irreversible y reversible) sobre catalizadores de Pt soportado sobre TiO<sub>2</sub> puro y sobre los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Y en la Tabla 5.8 se enlistan los valores de capacidad específica de adsorción de hidrógeno. Se observa el efecto de la temperatura de reducción en la capacidad total de adsorción de hidrógeno (tanto por gramo como por m<sup>2</sup>), definida como la suma de la adsorción irreversible y de la adsorción reversible [37-39].

Tabla 5.7 Capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> y porcentaje de dispersión de metal en catalizadores de Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> reducidos a 300°C y 500°C

Catalizador	H <sub>2</sub> adsorbido μmoles/g(cat) T <sub>RED</sub> = 300°C				H <sub>2</sub> adsorbido μmoles/g(cat) T <sub>RED</sub> = 500°C			
	Total	Irrever.	Revers.	%D	Total	Irrever.	Revers.	%D
Pt/TiO <sub>2</sub>	159.4	7.1	152.4	27.6	65.8	6.8	59.1	26.3
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	88.9	10.5	78.4	41.0	30.1	11.5	18.6	44.7
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	105.2	11.0	94.2	43.1	28.4	15.0	13.4	58.6
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	169.7	12.3	157.4	47.8	82.2	13.4	68.8	52.3
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	80.7	8.7	72.0	34.0	38.3	7.3	31.0	28.6
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	92.9	10.5	82.4	41.0	27.3	12.6	14.8	49.1
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	108.8	12.5	96.4	48.7	50.9	16.8	34.2	65.3

Los catalizadores con tratamiento térmico en flujo de hidrógeno a 500°C (HTR) presentan disminución en la capacidad total de adsorción de hidrógeno respecto de los catalizadores con tratamiento térmico a 300°C (LTR). Lo anterior se debe a que la adsorción reversible disminuye por el tratamiento a 500°C, mientras que la adsorción irreversible es menos sensible al efecto de la temperatura de reducción. La adsorción

reversible se asocia con la adsorción de hidrógeno sobre el soporte en la vecindad con el cristalito metálico soportado, mientras que la adsorción irreversible se asocia con el hidrógeno fuertemente adsorbido sobre la fase metálica soportada. Entonces, la reducción de los catalizadores de Pt a 500°C tiene un mayor efecto en la capacidad de adsorción sobre el soporte que en la capacidad de adsorción de la fase metálica. Al fenómeno de disminución en la capacidad de adsorción de hidrógeno para catalizadores metálicos soportados en TiO<sub>2</sub>, reducidos de una baja temperatura (LTR) a una alta temperatura (HTR) de reducción, se le asocia como evidencia del fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI) [40-42]. Este fenómeno se ha explicado como la formación de especies de TiO<sub>x</sub>, generadas por reducción parcial del soporte a 500°C, que recubren o decoran la superficie metálica soportada, modificando las propiedades catalíticas del metal soportado. Los resultados expuestos en el presente trabajo indican que la interacción metal-soporte detectada para este conjunto de catalizadores afecta principalmente a la adsorción reversible, lo cual se atribuye a la generación de especies TiO<sub>x</sub> recubriendo o decorando la base del cristal metálico soportado. La decoración de TiO<sub>x</sub> en la base del cristal soportado en TiO<sub>2</sub> tendría injerencia en la capacidad de transferencia del hidrógeno disociado del metal al soporte, provocando la disminución en el hidrógeno adsorbido en forma reversible.

En cuanto al efecto del contenido de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup>, es notable observar que la adición de 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 1% SiO<sub>2</sub> provoca una disminución en la capacidad de adsorción reversible (por gramo), la cual se va recuperando conforme se incrementa el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. Por otra parte, la adsorción irreversible se incrementa con el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, y por ende el porcentaje de dispersión metálica se incrementa también con el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. La adición de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> al TiO<sub>2</sub> para formular óxidos mixtos modifica propiedades estructurales y superficiales como lo indican los resultados de

caracterización fisicoquímica de DRX, RMN, TG-DTA y fisisorción de N<sub>2</sub>. Los resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> muestran que también existe un efecto en la dispersión del Pt soportado en los óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Los resultados de adsorción de hidrógeno indican que el Pt soportado en TiO<sub>2</sub> puro se dispersa en menor medida en comparación con los óxidos mixtos, y esto se atribuye a las diferencias en las propiedades superficiales del TiO<sub>2</sub> puro y de los óxidos mixtos [42].

Tabla 5.8 Capacidad específica de adsorción de H<sub>2</sub> de Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> reducidos a 300°C y 500°C

Catalizador	H <sub>2</sub> adsorbido μmoles/m <sup>2</sup> T <sub>RED</sub> = 300°C			H <sub>2</sub> adsorbido μmoles/m <sup>2</sup> T <sub>RED</sub> = 500°C		
	Total	Irrever.	Revers.	Total	Irrever.	Revers.
	Pt/TiO <sub>2</sub>	1.424	0.063	1.361	0.587	0.061
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	0.577	0.068	0.509	0.195	0.075	0.120
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	0.487	0.051	0.436	0.131	0.069	0.062
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	0.591	0.043	0.548	0.286	0.046	0.240
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	0.495	0.053	0.442	0.235	0.045	0.190
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	0.428	0.048	0.380	0.125	0.057	0.068
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	0.375	0.043	0.332	0.176	0.058	0.118

Los análisis de fisisorción de nitrógeno muestran que el área específica se incrementa conforme aumenta el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, teniendo el Pt mayor posibilidad de dispersión a mayor área específica. En contraparte, los resultados de quimisorción señalan que la presencia de cationes Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> en la superficie de los óxidos mixtos tendría mayor injerencia en la capacidad de adsorción reversible en comparación a la irreversible. El catalizador de Pt soportado en TiO<sub>2</sub> puro presenta una mayor capacidad específica de adsorción de H<sub>2</sub> (μmol/m<sup>2</sup>), la cual disminuye con la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> (Tabla 5.8), dados los efectos simultáneos de los promotores en el área específica BET y en

la quimisorción irreversible y reversible de H<sub>2</sub>. Al aumentar los contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> se observa el incremento de área específica BET asociado a un incremento de la dispersión %D (H<sub>2</sub> fuertemente adsorbido), atribuible a un mayor espacio para la dispersión del Pt; y en contraparte la presencia de los cationes Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> operan para la disminución de la capacidad de adsorción reversible (H<sub>2</sub> débilmente adsorbido), atribuible al efecto de los promotores en las propiedades fisicoquímicas del binomio metal-soporte, como son la generación de especies TiO<sub>x</sub> y la transferencia de carga entre el TiO<sub>2</sub> y el metal soportado [42-44].

## Referencias del Capítulo 5

1. R. Takahashi, S. Takenaka, S. Sato, T. Sodesawa, K. Ogura, K. Nakanishi: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94(1998)3161-3168.
2. S. Bu, C. Cui, X. Liu, Ling Bai: *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 43(2007)151-159.
3. J.-J. Cheng, D.-W. Wang: *J. Non-Cryst. Solids* 100(1988)288.
4. C. Anderson, A.J. Bard: *J. Phys. Chem. B* 101(1997)2611-2616.
5. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, V. Venturelli: *Catalysis Today* 41(1998)207.
6. S. Stork, H. Bretinger, W.F. Maier: *Applied Catalysis A* 174(1998)137.
7. Q. Xu, M.A. Anderson: *J. Am. Ceram. Soc.* 77(1994)1939.
8. C.J. Brinker, G.W. Scherer: *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Inc., USA, 1990.
9. Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis: *J. Catalysis* 149(1994)117.
10. H. Nakabayashi, K. Tokuhiko: *Bull. Kochi Nat. College Tech.* 33(1990)63.
11. E.Y. Kaneko, S.H. Pulcinelli, V. Teixeira da Silva, C.V. Santilli: *Applied Catalysis A* 235(2002)71.
12. H.K. Matralis, M. Ciardelli, M. Ruwet, P. Grange: *J. Catalysis* 157(1995)368.
13. Z.-Y Yuan, T.-Z. Ren, A. Vantomme, B.L. Su: *Chem. Mater* 16(2004)5096-5106.
14. Z. Liu, G.M. Crumbaugh, R.J. Davis: *J. Catalysis* 159(1996)83.
15. K.-i. Katsumata, Y. Kameshima, K. Okada, A. Yasumori: *Materials Research Bulletin* 39(2004)1131-1139.
16. S. Sivakumar, C.P. Sibub, P. Mukundan, P. Krishna Pillai, K.G.K. Warriar: *Materials Letters* 58(2004)2664-2669.
17. B. Hunsche, M. Vergöhl, A. Ritz: *Thin Solid Films* 502(2006)188-192.
18. a) J.M. Miller, L.J. Lakshmi: *J. Phys. Chem. B* 102(1998)6465; b) J.M. Miller, L.J. Lakshmi: *J. Mol. Catal. A* 144(1999)451.
19. M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux: *J. Mater. Chem.* 6(1996)1665.
20. X. Gao, I.E. Wachs: *Catalysis Today* 51(1999)233.
21. J.R. Sohn, H.J. Jang: *J. Catalysis* 132(1991)563.
22. C. Odenbrand, J. Brandin, G. Busca: *J. Catalysis* 135(1992)505.



23. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, H. Hattori: *New Solids Acids and Bases*; Elsevier; Amsterdam, 1989.
24. H. Nakabayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65(1992)914.
25. M.V. Juskelis, J.P. Slanga, T.G. Roberi, A.W. Peters: *J. Catalysis* 138(1992)391.
26. G. Bagnasco: *J. Catalysis* 159(1996)249.
27. A. Corma, S. Iborra: *Advances in Catalysis* 49(2006)239–302.
28. H. Hattori: *Chemical Reviews* 95(1995)537-558.
29. T. López, P. Bosch, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, E. López-Salinas, M.E Llanos: *Applied Catalysis A: General* 197 (2000) 107–117.
30. E.E. Ortiz Islas: *Síntesis y estudio de nuevos materiales preparados por el proceso sol-gel de titania modificada con diferentes iones*, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, 2005.
31. C. Lahousse, F. Maugé, J. Bachellier, J.-C. Lavalley: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91(1995)2907-2912.
32. G. Busca: *Catalysis Today* 41(1998)191-206.
33. M. C. Kung, H.H. Kung: *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 27(1985)425-460.
34. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, K. Tanabe: *J. Catalysis* 69(1981)434.
35. A. Gutierrez-Alejandre, M. González-Cruz, M. Trombetta, G. Busca, J. Ramírez: *Microporous and Mesoporous Mater.* 23(1998)265-275.
36. S.M. Jung, P. Grange: *App. Catalysis A: Gen.* 228(2002)65-73.
37. L. Spenadel, M. Boudart, *J. Phys. Chem.* 64(1960)204-207.
38. B. Sen, A. Vannice: *J. Catalysis* 130(1991)9-20.
39. S.-C. Chou, C.-T. Yeh, T.-H. Chang: *J. Phys. Chem. B* 101(1997)5828-5833.
40. G.L. Haller, D.E. Resasco: *Advances in Catalysis* 36(1989)173-235.
41. R. Burch in *Hydrogen Effects in Catalysis*, ed. Paál Z. Menon P.G., Dekker, New York, 1988, p. 173.
42. T.M. Salama, H. Hattori, H. Kita, K. Evitan, T. Tanaka: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(1993)2067-2073.
43. P. Mériaudeau, H. Ellestad, M. Dufaux, C. Naccache: *J. Catalysis* 75(1982)243-250.
44. J.M. Herrmann, M. Gravelle-Rumeau-Maillot, P.C. Gravelle: *J. Catalysis* 104(1987)136-146.

## 6. Resultados de la caracterización catalítica

### 6.1 Descomposición de alcoholes:

Se presentan los resultados de la evaluación catalítica de  $\text{TiO}_2$  y de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en la conversión catalítica de 2-propanol, 2-butanol y 1-butanol. Se cuantifican los efectos catalíticos de la composición de estos óxidos mixtos considerando las diferencias en las propiedades ácido-base en función de la naturaleza y contenido del catión adicionado al  $\text{TiO}_2$ . En el Anexo se incluye la memoria de cálculo de las velocidades de reacción para los tres alcoholes. Al estudiar tres tipos de alcoholes, se aprovecharon las diferencias en los mecanismos de reacción que presenta cada molécula y distinguir los efectos de la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$  (ver sección 2.5).

#### 6.1.1 Descomposición de 2-propanol

En la Tabla 6.1 se presentan las velocidades de reacción a  $200^\circ\text{C}$  para la conversión de 2-propanol sobre catalizadores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calcinados a  $500^\circ\text{C}$ . La velocidad de reacción por sitio activo (turnover frequency, TOF,  $\text{s}^{-1}$ ) fue calculada con base en la relación de la velocidad de reacción del 2-propanol ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dividida entre el número de sitios ácidos determinado como la capacidad de adsorción de amoníaco ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) de acuerdo con los experimentos de  $\text{NH}_3\text{-TPD}$ . El propileno fue el único producto de reacción para todos los catalizadores, lo cual señala un mecanismo tipo E1 para la reacción superficial del 2-propanol. Los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  presentan mayores velocidades de reacción y TOF que los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el mismo intervalo de contenido molar de catión (mmol de catión por gramo de catalizador). El incremento en la velocidad de deshidratación del 2-propanol en función del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  puede relacionarse

con la generación de sitios ácidos debida a las diferencias en la coordinación de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  con el Ti en la superficie. De acuerdo con los resultados de la caracterización de acidez mediante los experimentos de  $\text{NH}_3$ -TPD (Tablas 5.3 y 5.4), el incremento del número de sitios ácidos por gramo de catalizador ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ ) predice una mayor actividad en la deshidratación del 2-propanol para los catalizadores  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, es importante señalar que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  genera una disminución en la capacidad específica de adsorción de amoníaco ( $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$ ) en función del contenido de catión, obteniéndose una relación inversa entre velocidad de deshidratación de 2-propanol y el número específico de sitios ácidos. A pesar de la disminución del número específico de sitios ácidos, el TOF de la deshidratación del 2-propanol se incrementa con la adición de  $\text{Si}^{+4}$  ó  $\text{Al}^{+3}$ , indicando que la capacidad de conversión de cada sitio ácido se incrementa respondiendo al contenido y al tipo de catión.

Tabla 6.1 Velocidad de reacción y TOF para el 2-propanol a 200°C.

Catalizador	Contenido de Catión	Velocidad de Reacción	TOF x10 <sup>4</sup>
	mmol g <sup>-1</sup>	x10 <sup>10</sup> mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	mol·sitio <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>
TiO <sub>2</sub>	0.0	21.8	7.0
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	0.196	20.4	7.5
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	0.589	26.0	12.4
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	1.962	55.1	33.0
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	0.166	55.2	21.6
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	0.499	72.9	30.4
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	1.664	232.9	109.3

Estas diferencias en la actividad de la deshidratación del 2-propanol para cada sitio ácido en función del tipo de catión adicionado se pueden relacionar con la formación de una carga electrónica efectiva como resultado del balance de cargas en la superficie del catalizador [1]. Este balance de cargas toma en cuenta la valencia y el número de coordinación de los

cationes que conforman el óxido mixto. Así, se observa que la adición de Si (valencia +4, coordinación 4= +4/4) genera sitios ácidos con una mayor capacidad de conversión de 2-propanol que la adición de Al (valencia +3, coordinación 6= +3/6), resultando más efectivo para la deshidratación del 2-propanol el balance de carga en los óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

### 6.1.2 Descomposición de 1-butanol y 2-butanol

En las Tablas 6.2 y 6.3 se enlistan las velocidades de reacción y TOF para el 2-butanol y 1-butanol, respectivamente, a 200°C para los óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calcinados a 500°C. El cálculo del TOF se realizó de igual manera que para la deshidratación del 2-propanol, dividiendo la velocidad de reacción entre el número de sitios ácidos determinados por NH<sub>3</sub>-TPD.

En la conversión del 2-butanol los productos de reacción principales fueron los isómeros cis- y trans- del 2-buteno (deshidratación) para todos los catalizadores, con la formación de 1-buteno como subproducto (deshidratación e isomerización en la posición del doble enlace). Esto se presenta en superficies predominantemente ácidas con un mecanismo de reacción E1 [2,3].

Tabla 6.2 Velocidad de reacción y TOF para el 2-butanol a 200°C

Catalizador	Velocidad de reacción x10 <sup>10</sup> mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>	TOF x10 <sup>4</sup> mol·sitio <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	Velocidad de formación de productos x10 <sup>10</sup> mol·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup>		Relación 1-C <sup>=</sup> /2-C <sup>=</sup>
			1-buteno	2-buteno	
TiO <sub>2</sub>	64.7	20.7	13.4	51.3	0.26
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	89.0	32.8	19.0	70.0	0.27
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	87.1	41.5	15.4	71.7	0.22
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	173.6	104.0	40.6	133.0	0.31
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	156.1	61.2	35.1	121.0	0.29
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	293.2	122.2	66.2	227.0	0.29
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	635.0	298.1	128.0	507.0	0.25

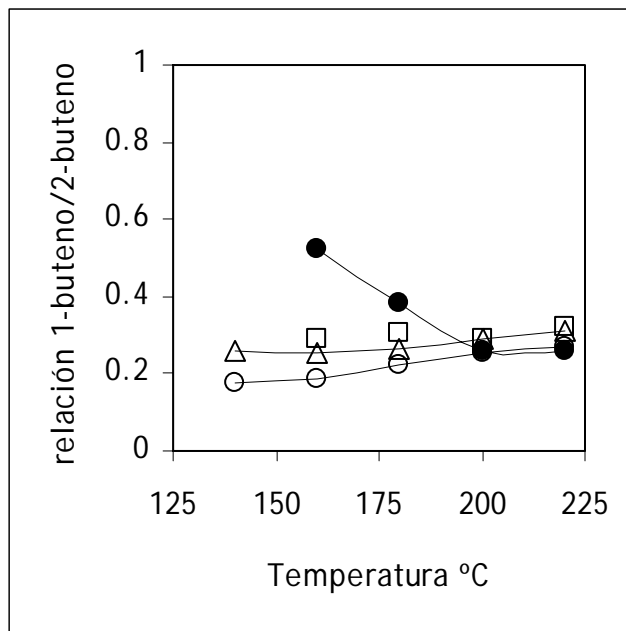


Fig. 6.1A Relación 1-buteno/2-buteno versus temperatura de reacción para la deshidratación de 2-butanol sobre catalizadores TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.  
 (●) TiO<sub>2</sub> puro (□) 1% SiO<sub>2</sub>, (Δ) 3% SiO<sub>2</sub>, (○) 10% SiO<sub>2</sub>.

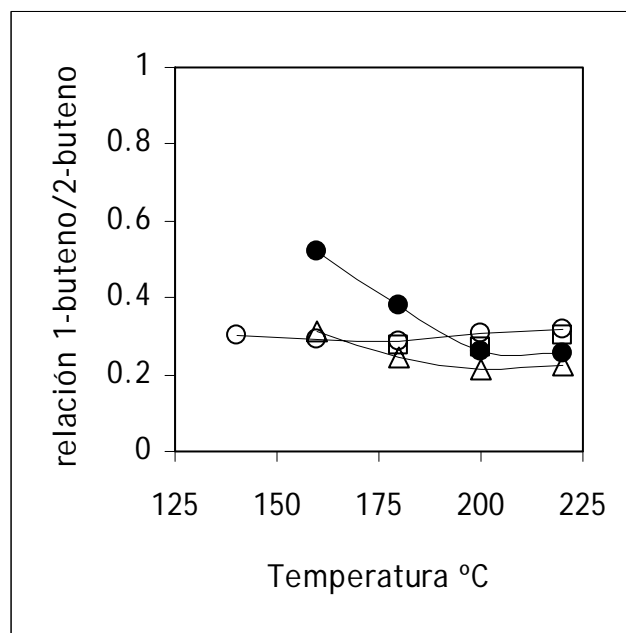


Fig. 6.1B Relación 1-buteno/2-buteno versus temperatura de reacción para la deshidratación de 2-butanol sobre catalizadores TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 (●) TiO<sub>2</sub> puro (□) 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Δ) 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la conversión de 2-butanol, las velocidades de formación de 1-buteno y 2-buteno se incrementan en función del contenido de  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$ , lo cual se asocia al incremento en el número de sitios ácidos por la adición de cationes. Se observa que la relación 1-buteno/2-buteno para la conversión de 2-butanol no es sensible al contenido ni al tipo de catión adicionado, permaneciendo prácticamente constante y menor a la unidad. Por otro lado, la temperatura de reacción no presenta efectos importantes en la selectividad de la conversión de 2-butanol (Figuras 6.1A y 6.1B), permaneciendo la relación 1-buteno/2-buteno menor a la unidad para todos los catalizadores. Estos resultados indican que la relación de mecanismos de eliminación e isomerización para la reacción del 2-butanol sobre los óxidos mixtos no es afectada por la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$ .

Tabla 6.3 Velocidad de reacción y TOF para el 1-butanol a 200°C

Catalizador	Velocidad de reacción $\times 10^{10}$ $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	TOF $\times 10^4$ $mol \cdot sitio^{-1} \cdot s^{-1}$	Velocidad de formación de productos $\times 10^{10}$ $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$		Relación $1-C^= / 2-C^=$
			1-buteno	2-buteno	
TiO <sub>2</sub>	1.12	0.36	0.58	0.54	1.08
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	0.67	0.25	0.28	0.39	0.73
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	0.57	0.27	0.26	0.31	0.84
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	1.06	0.64	0.80	0.26	3.15
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	0.99	0.39	0.54	0.45	1.18
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	1.57	0.65	1.06	0.51	2.07
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	6.00	2.82	3.88	2.12	1.83

La velocidad de reacción y el TOF en la conversión del 1-butanol son menores en comparación con la conversión del 2-butanol, indicando una menor interacción del alcohol primario con la superficie de los catalizadores en comparación con el alcohol secundario. De acuerdo a los resultados listados en la Tabla 6.3 la selectividad en la conversión de 1-butanol es sensible al tipo y al contenido del catión, así como a la temperatura de reacción (Figuras 6.2A y 6.2B). La distribución de productos de reacción a 200°C señala que una

parte sustancial del 1-buteno formado (primer producto de reacción) reacciona para formar 2-buteno por isomerización, indicando un mecanismo E1 propio de superficies ácidas [3,4]. Se observa un incremento en las velocidades de formación de 1-buteno y 2-buteno a 200°C en función del contenido de Si (Tabla 6.3). Este incremento en la actividad de ambos productos de reacción se relaciona con la generación de sitios ácidos promotores de la conversión de 1-butanol debida a la adición del Si. En la Figura 6.2A se observa la dependencia de la relación entre productos de eliminación e isomerización con la temperatura de reacción. Para el TiO<sub>2</sub> puro, la eliminación (formación de 1-buteno) se ve favorecida sobre la isomerización (formación de 2-buteno) conforme se incrementa la temperatura de reacción [5-7], señalando que el mecanismo de reacción superficial se desplaza de la ruta E1 (función ácida) hacia el E1cB (función anfótera). La variación en la relación 1-buteno/2-buteno en función del contenido de Si muestra que existe dependencia de la selectividad de la reacción entre deshidratación e isomerización con la temperatura de reacción, modificando el desempeño ácido-base original del TiO<sub>2</sub> puro conforme se adiciona Si al óxido mixto [4,8]. Esto significa que no sólo se incrementa el número de sitios activos para la conversión del 1-butanol conforme se adiciona Si, sino que al mismo tiempo se modifica la funcionalidad ácido-base de la superficie catalítica para incrementar la actividad en la isomerización en función del contenido de Si y de la temperatura de reacción. La adición de Al<sup>+3</sup> presenta un comportamiento contrario respecto al observado en la adición de Si. La velocidad de reacción y el TOF del 1-butanol a 200°C para catalizadores con 1% y 3% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 6.3) son menores en comparación con el TiO<sub>2</sub> puro, además de presentar valores para la relación 1-buteno/2-buteno menores a la unidad. Sólo para el catalizador con 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa un incremento en la actividad para la conversión del alcohol primario.

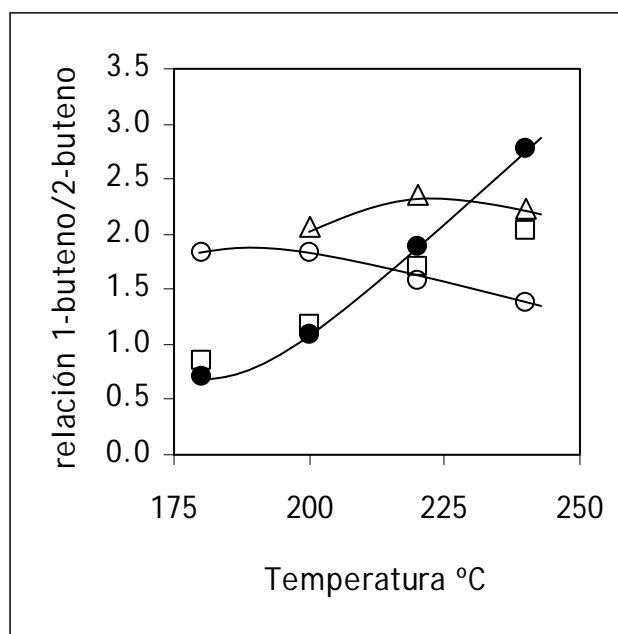


Fig. 6.2A Relación 1-buteno/2-buteno versus temperatura de reacción para la deshidratación de 1-butanol sobre catalizadores TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

(●) TiO<sub>2</sub> puro, (□) 1% SiO<sub>2</sub>, (Δ) 3% SiO<sub>2</sub>, (○) 10% SiO<sub>2</sub>.

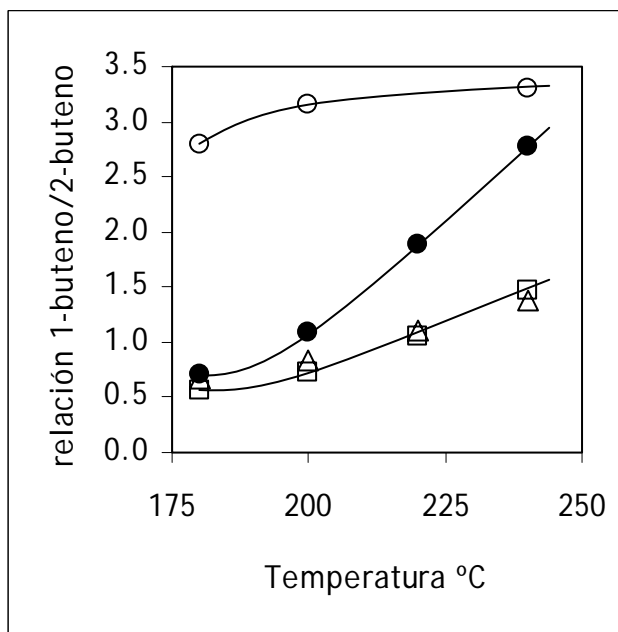


Fig. 6.2B Relación 1-buteno/2-buteno versus temperatura de reacción para la deshidratación de 1-butanol sobre catalizadores TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(●) TiO<sub>2</sub> puro (□) 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Δ) 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (○) 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



La Figura 6.2B muestra el efecto de la temperatura de reacción en la relación 1-buteno/2-buteno para los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , observándose que el valor de la relación se incrementa con la temperatura para todos los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , indicando que la deshidratación (E1cB) se favorece sobre la isomerización (E1) conforme aumenta la temperatura de reacción, siendo el caso contrario al observado con los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Los resultados de la conversión de 1-butanol muestran un comportamiento contradictorio si se comparan con el incremento en la relación acidez/basicidad debida a la adición de  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$ . Por un lado la adición de Si incrementa la relación acidez/basicidad de acuerdo a los resultados del  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  y genera sitios activos que promueven la conversión del 1-butanol, y por otro lado la adición de  $\text{Al}^{+3}$  también incrementa la relación acidez/basicidad, pero la conversión de 1-butanol se inhibe, sobre todo en los catalizadores con 1% y 3% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Estas diferencias en el desempeño catalítico en la conversión del 1-butanol pueden relacionarse con diferencias en el tipo de sitios ácidos (Lewis y Brønsted) generados por la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  (de acuerdo a los resultados de termodesorción de piridina, Sección 5.7) y con diferencias en el efecto de distribución de carga de acuerdo al tipo y contenido de los cationes adicionados al  $\text{TiO}_2$ .

### **6.1.3 Efecto del tamaño promedio de cristal de anatasa en la velocidad de deshidratación de alcoholes**

La Figura 6.3 muestra el efecto del tamaño promedio del cristal de anatasa en el TOF para la conversión del 2-propanol, 2-butanol y 1-butanol, para los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  calcinados a  $500^\circ\text{C}$ . Como se señala en el capítulo de caracterización fisicoquímica de los catalizadores, el tamaño de cristal de anatasa del  $\text{TiO}_2$  disminuye con el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

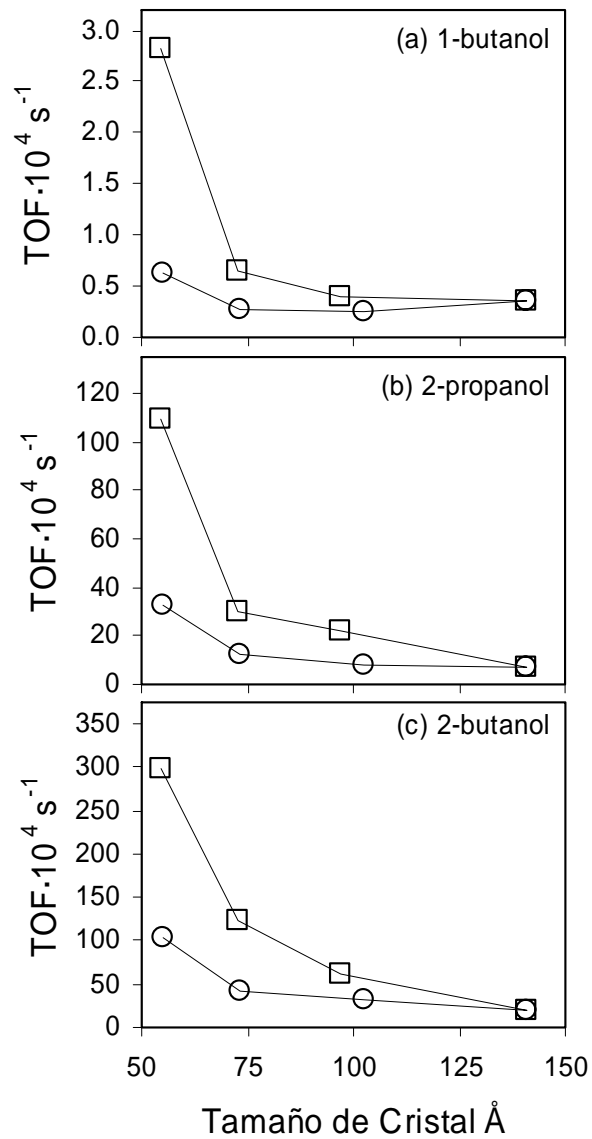


Figura 6.3 Efecto del tamaño de cristal de anatasa (Tabla 5.2) en la descomposición de 1-butanol, 2-propanol y 2-butanol, para catalizadores calcinados a 500°C, T<sub>R</sub>=200°C (□) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (○) TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El cambio en las propiedades ácido-base en función del tamaño de cristal se ha relacionado con efectos de borde del cristal, como son la formación de vacancias de oxígeno o de catión en el borde [9-11]. Se observa que la respuesta de la actividad en la conversión de los alcoholes en función del tamaño de cristal de anatasa es más relevante para los catalizadores con SiO<sub>2</sub> que para los catalizadores con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con tamaño de cristal de anatasa superior a  $100\text{\AA}$  la conversión de los alcoholes es insensible al tamaño de cristal de anatasa, mientras que los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  presentan una ligera respuesta conforme disminuye el tamaño de cristal. Esto indica que la conversión de los alcoholes es más sensible al tipo de catión adicionado al  $\text{TiO}_2$  que al efecto del tamaño del cristal de anatasa. En consecuencia, se puede afirmar que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  generan sitios ácidos ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) en función del contenido de catión, a la vez que disminuye el tamaño de cristal de anatasa y en consecuencia se incrementa la formación de bordes de cristal; sin embargo, la respuesta de la actividad en la conversión de alcoholes en función del tamaño de cristal muestra que la adición de Si genera sitios activos con una mayor capacidad de conversión de los alcoholes que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  en un mismo intervalo de tamaño de cristal de anatasa. Es interesante observar que para un tamaño de cristal de anatasa inferior a  $100\text{\AA}$  la respuesta de la actividad en la conversión de alcoholes deja de ser insensible al tamaño de cristal, siendo mayor la respuesta de la actividad para la adición de Si en comparación con la adición de  $\text{Al}^{+3}$ . Las diferencias en la coordinaciones de  $\text{Al}^{+3}$  y Si adicionados al  $\text{TiO}_2$  se pueden relacionar con efectos de carga superficial que genera la adición de los cationes, y dicho efecto de carga superficial puede sumarse al efecto del borde del cristal como en el caso del  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , o no sumarse como en el caso del  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### **6.1.4 Efecto del contenido de catión adicionado en la actividad de deshidratación de alcoholes**

En la Figura 6.4 se muestra el comportamiento del TOF para la conversión de los alcoholes en función del contenido molar de catión adicionado al  $\text{TiO}_2$  (mmol de catión por gramo de catalizador).

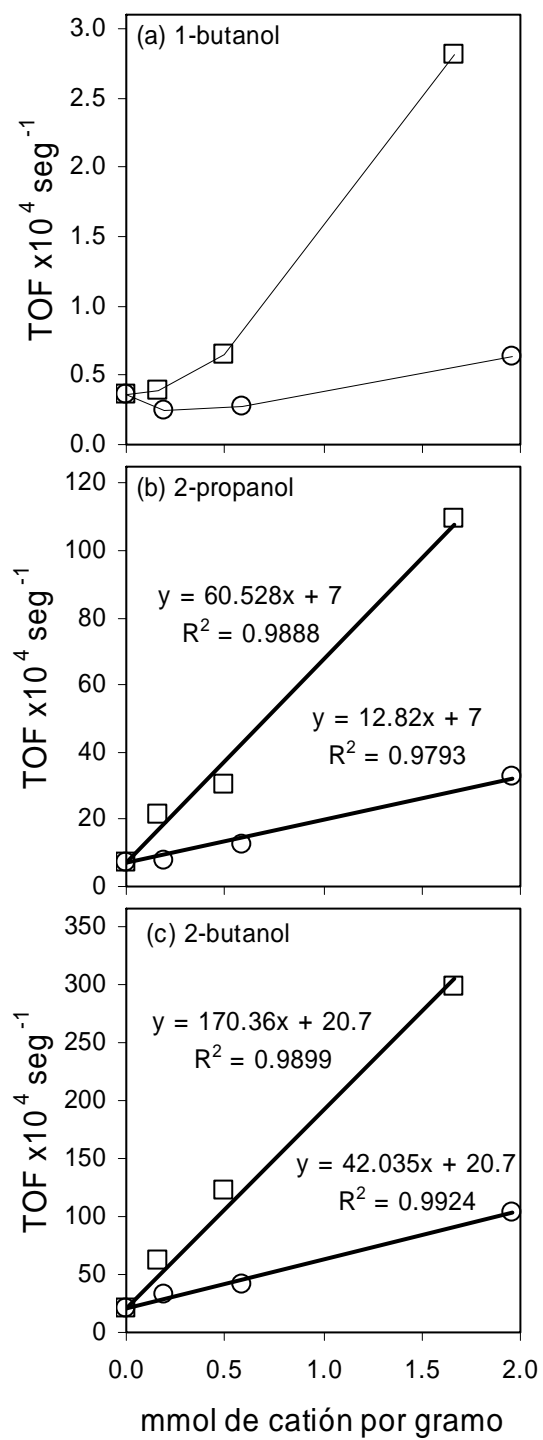


Figura 6.4 Efecto del contenido de Al<sup>+3</sup> ó Si<sup>+4</sup> en la descomposición de 1-butanol, 2-propanol y 2-butanol, para catalizadores calcinados a 500°C, T<sub>R</sub>=200°C:  
 (□) TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (○) TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se observa una tendencia lineal para el TOF en la conversión de los alcoholes secundarios (2-propanol y 2-butanol) mientras que la tendencia para el TOF en la conversión del 1-butanol no es lineal. Se hace hincapié en observar que la respuesta del TOF en la conversión de alcoholes en función del contenido molar de catión adicionado es mayor para el Si en comparación con el  $Al^{+3}$ , indicando un papel importante de las características del catión adicionado al modificar el desempeño catalítico del  $TiO_2$ . La tendencia lineal del TOF en función del contenido molar de catión para los alcoholes secundarios, sugiere que la actividad de descomposición de estos alcoholes es proporcional al contenido molar de catión. La velocidad de reacción en la conversión de alcoholes secundarios es proporcional a la concentración de moléculas de alcohol adsorbidas en la superficie  $[A \cdot S]$ , y por lo tanto proporcional al número de sitios ácidos  $C_S$ , considerando que la superficie del catalizador se encuentra saturada con moléculas de alcohol adsorbidas:

$$-r_A = k_o \alpha_M [A \cdot S] = k_o \alpha_M C_S = (k_o + k_M) C_S \quad (1)$$

$$\alpha_M = 1 + k_M/k_o \quad (2)$$

Donde  $k_o$  es la constante cinética para el  $TiO_2$  puro y  $k_M$  es el incremento en la constante cinética relacionada con el efecto promotor en la conversión de alcoholes secundarios al adicionar el catión M. Así,  $\alpha_M$  se define como el factor de incremento en la actividad catalítica. El cociente de la velocidad de reacción y la concentración de sitios ácidos otorga el TOF:

$$\boxed{-r_A/C_S = TOF = k_o \alpha_M = k_o + k_M} \quad (3)$$

Es decir,  $\alpha_M = TOF/TOF_o$ . El valor de la constante cinética  $k_o$  no se modifica por la adición del catión, y  $k_M$  tendría una relación lineal con el contenido molar de catión adicionado,  $[M]$ :

$$k_M = m[M] \quad (4)$$

De la combinación de las ecuaciones (3) y (4) se obtiene la expresión que describe la tendencia lineal del TOF para la descomposición de alcoholes secundarios en función del contenido molar de catión adicionado:

$$\text{TOF} = k_0 + m[M] \quad (5)$$

Donde  $m$  corresponde a la pendiente de la recta obtenida de la correlación lineal (ver Figuras 6.4b y c). La aplicación de este modelo a los resultados de velocidad de reacción y TOF en la deshidratación de los alcoholes secundarios permite evaluar del efecto de la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  en la promoción de la actividad catalítica de la superficie, considerando dos contribuciones: la primera relacionada con la conversión del alcohol sobre una superficie que opera con sitios ácidos como si se tratase de  $\text{TiO}_2$  puro ( $k_0C_S$ ), y la segunda contribución relacionada con el incremento en la actividad catalítica de los sitios ácidos debida a la adición del catión ( $k_M C_S$ ).

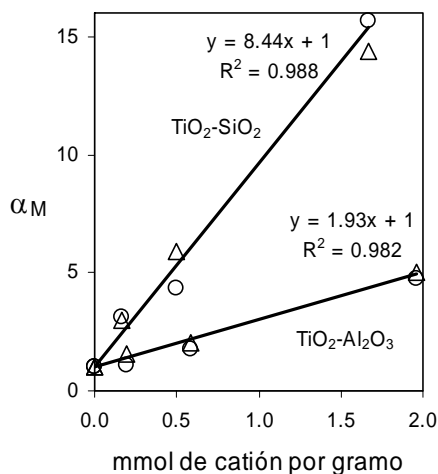


Figura 6.5 Efecto del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el factor de incremento de actividad en la deshidratación de alcoholes secundarios, sobre catalizadores calcinados a  $500^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{REAC}}=200^\circ\text{C}$ : (○) 2-propanol (△) 2-butanol

La Figura 6.5 muestra en efecto del contenido de catión ( $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ ) en el factor de incremento de actividad  $\alpha_M$  para la conversión del 2-propanol y del 2-butanol. Es interesante observar que la adición de  $\text{Al}^{+3}$  o  $\text{Si}^{+4}$  genera la misma tendencia lineal para ambos alcoholes secundarios. Esto significaría que la correlación de  $\alpha_M$  con el contenido molar de catión sería prácticamente la misma para ambos alcoholes secundarios (2-propanol y 2-butanol). Por otra parte,  $\alpha_M$  es dependiente del tipo de catión adicionado ( $\text{Si}^{+4}$  ó  $\text{Al}^{+3}$ ), siendo  $\alpha_M$  un factor de incremento de la actividad directamente relacionado con el efecto promotor de cada catión adicionado al  $\text{TiO}_2$ , y que aplica por igual para la deshidratación del 2-propanol y del 2-butanol, los cuales llevan a cabo la reacción en la superficie del catalizador con un mismo mecanismo (E1). De acuerdo con la Figura 6.6, la correlación lineal entre  $\alpha_M$  y el contenido molar de catión  $[\text{M}]$  adicionado al  $\text{TiO}_2$  se escribe:

$$\boxed{\alpha_M = [\text{M}]/\delta_M + 1} \quad (6)$$

Donde  $\delta_M$  corresponde al contenido molar de cation M necesario para alcanzar o generar un valor para el factor de incremento de la actividad de  $\alpha_M=2$ . Significa que para un catalizador de  $\text{TiO}_2$  al cual se le ha adicionado el catión M con un contenido molar  $[\text{M}]=\delta_M$ , dicho catalizador tendría dos veces la actividad correspondiente a la del  $\text{TiO}_2$  puro en la conversión de alcoholes secundarios. Es importante señalar que  $\delta_M$  no significa el contenido molar de catión necesario para generar el doble del número de sitios ácidos respecto del  $\text{TiO}_2$  puro, sino el contenido molar de catión necesario para alcanzar el doble de la capacidad de cada sitio ácido para convertir una molécula de alcohol respecto de la capacidad del  $\text{TiO}_2$  puro. Así, los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  necesitan  $\delta_{\text{Al}}=1/1.93=0.518$  mmol/g de  $\text{Al}^{+3}$ , y los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  necesitan  $\delta_{\text{Si}}=1/8.44=0.118$  mmol/g para

alcanzar un incremento del 100% en la actividad en la deshidratación de alcoholes secundarios respecto de la actividad del TiO<sub>2</sub> puro. La igualdad de valores entre  $\alpha_{Al}$  y  $\alpha_{Si}$  puede lograrse con diferentes pares de valores de contenidos molares de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup>. A partir de la ecuación (6):

$$[Al]^E/\delta_{Al}+1 = [Si]^E/\delta_{Si}+1 \quad (7)$$

Donde  $[Al]^E$  y  $[Si]^E$  son los contenidos molares de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> con los cuales se logra que los factores sean iguales,  $\alpha_{Al} = \alpha_{Si}$ . Así:

$$[Al]^E/\delta_{Al} = [Si]^E/\delta_{Si} \quad (8)$$

$$[Si]^E/[Al]^E = \delta_{Si}/\delta_{Al} = 0.118/0.518 = 0.228 \quad (9)$$

$$\boxed{\delta_{Al}/\delta_{Si} = 4.39} \quad (10)$$

El resultado de la ecuación (9) indica que la adición de Si al TiO<sub>2</sub> requiere sólo del 22.8% del contenido molar de Al<sup>+3</sup> para lograr que ambos catalizadores alcancen el mismo incremento en la actividad,  $\alpha_{Al}=\alpha_{Si}$ . En otras palabras, de acuerdo con la ecuación (10) los catalizadores TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> necesitan 4.4 átomos de Al<sup>+3</sup> para lograr el mismo incremento en la actividad de deshidratación de alcoholes secundarios que un catalizador TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> al que se le agrega un solo átomo de Si. La ecuación  $\alpha_{Al}=\alpha_{Si}$  implica que:

$$(TOF_{Al})^E = (TOF_{Si})^E \quad (11)$$

$$\{(-r_A/C_S)_{Al}\}^E = \{(-r_A/C_S)_{Si}\}^E \quad (12)$$

Las ecuaciones (11) y (12) significan la misma actividad en la deshidratación de los alcoholes secundarios pero no la misma velocidad de reacción, debido a que la adición de  $[Al]^E$  y  $[Si]^E$  en TiO<sub>2</sub> no generan el mismo número de sitios ácidos para ambos óxidos mixtos. De acuerdo con la Figura 6.5, la adición de una milimol de Si por gramo de catalizador otorga un factor de incremento de la actividad de  $\alpha_{Si} = 9.44$ , mientras que la



adición de una milimol de  $Al^{+3}$  por gramo de catalizador otorga  $\alpha_{Al} = 2.93$ . Lo anterior significa que la actividad de los sitios ácidos del  $TiO_2$  puro (correspondiente al valor de la constante cinética  $k_0$ ) es incrementada poco más de nueve veces por la adición de  $[Si]=1$  mmol/g, y es incrementada cerca de tres veces por la adición de  $[Al]=1$  mmol/g. Estas diferencias en el efecto promotor entre el  $Si^{+4}$  y el  $Al^{+3}$  señalan que la adición de cationes no sólo incrementa el número de sitios ácidos sino que además modifican la capacidad de cada sitio ácido para convertir una molécula de alcohol secundario. Siendo reacciones con un mecanismo de reacción superficial del tipo eliminación E1, el paso limitante de la reacción es la formación del ion carbenio a partir de la molécula de alcohol adsorbida sobre los sitios ácidos. Entonces, el incremento en la actividad por la adición de cationes  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  se pueden relacionar con un incremento en la capacidad de formación del ion carbenio asociado a la modificación del balance de carga electrónica entre la molécula de alcohol y el sitio ácido. Así, la adición de Si genera sitios ácidos con un balance de carga más efectivo en la formación del ion carbenio que los sitios generados por la adición de  $Al^{+3}$ . Estas diferencias en las propiedades electrónicas de los sitios ácidos para los óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$  pueden asociarse a la relación entre la valencia y el número de coordinación para cada catión ( $Si = +4/4$  y  $Al = +3/6$ ) y su interacción dentro del  $TiO_2$ .

La expresión de la velocidad de reacción de la ecuación (1) se puede escribir:

$$-r_A = k_0 \alpha_M \alpha_N C_{S_0} \quad (13)$$

Donde  $C_{S_0}$  es la densidad de sitios ácidos para el  $TiO_2$  puro, y  $\alpha_N = C_S/C_{S_0}$  es el coeficiente de contribución de la adición del catión M en la densidad de sitios ácidos. Reordenando la expresión (13):

$$-r_A = \alpha_M \alpha_N (k_0 C_{S_0}) = \alpha_M \alpha_N (-r_{A_0}) \quad (14)$$

$$\boxed{(-r_A/-r_{A0}) = \alpha_M \alpha_N} \quad (15)$$

La ecuación (15) indica que la velocidad relativa  $(-r_A/-r_{A0})$  se determina como el producto de dos contribuciones. Es decir, la adición de promotor M provoca un cambio en la velocidad de reacción en dos vertientes: el cinético ( $\alpha_M$ ) y la densidad de sitios ( $\alpha_N$ ). Esta expresión es importante, debido a que indica que la promoción de la velocidad de reacción en la descomposición de alcoholes asociada a la adición de un promotor M, responde no sólo al cambio en el número de sitios ácidos, sino también al efecto que en la velocidad de reacción por sitio activo de la molécula de alcohol adsorbida tiene la adición del promotor. Por ello, la interpretación de los resultados del efecto de la adición de promotor en la velocidad de descomposición de alcoholes debe tomar en cuenta ambas vertientes, cinética y densidad de sitios.

En la Tabla 6.3A se enlistan los valores de los coeficientes de contribución de la densidad de sitios y de la contribución cinética por la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  junto con los valores de las velocidades relativas para la descomposición de los alcoholes secundarios. Se observa que la adición de cationes al  $TiO_2$  genera un compromiso entre los valores de  $\alpha_N$  y  $\alpha_M$ . La adición de cationes provoca una disminución en la densidad de sitios ácidos, al mismo tiempo que promueve la velocidad de reacción por sitio activo de la molécula de alcohol adsorbida. También se observa que la disminución en la densidad de sitios es muy similar para la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$ , y que la diferencia principal en el efecto promotor es cinético ( $\alpha_M$ ), siendo mayor para el Si en comparación con  $Al^{+3}$ .

Tabla 6.3A Valores de los coeficientes de la densidad de sitios  $\alpha_N$  y de contribución cinética  $\alpha_M$  y velocidades relativas de descomposición de alcoholes secundarios.

	$\alpha_N$	2-propanol $\alpha_M$	2-butanol $\alpha_M$	2-propanol $-r_A/-r_{A0}$	2-butanol $-r_A/-r_{A0}$
TiO <sub>2</sub>	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	0.87	1.08	1.58	0.94	1.37
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	0.67	1.77	2.00	1.18	1.34
TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	0.54	4.72	5.01	2.55	2.70
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	0.82	3.10	2.95	2.54	2.42
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	0.77	4.35	5.89	3.35	4.54
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	0.68	15.65	14.36	10.64	9.76

## 6.2 Reacción a Temperatura Programada de 2-propanol

Las Figuras 6.6A, 6.6B y 6.6C muestran la distribución de productos de reacción de la conversión de 2-propanol a temperatura programada (10°C/min), para catalizadores de TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub> con 10% SiO<sub>2</sub> y 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 500°C. El principal producto de reacción fue el propileno, una traza de acetona se detectó para todos los catalizadores. Estos resultados sugieren que la vía de reacción predominante sea el mecanismo E1 de eliminación, en concordancia con los resultados reportados para la reacción de deshidratación de 2-propanol. Sin embargo, la presencia de algunas trazas de productos de deshidrogenación (acetona) indica la acción de algunos sitios que funcionan con un mecanismo de eliminación E1cB. Adicionalmente, se observa que la adición de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> modifica la evolución térmica de la reacción de 2-propanol. Se obtiene un punto de encendido (denominado *light-off* en inglés) a una temperatura específica para cada material. La adición de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> modifica la forma de la curva del consumo del 2-propanol como función de la temperatura, y también provoca una disminución en la temperatura donde se ubica el punto de inflexión. El punto de encendido para el TiO<sub>2</sub> puro se encuentra *ca.* 225°C, mientras que para el catalizador con Si presenta dicho punto *ca.* 175°C y el catalizador con Al<sup>+3</sup> en *ca.* 190°C. Estos cambios en la dependencia de la conversión del 2-propanol con la temperatura pueden relacionarse con diferencias en el número y en la fuerza de los sitios ácidos para cada catalizador. La disminución en la temperatura del punto de encendido para los catalizadores con Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> indica una mayor conversión a menor temperatura en comparación con el TiO<sub>2</sub> puro, indicando que el mecanismo de conversión superficial de la molécula de alcohol como función de la temperatura de reacción se ve favorecido con la adición de cationes.

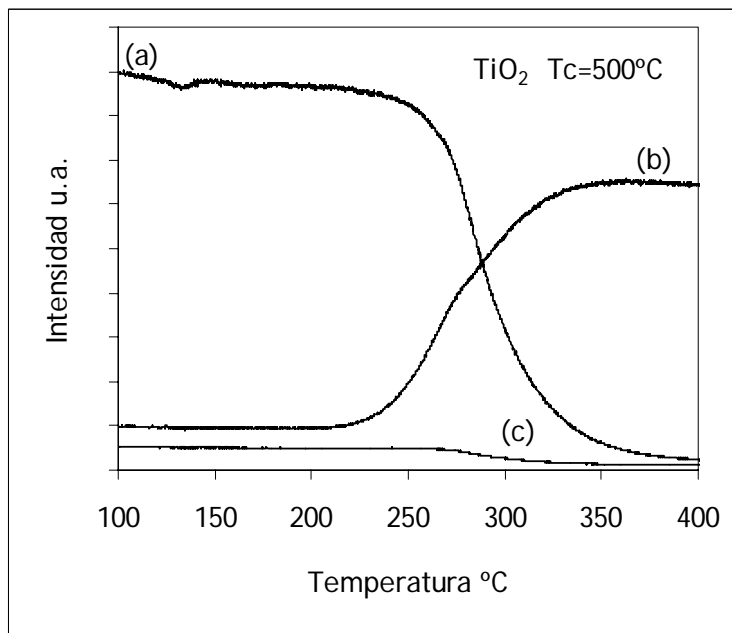


Fig. 6.6A. Distribución de productos para la conversión de 2-propanol a temperatura programada sobre  $\text{TiO}_2$  puro calcinado a  $500^\circ\text{C}$ :  
 (a) 2-propanol, (b) propileno, (c) acetona.

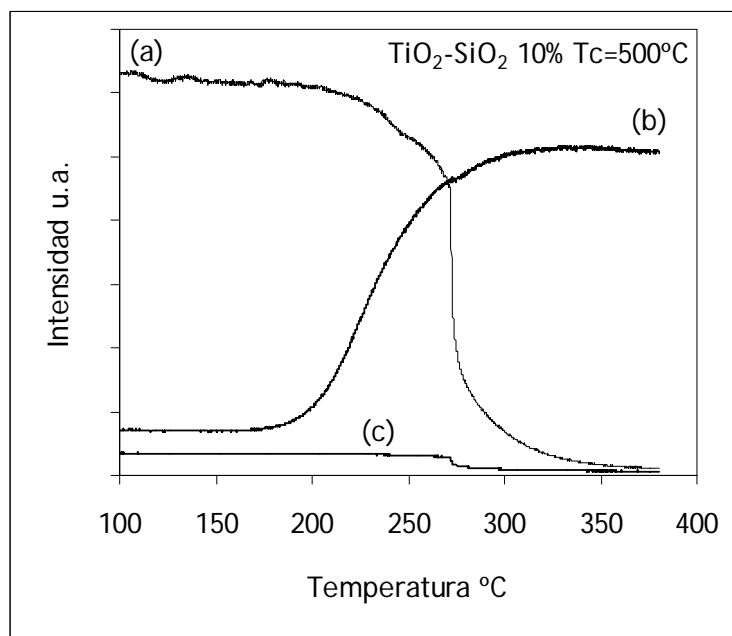


Fig. 6.6B. Distribución de productos para la conversión de 2-propanol a temperatura programada sobre  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  10% calcinado a  $500^\circ\text{C}$ :  
 (a) 2-propanol, (b) propileno, (c) acetona.

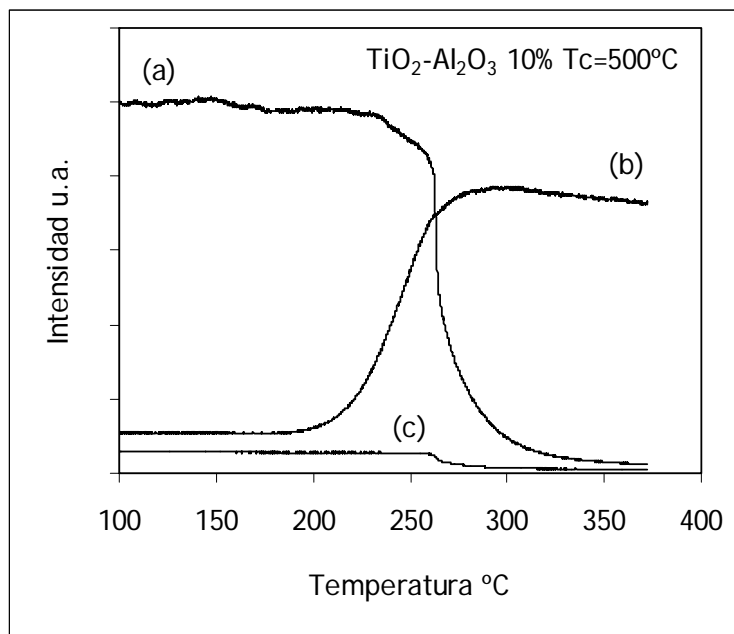


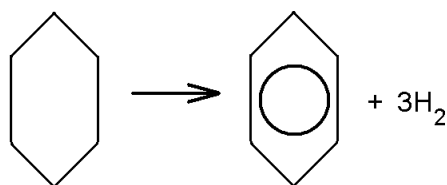
Fig. 6.6C Distribución de productos para la conversión de 2-propanol a temperatura programada sobre TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% calcinado a 500°C:  
(a) 2-propanol, (b) propileno, (c) acetona.

### 6.3 Hidrogenación y deshidrogenación sobre catalizadores de Ni soportado

A partir de esta sección, se presentan los resultados de actividad catalítica para catalizadores metálicos soportados en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . En la sección 6.3.1 y 6.3.2 se reportan los resultados de la caracterización catalítica de 2% peso de Ni soportado en la deshidrogenación de ciclohexano y en la hidrogenación de fenilacetileno, resaltando el efecto de la composición del soporte en el fenómeno de interacción metal soporte fuerte. En las secciones 6.4 y posteriores, se presentan los resultados de caracterización catalítica de 1% peso de Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , en la conversión de n-heptano y en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno.

#### 6.3.1 Deshidrogenación de ciclohexano en catalizadores de Ni

En la deshidrogenación de ciclohexano, se probaron catalizadores de 2 % peso de Ni soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  3% y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  3% y reducidos a 300°C, 400°C y 500°C para corroborar la presencia del efecto de interacción metal-soporte fuerte (SMSI), y el efecto de la presencia de  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$  en dicha interacción [12].



El fenómeno SMSI en catalizadores Ni/ $\text{TiO}_2$ , como en otros metales de transición soportados, se asocia con la formación de especies del tipo  $\text{TiO}_x$  en la superficie del catalizador, a través de un proceso de reducción del soporte [13-15]. En la Figura 6.7 se grafica velocidad de reacción de deshidrogenación de ciclohexano contra la temperatura de

reducción para catalizadores de Ni/TiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Ni/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> con 3% peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3% peso de SiO<sub>2</sub> respectivamente. Los tres catalizadores alcanzan un máximo de actividad a una temperatura de reducción de 400°C, para después presentar una evidente disminución en la actividad al reducir los catalizadores a 500°C. Este es el comportamiento característico de la interacción metal soporte fuerte. La actividad de los catalizadores reducidos a 400°C se denomina de Baja Temperatura de Reducción (LTR) y la actividad de los catalizadores reducidos a 500°C y que presentan los efectos del SMSI se denomina de Alta Temperatura de Reducción (HTR). En la Tabla 6.4 se enlistan las velocidades de reacción en la deshidrogenación de ciclohexano a 300°C, 400°C y 500°C, así como la relación de actividades a baja y alta temperatura de reducción,  $R_{LTR}/R_{HTR}$ , como una medida del efecto del SMSI.

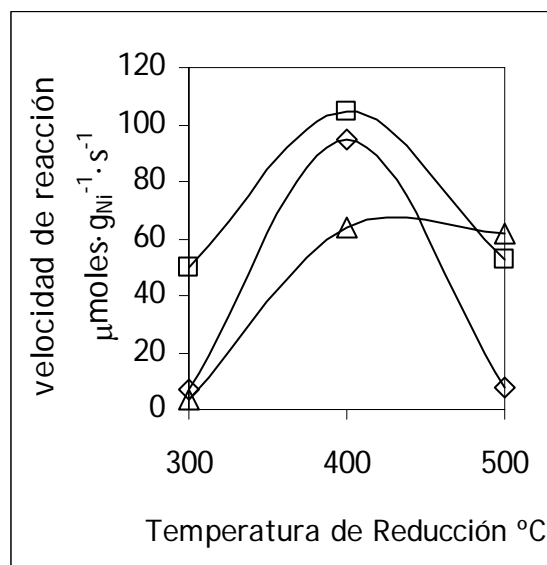


Figura 6.7 Efecto de la temperatura de reducción en la velocidad de reacción de deshidrogenación de ciclohexano. Temperatura de reacción 300°C.  
 (◇)Ni/TiO<sub>2</sub>, (□)Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% (△)Ni/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 3%.



Tabla 6.4 Efecto de la temperatura de reducción en la actividad de la deshidrogenación de ciclohexano a 300°C. Valor de la relación  $R_{LTR}/R_{HTR}$ .

Catalizador	Velocidad de Reacción micromol·g <sub>Ni</sub> <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>			relación de actividades $R_{LTR}/R_{HTR}$
	Temperatura de Reducción			
	300°C	400°C	500°C	
Ni/TiO <sub>2</sub>	6.8	94.6	7.6	12.40
Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49.5	104.7	52.7	1.99
Ni/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	3.5	64.0	61.6	1.04

El efecto de interacción metal soporte fuerte se manifiesta en los tres catalizadores, sin embargo la disminución en la actividad catalítica es notoriamente menor cuando al soporte ha sido adicionado Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup>, en comparación con el soporte de TiO<sub>2</sub> puro. Esto significa que la adición de los cationes disminuyen en un orden de magnitud los efectos de SMSI del TiO<sub>2</sub> en la velocidad de reacción.

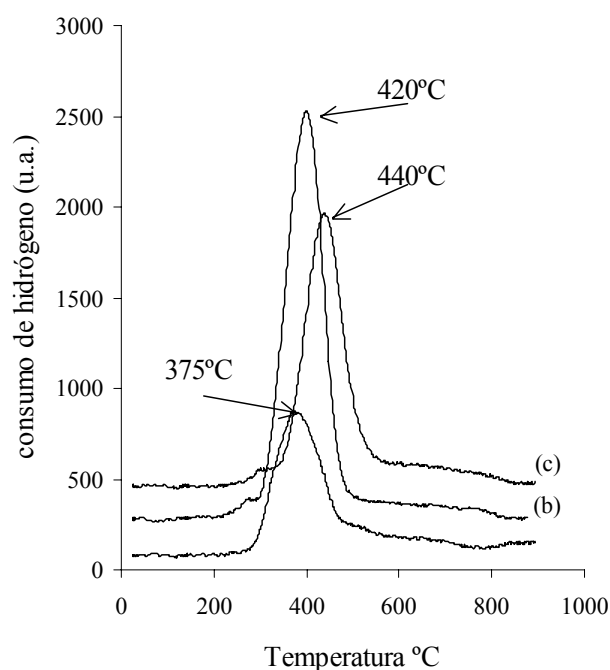
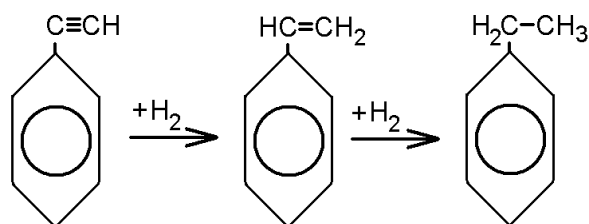


Figura 6.8 Reducción a temperatura programada para catalizadores de 2% Ni.  
a) Ni/TiO<sub>2</sub>, b) Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% c) Ni/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 3%.

En la Figura 6.8 se presentan las reducciones a temperatura programada (TPR) para los catalizadores de NiO soportado. Se observa el efecto de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en la evolución termoquímica de la reducción del NiO soportado, con un desplazamiento a mayor temperatura del máximo de la señal de reducción para los catalizadores soportados en óxidos mixtos, así como notables diferencias en las áreas bajo las curvas de los TPR. Esto evidencia que la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en la red de  $\text{TiO}_2$  modifica la interacción del soporte con el NiO soportado, necesitando un mayor suministro energético para llevar a cabo la transformación termoquímica en atmósfera reductora, y modificando a su vez el desempeño catalítico del Ni en la deshidrogenación. Las propiedades electrónicas del  $\text{TiO}_2$  se modifican ante la presencia de un cation con valencia y coordinación distinta, por lo que las propiedades semiconductoras del  $\text{TiO}_2$  se ven alteradas. Se ha reportado que la interacción de metales de transición soportados en  $\text{TiO}_2$  incrementa el consumo de hidrógeno en la reducción a temperatura programada [13], asociando este fenómeno a un incremento de la capacidad de reducción del  $\text{TiO}_2$  en la vecindad con la interfase metal-soporte, lo cual estaría relacionado con las diferencias en el consumo de hidrógeno conforme se adiciona  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al soporte. Un efecto asociado a la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  es el incremento en el área específica BET, lo que implicaría una mayor dispersión del Ni y un mayor área de contacto metal-soporte durante el proceso de reducción del NiO, asociando un mayor consumo de hidrógeno con una mejor dispersión del NiO y el incremento en la temperatura de reducción con una mayor interacción metal-soporte para los óxidos mixtos en comparación con el soporte de  $\text{TiO}_2$  puro [16,17].

### 6.3.2 Hidrogenación de fenilacetileno en catalizadores de Ni

En la hidrogenación de fenilacetileno, se probaron catalizadores de 2 % peso de Ni soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  3% y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  3%, reducidos a  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$  para evaluar el efecto de interacción metal-soporte fuerte (SMSI) y el efecto de la presencia de  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$  en la actividad y selectividad en hidrogenación consecutiva de triple y doble enlace carbono-carbono [18].



En las figuras 6.9A y 6.9B se grafican las distribuciones de productos de la hidrogenación del fenilacetileno, experimental y calculada, para los catalizadores reducidos a  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ , de acuerdo a la metodología experimental descrita en el capítulo 4, y en el Anexo, al final de la tesis, se incluye la memoria de cálculo.

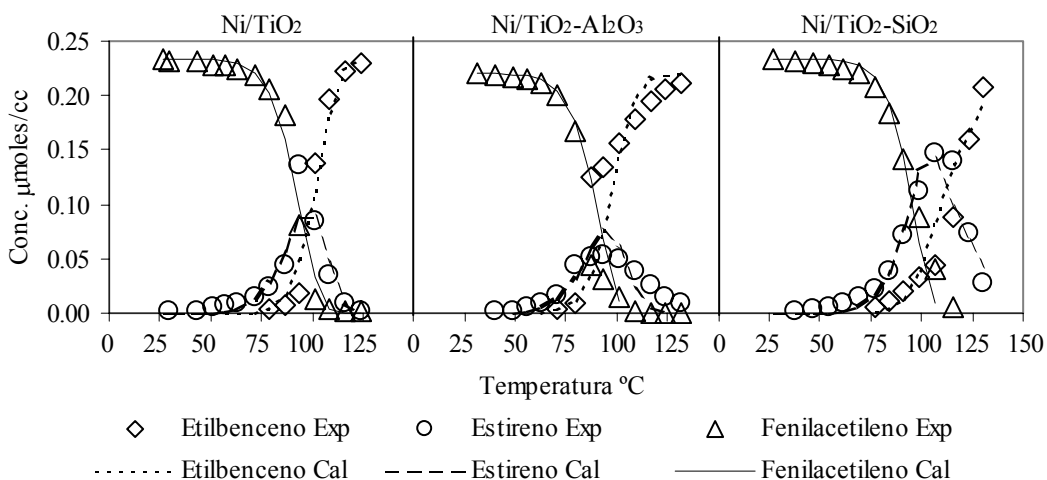


Figura 6.9A Distribución de productos de reacción para los catalizadores reducidos a  $400^\circ\text{C}$ .

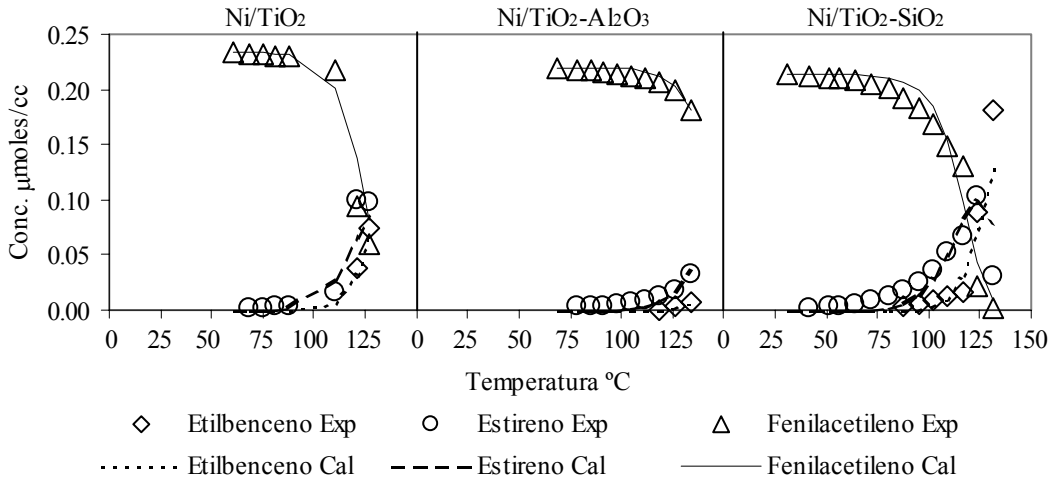


Figura 6.9B Distribución de productos de reacción para los catalizadores reducidos a 500°C

Las distribuciones de productos de reacción son sensibles al efecto del tipo de soporte y a la temperatura de reducción. Se observa que los catalizadores reducidos a 400°C presentan una mayor actividad en comparación con los catalizadores reducidos a 500°C. Los datos experimentales de las distribuciones de fenilacetileno (FA), estireno (ES) y etilbenceno (EB), fueron ajustados a un esquema de reacción en serie:



a partir del cual se formularon las expresiones de velocidad de pseudo primer orden:

$$-\frac{dC_{FA}}{d\tau} = k_1 C_{FA} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{ES}}{d\tau} = k_1 C_{FA} - k_2 C_{ES} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{EB}}{d\tau} = k_2 C_{ES} \quad (4)$$

las cuales se integran para obtener:

$$C_{FA} = C_{FA0} \exp(-k_1 \tau) \quad (5)$$

$$C_{ES} = C_{FA0} k_1 \left( \frac{\exp(-k_1 \tau)}{k_2 - k_1} + \frac{\exp(-k_2 \tau)}{k_1 - k_2} \right) \quad (6)$$

$$C_{EB} = C_{FAo} - C_{FA} - C_{ES} \quad (7)$$

De estos ajustes se determinaron las constantes de velocidad y las respectivas energías de activación y factores pre-exponenciales. En la Tabla 6.5 se enlistan las energías de activación  $E_{A1}$  y  $E_{A2}$ , y los factores de frecuencia  $A_1$ ,  $A_2$  para las reacciones de hidrogenación de fenilacetileno y estireno, respectivamente. Se incluyen los valores de las constantes de reacción  $k_1$  y  $k_2$ , calculados a una temperatura de reacción de 100°C. El efecto de la temperatura de reducción en la actividad de los catalizadores de Ni se manifiesta en las diferencias de los valores de las constantes cinéticas de las reacciones consecutivas. Los valores de las energías de activación indican que los mecanismos de reacción involucrados son los mismos, independientemente del tratamiento térmico y de la naturaleza del soporte.

Tabla 6.5 Factores de frecuencia, energías de activación y constantes de reacción en la hidrogenación de fenilacetileno a 100°C

Catalizador	T <sub>RED</sub> °C	$A_1$	$A_2$	$E_{A1}$	$E_{A2}$	$k_1$	$k_2$
		$\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$		Kcal/mol		$\mu\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	
Ni/TiO <sub>2</sub>	400	$1.53\cdot 10^{20}$	$2.33\cdot 10^{13}$	30.7	19.3	150.9	111.6
Ni/TiO <sub>2</sub>	500	$3.37\cdot 10^{20}$	$8.09\cdot 10^{11}$	34.0	18.2	3.9	17.1
Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	$2.65\cdot 10^{20}$	$1.01\cdot 10^{10}$	31.0	13.5	174.5	121.9
Ni/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	$0.51\cdot 10^{20}$	$1.01\cdot 10^{12}$	34.6	20.0	0.3	1.9
Ni/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	400	$26.6\cdot 10^{20}$	$4.04\cdot 10^{09}$	33.0	13.7	117.5	37.2
Ni/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	500	$0.51\cdot 10^{20}$	$2.03\cdot 10^{12}$	32.0	19.0	8.7	14.6

Las diferencias entre los valores de las constantes de reacción por efecto de la temperatura de reducción señalan la presencia de interacción metal soporte fuerte (SMSI) para los tres catalizadores. La conversión de fenilacetileno a estireno ( $k_1$ ) es más sensible al SMSI que la reacción consecutiva de formación de etilbenceno ( $k_2$ ). Este comportamiento de SMSI es característico de las reacciones estructuralmente insensibles, como la

hidrogenación de acetilenos [19,20]. Respecto de la composición del soporte, la adición de  $\text{Al}^{+3}$  a la formulación del soporte provoca una mayor respuesta al efecto del SMSI en comparación con la adición de Si. La adición de Si presenta un menor cambio en los valores de  $k_1$  y  $k_2$  por los efectos de la temperatura de reducción en comparación con el catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  puro y con el soportado en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es evidente que la adición de un cation de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  a la red de  $\text{TiO}_2$ , modifica la capacidad de respuesta al tratamiento térmico de reducción. Se ha estudiado el efecto de la adición de cationes a la formulación del  $\text{TiO}_2$  en el fenómeno de SMSI, vinculando lo anterior con el cambio en las propiedades de transferencia electrónica entre el soporte y la fase metálica soportada [21], considerando a la interacción metal-soporte de tipo electrónico. Como se ha señalado en párrafos anteriores, el SMSI se ha relacionado con la formación a altas temperaturas de reducción de especies del tipo  $\text{TiO}_x$ , las cuales recubren la superficie metálica, provocando la disminución de la actividad [19-22]. Como se señaló en la sección correspondiente a la deshidrogenación de ciclohexano sobre estos mismos catalizadores, es posible que la capacidad de formación de las especies del tipo  $\text{TiO}_x$  se modifique por la presencia de cationes de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ , y en consecuencia el grado de interacción metal-soporte sea sensible a la presencia de cationes en la formulación del  $\text{TiO}_2$ .

#### **6.4 Conversión de n-heptano en catalizadores de Pt**

Se han comprobado los efectos en la fuerza y distribución del número sitios ácidos del  $\text{TiO}_2$  al promoverse con  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  [23,24], modificando su desempeño catalítico en diversos sistemas de reacción. Por otro lado, el catalizador de  $\text{Pt/TiO}_2$  es un sistema que presenta propiedades de interacción metal-soporte fuerte (SMSI), las cuales podrían ser modificadas al promoverse cationes en el soporte. Resulta de interés explorar la aplicación

de catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub> promovidos con diferentes contenidos de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup>, en sistemas de reacción que sean sensibles tanto al desempeño de la fase metálica como a las propiedades ácidas del TiO<sub>2</sub> promovido con Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup>. El mecanismo general de la deshidrociclización de n-alcanos involucra la funcionalidad simultánea de los sitios ácidos y metálicos [5,25-27]. Por ello, la conversión de n-heptano resulta una reacción sensible a las propiedades de la fase metálica soportada y a las propiedades ácidas del soporte. El propósito en este trabajo del uso de la conversión de n-heptano es observar el concurso de la fase activa soportada (1% peso de Pt) y de la función de los sitios ácidos del soporte, para llevar a cabo la deshidrociclización del n-heptano [28]. Como se señaló en el capítulo 2 del presente trabajo, la distribución de productos de reacción en la deshidrociclización de n-heptano obedece a las distintas rutas o mecanismos de concertación de las funciones metálica y ácida, dependiendo de la fuerza y tipo de acidez participante. Así, para una fuerza ácida fuerte se favorece el rompimiento ó cracking, mientras que las fuerzas ácidas moderadas favorecen las reacciones de ciclización e isomerización. En las Figuras 6.10A y 6.10B se ilustran los efectos del contenido de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> en la velocidad global de reacción de n-heptano en función del tiempo. Se observa un incremento en la actividad conforme aumenta el contenido de Al<sup>+3</sup> ó Si<sup>+4</sup>, indicativo de un cambio en la respuesta al efecto de la temperatura de reducción (500°C) y por ende al SMSI. El producto principal es tolueno (Tabla 6.6), y su rendimiento aumenta con el contenido de Al<sup>+3</sup> ó Si<sup>+4</sup>. El segundo en rendimiento es la olefina de C<sub>7</sub>. La producción a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> es notable a t=0 pero desaparece con el tiempo. Esta distribución de productos de reacción indica que se trata de catalizadores con fuerza ácida moderada que favorecen la formación de tolueno a través de un primer paso de la función metálica para la deshidrogenación del n-heptano y la formación del alqueno, un segundo paso de ciclización a partir de a función ácida del

soporte, y un tercer paso de la función metálica para completar la deshidrociclización y formar tolueno (ver esquema de reacción de la Figura 2.5A)

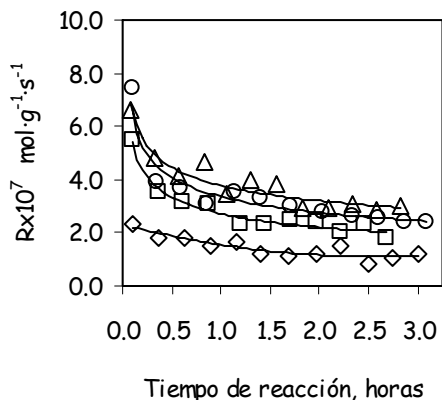


Figura 6.10A Efecto de la adición de  $Al^{+3}$  en la velocidad de reacción sobre 1% Pt/TiO<sub>2</sub>.  
(◇) 0%, (□)1%, (△)3%, (○)10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

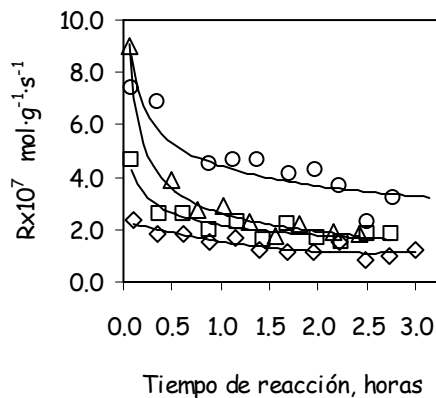


Figura 6.10B Efecto de la adición de  $Si^{+4}$  en la velocidad de reacción sobre 1% Pt/TiO<sub>2</sub>.  
(◇) 0%, (□)1%, (△)3%, (○)10% SiO<sub>2</sub>.

Tabla 6.6 Rendimientos de productos de la conversión de n-heptano sobre Pt/TiO<sub>2</sub> a 500°C

Tiempo(horas)=	%	$C_1-C_6$		Cicloalc.		Benceno		$iC_7$		$C_7=$		Tolueno	
		0	3	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3
Pt/TiO <sub>2</sub>	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.2	2.4	1.5
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1%	0.8	0.1	0.2	-	0.2	-	0.4	0.2	0.6	0.4	3.6	2.5
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3%	0.8	0.1	0.2	-	0.3	-	0.4	0.2	0.8	0.5	4.6	3.5
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%	0.3	-	0.5	-	0.1	-	0.4	-	0.7	0.3	5.6	2.8
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	1%	0.2	-	0.1	-	-	-	0.2	-	0.6	0.3	3.9	2.0
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	3%	0.7	-	0.9	-	0.7	-	-	-	0.5	0.4	5.9	1.9
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	10%	0.9	0.2	0.2	-	-	-	0.3	0.2	0.7	0.4	4.3	3.2

La isomerización ( $iC_7$ ), los cicloalcanos y la formación de benceno son menores y desaparecen conforme avanza el tiempo de reacción. Los cambios observados en las actividades de deshidrogenación, ciclización y aromatización, se pueden asociar al efecto de la formulación del soporte (adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al TiO<sub>2</sub>) en la funcionalidad de la fase metálica [26,27] sin descartar que la conversión de n-heptano dependa de la conjunción de



sitios ácidos y metálicos [5,25,27]. Se observa que conforme se adiciona  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ , la actividades inicial y residual son mayores en comparación con la actividad residual del catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  puro. Esto es evidencia de que la presencia de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$  promueven la actividad tanto de la función metálica como de la función ácida. Por otro lado, los resultados de caracterización de acidez mediante  $\text{NH}_3$ -TPD indican que el número de sitios ácidos por gramo aumentan con el contenido de  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$ , indicando que el número y distribución de fuerza ácida de la superficie del soporte se ha modificado con la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ . Sin embargo, estos resultados deben considerarse con cuidado, dado que los catalizadores han sido sometidos a un proceso que incluye a) la impregnación del precursor de Pt, b) calcinación a  $500^\circ\text{C}$  y c) reducción en flujo de  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ , con lo que las condiciones acido-base iniciales del soporte se han modificado. Respecto al efecto de los promotores en la funcionalidad metálica, el contenido metálico es igual para todos los catalizadores, pero de acuerdo con los resultados de la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$  (Tabla 5.7), la adsorción irreversible (asociada a la quimisorción de  $\text{H}_2$  en el metal) se incrementa conforme se adiciona  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$ , lo cual es evidencia del efecto promotor que sobre el metal soportado tienen los cationes adicionados al soporte, por lo que el incremento en el valor de la dispersión y en la capacidad de adsorción irreversible de  $\text{H}_2$  pueden asociarse a las diferencias en la desactivación y en la actividad residual, es decir a los cambios en las propiedades del soporte debidas a la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ .

## 6.5 Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno en catalizadores de Pt

Se presentan los resultados de la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT). Se determinan los efectos de las diferencias en la afinidad de la superficie metálica soportada para la adsorción y reacción de una mezcla de benceno y tolueno, asumiendo que la distribución de carga en el anillo aromático es distinta entre ambas especies. El principio o sustento para justificar el uso de la HCBT radica en considerar que el tolueno resulta una molécula con una distribución de carga más electro-donante que el benceno debido a la presencia del radical metilo ( $\text{CH}_3$ ) [29-31]. Así, un mismo sitio activo metálico, en presencia de ambos aromáticos, podría ser más afín al tolueno que al benceno por efecto de polarización (admisión de la carga). Esta afinidad en la adsorción se reporta como la relación de las constantes de adsorción de tolueno y benceno,  $K_T/K_B$ . Se han reportado resultados experimentales mostrando que una misma fase activa metálica soportada presenta mayor o menor afinidad a la adsorción de tolueno en función de la naturaleza del soporte [32]. Según lo anterior, la naturaleza del soporte modifica el efecto de polarización de carga, por lo que la HCBT resulta en una prueba catalítica útil para evaluar los efectos del soporte en la capacidad de afinidad electrónica de la fase activa metálica soportada.

En las hidrogenaciones separadas de benceno puro y de tolueno puro (hidrogenación de aromáticos puros, HAP) se pueden evaluar las constantes cinéticas y de adsorción  $k^\circ$  y  $K^\circ$ . Se establece la posibilidad de que la superficie catalítica sea sensible a la composición de los aromáticos a hidrogenar. En otras palabras, el efecto de afinidad electrónica por parte de la fase activa metálica soportada podría ser diferente en presencia de una atmósfera de aromático puro o en presencia de una mezcla de aromáticos compitiendo por adsorberse en un mismo sitio. Es decir, se plantea la posibilidad de que los valores de las constantes

cinéticas y de adsorción podrían tener o no el mismo valor que en condiciones de HAP y de HCBT. En el presente trabajo se presentan los resultados de la evaluación de catalizadores de Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , observando el efecto de la composición de los soportes y de la temperatura de reducción en la actividad y selectividad de la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno.

En la Figura 6.11 se ilustra la disposición del equipo de reacción para la Hidrogenación Competitiva de Benceno y Tolueno (HCBT) sobre catalizadores de 1% Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . Las condiciones utilizadas son  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ , peso de catalizador 50 mg, presión de vapor del benceno a la salida del saturador = 0.10 atm, presión de vapor de tolueno a la salida del saturador = 0.03 atm, flujo volumétrico de alimentación al reactor =  $75\text{ cm}^3/\text{min}$ , y operación en condiciones de reactor diferencial con conversiones menores al 5%.

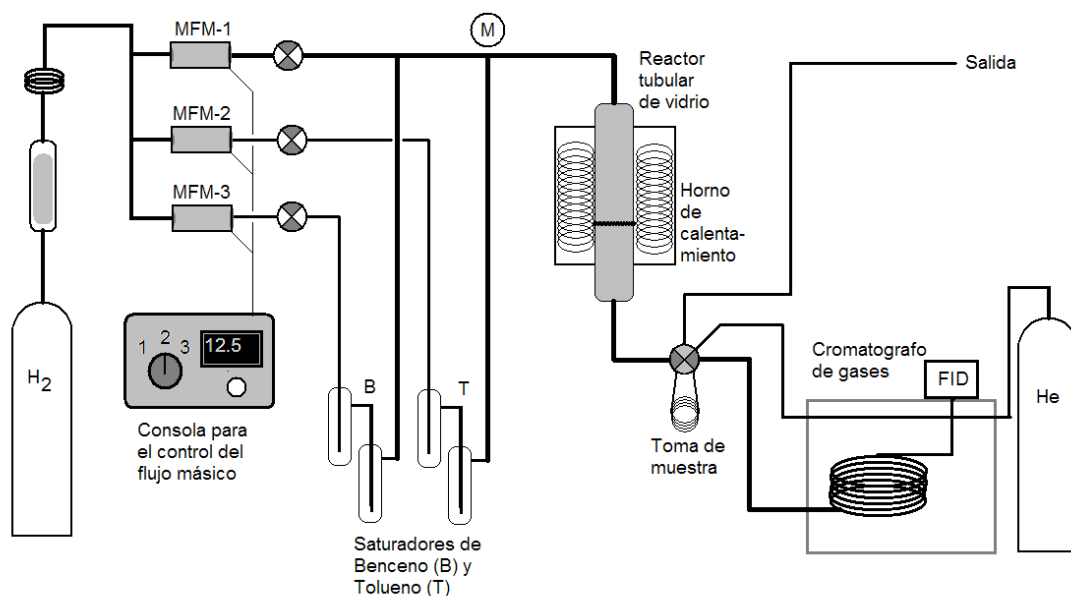


Figura 6.11 Sistema experimental para la reacción de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno.

Tabla 6.7A Velocidades de reacción para la HCBT para catalizadores de 1% Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>REAC</sub>=150°C, T<sub>RED</sub>=300°C

P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	TiO <sub>2</sub> 0%		TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%			TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%			TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%		
	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>
2.610	3.47	9.25									
1.277	5.36	7.30	1.899	2.78	5.47	1.414	3.16	5.21	2.757	0.582	2.37
0.785	7.33	6.48	1.019	4.09	4.65	0.821	4.66	4.73	1.325	1.03	2.11
0.519	8.25	5.05	0.579	5.83	4.06	0.534	5.30	3.64	0.736	1.38	1.74
0.313	11.0	4.30	0.417	6.90	3.59	0.337	6.70	3.06	0.468	1.87	1.54
0.213	13.1	3.62	0.270	7.90	2.77	0.221	7.62	2.44	0.304	2.44	1.39
0.134	15.0	2.74	0.187	9.08	2.36	0.132	8.66	1.73	0.210	2.90	1.20
0.084	16.7	1.99	0.131	10.1	1.91	0.086	9.34	1.29	0.133	3.75	1.05
0.050	18.7	0.63	0.056	11.7	1.04	0.038	10.3	0.315	0.058	4.66	0.656
0.007	20.3	0.00	0.050	12.3	0.45	0.016	10.7	0.122	0.031	5.28	0.201

r<sub>B</sub> y r<sub>T</sub>, velocidades de reacción de benceno y tolueno, mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Tabla 6.7B Velocidades de reacción para la HCBT para catalizadores de 1% Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>REAC</sub>=150°C, T<sub>RED</sub>=500°C

P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	TiO <sub>2</sub> 0%		TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%			TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%			TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%		
	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>
2.219	2.79	6.64	1.598	1.31	2.29	1.542	2.98	5.39	1.137	10.2	14.3
1.031	5.00	6.02	0.898	2.02	1.99	0.823	4.35	4.50	0.673	14.4	12.8
0.670	6.44	5.25	0.559	2.54	1.73	0.544	5.25	3.74	0.449	16.9	10.7
0.417	6.87	3.70	0.359	3.04	1.37	0.338	6.66	3.09	0.300	20.6	9.12
0.298	8.62	3.43	0.262	3.20	1.08	0.236	7.40	2.48	0.209	23.3	7.50
0.205	9.28	2.64	0.174	3.56	0.842	0.148	8.12	1.79	0.132	27.5	5.95
0.119	10.1	1.77	0.097	3.99	0.576	0.099	8.59	1.28	0.084	29.5	4.25
0.034	12.1	0.279	0.053	4.20	0.363	0.050	9.25	0.387	0.034	35.2	0.926
0.018	12.5	0.109	0.020	4.48	0.00	0.008	9.30	0.00	0.015	36.1	0.308

r<sub>B</sub> y r<sub>T</sub>, velocidades de reacción de benceno y tolueno, mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

En las Tablas 6.7A y B se presentan los resultados experimentales de velocidad de reacción para la HCBT en función de la relación de presiones parciales  $P_T/P_B$  sobre catalizadores de Pt soportado en  $TiO_2$  y en óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$ , reducidos a 300°C y 500°C. En el Anexo, al final de la tesis, se presenta la memoria de cálculo de las velocidades de reacción. Se observa para los catalizadores reducidos a 300°C que las velocidades de hidrogenación de benceno y tolueno disminuyen conforme se incrementa el contenido de  $Al_2O_3$ . Significa que la adición de  $Al_2O_3$  al  $TiO_2$  inhibe la actividad del Pt soportado y reducido a 300°C para 1%, 3% y 10%  $Al_2O_3$ .

La inhibición de la actividad de hidrogenación debida al catión  $Al^{+3}$  adicionado al  $TiO_2$  indica que el desempeño catalítico del Pt está asociado a las propiedades del soporte, las cuales se modifican con el contenido del catión  $Al^{+3}$  en el  $TiO_2$ . La reducción a 500°C para estos catalizadores provoca la disminución de las velocidades de reacción de benceno y tolueno, con excepción notable para el catalizador con 10%  $Al_2O_3$ , observándose un notable incremento de las velocidades de hidrogenación para dicho catalizador, a pesar de la alta temperatura de reducción. La disminución en la velocidad de reacción debida al tratamiento de reducción a 500°C para los catalizadores soportados en  $TiO_2$  puro y en óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  puede atribuirse al efecto de interacción metal-soporte, salvo para el caso del soporte con 10%  $Al_2O_3$ , probablemente debido a la interferencia del catión  $Al^{+3}$  en el proceso de interacción metal-soporte. Entonces, la función del catión  $Al^{+3}$  adicionado al  $TiO_2$  puede ser inhibitoria o promotora de la actividad catalítica, y el resultado es función del contenido de  $Al_2O_3$  y de la temperatura de reducción.

En las Tablas 6.8A y B se presentan los resultados experimentales de las velocidades de reacción para la HCBT en función de la relación de presiones parciales  $P_T/P_B$  sobre catalizadores de Pt soportado en  $TiO_2$  y en óxidos mixtos  $TiO_2-SiO_2$ , reducidos

a 300°C y 500°C. Para los catalizadores reducidos a 300°C se observa que la adición de 1% y 3% SiO<sub>2</sub> al TiO<sub>2</sub> provoca la disminución de las velocidades de hidrogenación en comparación con el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub> puro, salvo para el catalizador con 10% SiO<sub>2</sub>, en el cual se observa un incremento en la actividad de hidrogenación. Esto significa que la adición del catión Si al TiO<sub>2</sub> generaría un efecto de inhibición de la actividad catalítica para 1% y 3% SiO<sub>2</sub>, interfiriendo con el desempeño entre el Pt y el soporte. Con la adición de 10% SiO<sub>2</sub> el proceso de inhibición se revierte, siendo el Si para este caso un promotor de la actividad de hidrogenación. Entonces, a T<sub>RED</sub>=300°C la adición de Si tendría una función dual: una asociada a la inhibición y la otra asociada a promover la actividad catalítica del Pt soportado, y el resultado dependería del contenido de catión Si adicionado.

Tabla 6.8A Velocidades de reacción para la HCBT para catalizadores de 1% Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, T<sub>REAC</sub>=150°C, T<sub>RED</sub>=300°C

P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	TiO <sub>2</sub> 0%		TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%			TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%			TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%		
	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>
2.610	3.47	9.25									
1.277	5.36	7.30	2.114	3.06	7.28	1.455	3.47	5.78	2.043	5.19	14.4
0.785	7.33	6.48	1.001	5.04	6.08	0.855	4.83	4.99	1.124	8.41	13.5
0.519	8.25	5.05	0.600	6.30	4.76	0.555	5.64	3.99	0.735	10.7	11.9
0.313	11.0	4.30	0.377	8.06	3.97	0.284	8.19	3.15	0.495	13.0	10.1
0.213	13.1	3.62	0.251	8.98	3.11	0.203	9.36	2.64	0.319	16.1	8.53
0.134	15.0	2.74	0.158	9.75	2.25	0.144	9.66	2.07	0.222	16.8	6.35
0.084	16.7	1.99	0.090	11.3	1.56	0.077	10.5	1.26	0.128	20.9	4.96
0.050	18.7	0.63	0.040	12.9	0.382	0.032	11.5	0.229	0.070	23.6	3.21
0.007	20.3	0.00	0.003	13.7	0.00	0.003	12.6	0.00	0.039	26.3	0.876

r<sub>B</sub> y r<sub>T</sub>, velocidades de reacción de benceno y tolueno, mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Tabla 6.8B Velocidades de reacción para la HCBT para catalizadores de 1% Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, T<sub>REAC</sub>=150°C, T<sub>RED</sub>=500°C

P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	TiO <sub>2</sub> 0%		TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%			TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%			TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%		
	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>	P <sub>T</sub> /P <sub>B</sub>	r <sub>B</sub> x10 <sup>7</sup>	r <sub>T</sub> x10 <sup>7</sup>
2.219	2.79	6.64	1.463	7.85	11.1	2.289	2.23	5.92	1.978	1.70	4.52
1.031	5.00	6.02	0.807	11.3	9.34	1.079	3.53	4.73	1.129	2.63	4.23
0.670	6.44	5.25	0.472	14.3	7.33	0.657	4.39	3.82	0.684	3.51	3.70
0.417	6.87	3.70	0.300	16.7	5.64	0.430	5.27	3.17	0.427	4.58	3.17
0.298	8.62	3.43	0.199	18.9	4.40	0.270	6.49	2.54	0.291	5.49	2.77
0.205	9.28	2.64	0.118	21.6	2.73	0.189	6.87	1.97	0.207	5.98	2.23
0.119	10.1	1.77	0.061	23.4	0.874	0.114	8.22	1.46	0.118	7.53	1.74
0.034	12.1	0.279	0.020	24.4	0.187	0.058	8.83	0.446	0.080	8.35	1.34
0.018	12.5	0.109	0.000	24.2	0.00	0.005	9.55	0.00	0.035	10.1	0.344

r<sub>B</sub> y r<sub>T</sub>, velocidades de reacción de benceno y tolueno, mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Tanto el proceso de inhibición como el proceso de promoción de la actividad catalítica por adición de Si se vincularían con la dispersión del catión en la red cristalina del TiO<sub>2</sub>, modificando las propiedades electrónicas del soporte mediante el desplazamiento del balance de carga entre el metal y el soporte. Dicho desplazamiento del balance de carga modificaría tanto la capacidad de adsorción de las moléculas de benceno y tolueno, como la capacidad de conversión de dichas moléculas adsorbidas. El argumento anterior podría aplicar también para los resultados de velocidad de reacción en los catalizadores soportados en óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para los catalizadores de Pt soportado en TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> reducidos a 500°C, es notable observar que el catalizador con 1% SiO<sub>2</sub> incrementa su actividad de hidrogenación en comparación con el mismo catalizador reducido a 300°C, mientras que los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> puro y con 3% y 10% SiO<sub>2</sub> disminuyen sus velocidades de reacción. Esto indica que la reducción a 500°C de los catalizadores de Pt soportados en óxidos

mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> modifica la respuesta entre el efecto inhibitorio y el efecto promotor asociado al contenido de Si. Es decir, el fenómeno de interacción metal-soporte asociado a la reducción a 500°C modificaría el balance entre el efecto inhibitorio y el efecto promotor si se compara con los resultados obtenidos con la reducción a 300°C.

A partir de los resultados experimentales de las velocidades de reacción de benceno y tolueno en función de las presiones parciales de los aromáticos en HCBT, es posible calcular los valores de las constantes cinéticas y de la relación de las constantes de adsorción. Las ecuaciones de Langmuir-Hinshelwood describen la dependencia de la velocidad de reacción de la hidrogenación de benceno y tolueno, directamente proporcional a la concentración de sitios activos ocupados con benceno y tolueno adsorbidos:

$$r_B = \frac{k_B K_B P_B}{1 + K_B P_B + K_T P_T} = \frac{k_B K_B P_B}{K_B P_T \left( \frac{1}{K_B P_T} + \frac{P_B}{P_T} + \frac{K_T}{K_B} \right)}$$

$$r_T = \frac{k_T K_T P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T} = \frac{k_T K_T P_T}{K_T P_B \left( \frac{1}{K_T P_B} + \frac{P_T}{P_B} + \frac{K_B}{K_T} \right)}$$

En ambas ecuaciones se observa la conveniencia de transformar las expresiones de Langmuir-Hinshelwood para escribirlas en función de las relaciones de las presiones parciales de benceno y tolueno, P<sub>B</sub>/P<sub>T</sub> ó P<sub>T</sub>/P<sub>B</sub>. Esto es posible a partir de la aplicación de las ecuaciones de balance de materia en el punto de mezclado *M*, de la Figura 6.11. Dicho balance se describe en la siguiente sección.



### 6.5.1 Balance en el mezclado de las corrientes de benceno y tolueno.

El sistema de reacción para la HCBT (Figura 6.11) consiste en un reactor diferencial ( $W_{cat}=50\text{mg}$ ,  $X_B<5\%$ ,  $X_T<5\%$ ) con análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases. El sistema opera a presión atmosférica y con control de temperatura. La alimentación al reactor consiste en una corriente gaseosa de vapor de benceno, vapor de tolueno e hidrógeno. La corriente gaseosa de alimentación se prepara mediante el mezclado de dos corrientes, una de vapor de benceno/hidrógeno y otra de vapor de tolueno/hidrógeno, provenientes de sus respectivos saturadores. El sistema cuenta con controladores de flujo másico para el hidrógeno en ambos saturadores, y de ese modo regular la relación benceno/tolueno que se alimenta al reactor. El hidrógeno se encuentra en exceso.

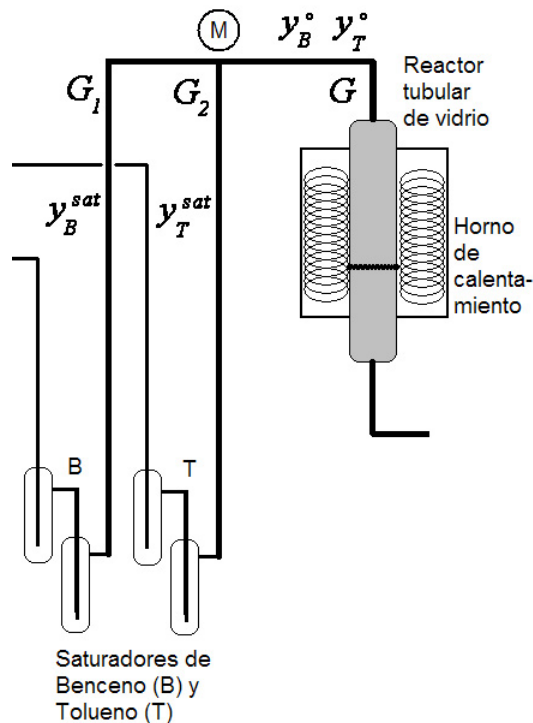


Figura 6.12. Diagrama del balance de materia en el punto de mezclado M.

El balance molar total y el balance molar de hidrocarburos desde las salidas de los saturadores hasta el punto de mezclado  $M$  (Figura 6.12) es:

$$G = G_1 + G_2 \quad (\text{A.1})$$

$$Gy_B^o = G_1y_B^{sat} \quad (\text{A.2})$$

$$Gy_T^o = G_2y_T^{sat} \quad (\text{A.3})$$

donde  $G$ , es el flujo molar total como la suma de los flujo molares a la salida de cada saturador  $G_1$  y  $G_2$ . Las fracciones molares de benceno y tolueno a la salida de cada saturador  $y_B^{sat}$  y  $y_T^{sat}$ , dependen sólo de la temperatura de los saturadores, por lo que permanecen constantes. Los flujos  $G_1$  y  $G_2$  se regulan mediante el uso de los controladores de flujo másico, por lo que las concentraciones de benceno y tolueno que se alimentan al reactor,  $y_B^o$ ,  $y_T^o$ , están en función del balance de flujos en el punto de mezcla  $M$ .

Sumando las ecuaciones (A.2) y (A.3):

$$G(y_B^o + y_T^o) = G_1y_B^{sat} + G_2y_T^{sat} \quad (\text{A.4})$$

sustituyendo (A.1) en (A.4) y reordenando:

$$G(y_B^o + y_T^o) = G_1(y_B^{sat} - y_T^{sat}) + Gy_T^{sat} \quad (\text{A.5})$$

es decir:

$$y_B^o + y_T^o = \frac{G_1}{G}(y_B^{sat} - y_T^{sat}) + y_T^{sat} \quad (\text{A.6})$$

y de acuerdo con la ecuación (A.2), se sustituye  $G_1/G$ :

$$y_B^o + y_T^o = \frac{y_B^o}{y_B^{sat}}(y_B^{sat} - y_T^{sat}) + y_T^{sat} \quad (\text{A.7})$$

que se simplifica, y que se puede escribir también en presiones parciales:

$$y_T^o = y_T^{sat} - \frac{y_T^{sat}}{y_B^{sat}} y_B^o \quad (\text{A.8})$$

$$P_T^o = P_T^{sat} - \frac{P_T^{sat}}{P_B^{sat}} P_B^o \quad (\text{A.9})$$

y reordenando:

$$\left(\frac{1}{P_B^o}\right) = \frac{1}{P_T^{sat}} \left(\frac{P_T^o}{P_B^o}\right) + \frac{1}{P_B^{sat}} \quad (\text{A.10})$$

Las ecuaciones (A.8), (A.9) y (A.10) son expresiones de la función de mezclado, y parten del balance de hidrocarburos en el punto  $M$ , antes de entrar al reactor. Las conversiones de benceno y tolueno a la salida del reactor se definen por (A.11), considerando que éste opera con conversiones menores al 10% (régimen diferencial) y por lo tanto la expansión volumétrica es despreciable:

$$X_T = \frac{P_T^o - P_T}{P_T^o}, \quad X_B = \frac{P_B^o - P_B}{P_B^o} \quad (\text{A.11})$$

es decir,  $P_T = P_T^o(1-X_T)$  y  $P_B = P_B^o(1-X_B)$ . Sustituyendo en (A.10), tenemos:

$$\left(\frac{1-X_B}{P_B}\right) = \frac{1}{P_T^{sat}} \left(\frac{1-X_B}{1-X_T}\right) \left(\frac{P_T}{P_B}\right) + \frac{1}{P_B^{sat}} \quad (\text{A.12})$$

ecuación que, para el caso de un reactor en régimen diferencial se puede aproximar:

$$\boxed{\left(\frac{1}{P_B}\right) \cong \frac{1}{P_T^{sat}} \left(\frac{P_T}{P_B}\right) + \frac{1}{P_B^{sat}}} \quad (\text{A.13})$$

$$\boxed{\left(\frac{1}{P_T}\right) \cong \frac{1}{P_B^{sat}} \left(\frac{P_B}{P_T}\right) + \frac{1}{P_T^{sat}}} \quad (\text{A.14})$$

Estas ecuaciones de balance molar (A.13 y A.14) predicen un comportamiento lineal de las presiones parciales a la salida del reactor diferencial y concuerda con los datos experimentales de concentración de benceno y tolueno a la salida del reactor, con correlaciones del 99% a partir de las conversiones en régimen diferencial obtenidas en el presente trabajo ( $X < 5\%$ ). Las ecuaciones (A.13) y (A.14) también son funciones de mezclado y la forma en que se encuentran escritas resulta de utilidad para el desarrollo del

*Modelo Lineal de Hidrogenación Competitiva de Benceno y Tolueno*, que se presenta en la sección siguiente. Estas funciones de mezclado son exclusivamente balances de materia de hidrocarburos y comprueban una relación lineal para la relación de las concentraciones (o presiones parciales) de benceno y tolueno a la salida del reactor.

### 6.5.2 Modelo Lineal de Hidrogenación Competitiva de Benceno y Tolueno

Las velocidades de reacción en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT) son dependientes de las presiones parciales de las especies aromáticas adsorbidas:

$$r_B = \frac{k_B K_B P_B}{1 + K_B P_B + K_T P_T} = \frac{k_B K_B P_B}{K_B P_T \left( \frac{1}{K_B P_T} + \frac{P_B}{P_T} + \frac{K_T}{K_B} \right)} \quad (1)$$

$$r_T = \frac{k_T K_T P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T} = \frac{k_T K_T P_T}{K_T P_B \left( \frac{1}{K_T P_B} + \frac{P_T}{P_B} + \frac{K_B}{K_T} \right)} \quad (2)$$

Se observó que las presiones parciales experimentales de benceno y tolueno a la salida del reactor presentan un comportamiento lineal de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{P_B} = a_1 \frac{P_T}{P_B} + a_2 \quad (3)$$

$$\frac{1}{P_T} = a_2 \frac{P_B}{P_T} + a_1 \quad (4)$$

Sustituyendo (3) y (4) en (1) y (2), y factorizando:

$$r_B = \frac{k_B (P_B / P_T)}{\frac{1}{K_B} \left( a_2 \frac{P_B}{P_T} + a_1 \right) + \frac{P_B}{P_T} + \frac{K_T}{K_B}} = \frac{k_B (P_B / P_T)}{\frac{P_B}{P_T} \left( \frac{a_2}{K_B} + 1 \right) + \frac{a_1 + K_T}{K_B}} = \frac{k_B (P_B / P_T)}{\left( \frac{a_2 + K_B}{K_B} \right) \left( \frac{P_B}{P_T} + \frac{K_T + a_1}{K_B + a_2} \right)} \quad (5)$$

$$r_T = \frac{k_T (P_T / P_B)}{\frac{1}{K_T} \left( a_1 \frac{P_T}{P_B} + a_2 \right) + \frac{P_T}{P_B} + \frac{K_B}{K_T}} = \frac{k_T (P_T / P_B)}{\frac{P_T}{P_B} \left( \frac{a_1}{K_T} + 1 \right) + \frac{a_2 + K_B}{K_T}} = \frac{k_T (P_T / P_B)}{\left( \frac{a_1 + K_T}{K_T} \right) \left( \frac{P_T}{P_B} + \frac{K_B + a_2}{K_T + a_1} \right)} \quad (6)$$

Las ecuaciones (5) y (6) son expresiones que deben resolverse simultáneamente para determinar los parámetros cinéticos y de adsorción.

Reordenando:

$$\left( \frac{k_B}{r_B} \frac{K_B}{a_2 + K_B} - 1 \right) \frac{P_B}{P_T} = \frac{K_T + a_1}{K_B + a_2} \quad (7)$$

$$\left( \frac{k_T}{r_T} \frac{K_T}{a_1 + K_T} - 1 \right) \frac{P_T}{P_B} = \frac{K_B + a_2}{K_T + a_1} \quad (8)$$

La expresiones (7) y (8) son recíprocas entre sí:

$$\left( \frac{k_B}{r_B} \frac{K_B}{K_B + a_2} - 1 \right) \left( \frac{k_T}{r_T} \frac{K_T}{K_T + a_1} - 1 \right) = 1 \quad (9)$$

Despejando:

$$\frac{k_B}{r_B} \frac{K_B}{K_B + a_2} - 1 = \frac{r_T(K_T + a_1)}{k_T K_T - r_T(K_T + a_1)} \quad (10)$$

$$\frac{k_B}{r_B} \frac{K_B}{K_B + a_2} = 1 + \frac{r_T(K_T + a_1)}{k_T K_T - r_T(K_T + a_1)} = \frac{k_T K_T - r_T(K_T + a_1) + r_T(K_T + a_1)}{k_T K_T - r_T(K_T + a_1)} = \frac{k_T K_T}{k_T K_T - r_T(K_T + a_1)} \quad (11)$$

Calculando el recíproco de (11), y reordenando:

$$\frac{r_B(K_B + a_2)}{k_B K_B} = \frac{k_T K_T - r_T(K_T + a_1)}{k_T K_T} = 1 - \frac{K_T + a_1}{k_T K_T} r_T \quad (12)$$

$$r_B = \frac{k_B K_B}{K_B + a_2} - \frac{k_B K_B}{k_T K_T} \frac{K_T + a_1}{K_B + a_2} r_T \quad (13)$$

$$\boxed{\frac{1}{r_T} = \frac{K_B + a_2}{k_B K_B} \left( \frac{r_B}{r_T} \right) + \frac{K_T + a_1}{k_T K_T}} \quad (14)$$

La expresión (14) predice un comportamiento lineal entre  $r_B/r_T$  versus  $1/r_T$ . Aparte, el cociente de las ecuaciones (1) y (2) permite calcular la relación de parámetros cinéticos y de adsorción en la HCBT:

$$\boxed{\frac{r_T}{r_B} = \frac{k_T K_T}{k_B K_B} \left( \frac{P_T}{P_B} \right)} \quad (15)$$

De la ecuación (14), se observa que para  $r_B \rightarrow 0$  la intersección es:

$$r_T \Big|_{r_B \rightarrow 0} = \frac{k_T K_T}{K_T + a_1} \Big|_{r_B \rightarrow 0}^{HCBT} = \frac{k_T K_T P_T^{sat}}{1 + K_T P_T^{sat}} \Big|_{P_B \rightarrow 0}^{HCBT} \quad (16)$$

Del mismo modo, para el caso  $r_T \rightarrow 0$ , se obtiene:

$$r_B \Big|_{r_T \rightarrow 0} = \frac{k_B K_B}{K_B + a_2} \Big|_{r_T \rightarrow 0}^{HCBT} = \frac{k_B K_B P_B^{sat}}{1 + K_B P_B^{sat}} \Big|_{P_T \rightarrow 0}^{HCBT} \quad (17)$$

Las ecuaciones (16) y (17) permiten el cálculo de la velocidad de reacción del tolueno cuando la presión parcial de benceno tiende a cero, y el cálculo de la velocidad de reacción del benceno cuando la presión parcial de tolueno tiende a cero. El superíndice HCBT indica que estos valores de velocidad de reacción se determinan de la correlación de datos experimentales de la Hidrogenación Competitiva de Benceno y Tolueno. Por otra parte, aplicando la expresión de la velocidad de reacción en función de la adsorción para un solo hidrocarburo (benceno puro y tolueno puro), se calculan las velocidades de hidrogenación de benceno y tolueno puros  $r_B^o$ ,  $r_T^o$  a la presión parcial de salida del saturador:

$$r_T^o \Big|_{sat} = \frac{k_T^o K_T^o P_T^{sat}}{1 + K_T^o P_T^{sat}} \Big|^{HAP} \quad (18)$$

$$r_B^o \Big|_{sat} = \frac{k_B^o K_B^o P_B^{sat}}{1 + K_B^o P_B^{sat}} \Big|^{HAP} \quad (19)$$

donde  $P_B^{sat}$  y  $P_T^{sat}$  son las presiones parciales de benceno puro y tolueno puro a la salida de los saturadores, sin mezclado entre benceno y tolueno. Las constantes cinéticas  $k_T^o$  y  $k_B^o$ , y las constantes de adsorción  $K_T^o$  y  $K_B^o$  corresponden a la Hidrogenación de los Aromáticos Puros, HAP.

De la comparación entre las ecuaciones (16) y (17) se comprueba que:

$$a_1 = \frac{1}{P_T^{sat}} \quad (20)$$

$$a_2 = \frac{1}{P_B^{sat}} \quad (21)$$

lo cual coincide con el desarrollo del balance molar de mezclado presentado en la sección anterior. Se debe notar que se ha utilizado una nomenclatura para distinguir las constantes cinéticas  $k$  y de adsorción  $K$ , para los casos de HCBT y de HAP. Se hace la consideración inicial de que los valores de las  $k$  y de las  $K$  pueden ser iguales o no en HAP y en HCBT. Al comparar la ecuación (16) con la (18) y la ecuación (17) con la (19), existe la posibilidad de considerar que las constantes cinéticas y de adsorción sean iguales en HAP y en HCBT,  $k=k^o$  y  $K=K^o$ . Se ha considerado necesaria la comprobación experimental de esta posibilidad a partir de los resultados de velocidad de reacción de benceno y tolueno obtenidos en HCBT y en HAP y determinar si existen diferencias notables entre el desempeño catalítico en HCBT y en HAP.

En el presente trabajo se hace el uso de estas ecuaciones para la estimación de las constantes de adsorción y de las constantes cinéticas en la HCBT sobre catalizadores de Pt soportado en  $TiO_2$  y óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$ , y obtener conclusiones respecto al desempeño catalítico en función de la naturaleza del soporte y del tratamiento térmico en la reducción. Como datos experimentales, se conocen las presiones parciales de benceno y tolueno a la salida del reactor,  $P_B$ ,  $P_T$ , así como las velocidades de reacción de benceno y de tolueno  $r_B$ ,  $r_T$ . También, son datos experimentales las presiones parciales a la salida de cada saturador antes del punto de mezclado,  $P_B^{sat}$  y  $P_T^{sat}$ .



En la Tabla 6.9 se enlistan las definiciones de los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  junto con las ecuaciones que los determinan. Es posible determinar estos parámetros mediante el ajuste lineal de los datos experimentales de las presiones parciales y de las velocidades de reacción:

a) Los parámetros  $B$  y  $C$  se determinan con la pendiente y la intersección de la correlación lineal de  $1/r_T$  versus  $r_B/r_T$ , ecuación (14), a partir de los datos experimentales de velocidad de reacción en HCBT. Los significados físicos de los parámetros  $B$  y  $C$  corresponden a la velocidad de reacción de benceno en HCBT cuando la presión parcial de tolueno tiende a cero, y a la velocidad de reacción de tolueno en HCBT cuando la presión parcial de benceno tiende a cero.

b) El parámetro  $D=R_{T/B}$  se determina con la pendiente de la recta con intersección en el origen de la ecuación (15), mediante la correlación de los datos experimentales de  $r_T/r_B$  versus  $P_T/P_B$ , y su interpretación física corresponde a la relación de velocidades de hidrogenación competitiva en condiciones equimolares  $P_T/P_B=1$ .

c) El parámetro  $A$  se obtiene de la combinación de los parámetros  $B$ ,  $C$  y  $D$ , estableciendo una relación lineal entre las constantes de adsorción  $K_T$  y  $K_B$  en la HCBT, e indica la dependencia de esta relación con las presiones parciales de benceno puro y tolueno puro, es decir, con las presiones parciales de benceno y tolueno a la salida de su respectivo saturador, las cuales son constantes y conocidas.

Tabla 6.9 Relación de parámetros experimentales de HCBT.

Parámetro	Ecuación
$A = \frac{K_T + a_1}{K_B + a_2}$	$A = \frac{B \cdot D}{C}$
$B = r_B \Big _{r_T \rightarrow 0} = \frac{k_B K_B}{K_B + a_2} \Big _{r_T \rightarrow 0}^{HCBT}$	Inverso de la pendiente de la recta ecuación (14)
$C = r_T \Big _{r_B \rightarrow 0} = \frac{k_T K_T}{K_T + a_1} \Big _{r_B \rightarrow 0}^{HCBT}$	Inverso de la intersección con el eje ecuación (14)
$D = \frac{k_T K_T}{k_B K_B} = \left[ \frac{r_T}{r_B} \right]_{P_T/P_B=1} = R_{T/B}$	Pendiente de la recta Ec. (15)

Se hacen las siguientes observaciones respecto de la estimación de las constantes cinéticas y de adsorción para la HCBT:

1.- Se trata de un sistema de ecuaciones indeterminado, es decir que de manera estricta no es posible despejar los valores individuales de  $k_B$ ,  $k_T$ ,  $K_B$  o  $K_T$ . a partir de los resultados de HCBT.

2.- Se puede aproximar para la HCBT:

$$r_B \Big|_{r_T \rightarrow 0} \approx k_B \approx B \quad r_T \Big|_{r_B \rightarrow 0} \approx k_T \approx C \quad (22)$$

3.- Conociendo así los valores de  $k_B$  y  $k_T$  es posible estimar el valor de la relación de constantes de adsorción  $K_T/K_B$  a partir del parámetro  $D$ .

4.- Estimados así los valores de las constantes cinéticas y la relación de constantes de adsorción para la HCBT, es posible hacer un análisis comparativo con los resultados obtenidos para la HAP y corroborar los supuestos en las deducciones del modelo lineal de HCBT.

5.- Como se ha indicado en párrafos anteriores, el objetivo principal del desarrollo de este modelo es su aplicación para la estimación los parámetros cinéticos en la HCBT con catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub> que han sido modificados adicionando diferentes contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. y reducidos a 300°C y 500°C, y también se harán comentarios respecto al modelo de la hidrogenación competitiva propuesto por Tri, Massardier, Gallezot e Imelik [33].

6.- En el desarrollo del modelo lineal para la HCBT, se ha inferido la posibilidad de que las constantes cinéticas y de adsorción puedan ser iguales o no, tanto en HAP y como en HCBT ( $k^o=k$ ,  $K^o=K$ ). Retomando la suposición de que en la HCBT la velocidad de reacción de benceno cuando  $r_T \rightarrow 0$  puede igualarse a  $r_B^o$ , y que la velocidad de reacción de tolueno cuando  $r_B \rightarrow 0$  puede igualarse a  $r_T^o$ , de las ecuaciones (16) a (19) se obtiene:

$$B = r_B \Big|_{r_T \rightarrow 0} = \frac{k_B K_B}{K_B + a_2} \Big|_{r_T \rightarrow 0}^{HCBT} = r_B^o = \frac{k_B^o K_B^o P_B^{sat}}{1 + K_B^o P_B^{sat}} \Big|_{P_T=0}^{HAP} \quad (23)$$

$$C = r_T \Big|_{r_B \rightarrow 0} = \frac{k_T K_T}{K_T + a_1} \Big|_{r_B \rightarrow 0}^{HCBT} = r_T^o = \frac{k_T^o K_T^o P_T^{sat}}{1 + K_T^o P_T^{sat}} \Big|_{P_B=0}^{HAP} \quad (24)$$

De acuerdo con las ecuaciones (23) y (24), al comparar los valores de los parámetros B y C en HCBT con los valores de las velocidades de hidrogenación de benceno y tolueno en

HAP, se puede evaluar si las constantes cinéticas y de adsorción son iguales o no en HCBT y en HAP.

7.- Por otra parte, de acuerdo con la Tabla 6.9 el parámetro  $A$  se calcula como la combinación de los parámetros  $B$ ,  $C$  y  $D$ , resultando:

$$A = \frac{K_T + a_1}{K_B + a_2} = \frac{P_B^{sat}}{P_T^{sat}} \frac{1 + K_T P_T^{sat}}{1 + K_B P_B^{sat}} = \frac{(P_B^{sat} / (1 + K_B P_B^{sat}))}{(P_T^{sat} / (1 + K_T P_T^{sat}))} \quad (25)$$

y los parámetros  $B$ ,  $C$  y  $D$  se describen también como relaciones de velocidad de reacción:

$$A = \frac{B \cdot D}{C} = \frac{[r_B]_{P_T \rightarrow 0}}{[r_T]_{P_B \rightarrow 0}} \left[ \frac{r_T}{r_B} \right]_{P_T/P_B=1} = \frac{[r_T]_{P_T/P_B=1} / [r_T]_{P_B \rightarrow 0, P_T \rightarrow P_T^{sat}}}{[r_B]_{P_T/P_B=1} / [r_B]_{P_T \rightarrow 0, P_B \rightarrow P_B^{sat}}} \quad (26)$$

La ecuación (26) indica que el valor del parámetro  $A$  corresponde al cociente de las relaciones de la velocidad de reacción en HCBT para la composición equimolar de aromáticos y la velocidad de reacción cuando se alimenta la presión parcial del aromático a la salida del saturador. El parámetro  $A$  se define por la ecuación (26) como una relación de velocidades relativas en condición equimolar. En la HCBT, la competencia entre el benceno y tolueno por adsorberse en una misma superficie catalítica provoca que la velocidad de reacción para cada aromático sea menor en comparación con la velocidad de reacción cuando se alimenta sólo uno de los aromáticos. Entonces, el parámetro  $A$  es útil para indicar la relación de velocidades de reacción relativas en la HCBT. Multiplicando la ecuación (25) por  $K_B/K_T$  se obtiene:

$$E = \frac{K_B}{K_T} A = \frac{(K_B P_B^{sat} / (1 + K_B P_B^{sat}))}{(K_T P_T^{sat} / (1 + K_T P_T^{sat}))} = \frac{[\theta_{BS}]_{P_T=0, P_B^{sat}}}{[\theta_{TS}]_{P_B=0, P_T^{sat}}} \quad (27)$$

El parámetro  $E$  se interpreta físicamente como el cociente de la fracción de sitios catalíticos ocupados por benceno adsorbido a la presión parcial del saturador de benceno, entre la fracción de sitios catalíticos ocupados por tolueno adsorbido a la presión parcial del saturador de tolueno. Considerando que benceno y tolueno pueden competir por un mismo número de sitios  $S$ :

$$E \rightarrow 1 \quad (28)$$

Ahora, se debe observar que a partir de las ecuaciones (27) y (28) se escribe, aplicando el valor de  $A$  de acuerdo a la ecuación (26):

$$\frac{K_B [r_B]_{P_T \rightarrow 0} [r_T]}{K_T [r_T]_{P_B \rightarrow 0} [r_B]_{P_T/P_B=1}} = \frac{K_B [r_T]_{P_T/P_B=1} / [r_T]_{P_B \rightarrow 0, P_T \rightarrow P_T^{sat}}}{K_T [r_B]_{P_T/P_B=1} / [r_B]_{P_T \rightarrow 0, P_B \rightarrow P_B^{sat}}} \cong 1 \quad (29)$$

despejando la relación de constantes de adsorción se obtiene:

$$\frac{K_T}{K_B} \cong \frac{[r_B]_{P_T \rightarrow 0} [r_T]}{[r_T]_{P_B \rightarrow 0} [r_B]_{P_T/P_B=1}} = \frac{[r_T]_{P_T/P_B=1} / [r_T]_{P_B \rightarrow 0, P_T \rightarrow P_T^{sat}}}{[r_B]_{P_T/P_B=1} / [r_B]_{P_T \rightarrow 0, P_B \rightarrow P_B^{sat}}} \quad (30)$$

El resultado de la ecuación (30) permite asegurar que una buena aproximación del cálculo de la relación de constantes de adsorción sería, de acuerdo con las ecuaciones (25) y (26):

$$\boxed{A = \frac{K_T + a_1}{K_B + a_2} \cong \frac{K_T}{K_B}} \quad (31)$$

El resultado  $A \approx K_T/K_B$  también se obtiene por combinación directa entre las ecuaciones (27) y (28), pero este desarrollo permite hacer una observación importante respecto de la interpretación de la ecuación (30), relacionada con la interpretación física de la ecuación (26) del parámetro  $A$ . Significa que la relación  $K_T/K_B$  tendría, como aproximación, la misma interpretación física que el parámetro  $A$ . Es decir, como se describió para la ecuación (26), el valor de la relación  $K_T/K_B$  correspondería al cociente de las relaciones de

la velocidad de reacción en HCBT para la composición equimolar de aromáticos y la velocidad de reacción para los aromáticos puros. Es decir, la relación  $K_T/K_B$  tendría una interpretación dual, primero como una relación de constantes de adsorción, y segundo como una relación de velocidades relativas de reacción en condición de equimolaridad.

Además, la ecuación (30) indica que la relación  $K_T/K_B$  se aproxima al cociente de las fracciones de sitios con tolueno y benceno adsorbidos en HCBT para  $P_T/P_B=1$ , y las fracciones de sitios a la presión parcial del saturador de tolueno o benceno:

$$\frac{K_T}{K_B} \cong \frac{[\theta_{T.S}]_{P_T/P_B=1} / [\theta_{T.S}]_{P_B=0, P_T^{sat}}}{[\theta_{B.S}]_{P_T/P_B=1} / [\theta_{B.S}]_{P_T=0, P_B^{sat}}} \quad (32)$$

Considerando que, como se describió en las ecuaciones (27) y (28):

$$\frac{[\theta_{B.S}]_{P_T=0, P_B^{sat}}}{[\theta_{T.S}]_{P_B=0, P_T^{sat}}} \rightarrow 1 \quad (32A)$$

Es decir, benceno y tolueno pueden competir por un mismo número de sitios S; a  $P_T=0$  y  $P_B^{sat}$  la fracción de sitios ocupados con benceno equivale a la fracción de sitios ocupados con tolueno a  $P_B=0$  y  $P_T^{sat}$ . Sustituyendo (32A) en (32) se obtiene:

$$\boxed{\frac{K_T}{K_B} \cong \left[ \frac{\theta_{T.S}}{\theta_{B.S}} \right]_{P_T/P_B=1}} \quad (33)$$

Significa que la relación de constantes de adsorción  $K_T/K_B$  se aproxima al cociente de las fracciones de sitios con tolueno y benceno adsorbidos en HCBT a condiciones equimolares de hidrocarburos aromáticos, lo cual coincide con la definición de la constante de adsorción. Así, la ecuación (33) se debe escribir como una igualdad (=) en vez de ser una aproximación ( $\approx$ ).

$$\frac{K_T}{K_B} = \frac{\theta_{T,S}}{P_T \theta_S} \frac{P_B \theta_S}{\theta_{B,S}} = \left[ \frac{\theta_{T,S}}{\theta_{B,S}} \right]_{P_T/P_B=1} = \left[ \frac{P_B}{P_T} \right]_{\theta_{T,S}/\theta_{B,S}=1} \quad (33A)$$

En realidad, las ecuaciones (26) y (33) comparten la misma interpretación física para la relación de constantes de adsorción  $K_T/K_B$ : el cociente de las velocidades relativas de hidrogenación de tolueno y benceno es igual al cociente de las fracciones de sitios con tolueno y benceno adsorbido, en una atmósfera equimolar de aromáticos. La relación de constantes de adsorción en HCBT indicaría cómo se reparten los sitios activos al adsorber tolueno y benceno en una atmósfera equimolar de aromáticos. Y de acuerdo con la ecuación (33A),  $K_T/K_B$  también indica la relación de presiones parciales de benceno y tolueno  $P_B/P_T$  para lograr la equidad en la distribución de sitios ocupados con benceno y tolueno adsorbido  $\theta_{T,S} / \theta_{B,S} = 1$ .

En el desarrollo del modelo no se postularon restricciones respecto a la naturaleza, preparación o tratamiento del catalizador, por lo que las variaciones en los valores de las constantes cinéticas y de las constantes de adsorción son atribuibles al desempeño catalítico de cada material.

### 6.5.3 Modelo de Massardier *et al.* versus Modelo Lineal de HCBT.

La ecuación (1) se puede escribir:

$$\frac{1}{r_B} = \left[ \frac{1 + K_B P_B}{k_B K_B P_B} \right] + \frac{K_T P_T}{k_B K_B P_B} \quad (34)$$

En algunas publicaciones [29,30,33] se ha propuesto considerar al primer término de la derecha de la ecuación (34), escrito entre paréntesis rectos [ ] igual a  $1/r_B^*$ , que es el inverso de la velocidad de hidrogenación de benceno puro. Adicionalmente, a este mismo término se le considera constante para todo valor de  $P_B$ , lo cual se cumple en caso de que  $K_B \gg 1$ , por lo que necesariamente  $r_B^*$  es igual a  $k_B$ . Así, la ecuación (34) se ha escrito y se ha aplicado de la siguiente manera:

$$\frac{1}{r_B} = \frac{1}{r_B^*} + \frac{K_T P_T}{k_B K_B P_B} \quad (35)$$

$$\boxed{\frac{r_B^*}{r_B} = 1 + \frac{K_T P_T}{K_B P_B}} \quad (36)$$

Que corresponde a la ecuación de una línea recta con intersección al eje igual con la unidad, y pendiente igual con  $K_T/K_B$ . Esta ecuación corresponde al modelo propuesto originalmente por Tri, Massardier, Gallezot e Imelik [33]. Con la aplicación de la ecuación (36) se determina el valor de la relación de constantes de adsorción  $K_T/K_B$  y con dicha relación se interpretan los efectos de diversos soportes y fases activas en la adsorción de benceno y tolueno durante su hidrogenación simultánea. Como se define en la ecuación (33), el cociente  $K_T/K_B$  es la relación entre la fracción de sitios ocupados por tolueno adsorbido y la fracción de sitios ocupados con benceno adsorbido, expuesto el catalizador a una mezcla equimolar de benceno y tolueno,  $P_T/P_B=1$ . Se considera que el valor de la relación de las constantes de adsorción se relaciona con la capacidad de transferencia



electrónica de los sitios catalíticos. Los autores arriba citados proponen que las diferencias en las distribuciones de carga en los anillos aromáticos del benceno y del tolueno hacen más electrodonante al tolueno, por lo que un aumento en el valor de  $K_T/K_B$  indicaría una mayor afinidad electrónica por parte de la superficie catalítica. En realidad, los principios que sustentan al modelo de Massardier *et al.* y el modelo lineal de HCBT presentado en este trabajo son los mismos, pues se trata de evaluar efectos catalíticos del soporte con el valor la relación  $K_T/K_B$ . Sin embargo, es importante notar que existen limitaciones en la aplicación del modelo de Massardier *et al.*, pues la aplicación de la ecuación (36) está sujeta al cumplimiento de las consideraciones enlistadas en su deducción, principalmente el considerar que el término escrito entre paréntesis rectos [ ] sea constante e igual a  $r_B^*=k_B$ . Además, de acuerdo a la metodología aplicada en el desarrollo del modelo lineal de HCBT,  $r_B^*$  no correspondería a la velocidad de hidrogenación de benceno puro,  $r_B^*=r_B^\circ$  según la ecuación (19) para la HAP, sino a la velocidad de hidrogenación de benceno cuando la presión de tolueno tiende a cero,  $r_B^*=[r_B]_{PT \rightarrow 0}$  según la ecuación (17) para la HCBT. Para el modelo de Massardier *et al.*, las constantes cinéticas y las constantes de adsorción en HAP y en HCBT deben ser necesariamente iguales o aproximadamente iguales, pues la suposición de que el término escrito entre paréntesis rectos [ ] corresponde a  $r_B^*=r_B^\circ$  implica que  $k_B=k_B^\circ$  y  $K_B=K_B^\circ$ . Estas restricciones provocan que el ajuste de los resultados experimentales con el modelo de Massardier *et al.* presente desviaciones de la linealidad que predice.

En los trabajos donde se ha aplicado el modelo de Massardier *et al.*, se hace uso exclusivamente de la ecuación (36) desarrollada para la velocidad de reacción del benceno en hidrogenación competitiva. Al parecer, no existe argumento que impida aplicar las

mismas consideraciones para la velocidad de reacción de tolueno en hidrogenación competitiva. En el presente trabajo se propone escribir un desarrollo similar para la isoterma de reacción del tolueno con el modelo de Massardier *et al.*:

$$\frac{1}{r_T} = \left[ \frac{1 + K_T P_T}{k_T K_T P_T} \right] + \frac{K_B P_B}{k_T K_T P_T} \quad (38)$$

$$\frac{1}{r_T} = \frac{1}{r_T^*} + \frac{K_B P_B}{k_T K_T P_T} \quad (37)$$

$$\boxed{\frac{r_T^*}{r_T} = 1 + \frac{K_B P_B}{K_T P_T}} \quad (39)$$

De nuevo, para el desarrollo de estas ecuaciones es necesario considerar que el término de la ecuación (37) escrito en paréntesis rectos [ ] debe ser constante e igual  $1/r_T^*$ , el inverso de la velocidad de hidrogenación de tolueno puro, y necesariamente  $r_T^* = k_T = r_T^0 = k_T^0$ . Las ecuaciones (36) y (39) serían líneas rectas con intersección en la unidad (Figura 6.13), y ambas ecuaciones otorgarían la misma información, es decir la estimación de la relación  $K_T/K_B$ . Se hace hincapié en la diferencia que existe con el modelo lineal de HCBT, al considerar a  $r_T^*$  no como la velocidad de hidrogenación de tolueno puro, sino como la velocidad de hidrogenación de tolueno cuando la presión parcial de benceno tiende a cero,  $P_B \rightarrow 0$ . En el presente trabajo se demuestra con información experimental que el comportamiento lineal de estas ecuaciones está limitado para valores de  $P_T/P_B \rightarrow 0$  para la ecuación (36) y para valores de  $P_B/P_T \rightarrow 0$  para la ecuación (39). Las desviaciones del comportamiento lineal provocan una notable desviación de la línea recta para altos valores de la relación de presiones parciales. En estas condiciones, el término escrito entre paréntesis rectos [ ] de las ecuaciones (36) y (39) deja de ser constante, demostrando

limitaciones para la aplicación del modelo de Massardier *et al.* en la correlación de los datos experimentales.

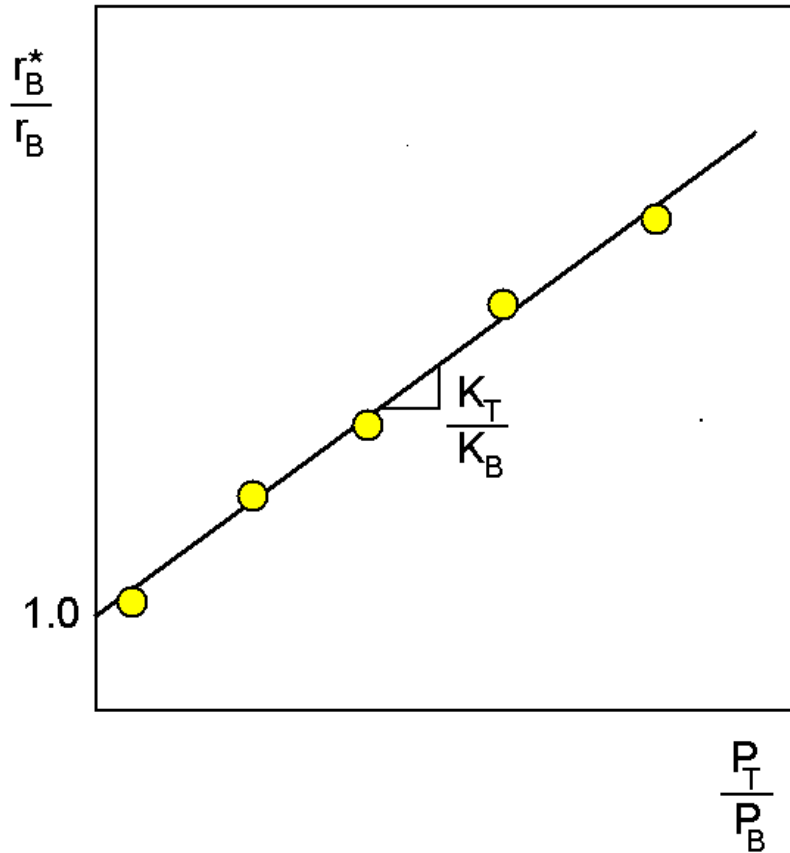


Figura 6.13 Comportamiento lineal de acuerdo al modelo de HCBT de Massardier *et al.*, ecuación (36).

#### **6.5.4 Aplicación del modelo lineal de HCBT en la correlación de resultados experimentales de las velocidades de reacción de benceno y tolueno sobre catalizadores de Pt soportados en $\text{TiO}_2$ y óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$**

Se presentan los resultados de la correlación de las velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno a  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$  sobre catalizadores de 1% Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  para corroborar el efecto del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  y de la temperatura de reducción en la actividad y en la distribución de productos en la hidrogenación simultánea de los aromáticos.

En las Figuras 6.14A a 6.14D se grafican las relaciones de las velocidades de reacción de benceno y tolueno  $1/r_T$  versus  $r_B/r_T$ , en la HCBT para catalizadores de 1% Pt soportado en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , reducidos a  $300^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ , a partir de los resultados listados en las Tablas 6.7A, 6.7B, 6.8A y 6.8B. Se observa un comportamiento lineal con correlaciones del 99% para todos los catalizadores, de acuerdo a la predicción de la ecuación (14) del modelo lineal de HCBT. Como lo indica la Tabla 6.9, a partir de los inversos de la pendiente y de la intersección con el eje de la ordenada de las correlaciones lineales de estas rectas, se obtienen los parámetros  $B$  y  $C$  de acuerdo al modelo lineal de HCBT. Según las ecuaciones (16) y (17), estos parámetros se interpretan como la velocidad de hidrogenación de benceno en HCBT cuando la presión parcial de tolueno tiende a cero, y como la velocidad de hidrogenación de tolueno en HCBT cuando la presión parcial de benceno tiende a cero. Al observar las rectas de correlación lineal trazadas en las Figuras 6.14A a 6.14D, las diferencias en los valores de las pendientes e intersecciones con el eje de ordenada indican que los parámetros  $B$  y  $C$ , es decir las velocidades de reacción límite en HCBT,  $[r_B]_{P(T)\rightarrow 0}$  y  $[r_T]_{P(B)\rightarrow 0}$ , son sensibles a la composición del soporte y a la temperatura de reducción.

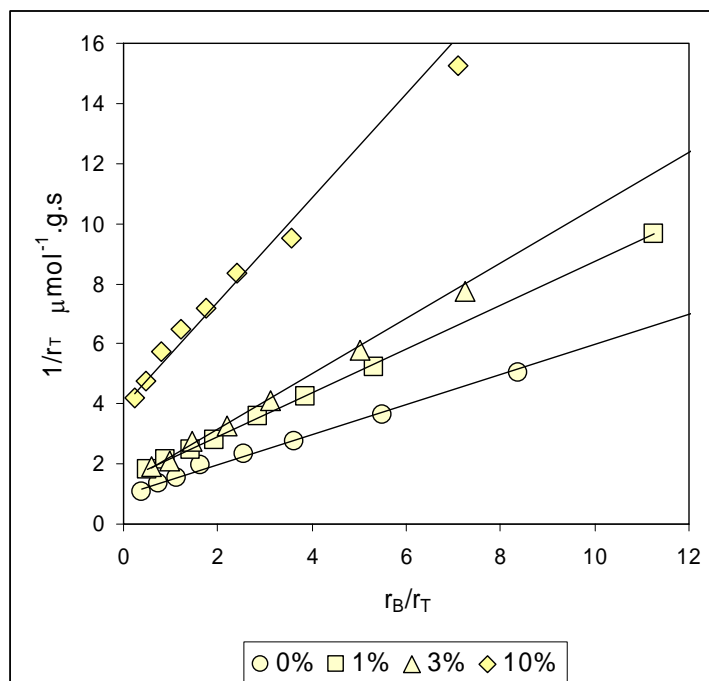


Figura 6.14A Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción de Benceno y Tolueno en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (14). Catalizadores de 1% Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T<sub>RED</sub>=300°C  
 (○) TiO<sub>2</sub> puro, (□) 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Δ) 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (◇) 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

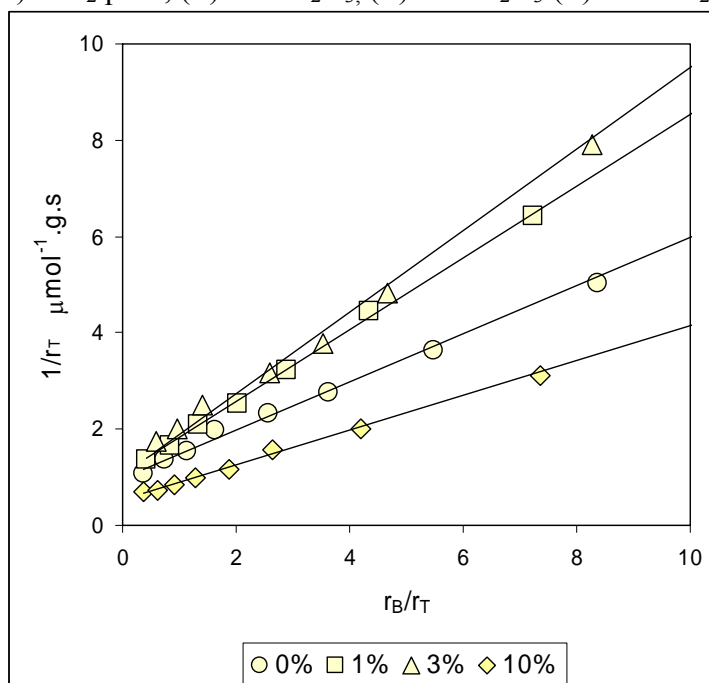


Figura 6.14B Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción de Benceno y Tolueno en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (14). Catalizadores de 1% Pt soportado en TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, T<sub>RED</sub>=300°C  
 (○) TiO<sub>2</sub> puro, (□) 1% SiO<sub>2</sub>, (Δ) 3% SiO<sub>2</sub>, (◇) 10% SiO<sub>2</sub>.

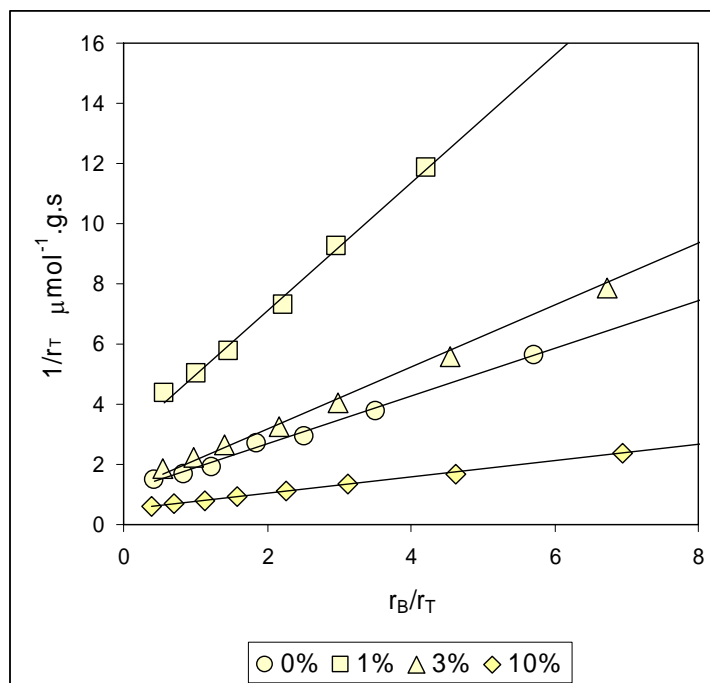


Figura 6.14C Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción de Benceno y Tolueno en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (14).  
 Catalizadores de 1% Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$   
 (○)  $\text{TiO}_2$  puro, (□) 1%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (Δ) 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (◇) 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

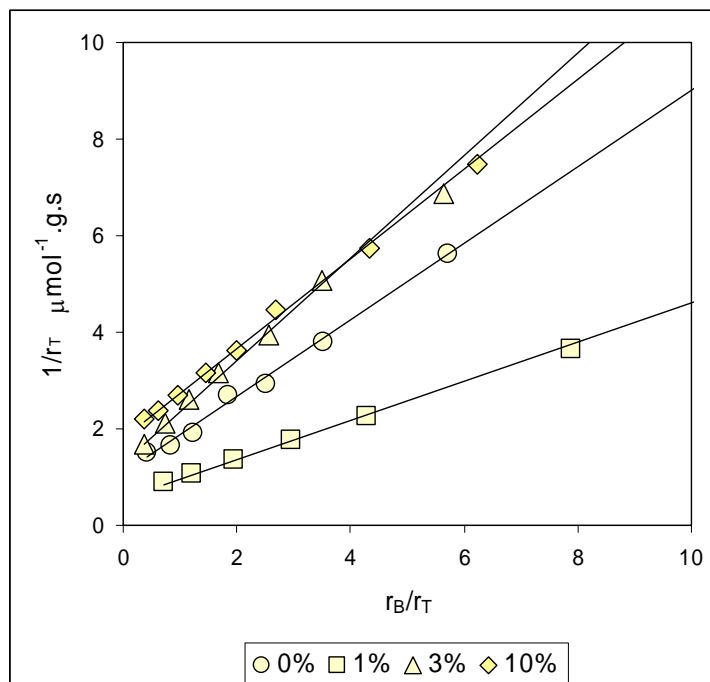


Figura 6.14D Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción de Benceno y Tolueno en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (14).  
 Catalizadores de 1% Pt soportado en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$   
 (○)  $\text{TiO}_2$  puro, (□) 1%  $\text{SiO}_2$ , (Δ) 3%  $\text{SiO}_2$ , (◇) 10%  $\text{SiO}_2$ .

En la Tabla 6.10 se enlistan los valores de los parámetros  $B$  y  $C$  calculados a partir de la correlación lineal de las Figuras 6.14A a 6.14D y más adelante se discute cuantitativamente respecto a los efectos catalíticos de la adición de cationes al  $\text{TiO}_2$  en la HCBT. En las figuras 6.15A a 6.15D se grafica la relación de  $P_T/P_B$  versus  $r_T/r_B$  para la determinación del parámetro  $D$  como la pendiente de la recta con intersección en el origen, a partir de la correlación lineal de las velocidades de reacción y presiones parciales experimentales (Tablas 6.7A, 6.7B, 6.8A, 6.8B). De acuerdo al desarrollo del modelo lineal de HCBT, el parámetro  $D$  se interpreta como la relación de velocidades de hidrogenación competitiva en condiciones equimolares  $P_T/P_B=1$ . y equivale a  $D=k_T K_T/k_B K_B$ . Se observa que el parámetro  $D$  también es sensible a la composición del soporte y a la temperatura de reducción, como un indicativo de que las constantes cinéticas y de adsorción son sensibles a la composición del soporte. Se observa que para todos los catalizadores probados en el presente trabajo, las pendientes de las rectas de las Figuras 6.15A a 6.15D son mayores a la unidad, por lo que la velocidad de hidrogenación de tolueno en condiciones equimolares siempre es mayor a la velocidad de hidrogenación de benceno. Conforme se adiciona  $\text{SiO}_2$  ó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el valor del parámetro  $D$  se incrementa, señalando que los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , incrementan la relación de velocidades de hidrogenación tolueno/benceno en condiciones equimolares, aunque no necesariamente signifique un aumento en la velocidad de hidrogenación de tolueno, como se describe en párrafos posteriores al comparar los valores de los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , y  $D$  en la Tabla 6.10.

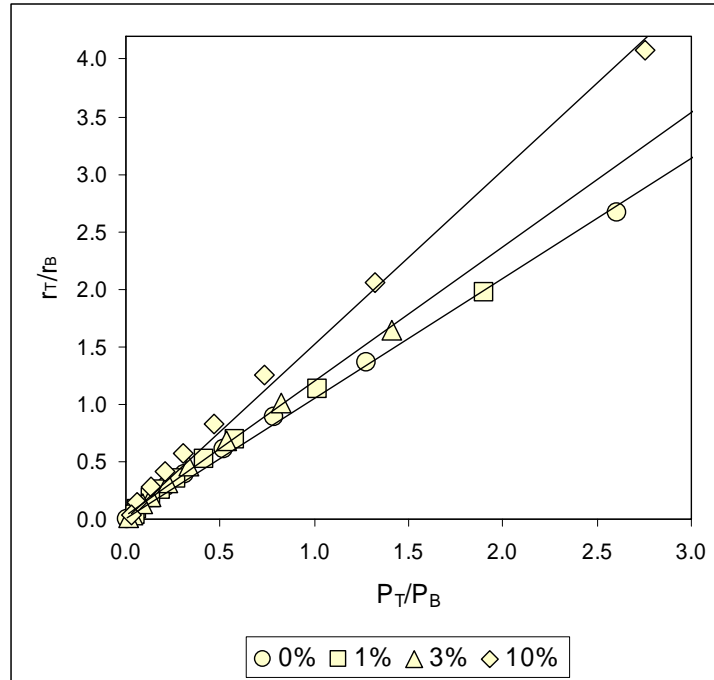


Figura 6.15A. Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción  $r_T/r_B$  versus relación de presiones parciales  $P_T/P_B$  en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (15). Catalizadores 1% Pt soportado en  $TiO_2$  y  $TiO_2-Al_2O_3$   $T_{RED}=300^\circ C$ .

(○)  $TiO_2$  puro, (□) 1%  $Al_2O_3$ , (Δ) 3%  $Al_2O_3$ , (◇) 10%  $Al_2O_3$

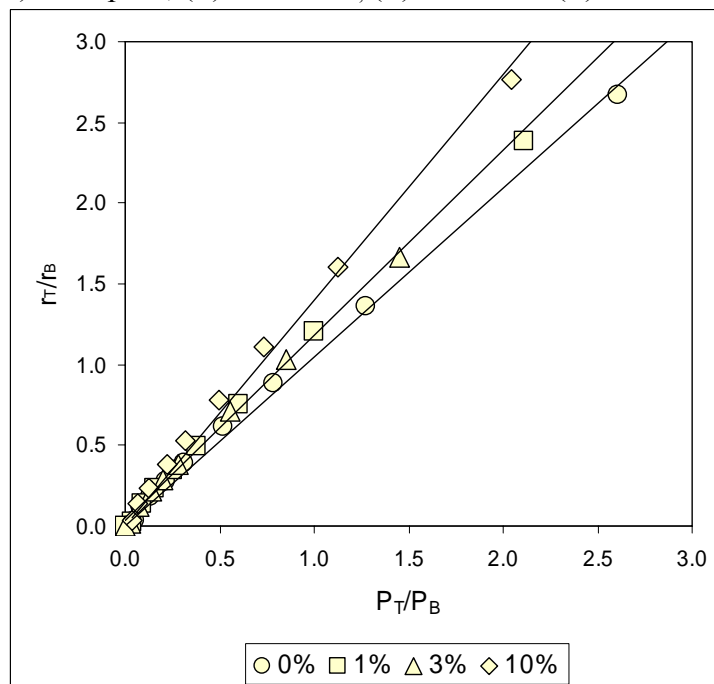


Figura 6.15B. Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción  $r_T/r_B$  versus relación de presiones parciales  $P_T/P_B$  en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (15). Catalizadores 1% Pt soportado en  $TiO_2$  y  $TiO_2-SiO_2$   $T_{RED}=300^\circ C$ .

(○)  $TiO_2$  puro, (□) 1%  $SiO_2$ , (Δ) 3%  $SiO_2$ , (◇) 10%  $SiO_2$ .



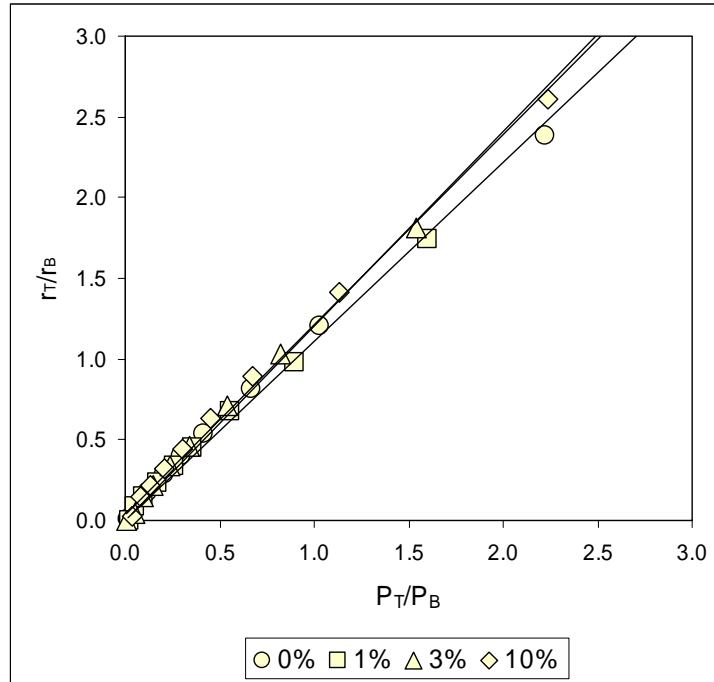


Figura 6.15C. Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción  $r_T/r_B$  versus relación de presiones parciales  $P_T/P_B$  en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (15). Catalizadores 1% Pt soportado en  $TiO_2$  y  $TiO_2-Al_2O_3$   $T_{RED}=500^\circ C$ .

(○)  $TiO_2$  puro, (□) 1%  $Al_2O_3$ , (Δ) 3%  $Al_2O_3$ , (◇) 10%  $Al_2O_3$

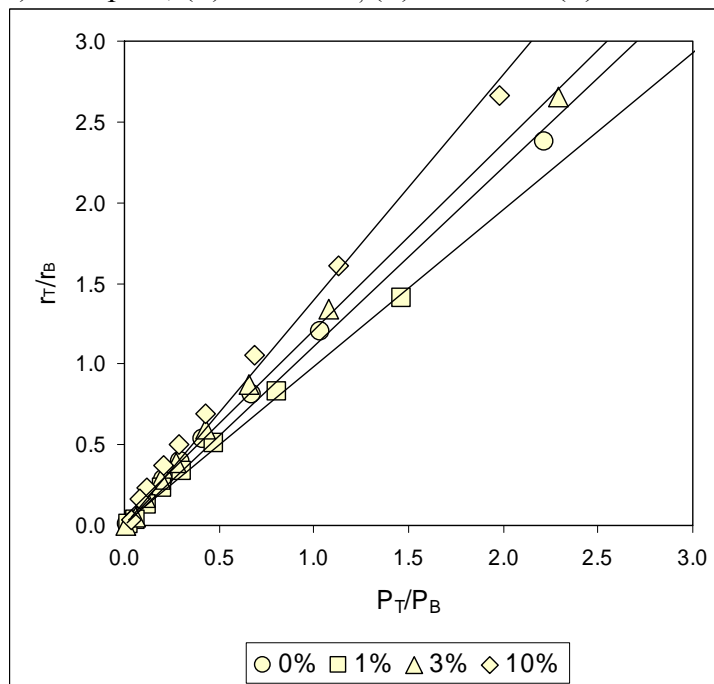


Figura 6.15D. Comportamiento lineal de la relación de velocidades de reacción  $r_T/r_B$  versus relación de presiones parciales  $P_T/P_B$  en la HCBT a 150°C, conforme a la predicción de la ecuación (15). Catalizadores 1% Pt soportado en  $TiO_2$  y  $TiO_2-SiO_2$   $T_{RED}=500^\circ C$ .

(○)  $TiO_2$  puro, (□) 1%  $SiO_2$ , (Δ) 3%  $SiO_2$ , (◇) 10%  $SiO_2$

En la Tabla 6.10 se enlistan los resultados de las correlaciones que determinan los valores de los parámetros  $B$  y  $C$  a partir de la ecuación (14) (Figuras 6.14A a 6.14D) que se completa con la determinación del parámetro  $D$  a partir de la ecuación (15) (Figuras 6.15A a 6.15D) del modelo lineal de HCBT, y con la determinación del parámetro  $A=B \cdot D/C$ .

Tabla 6.10 Efecto de la composición del soporte y de la temperatura de reducción en los parámetros del modelo lineal de HCBT sobre catalizadores de 1% Pt

Catalizador	Parámetro = $A$ $=B \cdot D/C$ $\approx K_T/K_B$		$B=[r_B]_{PT \rightarrow 0}$ $\approx k_B$ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		$C=[r_T]_{PB \rightarrow 0}$ $\approx k_T$ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		$D=[r_T/r_B]_{P_T/P_B=1}$ $D=k_T K_T/k_B K_B$	
	$T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$	$T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$	$T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$	$T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$	$T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$	$T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$	$T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$	$T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$
	Pt/TiO <sub>2</sub>	2.516	1.660	2.049	1.264	0.982	0.947	1.206
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	2.138	1.684	1.313	0.475	0.744	0.345	1.211	1.223
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	2.148	1.741	1.131	1.036	0.740	0.796	1.405	1.338
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	5.074	2.354	0.630	3.663	0.236	2.102	1.903	1.351
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	1.836	1.642	1.341	2.466	0.933	1.783	1.277	1.188
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	1.953	1.515	1.258	0.941	0.833	0.783	1.294	1.260
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	2.197	2.779	2.763	1.077	1.907	0.553	1.516	1.427

$T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ ,  $W_{\text{cat}}=50\text{mg}$ ,  $P_B^0=0.10\text{ atm}$ ,  $P_T^0=0.03\text{ atm}$ ,  $G_v=75\text{ cc/min}$ .

Los valores del parámetro  $A$  a  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$  para los catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> indican que la adición de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> modifican la relación de constantes de adsorción  $K_T/K_B$ , que se interpreta como la relación de fracciones de sitios con tolueno y benceno adsorbido en condición equimolar. Para el catalizador soportado sobre TiO<sub>2</sub> puro, la fracción de sitios con tolueno adsorbido es 2.5 veces la fracción de sitios con benceno adsorbido, y este valor disminuye al adicionar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó SiO<sub>2</sub> en 1% y 3%. Se observa una recuperación de la capacidad de adsorción de tolueno para los catalizadores soportados en los óxidos mixtos con 10% SiO<sub>2</sub> y 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre todo para

este último donde se alcanza una proporción de 5 veces el número de sitios con tolueno adsorbido respecto de los sitios con benceno adsorbido.

Al reducir los catalizadores a 500°C, se observa que el valor de la relación  $K_T/K_B$  disminuye para todos los catalizadores, excepto para el soportado en TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 10%. El cambio en el valor de  $K_T/K_B$  por efecto de la reducción a 500°C nos indica que la afinidad de la superficie por adsorber tolueno disminuye por el tratamiento de reducción a alta temperatura (HTR). Este cambio en la relación de adsorción de tolueno y benceno podría atribuirse a la interacción metal-soporte fuerte, dado que el SMSI se evalúa tanto como una disminución en la actividad catalítica por efecto de la reducción a 500°C (HTR), como por una disminución en la capacidad de adsorción de la fase metálica soportada. Se debe anotar que el parámetro  $A \approx K_T/K_B$  no otorga información sobre el número total de sitios, sin embargo es posible determinar la distribución de sitios con benceno y tolueno adsorbidos para  $P_T/P_B=1$ , como se muestra más adelante.

Los parámetros  $B$  y  $C$  indican para todos los catalizadores probados en HCBT que la constante cinética de hidrogenación de benceno es mayor que la constante cinética de hidrogenación de tolueno,  $k_B > k_T$ . Los parámetros  $B$  y  $C$  indican a  $T_{RED}=300^\circ\text{C}$  que la adición de Al<sup>+3</sup> al soporte provoca la disminución en el valor de la constante cinética de hidrogenación de benceno y de tolueno en función del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La adición de Si genera la disminución en el valor de  $k_B$  pero no de  $k_T$ , aunque se observa un aumento del valor de ambas constantes cinéticas con el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 10%.

La reducción a 500°C para el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub> puro genera una disminución en el valor de  $k_B$  mientras que el valor de  $k_T$  prácticamente se mantiene. Se esperaría que el SMSI en el catalizador Pt/TiO<sub>2</sub> provocara la disminución de ambas

constantes cinéticas, pero los efectos de la interacción metal soporte se manifestaron en la constante cinética de mayor valor, es decir en la cinética de mayor actividad,  $k_B$ . Para los catalizadores soportados en  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $T_{RED}=500^\circ C$  el efecto SMSI se revierte conforme se incrementa el contenido de  $Al_2O_3$ . Se observa que al aumentar el contenido de  $Al_2O_3$  del soporte, los valores de  $k_B$  y  $k_T$  a  $T_{RED}=500^\circ C$  se incrementan, hasta resultar mayor el valor de las constantes cinéticas a  $T_{RED}=500^\circ C$  que a  $T_{RED}=300^\circ C$ . La adición de Si genera un patrón inverso al observado con la adición de  $Al^{+3}$ , pues  $k_B$  y  $k_T$  disminuyen conforme se incrementa el contenido de  $SiO_2$ . Al adicionar 1% de  $SiO_2$ , los valores de  $k_B$  y  $k_T$  a  $T_{RED}=500^\circ C$  son mayores que a  $T_{RED}=300^\circ C$ , pero al incrementar el porcentaje de  $SiO_2$  los valores de las constantes cinéticas a  $T_{RED}=500^\circ C$  disminuyen hasta que el efecto SMSI se restituye.

El parámetro  $D$  se interpreta como la relación de velocidades de hidrogenación de tolueno y benceno en condiciones equimolares, y combina las constantes cinéticas y constantes de adsorción,  $D=k_T K_T/k_B K_B$ . La adición de  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  incrementa el valor del parámetro  $D$ , indicando que la relación de  $r_T/r_B$  a  $P_T/P_B=1$  es mayor para los catalizadores de Pt soportados en  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$  en comparación con el catalizador soportado en  $TiO_2$  puro, y el valor se incrementa en función del contenido de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ . Es importante resaltar que el parámetro  $D$  resulta de la combinación de las constantes cinéticas y de adsorción, y por ende se debe contrastar con los valores de los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $C$ . Para los catalizadores soportados en  $TiO_2-Al_2O_3$  a  $T_{RED}=300^\circ C$ , se observa que  $k_B$  y  $k_T$  disminuyen conforme el contenido de  $Al_2O_3$  aumenta, pero el valor de la relación  $K_T/K_B$  opera en contra a la disminución de los valores de las constantes cinéticas y hace que la combinación  $k_T K_T/k_B K_B$  incremente su valor en función del contenido de  $Al_2O_3$ . El mismo efecto se observa para los catalizadores soportados en  $TiO_2-Al_2O_3$  a  $T_{RED}=500^\circ C$ , pero en

este caso las constantes cinéticas en lugar de disminuir, aumentan en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este comportamiento es contrario al observado a  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$ , pero el valor de la relación  $K_T/K_B$  opera en contra al aumento de los valores de las constantes cinéticas y hace que nuevamente la combinación  $k_T K_T / k_B K_B$  incremente su valor en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$ . Una descripción similar aplica para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , manifestándose nuevamente el Efecto en la Combinación de valores de las constantes Cinéticas y de Adsorción (ECCA) para observar el incremento de la relación de velocidades de reacción  $[r_T / r_B]_{P_T/P_B=1}$  en función del contenido de  $\text{SiO}_2$ . Al modificar el soporte de  $\text{TiO}_2$  con la adición de  $\text{Si}^{+4}$  ó  $\text{Al}^{+3}$ , se modifican los valores de las constantes cinéticas y de la relación de constantes de adsorción, pero el efecto en la combinación de valores de las constantes cinéticas y de adsorción hace que los valores de las cuatro constantes opere para aumentar del valor de  $[r_T / r_B]_{P_T/P_B=1}$  conforme se incrementa el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es importante señalar que se trata de un efecto de combinación para que el valor del parámetro  $D = [r_T / r_B]_{P_T/P_B=1}$  se incremente en función del contenido del catión  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ , pero no significa que la velocidad de hidrogenación de tolueno  $r_T$  se incremente y que la velocidad de hidrogenación de benceno  $r_B$  disminuya al aumentar el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_2$ . Esto se aprecia en la Tabla 6.11, donde se tabulan la velocidades de hidrogenación de benceno y tolueno a  $P_T/P_B=1$ , calculadas a partir de los parámetros cinéticos estimados por el modelo lineal de HCBT.

Tabla 6.11 Velocidades de hidrogenación de benceno y tolueno en condiciones equimolares para la HCBT, calculadas a partir de los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ .

Catalizador	$T_{RED}=300^{\circ}C$			$T_{RED}=500^{\circ}C$		
	$P_T/P_B=1$			$P_T/P_B=1$		
	$r_B$ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$r_T$ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$r_T/r_B$	$r_B$ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$r_T$ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$r_T/r_B$
Pt/TiO <sub>2</sub>	0.583	0.703	1.206	0.475	0.591	1.245
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	0.418	0.507	1.211	0.177	0.217	1.223
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	0.359	0.505	1.405	0.378	0.506	1.338
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	0.104	0.197	1.903	1.090	1.480	1.351
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	0.473	0.604	1.277	0.933	1.110	1.188
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	0.426	0.551	1.294	0.374	0.471	1.260
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	0.864	1.310	1.516	0.285	0.406	1.427

Para los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $T_{RED}=300^{\circ}C$ , las velocidades  $r_T$  y  $r_B$  disminuyen conforme aumenta el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero la relación de velocidades  $r_T/r_B$  se incrementa. El caso contrario se presenta para los catalizadores TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> a  $T_{RED}=300^{\circ}C$ , donde las velocidades  $r_T$  y  $r_B$  aumentan con el contenido de SiO<sub>2</sub> y de nuevo el valor de la relación  $r_T/r_B$  se incrementa. Estos comportamientos para  $r_T$  y  $r_B$  a  $P_T/P_B=1$  coinciden con la descripción del ECCA para los valores de  $k_T$  y  $k_B$ , salvo que ahora se trata de velocidades de reacción, las cuales combinan a la constante cinética, la constante de adsorción y las presiones parciales de benceno y tolueno en la expresión de una isoterma del tipo Langmuir-Hinshelwood. Las constantes cinéticas describen la capacidad del catalizador para transformar (hidrogenar) al benceno y tolueno adsorbidos, mientras que las velocidades de reacción son el resultado del producto de las constantes cinéticas por la concentración de sitios ocupados con benceno y tolueno,  $r_T=k_T\cdot\theta_{T,S}$ ,  $r_B=k_B\cdot\theta_{B,S}$ . Para el caso de la Tabla 6.11, se trata del producto de la constante cinética y la concentración de sitios ocupados con benceno y tolueno adsorbidos en condiciones equimolares para la fase gas,

$$[r_T]_{P_T/P_B=1} = k_T \cdot [\theta_{T,S}]_{P_T/P_B=1}, [r_B]_{P_T/P_B=1} = k_B \cdot [\theta_{B,S}]_{P_T/P_B=1}.$$

Se confirma que:

i) Los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$  disminuyen su actividad de hidrogenación de benceno y tolueno conforme se aumenta el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ii) Los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$  aumentan su actividad de hidrogenación de benceno y tolueno conforme se aumenta el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

iii) Los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$  aumentan su actividad de hidrogenación de benceno y tolueno conforme se aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$

iv) Los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$  disminuyen su actividad de hidrogenación de benceno y tolueno conforme se aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$

v) Sin importar que la actividad de hidrogenación de benceno y tolueno aumente o disminuya por efecto del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_2$ , o por efecto de la temperatura de reducción, el valor de la relación de velocidades  $r_{\text{T}}/r_{\text{B}}$  a condiciones equimolares aumenta en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

vi) Si las constantes cinéticas  $k_{\text{B}}$  y  $k_{\text{T}}$  aumentan o disminuyen, las capacidades de adsorción  $K_{\text{B}}$  y  $K_{\text{T}}$  se ajustan para que la relación de velocidades  $r_{\text{T}}/r_{\text{B}}$  a condiciones equimolares aumente en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .

vii) Este fenómeno es un Efecto de la Combinación de las constantes Cinéticas y de las constantes de Adsorción (ECCA) para hacer que la relación de las velocidades de hidrogenación de tolueno y benceno en condiciones equimolares se incremente conforme se incrementa el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  en catalizadores de Pt soportado en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

viii) Del conjunto de resultados de la Tabla 6.10 se puede concluir que la adición de  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  para formular óxidos mixtos con  $TiO_2$  modifica el desempeño catalítico del Pt soportado en la HCBT. Lo anterior es relevante considerando que las hidrogenaciones de benceno puro y tolueno puro se consideran poco sensibles a la estructura, y estos resultados muestran que la actividad y selectividad en la HCBT se modifica en función de la composición del soporte. La HCBT resulta ser una reacción que responde a las propiedades del soporte que otorgan a la fase activa soportada diferentes capacidades de adsorción y diferentes capacidades de transformación de las especies adsorbidas, en función del contenido de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  y en función de la temperatura de reducción.

A partir de los resultados de la Tabla 6.10 es posible calcular las velocidades de hidrogenación de benceno y tolueno en HCBT en función de la relación  $P_T/P_B$ . En las Figuras 6.16A a 6.16F se grafican las velocidades de reacción experimentales y calculadas para tres catalizadores a  $T_{RED}=300^\circ C$  y  $T_{RED}=500^\circ C$ . Se observa una buena correlación entre los resultados experimentales y calculados. La intersección con el eje de las ordenadas para la función de la velocidad de reacción de benceno corresponde al valor de la constante cinética  $k_B$ , y el valor asintótico de la función de la velocidad de reacción de tolueno corresponde al valor de la constante cinética  $k_T$ . En estas gráficas se puede observar que existe un punto donde las funciones de velocidad de reacción de benceno y tolueno se cruzan, indicando que existe un valor de  $P_T/P_B$  tal que  $r_B=r_T$  en HCBT. La ubicación de este punto de intersección varía entre valores de 0.5 y 0.8 para la relación  $P_T/P_B$ . Para valores de  $P_T/P_B$  por debajo del punto de intersección se observa que se favorece la hidrogenación de benceno ( $r_B>r_T$ ), y para valores de  $P_T/P_B$  por encima del punto de



intersección se favorece la hidrogenación de tolueno ( $r_T > r_B$ ). Para los catalizadores de Pt utilizados en el presente trabajo, se puede establecer que, en general, para una mezcla de benceno-tolueno con una relación  $P_T/P_B$  mayor a 0.8, el catalizador será selectivo hacia la hidrogenación de tolueno en la HCBT; mientras que para una mezcla de benceno-tolueno con una relación  $P_T/P_B$  menor a 0.5, el catalizador será selectivo hacia la hidrogenación de benceno en la HCBT.

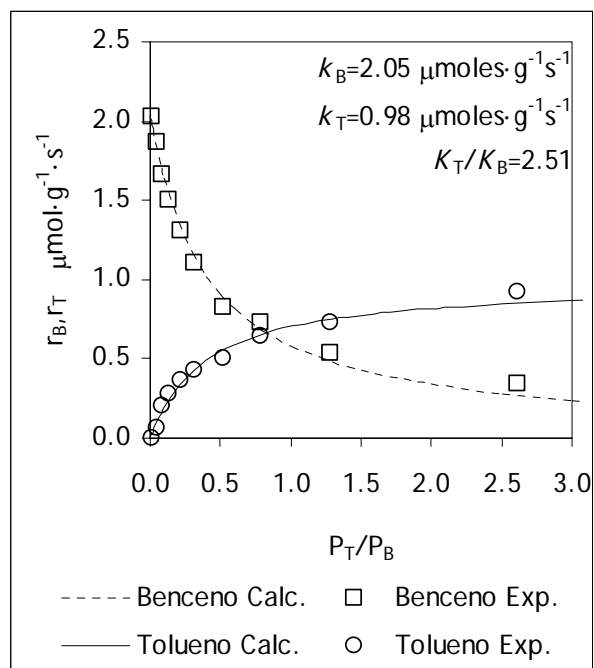


Figura 6.16A Velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno experimentales y calculadas,  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ , 1%Pt/TiO<sub>2</sub>,  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$ .

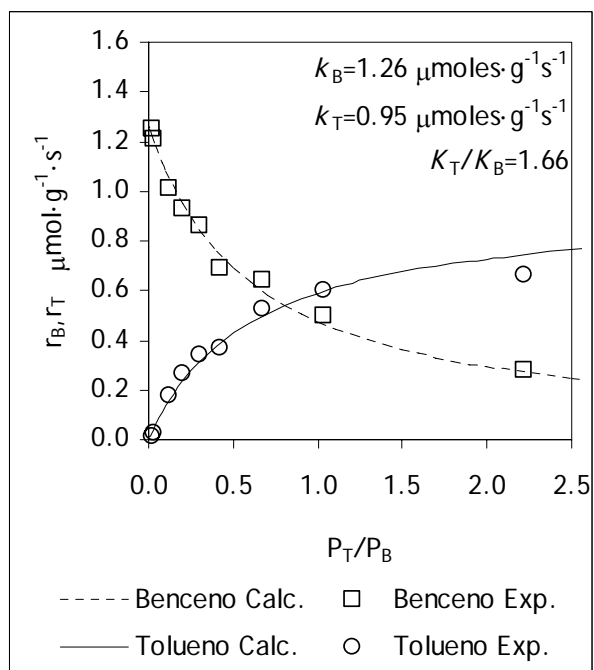


Figura 6.16B Velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno experimentales y calculadas,  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ , 1%Pt/TiO<sub>2</sub>,  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$ .

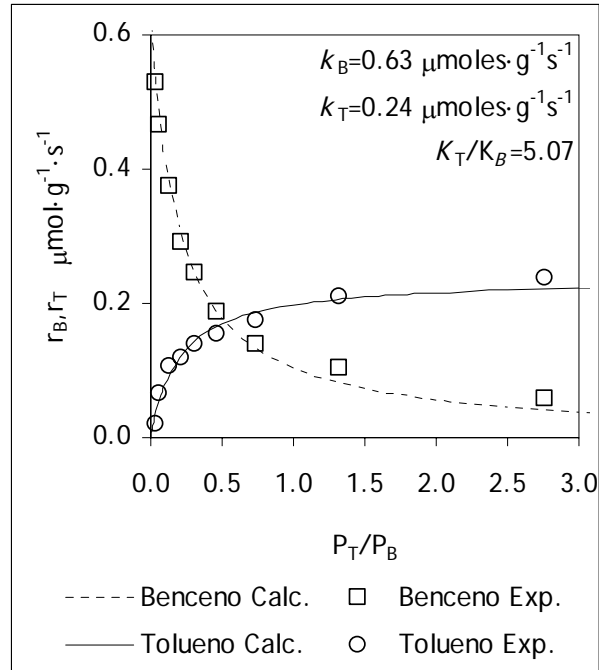


Figura 6.16C Velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno, experimentales y calculadas,  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ , 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%,  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$

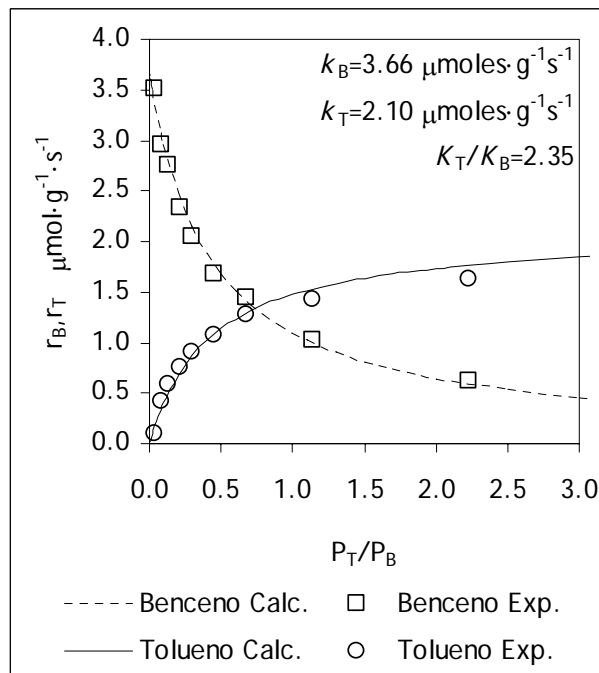


Figura 6.16D Velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno, experimentales y calculadas,  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ , 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%,  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$

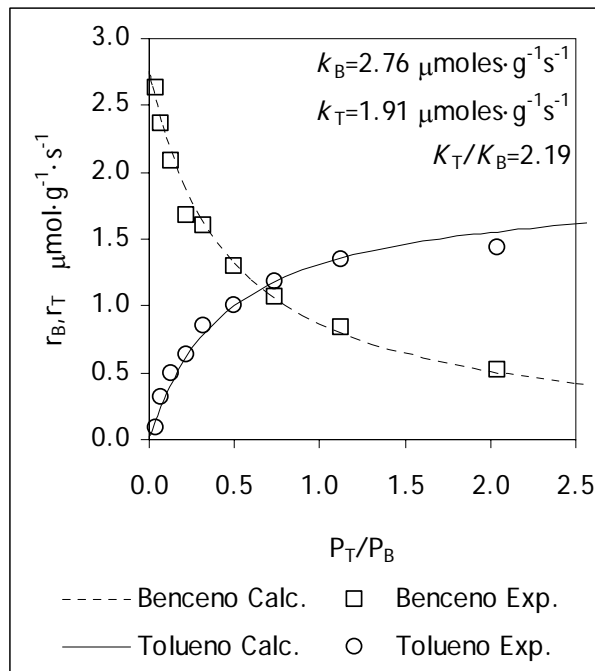


Figura 6.16E Velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno, experimentales y calculadas,  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ , 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-10%,  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$

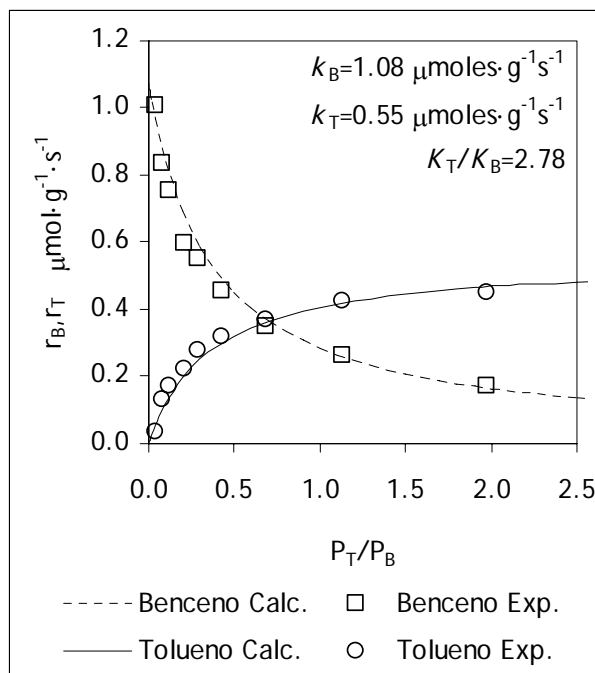


Figura 6.16F Velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno, experimentales y calculadas,  $T_{\text{REAC}}=150^\circ\text{C}$ , 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-10%,  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$

### 6.5.5 Análisis de resultados de HCBT a partir de las constantes cinéticas por sitio metálico soportado.

El cociente de las velocidades de reacción de hidrogenación  $r_B$  y  $r_T$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y el doble de la capacidad de adsorción irreversible de hidrógeno  $Q_I$  ( $\mu\text{mol H}_2\cdot\text{g}^{-1}$ ) determina la velocidad de reacción por sitio metálico soportado (turnover frequency,  $TOF$ ,  $\text{s}^{-1}$ ):

$$r_T = k_T \cdot \theta_{T.S}; \quad r_B = k_B \cdot \theta_{B.S} \quad \text{B.1}$$

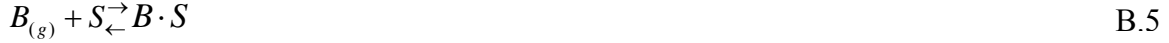
$$TOF_T = \frac{r_T}{2Q_I} = \frac{k_T}{2Q_I} \cdot \theta_{T.S} = \sigma_T \cdot \theta_{T.S} \quad \text{B.2}$$

$$TOF_B = \frac{r_B}{2Q_I} = \frac{k_B}{2Q_I} \cdot \theta_{B.S} = \sigma_B \cdot \theta_{B.S} \quad \text{B.3}$$

A partir del cociente de las constantes cinéticas para la hidrogenación de benceno y tolueno  $k_B$  y  $k_T$  (Tabla 6.10) y el doble de la capacidad de adsorción irreversible de hidrógeno  $Q_I$  (Tabla 5.7), se determina el valor de la constante cinética de hidrogenación por sitio metálico  $\sigma_B$  y  $\sigma_T$  ( $\text{s}^{-1}$ ), asociando la capacidad de adsorción irreversible de los experimentos de quimisorción de hidrógeno con el número de sitios de la fase metálica soportada:

$$\sigma_T = \frac{k_T}{2Q_I} = [TOF_T]_{\theta_{T.S} \rightarrow 1}; \quad \sigma_B = \frac{k_B}{2Q_I} = [TOF_B]_{\theta_{B.S} \rightarrow 1} \quad \text{B.4}$$

Las constantes cinéticas por sitio activo  $\sigma_B$  y  $\sigma_T$  permiten determinar la distribución de la actividad de los sitios metálicos soportados en la conversión de benceno y tolueno. En su cálculo se considera al conjunto total de sitios metálicos ( $2Q_I$ ), por lo que los valores de  $\sigma_B$  y  $\sigma_T$  indican la distribución de la velocidad con la que los sitios activos de la fase metálica soportada convierten al benceno o al tolueno adsorbidos. Al considerar al conjunto total de sitios, la evaluación contabiliza a los sitios ocupados en la adsorción de hidrocarburos  $S$ , y a los sitios ocupados en la adsorción de hidrógeno  $X$ :



$$f_X + f_S = 1 \quad \text{B.8}$$

Donde  $f_X$  y  $f_S$  son las fracciones de los sitios metálicos  $2Q_I$  ocupados en la adsorción de hidrógeno y en la adsorción de hidrocarburos, respectivamente. El producto del número de sitios metálicos ocupados en la adsorción de hidrocarburos  $2Q_I \cdot f_S$  por la fracción de sitios  $S$  adsorbidos con tolueno, determina el número de moles de sitios activos adsorbidos con tolueno.

$$N_{T.S} = 2Q_I f_S \cdot \theta_{T.S} \quad \text{B.9}$$

De igual forma, el producto del número de sitios metálicos ocupados en la adsorción de hidrocarburos  $2Q_I \cdot f_S$  por la fracción de sitios  $S$  adsorbidos con benceno, determina el número de moles de sitios activos adsorbidos con benceno:

$$N_{B.S} = 2Q_I f_S \cdot \theta_{B.S} \quad \text{B.10}$$

El cociente de la velocidad de reacción de hidrogenación de benceno y tolueno  $r_B$  y  $r_T$  entre el respectivo número de sitios ocupados con benceno o tolueno adsorbido  $N_{B.S}$  y  $N_{T.S}$ , determina la velocidad de reacción específica de benceno o tolueno por sitio activo  $TOF_B'$  y  $TOF_T'$ , de acuerdo a la distribución de sitios ocupados por benceno o tolueno:

$$TOF_T' = \frac{r_T}{N_{T.S}} = \frac{k_T \theta_{T.S}}{2Q_I f_S \cdot \theta_{T.S}} = \frac{k_T}{2Q_I f_S} = \frac{\sigma_T}{f_S} \quad \text{B.11}$$

$$TOF_B' = \frac{r_B}{N_{B.S}} = \frac{k_B \theta_{B.S}}{2Q_I f_S \cdot \theta_{B.S}} = \frac{k_B}{2Q_I f_S} = \frac{\sigma_B}{f_S} \quad \text{B.12}$$

Al no conocer el valor de  $f_s$  no es posible determinar los valores de  $TOF_B'$  y  $TOF_T'$ . Sin embargo, es posible evaluar la relación de las velocidades de reacción específicas por sitio. Debe notarse que, a diferencia de  $TOF_B$  y  $TOF_T$  (ecuaciones B.2 y B.3), los valores de  $TOF_B'$  y  $TOF_T'$  no son función de las fracciones de sitios ocupados con benceno y tolueno,  $\theta_B$  y  $\theta_T$ , y por ende no dependen de las presiones parciales de los hidrocarburos. Del cociente de las ecuaciones (B.11) y (B.12):

$$\frac{TOF_T'}{TOF_B'} = \frac{\sigma_T}{\sigma_B} = \frac{k_T}{k_B} \quad \text{B.13}$$

Las velocidades de reacción específicas por sitio activo evaluadas de acuerdo a la distribución de sitios ocupados por benceno o tolueno adsorbidos  $TOF_B'$  y  $TOF_T'$ , determinan la velocidad específica de conversión de los sitios metálicos para los subconjuntos de sitios ocupados con benceno o tolueno adsorbidos. No es posible determinar los valores particulares para  $TOF_B'$  y  $TOF_T'$ , sin embargo de acuerdo con la ecuación (B.15) es posible determinar el valor del cociente  $TOF_T'/TOF_B'$ , y así estimar la relación entre la actividad específica de los sitios ocupados con tolueno adsorbido y la actividad específica de los sitios ocupados con benceno adsorbido.

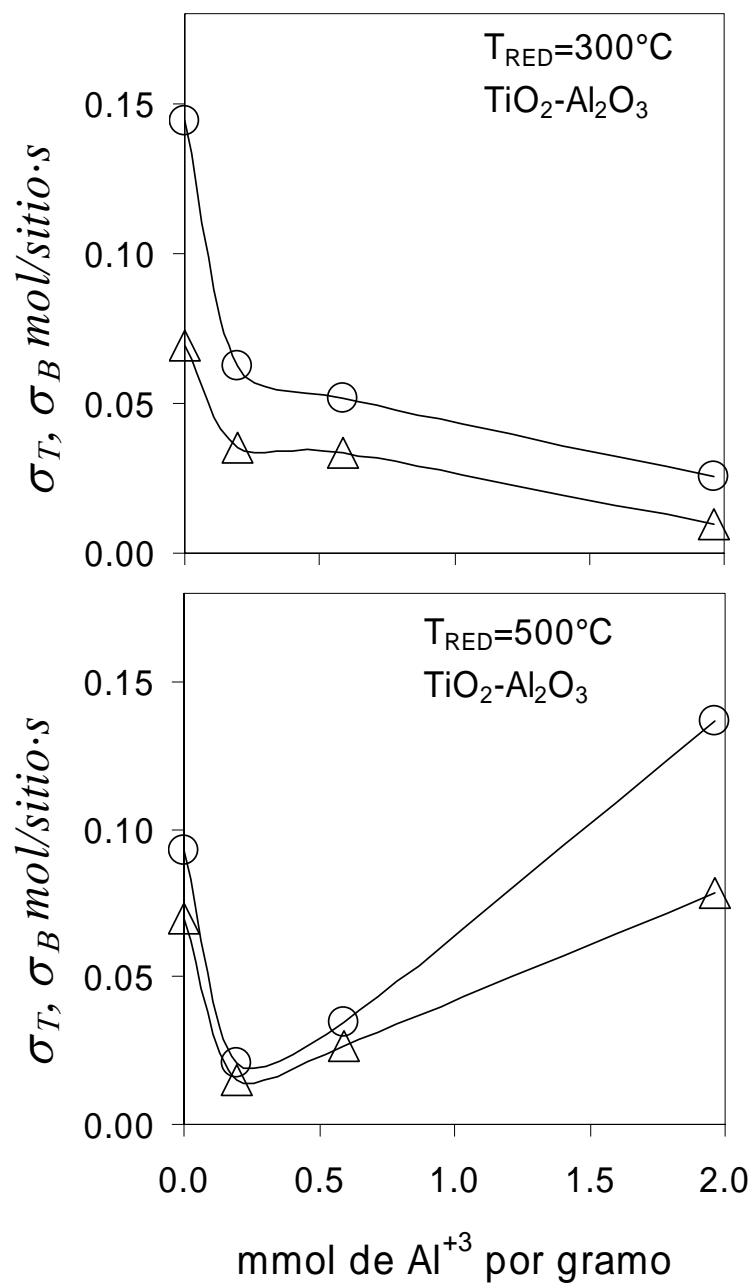


Figura 6.17A Efecto del contenido de catión  $\text{Al}^{+3}$  en las constantes cinéticas por sitio activo, ecuación (B.4), para catalizadores de Pt soportado sobre  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la HCBT: (○) Benceno, (△) Tolueno.



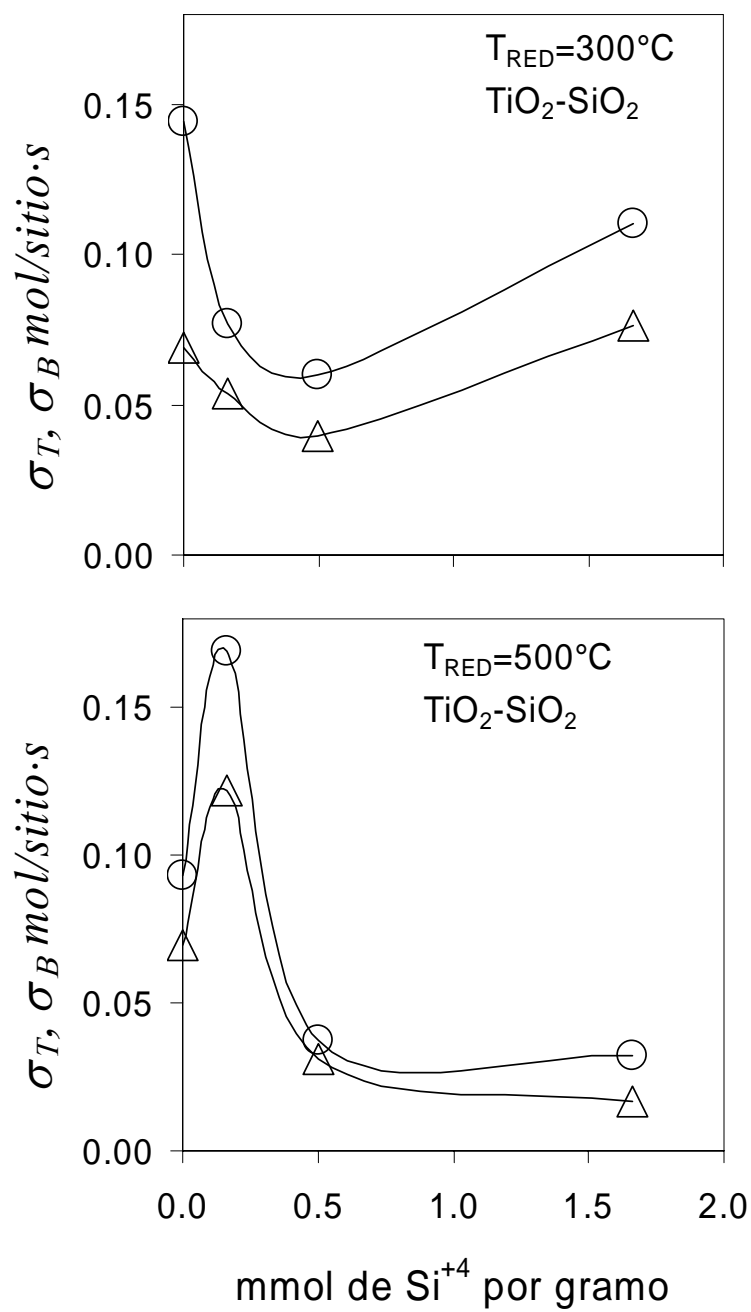


Figura 6.17B Efecto del contenido de catión  $\text{Si}^{+4}$  en las constantes cinéticas por sitio activo, ecuación (B.4), para catalizadores de Pt soportado sobre  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en la HCBT:  
 (○) Benceno, (△) Tolueno.

En la Figura 6.17A se observa un efecto inhibitorio de la actividad de hidrogenación de benceno y tolueno para los catalizadores de Pt soportado en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$  debido a la adición de  $\text{Al}^{+3}$ . El valor de las constantes cinéticas de hidrogenación por sitio metálico soportado  $\sigma$  disminuye conforme se incrementa el contenido molar de  $\text{Al}^{+3}$ . Esto indica que la presencia de  $\text{Al}^{+3}$  en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  provoca que los sitios metálicos soportados disminuyan su actividad. Al aumentar la temperatura de reducción a  $500^\circ\text{C}$ , se observa que el valor de  $\sigma$  para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  puro y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  1% es menor en comparación con la actividad para los mismos catalizadores a  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$ , asociando este comportamiento al fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI). Siguiendo con  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$  y conforme se incrementa el contenido de  $\text{Al}^{+3}$  (3% y 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se obtiene una recuperación de la actividad, e inclusive se alcanza una mayor actividad en comparación con los catalizadores a  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$ . Entonces, el valor de la constante cinética por sitio  $\sigma$  responde en función del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  y en función a la temperatura de reducción. Para explicar este comportamiento, se infiere la presencia de efectos de carga entre la fase activa soportada y el soporte derivados de la adición del catión  $\text{Al}^{+3}$  y de la temperatura de reducción. En los catalizadores  $\text{Pt/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$  la adición de  $\text{Al}^{+3}$  desplazaría el balance de carga entre el metal y el soporte de tal forma que la fase activa soportada disminuye su capacidad de hidrogenación, y sólo se observa el efecto inhibitorio conforme se incrementa el contenido de  $\text{Al}^{+3}$ . Para los mismos catalizadores a  $T_{\text{RED}}=500^\circ\text{C}$  se observan tanto la respuesta inhibitoria como la promotora de la actividad catalítica en función del contenido de catión  $\text{Al}^{+3}$ . La respuesta inhibitoria asociada al efecto del SMSI es preponderante para los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$  puro y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  1%, y al incrementar el contenido de  $\text{Al}^{+3}$  (3% y 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se revierte

el efecto inhibitorio del SMSI asociado a la  $T_{RED}=500^{\circ}C$  y se promueve la actividad modificando el balance de carga entre la fase metálica y el soporte.

En la Figura 6.17B se observa para los catalizadores de Pt soportado en  $TiO_2-SiO_2$  que la actividad catalítica de hidrogenación de benceno y tolueno puede inhibirse o promoverse en función del contenido de catión Si y de la temperatura de reducción. Sin embargo, la respuesta inhibitoria o promotora del catión Si es distinta a la observada en la adición del catión  $Al^{+3}$ , indicando que la interacción del  $TiO_2$  con el catión adicionado ( $Si^{+4}$  ó  $Al^{+3}$ ) depende de la naturaleza del catión. Vinculando de nuevo la variación de la actividad catalítica en función del contenido de catión y de la temperatura de reducción con la presencia de efectos de carga entre la fase activa soportada y el soporte, se infiere que tanto la valencia como el número coordinación de los cationes adicionados ( $Si^{+4}$  ó  $Al^{+3}$ ) son factores importantes a considerar en la interacción con el  $TiO_2$ . Para los catalizadores de Pt soportado en  $TiO_2-SiO_2$  y  $T_{RED}=300^{\circ}C$  se observa inhibición de la actividad de hidrogenación conforme se adiciona Si, hasta que el efecto se revierte con un contenido de 10%  $SiO_2$ . Esto indica que la presencia de Si en el  $TiO_2$  puede presentar tanto efecto inhibitorio como promotor a  $T_{RED}=300^{\circ}C$ , dependiendo del contenido de  $SiO_2$ . Al incrementar la temperatura de reducción a  $500^{\circ}C$ , se observa un notable incremento de la actividad para el catalizador soportado en  $TiO_2-SiO_2$  1%, que contrasta con la inhibición observada conforme se incrementa el contenido de Si (3% y 10%  $SiO_2$ ). Esto significa que para el catalizador con 1%  $SiO_2$  y  $T_{RED}=500^{\circ}C$  se da la combinación de condiciones necesarias (contenido de Si y temperatura de reducción) para observar un efecto promotor de la actividad, y que al incrementar el contenido de Si el efecto en la actividad catalítica es inhibitorio.

Los resultados anteriores indican que sumado al efecto de la adición del catión, la temperatura de reducción también desplaza el balance de carga entre la fase metálica soportada y el soporte. Entonces, la presencia de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en la red de  $\text{TiO}_2$  puede interactuar en diversas formas para modificar el desempeño de la fase activa soportada, ya sea para inhibir o para promover la actividad de hidrogenación:

a) El cation adicionado al  $\text{TiO}_2$  modifica el balance de carga entre el Pt soportado y el soporte, alterando la capacidad de hidrogenación de la fase activa soportada (es decir, alterando la capacidad de conversión de benceno y tolueno).

b) El balance de carga entre el Pt soportado y el soporte también se modifica con la temperatura de reducción, contribuyendo en el cambio de la capacidad de hidrogenación de la fase activa soportada.

c) El cation adicionado al  $\text{TiO}_2$  modifica la capacidad de formación de especies  $\text{TiO}_x$  en la superficie, alterando el efecto del fenómeno de SMSI.

d) Entonces, la respuesta inhibitoria o promotora por efecto del catión adicionado es una resultante del tipo y contenido del catión, así como de la temperatura de reducción.

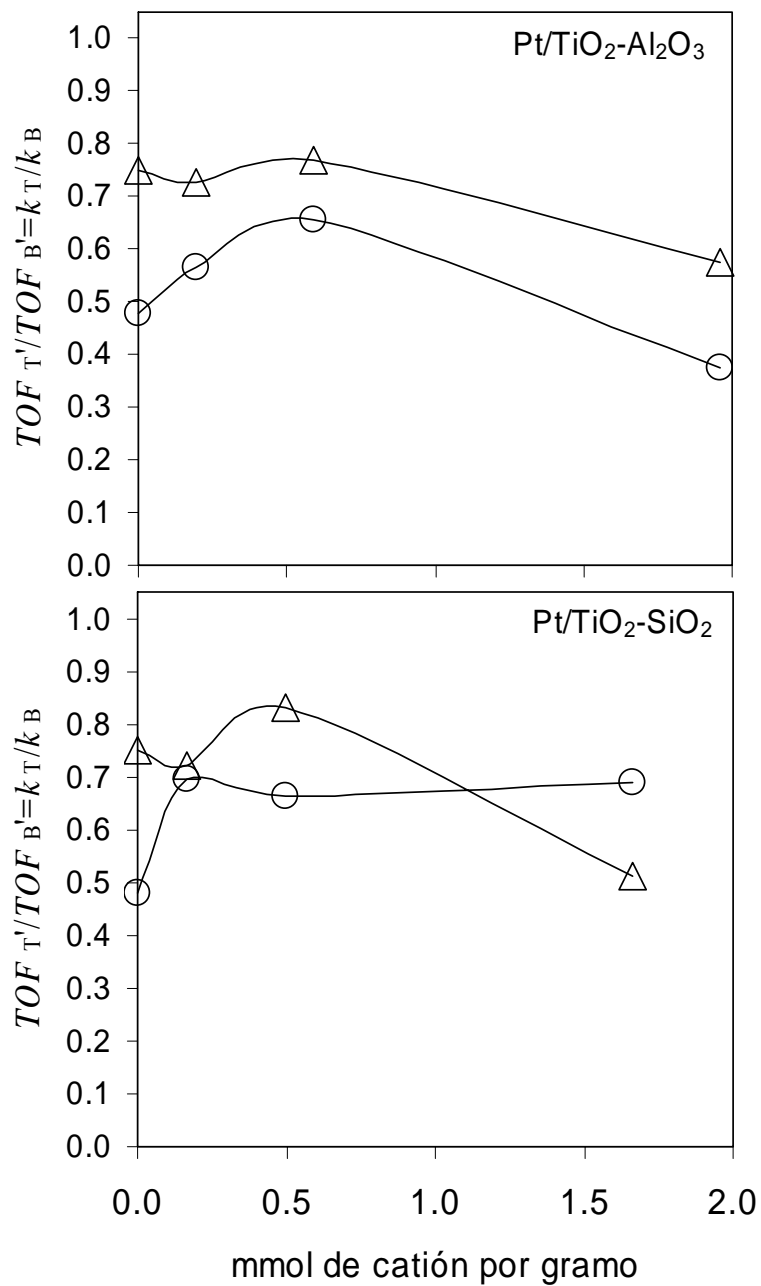


Figura 6.18 Efecto del contenido de catión ( $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$ ) en la relación de las constantes cinéticas por sitio activo ponderadas a  $P_T/P_B=1$ , para catalizadores de Pt soportado en  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$  en la HCBT: (○)  $T_{RED}=300^{\circ}C$  (△)  $T_{RED}=500^{\circ}C$

En la Figura 6.18 se grafica el valor de la relación de velocidades de reacción específicas por sitio ocupado por benceno y tolueno adsorbidos  $TOF_T'/TOF_B'$ , en función del contenido de catión adicionado y de la temperatura de reducción (ecuación B.13). Se determina la relación entre la capacidad de conversión de los sitios ocupados con tolueno adsorbido respecto de la capacidad de conversión de los sitios ocupados con benceno adsorbido. Para todos los catalizadores se observa que  $TOF_B' > TOF_T'$  (es decir,  $k_B > k_T$ ) lo que indica que los sitios ocupados con benceno adsorbido son más activos en comparación con los sitios ocupados con tolueno. También se observa que para la mayoría de los catalizadores el valor de la relación  $TOF_T'/TOF_B'$  se incrementa con la temperatura de reducción. Para el catalizador soportado en  $TiO_2$  puro y  $T_{RED}=300^\circ C$ , la actividad de los sitios ocupados con tolueno  $TOF_T'$  es un  $\sim 50\%$  de la actividad de los sitios ocupados con benceno  $TOF_B'$ , y al incrementar a  $T_{RED}=500^\circ C$  el valor de la relación de constantes cinéticas se incrementa para que el valor de  $TOF_T'$  sea un  $\sim 75\%$  del valor de  $TOF_B'$ . Esto indica que la temperatura de reducción incrementa el valor de la relación  $TOF_T'/TOF_B'$  al aumentar la temperatura de reducción, y esto es válido tanto para el soporte de  $TiO_2$  puro, como para los óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$ .

En cuanto al efecto del contenido de catión, tanto la adición de  $Al^{+3}$  como de  $Si^{+4}$  incrementan el valor de la relación de constantes cinéticas específicas hasta alcanzar un máximo. Sin embargo, estos resultados deben contrastarse con los resultados de las Figuras 6.17A y 6.17B, dado que el cambio de la relación  $TOF_T'/TOF_B'$  se lleva a cabo en forma simultánea con el cambio en la actividad  $\sigma$  relacionada con el contenido de catión  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$ . Estos resultados indican que la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  modifica la relación de las capacidades de hidrogenación en función del contenido de catión y de la temperatura de

reducción, aunque siempre la actividad de hidrogenación de los sitios ocupados con benceno es mayor que la actividad de hidrogenación de los sitios ocupados con tolueno,  $\sigma_B > \sigma_T$  y  $TOF_B' > TOF_T'$ , al mismo tiempo que la adición de cationes puede inhibir o promover la actividad. Sin embargo, el resultado directo en la hidrogenación de benceno y tolueno, es decir en las velocidades de reacción  $r_B$  y  $r_T$  es resultado de la combinación de la actividad del sitio ( $\sigma_B$  y  $\sigma_T$ ) y de la distribución de sitios ocupados con benceno y tolueno ( $\theta_{B,S}$  y  $\theta_{T,S}$ ). Por lo tanto, a pesar de que  $\sigma_B > \sigma_T$ , el valor de la relación de las velocidades de reacción  $r_T/r_B$  a  $P_T/P_B=1$  indica que  $r_T > r_B$  (Tabla 6.11). Entonces, comparando los valores de la relación  $TOF_T'/TOF_B'$  graficados en la Figura 6.18 con los valores de la relación  $r_T/r_B$  de la Tabla 6.11, se concluye que la actividad específica de los sitios activos en la conversión de tolueno y benceno se puede modificar en función del tipo y contenido de catión adicionado y en función de la temperatura de reducción, pero que el efecto neto o directo en la actividad y selectividad en la HCBT se obtiene de la combinación de la actividad de los sitios en la hidrogenación de benceno y tolueno, y de la distribución de sitios ocupados en la adsorción de tolueno y benceno.

De acuerdo con lo expuesto en la sección anterior (sección 6.5.4), entre la actividad catalítica y la capacidad de adsorción opera un Efecto de la Combinación de las constantes Cinéticas y de las constantes de Adsorción (ECCA) para hacer que la relación de las velocidades de hidrogenación de tolueno y benceno en condiciones equimolares  $[r_T / r_B]_{P_T/P_B=1}$  se incremente conforme aumenta el contenido de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  en catalizadores de Pt soportado en  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$  (Tabla 6.10, parámetro  $D$ ). El mismo efecto se explica como la combinación de constantes cinéticas por sitio activo y de

las fracciones de sitios ocupados. Del cociente de las ecuaciones B.2 y B.3 para  $P_T/P_B=1$ , y de la ecuación B.15:

$$\left[ \frac{TOF_T}{TOF_B} \right]_{P_T/P_B=1} = \left[ \frac{r_T}{r_B} \right]_{P_T/P_B=1} = \frac{\sigma_T}{\sigma_B} \left[ \frac{\theta_{T.S}}{\theta_{B.S}} \right]_{P_T/P_B=1} = \frac{TOF_T'}{TOF_B'} \left[ \frac{\theta_{T.S}}{\theta_{B.S}} \right]_{P_T/P_B=1} = \frac{k_T K_T}{k_B K_B} = D \quad \text{B.14}$$

La ecuación B.14 indica que el ECCA aplica a la actividad por sitio ocupado por benceno y tolueno adsorbidos. Entonces, la adición de cationes  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  y la temperatura de reducción pueden provocar efectos inhibitorios o promotores de la actividad de hidrogenación por sitio metálico soportado, pero al mismo tiempo modifican la capacidad de adsorción de benceno y tolueno, tal que a condiciones de equimolaridad la relación de velocidades de reacción  $[r_T/r_B]_{P_T/P_B=1}$  se incrementa con el contenido de catión. Es decir, puede haber efecto promotor o inhibitorio en la velocidad de reacción por efecto del contenido de cationes y de la temperatura de reducción, pero a  $P_T/P_B=1$  el catalizador incrementa el valor de  $r_T$  respecto del valor de  $r_B$  conforme se adiciona  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$ , mediante la combinación de las relaciones de las actividades de hidrogenación por sitio activo ( $\sigma_T/\sigma_B$  ó  $TOF_T'/TOF_B'$ ) y la distribución de sitios ocupados por benceno y tolueno.



### 6.5.6 Resultados de la hidrogenación de benceno y tolueno como aromáticos puros (HAP) sobre catalizadores de Pt soportados en TiO<sub>2</sub> y óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

En la tabla 6.12 se enlistan los resultados de las constantes cinéticas de hidrogenación de benceno puro  $k_B^\circ$ , y tolueno puro  $k_T^\circ$ , para los experimentos de hidrogenación de aromáticos puros, HAP. Para fines comparativos, se vuelven a enlistar los resultados de las constantes cinéticas  $k_B$  y  $k_T$  en HCBT. Se observa que en general, los valores de las constantes cinéticas en HAP y en HCBT se encuentran en un mismo orden, aunque no son iguales en valor para todos los casos. Asumir que  $k_B^\circ \approx k_B$  y  $k_T^\circ \approx k_T$  no necesariamente es exacto para el conjunto de catalizadores ensayados en este trabajo. Se observa que existe mayor concordancia entre los valores de  $k_B^\circ$  y  $k_B$ , mientras que se obtiene una mayor discrepancia entre  $k_T^\circ$  y  $k_T$ . Inclusive, se puede afirmar que  $k_T > k_T^\circ$  para un buen número de catalizadores. Estas diferencias entre  $k_T^\circ$  y  $k_T$  indican que la velocidad de hidrogenación del tolueno se modificaría ligeramente en presencia de benceno en la HCBT.

Tabla 6.12 Constantes cinéticas para benceno y tolueno en la hidrogenación de aromáticos puros (HAP), y en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT) para catalizadores 1%Pt soportado.  $T_{REAC}=150^\circ\text{C}$

Catalizador	$T_{RED}=300^\circ\text{C}$				$T_{RED}=500^\circ\text{C}$			
	$\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$				$\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$			
	$k_B^\circ$ HAP	$k_B$ HCBT	$k_T^\circ$ HAP	$k_T$ HCBT	$k_B^\circ$ HAP	$k_B$ HCBT	$k_T^\circ$ HAP	$k_T$ HCBT
Pt/TiO <sub>2</sub>	1.254	2.049	0.627	0.982	1.486	1.264	0.763	0.947
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	1.035	1.313	0.492	0.744	0.509	0.475	0.293	0.345
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	1.228	1.131	0.412	0.740	1.072	1.036	0.413	0.796
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	0.826	0.630	0.224	0.236	2.853	3.633	1.541	2.102
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	1.864	1.341	0.663	0.933	3.116	2.466	1.804	1.783
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	1.840	1.258	0.601	0.833	1.112	0.941	0.427	0.783
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	2.598	2.763	1.473	1.907	1.174	1.077	0.459	0.553

En la tabla 6.13 se enlistan los valores de las constantes de adsorción de benceno y tolueno en la HAP, y se comparan los valores de las relaciones  $K_T^\circ/K_B^\circ$  y  $K_T/K_B$ . La determinación experimental de la constante de adsorción en HAP se dificulta para los casos en que la isoterma de reacción presenta información asintótica, sobre todo para el caso de la hidrogenación de benceno. En los casos en que se determinó la relación  $K_T^\circ/K_B^\circ$ , se observa que no existe correlación aparente entre las relaciones de constantes de adsorción en HAP y en HCBT. Esto sería un indicativo de que las capacidades de adsorción de benceno puro y tolueno puro son modificadas cuando la superficie catalítica se pone en contacto con una mezcla de benceno y tolueno.

Tabla 6.13 Constantes de adsorción para benceno y tolueno en la hidrogenación de aromáticos puros (HAP), y en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT) para catalizadores 1%Pt soportado.  $T_{REAC}=150^\circ\text{C}$

Catalizador	$T_{RED}=300^\circ\text{C}$				$T_{RED}=500^\circ\text{C}$			
	$K_B^\circ$	$K_T^\circ$	$K_T^\circ/K_B^\circ$	$K_T/K_B$	$K_B^\circ$	$K_T^\circ$	$K_T^\circ/K_B^\circ$	$K_T/K_B$
	atm <sup>-1</sup>	atm <sup>-1</sup>			atm <sup>-1</sup>	atm <sup>-1</sup>		
	HAP	HAP	HAP	HCBT	HAP	HAP	HAP	HCBT
Pt/TiO <sub>2</sub>	233	994	4.26	2.52	157	955	6.09	1.66
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	400	2173	5.43	2.14	∞	342	-	1.68
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	171	2036	1.19	2.15	363	912	2.52	1.74
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	∞	6552	-	5.07	1053	1812	1.72	2.35
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	375	689	1.84	1.84	313	296	0.95	1.64
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	1242	1375	1.11	1.95	148	1239	8.36	1.51
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	∞	1114	-	2.19	550	1091	1.98	2.78

### 6.5.7 Comparación de resultados para la relación $K_T/K_B$ determinada por el método de Massardier et al.

En la tabla 6.14 se hace un comparativo de los valores de la relación  $K_T/K_B$  estimados por ambos modelos de HCBT, el modelo lineal y el modelo de Massardier *et al.* En el caso del valor de  $K_T/K_B$  del modelo de Massardier *et al.* se utilizó la ecuación (36) que corresponde a la correlación de la velocidad de reacción para el benceno en HCBT. Se observa una buena correlación de resultados entre ambos modelos, validándose mutuamente en la determinación de  $K_T/K_B$ . Sin embargo, existen limitaciones en la aplicación del modelo de Massardier *et al.* de acuerdo a las gráficas de las figuras 6.19A a 6.19G. Se observa que la correlación para la velocidad de hidrogenación del benceno y tolueno ajusta de acuerdo a las ecuaciones (36) y (39) cuando la relación de presiones parciales tiende a cero, pero el modelo de Massardier *et al.* presenta desviaciones conforme aumenta el valor de las relaciones de presiones parciales. Estas desviaciones se deben a las restricciones en la deducción de las ecuaciones (36) y (39).

Tabla 6.14 Relación comparativa de las relaciones de las constantes de adsorción  $K_T/K_B$  en HCBT, determinadas por el Modelo Lineal y por el Modelo de Massardier *et al.*

Catalizador	T <sub>RED</sub> =300°C		T <sub>RED</sub> =500°C	
	modelo	modelo de	modelo	modelo de
	lineal	Massardier	lineal	Massardier
	$K_T/K_B$	$K_T/K_B$	$K_T/K_B$	$K_T/K_B$
Pt/TiO <sub>2</sub>	2.52	2.78	1.66	1.57
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1%	2.14	2.03	1.68	1.61
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3%	2.15	1.85	1.74	1.64
Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%	5.07	4.98	2.35	2.24
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1%	1.84	1.64	1.64	1.47
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3%	1.95	1.86	1.52	1.46
Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10%	2.19	2.11	2.78	2.76

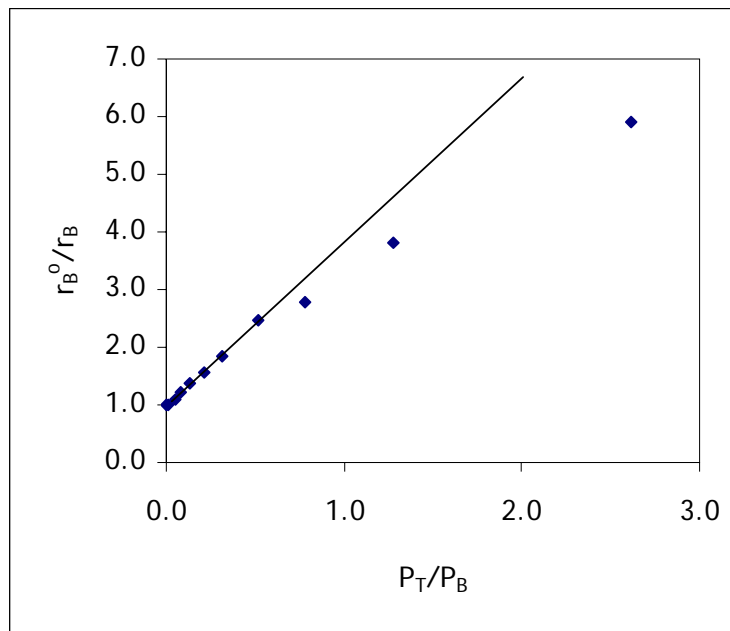


Figura 6.19A Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de benceno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (36).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub> T<sub>RED</sub>=300°C

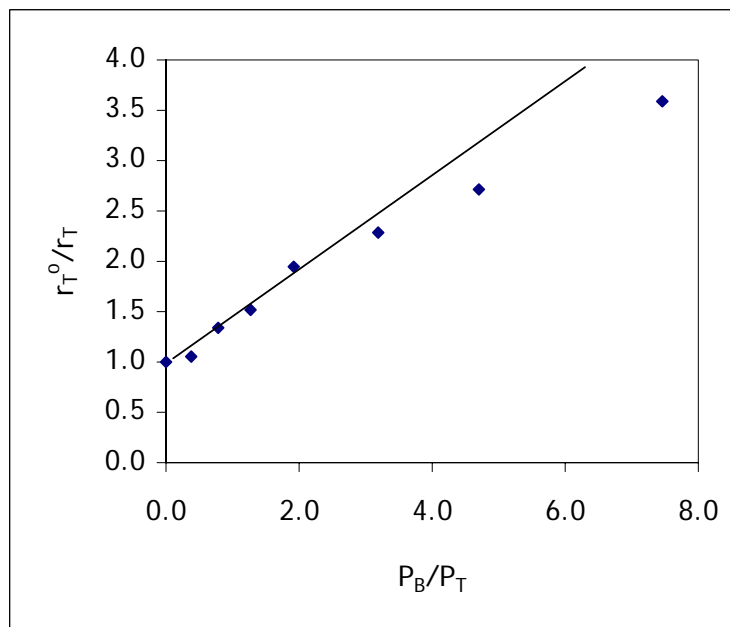


Figura 6.19B Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de tolueno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (39).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub> T<sub>RED</sub>=300°C

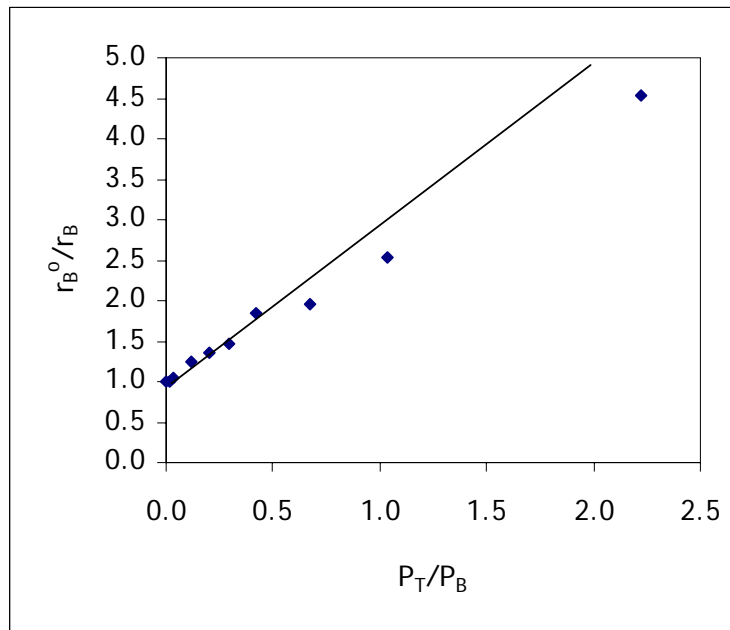


Figura 6.19C Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de benceno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (36).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub> T<sub>RED</sub>=500°C

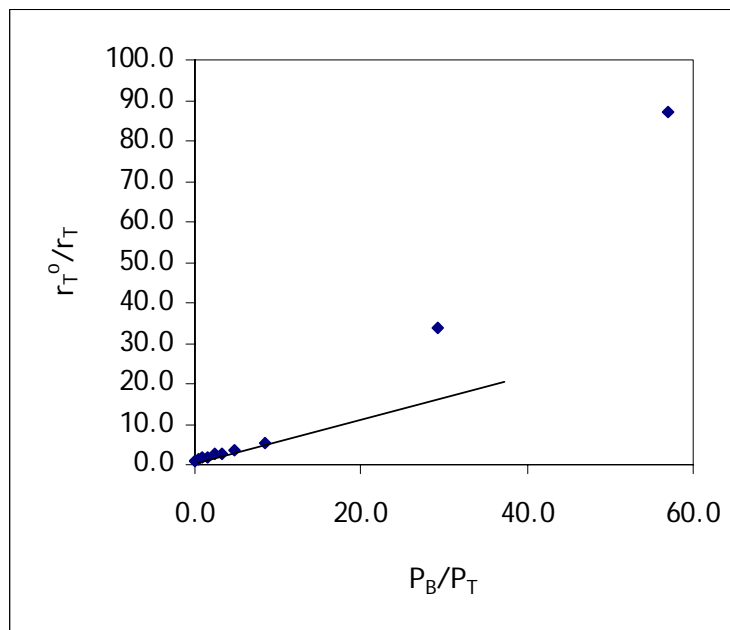


Figura 6.19D Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de tolueno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (39).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub> T<sub>RED</sub>=500°C

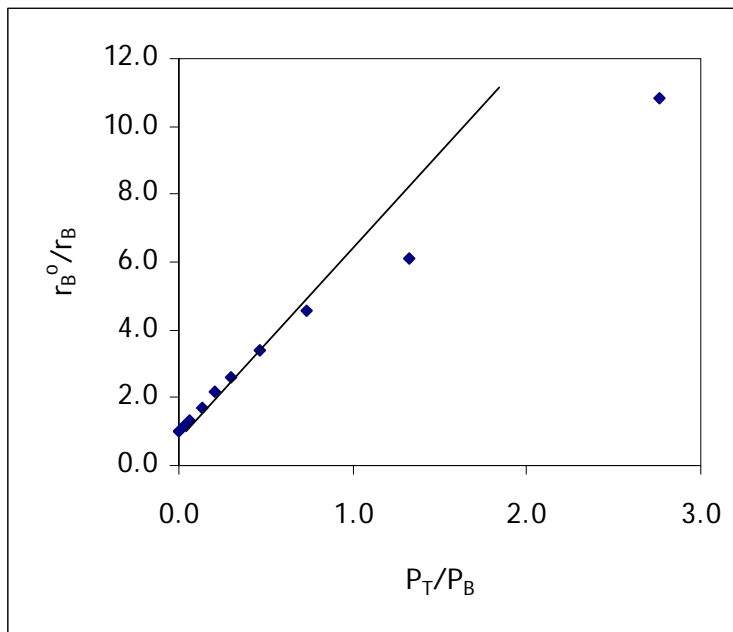


Figura 6.19E Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de benceno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (36).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10% T<sub>RED</sub>=300°C

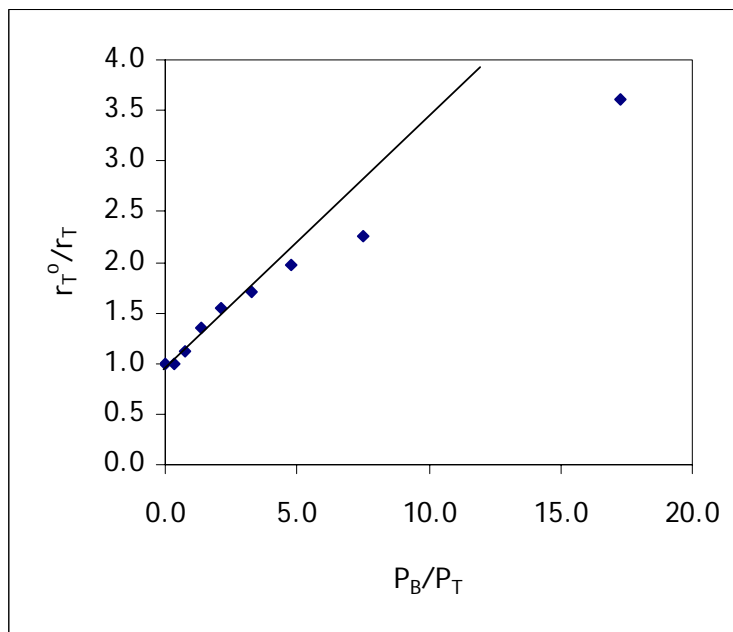


Figura 6.19F Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de tolueno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (39).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10% T<sub>RED</sub>=300°C

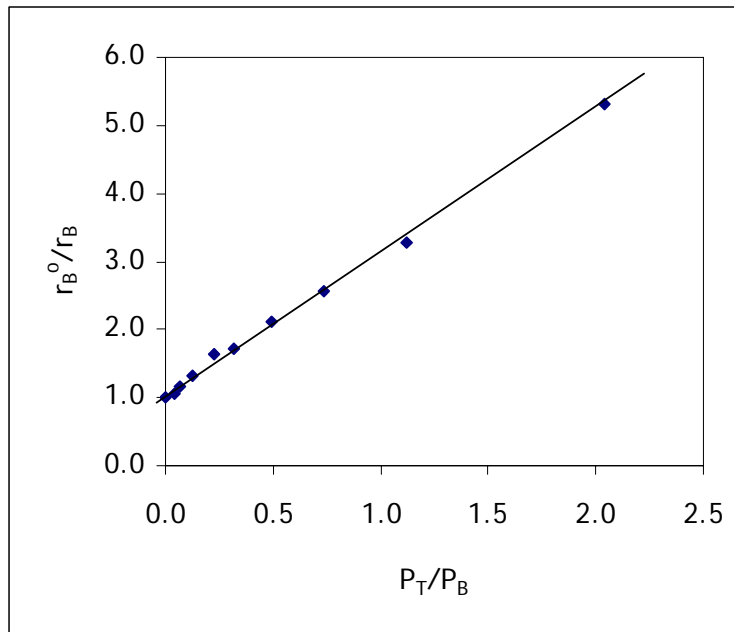


Figura 6.19G Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de benceno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (36).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-10% T<sub>RED</sub>=300°C

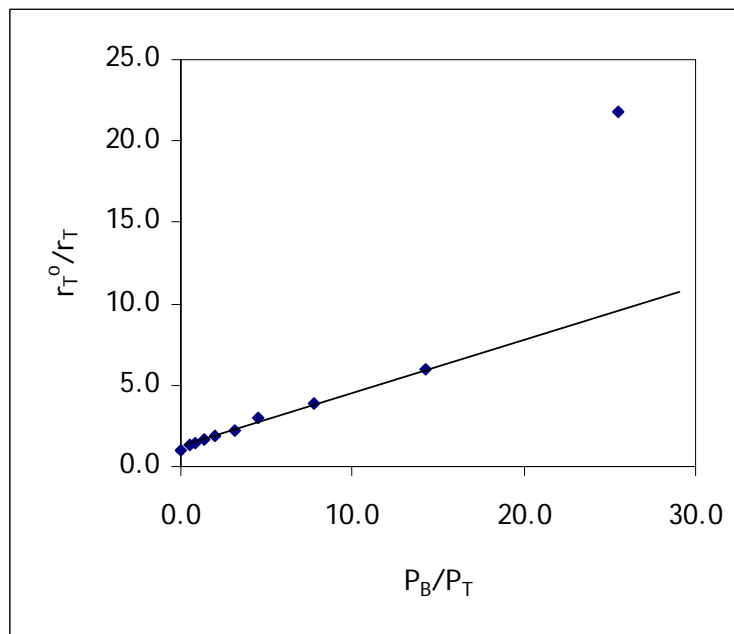


Figura 6.19F Correlación de datos experimentales de la velocidad de reacción de tolueno en la HCBT, de acuerdo al modelo de Massardier *et al.* ecuación (39).  
Catalizador 1%Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-10% T<sub>RED</sub>=300°C

## Referencias del Capítulo 6

1. Z. Liu, G.M. Crumbaugh, R.J. Davis: *J. Catalysis* 159(1996)83.
2. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, K. Tanabe: *J. Catalysis* 69(1981)434.
3. Delsarte, S.; Grange, P. *Applied Catalysis A* 259(2004)269
4. A, Gil, M.A. Vicente, S.A. Korili: *J. Catalysis* 229(2005)119
5. K. Tanabe, M.Misono, Y.Ono, H. Hattori: *New Solids Acids and Bases*; Elsevier; 1989.
6. P. Berteau, B. Delmon: *Applied Catalysis* 70(1991)307.
7. R.E. Tanner, P. Meethunkij, E.I. Altman: *J. Phys. Chem. B* 104(2000)12315.
8. C. Contescu, V.T. Popa, J.B. Miller, E.I. Ko, J.A. Schwarz: *J. Catalysis* 157(1995)244.
9. H. Nakabayashi, N. Kakuta, A. Ueno: *Bull. Chem Soc. Jpn.* 64(1991)2428.
10. K. Nishiwaki, N. Kakuta, A. Ueno, H. Nakabayashi: *J. Catalysis* 118(1989)498.
11. E. Farfan-Arribas, R.J. Madix: *J. Phys. Chem. B* 106(2002)10680.
12. G. Pérez, T. Viveros: Hydrogenation and dehydrogenation of hydrocarbons over Ni supported on alumina- and silica- promoted titania: *Stud. Surf. Sci. & Catal* 130(2000)2501-2506.
13. M. Hadjiivanov, N. Mihaylov, D. Abadjieva, D. Klissurski: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(1998)3711-3716
14. M. Dandekar, M.A. Vannice, *J. Catalysis* 183(1999)344-354
15. Y.-W. Chung, G. Xiong, C.-C. Kao, *J. Catalysis* 85(1984)237-243
16. T.M. Salama, H. Hattori, H. Kita, K. Evitan, T. Tanaka: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89(1993)2067-2073.
17. E. Romero-Pascual, G. Pérez, A. Montoya, C. Guimon, T. Viveros, A. Monzón: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126(1999)477-480.
18. G. Pérez, T. Viveros: Estudio de la actividad hidrogenante de catalizadores de Ni soportado en TiO<sub>2</sub> promovido con Al o con Si. *Actas del XVII Simposio Iberoamericano De Catálisis*, Porto, Portugal, 103-104 (2000). ISBN 972-752-036-7
19. G.L. Haller, D.E. Resasco: *Advances in Catalysis* 36(1989)173-235
20. R. Burch in *Hydrogen Effects in Catalysis*, ed. Z. Paál, P.G. Menon, Dekker, New York, 1988, p. 347-372.
21. T. Ioannides, X. Verykios, *J. Catalysis* 161(1996)560-569.
22. S.-W. Ho, C.-Y Chu, S.-G. Chen: *J. Catalysis* 178(1998)34-48.



23. H. Nakabayashi: Bull. Chem. Soc. Jpn. 1992, 65, 914.
24. C. Beck, T. Mallat, T. Bürgi, A. Baiker: J. Catalysis 204(2001)428.
25. J. Fung, I. Wang: J. Catalysis 130(1991)577-587.
26. G. Del Angel, G. Torres, V. Bertin: Stud. Surf. Sci. Cat. 130(2000)2531-2536.
27. B.H. Davis: Catalysis Today 53(1999)443-516.
28. G. Pérez, T. Viveros: Conversión de n-Heptano sobre catalizadores de Pt soportado en TiO<sub>2</sub> promovido con Al y Si. XXIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ, 30 abril al 3 de mayo de 2002, Pátzcuaro, Michoacán
29. Symanski, H. Charcosset, P. Gallezot, J. Massardier, L. Tournayab: J. Catalysis 97(1986)366-373.
30. T. Phuong, J. Massardier, P. Gallezot: J. Catalysis 102(1986)456-459.
31. D. Poondi, M.A. Vannice J. Catalysis 161(1996)742-751.
32. G. Pérez, T. Viveros: Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno en catalizadores de platino soportado en TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y ZrO<sub>2</sub>. Actas del XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Isla Margarita, Venezuela 2002, pp. 2553-2558.
33. T.M. Tri, J. Massardier, P. Gallezot, B. Imelik, in "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis", B. Imelik et al. Eds, Elsevier, Amsterdam, 1982, p.141.

## 7. Discusión de Resultados

### 7.1 Sobre la caracterización fisicoquímica de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Los resultados de caracterización fisicoquímica revelan que la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  modifica las propiedades estructurales y superficiales del  $\text{TiO}_2$ , en concordancia con resultados publicados en investigaciones sobre óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . De acuerdo con los resultados del TG-DTA, la evolución termoquímica de los precursores de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  se modifica en función del contenido de catión. Se observa que la señal exotérmica asociada con la conformación de la fase cristalina anatasa se desplaza hacia mayores temperaturas conforme se incrementa el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y dicho comportamiento indica que la presencia de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el precursor interfiere con el proceso de conformación del arreglo cristalino del  $\text{TiO}_2$ . Este resultado está en concordancia con los resultados de DRX, en los cuales se observa que el tamaño de cristal de anatasa para las muestras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  disminuye conforme se incrementa el contenido de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Inclusive, para las muestras calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  se observa que la adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  impide la transformación de la fases cristalinas de anatasa a rutilo, la cual sólo se observa para el  $\text{TiO}_2$  puro. El efecto de la adición de los cationes en la conformación cristalina tiene impacto en las propiedades de textura, observándose que el área específica BET y el volumen de poro se incrementan conforme se aumenta el contenido de catión  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ , siendo más resistentes a la disminución del área superficial por efecto del incremento de la temperatura de calcinación de  $500^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  los óxidos mixtos que el  $\text{TiO}_2$  puro. Este conjunto de resultados señalan que la presencia de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  interfiere con la conformación cristalina del  $\text{TiO}_2$ , modificando sus propiedades estructurales y de textura,

sin revelar el tipo de interacción de los átomos de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  dentro del arreglo atómico del  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo con los resultados de resonancia magnética nuclear ( $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR) se determinó la presencia de distintas formas de arreglos de las esferas de coordinación para los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ . Se detectó que la coordinación VI es la más abundante para el  $\text{Al}^{+3}$ , lo cual se ha asociado con la formación preponderante de microdominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersos en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$  y limitando la formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al a la interfase de los microdominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inmersos en el  $\text{TiO}_2$ , asociados con las coordinaciones V y IV del  $\text{Al}^{+3}$ . Para el caso de las esferas de coordinación del Si, se detectó la presencia de diversas formas de arreglos para las esferas de coordinación, siendo relevante la abundancia de los arreglos  $\text{Q}^2$  y  $\text{Q}^3$ , asociados con la formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Si. Estos resultados señalan diferencias en la interacción de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  dispersos en la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , y aunque la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  modifica las propiedades estructurales y de textura de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , a nivel atómico la dispersión o mezclado de los cationes en la red del  $\text{TiO}_2$  responde al tipo de catión adicionado ( $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ ). Los diversos arreglos de las esferas de coordinación para los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  indican diferencias en la capacidad de conglomeración o dispersión de estos átomos en el  $\text{TiO}_2$ , y dependiendo del grado de dispersión de los cationes será su correspondiente interacción dentro del volumen del cristal de óxido mixto y en la superficie.

Conforme a la hipótesis de Tanabe [1], para el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  la generación de sitios ácidos por interacción de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al responde a la abundancia y al número de coordinación de los cationes. De acuerdo con los resultados de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR, se detecta  $\text{Al}^{+3}$  en coordinación VI como la especie en mayor número para el catión  $\text{Al}^{+3}$ . La interacción entre Ti y  $\text{Al}^{+3}$  en el óxido mixto tendría dos

posibilidades, acorde con la abundancia de cada catión respecto al otro, como se ilustra en la Figura 7.1. En el supuesto de que el  $\text{Al}^{+3}$  en coordinación VI sea el catión abundante en la interacción con el  $\text{Ti}^{+4}$ , los átomos de  $\text{O}^{-2}$  tendrían coordinación 4 (de acuerdo con las reglas de Pauling) [2]. Así, el  $\text{Ti}^{+4}$  tendría coordinación VI, pero los  $\text{O}^{-2}$  que lo rodean preservarían la coordinación 4:

$$\text{Carga neta} = 6\left(\frac{+4}{6} + \frac{-2}{4}\right) = +1$$

Se generaría una carga neta positiva en el Ti, asociada a la capacidad teórica de generación de acidez Lewis (capacidad de aceptación de carga en el sitio Ti).

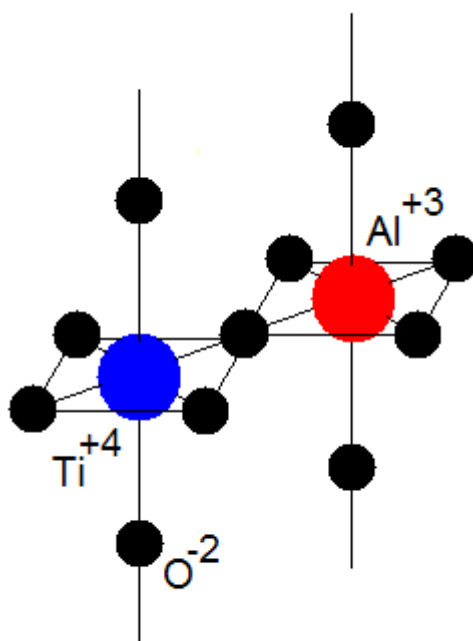


Figura 7.1  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación VI formando enlace heteroatómico con  $\text{Al}^{+3}$  en coordinación VI.

En el supuesto de que el  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación VI sea el catión abundante en interacción con  $\text{Al}^{+3}$ , los átomos de  $\text{O}^{-2}$  poseerían coordinación 3 (de acuerdo con las reglas de Pauling).

Así, el  $\text{Al}^{+3}$  tendría coordinación VI, pero los  $\text{O}^{-2}$  que lo rodean preservarían la coordinación 3:

$$\text{Carga neta} = 6\left(\frac{+3}{6} + \frac{-2}{3}\right) = -1$$

Se generaría una carga neta negativa asociada a la capacidad teórica de generación de acidez Brønsted mediante la redistribución de la carga neta con un  $\text{O}^{-2}$  adyacente al catión Al para formar un enlace con  $\text{H}^{+}$ . Sin embargo, como se comenta párrafos arriba, la presencia de coordinación VI detectada para el  $\text{Al}^{+3}$  mediante  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR se ha asociado con la formación de micro-dominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersos en el volumen del cristal de  $\text{TiO}_2$ , y con limitada probabilidad de formación de enlaces heteroatómicos Ti-O-Al [3,4], y por ende las predicciones de la formación de carga neta de acuerdo con la hipótesis de Tanabe para  $\text{Al}^{+3}$  en coordinación VI sólo son factibles para un reducido número de cationes  $\text{Al}^{+3}$  dispersos en el  $\text{TiO}_2$ , sobre todo para los átomos de Al y Ti en la interfase entre los micro-dominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el cristal de  $\text{TiO}_2$  [5]. Resultados publicados sobre la caracterización del tipo de acidez para los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  revelan la presencia de acidez Lewis y ausencia de acidez Brønsted para estos materiales [6-10], y en concordancia con los resultados de termodesorción de piridina, relacionado con una limitada interacción del enlace Ti-O-Al para la formación de acidez Brønsted. Así, aunque para el sistema de la Figura 7.1 se predice la formación de acidez Brønsted, para lograr su formación se requeriría de la dispersión a nivel atómico del  $\text{Al}^{+3}$  en el  $\text{TiO}_2$  sin la formación de micro-dominios  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En contraparte, Lahousse *et al.* [28] han reportado la presencia sitios ácidos Brønsted para óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  proponiendo el uso de la adsorción de 2,6-dimetil-piridina como molécula específica para la detección de acidez Brønsted,

considerando que el uso de la adsorción de piridina no es lo suficientemente eficaz para la detección de este tipo de acidez.

Los arreglos anteriores para Al-O-Ti y Ti-O-Al consideran que en la superficie del óxido mixto se presentan esferas de coordinación completas para los cationes (coordinación VI para Al y Ti), siendo más probable la presencia de coordinación V en la superficie del óxido mixto (coordinación VI incompleta), como se ilustra en la Figura 7.2. Aplicando la hipótesis de Tanabe para estos casos se predice también la formación de sitios ácidos Brønsted. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR la presencia de  $\text{Al}^{+3}$  en coordinación V es menor en comparación con la coordinación VI, por lo que la probabilidad de la interacción en coordinación V es menor, y es más factible que la coordinación V del  $\text{Al}^{+3}$  esté asociada con la exposición superficial de los micro-dominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En el caso de la coordinación IV para el Al, la hipótesis de Tanabe también predice la generación de acidez Brønsted y Lewis para las distintas interacciones con el Ti, pero siendo aún menor la posibilidad de estas interacciones debido a la menor abundancia de esta coordinación en comparación con las coordinaciones V y VI.

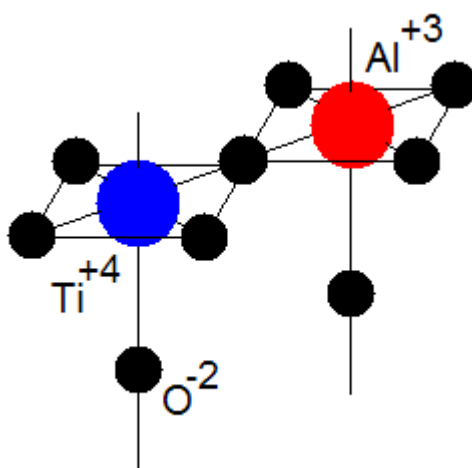


Figura 7.2  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación V formando enlace heteroatómico con  $\text{Al}^{+3}$  en coordinación V.

Para el caso de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , los resultados de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR indican la formación de esferas de coordinación  $Q^1=\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OX})_3$ ,  $Q^2=\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OX})_2$ ,  $Q^3=\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OX})$  y  $Q^4=\text{Si}(\text{OSi})_4$ , donde  $X=\text{H}$  ó  $\text{Ti}$ , relacionando cualitativamente a  $Q^2$  y  $Q^3$  con la formación de enlaces heteroatómicos  $\text{Ti-O-Si}$  [3,4,11]. A diferencia de lo observado para el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en el caso del  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  es más probable considerar interacciones electrónicas en enlaces heteroatómicos  $\text{Ti-O-Si}$ . De acuerdo con la hipótesis de Tanabe, la interacción entre un catión  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación VI en vecindad con cationes  $\text{Si}^{+4}$  en coordinación IV, siendo el  $\text{Si}^{+4}$  el catión abundante ( $\text{O}^{2-}$  en coordinación 2), generaría una carga negativa en el catión Ti, compensada con  $\text{H}^+$  y la formación de acidez Brønsted (Figura 7.3):

$$\text{Carga neta} = 6 \left( \frac{+4}{6} + \frac{-2}{2} \right) = -2$$

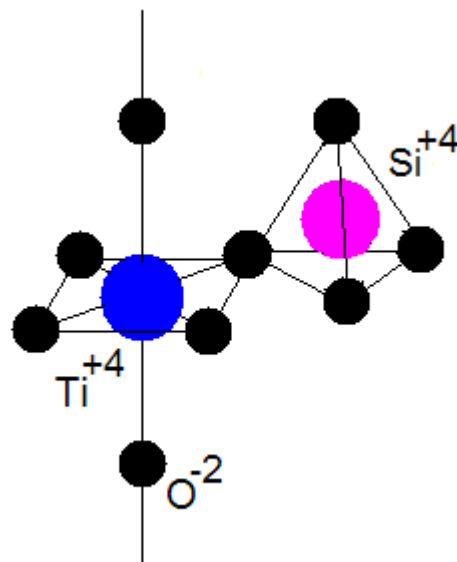


Figura 7.3  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación VI formando enlace heteroatómico con  $\text{Si}^{+4}$  en coordinación IV.

En el caso contrario, la interacción entre un catión  $\text{Si}^{+4}$  en coordinación IV en vecindad con cationes  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación VI, siendo el  $\text{Ti}^{+4}$  el catión abundante ( $\text{O}^{2-}$  en coordinación 3) generaría una carga positiva en el catión Si y la formación de acidez Lewis:

$$\text{Carga neta} = 4 \left( \frac{+4}{4} + \frac{-2}{3} \right) = +\frac{4}{3}$$

De acuerdo con análisis experimentales [11,12,13], para el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  se ha detectado la formación de las coordinaciones IV, V y VI para el  $\text{Ti}^{+4}$  en óxidos mixtos donde el  $\text{SiO}_2$  es el componente mayor (contenidos de  $\text{TiO}_2$  menores al 9% peso en  $\text{SiO}_2$ ). En la Figura 7.4 se ilustra el arreglo de  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación IV vecino al  $\text{Si}^{+4}$  en coordinación IV.

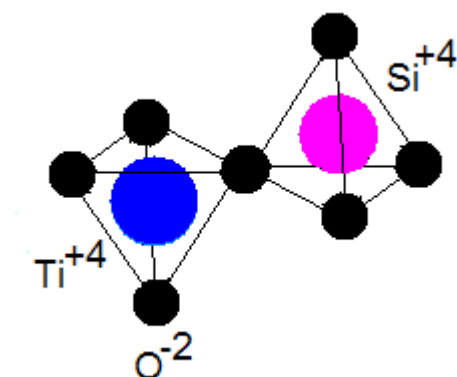


Figura 7.4  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación VI formando enlace heteroatómico con  $\text{Si}^{+4}$  en coordinación IV (catión abundante:  $\text{Ti}^{+4}$ ).

Para ambos casos,  $\text{Ti}^{+4}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  como componente mayor, el  $\text{O}^{2-}$  tendría coordinación 2, con lo cual el balance de carga neto sería cero para este arreglo, sin la formación de sitios ácidos debidos a la interacción de dichas esferas de coordinación:

$$\text{Carga neta} = 4 \left( \frac{+4}{4} + \frac{-2}{2} \right) = 0$$



Pero a pesar de que la hipótesis de Tanabe predice la no generación de acidez Brønsted ó Lewis (carga neta cero), se ha reportado la presencia de acidez Brønsted en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación IV [10-12].

De acuerdo a la hipótesis de Tanabe y a los arreglos de las Figuras 7.3 y 7.4, la formación de acidez Brønsted se asociaría a la presencia de  $\text{Ti}^{+4}$  en coordinación VI y no en coordinación IV. Sin embargo, la formación de acidez Brønsted ó Lewis se ha detectado en los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  ya sea que el  $\text{TiO}_2$  ó el  $\text{SiO}_2$  sean uno u otro el componente mayor, en contradicción con las predicciones hechas de acuerdo a la hipótesis de Tanabe [11,14,15], y en concordancia con los resultados de termodesorción de piridina reportados en este trabajo.

Resulta evidente que la aplicación de la hipótesis de Tanabe presenta limitaciones en la predicción de la formación de acidez Brønsted y Lewis para los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . La hipótesis considera como fundamento la necesidad de la formación de enlaces heteroatómicos en el óxido mixto, lo cual es factible para el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  pero no para el  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de acuerdo con los resultados de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR y  $^{23}\text{Al}$  MAS NMR. Las diferencias en la dispersión de los cationes  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$  en el  $\text{TiO}_2$  se asocian con las diferencias en las velocidades de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de Si y Al en la síntesis sol-gel. Las velocidades de hidrólisis y condensación del tri-sec-butóxido de Al son mayores en comparación con la velocidades de hidrólisis y condensación del butóxido de Ti [16,17,18] y en contraparte, las velocidades de hidrólisis y condensación del tetraetil-orto-silicato (TEOS) son menores en comparación con las respectivas del butóxido de Ti. Lo anterior significa que desde la síntesis existen notables diferencias en la capacidad de dispersión de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$ , y por ende en la capacidad de la formación de enlaces heteroatómicos. Siendo mayores las velocidades

de hidrólisis y condensación para el alcóxido de Al respecto del alcóxido de Ti, es factible la rápida formación de micro-dominios de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dispersos en el arreglo cristalino del  $\text{TiO}_2$ , con baja probabilidad de formación de enlaces Ti-O-Al. Por otro lado, las velocidades de hidrólisis y condensación del alcóxido de Si resultan lo suficientemente bajas para lograr un mayor grado de mezclado heteroatómico con el Ti.

Los resultados de  $\text{NH}_3$ -TPD (Tabla 5.3) revelan el incremento en la acidez (número de sitios ácidos por gramo de catalizador) por efecto de la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$ . Esto significa que el número de sitios ácidos detectados por  $\text{NH}_3$ -TPD se incrementa tanto para la adición de Si como para la adición de  $\text{Al}^{+3}$ , aunque el incremento en la acidez es mayor para los catalizadores  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  que para los catalizadores  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se observa que el incremento de la acidez es más notable para los sitios de fuerza intermedia (280-300°C) y fuerte (360-400°C), lo que indica que la presencia de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$  no sólo genera un mayor número de sitios ácidos, sino que genera sitios con una mayor fuerza de adsorción en comparación con el  $\text{TiO}_2$  puro. Este incremento en la fuerza ácida se asocia con una mayor capacidad de interacción electrónica entre la molécula adsorbida y el sitio, indicando que la presencia de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$  modifica el balance de carga en la superficie del óxido mixto no sólo para generar un mayor número de sitios, sino también para favorecer la estabilidad de la molécula de  $\text{NH}_3$  adsorbida en el sitio ácido. Por otro lado, los resultados de  $\text{CO}_2$ -TPD señalan que la basicidad (número de sitios básicos por gramo de catalizador) se modifica en menor medida en función del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  (Tabla 5.5) en comparación con el incremento de acidez, por lo que el balance de sitios ácidos y básicos se modifica en función del contenido de cation (relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ , Tabla 5.6), acrecentando la acidez sobre la basicidad conforme se adiciona  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ . Este resultado señala que la presencia de los cationes  $\text{Al}^{+3}$

ó  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$  desplaza el balance ácido-base en la superficie del óxido mixto para incrementar preferentemente la acidez sobre de la basicidad.

## **7.2 Sobre la actividad catalítica en la deshidratación de alcoholes.**

Los resultados de la actividad catalítica en la deshidratación de alcoholes secundarios (2-propanol y 2-butanol) señalan un incremento de la velocidad de reacción por sitio ácido (TOF) en función de contenido de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  (Tablas 6.1 y 6.2), indicando que la adición de los cationes no sólo incrementa el número de sitios ácidos y la fuerza ácida, sino que también incrementa la velocidad con la que cada sitio ácido es capaz de convertir una molécula de alcohol secundario adsorbida. Existen reportados los resultados experimentales de las velocidades de reacción y TOF para la descomposición de alcoholes sobre diversos tipos de materiales [19-25]. Se han reportado diferencias de uno o más órdenes de magnitud en las velocidades de reacción [26] lo cual se ha atribuido a diferencias en el control de las condiciones de reacción y al pre-tratamiento térmico al que son sujetos los catalizadores, por lo que se recomienda que la interpretación de resultados sea cuidadosa. Pero a pesar de estas diferencias, las reacciones de descomposición de alcoholes continúan siendo herramientas útiles para observar el comportamiento de la actividad en función de las propiedades ácido-base de los materiales [27] y su variación conforme se adiciona promotores a los catalizadores, tanto por el efecto en la actividad como en la distribución de productos de reacción. Para el caso de los materiales sintetizados con  $\text{TiO}_2$  como base, se ha reportado el incremento de la actividad en la conversión de alcoholes en función del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  [6,28] y se ha correlacionado este incremento en la actividad catalítica con el aumento en la acidez conforme se adicionan los promotores.

Es notable la diferencia del efecto del tipo de catión ( $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ ) en el incremento del TOF para la conversión de los alcoholes secundarios, siendo más efectiva la adición de  $\text{Si}^{+4}$  en comparación del  $\text{Al}^{+3}$ . Estas diferencias en la actividad de deshidratación de 2-propanol y 2-butanol en función del tipo de catión adicionado se pueden relacionar con la formación de una carga electrónica efectiva en el sitio ácido ocupado con una molécula de alcohol adsorbida, como resultado del balance de cargas entre los cationes en la superficie del catalizador, tomando en cuenta la valencia y el número de coordinación de los cationes. Así, la adición de Si (valencia/coordinación= $+4/4$ ) genera sitios ácidos con una mayor capacidad de conversión de alcoholes que el Al (valencia/coordinación= $+3/6$ ) en la superficie de un óxido mixto donde el Ti (valencia/coordinación= $+4/6$ ), es el componente principal. Estas diferencias en el balance de carga electrónica de acuerdo al tipo de catión adicionado se pueden apreciar en los efectos del tamaño de cristal de anatasa en la actividad catalítica (Figura 6.3), observando que la respuesta del TOF de la conversión de alcoholes en función del tamaño de cristal de anatasa es mayor para los catalizadores con  $\text{Si}^{+4}$  que para los catalizadores con  $\text{Al}^{+3}$ . Sumado a las propiedades electrónicas del catión adicionado, debe tomarse en cuenta la capacidad de interacción atómica de los cationes, de acuerdo a la discusión de los resultados del análisis de esferas de coordinación de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ . Como se analizó anteriormente, la hipótesis de Tanabe presenta limitaciones en la predicción de la generación de sitios ácidos, basando el balance de carga en la posibilidad de la formación de enlaces heteroatómicos. Más allá de las limitaciones detectadas para dicha hipótesis, se puede argumentar que las propiedades de acidez de la superficie de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  son resultado del cambio en el balance de carga superficial en función del tipo y contenido del promotor, pero el incremento en el TOF en la deshidratación de alcoholes conforme se adiciona  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  señala que, sumado al

cambio en el balance de carga superficial para generar sitios ácidos, se detecta un incremento en la velocidad para convertir a la molécula de alcohol adsorbida en los sitios ácidos. Es decir, no sólo se modifica el balance de carga superficial para generar sitios ácidos, sino que también se generan sitios ácidos más activos. La deshidratación de alcoholes ha sido utilizada como una medida de la acidez en la superficie de los catalizadores, relacionando la velocidad de reacción con el número de sitios ácidos [11,29,30]. Sin embargo, de acuerdo con los resultados presentados en este trabajo, es importante considerar que el aumento en la velocidad de reacción de los alcoholes no sólo es atribuible a un incremento en la acidez (número de sitios), sino también a un incremento en el TOF. El desarrollo del modelo que utiliza el factor de incremento de actividad catalítica  $\alpha_M$ , (sección 6.1.4) permite valorar la relación entre el factor de incremento de actividad con el tipo y contenido molar del catión adicionado (Figura 6.5) y evaluar cuantitativamente el efecto promotor de los cationes  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$ . El modelo determina que la adición de 1 mmol de Si por gramo de catalizador incrementa más de nueve veces el TOF respecto de la actividad del  $TiO_2$  puro, mientras que la adición de 1 mmol de  $Al^{+3}$  por gramo de catalizador incrementa cerca de tres veces el TOF respecto de la actividad del  $TiO_2$  puro. Además, determina que es necesaria la adición de 4.4 átomos de  $Al^{+3}$  en un óxido mixto  $TiO_2-Al_2O_3$  para alcanzar el mismo efecto promotor en la conversión de alcoholes que la adición de un átomo de  $Si^{+4}$  en un óxido mixto  $TiO_2-SiO_2$ . Tomando en cuenta que la deshidratación de alcoholes secundarios hacia alquenos se lleva a cabo mediante mecanismos de eliminación, el paso limitante de la reacción superficial es la formación del carbocatión a partir de la molécula de alcohol adsorbida [31-33] por lo que el incremento de la actividad debida a la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  se relaciona con un

aumento en la capacidad de formación del ion carbenio, asociado con el balance de carga electrónica entre la molécula de alcohol adsorbida y el sitio ácido. Entonces, la adición de  $\text{Si}^{+4}$  genera sitios ácidos con una mayor capacidad para la redistribución de carga entre el sitio ácido y la molécula de alcohol adsorbida, respecto de la adición de  $\text{Al}^{+3}$ .

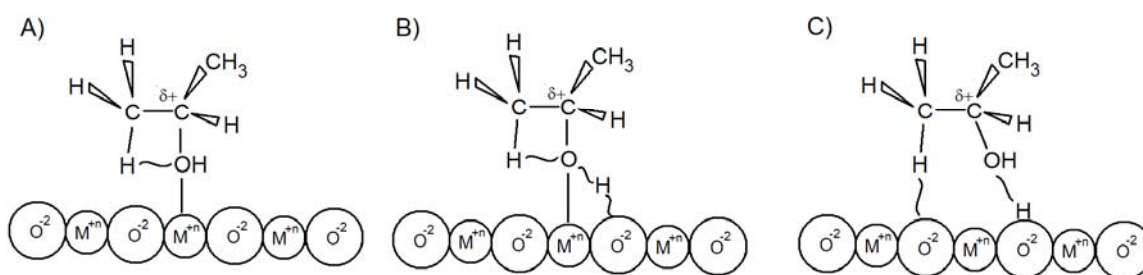


Figura 7.5 Formas de interacción de la molécula de 2-propanol sobre sitios ácidos Lewis y Brønsted.

Para explicar el notable efecto promotor de la adición de Si en catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , en algunas investigaciones se ha atribuido una mayor efectividad en la deshidratación de alcoholes a los sitios Brønsted ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) en comparación con los sitios Lewis ( $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [11,12,34]. Sin embargo, debe hacerse énfasis que, de acuerdo con los resultados de la termodesorción de piridina (Figuras 5.9A y B) la concentración de sitios tipo Brønsted para los catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  es muy baja ( $\sim 0.076 \mu\text{moles/m}^2$ ) siendo la acidez de la superficie de este material preponderantemente tipo Lewis ( $5.0 \text{ mmoles/m}^2$ ), por lo que resulta muy aventurado asegurar que es la acidez Brønsted la causa principal del incremento de actividad. Adicionalmente, debe considerarse que la deshidratación de alcoholes genera  $\text{H}_2\text{O}$  como producto de reacción y que existe la posibilidad de interacción con los aniones de la superficie del catalizador para generar acidez Brønsted *in-situ*. De acuerdo con lo anterior, en la Figura 7.5 se ilustran las formas de interacción de la molécula

de 2-propanol sobre catalizadores con sitios ácidos predominantemente Lewis y sobre catalizadores con la presencia de sitios ácidos Lewis y Brønsted. En la Figura 7.5A se muestra la formación del ion carbenio para una molécula de alcohol adsorbida en un sitio ácido Lewis de la superficie del catalizador a través de la interacción del átomo de hidrógeno  $\beta$  con el grupo OH de la molécula de alcohol, considerando que en la superficie del catalizador es poco factible la interacción del hidrógeno  $\beta$ . En la Figura 7.5B se ilustra la formación del ion carbenio para una molécula de alcohol adsorbida en un sitio ácido Lewis de la superficie del catalizador, a través de la interacción simultánea del átomo de hidrógeno  $\beta$  con el oxígeno del grupo OH, y del átomo de hidrógeno del grupo OH con el anión vecino al sitio Lewis, considerando la factibilidad de los aniones  $O^{-2}$  para la captación de  $H^{+}$ . En la Figura 7.5C se ilustra la formación del ion carbenio a partir de la interacción del grupo OH del alcohol con un sitio ácido Brønsted y del átomo de hidrógeno  $\beta$  con el anión vecino. Estos esquemas de reacción señalan que el efecto promotor en la velocidad de reacción se asociaría con aportar a la superficie del catalizador una mayor capacidad de interacción de la molécula adsorbida para la formación del carbocatión, ya sea en sitios ácidos Lewis ó Brønsted. La mayor velocidad de reacción por sitio activo en la conversión de alcoholes (TOF) para el  $TiO_2-SiO_2$  se asociaría con una mayor capacidad de la superficie para lograr la interacción del átomo de hidrógeno  $\beta$ , facilitando la formación del carbocatión  $\delta^{+}$  y la sucesiva formación del alqueno, en comparación con una menor capacidad de transformación de la superficie del  $TiO_2-Al_2O_3$ .

Los resultados de la descomposición de 1-butanol muestran que la interacción de la molécula del alcohol primario responde al tipo de catión adicionado al  $TiO_2$  (Tabla 6.3 y Figuras 6.2 A y B). La deshidratación de 1-butanol se lleva a cabo mediante dos

mecanismos subsecuentes: eliminación (formación de 1-buteno) e isomerización (formación de 2-butenos a partir del 1-buteno), y la actividad y distribución de productos de reacción se modifica de acuerdo al tipo de promotor ( $\text{Al}^{+3}$  o  $\text{Si}^{+4}$ ). Los valores de las velocidades de formación de 1-buteno y 2-butenos, y de la relación 1-buteno/2-buteno (Tabla 6.3) para el  $\text{TiO}_2$  y los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  indican que la isomerización está presente en cada uno de los catalizadores, señalando que las superficies son preponderantemente ácidas [31,35]. Es notable el incremento en la actividad (TOF) de descomposición de 1-butanol en función del contenido de Si en comparación con la adición de  $\text{Al}^{+3}$ , indicando que la promoción con Si genera sitios ácidos con mayor capacidad de interacción con el 1-butanol adsorbido respecto a la promoción con  $\text{Al}^{+3}$ . Aunado a la capacidad de interacción del 1-butanol en las superficies promovidas con Si, la molécula de alcohol primario adsorbida sobre los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  presenta una mayor actividad en la isomerización en comparación con los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos efectos en la selectividad para la descomposición del 1-butanol se asocian con la presencia de acidez Brønsted y Lewis para catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  para favorecer la isomerización, y acidez Lewis para catalizadores  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Contrastando los resultados de caracterización fisicoquímica (DRX,  $S_{\text{BET}}$ , RMN,  $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ,  $\text{CO}_2\text{-TPD}$ , FTIR-piridina, TG-DTA) con los resultados de velocidad en la deshidratación de alcoholes, se concluye que el incremento en la actividad catalítica debida a la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  es una respuesta al cambio en el balance entre acidez y basicidad (relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ). La adición de cationes incrementó simultáneamente acidez por gramo ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) y área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), pero el valor de la relación entre acidez y basicidad aumentó en función del contenido de cationes, atribuyendo el incremento en el TOF al incremento en el carácter ácido de los catalizadores. Sin embargo, el notable



incremento en el valor del TOF en función del tipo y contenido de catión, señala que el balance de carga entre la molécula de alcohol adsorbida y el sitio activo se modifica de tal forma que la formación del estado de transición se favorece con la presencia de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ . Las diferencias en el incremento del TOF de acuerdo al tipo de catión se relacionan con las formas de coordinación de los cationes en el  $\text{TiO}_2$  (detectadas por RMN), siendo el Si con valencia= $+4$  coordinación= $4$  el catión que genera el mayor incremento en el TOF, respecto del Al, con valencia= $+3$  y coordinación= $6$ . En conclusión, la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  no sólo incrementan la acidez del catalizador, sino que también favorecen la formación del estado de transición en la deshidratación de alcoholes, observándose un notable incremento en el TOF, de acuerdo al tipo y contenido de catión adicionado.

### **7.3 Sobre la actividad de las fases metálicas soportadas en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .**

#### **7.3.1 Interacción Metal-Soporte Fuerte (SMSI)**

De acuerdo con los resultados de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenación de fenilacetileno para catalizadores de Ni soportado, así como los resultados de la deshidrociclización de n-heptano para catalizadores de Pt soportado, se comprobó la presencia del efecto de la temperatura de reducción en la actividad catalítica de la fase metálica soportada, asociado como parte del fenómeno de interacción metal-soporte fuerte (SMSI) [36]. La adición de los promotores  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  hace que el efecto de disminución de la actividad catalítica del metal soportado atribuido al SMSI sea menor, siendo los catalizadores soportados en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  más resistentes a disminuir su actividad de hidrogenación o deshidrogenación por efecto de la temperatura de reducción que el catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  puro. De acuerdo a los resultados de caracterización fisicoquímica, la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  tiene efecto en las propiedades estructurales y de área superficial, pero además las propiedades ácido-base también se ven modificadas, lo cual se manifiesta en un incremento en la acidez, en la distribución de la fuerza de los sitios y en la relación de sitios ácido/base. Adicionalmente, se corroboró que la actividad de los sitios ácidos (TOF) en la descomposición de alcoholes se incrementa en función del contenido de promotor ( $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ ). Esto significa que la presencia de estos promotores en el  $\text{TiO}_2$  genera cambios en la funcionalidad electrónica de la superficie, por lo que las propiedades originales del  $\text{TiO}_2$  como soporte de fases metálicas soportadas se ven alteradas en función del tipo y contenido de promotor.

El SMSI se ha asociado con la formación de especies del tipo  $\text{TiO}_x$  en la vecindad con el cristalito de metal soportado y reducido a  $500^\circ\text{C}$  (HTR). Dichas especies tienen movilidad sobre el cristalito de metal soportado y disminuyen la actividad catalítica

[37,38], en lo que se denomina el modelo de decoración de la fase metálica (Figura 7.6). Entonces, la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  tendría injerencia en el mecanismo de decoración con  $\text{TiO}_x$ , y el efecto del SMSI sería alterado con la presencia de los promotores. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de hidrogenación y deshidrogenación reportados en el presente trabajo, la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  modifica la actividad catalítica a temperaturas de reducción por debajo de  $500^\circ\text{C}$  (HTR), lo cual significa que no sólo el efecto del SMSI es alterado por la adición de los promotores, sino que el desempeño catalítico del binomio metal-soporte es sensible al efecto que el tipo y contenido de los promotores tienen en las propiedades del soporte.

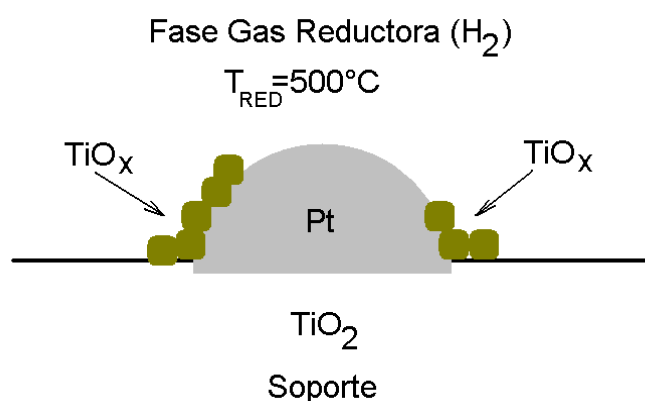


Figura 7.6 Modelo de decoración de la fase metálica soportada en SMSI.

### 7.3.2 Teoría de Contacto Metal-Semiconductor

Para los catalizadores que se estudiaron en el presente trabajo, se utilizaron Si (valencia +4) y Al (valencia +3) como promotores en el soporte de  $\text{TiO}_2$ . Los resultados experimentales señalan que la adición de estos promotores modifica la capacidad de adsorción de hidrógeno y el desempeño catalítico del metal soportado (Ni ó Pt), tanto en el caso de  $\text{Si}^{+4}$  como de  $\text{Al}^{+3}$ . Considerando las valencias de los promotores y del  $\text{Ti}^{+4}$ , se

esperaría que la adición del  $\text{Al}^{+3}$  tuviese efectos más notorios que la adición de  $\text{Si}^{+4}$  de acuerdo a la teoría de contacto metal-semiconductor expuesta por Ioannides y Verikios [39,40], sin embargo ambos promotores modifican la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$  y al desempeño del catalizador. Esto es señal de las limitaciones de la teoría de contacto para explicar completamente los efectos observados en los catalizadores estudiados en este trabajo, pero a pesar de estas limitaciones la teoría de contacto advierte sobre la posibilidad de los efectos de transferencia de carga en la interfase metal-soporte como participante en los cambios en el desempeño catalítico en función del tipo y contenido de catión adicionado. Algunos posibles factores no considerados en la teoría de contacto que podrían explicar las desviaciones de la predicción son las formas de coordinación de los promotores dentro de la matriz del soporte (reparto de carga entre aniones vecinos) y la distribución del promotor dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, los efectos de transferencia de carga metal-soporte pueden depender también de otras características del sistema, como son el tamaño del cristalito de metal soportado y las propiedades de óxido-reducción del  $\text{TiO}_2$ , el cual es capaz de transformarse en condiciones reductoras de  $\text{Ti}^{+4}$  a  $\text{Ti}^{+3}$  con la formación de subespecies del tipo  $\text{TiO}_x$ , cuya presencia en la superficie del catalizador pueden hacerlos partícipes como promotores de transferencia de carga metal-soporte, de igual forma que como se explicó para adición de los promotores. Inclusive, este último efecto dependerá del grado de reducción del  $\text{TiO}_2$ , en función del tratamiento térmico en atmósfera reductora al que haya sido sometido el catalizador. Por lo tanto, el efecto de los promotores en la transferencia de carga en el sistema  $\text{M/TiO}_2$  puede involucrar contribuciones adicionales al desplazamiento del balance de carga por la adición de cationes.

### 7.3.3 Efecto de las propiedades ácido-base del soporte: Teoría de Ionicidad del Soporte

Como se describe en el capítulo de Antecedentes, se ha asociado a las propiedades ácido-base de los soportes con la capacidad de adsorción de hidrógeno y con la actividad catalítica de la fase metálica soportada [41-43] siendo más activos en reacciones de hidrogenación los catalizadores metálicos soportados en soportes ácidos en comparación con catalizadores soportados en materiales básicos [44], y que Koningsberger *et al.* [42,45,46] han propuesto que la interacción entre el metal y el soporte involucra la interrelación de las propiedades electrónicas del cristalito de metal soportado con la distribución electrónica en los aniones del soporte ( $O^{2-}$ ), y que la distribución electrónica en los oxígenos del soporte responde al carácter iónico del catión que conforma el óxido.

El elemento Ti pertenece al grupo IVB en la tabla periódica con electronegatividad de Pauling de 1.54, y al  $TiO_2$  se le clasifica como un óxido anfótero, semiconductor de tipo n. De acuerdo con la teoría de ionicidad del soporte, el  $TiO_2$  representa un óxido con propiedades ácido-base intermedias entre el  $F_2O$  (ácido) y el  $Na_2O$  (básico). Los resultados de caracterización muestran que la adición de  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  generan la disminución en la capacidad específica de adsorción de  $H_2$  (Tablas 5.7 y 5.8), y sobre todo se observa un efecto muy marcado en la adsorción reversible ( $H_2$  débilmente adsorbido). Lo anterior indica la sensibilidad de la adsorción reversible de  $H_2$  a los efectos de la composición del soporte, debido a su menor energía de adsorción en comparación con la adsorción irreversible ( $H_2$  fuertemente adsorbido). En forma paralela, la adición de los cationes provoca una disminución en el número específico de sitios ácidos y básicos en función del contenido de promotor (Tablas 5.4 y 5.6), desplazando el balance de sitios ácidos y básicos para incrementar el carácter ácido sobre el carácter básico de la superficie del soporte. En

las Figuras 7.9 y 7.10 se ilustra el efecto simultáneo del contenido de promotor tanto en la capacidad de adsorción reversible de H<sub>2</sub> por átomo de Pt expuesto, como en la relación acidez/basicidad del soporte. La disminución en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> reversible por átomo de Pt expuesto en función del contenido de Al<sup>+3</sup> y Si<sup>+4</sup> se asociaría, de acuerdo con la teoría de ionicidad, con los efectos de los cationes en las propiedades acido-base del soporte. Al incrementar el carácter ácido del soporte (relación NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>) se disminuiría la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> debido a los efectos de distribución de carga entre el metal soportado y los aniones del soporte en función del contenido de catión. Esta disminución en la adsorción reversible de H<sub>2</sub> contrasta con el incremento en la distribución del Pt (%D) conforme se adiciona Al<sup>+3</sup> ó Si<sup>+4</sup> al TiO<sub>2</sub> (Tabla 5.7). Si el %D aumenta en función del contenido de los cationes, se esperaría que una mayor distribución del Pt soportado contribuyera al incremento en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub>. Sin embargo, se observa el comportamiento contrario, por lo que se asume que los efectos de las propiedades ácido-base del soporte dominan sobre los efectos del tamaño de cristalito de Pt en la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> reversible. A pesar de lo anterior, no se descarta que la quimisorción de H<sub>2</sub> sea la resultante de los efectos tanto el %D como de la relación acidez/basicidad del soporte. Más aún, sumados a los efectos anteriores se debe contar con la acción del fenómeno de SMSI conforme se incrementa la temperatura de reducción. Es interesante observar que para la adición de Al<sup>+3</sup> se obtiene una cierta recuperación de la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> en función del contenido de catión, lo cual no está presente en la adición de Si, a pesar de que ambos cationes incrementan el valor de la relación ácido/base, indicando que el tipo de promotor también es un factor importante.

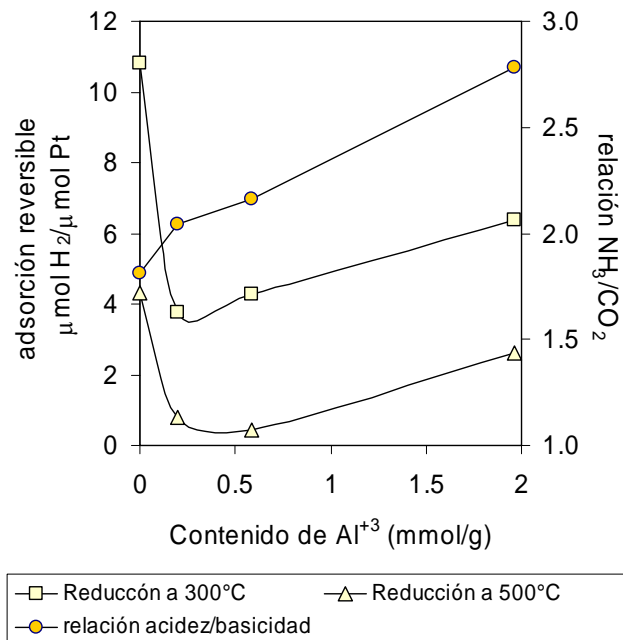


Figura 7.9 Efecto del contenido de Al<sup>3+</sup> en la adsorción reversible de H<sub>2</sub> y en la relación acidez/basicidad en catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

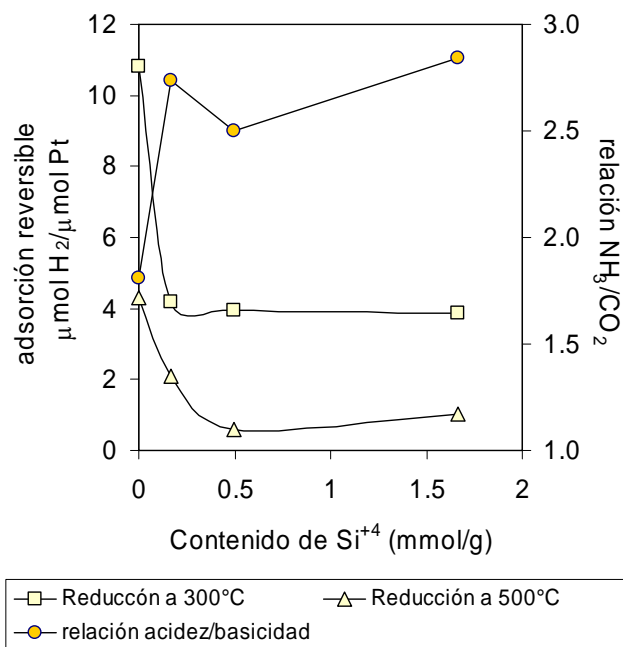


Figura 7.10 Efecto del contenido de Si<sup>4+</sup> en la adsorción reversible de H<sub>2</sub> y en la relación acidez/basicidad para catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

### 7.3.4 Efectos de la adición de cationes $\text{Al}^{+3}$ ó $\text{Si}^{+4}$ en la hidrogenación y deshidrogenación

A partir de los resultados de las pruebas de hidrogenación y deshidrogenación en catalizadores de Ni y Pt soportados en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  fue posible observar los efectos del tipo y contenido de promotor adicionado al soporte en la actividad de la fase metálica soportada. Los resultados de los experimentos de deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores de Ni soportado y reducido a diferentes temperaturas (sección 6.3.1) indican que la presencia de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$  modifica la acción del fenómeno de interacción metal soporte-fuerte (SMSI), señalando que la capacidad de formación de especies subatómicas  $\text{TiO}_x$  y su migración sobre el metal soportado son atenuadas con la adición de promotores. Con los resultados de las pruebas de hidrogenación de fenilacetileno (sección 6.3.2) se observa el efecto de los promotores en la actividad y en la selectividad en una reacción de hidrogenación consecutiva, observándose que la conversión de fenilacetileno a estireno es más sensible al efecto del SMSI, en comparación con la conversión de estireno a etilbenceno, y que dicho comportamiento responde de acuerdo al tipo de catión adicionado al soporte. Tomando en cuenta que la hidrogenación de acetilenos se considera insensible al tamaño de cristal de metal soportado [36,38], las diferencias observadas en actividad, selectividad y respuesta al SMSI para la hidrogenación de fenilacetileno pueden atribuirse a que la capacidad de hidrogenación del Ni soportado es sensible a la presencia de los promotores  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el soporte de  $\text{TiO}_2$ , vinculado con el cambio en las propiedades de transferencia electrónica entre el soporte y la fase metálica soportada.

El mecanismo de reacción de la deshidrociclización de n-heptano involucra la participación bifuncional del metal soportado y de la acidez del soporte, por lo que esta



prueba resulta interesante para observar en forma simultánea los efectos que los promotores adicionados al soporte tienen en ambas funciones catalíticas. De acuerdo a la descripción de los resultados en la sección 6.4, la obtención de tolueno como producto principal indica que la acidez de los soportes es moderada pero suficiente para llevar a cabo el proceso de ciclización, manifestándose el incremento en la actividad conforme se adiciona  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$ . Se hace la observación que la caracterización de acidez original de los soportes ( $NH_3$ -TPD) tiene limitaciones en uso para explicar las diferencias de actividad observadas, dado que los catalizadores han sido sometidos a diferentes procesos (impregnación, calcinación y reducción) que modifican la acidez original de los óxidos mixtos. Por otro lado, el incremento en la actividad se puede asociar a las etapas de deshidrogenación y aromatización, vinculadas a la función del Pt soportado, las cuales se ven incrementadas en función al contenido de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  en el  $TiO_2$ , en concordancia con el incremento en la capacidad de adsorción irreversible de  $H_2$  y con la dispersión del Pt soportado. Estos resultados también señalan que la adición de los promotores inhiben el efecto del SMSI y de la desactivación por formación de coque, dado que la actividad residual es mayor conforme se adiciona  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$ .

Los resultados de estos experimentos de hidrogenación y deshidrogenación indican que la actividad catalítica de metales soportados en  $TiO_2$  responde a la adición de cationes al soporte, y que dicha respuesta puede involucrar el balance de carga entre el metal y el soporte, y que también pueden modificar la acción del SMSI. Con la finalidad de indagar sobre los efectos de la adición de promotores en las propiedades electrónicas del metal soportado, se recurre a la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno, partiendo del principio de que es posible observar las diferencias de afinidad que entre ambas moléculas presentan en competencia por adsorberse en un mismo sitio metálico.

### 7.3.5 Sobre la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno.

En la sección 6.5.5 se analiza el efecto de la adición de cationes y de la temperatura de reducción en la actividad catalítica de la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (HCBT), señalando que tanto la temperatura de reducción como la adición de los cationes modifican la capacidad de hidrogenación (TOF) en la fase activa soportada, y que este efecto es atribuible a cambios en el balance de carga entre el metal y el soporte, siendo la respuesta inhibitoria o promotora en la actividad catalítica la resultante del tipo y contenido de catión, así como de la temperatura de reducción.

En la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  para catalizadores de Pt reducidos a  $300^\circ\text{C}$  (Figuras 6.17A y 6.17B) se observa un efecto inhibitorio en las constantes cinéticas por sitio de Pt en HCBT en función del contenido de catión. La disminución en las constantes cinéticas por sitio activo indica que la presencia de los cationes en el  $\text{TiO}_2$  interfiere en la velocidad de conversión de benceno y tolueno adsorbido en Pt. Del mismo modo que para el caso de la quimisorción de  $\text{H}_2$  y minimizando la acción del SMSI a  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$ , se puede concluir que el efecto de la adición de cationes en la redistribución de carga del soporte (relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ) participa en con el metal soportado para modificar la capacidad de conversión de benceno y tolueno (Figuras 7.11 y 7.12). El resultado del efecto inhibitorio contrasta con la afirmación de que la hidrogenación de aromáticos se incrementa con la acidez de los soportes [44,47]. Dicha afirmación se debe tomar con cuidado considerando que el incremento de la actividad en la hidrogenación de aromáticos se ha reportado para soportes no reducibles con un mayor carácter ácido (vgr. alumino-silicatos y zeolitas) [44,48,49] en comparación con los soportes utilizados en esta investigación (reducible y anfótero). Esto revela que el incremento de la relación acidez/basicidad mediante la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  no significó necesariamente un incremento en la

actividad de hidrogenación de aromáticos, y que el efecto inhibitorio (o promotor) observado se puede atribuir a una suma de factores que orientan la funcionalidad catalítica del metal soportado.

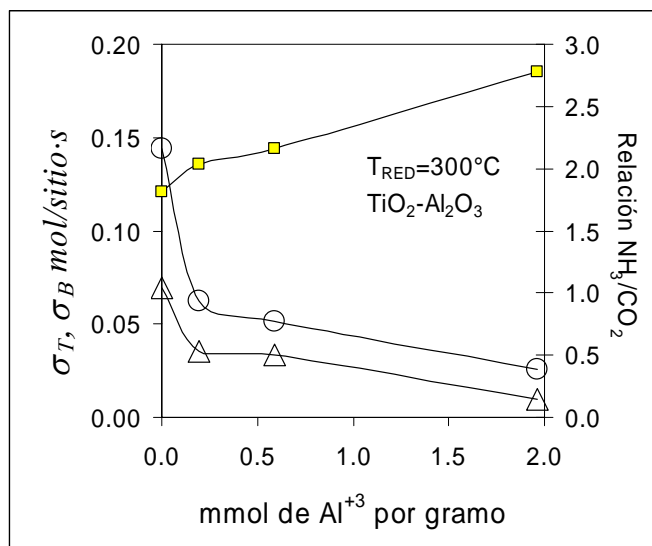


Figura 7.11 Efecto del contenido de Al<sup>+3</sup> en las constantes cinéticas por sitio activo en HCBT y en la relación acidez/basicidad en catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

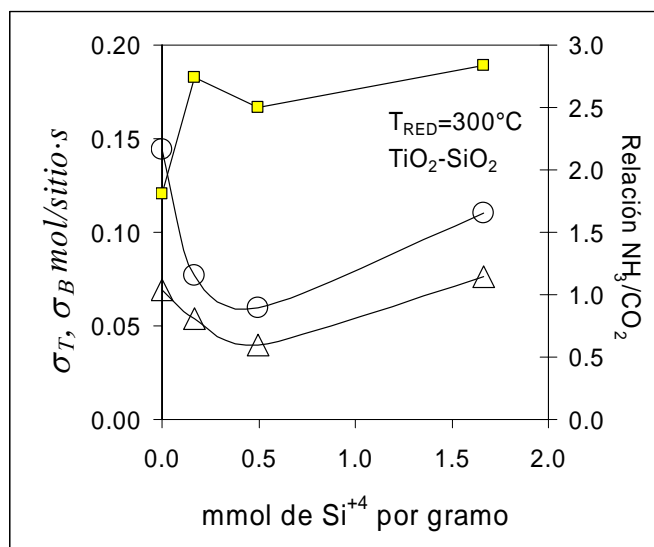


Figura 7.12 Efecto del contenido de Si<sup>+4</sup> en las constantes cinéticas por sitio activo en HCBT y en la relación acidez/basicidad para catalizadores Pt/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

La velocidad de hidrogenación ( $\sigma_B$ ,  $\sigma_T$ ) de una molécula de aromático adsorbida en un sitio activo depende de la interacción entre la molécula de aromático adsorbida y el conjunto de átomos H vecinos a la molécula adsorbida. Si la capacidad de interacción entre H y aromático adsorbidos se modifica, en consecuencia la velocidad de hidrogenación de benceno y tolueno también lo hará. Esto significa que las propiedades de distribución de carga en la superficie del soporte intervienen en la conversión catalítica de los aromáticos al modificar la capacidad de interacción entre la molécula de aromático adsorbida y los átomos H vecinos. El concepto de la interacción entre H y aromático depende en cierta medida del suministro de H (quimisorción), lo cual se demostró (Figuras 7.10 y 7.11) es influenciado por la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$ , pero la interacción H-aromático también depende de las energías de enlace asociadas al conjunto de H adsorbido y aromático adsorbido.

Se deben considerar diversos factores adicionales al efecto de transferencia de carga entre el metal y el soporte que pueden intervenir en la actividad catalítica de hidrogenación. La hidrogenación de aromáticos se ha considerado insensible a la estructura (insensible a la distribución de la fase metálica) [38,48,50,51], aunque se ha reportado que la hidrogenación de benceno puede ser ligeramente sensible a la estructura [52]. Se asume que el incremento en el %D del Pt debida a la adición de cationes no tendría efecto en la actividad (TOF) de la HCBT, aunque de acuerdo con la teoría de contacto metal-semiconductor el tamaño de cristalito tendría influencia en la transferencia de carga metal-soporte. Aparte, en la hidrogenación de aromáticos se ha considerado la posibilidad de la competencia [53,54] o no competencia [55,56] entre la adsorción de H y el aromático en un mismo sitio activo. A este respecto, Saeys *et al.* [57] determinan que el modelo de reacción de Langmuir-

Hinshelwood-Hougen-Watson aplica satisfactoriamente para la hidrogenación de tolueno en catalizadores de Pt soportado, asumiendo que existe competencia entre la adsorción de hidrógeno y aromático en sitios idénticos. Es decir, aromático e hidrógeno compiten por adsorberse en un mismo sitio activo.

Para  $T_{RED}=500^{\circ}C$  (Figuras 6.17A y B), la presencia del SMSI interviene como un factor adicional en los cambios detectados para la actividad catalítica en HCBT. Como se indicó en la teoría de contacto metal-semiconductor, las especies  $TiO_x$  en la superficie del soporte podrían tener participación en el balance de carga metal-soporte, adicionalmente al efecto de decoración. Se puede inferir que el balance original de acidez/basicidad de los soportes de  $TiO_2$ ,  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$  se ha modificado por efecto de la temperatura de reducción, y que la presencia del  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  modificarían al proceso de formación y movilidad de las especies  $TiO_x$ . Otro probable factor asociado a las altas temperaturas de reducción es el cambio en la morfología del cristalito de Pt [44,47], considerando que el tamaño de cristalito metálico es un factor importante en la transferencia de carga metal-soporte, aunque ya se comentó que la hidrogenación de aromáticos se considera insensible a la estructura. Como resultado de la suma de los factores anteriormente listados, el efecto de la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  podría ser inhibitorio o promotor de la actividad catalítica en la HCBT, y la dirección de la resultante del efecto sería función del tipo y contenido de catión adicionado.

Respecto del efecto de la adición de cationes en la relación de constantes de adsorción  $K_T/K_B$  (Tabla 6.10) se observa que en condiciones de equimolaridad de la fase gas ( $P_T/P_B=1$ ), el tolueno se adsorbe preferentemente en la fase activa que el benceno en todos los catalizadores ( $\theta_T>\theta_B$ ), atribuible a las diferencias en la capacidad de transferencia

de carga de ambos aromáticos [47,58], y que esta condición se puede incrementar o disminuir de acuerdo al tipo y contenido de catión, así como del tratamiento térmico. Significa que, a través del valor de la relación  $K_T/K_B$  se puede observar la variación en la afinidad electrónica del Pt soportado para con las moléculas de aromáticos, la cual puede aumentar o disminuir con la adición de cationes al  $TiO_2$ . Si la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  disminuye el valor de  $K_T/K_B$  (1% y 3% de  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2$  a  $T_{RED}=300^\circ C$ ) significa que estos cationes generan menor afinidad electrónica del Pt soportado para adsorber tolueno. Al aumentar el valor de  $K_T/K_B$  con el contenido de cationes en el  $TiO_2$  (10%  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2$  a  $T_{RED}=300^\circ C$ ) la distribución de carga metal-soporte se modifica para hacer más afín la adsorción de tolueno. Es importante observar que a  $T_{RED}=500^\circ C$  el valor de  $K_T/K_B$  disminuye en la mayoría de los catalizadores, indicando que el SMSI es un factor adicional que provoca la disminución de la afinidad electrónica de la fase Pt soportada. Como se describió en el caso de las variaciones de actividad en hidrogenación de aromáticos asociadas a la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$ , los cambios en la afinidad electrónica del Pt soportado ( $K_T/K_B$ ) deben atribuirse a una suma de factores que interviene en la distribución de carga entre el metal y el soporte, modificando la capacidad de adsorción y la capacidad de conversión catalítica.

## Referencias del Capítulo 7

1. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori: *New Solids Acids and Bases*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
2. U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, J. Wiley and Sons, 1993, England.
3. J.M. Miller, L.J. Lakshmi, *J. Phys. Chem. B* 102(1998)6465;
4. J.M. Miller, L.J. Lakshmi, *J. Mol. Catal. A* 144(1999)451.
5. Z.-Y Yuan, T.-Z. Ren, A. Vantomme, B.L. Su: *Chem. Mater* 16(2004)5096-5106.
6. H. Nakabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65(1992)914.
7. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori, K. Tanabe: *J. Catalysis* 69(1981)434.
8. H.K. Matralis, M. Ciardelli, M. Ruwet, P. Grange: *J. Catalysis* 157(1995)368.
9. A. Gutierrez-Alejandre, M. Trombetta, G. Busca, J. Ramirez, *Microporous Mater.* 12(1997)79.
10. G. Busca: *Phys. Chem. Chem. Phys* 1(1999)723-736.
11. X. Gao, I. Wachs: *Catalysis Today* 51 (1999) 233-254.
12. Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis: *J. Catalysis* 149 (1994) 117.
13. Z. Liu, R.J. Davis: *J. Phys Chem* 98(1994)1253.
14. Shangwei Hu, Ronald J. Willey, and Bruno Notari: *J. Catalysis* 220 (2003) 240–248.
15. B. Notari, R. J. Willey, M. Panizza, G. Busca: *Catalysis Today* 116 (2006) 99–110.
16. J.B. Miller, E.I. Ko, *Catalysis Today* 35(1997)269-292.
17. J. Livange, C. Sánchez, *J. Non-Cryst. Solids*, 145(1992)11-19.
18. L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90(1990)33-72.
19. M.A. Aramendía, V. Boráu, I.M. García, C. Jiménez, A. Marinas, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano: *Applied Catalysis A: General* 184 (1999) 115-125.
20. C. D. Baertsch, K. T. Komala, Y.-H. Chua, E. Iglesia *Journal of Catalysis* 205(2002)44–57.
21. P. Trens, V. Stathopoulos, M. J. Hudsona, P. Pomonis *Applied Catalysis A: General* 263(2004)103–108
22. J. Macht, C. D. Baertsch, M. May-Lozano, S. L. Soled, Y. Wang, E. Iglesia *Journal of Catalysis* 227(2004)479–491.
23. T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T. Funabiki, S. Yoshida: *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 1908-1916.

24. A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux: *Catalysis Letters* 43 (1997)219-228.
25. A. Gervasini, A. Auroux: *J. Catalysis* 131(1991)190-198.
26. J.E. Rekoske, M.A. Barteau: *J. Catalysis* 165(1997)57-72
27. W. Turek, J. Haber, A. Krowiak: *Applied Surface Science* 252 (2005)823–827
28. C. Lahousse, F. Maugé, J. Bachellier, J.-C. Lavalley: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91(1995)2907-2912
29. H.A. Benesi, H.C. Winkvist, *Advances in Catalysis* 27 (1978) 97.
30. T. Kataoka, J.A. Dumesic, *J. Catalysis* 112 (1988) 66.
31. S. Delsarte, P. Grange: *Applied Catalysis A* 259 (2004) 269–279.
32. M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano: *J. Catalysis* 161(1996)829-838.
33. V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo: *Catalysis Today* 63 (2000) 53–62.
34. P.K. Doolin, S. Alerasool, D.J. Zaleski, J.F. Hoffman, *Catalysis Lett.* 25 (1994) 209.
35. S. Delsarte, M. Florea, F. Mauge, P. Grange, *Catalysis Today* 116 (2006) 216–225.
36. Haller G.L., Resasco D.E.: *Advances in Catalysis* 36(1989)173-235.
37. P. Li, P. A. Crozier, N. Nag, J. Liu: *Extended Abstracts of 13th International Congress on Catalysis*, O1-049, 2004, Paris, France.
38. R. Burch: Strong metal-support interactions, in *Hydrogen Effects in Catalysis*, Z. Paál, P.G. Menon, eds. Dekker, New York, 1988, p. 347-372.
39. T. Ioannides, X. Verykios: *Journal of Catalysis* 161(1996)560-569.
40. S.R. Morrison: *the Chemical Physics of Surfaces*, 2nd ed., 1990 Plenum Press, New York.
41. D. E. Ramaker, J. de Graaf, y J. A. R. van Veen, z and D. C. Koningsberger: *Journal of Catalysis* 203(2001)7–17.
42. M.K. Oudenhuijzen, J.A. van Bokhoven, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger: *J. Phys. Chem. B* 108(2004)20247-20254.
43. Y. Ji, V. Koot, M.J. van der Eerden, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, D. E. Ramaker: *Journal of Catalysis* 245(2007)415–427.
44. A.Yu. Stakheev, L.M. Kustov: *Applied Catalysis A* 188 (1999) 3–35.
45. D.C. Koningsberger, M.K. Oudenhuijzen, J. de Graaf, J.A. van Bokhoven, D.E. Ramaker: *Journal of Catalysis* 216(2003)178–191.



46. M. K. Oudenhuijzen: Support Effects in Heterogeneous Catalysis, Ph. D. thesis, Universiteit Utrecht, ISBN 90-393-3062-X, Drukkerij Ponsen & Looijen, Wageningen, 2002.
47. D. Poondi, A. Vannice: Journal of Catalysis 161(1996)742-751.
48. S.D. Lin, A. Vannice: Journal of Catalysis 143(1999)539-562.
49. A.-G. A. Ali, L.I. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul.Gheit: AppliedCatalysis A 170(1998)285-296.
50. M. Saeys, M.-F Reyniers, M. Neurock, G.B. Marin: J. Phys. Chem. B 109(2005)2064.
51. D.S. Cunha, G.M. Cruz: Applied Catalysis A 236(2002)55-66.
52. G.C. Bond: Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons, 2005 Springer Science and Business Media, p. 440.
53. S. Toppinen, T.-K. Rantakylä, T. Salmi, J. Aittamaa: Ind. Eng. Chem. Res. 35(1996)1824-1833.
54. H. Toulhoat, P. Raybaut: J. Catalysis 216(2003)63.
55. S.D. Lin, A. Vannice, J. Catalysis 143(1993)563.
56. C. Mirodatos, J.A. Dalmon, G.A. Martin, J. Catalysis 105(1987)405.
57. M. Saeys, M.-F. Reyniers, J.W. Thybaut, M. Neurock, G.B. Marin: J. Catalysis 236(2005)129-139.
58. R. Szymanski, H. Charcosset, P. Gallezot, J. Massardier, L. Tournayan: J. Catalysis 97(1986)366-373.

## 8. Conclusiones

### 8.1 Conclusiones generales

En el presente trabajo se investigó sobre el efecto de la adición de 1%, 3% y 10% peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de 1%, 3% y 10% peso  $\text{SiO}_2$  en la actividad catalítica de hidrogenación y deshidrogenación de catalizadores de 2% peso Ni y 1% peso Pt soportados en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sintetizados por el método sol-gel. Los resultados de análisis termogravimétricos y de difracción de rayos X corroboran la dispersión de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  dentro de la red del  $\text{TiO}_2$ , modificando la evolución termoquímica del precursor de óxido mixto e interfiriendo con el proceso de conformación cristalina en la calcinación, así como en el área específica BET. Se observaron las formas de interacción de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  dentro de la red del  $\text{TiO}_2$  de acuerdo con los resultados de los análisis de las esferas de coordinación por resonancia magnética nuclear, indicando diferencias en la formación de enlaces heteroatómicos M-O-M' de acuerdo al tipo de promotor. La adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  incrementa la relación acidez/basicidad en función del contenido de promotores y se detecta la formación limitada de acidez tipo Brønsted para el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y la detección exclusiva de acidez tipo Lewis para el  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se observa un notable incremento en la velocidad de deshidratación de alcoholes por sitio ácido (TOF) en función del contenido de promotor, determinando un mayor el efecto del  $\text{Si}^{+4}$  sobre del  $\text{Al}^{+3}$ , siendo necesaria la adición de 4.4 átomos de  $\text{Al}^{+3}$  para igualar el efecto de la adición de un átomo de  $\text{Si}^{+4}$ . Se observa que el incremento en la actividad de deshidratación de alcoholes en función del contenido de promotor es muy superior respecto a los cambios en el número y fuerza de los sitios ácidos, indicando la adición de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  no sólo modifica el balance ácido-base, sino que proporciona una superficie con mejores condiciones para generar el estado de transición necesario para la transformación de la molécula de alcohol adsorbida. Contrastando los resultados de caracterización fisicoquímica (DRX,  $S_{\text{BET}}$ , RMN,  $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ,  $\text{CO}_2\text{-TPD}$ , FTIR-piridina, TG-DTA) con los resultados de velocidad en la deshidratación de alcoholes, se concluye que el incremento en la actividad catalítica debida a la adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  es una respuesta al cambio en el balance entre acidez y basicidad (relación  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ ), pero también, el notable incremento en el valor del TOF señala que el balance de carga entre la molécula de alcohol

adsorbida y el sitio activo se modifica de tal forma que la formación del estado de transición se favorece con la presencia de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$ .

La adición de los cationes al  $\text{TiO}_2$  modifica la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de catalizadores de 2% peso Ni y 1% peso Pt soportados. Se observan efectos en la actividad, en la selectividad y en el efecto de la temperatura de reducción, así como en la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$ . Se observa inhibición de la actividad catalítica por sitio activo (TOF) en la hidrogenación de benceno y tolueno a  $T_{\text{RED}}=300^\circ\text{C}$  en función al tipo y contenido de catión adicionado. Estos efectos se atribuyen a que la adición de los cationes al  $\text{TiO}_2$  modifica la relación acidez/basicidad del soporte, afectando la capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$  y la actividad catalítica del metal soportado, atribuyéndose a cambios en la transferencia de carga entre el metal y el soporte, de acuerdo con la teoría de contacto metal-semiconductor y con la teoría de ionicidad del soporte.

## **8.2 Sobre las propiedades del $\text{TiO}_2$ y los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .**

1. A partir de la caracterización fisicoquímica de los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  se comprobó que la adición de 1%, 3% y 10% peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_2$  al  $\text{TiO}_2$  modifica la evolución termoquímica de la conformación cristalina del  $\text{TiO}_2$ . La adición de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  interfieren con el proceso de cristalización, manifestándose en una mayor resistencia a la pérdida de área superficial (área específica BET) por efecto de la temperatura de calcinación, así como un menor tamaño de cristalito de anatasa en función del contenido de promotor.
2. Los efectos de la adición de los cationes  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  en las propiedades estructurales y de área específica BET de los óxidos mixtos están relacionados con la dispersión de los promotores dentro de la red cristalina del  $\text{TiO}_2$ , para lo cual el método sol-gel demostró ser una herramienta adecuada de síntesis, buscando por este medio que los componentes de los óxidos mixtos interactúen entre sí para modificar las propiedades del  $\text{TiO}_2$  puro, y con la posibilidad de formación de enlaces heteroatómicos.

3. La adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  modifica el número y distribución de fuerza de los sitios ácidos y básicos superficiales de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , incrementando el valor de la relación acidez/basicidad en función del contenido y tipo de catión adicionado. Se detecta la formación limitada de acidez Brønsted para el  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y exclusivamente acidez Lewis para  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos cambios en las propiedades ácido-base superficiales en función del tipo y contenido del promotor se atribuyen a diversas formas de interacción de los cationes adicionados dentro de la red de  $\text{TiO}_2$ , tomando en cuenta las diferencias en número de valencia y coordinación de los componentes de los óxidos mixtos.
4. A partir del análisis de las esferas de coordinación del  $\text{Al}^{+3}$  y del  $\text{Si}^{+4}$  en los óxidos mixtos, se determinó que los cationes adicionados al  $\text{TiO}_2$  presentan diferencias en la capacidad de formación de enlaces heteroatómicos. Se contrastaron los resultados de acidez superficial del  $\text{TiO}_2$  puro y de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  con las predicciones de acuerdo a la hipótesis de Tanabe, detectándose limitaciones en dicha hipótesis atribuibles a que el fundamento de la misma se basa en la formación de enlaces heteroatómicos  $\text{M-O-M}'$ .
5. La adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  modifica la actividad catalítica de los sitios ácidos en la conversión de alcoholes, incrementando la velocidad de reacción por sitio ácido (TOF) en función del contenido de promotor. Significa que la adición de los cationes no sólo incrementa la acidez por gramo de catalizador, sino que además incrementa la capacidad de cada sitio ácido para convertir una molécula de alcohol, y que el incremento en el TOF responde al tipo y contenido de catión adicionado.
6. Se propone un modelo que relaciona en forma lineal el factor de incremento de actividad catalítica  $\alpha_M$  en función del contenido de catión, considerando la velocidad de reacción en la descomposición de alcoholes de orden uno respecto de la densidad de sitios determinada por  $\text{NH}_3\text{-TPD}$ .

7. Se determina que las variaciones de la velocidad de reacción para la descomposición de alcoholes en función del contenido de promotores es el producto de dos factores:  $\alpha_M$ , el factor de incremento de la actividad por sitio (contribución cinética), y  $\alpha_N$ , el factor de contribución de la densidad de sitios; y que además existe un compromiso entre ambos factores. La adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  genera un incremento en el valor del  $\alpha_M$  en función del contenido de catión, mientras que, al mismo tiempo, el valor de  $\alpha_N$  disminuye.
8. El modelo determina que la adición de 1 mmol de  $Si^{+4}$  por gramo de catalizador incrementa nueve veces el TOF en la conversión de alcoholes secundarios respecto del  $TiO_2$  puro, mientras que la adición de 1 mmol de  $Al^{+3}$  por gramo de catalizador incrementa tres veces el TOF respecto del  $TiO_2$  puro. Esta notable diferencia en el efecto promotor de acuerdo al tipo de catión se relaciona con las distintas formas de interacción electrónica que presentan el  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  con el  $TiO_2$ , tomando en cuenta el número de valencia y el número de coordinación del catión.
9. Los efectos de la adición de  $Al^{+3}$  ó  $Si^{+4}$  en la relación acidez/basicidad y en el TOF de la conversión de alcoholes son atribuibles a cambios en el balance de carga superficial del  $TiO_2$ , los cuales responden a las propiedades electrónicas de los cationes adicionados, así como a la distribución de los mismos en la red cristalina y en la superficie del  $TiO_2$ .

### **8.3 Sobre el desempeño catalítico de los metales soportados en $TiO_2$ y óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$ y $TiO_2-SiO_2$ .**

1. La adición de 1%, 3% y 10%  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2$  al  $TiO_2$  modifica la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación de catalizadores 2% peso Ni y 1% peso Pt soportados en óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$  en función del contenido de  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2$ . Se observan efectos en la actividad, en la selectividad y en el efecto de SMSI, así como en la capacidad de adsorción de  $H_2$ . Estos efectos se atribuyen a que la adición de los cationes en el  $TiO_2$  tendría injerencia en las propiedades termoquímicas del soporte (SMSI), y en las propiedades de transferencia de carga metal-soporte (teoría de contacto metal-semiconductor y teoría de ionicidad del soporte).

2. La adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  disminuye la capacidad de adsorción reversible de  $\text{H}_2$  por sitio activo de Pt soportado en función del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ , lo cual se asocia con el efecto de la adición de cationes en la transferencia de carga metal-soporte, modificando la distribución electrónica en el metal soportado. La presencia de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  tendría injerencia en las propiedades ácido-base del soporte, modificando el balance de carga en la interfase metal-soporte, y orientando los niveles energéticos del Pt en detrimento de la adsorción de  $\text{H}_2$ .
3. La adición de promotores  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  incrementa la actividad catalítica en la deshidrociclización de n-heptano para el Pt soportado en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , siempre hacia la formación de tolueno como producto principal, indicando que el desempeño bifuncional metal-acidez de estos catalizadores se incrementa en función del contenido de  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$ . La orientación de la reacción hacia la formación de tolueno señala que la capacidad de deshidrogenación y aromatización (asociadas al metal soportado) se favorecen con la presencia del  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  en el  $\text{TiO}_2$ , y que van acompañadas de una acidez moderada, dada la baja actividad en la formación de productos de hidrogenólisis e isomerización.
4. El incremento en las funciones del metal soportado en la deshidrociclización de n-heptano se asocian al incremento en la capacidad de adsorción irreversible de  $\text{H}_2$  y en la dispersión del Pt soportado en función del contenido de promotor. Respecto de la función ácida, se debe considerar que las propiedades ácido-base de los soportes son modificadas toda vez que han sido sometidas a la impregnación de los precursores de Pt, a calcinación y a reducción a  $500^\circ\text{C}$  en flujo de  $\text{H}_2$ , con lo cual la acidez original de los soportes ha sido modificada.
5. La adición de cationes  $\text{Al}^{+3}$  ó  $\text{Si}^{+4}$  al  $\text{TiO}_2$  modifica la velocidad de hidrogenación catalítica de aromáticos por sitio activo (TOF) en catalizadores de Pt soportado, observándose un efecto promotor o inhibidor de la actividad de hidrogenación de acuerdo al tipo y contenido de catión adicionado y a la temperatura de reducción. Se considera que el efecto promotor o inhibidor de la actividad catalítica es el resultado de la suma de efectos asociados: interacción metal-soporte fuerte (SMSI), transferencia de carga metal-soporte y capacidad de adsorción de  $\text{H}_2$  e hidrocarburos.

6. Se propone un modelo mejorado para el análisis de la HCBT, señalando las limitaciones del modelo original propuesto por Massardier y colaboradores. En el modelo propuesto, se considera el balance de materia en el punto de mezclado de los aromáticos antes de alimentarse al reactor, para establecer una relación entre las presiones parciales de benceno y tolueno que puede sustituirse a las ecuaciones de Langmuir-Hinshelwood para las velocidades de hidrogenación de los aromáticos.
7. La trascendencia de los resultados de esta investigación radica en la valoración experimental del efecto del tipo y contenido de promotor adicionado al soporte en la actividad del metal soportado, indicando que la adición de cationes  $Al^{+3}$  y  $Si^{+4}$  al  $TiO_2$  tiene injerencia no sólo en las propiedades estructurales y superficiales del soporte, sino también en la actividad por sitio metálico en hidrogenación o deshidrogenación con Ni ó Pt soportados.

\*

\*      \*

## ANEXO

### MEMORIA DE CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE DESHIDRATACION DE ALCOHOLES

Los experimentos de deshidratación de alcoholes se realizaron en un reactor de flujo continuo de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 4. La velocidad de deshidratación de alcoholes se determinó a partir de la ecuación del reactor diferencial de flujo continuo:

$$R = F_{Ao} \frac{X_A}{W_{cat}}$$

Donde:

$F_{Ao}$ , Flujo molar de alcohol alimentado ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$X_A$ , conversión de alcohol

$W_{cat}$ , peso de catalizador

El flujo molar de alcohol se determina a partir de la ecuación del gas ideal:

$$F_{Ao} = \frac{P_v G_v}{RT}$$

Donde:

$P_v$ , presión de vapor del alcohol a la temperatura del saturador

$G_v$ , flujo volumétrico de gas

$T$ , temperatura

$R$ , constante de los gases

La conversión se determina a partir de los valores de las áreas calibradas del análisis cromatográfico. Para la deshidratación del 2-propanol, la conversión se calcula:

$$X_A = \frac{\text{área calibrada de propileno}}{\text{área calibrada de propileno} + \text{área calibrada de propanol}}$$

Para la deshidratación de 2-butanol y 1-butanol, las conversiones se calculan:

$$X_{1-buteno} = \frac{\text{área calibrada de 1-buteno}}{\text{área calibrada de 1-buteno} + \text{área calibrada de 2-butenos} + \text{área calibrada de butanol}}$$

$$X_{2-butenos} = \frac{\text{área calibrada de 2-butenos}}{\text{área calibrada de 1-buteno} + \text{área calibrada de 2-butenos} + \text{área calibrada de butanol}}$$

La velocidad de reacción por sitio activo (TOF,  $\text{mol}\cdot\text{sitio}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) se determina a partir de la relación entre la velocidad de reacción  $R$  y la acidez determinada por termodesorción de amoníaco ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ,  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ), considerando a cada sitio ácido como un sitio activo para la conversión de alcohol:

$$TOF = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{acidez}}$$



Tabla A1. Información experimental para el cálculo de la velocidad de reacción del 2-propanol

Catalizador	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
%	-----	1	3	10	1	3	10
T <sub>c</sub> (°C)=	500	500	500	500	500	500	500
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)=	112	154	216	287	163	217	290
W(g)=	0.0996	0.1035	0.0949	0.1024	0.0977	0.1037	0.0948
T <sub>s</sub> (°C)=	21	19	20	19	21	19	20
P <sub>v</sub> (Torr)=	35.4	31.1	33.2	31.1	35.4	31.1	33.2
G <sub>v</sub> (cc/min)=	84.11	89.64	84.52	85.09	89.09	86.5	105
área calibrada propileno=	27132	35350	53576	206068	100476	223656	649771
área calibrada 2-propanol=	2988646	2747746	2520280	2878911	3171966	3090979	2549798
X=	0.00900	0.01270	0.02082	0.06680	0.03070	0.06748	0.20308
F <sub>A0</sub> (mol/s)=	2.70E-06	2.55E-06	2.56E-06	2.42E-06	2.86E-06	2.46E-06	3.18E-06
R(mol/g/s)=	2.44E-07	3.13E-07	5.61E-07	1.58E-06	8.99E-07	1.60E-06	6.81E-06
R(mol/m <sup>2</sup> /s)=	2.18E-09	2.04E-09	2.60E-09	5.51E-09	5.52E-09	7.39E-09	2.35E-08
R(mol/g/s)×10 <sup>10</sup> =	2440.4	3134.1	5609.6	15813.6	8993.3	16035.2	68062.2
R(mol/m <sup>2</sup> /s)×10 <sup>10</sup> =	21.8	20.4	26.0	55.1	55.2	73.9	234.7
acidez (mol/g)	347.8	417.4	453.8	482.2	414.9	529.7	621.3
acidez (mol/m <sup>2</sup> )×10 <sup>6</sup>	3.105	2.710	2.101	1.680	2.545	2.441	2.142
TOF (mol alcohol/sitio/s)=	7.0	7.5	12.4	32.8	21.7	30.3	109.5

Tabla A2. Información experimental para el cálculo de la velocidad de reacción del 2-butanol

Catalizador	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
%	-----	1	3	10	1	3	10
T <sub>c</sub> (°C)=	500	500	500	500	500	500	500
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)=	112	154	216	287	163	217	290
W(g)=	0.0438	0.043	0.0426	0.0411	0.0331	0.0407	0.0451
T <sub>s</sub> (°C)=	25	25	24	25	25	25	25
P <sub>v</sub> (Torr)=	18.2	18.2	17.0	18.2	18.2	18.2	18.2
G <sub>v</sub> (cc/min)=	94.8	99.0	102.0	99.0	83.4	120.0	101.8
área calibrada 1-buteno=	136480	259040	293560	878190	430190	994610	3180500
área calibrada 2-butenos=	523120	952590	1364400	2872000	1480600	3413700	12619000
área calibrada 2-butanol=	31484000	31949000	30529000	25960000	29095000	28942000	15866000
conversión a 1-buteno=	0.0042	0.0078	0.0091	0.0296	0.0139	0.0298	0.1004
conversión a 2-butenos=	0.0163	0.0287	0.0424	0.0967	0.0478	0.1024	0.3985
conversion total=	0.0205	0.0365	0.0515	0.1262	0.0616	0.1322	0.4989
F <sub>A0</sub> (mol/s)=	1.55E-06	1.62E-06	1.56E-06	1.62E-06	1.36E-06	1.96E-06	1.66E-06
1- buteno R(mol/m <sup>2</sup> /s)=	13.4	19.1	15.5	40.6	35.1	66.2	127.8
2- buteno R(mol/m <sup>2</sup> /s)=	51.4	70.2	72.0	132.6	120.7	227.3	507.0
total R(mol/m <sup>2</sup> /s)=	64.8	89.3	87.5	173.2	155.7	293.6	634.8
acidez (mol/g)×10 <sup>6</sup>	347.8	417.4	453.8	482.2	414.9	529.7	621.3
acidez (mol/m <sup>2</sup> )×10 <sup>6</sup>	3.105	2.710	2.101	1.680	2.545	2.441	2.142
TOF (mol alcohol/sitios) ×10 <sup>4</sup> =	20.9	32.9	41.6	103.1	61.2	120.3	296.3

Tabla A3. Información experimental para el cálculo de la velocidad de reacción del 1-butanol

Catalizador	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
%	-----	1	3	10	1	3	10
T <sub>c</sub> (°C)=	500	500	500	500	500	500	500
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)=	112	154	216	287	163	217	290
W(g)=	0.0381	0.038	0.0381	0.0402	0.0409	0.044	0.0385
T <sub>s</sub> (°C)=	25	25	26	24	25	25	25
Pv(Torr)=	6.2	6.2	6.6	5.7	6.2	6.2	6.2
Gv(cc/min)=	27.8	33.7	36.3	36.6	33.5	39.1	37.1
área calibrada 1-buteno=	23648	12280	13877	72585	28729	56308	288960
área calibrada 2-butenos=	21800	16847	16518	23010	24266	27237	158160
área calibrada 1-butanol=	14460000	13664000	13787000	14584000	14712000	11988000	13235000
conversión a 1-buteno=	0.0016	0.0009	0.0010	0.0049	0.0019	0.0047	0.0211
conversión a 2-butenos=	0.0015	0.0012	0.0012	0.0016	0.0016	0.0023	0.0116
conversion total=	0.0031	0.0021	0.0022	0.0065	0.0036	0.0069	0.0327
F <sub>a0</sub> (mol/s)=	1.54E-07	1.86E-07	2.15E-07	1.88E-07	1.85E-07	2.16E-07	2.05E-07
1- buteno R(mol/m <sup>2</sup> /s)=	0.587	0.285	0.263	0.806	0.540	1.056	3.874
2- buteno R(mol/m <sup>2</sup> /s)=	0.541	0.391	0.313	0.256	0.456	0.511	2.120
total R(mol/m <sup>2</sup> /s)=	1.13	0.68	0.58	1.06	1.00	1.57	5.99
acidez (mol/g)x10 <sup>6</sup>	347.8	417.4	453.8	482.2	414.9	529.7	621.3
acidez (mol/m <sup>2</sup> )x10 <sup>6</sup>	3.105	2.710	2.101	1.680	2.545	2.441	2.142
TOF (mol alcohol/sitios/s) x10 <sup>4</sup> =	0.36	0.25	0.27	0.63	0.39	0.64	2.8

## MEMORIA DE CÁLCULO PARA LA HIDROGENACION DE FENILACETILENO

Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo continuo, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 4. Se determinó la distribución de productos de reacción de la hidrogenación de fenilacetileno en la función de la temperatura para tres catalizadores: 2% Ni/TiO<sub>2</sub>, 2% Ni/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% y 2% Ni/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 3%. La composición de los gases de salida del reactor de lecho fijo se determinó mediante análisis cromatográfico, obteniendo la concentración experimental de fenilacetileno, estireno y etilbenceno en función de la temperatura de reacción.

El procedimiento es iterativo:

1) A partir del vector de las variables  $v = [E_{A1}, E_{A2}, A_1, A_2]$  se determinan las constantes cinéticas en función T, a partir de la expresión de Arrhenius:

$$k_1 = A_1 \exp\left[-\frac{E_{A1}}{RT}\right]$$
$$k_2 = A_2 \exp\left[-\frac{E_{A2}}{RT}\right]$$

2) Con los valores de las constantes cinéticas se determinan las concentraciones calculadas de fenilacetileno, estireno y etilbenceno:

$$C_{FA} = C_{FAo} \exp(-k_1 \tau)$$
$$C_{ES} = C_{FAo} k_1 \left( \frac{\exp(-k_1 \tau)}{k_2 - k_1} + \frac{\exp(-k_2 \tau)}{k_1 - k_2} \right)$$
$$C_{EB} = C_{FAo} - C_{FA} - C_{ES}$$

3) Se determina la diferencia entre los valores experimentales y los valores calculados para las concentraciones de fenilacetileno, estireno y etilbenceno. Los valores del vector  $v$  se corrigen buscando la diferencia mínima entre los conjuntos de los valores experimentales y calculados:

$$d = \sum (C_{\text{exp}} - C_{\text{calc}})^2$$

El valor del tiempo espacial  $\tau$  se determina:

$$\tau = \frac{W_{Ni}}{F_{Ao}} = \frac{W_{cat} (\% Ni / 100)}{F_{Ao}}$$

Donde  $W_{Ni}$  es la carga de Ni en el reactor, que se calcula a partir del peso de catalizador  $W_{cat}$ , y de la fracción peso de Ni; y  $F_{Ao}$  es el flujo molar de fenilacetileno alimentado al reactor:

$$F_{Ao} = \frac{P_v G_v}{RT}$$

Donde  $P_v$  es la presión de vapor de fenilacetileno,  $G_v$  es el flujo volumétrico alimentado al reactor,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  la temperatura.

A continuación se enlista, a manera de ejemplo, la información experimental para el cálculo del vector de variables a partir de la distribución de productos de reacción en función de la temperatura, para el catalizador 2% Ni/TiO<sub>2</sub>, incluyendo los valores de las constantes cinéticas calculadas a 100°C. En la Figura A1 se ilustra el ajuste entre las distribuciones de productos, experimental y calculada.

Tabla A4. Información experimental para el cálculo de los factores de frecuencia, energías de activación y constantes de reacción en la hidrogenación de fenilacetileno

2% Ni/TiO <sub>2</sub>				VECTOR DE VARIABLES		
T <sub>REAC</sub> = 400°C	T <sub>sat</sub> (°C)= 19	P <sub>v</sub> (atm)= 0.0055993	R(atmcc/molK)= 82.05	A1=	1.53E+20 μmol/gNi/s	
W <sub>cat</sub> (gr)= 0.0684	C <sub>A0</sub> (mmol/cc)= 0.2337081			E1=	3.07E+04 Kcal/mol	
%Ni= 2				A2=	2.33E+13 μmol/gNi/s	
				E2=	1.93E+04 Kcal/mol	

				CONCENTRACION MICROMOL/CC EXPERIMENTAL		
G <sub>v</sub> (cc/s)	F <sub>A0</sub> (μmol/seg)	τ TAO (gNi-s/μmol)	T °C	Etilbenceno	Estireno	Fenilacetileno
0.576	0.1346	0.0102	27			0.234
0.571	0.1334	0.0103	30		0.001	0.232
0.560	0.1309	0.0105	43		0.003	0.231
0.550	0.1285	0.0106	51		0.005	0.229
0.559	0.1306	0.0105	57		0.007	0.227
0.547	0.1278	0.0107	63		0.009	0.225
0.545	0.1274	0.0107	72		0.014	0.219
0.533	0.1246	0.0110	79	0.003	0.024	0.206
0.528	0.1234	0.0111	87	0.007	0.044	0.182
0.517	0.1208	0.0113	94	0.018	0.135	0.080
0.516	0.1206	0.0113	101	0.138	0.084	0.012
0.514	0.1201	0.0114	108	0.196	0.035	0.003
0.517	0.1208	0.0113	116	0.223	0.008	0.003
0.517	0.1208	0.0113	124	0.230	0.002	0.002

				CONCENTRACION MICROMOL/CC CALCULADA		
k <sub>1</sub> μmol/gNi/s	k <sub>2</sub> μmol/gNi/s	T °C	Etilbenceno	Estireno	Fenilacetileno	
0.0	0.2	27	0.000	0.000	0.234	
0.0	0.3	30	0.000	0.000	0.234	
0.1	1.0	43	0.000	0.000	0.233	
0.3	2.2	51	0.000	0.001	0.233	
0.7	3.8	57	0.000	0.002	0.232	
1.6	6.4	63	0.000	0.004	0.230	
5.3	13.6	72	0.001	0.012	0.221	
13.0	23.9	79	0.004	0.027	0.203	
34.4	44.1	87	0.016	0.058	0.160	
78.1	73.7	94	0.050	0.088	0.097	
171.7	121.0	101	0.113	0.088	0.033	
366.8	194.9	108	0.184	0.047	0.004	
844.6	329.3	116	0.225	0.009	0.000	
1880.3	544.7	124	0.233	0.001	0.000	

k <sub>1</sub> (@100°C)=	150.9 μmol/gNi/s
k <sub>2</sub> (@100°C)=	111.6 μmol/gNi/s

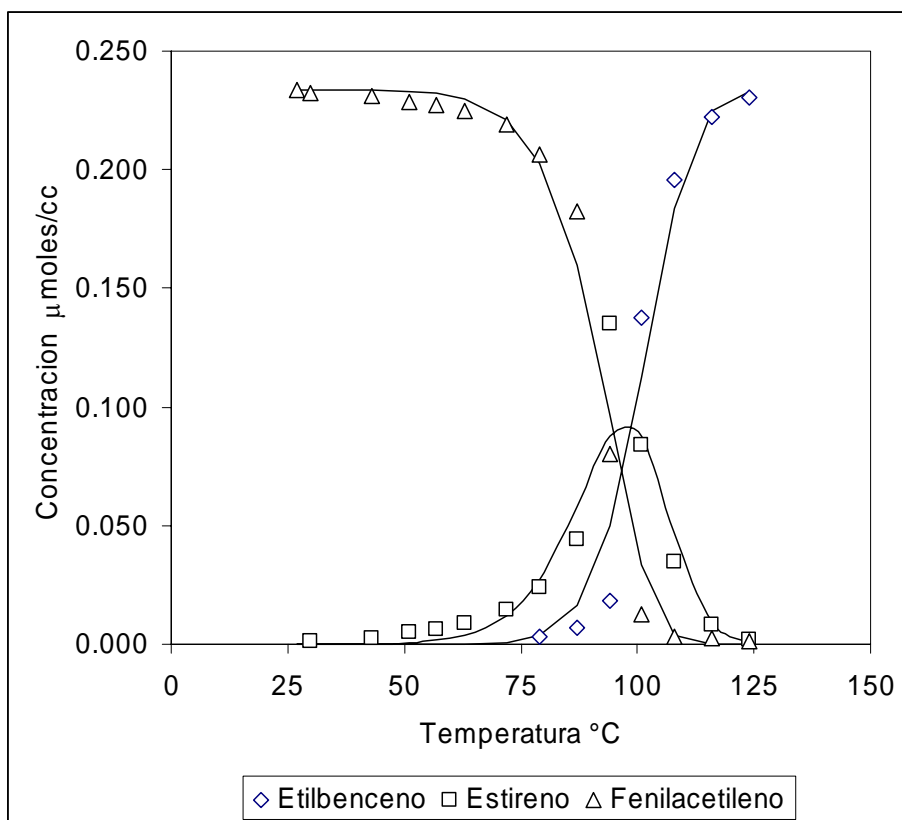


Figura A1. Distribución de productos de reacción en función de la temperatura en la hidrogenación de fenilacetileno en 2% Ni/TiO<sub>2</sub>. Los símbolos indican las concentraciones experimentales y las líneas continuas indican la concentración calculada.

## MEMORIA DE CÁLCULO PARA LA HIDROGENACION DE BENCENO Y TOLUENO

Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo continuo como se ilustra en la Figura 6.11 y de acuerdo a la metodología que se describe en el capítulo 4. Con el uso de controladores de flujo másico fue posible modificar la relación de presiones parciales de benceno y tolueno,  $P_B$  y  $P_T$ , y por análisis cromatográfico se determinaron las concentraciones de aromáticos a la entrada y a la salida del reactor, para determinar las conversiones de benceno y tolueno:

$$X_{Benceno} = \frac{P_B|_{entrada} - P_B|_{salida}}{P_B|_{entrada}}$$

$$X_{Tolueno} = \frac{P_T|_{entrada} - P_T|_{salida}}{P_T|_{entrada}}$$

A partir de la ecuación del reactor diferencial se calcularon las velocidades de reacción de benceno y tolueno:

$$r_B = F_{Bo} \frac{X_B}{W_{cat}}$$

$$r_T = F_{To} \frac{X_T}{W_{cat}}$$

Así, fue posible obtener las velocidades de reacción para la HCBT para catalizadores de 1% Pt soportado en  $TiO_2$  y óxidos mixtos  $TiO_2-Al_2O_3$  y  $TiO_2-SiO_2$  a diferentes valores de la relación de presiones parciales  $P_T/P_B$ , los cuales aparecen listados en las Tablas 6.7A y B, y 6.8A y B, para catalizadores reducidos a 300°C y 500°C. A manera de ejemplo, se enlistan los resultados experimentales de las presiones parciales de benceno y tolueno a la entrada y salida del reactor y los resultados del cálculo de las velocidades de reacción a partir de estos datos, para el catalizador de 1% Pt/ $TiO_2$  reducido a 300°C.

Tabla A5. Información experimental para el cálculo de las velocidades de reacción del benceno y tolueno en hidrogenación competitiva

Catalizador Pt/ $TiO_2$												
peso de catalizador	W=		56 mg					$T_{REAC}$ =		150°C		
temperatura saturador	$T_s(B)$ =		21 °C		$P_v(B)$ =		0.104 atm		$T_{RED}$ =		300°C	
temperatura saturador	$T_s(T)$ =		21 °C		$P_v(T)$ =		0.0303 atm					
Gv cc/min	BENCENO Pv, ATM ENTRADA	BENCENO Pv, ATM SALIDA	TOLUENO Pv, ATM ENTRADA	TOLUENO Pv, ATM SALIDA	CONVERSION BENCENO	CONVERSION TOLUENO	$F_{A0}$ mol/s BENCENO	$F_{A0}$ mol/s TOLUENO	Velocidad de Reacción mol/g/s $R_{Bexp}$	Velocidad de Reacción mol/g/s $R_{Texp}$	$P_T/P_B$	
78.65	0.01013	0.00977	0.02646	0.02550	0.0353	0.0360	5.50E-07	1.44E-06	3.47E-07	9.25E-07	2.610	
79.93	0.01869	0.01815	0.02392	0.02318	0.0291	0.0310	1.03E-06	1.32E-06	5.36E-07	7.30E-07	1.277	
79.46	0.02748	0.02673	0.02163	0.02097	0.0272	0.0306	1.51E-06	1.19E-06	7.33E-07	6.48E-07	0.785	
70.81	0.03596	0.03501	0.01876	0.01818	0.0263	0.0308	1.76E-06	9.17E-07	8.25E-07	5.05E-07	0.519	
71.65	0.04871	0.04746	0.01533	0.01485	0.0256	0.0318	2.41E-06	7.59E-07	1.10E-06	4.30E-07	0.313	
74.94	0.05868	0.05726	0.01258	0.01218	0.0242	0.0311	3.04E-06	6.51E-07	1.31E-06	3.62E-07	0.213	
73.08	0.07064	0.06897	0.00955	0.00925	0.0236	0.0319	3.56E-06	4.82E-07	1.50E-06	2.74E-07	0.134	
73.38	0.08172	0.07988	0.00690	0.00668	0.0225	0.0319	4.14E-06	3.50E-07	1.67E-06	1.99E-07	0.084	
72.81	0.09057	0.08849	0.00446	0.00439	0.0230	0.0157	4.55E-06	2.24E-07	1.87E-06	6.27E-08	0.050	
71.56	0.10381	0.10151	0.00073	0.00073	0.0221	0.0000	5.13E-06	3.59E-08	2.03E-06	0.00E+00	0.007	

## MEMORIA DE CÁLCULO PARA LA DESHIDROCICLIZACION DE N-HEPTANO

Los experimentos de deshidrociclización de n-heptano se realizaron en un reactor de flujo continuo, de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo 4. Se determinó la conversión de n-heptano mediante análisis cromatográfico.

La velocidad de deshidrociclización de n-heptano se determinó a partir de la ecuación del reactor diferencial de flujo continuo:

$$R = F_{Ao} \frac{X_A}{W_{cat}}$$

Donde:

$F_{Ao}$ , Flujo molar de n-heptano alimentado ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$X_A$ , conversión de n-heptano

$W_{cat}$ , peso de catalizador

El flujo molar de n-heptano se determina a partir de la ecuación del gas ideal:

$$F_{Ao} = \frac{P_v G_v}{RT}$$

Donde:

$P_v$ , presión de vapor de n-heptano a la temperatura del saturador

$G_v$ , flujo volumétrico de gas

$T$ , temperatura

$R$ , constante de los gases

En las Tablas A6 y A7 se enlistan los resultados experimentales de la deshidrociclización de n-heptano y los cálculos de las velocidades de reacción para los catalizadores de 1% Pt soportados en  $\text{TiO}_2$  y en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

Tabla A6. Información experimental para el cálculo de las velocidades de reacción en la deshidrociclización de n-heptano sobre óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

$T_{RED} = 500^\circ\text{C}$ ,  $T_{REAC} = 500^\circ\text{C}$

Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub>			Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Gv (cc/min)=	46.26		Gv (cc/min)=	49.8		Gv (cc/min)=	50.75		Gv (cc/min)=	51.78	
F <sub>AO</sub> (mol/s)=	4.53E-07		F <sub>AO</sub> (mol/s)=	4.87E-07		F <sub>AO</sub> (mol/s)=	4.97E-07		F <sub>AO</sub> (mol/s)=	5.07E-07	
Tsat(°C)=	-1		Tsat(°C)=	-1		Tsat(°C)=	-1		Tsat(°C)=	-1	
Pv(mmHg)	10.73		Pv(mmHg)	10.73		Pv(mmHg)	10.73		Pv(mmHg)	10.73	
Peso(g)=	0.052		Peso(g)=	0.0511		Peso(g)=	0.0517		Peso(g)=	0.0516	
% Pt	1		% Pt	1		% Pt	1		% Pt	1	
Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s	Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s	Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s	Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s
0.00			0.00			0.00			0.00		
0.10	2.67	2.33E-07	0.10	5.75	5.49E-07	0.08	6.92	6.65E-07	0.09	7.59	7.45E-07
0.36	2.11	1.83E-07	0.36	3.68	3.51E-07	0.33	5.03	4.83E-07	0.34	3.95	3.88E-07
0.62	2.11	1.84E-07	0.62	3.29	3.14E-07	0.57	4.27	4.11E-07	0.58	3.76	3.69E-07
0.89	1.74	1.52E-07	0.87	3.22	3.07E-07	0.83	4.87	4.68E-07	0.84	3.16	3.11E-07
1.15	1.91	1.66E-07	1.19	2.47	2.35E-07	1.06	3.59	3.45E-07	1.13	3.63	3.57E-07
1.41	1.41	1.22E-07	1.45	2.42	2.31E-07	1.31	4.18	4.01E-07	1.40	3.39	3.33E-07
1.68	1.33	1.16E-07	1.70	2.58	2.46E-07	1.57	3.99	3.84E-07	1.71	3.04	2.98E-07
1.96	1.35	1.17E-07	1.96	2.51	2.40E-07	1.83	3.04	2.92E-07	2.03	2.86	2.81E-07
2.22	1.72	1.50E-07	2.22	2.09	2.00E-07	2.08	3.09	2.97E-07	2.34	2.69	2.64E-07
2.49	0.98	8.55E-08	2.45	2.48	2.36E-07	2.33	3.17	3.05E-07	2.60	2.61	2.57E-07
2.75	1.18	1.03E-07	2.68	1.91	1.82E-07	2.58	2.95	2.84E-07	2.86	2.48	2.44E-07
3.01	1.39	1.21E-07				2.82	3.12	3.00E-07	3.09	2.48	2.44E-07

Tabla A7. Información experimental para el cálculo de las velocidades de reacción en la deshidrociclización de n-heptano sobre óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

T<sub>RED</sub>= 500°C, T<sub>REAC</sub>=500°C

Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub>			Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 1% SiO <sub>2</sub>			Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 3% SiO <sub>2</sub>			Catalizador= Pt/TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 10% SiO <sub>2</sub>		
Gv (cc/min)=	46.26		Gv (cc/min)=	51.5		Gv (cc/min)=	55.21		Gv (cc/min)=	60.60	
F <sub>AO</sub> (mol/s)=	4.53E-07		F <sub>AO</sub> (mol/s)=	5.04E-07		F <sub>AO</sub> (mol/s)=	5.40E-07		F <sub>AO</sub> (mol/s)=	5.93E-07	
Tsat(°C)=	-1		Tsat(°C)=	-1		Tsat(°C)=	-1		Tsat(°C)=	-1	
Pv(mmHg)	10.73		Pv(mmHg)	10.73		Pv(mmHg)	10.73		Pv(mmHg)	10.73	
Peso(g)=	0.052		Peso(g)=	0.0534		Peso(g)=	0.0517		Peso(g)=	0.0516	
% Pt	1		% Pt	1		% Pt	1		% Pt	1	
Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s	Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s	Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s	Tiempo Horas	Conversión total %	Velocidad de Reacción mol/g/s
0.00			0.00			0.00			0.00		
0.10	2.67	2.33E-07	0.09	4.93	4.65E-07	0.06	8.60	8.99E-07	0.08	6.42	7.38E-07
0.36	2.11	1.83E-07	0.36	2.73	2.58E-07	0.49	3.69	3.86E-07	0.34	6.01	6.91E-07
0.62	2.11	1.84E-07	0.62	2.76	2.61E-07	0.77	2.63	2.75E-07	0.62	3.76	4.32E-07
0.89	1.74	1.52E-07	0.89	2.08	1.96E-07	1.03	2.76	2.89E-07	0.87	3.92	4.51E-07
1.15	1.91	1.66E-07	1.17	2.43	2.29E-07	1.30	2.19	2.29E-07	1.13	4.06	4.67E-07
1.41	1.41	1.22E-07	1.43	1.70	1.60E-07	1.56	1.67	1.75E-07	1.39	4.02	4.62E-07
1.68	1.33	1.16E-07	1.69	2.36	2.23E-07	1.81	2.11	2.21E-07	1.70	3.59	4.12E-07
1.96	1.35	1.17E-07	1.99	1.78	1.68E-07	2.16	1.81	1.89E-07	1.97	3.74	4.30E-07
2.22	1.72	1.50E-07	2.24	1.64	1.55E-07	2.42	1.74	1.82E-07	2.23	3.16	3.64E-07
2.49	0.98	8.55E-08	2.51	1.93	1.82E-07				2.52	1.97	2.27E-07
2.75	1.18	1.03E-07	2.76	1.95	1.84E-07				2.78	2.79	3.20E-07
3.01	1.39	1.21E-07							3.15	1.28	1.47E-07

A partir de estos resultados, se construyen las figuras 6.10A y 6.10B sobre el efecto de la adición de Al<sup>+3</sup> ó Si<sup>+4</sup> en la velocidad de reacción de deshidrociclización de n-heptano.





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00026

EFFECTOS DE LA ADICION DE  $Al^{+3}$  Y  $Si^{+4}$  EN LA ACTIVIDAD CATALITICA DEL Ni Y Pt SOPORTADOS EN  $TiO_2$  Y EN OXIDO MIXTOS DE  $TiO_2-Al_2O_3$  Y  $TiO_2-SiO_2$



*Gustavo Pérez López*  
GUSTAVO PÉREZ LOPEZ  
ALUMNO

REVISO

*Julio César de Lara Isassi*  
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

*Verónica Medina Bañuelos*  
DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTA

*Tatiana Klimova Berestneva*  
DRA. TATIANA KLIMOVA BERESTNEVA

VOCAL

*Juan Menéndez Vivar*  
DR. JUAN MENDEZ VIVAR

VOCAL

*J. Ascención Montoya de la Fuente*  
DR. J. ASCENCION MONTOYA DE LA FUENTE

VOCAL

*Martín Hernández Luna*  
DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA

SECRETARIA

*Nancy Coromoto Martín Guaregua*  
DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

En México, D.F., se presentaron a las 11:00 horas del día 19 del mes de noviembre del año 2008 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. TATIANA KLIMOVA BERESTNEVA  
DR. JUAN MENDEZ VIVAR  
DR. J. ASCENCION MONTOYA DE LA FUENTE  
DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA  
DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

DE: GUSTAVO PEREZ LOPEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

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