

114
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE
CATALIZADORES NiW/Al₂O₃-TiO₂-P(x).

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE ANGEL OJEDA NAVA



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente: Prof. Raul Cetina Rosado.
Vocal: Prof. Jesús Gracia Fadrique.
Secretario: Prof. Adrián Benítez Patricio.
1er. suplente: Prof. Eduardo Romero Nochebuena.
2do. suplente: Prof. Rodolfo Ruíz Trejo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), conjunto E,
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química,
U.N.A.M.

Asesor del tema:


Dr. Adrián Benítez Patricio.

Sustentante:


José Angel Ojeda Nava.

Dedicatorias.

A mis padres: José Angel Ojeda Fonseca y Martha Nava López, por su inmenso apoyo, confianza y libertad que me dieron a lo largo de todas las etapas de mi formación; gracias por dejarme elegir. Gracias Papá y Mamá.

A mis hermanos Martha, Carlos y Mario. Siempre estuvimos juntos y unidos, los quiero mucho.

A la mujer con la que compartí mi vida dentro y fuera de la Universidad, a ti **SOFIA GUTIERREZ LOPEZ**

A la maestra **Miriam Puga** por toda la ayuda que me ha brindado.

A mis antiguos :

Sonia Limón Rodríguez, Elégo y Ofelia, Vladimir y Gabriela, Raul , Zerafin , Horacio, Guillermo y Lulu, José Ramón , Carlos , Gamaliel, Gabriel , Sergio ,Memo , Juan Manuel, Carlos , Alberto, David, Olivia, Verónica , Dulce Ma. , Carla , Miriam , Nestor, Cesar, Adrián y Rocio

A todos los profesores que me formaron, en especial a aquellos que supieron inspirar mis metas profesionales. **Dr. Enrique Bazúa Rueda, Ing. Celestino Montiel Maldonado, Dr. Tomás Viveros, Dra. Silvia Pérez Casas, M. en C. Maria de la Luz González, M. en C. Eóna Cárdenaz.**

Agradecimientos.

Dr. Adrián Benítez Patricio. Gracias Adrián por toda tu paciencia, ayuda y amistad para sacar adelante este trabajo.

Dr. Jorge Ramírez Solís. Gracias por su confianza y comprensión. En adelante me esforzaré por ser más dedicado y enfocado a mis objetivos y obligaciones.

M. en C. Luis Cedeño Caero, por su ayuda en el estudio y análisis de diferentes catalizadores por TPR.

Dr. Thodor Halachev, por su amistad y ayuda en la interpretación del DRS.

Dr. Pedro Bosch Giral y Victor Hugo, por su apoyo y disposición en el estudio de rayos X.

Dra. Nora Barba, Horacio y América por toda su ayuda y paciencia en el estudio de DRS.

Paty Santiago e Ivan por los diferentes estudios de microscopia electrónica.

Aida Gutiérrez Alejandro, gracias Aida por la amistad que encontré en la persona que eres. Claro que tienes un lugar especial en mí, no lo olvides nunca.

Perta Castillo, gracias por toda la comprensión y paciencia que me mostraste, muchísimas gracias.

Guillermo Costilla, gracias tocayo por todo.

A todos los que integran la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT.): M. en C. Rogelio Cuevas, Dra. Tatiana Klimova , Marco y Marcela , Martha , Rufino, Horacio, Yadira, Emiliana , Gabriel Gatica, Rodolfo Garcia

Agradezco el apoyo económico otorgado para la realización de esta tesis a:

- La Dirección General de Asuntos del Personal Académico (D.G.A.P.A.) a través del proyecto **IN-301393**.
- Al convenio **U.N.A.M.-P.E.M.E.X.-I.M.P.**

INDICE GENERAL

Capítulo I. Introducción, Objetivos y Generalidades.

1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos e importancia de la tesis.....	2
1.3 Estructura de la tesis.....	3
1.4 Generalidades.....	4
1.4.1 Preparación de catalizadores sólidos.....	4
1.4.2 Caracterización de catalizadores sólidos.....	9
1.4.3 Criterios para la selección de una técnica de análisis.....	16

Capítulo II. Antecedentes.

2.1 Componentes del sistema catalítico NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(x).....	17
2.2 Revisión bibliográfica.....	20
2.2.1 Soportes Al ₂ O ₃ , TiO ₂ y TiO ₂ -Al ₂ O ₃	20
2.2.2 Catalizadores de hidrotatamiento.....	29
2.2.3 Efectos del fósforo sobre soportes.....	33
2.2.4 Efectos del fósforo en los catalizadores de hidrotatamiento.....	39

Capítulo III. Descripción del Trabajo Experimental.

3.1 Preparación de los soportes mixtos TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(x) y catalizadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(x).....	45
3.2 El método de preparación Sol-Gel.....	45
3.2.1 Mezcla de los precursores en solución no acuosa.....	46
3.2.2 Hidrólisis de la solución por incorporación de agua.....	46
3.2.3 Reacción de condensación para la formación de las cadenas poliméricas.....	47
3.2.4 Envejecimiento y maduración del gel.....	47
3.2.5 Filtrado y lavado.....	47
3.2.6 Secado y calcinado.....	48
3.3 Impregnación de fósforo P.....	49
3.4 Impregnación de Ni y W.....	51
3.5 Técnicas de caracterización y equipos.....	52
3.5.1 Área (BET).....	52
3.5.2 Difracción de rayos X (DRX).....	57
3.5.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).....	61
3.5.4 Microscopia electrónica (HRTEM).....	62
3.5.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	64
3.5.6 Acidez (Titulación con n-butil amina).....	66

Capítulo IV Resultados y Discusiones.....	67
4.1 Preparación de soportes y catalizadores.....	67
4.2 Resultados de caracterización en soportes $TiO_2-Al_2O_3-P(x)$ y catalizadores $NiW/TiO_2-Al_2O_3-P(x)$ con relación molar $Ti/(Ti+Al)=0.5$ (serie 1).....	68
4.2.1 Área (BET).....	68
4.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	72
4.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	74
4.2.4 Microscopía electrónica (HRTEM).....	76
4.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	80
4.2.6 Acidez (Titulación con n-butil amina).....	82
4.2.7 Discusión de resultados serie 1 de soportes y catalizadores.....	85
4.3 Resultados de caracterización en soportes $TiO_2-Al_2O_3-P(x)$ y catalizadores $NiW/TiO_2-Al_2O_3-P(x)$ con relación molar $Ti/(Ti+Al)=0.95$ (serie 2).....	90
4.3.1 Área (BET).....	90
4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	94
4.3.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	97
4.3.4 Microscopía electrónica (HRTEM).....	99
4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	103
4.3.6 Acidez (Titulación con n-butil amina).....	105
4.3.7 Discusión de resultados serie 2 de soportes y catalizadores.....	108

Capítulo V Conclusiones.....	112
-------------------------------------	------------

Bibliografía.

Apéndice.

Apartado A.

- I. Cálculos para preparar soportes mixtos.
- II. Cálculos para impregnar con fósforo.
- III. Cálculos para impregnar Ni y W.

Apartado B.

Trabajos derivados de esta tesis.

CAPITULO I

Por todo lo anterior es claro que la industria de refinación demanda nuevos catalizadores de hidrotratamiento que sean más activos y selectivos. Debido a esto un catalizador de HDT además de poseer actividad para las diferentes reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación e hidrocrackeo, debe poseer un adecuado balance entre las mismas. La búsqueda de nuevos catalizadores actualmente se lleva a cabo a través de cuatro líneas de investigación:

- Utilización de nuevas fases activas (Fe, Ir, Ru, Re, Pt, Rh, Cr).
- Uso de nuevos soportes (ZrO_2 , MgO , TiO_2).
- Modificación de soportes (B, La, F, P).
- Uso de nuevos precursores.

La presente tesis se enmarca en la tercera línea de investigación, la modificación de los soportes actuales. Para este trabajo se utilizará como fase activa NiW soportado en un óxido mixto de alúmina-titania modificado con fósforo. Con los nuevos soportes se buscan modificaciones texturales que permitan una mejor dispersión de los sulfuros metálicos, una interacción media entre el soporte y la fase activa; así como proporcionar una mayor resistencia mecánica.

1.2 Objetivos e importancia de la tesis.

El objetivo principal de esta tesis es el de estudiar los efectos de la incorporación de fósforo al sistema $Al_2O_3-TiO_2$ y observar las modificaciones sobre la estructura superficial del catalizador NiW/ $Al_2O_3-TiO_2-P(x)$. Para lograr este objetivo se realizaron las siguientes actividades:

- Preparación de los soportes mixtos a base de óxido de titanio y aluminio por la ruta sol-gel. Se prepararon dos series diferentes de soportes. La diferencia

entre cada serie radica en la cantidad relativa de TiO_2 presente. La serie 1 con una fracción mol de TiO_2 de 0.5 y la serie 2 con una fracción molar de TiO_2 de 0.95.

- Modificación de estos soportes mixtos con diferentes cantidades de fósforo: 0.0, 1.5 y 2.0 % p de P.
- Preparación de los catalizadores utilizando como fases activas Ni y W.
- Caracterización de las dos series de soportes y de las dos series de catalizadores por diferentes técnicas fisicoquímicas.

Debe mencionarse que este trabajo es la parte inicial que concluye con el trabajo de tesis de Guillermo González Sánchez el cual probó la funcionalidad catalítica de estos catalizadores a nivel laboratorio en microreactores (reactores diferenciales).

1.3 Estructura de la tesis.

Una vez conocidos los objetivos de este trabajo, considero necesario el hacer referencia al arreglo y secuencia de los puntos que se exponen en esta tesis. En lo que son las generalidades (1.4), pienso que no se podría evitar el comentar los puntos referentes a los métodos de preparación y caracterización de los catalizadores sólidos o a la información que se considera indispensable dentro de la caracterización. En los *antecedentes* (Capítulo II) he comentado diferentes trabajos que se relacionan a este tema, la selección de estos últimos se basó en que en ellos se hicieron estudios con técnicas que nosotros también utilizamos, también la exposición está estructurada de tal forma que se distingan los efectos de los componentes involucrados en los catalizadores, desde soportes puros, hasta mixtos, modificados etc. Para el capítulo III "*Descripción del trabajo experimental*", se desglosan los métodos de preparación de los catalizadores aquí sintetizados así como las técnicas de caracterización

empleadas en este estudio. En el capítulo IV "*Resultados y discusiones*", básicamente se describen los resultados encontrados y al final se discuten para esclarecer y correlacionar ideas acerca de las probables estructuras formadas en los catalizadores aquí sintetizados; esto lleva inmediatamente al capítulo V "*Conclusiones*", donde se basian las conclusiones obtenidas de los resultados experimentales y su discusión.

1.4 Generalidades.

En el estudio de la catálisis, y en especial la preparación y la caracterización de catalizadores sólidos, es importante adentrarse o darse por enterado de una gran variedad de técnicas de preparación y análisis, por ello, decidí incluir algunos aspectos que considero importantes como lo son: los métodos de preparación de catalizadores sólidos, los diferentes tipos de caracterización ,el equipo de análisis en particular así como su selección. Para cubrir un poco estos temas; desarrollé los apartados 1.4.1, 1.4.2 y 1.4.3.

1.4.1 Preparación de catalizadores sólidos.

Un catalizador es un agente que modifica la velocidad, selectividad y/o los mecanismos que se encuentran involucrados en un sistema reactivo a ciertas condiciones de operación, sin alterar el equilibrio termodinámico; debemos mencionar que durante el tiempo de uso, el catalizador en principio no sufre alteraciones y solo a través de algún mecanismo de *envenenamiento*, este deja de ser activo.

Cuando se habla de catalizadores de uso industrial, debemos tener en cuenta que los requerimientos en cuanto a las propiedades de un catalizador pueden ser de diferente tipo: catalíticas, texturales, estructurales, mecánicas y económicas por lo que el catalizador finalmente preparado deberá mantener el mejor compromiso entre todos estos factores (1). Con tal objetivo, la

Capítulo I

Introducción, Objetivos y Generalidades.

obtención de un catalizador para su explotación industrial en un sistema reaccionante determinado, es un proceso que puede incluir diferentes etapas de desarrollo (2):

- Selección de los agentes activos.
- Establecimiento de la formulación catalítica industrial.
- Empleo del catalizador a nivel industrial.

Con respecto a la selección de los agentes activos, en la tabla 1-1, se da una clasificación de catalizadores sólidos, su tipo y las familias de reacciones en las cuales el catalizador es activo (2).

Tabla 1-1.

Clase de sólidos	Familia de reacciones	Ejemplos
1. Metales (Conductores).	Hidrogenaciones con reacciones de Fisher Tropsch. Deshidrogenaciones. Hidrogenólisis (síntesis de NH_3). Oxidaciones.	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Cu, Zn
2. Óxidos y sulfuros metálicos.	Oxidaciones. Reducciones. Desulfuraciones. Deshidrogenaciones. Ciclizaciones. Hidrogenaciones.	NiO, CuO, ZnO, CoO, Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , etc., WS_2 , MoS_2 .
3. Óxidos aislantes. Catalizadores que poseen sitios ácidos, en la mayoría de los casos.	Hidrataciones. Deshidrataciones. Isomerizaciones. Polimerizaciones. Alquilaciones. Halogenaciones. Transferencia de H	Zeolitas intercambiadas. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, Al_2O_3^+ (Cl o F) Ácidos soportados, etcétera.

Capítulo I

Introducción, Objetivos y Generalidades.

Por lo tanto, para la preparación de un catalizador terminado, tenemos que tomar en cuenta los factores de : actividad, selectividad, estabilidad, regenerabilidad, reproducibilidad, reproducibilidad, características morfológicas, características mecánicas, características térmicas, originalidad y precio, donde la meta a alcanzar es el catalizador óptimo, que se define por estudios económicos relacionando el catalizador con el conjunto del proceso.

Habiendo seleccionado el catalizador, es preciso analizar las diversas alternativas para su fabricación, en función de las materias primas y de la selección de operaciones unitarias necesarias para su preparación:

- Precipitación.
- Filtración.
- Lavado.
- Secado.
- Calcinación.
- Impregnación.
- Activación.

Las diferentes operaciones necesarias para la preparación de un catalizador dan lugar, inclusive, a la siguiente clasificación (2):

- Catalizadores másicos y soportados.
- Catalizadores impregnados sobre soportes con formas definidas.
- Catalizadores mezclados-impregnados (aglomerados).

Siguiendo la secuencia de operaciones de la preparación de un catalizador, generalmente la primera de ellas es la precipitación, es decir, la obtención de un sólido a partir de una solución líquida. Resulta importante hacer notar que las características del precipitado son definitivas para la preparación del catalizador, tanto en su aspecto químico (actividad), como en el aspecto físico (textural).

De los sólidos precipitados, estos pueden clasificarse en la siguiente forma:

- Precipitados cristalinos.
- Precipitados en gel.

Los precipitados cristalinos son partículas con estructuras organizadas, con espectro de rayos X definidos, con porosidad despreciable y de baja área superficial.

En los precipitados en gel, se pueden generar dos tipos de estructuras, hidrogel y floculados, el camino que toma el precipitado dependerá de distintas variables.

El paso inmediato a la precipitación es la de separar las fases, esto lleva a las siguientes operaciones unitarias:

- Decantación.
- Filtración.
- Lavado.
- Secado.

Las operaciones de decantación, filtración y lavado son separaciones muy sencillas en precipitados cristalinos y geles, pero muy complicadas en precipitados floculados (2). Las dos primeras etapas son simples y generalmente van seguidas del lavado, que tiene tres funciones:

- eliminar las aguas madres retenidas en los poros,
- disolver por dilución, ciertos iones o moléculas adsorbidas o mezcladas en el sólido;
- intercambio de iones indeseables o inútiles, tal es el caso de cambiar Cl^- por NO_3^- y Na^+ por NH_4^+ .

para la etapa de secado, la operación consiste en la eliminación del agua o del solvente contenido en los poros o adsorbido físicamente en la superficie. En el secado de cristales, la operación no presenta dificultades; en el caso de

geles, que pueden contener hasta un 90 % de agua, la dimensión de las partículas y el área superficial de las mismas debe mantenerse constante, lo que requiere de un tratamiento especial.

Para la calcinación, al igual que el secado y salvo raras excepciones, se realiza en presencia de aire y con ella se pretende obtener una estructura bien definida, en términos de área superficial, porosidad y resistencia mecánica adecuadas. Durante la calcinación se presentan transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas, tales como:

- la creación de textura, generalmente macroporosa por destrucción o eliminación de las sustancias volátiles adicionadas;
- modificación de textura por sinterización, es decir, transformación de partículas o cristales pequeños aglomerados de mayor dimensión;
- modificación de la estructura por sinterización, como resultado de un transporte de materia por fusión;
- reacciones químicas de descomposición térmica tanto de los agentes activos como de los precursores de estos que puedan producir volátiles.

Para la etapa de impregnación (3), esta consiste en la dispersión de un agente activo sobre un soporte. La principal característica de esta operación, es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales de los precursores de la fase activa. Si el soporte no posee actividad catalítica, su función es la de presentar a los agentes catalíticos proporcionando morfología, textura y propiedades mecánicas.

1.4.2 Caracterización de catalizadores sólidos.

Las propiedades catalíticas de una superficie están determinadas por su composición y estructura , por lo que no es suficiente el conocer que la superficie consiste de un metal y un promotor, sino que es esencial conocer la estructura exacta de esas especies en su superficie, esto es, la morfología y distribución de las especies sobre la superficie. Por ello, un punto de vista fundamental y el último objetivo de la caracterización de catalizadores es el poder ver la superficie átomo por átomo y bajo condiciones de reacción.

Se han identificado (4) tres niveles de la investigación en catalizadores. El nivel macroscópico, el cual es el mundo para el ingeniero de las reacciones, prueba reactores ,camas catalíticas y se cuestiona sobre la actividad catalítica por unidad de volumen. El nivel mezoscópico, contempla el estudio cinético, actividad por unidad de superficie y la relación entre la composición y la estructura del catalizador contra sus comportamientos catalíticos. La mayoría de las caracterizaciones se encuentran en este nivel . Finalmente se encuentra el nivel microscópico, en él su estudio se concentra en el detalle de la adsorción sobre la superficie, mecanismos de reacción, modelos teóricos y ciencia de superficies.

Para nuestro estudio, y dentro del ámbito de la caracterización de catalizadores sólidos, nos interesa conocer tanto características de bullo como distribuciones superficiales en el mayor detalle posible; en la catálisis heterogénea se han seguido ciertos procedimientos para detallar todas estas características, de esta manera se propone, en la figura 1-1, un esquema a seguir para "*caracterizar*" catalizadores sólidos (5):

Figura 2-1.

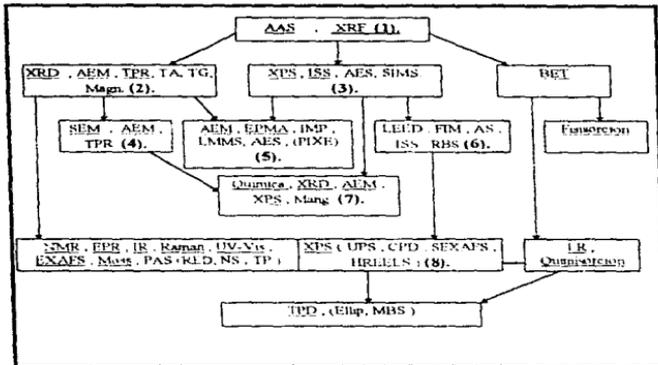


Tabla 2-1.

AAS	Espectroscopia de absorcion atómica
AEM	Microscopia electrónica de análisis.
AES	Microscopia electrónica Auger.
AS	Dispersion atómica
BET	Método BE ⁺
Chem.	Quimisorción.
DRS	Espectroscopia de reflectancia difusa.
TPR	Reduccion a temperatura programada.
CPD	Medicion de diferencia del potencial de contacto
Ellip.	Elipsometría.
EPMA	Microanálisis por sonda electrónica.
EPR	Resonancia electrónica paramagnética.
EXAFS	Absorción de rayos X extendida sobre estructura fina.

Capítulo I**Introducción, Objetivos y Generalidades.**

FEM	Microscopía de emisión de campo.
FIM	Microscopía íónica de campo.
HREELS	Espectroscopía electrónica de pérdida electrónica en alta resolución
IMP	Microsonda iónica.
IR	Espectroscopía de infrarrojo.
ISS	Espectroscopía de dispersión.
LEED	Difracción de electrones de baja energía
LMMS	Espectroscopía de masas por microsonda Láser
Mang.	Medida de susceptibilidad magnética.
MBS	Dispersión de radiación molecular.
Merc.	Porosimetría de mercurio.
TEM	Microscopía electrónica de transmitancia
Moss.	Espectroscopía Mossbauer
NMR	Resonancia magnética nuclear.
NS	Dispersión de neutrones.
PAS	Espectroscopía fotoacústica.
Physisorp.	Fisisorción
PIXE	Emisión de rayos X por inducción protónica.
Raman	Espectroscopía Laser Raman
RBS	Retrodispersión de Rutherford
RED	Distribución radial de electrones
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEXFS	Absorción de rayos X extendido a superficies sensitivas en estructura fina
XRF	Fluorescencia de rayos X.
XRD	Difracción de rayos X.
UV-vis	Espectroscopía de ultravioleta-visible.
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
SIMS	Espectroscopía de masa de ion secundario

En los párrafos siguientes se describen en breve el uso e información de las técnicas asociadas para un tipo de caracterización en particular.

1. Composición general.

AAS y XRF ambos tienen sus méritos, los cuales hacen difícil alguna sugerencia en particular. La selección del método tiene que ver con la disponibilidad del equipo.

2. Naturaleza de las fases.

XRD y AEM son herramientas para el estudio de fases cristalinas. XRD da información promedio (6), mientras AEM permite investigar más localmente (cristales aislados). De manera complementaria se tienen técnicas de análisis térmico (TA), termogravimetría diferencial (TG) y reducción a temperatura programada (TPR) . De las tres últimas se ha preferido últimamente TPR por diferentes virtudes . (ver 3.5.5).

3. Composición superficial.

En la tabla 3-1 se muestran las características de las cuatro técnicas mayormente empleadas para tal propósito.

Tabla 3-1.

Criterio	XPS	AES	ISS	SIMS
Profundidad en la muestra (monocapas).	2-20	2-20	1	1-3
Detección	0.1-1 %	0.0-5%	0.1-1 %	1-10 ppm
Análisis cuantitativo	Si	Si	?	No
Estado químico	Si	?	No	?
Demanda.	No	No	Si	Si
Problemas de carga.	Pocos	Si	Si	Si
Resolución lateral.	5 μm	0.1 μm	50 μm	10 μm

?: No utilizable.

De estas técnicas se prefiere XPS por que es más sensible directamente a estados químicos y no destruye la muestra.

4. Tamaño y forma.

Para trabajos a escala de $>>100$ nm, SEM es preferentemente usado a TEM (AEM) debido al método de la preparación de las muestras.

5. Repartición.

Hay dos escalas en las cuales la repartición de las fases o la heterogeneidad de las fases puede ser estudiada: la escala macroscópica y la microscópica.

Existen cuatro técnicas para analizar la distribución a escala macroscópica: EPMA, IMP, LMMS, y PIXE. Todas estas técnicas proveen resoluciones del orden de 1 mm, pero el uso de PIXE está limitado por el requerimiento de un acelerador de Van de Graaf. De las demás se ha preferido EPMA por que actualmente da mayor precisión cuantitativa.

En el análisis microscópico AEM surge como la mejor opción para el estudio de la composición espacial a esa escala (7).

6. Estructura superficial.

Desafortunadamente, parece que no hay un método actualmente presente para determinar el arreglo en dos dimensiones de los átomos. Prácticamente solo la estructura del bulbo puede ser conocida, por el uso de microdifracción electrónica en un microscopio de transmisión electrónica.

7. Dispersión.

La dispersión puede ser definida como la fracción atómica potencialmente activa la cual está de manera efectiva sobre la superficie del

sólido. Esta es claramente la más importante propiedad de un catalizador. Esta caracterización es esencial para investigadores envueltos en el estudio de la cinética de las reacciones (medición de las conversiones) y para aquellos estudios concernientes con aspectos prácticos de catalizadores, tales como la preparación, sinterización, envenenamiento etc.

Es bien conocido que para medir dispersiones de metales nobles como Pt, Ni y algunos otros del grupo VIII, se usa el método de quimisorción, pero una fracción importante de los catalizadores tienen fase dispersa no metálica. Así mismo se complica el cálculo de la dispersión de los no metales que se están empezando a usar como nuevos promotores y precursores. Cuando la fase forma partículas lo suficientemente largas, uno puede preferir usar el microscopio electrónico de rayos X y así determinar la cantidad de partículas y su tamaño , entonces, la dispersión. Otro método es determinar la dispersión desde un método de composición superficial como XPS (8).

8. Coordinación, valencia y niveles de energía electrónica.

Desafortunadamente, no existe una metodología que permita la caracterización de la estructura de la coraza electrónica y el ambiente atómico inmediato que la rodea, pero se tiene amplias técnicas adaptables para los casos particulares. EXAFS, en este aspecto, es excepcional y puede ser aplicado prácticamente a cualquier muestra. NMR, EPR, y espectroscopia Mössbauer son técnicas altamente sensibles para el estudio del ambiente de átomos individuales, pero la utilidad de estas técnicas varía ampliamente de acuerdo a la composición del catalizador en estudio.

El ámbito principal de estudio de la espectroscopia ultravioleta (UV)-visible (DRS), es el de la coordinación de metales de transición (9). Desafortunadamente, la interpretación cuantitativa de los espectros es compleja, el cual aísla la técnica a un estudio meramente cualitativo.

Espectroscopia de infrarrojo y Raman son más frecuentemente usadas para el estudio de la naturaleza de moléculas adsorbidas y su vibración con la superficie catalítica.

La espectroscopia fotoacústica (la cual es una vía alternativa de efectuar IR y UV-visible) todavía esta en proceso de aceptación, pero se esperan promesas futuras sobre su uso.

1.4.3 Criterios para la selección de una técnica de análisis.

Las técnicas empleadas para adquirir información sobre las características de alguna superficie son bastas, el uso o desuso de alguna técnica en particular está en función de diferentes factores como:

1. Naturaleza del espécimen a analizar.

Como un primer criterio a seguir para la selección de alguna técnica de caracterización es el de verificar que nuestra muestra pueda ser analizada utilizando ese equipo en particular.

2. Accesibilidad.

Que los equipos requeridos sean de uso continuo para los investigadores y que la técnica sea dominada. Este parámetro depende directamente de los costos de los equipos requeridos y de las existencias a nivel comercial.

3. Facilidad de interpretación.

Todos los métodos de caracterización dan información complementaria, ninguno proporciona la última señal real a tomar en cuenta, por ello se requiere que los datos a recabar sean lo más definidos posible.

CAPITULO II

2.1 Componentes del sistema catalítico NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(x).

Dentro del objetivo principal de esta tesis se tiene el estudio de la estructura del sistema NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(x), en este momento considero que se debe contar con la información mínima indispensable a saber, acerca de cada uno de los componentes de este sistema catalítico.

Alúmina . Al₂O₃ (10).

Estequiométricamente hablando solo hay un óxido de aluminio, la alúmina (Al₂O₃). Sin embargo esta sencillez queda compensada por la presencia de varias especies polimorfas hidratadas, cuya formación depende de las condiciones de preparación. Existen dos formas de Al₂O₃ anhidro, α-Al₂O₃ y γ-Al₂O₃. En la α-Al₂O₃ los iones oxido forman un arreglo de empaquetamiento hexagonal y los iones de aluminio se distribuyen simétricamente entre los intersticios octaédricos. La estructura de la γ-Al₂O₃ se considera algunas veces como una estructura de espinela "defectuosa" con un déficit de cationes. Este compuesto se obtiene por deshidratación de óxidos hidratados a bajas temperaturas (~450°), toma fácilmente agua y se disuelve en ácidos. El Al₂O₃ que se forma en la superficie del metal tiene todavía otra estructura a saber, una estructura defectuosa de sal de roca donde existe una distribución de los iones Al y O en el que falta cada tercer ion de Al.

Titanio, TiO₂ (10)

El dióxido de titanio tiene tres modificaciones cristalinas, rutilo, anatasa y brookita, las cuales se encuentran en la naturaleza. En el rutilo, que es la más común, el titanio está octaédricamente coordinado. En la anatasa y la brookita, se encuentran octaedros muy distorsionados de átomos de oxígeno alrededor de cada átomo de titanio, dos de ellos están relativamente más cercanos. Aunque se supone que el rutilo es la forma más estable debido a que es

la más abundante, los datos termodinámicos indican que la antasa es de 8 a 12 kJ/mol más estable que el rutilo.

Fósforo (10).

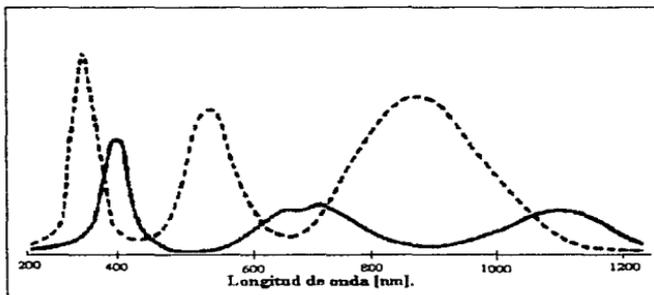
En las implementaciones como ácido ortofosfórico H_3PO_4 , se conocen los fosfatos de la mayor parte de los iones metálicos formando complejos con numerosos iones de los metales de transición. Por otro lado, se tienen los fosfatos condensados, que son aquellos que contiene más de un átomo de P y que tiene enlaces P-O-P. Hay tres unidades básicas para la construcción de fosfatos condensados: la unidad terminal, la intermedia y la ramificada. Estas unidades se pueden diferenciar químicamente por (RMN). Las unidades se pueden incorporar ya sea en a) polifosfatos de cadena, que contienen de dos a diez átomos de P, b) metafosfatos de anillo simple, que contienen de tres a diez o más átomos de P, c) metafosfatos de cadena infinita, d) ultrafosfatos que tienen unidades ramificadas, de estos, el P_4O_{10} es el ejemplo extremo. El pentóxido de fósforo (P_2O_5), así llamado por razones históricas, es un sólido blanco cristalino que sublima a $360\text{ }^\circ\text{C}$ (1 atm.) donde el P tiene simetría tetraédrica con distancia de enlace P-O-P de 1,604 Å. La propiedad química más importante del P_2O_5 es su avidez por el agua, es uno de los agentes secantes más efectivos que se conocen a temperaturas por debajo de los $100\text{ }^\circ\text{C}$.

NiO. (10)

El níquel (II) forma un gran número de complejos que incluyen los números de coordinación 4, 5 y 6, así como todos los tipos de estructuras más importantes (octaédricos, bipirámides trigonales, piramidales cuadradas, tetraédricas y cuadradas). En la figura 1-II se muestran los espectros de absorción de las especies $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (línea continua) y de $[Ni(en)_3]^{2+}$ (línea

punteada) en coordinación octaédrica. En ambos compuestos se observan tres bandas en el intervalo. Para el $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ocurre un desdoblamiento intermedio en su espectro que se debe al acoplamiento de espín-orbital que mezcla los estados $3T_{1g}(F)$ y $1E_g$, que son muy cercanos en el valor de su energía al valor Δ_0 dado por el agua, mientras que en el campo más fuerte del $3en$, están tan separados que no tiene lugar ninguna mezcla significativa.

Figura 1-II.



W, WO_3 , WO_2 (10)

El W posee una amplia variedad de esteoquímicas que, unidas a la diversidad de estados de oxidación hacen de este elemento, uno con características químicas de entre las más complejas de todos los elementos de transición. El WO_3 es un sólido color amarillo limón (p.f. $1200\text{ }^\circ\text{C}$) con una estructura similar a la del rutilo, pero tan distorsionada que da lugar a la formación de fuertes enlaces W-W (2.49 Å). Se sabe de la existencia de un gran número de óxidos de composición WO_x ($2 < x < 3$) que se obtienen calentando

simplemente WO_3 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. todos estos óxidos son intensamente coloreados, poseen además tres tipos de estructura: 1) estructura corlante; una estructura en la cual todos los octaedros comparten cada vértice (pero nunca una arista); con seis octaedros vecinos más se tendría la composición WO_3 . 2) hepta o hexa coordinados con átomos de W en bipirámides pentagonales. 3) estructuras donde algunos átomos metálicos se encuentran tetraédricamente coordinados.

2.2 Revisión bibliográfica.

En los siguientes párrafos considero el comentar alguno de los trabajos publicados que hacen referencia a los aspectos tales como la preparación de soportes, soportes modificados, catalizadores, catalizadores modificados, etc. tratando de separar y distinguir particularidades que nos ayuden a identificar las características de los soportes y catalizadores que sintetizaremos.

2.2.1 Soportes Al_2O_3 , TiO_2 , $TiO_2-Al_2O_3$.

El soporte catalítico es un elemento de suma importancia para el desempeño en actividad de los catalizadores, para hidrotratamiento se han usado de forma corriente los óxidos de aluminio (Al_2O_3), de silicio (SiO_2), y de titanio (TiO_2) como portadores de las fases activas comúnmente formadas por metales tales como tungsteno o molibdeno a veces en presencia de un metal promotor como níquel o cobalto. La γ -alúmina (Al_2O_3) como soporte es la que ha tenido un uso más extendido debido a que proporciona área superficial aceptable, es térmica y mecánicamente estable a las condiciones en las que se operan las reacciones de hidrotratamiento más comunes como HDS, HDN, etc., y debido a que proporciona una superficie ácida que resulta benéfica en las reacciones de isomerización e hidrocraqueo.

El interés por mejorar el desempeño de los catalizadores a inducido a investigar y evaluar otros tipos de soportes como aquellos formados por óxido de titanio , óxidos de zirconia , y recientemente el uso de óxidos mixtos como soportes catalíticos, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, estos soportes tienen características muy particulares que dependen de los métodos de preparación (11-23).

Rufino Nava (11) preparó y caracterizó los soportes catalíticos TiO_2 , Al_2O_3 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($X_{\text{TiO}_2}=0.333$), sintetizados por la ruta sol-gel, encontrando que a temperaturas de entre 400-600 °C se manifiesta una buena cristalinidad detectable por DRX para la titania, en la alúmina se llega a apreciar hasta temperaturas mayores a los 700 °C. por debajo de esta temperatura los difractogramas no muestran formación cristalina alguna. Para el soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo cristalinidad a partir de 800 °C.

En el trabajo de Bosch y col. (12), se prepararon soportes catalíticos de TiO_2 y de Al_2O_3 usando dos rutas de síntesis diferentes como lo son los métodos de precipitación y por sol-gel. Por el método de precipitación se tomaron como productos de partida los cloruros de titanio y aluminio , el procedimiento de preparación consiste en formar por un lado, una solución del cloruro del metal y en otro recipiente una solución de hidróxido de amonio, estas soluciones son entonces mezcladas y por precipitación se forman los hidróxidos correspondientes que por calcinación se transforman en óxidos. Por la ruta del sol-gel se parte de los isopropóxidos de aluminio y de titanio que son disueltos en una solución de alcohol, en este caso se trató del alcohol etílico, esta solución formada se adiciona a un recipiente con agua a 80 °C en un sistema de recirculación hasta obtener una suspensión que se deja gelar por 20 horas,

luego viene la etapa de secado y calcinación para la obtención de los óxidos correspondientes; como variables de operación en este método de preparación se varió la relación agua/isopropóxido. Las caracterizaciones llevadas a cabo fueron las de análisis termogravimétrico TGA, análisis térmico diferencial DTA, difracción de rayos X (DRX) y medición de área superficial. El análisis de TGA para la alúmina (Al_2O_3) para ambos métodos de preparación nos muestra un comportamiento diferente, para la alúmina preparada por sol-gel se observa que pierde el 33 % de su peso original en un programa de temperatura de 0 °C hasta 800 °C mientras que el preparado por precipitación perdió el 62 % de su peso original, tal descenso se hizo patente en los 300 °C, esto se ha explicado argumentando que por el método sol-gel se forma una estructura de un oxo-hidróxido $AlO(OH)$, mientras que por precipitación se forma exclusivamente $Al(OH)_3$. Para el caso de la titanía (TiO_2), el comportamiento de TGA fue similar en cuanto a los dos métodos de preparación, observándose también que un incremento en la relación agua/isopropóxido causa una mayor retención de peso al término del análisis. De la prueba de análisis térmico diferencial DTA, se muestran claras diferencias entre las muestras por precipitación y las sintetizadas por sol-gel, en primer lugar, para la alúmina por precipitación se muestra un pico endotérmico a 313 °C que no se manifiesta para la alúmina por sol-gel, tal pico corresponde a la transición a γ -alúmina, que para sol-gel se manifiesta hasta 454 °C. Para la titanía por precipitación se observaron tres picos, uno endotérmico en 112 °C, otro endotérmico en 297 °C, y uno exotérmico en 376 °C, este último relacionado a la transición de fase de anatasa, tal transición no es clara para la titanía sintetizada por sol-gel, por lo que se sugieren que por sol-gel existe una estructura mas estable en el momento de formarse el gel a bajas temperaturas que la estructura conseguida por el método de precipitación. Por difracción de rayos X se tiene para la titanía, que la cristalinidad de anatasa es mayor cuando se sintetiza por

sol-gel que por precipitación cuando las muestras no se encuentran calcinadas, exhibiendo picos asignados a los planos (101), (004), (112), (200), (105) y (211). Al calcinar a 500°C las muestras, la cristalinidad de la fase anatasa por ambos métodos es indistinta.

Para la alúmina calcinada a 500 °C , el método de precipitación da una mayor cristalinidad en comparación al sol-gel. Esto concuerda con los análisis térmicos, debido a una mayor definición de picos para la alúmina precipitada, esto atiende al hecho de que la estructura por sol-gel tiende a mantenerse, la cual parece ser más estable. En el estudio de área superficial para la alúmina en general se observa que por sol-gel se obtienen áreas mayores que por precipitación. En el caso de la titanea los valores de área superficial a bajas temperaturas de tratamiento por sol-gel resultan mayores a las conseguidas por precipitación, pero disminuyen drásticamente cuando la temperatura de incrementa de 300 °C a 500 °C, sugiriendo que la titanea sufre un mayor crecimiento cristalino y mayor sinterización decrecientando por consecuencia el área superficial. Estos autores afirman que estas pruebas demuestran que las propiedades texturales, tales como el área superficial pueden ser controladas por el método de preparación y el tratamiento térmico.

En otro trabajo, L.C. Klein y col. (13), realizaron un estudio comparativo entre los óxidos de aluminio, silicio y zirconia preparados por la ruta de sol-gel, tomando como productos de partida los alcóxidos correspondientes a cada metal. El estudio se basó en el uso de las técnicas TGA y DTA, y sus resultados son los siguientes: Para la alúmina, el TGA muestra pérdidas de peso apreciables entre 200 °C y 300 °C de alrededor del 30 % y otro descenso entre 300 °C y 500 °C. La pérdida total de peso arriba de los 100 °C es del 22 % la cual no es tan grande como la esperada para una formación de bayerita (30 %) pero es mayor que la de una pérdida del 15% esperada para una conformación de

bohemia. El DTA para la alúmina muestra un pico exotérmico entre 200 °C y 400 °C debido a la dehidroxilación, el cambio de peso experimentado en ese intervalo de temperatura no es pronunciado según TGA, y la transición de fase de bohemia a γ - Al_2O_3 ocurre a 374 °C. Para el óxido de silicio, debido a la mayor estabilidad térmica (no experimenta cambios de volumen en la transición de fase) comparándola con la de alúmina, el análisis térmico de los geles de sílice no da evidencia de alguna transformación de fase o de cristalización debajo de los 1000 °C. Para la zirconia, el TGA muestra que a los 200 °C, la pérdida de peso ha alcanzado el 70 % después del cual se conserva casi sin cambio.

Jorge Ramírez y col. (14), sintetizaron por sol-gel una mezcla de los óxidos TiO_2 y Al_2O_3 con una relación molar $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ de 0.5 en variadas condiciones experimentales, por medio de la coprecipitación de los isopropóxidos metálicos correspondientes usando carbonato de amonio como agente regulador de la porosidad. Se observó la influencia de diferentes parámetros tales como la cantidad de carbonato de amonio en solución, el agua de hidrólisis, y el método de adición de la solución reactiva al agua de hidrólisis, métodos A y B, sobre el área superficial y la estructura de los poros del material sólido finalmente obtenido; este estudio se llevó a cabo haciendo uso de un diseño de experimentos 2^3 factorial (tres factores a dos niveles). Se encuentra que para el área superficial, la variable más significativa es la cantidad de carbonato de amonio, un incremento de un gramo de carbonato de amonio produce un incremento del 5.12 % en el área superficial de la mezcla de óxidos. El cambio en el método de adición de reactivos de A a B también tiene una influencia positiva en alrededor de un 4.77 % en el incremento del área superficial. La cantidad de agua adicionada para la hidrólisis tiene una influencia positiva sobre el área superficial, un incremento de

1 mililitro corresponde a un incremento del 0.17 % en área superficial. Para la respuesta en cuanto al volumen acumulativo de poros se tiene que la cantidad de carbonato de amonio es la variable más significativa, 1 gramo de carbonato de amonio produce un incremento del 13.5 % en el volumen de poro acumulativo. Un incremento en la cantidad de agua produce un efecto negativo en la respuesta del volumen de poro acumulativo el cual es de -0.1 % por mililitro de agua adicionado. El cambio del método de adición de A a B produce un 27.1 % de incremento en el volumen de poro. Para el diámetro de poro promedio, la cantidad de carbonato de amonio tiene una influencia positiva. Un incremento de un gramo en este aditivo produce un incremento del 9.4 % en este parámetro. Por otra parte la cantidad de agua tiene un efecto negativo del -0.3 % por mililitro de agua. El cambio del método de adición de A a B produce un 25.6 % de incremento en el tamaño de poro promedio.

Elvira Rodenas y col. (16), estudiaron las propiedades catalíticas del sistema $TiO_2-Al_2O_3$ a con varias composiciones de la relación $TiO_2/(TiO_2+Al_2O_3)$, los cuales fueron preparados a partir de la coprecipitación de $Ti(SO_4)_2$ y $Al_2(SO_4)_3$ en solución conteniendo en un caso urea y en otro carbonato de amonio, como modificadores. Los efectos del método de preparación sobre la diferencia en composición entre la capa superficial y el bulk, y sobre las propiedades ácido-base y óxido-reductoras y la actividad catalítica para la isomerización del 1-buteno y la deshidratación de 2-butanol fueron el objeto del trabajo, encontrándose por TGA-DTA para los catalizadores $TiO_2-Al_2O_3-U$ (precipitados con urea) la presencia de dos picos endotérmicos en 100 °C y 200 °C aproximadamente, mientras el catalizador $TiO_2-Al_2O_3-A$ (precipitado con amonio) en todas sus composiciones tuvo comportamiento único. La diferencia en las curvas de DTA entre los catalizadores $TiO_2-Al_2O_3-U$ y $TiO_2-Al_2O_3-A$ sugieren

que la naturaleza fisicoquímica del complejo formado es diferente en cada caso. En un estudio de acidez con *n*-butilamina se tiene para $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ un máximo en el número de sitios ácidos en todo el intervalo de fuerza ácida en el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ (1/9). Una tendencia similar fue observada para $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparada a partir de TiCl_4 y Al_2Cl_3 por coprecipitación con amoníaco. Un dato interesante es que el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-U}$ (1/9) no mostró sitios ácidos alguno, la razón de esta acidez baja es debido a la combinación de tres factores: la composición superficial, el contenido de SO_4^{2-} y un factor desconocido causado por la coprecipitación con urea. El espectro de IR de piridina adsorbida muestra que la mayoría de los sitios ácidos presentes en los catalizadores son del tipo Lewis; trazas de sitios ácidos de Brønsted se observan solo en la muestra $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ (1/9). De las propiedades óxido-reductoras, se encuentra que el número de sitios oxidantes se incrementa al mezclar los dos componentes del óxido para los soportes precipitados con urea y la máxima cantidad se encuentra en la muestra $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-U}$ (1/1). El número de sitios reductores de las muestras precipitadas con amoníaco disminuyen a medida que aumenta la cantidad de Al_2O_3 . Las medidas de actividad en la isomerización mostraron que la actividad fue mayor en los óxidos binarios que en los simples. La máxima actividad se observó con la mezcla (1/9) para las dos preparaciones. La variación de la actividad para la deshidratación de 2-butanol, fue diferente de la presentada para la isomerización de 1-buteno. El máximo en actividad se observó para el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}$ (1/9).

G.B. McVicker y col. (17), probaron la capacidad de adsorción (quimisorción) de hidrógeno en catalizadores de Pt e Ir sobre Al_2O_3 , TiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, en busca de la evidencia de una interacción fuerte entre el metal y el soporte (SMSI). La ausencia de quimisorción de H_2 es una consecuencia de la SMSI y no del resultado de una pobre dispersión de los componentes metálicos

sobre el soporte. Los soportes probados en este trabajo son: η - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , TiO_2 y TiO_2 - Al_2O_3 con relaciones variable del TiO_2 recubriendo a la superficie de la alúmina con los porcentajes 2.1, 16.7 (isopropóxido de Ti), y con 1.7, 16.7 (cloruro de Ti). Se encuentra que el área superficial para el soporte TiO_2 - Al_2O_3 se mantiene en el rango de 150 a 200 m^2/g en todas las preparaciones y que en los patrones de difracción de rayos X no se detectan picos correspondientes a la fase anatasa, por lo que se sugiere que los cristales de TiO_2 están bien dispersos sobre la alúmina. En pruebas de acidez con n-butilamina se observa que el número de sitios ácidos por unidad de superficie en el TiO_2 es de alrededor del 60 % menor que para la η o γ -alúmina, y para la mezcla TiO_2 - Al_2O_3 se ve que exhibe una acidez comparable a la de la alúmina sola. La acidez retenida demuestra que para TiO_2 - Al_2O_3 , el TiO_2 no interacciona con los sitios ácidos de la alúmina o, se generan nuevos sitios ácidos en la interfase del soporte TiO_2 - Al_2O_3 . También encontraron que la distribución de sitios ácidos no se ve afectada por la presencia del TiO_2 en la superficie. A través de la isomerización de ciclohexano, que es una prueba más sensitiva de la acidez que la n-butilamina, se observó que el TiO_2 - Al_2O_3 es aproximadamente 10 % menos ácida que la alúmina. Para las pruebas de quimisorción de H_2 , a los soportes mencionados se les incorporó Pt e Ir, observándose lo siguiente: para Pt/ Al_2O_3 , la relación H/Pt es igual a la unidad, mientras que para Ir/ Al_2O_3 muestra valores de 1.8 a 2.3, mostrando la existencia de múltiples enlaces absorbentes. Para los catalizadores Pt/ TiO_2 e Ir/ TiO_2 , se observa una supresión total de la relación H/Pt y H/Ir. La incapacidad de quimisorción de esos catalizadores, es consecuencia de la SMSI y no el resultado de una dispersión pobre de la fase metálica. Para el catalizador Pt/ TiO_2 - Al_2O_3 reducido a 773 K, la relación H/Pt disminuye al incrementar el contenido en TiO_2 , en cuanto a la relación H/Ir se observa el mismo fenómeno. Esto explica que el comportamiento en la quimisorción del Pt e Ir soportados sobre TiO_2 - Al_2O_3 es dependiente de la

cantidad de TiO_2 sobre Al_2O_3 . En contraste al catalizador $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Ir/TiO_2 , la muestra $\text{Ir}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue sinterizado en un ambiente oxidativo a 773 K, la extensión relativa de Ir sinterizado sobre $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es comparable a la observada en el catalizador $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por tanto, el soporte mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ funciona como un soporte con SMSI bajo condiciones reductoras, pero en contraste al TiO_2 , no estabiliza al Ir en procesos oxidativos.

B. Delmon y col. (18), prepararon soportes catalíticos en base a TiO_2 depositado sobre alúmina usando distintos procedimientos de incorporación como: precipitación de TiCl_4 , impregnación- evaporación de isopropóxido de titanio y *grafting* en reacción del TiCl_4 con los grupos hidroxilo de la alúmina. Se caracterizaron los sistemas formados por difracción de rayos X, HREM y AEM. Los resultados de BET (área superficial), muestran una alta dependencia de este parámetro con el método de preparación. La DRX muestra la presencia de picos correspondientes a la fase anatasa en todas las preparaciones, no observándose rutilo. En XPS se tiene que la energía vibratoria (BE) de O_{1s} , $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ en los soportes por impregnación y *grafting* no se encuentra ligada a la cantidad de TiO_2 presente, para las muestras por precipitación el fenómeno es diferente, la BE de Ti_{2p} se corre a menores energías con el incremento de TiO_2 , mientras la BE de Al_{2p} y O_{1s} exhibe un cambio en la dirección opuesta. Por TEM y AEM se tiene que en el soporte preparado por impregnación hay indicios de que existe una distribución homogénea relativa al TiO_2 sobre Al_2O_3 , de cualquier manera se observaron pequeños cristallitos de TiO_2 en diferentes lugares. Para las muestras preparadas por *grafting* se observó una alta dispersión de TiO_2 sobre Al_2O_3 cuando se hacen a lo más dos operaciones de *grafting* sobre la alúmina. Para las muestras por precipitación también se hace patente la no homogeneidad. Por TPD de amoníaco se tiene que el máximo de desorción no se altera con el contenido de TiO_2 , en las muestras preparadas por precipitación

e impregnación, lo cual indica que el TiO_2 no modifica los sitios ácidos de la alúmina. Las muestras por grafting tienen corrimientos a mayores temperaturas con el aumento en TiO_2 , lo cual muestra que el TiO_2 fue a colocarse directamente sobre los grupos hidroxilo de la alúmina.

En otro trabajo de Jorge Ramírez y col. (23), se preparó una serie de soportes a base de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por sol-gel (14), variando el contenido de TiO_2 (0.0 -100 %), y se caracterizaron por diferentes técnicas. Los resultados de área superficial mostraron un máximo de área en la muestra con 50 % de TiO_2 , observándose que pequeñas cantidades de Al_2O_3 estabilizan a las áreas superficiales altas en la mezcla de óxidos. Por difracción de rayos X (DRX), la fase anatasa no se detecta hasta que el contenido de TiO_2 es del 90 %, mostrando picos correspondientes a los planos (110), (200), (044), (105) y (211) de la anatasa. Por DRS se tiene que el hecho más significativo es que las intensidades (absorancias del uv-vis) son mayores en todas las muestras que la correspondiente al TiO_2 puro, y que la banda de transferencia de carga de core significativamente desde 378 nm para TiO_2 puro hasta 320 en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.1), esta observación puede apoyarse en la idea de que a bajas cargas de titanea, esta puede enlazarse a la alúmina a través de puentes de oxígeno y, al incrementarse el contenido de Ti, una mayor proporción de enlaces Ti-O-Ti se producirán , acercándose al comportamiento de la titanea pura. Del estudio de espectroscopia por infrarrojo (IR) de piridina adsorbida se encuentra que ninguna de las muestras presenta sitios ácidos de tipo Brønsted.

2.2.2 Catalizadores de hidrot ratamiento.

De los catalizadores de uso común en hidrot ratamiento, se encuentran los de W, Mo, NiW, NiMo y CoMo comúnmente soportados sobre alúmina .Tales sistemas se han estudiado ampliamente (24-41). Los sistemas a base de Mo en

muchos casos pueden observar comportamientos paralelos a los de W por lo que también se toman en cuenta a los catalizadores de Mo y CoMo en esta exposición de trabajos acerca de catalizadores de hidrot ratamiento.

Dirk C. Vermaire y col. (26), prepararon catalizadores WO_3/TiO_2 y WO_3/Al_2O_3 impregnando los soportes con sales de W por la técnica de adsorción al equilibrio. Se utilizaron técnicas de TPR y espectroscopia Raman para la caracterización de los catalizadores. Se hicieron mediciones de la cantidad de W adsorbido en función de pH para ambos soportes, observándose grandes diferencias. En términos generales, a bajos valores de pH, la alúmina retiene mayor cantidad de W adsorbido pero la funcionalidad que guarda con respecto al pH es más compleja que la de la titania. También se cuantificó el efecto de la concentración de las sales de W en función de la adsorción sobre los soportes, observándose la presencia de un máximo de adsorción del 17.1 % p de WO_3 sobre la alúmina con un área superficial de 90 $m^2/gr.$, mientras que en la titania se obtuvo una adsorción de 7.2 % p de WO_3 sobre un área de 50 $m^2/gr.$, esto nos da que, para la alúmina (Al_2O_3), se tiene una densidad superficial de 988×10^{-2} mmol de WO_3/m^2 y para la titania (TiO_2) de 669×10^{-2} mmol de WO_3/m^2 ; por lo tanto se tiene un empaquetamiento más denso sobre alúmina que sobre titania. Del estudio de Raman en la alúmina sola, se muestran dos nombres de baja intensidad en 569 y 1093 cm^{-1} . Para el catalizador WO_3/Al_2O_3 con una monocapa aparecen 3 bandas adicionales en 716,809 y 986 cm^{-1} ; las dos primeras son indicativas de la presencia de cristalitos de WO_3 , mientras que la banda en 986 cm^{-1} a sido asignada al estiramiento simétrico del enlace $W=O$ a una especie de tungsteno amorfa en coordinación octaédrica. Para el catalizador WO_3/TiO_2 , las bandas principales de titania aparecen debajo de los 700 cm^{-1} , cuando el contenido en WO_3 corresponde a la monocapa, se tienen bandas en 977 cm^{-1} , al igual que sobre

la alúmina, esta banda se ha asignado al modo de estiramiento simétrico de una especie amorfa de WO_3 , también por analogía, esta se asume como que también tiene coordinación tetraédrica. En los termogramas de TPR para catalizadores WO_3/Al_2O_3 , no se observó reducción por arriba de los 1450 K; el catalizador con WO_3 en una monocapa mostró dos picos de reducción en 1108 K y en 1336 K, para el catalizador con 0.42 de monocapa de WO_3 se observaron tres picos de reducibilidad máxima, en 655, 1017 y 1248 K, el máximo en 655 K no se obtuvo con un contenido de WO_3 equivalente a 0.76 de la monocapa, esto apunta hacia la existencia de dos diferentes especies de tungsteno. Los dos picos en 1017 y 1248 K están presentes también en la muestra de 0.76 de monocapa e indican una reducción en dos etapas.

R. Thomas y col. (28) estudiaron la presencia de compuestos a base de tungstato de aluminio como compuesto mayoritario en los catalizadores WO_3/Al_2O_3 . Al utilizar espectroscopía Raman, compararon los espectros Raman de catalizadores preparados con el espectro del tungstato de aluminio, para este último se observó una banda bien definida en 1046 cm^{-1} , mientras en los catalizadores WO_3/Al_2O_3 se observó un hombro en 970 cm^{-1} el cual lo atribuyen a un compuesto de tungsteno octaédricamente coordinado. Para este catalizador no observaron la presencia de tungstato de aluminio, por lo menos en cantidades detectables. Para caracterizar el tungstato de aluminio, procedieron a la síntesis de éste, a diferentes temperaturas de calcinación: 823, 1173 y 1373 K y se compararon estos espectros con el WO_3 puro. Se encuentra que la presencia de tungstato de aluminio no es completa en 823 K y 1173 K, mientras el catalizador preparado a 1373 K muestra la banda característica en 1046 cm^{-1} .

Kumar Ramanathan y col. (30), caracterizaron los sulfuros de tungsteno no soportados, preparándolos por descomposición de tetratungstato de amonio a 450 °C. Este catalizador se pretrató bajo una corriente de hidrógeno y en otro caso sobre la mezcla H_2S/H_2 a temperaturas de hasta 450 °C. En el termograma de TPR se resuelven dos picos, uno aproximadamente a 200 °C y el otro en 380 °C con mucha mayor intensidad que el primero. El efecto del tiempo de pretratado y la temperatura no hacen variar significativamente el área superficial; el volumen de poro en cambio decrece desde 0.05 $cm^3./gr.$, hasta 0.025 $cm^3./gr.$ para la muestra tratada hasta con 12 horas a 450 °C sobre flujo de hidrógeno. Del estudio de SEM para los catalizadores con diferente tiempo de pretratamiento observaron que a condiciones más severas, los microporos van rompiéndose hasta formar grietas o hendiduras bien marcadas. Se hicieron pruebas de LTOC para estos catalizadores en función del tipo y periodo de pretratamiento, observaron que conforme aumenta la temperatura y el tiempo de pretratamiento, la LTOC aumenta, indicando que la pérdida de sulfuros promueve la formación de vacancias aniónicas susceptibles a quimisorber oxígeno.

E. Payen y col. (34) caracterizaron por HREM la morfología de varios catalizadores encontrando parámetros de apilamiento y longitudes promedios para los sulfuros de W y Mo de dichos catalizadores. Observaron que no existía una tendencia clara para L y N (longitud y apilamiento de cristales WS_2/MoS_2) promedios con la variación de la carga de Mo o W para catalizadores sobre Al_2O_3 y que la distribución de longitudes era bastante amplia; en los catalizadores promovidos por Co y Ni, se observó que estos inducen un ligero incremento en la longitud de los cristallitos. En los catalizadores modificados por P, se observó que éste induce un incremento del apilamiento el cual es más

pronunciado cuando el P se incorpora por el método de impregnación simultáneo.

N.K. Nag y col. (36) realizaron estudios de TPR y TPD sobre diferentes catalizadores de hidrotratamiento. Del TPD para NiW/Al₂O₃ y W/Al₂O₃ se obtuvo una banda bien definida en 160 °C y la desorción fué completa entre los 350 y 450 °C. Del estudio de TPR en NiW/Al₂O₃ se resolvieron 2 picos de reducibilidad, uno en 460 °C y el otro en 800 °C, el primer pico lo atribuyen a la reducción de NiO y el segundo al WO₃.

J.A. Moulijn y col. (37) caracterizaron diferentes catalizadores utilizando la DRS y DRX, las variables de operación fueron la carga de metal y la temperatura de calcinación. La DRX solo mostró la presencia de NiWO₄ a cargas mayores de Ni (5.3 at./nm²) y de W (3.0 at./nm²) en catalizadores NiW/Al₂O₃ cuando se calcinaron por arriba de los 1175 K; por DRS se encontró que la presencia de Ni²⁺ [T] se incrementa al aumentar la temperatura de calcinación y que por debajo de 775 K, el Ni²⁺ se encuentra exclusivamente en coordinación octaédrica para catalizadores NiW/Al₂O₃.

2.2.3 Efectos del fósforo sobre soportes.

El fósforo como segundo promotor o modificador, es un elemento que altera la superficie de los soportes catalíticos (42-56); y de alguna manera promueve la formación de especies que mejoran en algunos casos la actividad de la HDS de tiofeno. El poder correlacionar sus efecto sobre nuestros soportes y catalizadores es el objetivo de la siguiente presentación de resultados de los trabajos sobre el P y su influencia como modificador.

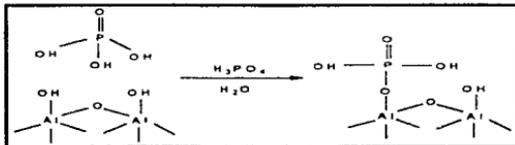
A. Morales y col. [42], prepararon soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gama alúmina) modificada con fósforo (0.6 % en peso de P_2O_5) utilizando ácido fosfórico. Al hacer las preparaciones, se midieron las concentraciones de P_2O_5 adsorbidas al equilibrio en soluciones de concentración variable de H_3PO_4 , encontrándose que la isoterma de adsorción es del tipo Langmuir :

$$\frac{C}{N} = \frac{1}{\lambda N_m} + \frac{C}{N_m}$$

donde : N es el fósforo adsorbido por gramo de alúmina, N_m es la cantidad de fósforo adsorbido para la formación de la monocapa; encontrándose una correlación de 0.9993. La isoterma asume que existe homogeneidad de los diferentes sitios adsorbentes, esto no es del todo cierto puesto que en la alúmina existe una distribución de sitios ácidos de fuerza variable. Con el propósito de refinar el análisis, se hizo un estudio de XPS, registrándose la relación $I(\text{P})/I(\text{Al})$ en función del contenido en P_2O_5 observándose una línea recta hasta la muestra con 6.6 % p de P_2O_5 , lo que indica que la monocapa es completa en ese porcentaje. La diferencia de este valor con respecto al encontrado en la isoterma de Langmuir es debida a que debe existir un reacondicionamiento de los iones fosfato sobre la alúmina por efecto del secado y la calcinación. En lo que respecta al área superficial, se observa un decremento gradual del área específica conforme aumenta el contenido de fósforo, de igual manera ocurre para el volumen de poro específico; este descenso se manifestó de manera acentuada hasta las muestras con fósforo en concentración al 2 % p de P_2O_5 , para después verse menos afectadas por el incremento de P. Se proponen que sean dos los efectos que explican este resultado: primero, el fósforo se comporta como un agente corrosivo.

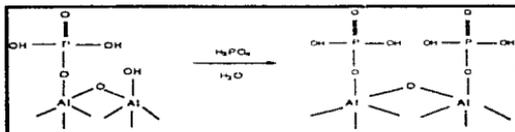
rompiendo las microporosidades y aumentando la macroporosidad, segundo: debe existir un bloqueo de poros como resultado de la interacción de los grupos hidroxilo de la alúmina. De las pruebas de acidez, se concluye que el incremento de P aumenta la cantidad de sitios ácidos débiles solamente. Con estos resultados se propone un mecanismo de adsorción de tres facetas:

Figura 2-II.



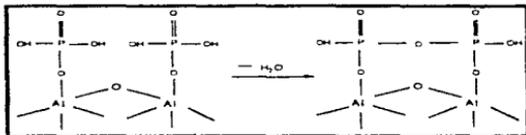
El fósforo primeramente interactúa con los grupos básicos de la alúmina eliminando una molécula de agua, esto hace que por cada grupo hidroxilo eliminado, sean dos nuevos sitios ácido los que se formen. Figura 2-II.

Figura 3-II.



la subsecuente adición de H_3PO_4 provoca la titulación de todos los sitios hasta completar la monocapa. Figura 3-II.

Figura 4-II.



Al completar la monocapa, comienzan reacciones entre los hidróxilos de los vecinos de fosfatos, formando redes bi y tridimensionales, en este punto, el número de sitios ácidos permanecerá sin cambios. Figura 4-II.

Jenny M. Lewis y Ronald A. Kydd (43), estudiaron por espectroscopia de infrarrojo (IR) diferentes soportes P/Al_2O_3 a contenidos de P entre 0 y 7 % p, sus resultados son los siguientes. Hicieron una esquematización de los diferentes arreglos (enlaces) en los tipos de planos que exhibe la alúmina y sus grupos hidroxilo. Se tiene por un lado que el OH puede enlazarse a un aluminio tetraédrico y octaédrico produciendo los hidroxilos denominados tipos Ia y Ib con absorción del IR en 3780 y 3795 cm^{-1} respectivamente. Alternativamente, los hidroxilos pueden enlazarse a dos átomos de Al resultando en los tipos IIa y IIb , los cuales muestran absorción en 3736 cm^{-1} . Finalmente, el OH puede ser triplemente enlazado (tipo III) y absorber en el infrarrojo en 3679 cm^{-1} . Del espectro de IR de los catalizadores P/Al_2O_3 (P 0-5 % p) se muestra un decremento en las intensidades de las bandas asignadas al Al-OH con el incremento en P, con excepción de la banda en 3795 cm^{-1} . Esto indica que el

H_3PO_4 reacciona con todos los hidroxilos excepto con los de tipo Ib. De manera aparente se observa una banda en 3676 cm^{-1} asignada a grupos P-OH la cual crece al aumentar el contenido de P. Para altas cargas de P aparece un hombro en 3250 cm^{-1} asignado a interacciones P-OH y Al-OH o entre grupos P-OH vecinales. Para analizar mejor el cambio de las intensidades de cada tipo de hidroxilo, hicieron la deconvolución para cada tipo de OH y el área resultante en la asignación de picos se graficó en función de la cantidad de P_2O_5 en cada muestra. En estas gráficas se observa la evolución de los grupos hidroxilo con el contenido de P y se propone el siguiente mecanismo.

- El ácido fosfórico comienza a reaccionar más rápido con los hidroxilos tipo Ia que con los del tipo II, y estos a su vez con mayor velocidad que con los del tipo III; esto es explicable por un sistema ácido-base donde los hidroxilos del tipo I son más básicos que los tipo II y que los tipo III.
- A medida que tenemos más ácido fosfórico, los grupos hidroxilo de la alúmina comienzan a reaccionar más lento, como reflejo del cambio de pendiente en las gráficas mencionadas. Se propone entonces que a altas concentraciones del H_3PO_4 , este reacciona con grupos P-OH de forma adicional a los grupos Al-OH.
- El que los hidroxilos del tipo Ib aumenten su población en lugar de disminuirla, por ser más básicos que los tipo II y III, se explica por el hecho de que en las reacciones de los tipos IIb y III con el ácido fosfórico puede resultar en la formación de sitios Ib, cuando se tiene el P en baja cantidad. Pero entonces no se puede explicar el por qué a mayores cargas de P, la intensidad del grupo Ib permanece casi invariable, probablemente sean factores estéricos los que favorezcan al H_3PO_4 a reaccionar con grupos P-OH en lugar de con Al-OH.

R. López Cordero y col. (44), prepararon alúmina modificada con fósforo, caracterizando los sistemas por DRX, SEM y migración electroforética. Los diagramas de DRX no muestran picos asignables a la especie $AlPO_4$ en las muestras con cantidades de fósforo en el intervalo 0-6 % p de P, lo mismo en la muestra de hasta 12 % p. sin embargo se llega a insinuar 2 picos de $d=0.233$ y 0.143 nm presumiblemente indicando la aparición de $AlPO_4$ en aglomerados cristalinos. El área superficial disminuye linealmente con el contenido en P, a la vez existe una pérdida de la microporosidad y un incremento relativo de mezoporos, por lo que la pérdida de área esta relacionada con la baja de microporosidad, justificándose en que esto es el efecto de las fusiones de las paredes de poro que de esta manera se conectan entre si y por la erosión del soporte resultando en un bloqueo de los poros. Estos efectos fueron corroborados por SEM, siendo evidente la erosión causada al incrementar el contenido de P, así como la evolución de la superficie cavernosa de la alúmina modificada. Por medio de la medición del potencial Z. se encuentra que la monocapa de fosfatos se encuentra alrededor del 2.5 % p de P.

A. Stanislaus y col. (47), estudiaron la influencia del P sobre la acidez y la estabilidad térmica de la γ -alúmina. En la prueba de TPD de amoniaco se observa que al aumentar el contenido de P, disminuye la cantidad de sitios de acidez fuerte en favor de la generación de más sitios de acidez media. La formación de enlaces múltiples entre la alúmina y el ácido fosfórico puede disminuir la "disponibilidad" de los grupos hidroxilo de la alúmina expuestos, y como resultado, la acidez así como la fuerza de los sitios ácidos del catalizador se ven disminuidos.

2.2.4 Efectos del fósforo en los catalizadores de hidrot ratamiento.

A continuación se presentaran algunos de los trabajos relacionados a los catalizadores de hidrot ratamiento que presentan la modificación de los soportes con fósforo (47-56). Estos trabajos representan a sistemas que se acercan en alguna forma a los catalizadores que se caracterizarán en esta tesis, por lo cual resultarán de gran utilidad para la generación de ideas que expliquen nuestra experimentación.

J. Cruz Reyes y col. (48), prepararon catalizadores W/Al_2O_3 modificados por adición de cantidades variables de fósforo (0.0-6.0 % p de P_2O_5) y se caracterizaron en su estado oxidado por DRX y TPR, y en su estado sulfurado por HRTEM, también se probaron la actividad en la reacción de HDS y HDN simultáneamente. Los resultados muestran que para el área superficial, se observa un correlación lineal en un decremento del área con el aumento en el contenido de fósforo. Del estudio de DRX, se tiene que no se observaron picos para el WO_3 ni para $AlPO_4$, solo aquellos asignables a la alúmina, esto para contenidos menores al 2.5 % p de P. Para el catalizador W/Al_2O_3 con 6.0 % p de P, se observa un pico con una distancia interplanar $d=3.84 \text{ \AA}$ coincidiendo de forma aproximada al WO_3 con $d=3.83 \text{ \AA}$. Del TPR se tiene que al aumentar el contenido de P se facilita la reducibilidad de especies WO_3 debido al corrimiento del pico de máximo consumo de hidrógeno hacia temperaturas más bajas. Esta facilidad de la reducibilidad se atribuye al efecto del P que incrementa la formación de especies de WO_3 en coordinación octaédrica como politungstatos. De las micrografías de HRTEM se observan a los sulfuros de W exhibiendo el plano (002) con una distancia interplanar $d=0.62 \text{ nm}$ en las diferentes muestras de catalizadores. Con esto hicieron un estudio estadístico del apilamiento y longitudes del plano (002) en los cristales de WS_2 encontrando que en el catalizador libre de fósforo, la distribución en el apilamiento se

encuentra preferentemente distribuido entre 1 y 3 capas, con una longitud entre 3 y 9 nm como lo más representativo, mientras el catalizador con 2.5 % p de P muestra un apilamiento entre 2 y 4 con longitudes entre 3 y 9 nm preferentemente, el catalizador con 6.0 % p de P mostró una distribución más heterogénea presentando apilamientos desde 1 hasta 10 capas con longitudes entre 3 y 12 nm. En adición al estudio estadístico hicieron la identificación del AlPO_4 en formación hexagonal con distancia interplanar $d=0.245$ nm, y el plano (112) con $d=0.28$ nm correspondiente al AlPO_4 en formación ortorrómbica. En la actividad simultánea de la HDS de tiofeno y HDN de quinoleína se observó un efecto positivo del fósforo, siendo el efecto mayor para la HDS que en HDN, por lo que concluyen que se puede correlacionar el efecto promotor con la estructura de los cristales de WS_2 en la superficie del soporte señalando que con el mayor apilamiento de WS_2 mejora la actividad de la HDS.

T. Halachev y col. (49) observaron el efecto del método de preparación y la concentración del fósforo sobre la dispersión, la distribución y el tipo de especies superficiales formados por los componentes activos en catalizadores P-Ni-W/ Al_2O_3 . En los resultados de área superficial se observa un decremento lineal de este parámetro con el aumento en el contenido de fósforo. De los espectros de IR se muestra la presencia de una banda en 1130 cm^{-1} asignada a la especie AlPO_4 , la cual aumenta su intensidad con el incremento del contenido de P a igualdad de las demás condiciones, esto los llevó a sugerir que la interacción del fósforo y el soporte siempre produce la formación de la especie AlPO_4 . De los espectros de DRX se tiene que los catalizadores modificados con P muestran un pico de NiO más intenso que el catalizador sin P, también un incremento ligero en la cantidad de fósforo adicionado provoca la aparición de picos asignados a WO_3 y NiWO_4 hasta 1.0 % p de P, a mayores

concentraciones el pico de WO_3 desaparece y el de NiWO_4 se incrementa. La conclusión que consideran del análisis de los espectros de DRX es que, el método de preparación por coimpregnación produce la segregación de la fase NiO cuando no se tiene la presencia de fósforo, así como la adición de fósforo, aun en pequeñas cantidades, cambia fuertemente la dispersión de tungsteno, esto por los picos observados de WO_3 y de NiWO_4 . Del análisis de DRS para el catalizador libre de fósforo, se asignan las bandas de absorción en 580 nm y 640 nm a la especie Ni^{2+} en coordinación tetraédrica en el compuesto NiAl_2O_4 cuando esta se impregna sucesivamente como método de preparación

Por impregnación simultánea aparecen dos bandas adicionales en 715 y 420 nm, esto demuestra la formación de la fase NiO detectada por DRX para las muestras preparadas por coimpregnación. La adición de fósforo produce la desaparición de las bandas a 420 y 380 nm, por lo que el fósforo no solo impide la inclusión de Ni^{2+} tetraédrico [T] en la forma de NiAl_2O_4 , sino también tiene influencia en la relación $\text{Ni}^{2+}[\text{O}]/\text{NiO}$ y $\text{Ni}^{2+}[\text{O}]/\text{NiWO}_4$. Del estudio de XPS se obtuvo una gráfica de la relación $I(\text{P } 2\text{s})/I(\text{Al } 2\text{s})$ en función del contenido de P, observándose una correspondencia lineal hasta contenidos menores del 2×10^{-2} [at. P/at Al], por lo tanto, el fósforo forma una monocapa hasta esa concentración y entonces comienza la formación de estructuras fosfatadas en multicapas. De la relación $I(\text{Ni } 2\text{p}_{3/2})/I(\text{Al } 2\text{s})$ contra el contenido de fósforo, se observa un mínimo en $2.0 \text{ P/Al} \times 10^{-2}$ como resultado de la no homogeneidad de la dispersión de níquel, este cambio en la intensidad relativa esta probablemente relacionado a la transición de fase detectada por DRX (NiO a NiWO_4), sin embargo el efecto de transición de fase no se puede separar fácilmente del efecto de dispersión detectado por XPS. De la relación $I(\text{W } 4\text{d})/I(\text{Al } 2\text{s})$ concluyeron que el tungsteno tiene una distribución en monocapa,

pero la relación $I(W_{41})/I(Al_{20})$ revoca por completo tal aseveración y esto está apoyado por lo observado en los espectros de DRX.

En otro trabajo de T. Halachev y col (51) se estudió el efecto de la calcinación sobre la distribución de los componentes activos de los catalizadores P-Ni-Mo/ Al_2O_3 preparados por coimpregnación. Del estudio de área superficial se encuentra de nuevo un descenso lineal en función del contenido de P, lo mismo ocurre con la microporosidad, cabe aclarar que se establece que el bloqueo de poros debido al P mostró un efecto independiente de la presencia de los metales activos. En el estudio de actividad de HDS con tiofeno, se probaron los catalizadores en dos variantes, en su estado sulfurado tal cual después de su preparación, y en estado sulfurado después de sufrir una extracción en fase acuosa. Los resultados mostraron un máximo en la actividad para los catalizadores con 3.0 % p en P_2O_5 en ambos tipos de catalizadores (con y sin extracción acuosa). Del análisis de las aguas de lavado, se encuentra que la cantidad de fósforo removido se mantiene constante para todos los catalizadores no siendo función del contenido de P; y que la cantidad removida de Ni, Mo y Al observa un máximo en las muestras con un contenido del 6.0 % p de P_2O_5 . Las aguas de extracción contienen aluminio, el cual confirma la presencia de especies Mo-Al solubles en agua, muy probablemente se trate de especies de heteropolícompuestos. Se tiene por otra parte, que la presencia de fósforo influencia fuertemente sobre el contenido de Ni en las aguas de extracción, este hecho confirma que el fósforo impide la formación de $NiAl_2O_4$ y causa un incremento en la cantidad de compuestos solubles de níquel, muy probablemente de especies P-Ni-Mo como heteropolícompuestos. El máximo de Mo y Al se explica mediante la máxima formación de especies Mo-Al a concentraciones de P de entre 3 y el 4 % p que es algo que se había encontrado en un trabajo previo (50

), Del resultado de actividad catalítica de HDS para los catalizadores después de la extracción con agua, puede explicarse por el hecho de que los sitios activos en la HDS son aquellos fuertemente sujetos a la superficie de la alúmina, pero esto no explica del todo el fenómeno encontrado. Del análisis con XPS, se tiene que la relación de $I(\text{Mo})/I(\text{Al})$ muestra un máximo en aproximadamente un contenido del 2 % p de P. Para la relación $I(\text{Ni})/I(\text{Al})$ en función del contenido de P se atraviesa por un máximo alrededor de un contenido de 1.0 % p de P_2O_5 ; también concluyeron que la presencia de Mo en el sistema y la formación de componentes como NiMo también impiden la difusión del níquel hacia la red de la alúmina.

De nuevo T. Halachev y col. (52), estudiaron el sistema $\text{P-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación simultánea. Se encuentra que la actividad en HDS muestra un máximo para el catalizador con 2.0 % p de P_2O_5 . Del XPS se tiene que la relación de intensidades $I_{\text{Mo}2p}/I_{\text{Al}2s}$ y $I_{\text{Ni}2p}/I_{\text{Al}2s}$ (concentraciones superficiales) también muestran un máximo en contenidos del 2.0 % p de P. Para el fósforo, la representación $I_{\text{P}2p}/I_{\text{Al}2s}$ de XPS muestra una relación lineal con el aumento del fósforo hasta contenidos del 8.2 % p en P. Esto mostró que el fósforo se encuentra presente en la superficie hasta contenidos del 8 % p en P, y solo a mayores cargas la desviación de la linealidad es observada. Para proseguir en este estudio, T. Halachev y col. (50), caracterizaron estos mismos catalizadores por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en busca de elucidar los diferentes tipos de estructuras formadas y la influencia que tiene el fósforo sobre este sistema catalítico. Del análisis de los espectros de IR se tiene que todos los catalizadores mostraron un pico máximo en 1119 cm^{-1} , de igual manera se observó la presencia de un hombro en 1050 cm^{-1} . De otros estudios se han asignado la absorción en 1120 cm^{-1} a la vibración del enlace P=O y en

1050 cm^{-1} a la vibración del enlace P-O_b , donde O_b pertenece al enlace $\text{P-O}_b\text{-Mo}$. Frecuencias muy similares son características de diferentes tipos de fosfatos y del AlPO_4 en particular; por otros estudios de XPS, se concluye que efectivamente, la vibración en 1120 cm^{-1} corresponde al AlPO_4 . También se expone que es probable la existencia de otros fosfatos como $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, pero en este trabajo no se detecto, se observa una tendencia de un incremento relativo de las intensidades de bandas de alta frecuencia (característica de estructuras poliméricas de molibdatos) con el incremento en la cantidad de fósforo en cada muestra, esto verifica que a mayor concentración de fósforo se mejora la formación de compuestos poliméricos de polimolibdatos. Los espectros también contienen una banda a 490 cm^{-1} que se corre de 460 cm^{-1} de la muestra con 1.0 % p de P hasta 500 cm^{-1} para contenidos del 14 % p de P, en ese intervalo se sobreponen energías vibracionales de Mo-O , Ni-O y AlPO_4 , muy probablemente el corrimiento a mayores frecuencias se deba al incremento de la cantidad de fósforo presente. En el DRS se muestran bandas en 1250,760 y 680 nm asignadas a Ni^{2+} en coordinación octaédrica con los iones MoO_4^{2-} , también una banda de Ni^{2+} octaédrico [O] en 420 nm se observa como un hombro sobre el fondo de la banda de transferencia de carga $\text{Mo}^{6+} \leftarrow \text{O}^{2-}$. De la literatura se sabe que las bandas en 590 y 630 nm son las más intensas para Ni^{2+} tetraédricamente coordinado como en NiAl_2O_4 . De los espectros se observa que la relación de intensidades I_{630}/I_{590} para la misma muestra decrece con la adición de fósforo, esto concluye que la adición de P y la formación de AlPO_4 impiden la formación de NiAl_2O_4 .

CAPITULO III

3.1 Preparación de los soportes mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}(x)$, y catalizadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}(x)$.

Los catalizadores que en este trabajo se prepararon se usarán para las reacciones de hidrot ratamiento (Hidrodesulfuración HDS, hidrodesnitrogenación HDN e hidrogenación HYD); tales catalizadores contendrán una fase metálica a base de tungsteno y níquel (W, Ni) soportados sobre una matriz de óxidos mixtos a base de alúmina y titania ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$), a esta matriz de soporte mixto se le modificará con cantidades variables de fósforo que se incorporará a través de una impregnación de ácido fosfórico (H_3PO_4), las cantidades de fósforo adicionadas serán de 0,0, 1,5 y 2,0 % en peso de P atómico.

3.2 El método de preparación Sol-Gel.

El método de preparación de soportes catalíticos que se usará en este desarrollo experimental es el de la ruta sol-gel, que es hoy día, una de las técnicas preferidas en la síntesis de soportes y catalizadores debido a que tiene en su metodología de aplicación, diferentes grados de libertad que le permiten maniobrar variables de operación para generar un producto de síntesis que se ajuste a las necesidades requeridas. Las etapas involucradas en la aplicación del método sol-gel en la síntesis de soportes catalíticos son:

- Mezcla del o los precursores en solución no acuosa.
- Hidrólisis de la solución por la incorporación de agua en la mezcla.
- Reacción de condensación para formar las cadenas poliméricas.
- Envejecimiento y maduración del gel.
- Filtrado y lavado.
- Secado y calcinado para formar los óxidos.

3.2.1 Mezcla de los precursores en solución no acuosa.

Cuando se quiere sintetizar algún compuesto inorgánico por la ruta sol-gel, es necesario que se parta de algún precursor que contenga la estructura básica para este propósito, es posible de esta manera programar la síntesis de mezclas en proporciones controladas, también es posible observar el efecto del precursor sobre la estructura final del producto terminado.

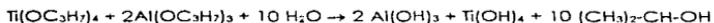
En particular, en este trabajo de desarrollo se sintetizaron soportes catalíticos de la mezcla de óxidos de titanio y de aluminio, los compuestos de partida como precursores fueron el isopropóxido de aluminio (IPA) y el isopropóxido de titanio (IPT), como medio de disolución se utilizará alcohol n-propílico.

Se prepararán 2 series de soportes mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; en la serie denominada 1, se usaron cantidades de IPT e IPA para tener una relación molar $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ de 0.5, y en la serie 2 de relación molar de 0.95.

3.2.2 Hidrólisis de la solución por incorporación de agua.

El segundo paso en la preparación de la mezcla de óxidos de titanio y aluminio es la hidrólisis por adición de agua. En esta etapa, los isopropóxidos (ésteres metálicos) sustituyen sus radicales orgánicos por grupos hidroxilo. Es frecuente que en esta etapa previa a la formación de geles en solución, se haga uso de un agente modificador, esto tiene como objetivo alterar la velocidad de la polimerización posterior a la hidrólisis o la de regular y controlar la porosidad y el área superficial del soporte (11-15). Para este estudio, el agua incorporada a la solución de isopropóxidos será modificada agregando carbonato de amonio, también pueden usarse compuestos poliméricos que pueden de manera similar controlar la estructura final de los óxidos de titanio y aluminio.

La reacción que ejemplifica el proceso de hidrólisis es:



3.2.3 Reacción de condensación para la formación de las cadenas poliméricas.

En este paso, los hidróxidos de aluminio y de titanio, reaccionan entre ellos a través de la formación de enlaces de tipo M-O-M, donde M puede ser Ti o Al, aquí es donde el proceso es altamente sensible a las variables de operación tales como: la agitación, temperatura, cantidad y tipo de disolvente (en este caso se usará el alcohol n-propílico), así como del pH que influye en la velocidad de polimerización. En este trabajo se mantendrán condiciones de temperatura ambiente con pH=9 y agitación lenta durante 24 horas.

3.2.4 Envejecimiento y maduración del gel.

En este proceso posterior al de condensación, se presupone todavía la existencia de reacciones de condensación así como de etapas de reacomodo de las especies por reacciones de disolución y reprecipitación, en esta etapa nuestro gel se separará de la solución alcohólica que le dio origen y se presentará la evaporación del alcohol y de agua que se mantienen en la red polimérica, empezando a aparecer transformaciones de fase incluyendo cristalización.

3.2.5 Filtrado y lavado.

El gel formado, se filtra y lava con 500 ml de agua desmineralizada sobre papel filtro Watman No. 40. Posteriormente al lavado, se procederá a filtrar al vacío durante 24 horas.

3.2.6 Secado y calcinado.

Después de transcurrido las 24 horas de filtrado al vacío del gel, este se dispondrá en una estufa a 100 °C para retirar el exceso de agua y alcohol que se mantuvieran atrapado en la red del gel. En este proceso no se es térmicamente severo, por lo que no se altera las disposiciones de la red polimérica formada en la etapa de filtrado.

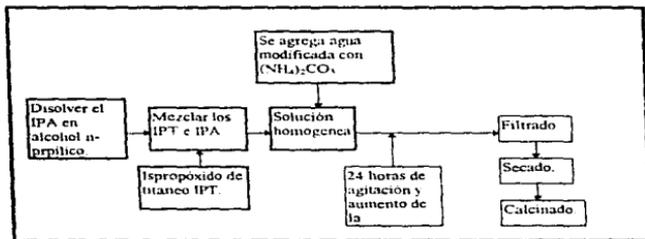
El proceso de calcinación proporciona la transformación del gel como una mezcla molecular de hidróxidos de titanio y aluminio a la de una mezcla molecular de los óxidos metálicos correspondientes. Es en este proceso donde variables como la temperatura de calcinación, o el tiempo de calcinado, influyen en parámetro como la cristalinidad, área superficial específica, y porosidad del óxido mixto (11). Para nuestro fines se tratará al gel preparado por un programa de calcinación formado por una rampa de temperatura de 25 °C a 450 °C a una velocidad de 10 °C/min., al alcanzar los 450 °C se mantuvo esta condición por 24 horas, después del cual se enfría la mufla y se obtiene el producto final como una mezcla molecular de óxidos de titanio y aluminio (TiO₂-Al₂O₃). En este momento la síntesis del soporte catalítico se concluye y este se dispone en un porta muestra colocado en un desecador al vacío para su uso posterior.

La reacción que muestra el proceso de calcinación es:



En la figura 1-III se muestra un esquema del procedimiento de preparación de los soportes mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 1-III.

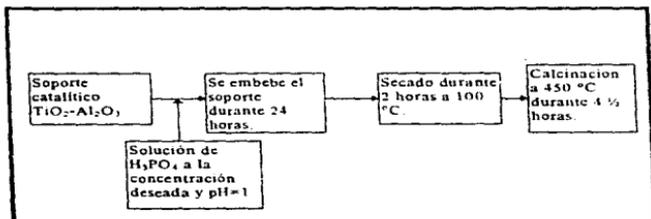


3.3 Impregnación de fósforo.

Los soportes catalíticos una vez preparados, son impregnados con una solución de ácido fosfórico a una concentración tal para lograr que se tengan cantidades de fósforo atómico en proporciones de 0.0, 1.5 y 2.0 por ciento en peso con respecto al soporte de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ una vez modificado. Aquí el método de incorporación de P a la superficie del soporte catalítico se le conoce con el nombre de "impregnación por volumen de poro"; donde por conocimiento de la fracción volumétrica vacía por unidad de masa de soporte, se tiene el volumen de solución necesario para mojar exactamente todo el soporte con una solución de H_3PO_4 que contenga la concentración requerida de P; esta medida no es exacta y en general se usa un pequeño exceso de agua.

El primer paso en el proceso de Impregnación de los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con ácido fosfórico es el de preparar la solución con la concentración de P adecuada, luego el soporte es esparcido en una caja pétri y se embebe con la solución preparada de H_3PO_4 , dejándose reposar por 24 hrs. a temperatura ambiente, transcurrido ese tiempo se pasa a la estufa donde permanecerá el soporte impregnado por un periodo de 2 horas a una temperatura de 100°C , después se dispone el soporte seco en cápsulas de porcelana y se introducen en la mufla donde serán calcinados con un programa de temperatura de 25°C a 450°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, después de alcanzar dicha temperatura se mantendrá por un tiempo de $4\frac{1}{2}$ horas más, después se deja enfriar el equipo a temperatura ambiente y se disponen los soportes de óxidos mixtos modificados con fósforo $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}(x)$ con $x=0,0, 1,5$ y $2,0$ % p de P, en portamuestras dentro de un desecador al vacío para su uso posterior. En la figura 2-III se muestra un esquema que ilustra el proceso de impregnación de fósforo sobre los soportes sintetizados previamente.

Figura 2-III.

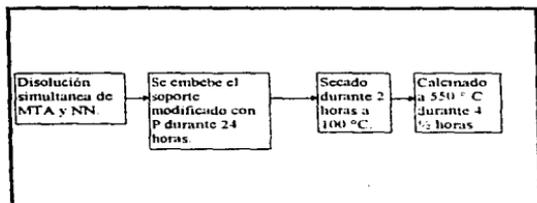


3.4 Impregnación de Ni y W.

Este es el último paso en la preparación de los catalizadores, la impregnación de tungsteno (W) y de níquel (Ni) en el soporte de óxidos mixtos modificados $TiO_2-Al_2O_3-P(x)$. La impregnación se llevó a cabo igualmente por el método de "impregnación por volumen de poro", la incorporación de W y Ni se hará de manera simultánea, esto es, que se preparará una misma solución que contenga sales de W y de Ni en cantidades adecuadas para lograr cierto porcentaje en peso (cantidades nominales en $at./nm^2$) de los óxidos de NiO y de WO_3 . De igual manera que en la impregnación de P, el primer paso consiste en preparar una solución con las sales de W (Metatungstato de amonio MTA) y de Ni (Nitrato de níquel hexa hidratado NN) en una proporción tal que tuviera las cantidades precisas de Ni y W en un volumen adecuado que mojará perfectamente al soporte $TiO_2-Al_2O_3-P(x)$ esparcido en una caja petri, donde se embeberá con la solución y se dejará madurar durante 24 horas, después se dispone del soporte modificado conteniendo Ni y W en una estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, para traspasarse después a unas cápsulas de porcelana para introducir las a la mufla donde se calcinarán con un programa de temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, después del cual se mantendrá a esa temperatura por un tiempo de $4\frac{1}{2}$ horas, pasado el tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente y se disponen los catalizadores $NiW/TiO_2-Al_2O_3-P(x)$ en un portamuestras dentro de un desecador al vacío para su uso posterior.

En la figura 3-III se muestra el esquema que ejemplifica el proceso de incorporación de Ni y W a los soportes previamente modificados con fósforo.

Figura 3-III.



3.5 Técnicas de caracterización y equipos.

A continuación se hace una breve explicación de las técnicas analíticas empleadas en esta tesis para la caracterización de los soportes y catalizadores preparados, así como la información que se puede adquirir de ellas.

3.5.1 Área (BET).

En esta técnica se caracterizan propiedades sumamente importantes para la evaluación de nuestros catalizadores soportados. La información que nos reporta esta técnica de caracterización son: área superficial específica, el diámetro de poro y volumen de poros promedio, así como la distribución de volumen de poro.

La importancia de tener área superficial grande es obvia, puesto que las reacciones químicas se llevan a cabo en la superficie del catalizador, donde tenemos incrustados los metales activos que catalizan las reacciones de

hidrotratamiento; así a mayor área expuesta mayor la capacidad del sistema catalítico para procesar grandes cantidades de reactivo.

El método clásico para determinar el área superficial de un material poroso sólido consiste en el uso de un aparato donde se pueda medir el volumen de un gas adsorbido (N_2) en función de la presión del sistema (entre 0 y 1 atm.) y donde la temperatura es del orden de la temperatura normal de ebullición del gas adsorbido. De los datos resultantes de vol. vs. P, se obtiene una isoterma de adsorción, ahora se hace uso de la ecuación de adsorción en multicapas propuesta por *Brounauer-Emmett-Teller* (BET):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{(C-1)P}{cVm P_0}$$

en esta ecuación se aprecia que una gráfica de $P/V(P_0 - P)$ en función de P/P_0 debe corresponder a una línea recta que extrapolada hasta $P/P_0=0$ nos da la ordenada al origen I.

$$I = \frac{1}{VmC} \quad \text{a} \quad \frac{P}{P_0} = 0$$

y la pendiente de la recta :

$$m = \frac{c-1}{VmC}$$

con estas dos ecuaciones se resuelve para el volumen de gas adsorbido correspondiente a la monocapa molecular

$$V_m = \frac{1}{I + S}$$

El volumen V_m puede convertirse fácilmente al número de moléculas adsorbidas. Sin embargo, para determinar el área cubierta, es necesario seleccionar el valor del área cubierta por molécula adsorbida. Si esta área por molécula es α , el área superficial total está dada por la ecuación:

$$S_g = \left(\frac{V_m N_o}{V} \right) \alpha$$

$N_o = 6.023 \times 10^{23}$ moléculas/mol

$V =$ volumen molar

$V_m =$ volumen adsorbido en la monocapa.

aproximadamente $\alpha = 1.09 \left(\frac{M}{N_o \rho} \right)$

para N_2 a $-195.8^\circ C$

$\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

$\alpha = 16.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \rightarrow 16.2 \text{ \AA}^2$.

Esta técnica también nos da información de la distribución del volumen de poros. Este parámetro es bien importante por que las reacciones sobre la superficie del sistema catalítico se llevan a cabo en gran medida en el sistema de túneles del soporte, por ende, no solo es necesario que se tenga porosidad,

si no que el tamaño de esos poros sean los adecuados para permitir el libre acceso a ellos y efectuar las reacciones catalíticas que se proponen. Por esto, el conocer la distribución del volumen de poros da información muy valiosa.

Ahora se debe aclarar que el sistema de túneles y de hendiduras del soporte catalítico dista mucho de ser descrito por poros por que éstos guardan una geometría compleja y desordenada, por esto se ha adoptado un modelo simplificado de la estructura de los poros como si esto fueran cilindros, de esta manera, la distribución de volumen de poros se hace en función del radio a de los poros tomados en cuenta como cuerpos cilíndricos.

La prueba necesaria para generar una distribución de volumen de poro se hace de forma paralela a la determinación del área superficial con adsorción de nitrógeno. Entonces, a medida que se continúa con el experimento de adsorción de nitrógeno a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples, y en última instancia, las capas adsorbidas son suficientemente gruesas para recubrir los poros completamente, entonces la subsecuente acumulación de nitrógeno resultará en una condensación capilar; puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño del capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños. La condensación será completa, esto es, $P/P_0 \rightarrow 1$, cuando la totalidad de la región de espacios vacíos esté llena de nitrógeno condensado. Ahora, si la presión se reduce una cantidad pequeña, se evaporará un poco de nitrógeno del menisco formado en los poros más grandes. Los poros que queden vacíos de condensado por este proceso, serán aquellos en los que la presión de vapor del nitrógeno sea mayor que la presión seleccionada. La ecuación de *Kelvin* (1) proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco del líquido. Puesto que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie y, por consiguiente, no está presente como condensado capilar, la

relación de *Kelvin* debe corregirse con respecto al espesor δ de las capas adsorbidas. Con esta corrección, el radio del poro queda expresado en función de la relación de presión de saturación (presión de vapor en el poro, p , dividida entre la presión de vapor normal, P_o) por tanto:

$$a - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos \theta}{RgT \ln(P / P_o)} \quad (1)$$

V_1 = vol. molar de N_2 .

σ = tensión superficial

θ = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

Una forma regularmente usada para δ en función de P/P_o es, la forma de *Wheeler* (2).

$$\delta(A) = 9.52 \left(\log \frac{P}{P_o} \right)^{-\frac{1}{n}} \quad (2)$$

para el nitrógeno a $-195.8^\circ C$:

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

por tanto, para determinado valor de P/P_o , las ecuaciones anteriores dan el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Por tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de P/P_o , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios, la diferenciación de la curva para un volumen de poro acumulativo en función del radio proporciona la distribución de volumen de poro.

La técnica se implementó en un equipo automático marca micromeritics™ ASAP-2000 operado por computadora.

Los pasos a seguir en el análisis de la muestra son:

- Pesar 0.25 gr. aproximadamente (soporte o catalizador), y disponerla en un porta muestra especial de cuarzo previamente pasado.
- Esta muestra se somete a un tratamiento térmico para limpiar la superficie antes de efectuar el análisis. El tratamiento térmico consiste en una rampa de 25 °C a 250 °C, a una velocidad de 5 °C/min. después del cual se mantiene durante un periodo de ½ hora aproximadamente. De manera paralela se forma una atmósfera inerte de argón por múltiples adiciones y vaciados de dicho gas durante la etapa de tratamiento térmico.
- El equipo determina cuando la muestra está lista. Por recomendación del fabricante, la muestra continúa al vacío durante por lo menos 2 hrs. más.
- Una vez terminada el tratamiento de limpieza, se coloca la muestra en el puerto de análisis donde se sumerge el portamuestra en nitrógeno líquido y de manera automática el equipo genera un reporte.

3.5.2 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica de caracterización fisicoquímica de los sólidos empleados en la catálisis heterogénea destaca por su versatilidad.

Los rayos X tienen longitudes de onda en el rango de Armstrong, son suficientemente energéticos para penetrar sólidos y son ampliamente usados para identificar la estructura. Los rayos X son usados para identificar fases cristalinas, para monitoriar la cinética (en sólidos) y la estimación del tamaño de

partícula. Un uso atractivo es aquel en la que la técnica se puede aplicar in situ para reacciones de estado sólido.

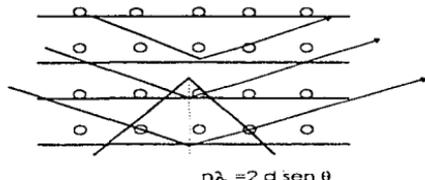
En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa provoca dispersión. Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de una cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersados debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la onda de la radiación. El resultado es difracción.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión (figura 4-III). Los requerimientos para la difracción son : 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y 2) los centros de dispersión deben estar distribuidos espacialmente en una forma muy regular.

El patrón de difracción de rayos X para una muestra en polvo es medido con una fuente estacionaria de rayos X (usualmente la línea de absorción Cu $K\alpha$) y un detector móvil, el cual registra las intensidades de la radiación difractada como una función del ángulo incidente (2θ) y el haz difractado. Cuando se trabaja con muestras pulverizadas, una imagen de las líneas de difracción se genera debido a que una pequeña fracción de las partículas se

encuentran en una orientación tal que el haz incidente es perpendicular a un plano de la red cristalina que genere interferencia constructiva.

Figura 4-III.



λ es la longitud de onda de los rayos X

d es la distancia interplanar entre en una familia de planos paralelos de la red cristalina.

θ es el ángulo de incidencia de los rayos X .

n es un entero llamado orden de reflexión

La difracción de rayos X es la dispersión elástica de fotones de rayos X por los átomos en una latiz periódica. La dispersión monocromática de rayos X que están en fase dan interferencia constructiva.

Ahora, a partir de los compuestos de los que están formados nuestros soportes y catalizadores, esperamos encontrar alguna de las siguientes señales ordenadas en la tabla I-III.

Tabla 1-III.

Componente	2θ	I/I _o	d[Å]	(hkl)	Tarjeta
F-Al ₂ O ₃ Cúbico aa=7.924	66.76	100%	1.4	440	29-63
	46.54	80%	1.95	400	
	37.5	65%	2.39	311	
	31.93	45%	2.8	220	
	30.49	40%	2.98	202	
γ-Al ₂ O ₃ Hexagonal aa=5.57 ca=8.64	67.03	100%	1.395	200	13-373
	42.6	50%	2.12	202	
	37.27	50%	2.41	200	
	46.28	30%	1.94	104	
31.02	25%	2.48	063		
F-Al ₂ O ₃ Cúbico aa=8.046 est. espinela	37.0	100%	2.427	311	10-339
	44.99	65%	2.013	400	
	65.53	60%	1.4332	440	
	59.66	30%	1.5465	410	
	32.07	20%	4.65	111	
TiO ₂ anatasa Tetragonal aa=3.7852 bo ca=9.5139	25.28	100%	3.52	101	21-1272
	48.05	35%	1.892	200	
	37.8	20%	2.378	004	
	53.89	20%	1.5999	102	
55.05	20%	1.6565	211		
TiO ₂ rutilo Tetragonal aa=4.5933 bo ca=2.9592 A	27.42	100%	3.25	110	21-1276
	54.32	60%	1.5974	211	
	36.08	50%	2.487	101	
	41.22	25%	2.188	111	
56.64	20%	1.6237	220		
WO ₃ Ortorrombico aa=7.384 bb=7.512 cc=3.846	25.68	100%	3.85	001	20-1324
	24.68	95%	3.59	200	
	23.7	65%	3.75	020	
	34.02	50%	2.533	202	
	33.33	35%	2.686	021	
NiWO ₄ Monoclinico aa=4.6 bb=5.665 cc=4.912	30.92	100%	2.869	111	15-753
	36.57	40%	2.455	002 001	
	54.62	40%	1.5708	202 221	
	24.62	25%	3.57	110	
	23.26	35%	3.71	011	
WO ₃ Monoclinico aa=7.287 bb=7.533 cc=7.688 β=93.91	24.38	100%	3.648	200	24-746A
	23.58	96%	3.769	020	
	34.18	68%	2.421	200 202	
	50.06	20%	1.8240	400 140	
	26.59	19%	3.349	120	
WO ₃ Triclinico aa=7.3 bb=7.52 cc=3.843 a=β=50 β=90.56	24.36	100%	3.65	200	20-1323
	23.14	80%	3.54	001	
	23.64	65%	3.76	020	
	33.67	30%	2.587	201	
	33.62	30%	2.600	021	
WO ₃ Tetragonal aa=5.3 b ca=3.83	23.77	100%	3.74	110	18-1417
	34.6	80%	2.65	200	
	54.93	60%	1.87	310	
	60.45	50%	1.53	311	
38.37	30%	1.98	220		
NiO Hexagonal aa=2.954 bo ca=7.236	43.29	100%	2.088	012	22-1189
	37.24	60%	2.412	101	
	62.66	35%	1.477	110	
	62.98	35%	1.476	104	
75.36	18%	1.260	113		

3.5.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

La DRS es una técnica espectroscópica que nos da información promedio del estado de valencia y tipos de coordinaciones en que se encuentran los metales de transición depositados en nuestros catalizadores; el objetivo al aplicar la técnica de DRS es el de obtener un espectro de absorbancia contra longitud de onda el cual se interpreta de acuerdo a la aparición o desaparición de picos de absorción a determinadas longitudes de onda, de manera similar a la espectroscopía de absorción. en DRS se prueba una muestra sólida de soporte o catalizador comparándola contra un *patrón o línea base*, en nuestros experimentos para los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(x) se usaron como referencias, al soporte catalítico de TiO₂-Al₂O₃-P(x) correspondiente al mismo contenido de P, de esta manera se trata de separar los efectos del soporte, y en principio, observar solamente el estado electrónico de los metales de transición. También se hicieron los estudios de DRS sobre los soportes catalíticos TiO₂-Al₂O₃-P(x), donde se tomo como *línea base* al sulfato de bario (BaSO₄) (9).

Dentro del estudio de DRS, es común interpretar los espectros en función de la absorbancia, la transmitancia, 1-absorbancia, etc. Una forma alternativa de representar la funcionalidad de reflectancia, es haciendo uso de la teoría de *Schuster-Kubelka-Munk*; cuya ecuación es:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Donde R_{∞} es la intensidad de luz reflejada por la muestra dividida entre la luz reflejada por el patrón o línea base.

En resumen, se puede decir que la función SKM es similar a la absorbancia, solo que la primera hace una acentuación de las curvas obtenidas haciendo más visible cualquier diferencia.

La obtención de los espectros de absorción se llevó a cabo en un equipo marca Varian TM, modelo Qery-UV-NIR-VIS, donde se contaba con una adaptación para espectroscopia de estado sólido, los preparativos de la muestra para su análisis son los siguientes:

- Se pulveriza finamente la muestra (0,5 gr. aprox.) de catalizador o soporte, así mismo se debe pulverizar la muestra que funcionará como *patrón*.
- En dos porta muestras especiales con ventanas de cuarzo se depositan separadamente la muestra y el patrón.
- Se hace un barrido en longitudes de onda entre 200 y 1000 nm registrándose la absorción del patrón primeramente, esta curva queda grabada en la computadora como la línea base.
- Ahora se procede a analizar la muestra en cuestión, haciendo el mismo barrido que para la *línea base*, al momento de iniciar el barrido la absorción obtenida se corrige de manera automática por *la línea base*. Los espectros así encontrados son almacenados en forma de tablas que son transportadas a disquetes para su tratamiento posterior.

3.5.4 Microscopía electrónica (HRTEM).

La microscopía electrónica de transmitancia de alta resolución (HRTEM) es una técnica física que nos permite ver a escala atómica (nm), la microestructura de nuestros catalizadores en la superficie del soporte. Debido a que esta técnica se basa en la formación de una imagen de la superficie por la información que proviene de los electrones dispersados de la muestra al ser

bombardeada con un haz de electrones de alta energía, la imagen resultante puede servir para distinguir los diferentes tipos de compuestos cristalinos en la superficie, donde podrían ser visibles diferentes fases cristalinas por ejemplo : WS_2 , TiO_2 , $AlPO_4$ entre otras; dando la posibilidad de asignar directamente las distancias interplanares y las caras expuestas de forma perpendicular a la superficie del soporte. Por esto, esta técnica puede revelar la presencia de cristales muy pequeños que no fueron detectados por la difracción de rayos X, también, debido a que es posible observar los arreglos cristalinos del metal activo WS_2 (tamaño y apilamiento) es frecuente en el estudio de catalizadores, el hacer un recuento estadístico en cuanto a los agregados cristalinos, esto es: ¿Cuántos cristallitos se encuentran apilados paralelamente y de que tamaño son tales apilamientos?, para poder contestar estas preguntas se hace una observación exhaustiva de las diferentes micrografías sobre un mismo catalizador y se procede a hacer una gráfica de la distribución de apilamientos y longitudes en su frecuencia, y esta información se correlaciona de forma casi inmediata a las pruebas de actividad catalítica. Los parámetros promedio de longitud L y apilamientos N para cada catalizador son:

$$\bar{L} = \frac{\sum n_i * L_i}{\sum n_i} \quad \text{y} \quad \bar{N} = \frac{\sum n_i * N_i}{\sum n_i}$$

n_i : número de especies o grupos con características L o N_i .

L_i : longitud del elemento i .

N_i : apilamiento del elemento i .

Por otro lado, para poder obtener una imagen clara de los catalizadores aquí manejados, es necesario que nuestro metal activo, se encuentre en su forma reducida como sulfuro (WS_2), de otra manera, la micrografía no se revelaría de manera que se pudieran identificar los cristales de W sobre el

soporte. Por lo tanto, el primer paso para utilizar la HRTEM, es sulfurar nuestros catalizadores de su forma oxidada haciendo uso de un equipo de sulfuración, las condiciones y el procedimiento de la sulfuración son:

- Pesar 0.1 g de catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(x) y disponerlo en un reactor de vidrio.
- Hacer pasar un flujo de N₂ 30 ml/min. y calentar el reactor hasta alcanzar 400 °C.
- Cerrar el flujo de N₂ y abrir el de la mezcla H₂S/H₂ a 20 ml/min. manteniendo la temperatura en 400 °C durante 4 horas.
- Después de mantener el catalizador en el ambiente reductor durante 4 horas, se cierra el flujo de la mezcla H₂S/H₂ y nuevamente se pasa el flujo de N₂ desconectando la fuente de calor permitiendo enfriar hasta temperatura ambiente.
- Se debe contar con un recipiente con una atmósfera inerte de argón para transvasar nuestro catalizador sulfurado a un portamuestra que se sellará para evitar contacto con oxígeno. De esta manera la muestra está lista para enviarse a analizar a HRTEM donde se le aplicará un procedimiento especial para su manejo.

3.5.5 Reducción a temperatura programada (TPR).

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica fisicoquímica que permite monitorear el curso de la reducción de una muestra de catalizador mientras se somete a un programa controlado de temperatura.

La técnica consiste en monitorear el flujo de H₂ a la entrada de un reactor y compararla con la de salida; haciendo uso de las propiedades conductimétricas del gas, el equipo es calibrado previamente para mantener un estado de referencia que nos permita cuantificar la cantidad de H₂ que

intervino en alguna reacción de reducción. De esta forma, se genera un termograma de la forma señal-conductimétrica vs. tiempo (temperatura) donde el área bajo la curva (su integral en todo el tiempo de uso) es igual al H_2 consumido, estos termogramas dan información debido a la aparición de picos a ciertas temperaturas, la intensidad, anchura, número y corrimiento de estos picos, nos da idea acerca de la influencia de los componentes de los catalizadores y las diferentes especies reducibles que se encuentran en ellos. Esta técnica es muy poderosa y su interpretación es en base al conocimiento de las reacciones de reducción más probables (termodinámica y cinéticamente hablando) que se lleven a cabo de acuerdo a las especies que contengan nuestros catalizadores. Estas reducciones se manifestaran por picos en un termograma, donde la integral de los mismos da información acerca del número relativo de tal especie en el catalizador, aun, que la interpretación puede no ser tan directa por que pueden existir diferentes conformaciones cristalinas de una misma especie oxidada que difieran en su temperatura de reducción haciendo que el análisis sea menos preciso o más confuso.

Los pasos a seguir en la técnica son:

- Pesar 0,25 gr. de catalizador y disponerlo en un reactor de cuarzo especial para el análisis de TPR.
- Se somete a un proceso de limpieza, haciendo pasar un flujo de argón y con el uso de una rampa de temperatura de 25 °C a 500 °C con una velocidad de 2 °C/min.
- Se cierra el flujo de argón y se desconecta la fuente térmica, se deja enfriar a temperatura ambiente con un flujo de N_2 .
- Se inicia el programa de temperatura de 25 °C hasta 1000 °C a una velocidad de 5 °C /min., se usa un flujo de H_2 de 25 ml/min.

- Al mismo tiempo se enciende el detector y el ploter para graficar el termograma.

3.5.6 Acidez (Titulación con n-butil amina).

La titulación con n-butil amina es una prueba para determinar la acidez total en catalizadores sólidos, la acidez total da el número de sitios ácidos totales (sitios Lewis y Brönsted) en la superficie del material sólido. Para efectuar esta prueba, se toman 0.25 gr. de catalizador o soporte y se le agregan 50 ml de acetonitrilo como medio de suspensión en lugar de usar agua; en este momento se mantiene en agitación por 3 horas introduciendo un electrodo de plata-cloruro de plata que mida el potencial del ambiente que circunda al electrodo. Al cabo del periodo de agitación, se empieza la titulación con n-butil amina 0.025 M agregando 0.2 ml cada 3 minutos y registrando una curva potenciométrica de E (mV) vs. ml. de n-butil amina agregados, la determinación del punto final de la titulación se tomó como la observación de 3 medidas que muestren el mismo valor de potencial.

Otro parámetro a tomar en cuenta dentro de la prueba con n-butil amina, es la fuerza de máxima acidez: MFA., esta, es el valor del potencial E (mV) observado antes de iniciar la titulación, después de transcurrido las 3 horas de agitación y es donde el potencial medido alcanza un valor máximo.

CAPITULO IV

4.1 Preparación de soportes y catalizadores.

Utilizando los métodos de preparación de soportes por la ruta sol-gel, y los métodos de impregnación de P, Ni y W mostrados en el capítulo III y en el apartado A del apéndice, se procedió a la síntesis de dos series de soportes y catalizadores. La denominada serie 1, la cual consiste de soportes y catalizadores con relación molar de X_{TiO_2} de 0.5, y la serie 2, con relación molar X_{TiO_2} de 0.95 tanto en soportes como en catalizadores. La tabla 1-IV muestra la nomenclatura asociada a cada preparación así como las cantidades nominales de cada componente en el mismo.

Tabla 1-IV.

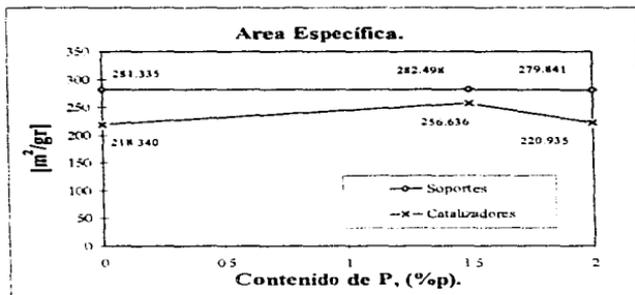
Nombre	X_{TiO_2} en el soporte	Fósforo [% p]	Ni [at./nm ²]	W [at./nm ²]
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(0.0)	0.5	0.0	0.0	0.0
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(1.5)	0.5	1.5	0.0	0.0
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(2.0)	0.5	2.0	0.0	0.0
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(0.0)	0.5	0.0	1.19	2.54
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(1.5)	0.5	1.5	1.19	2.54
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(2.0)	0.5	2.0	1.19	2.54
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(0.0)	0.95	0.0	0	0
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(1.5)	0.95	1.5	0	0
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(2.0)	0.95	2.0	0	0
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(0.0)	0.95	0.0	5.16	10.97
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(1.5)	0.95	1.5	5.16	10.97
NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(2.0)	0.95	2.0	5.16	10.97

4.2 Resultados de caracterización en soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}(x)$ y catalizadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}(x)$ con relación molar $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Al})=0.5$, (serie 1).

En los siguientes párrafos se describen los resultados encontrados en cada una de las técnicas de caracterización, al término de esto se discutirán de manera general a la luz de los resultados globales.

4.2.1 Área (BET).

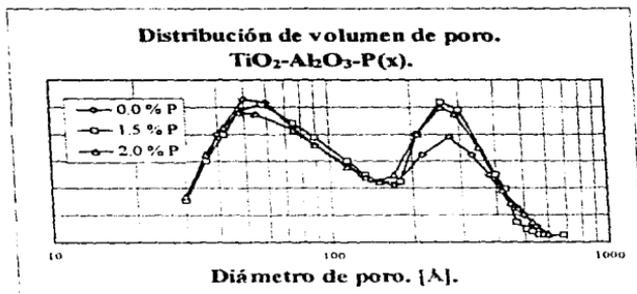
Figura 1-IV.



En la figura 1-IV se muestran los resultados de área específica expresada en m^2/gr . de muestra para los soportes y catalizadores de la serie 1. Podemos observar que el efecto del fósforo sobre los soportes es nulo en lo que respecta

a este parámetro, en los catalizadores se observa un máximo de área para la muestra con un contenido de 1.5 % p de fósforo, este hecho fue confirmado por una repetición de la prueba, por lo que el dato es válido. Por otro lado se tiene que los valores de área específica para los soportes, son siempre mayores a los de los catalizadores a igual contenido de fósforo, este efecto es debido a la presencia de W y Ni en la superficie que taponan los poros disminuyendo de esta forma el área expuesta. El descenso de área provocado por la adición de W y Ni en los soportes para cada pareja soporte-catalizador con igual cantidad de fósforo son: 0.0 % P-22.39 %, 1.5 % P-9.15 % y 2.0 % P-21.04 %.

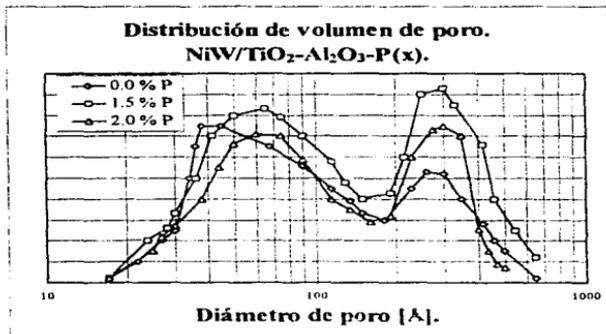
Figura 2-IV.



En la figura 2-IV se encuentran graficadas las distribuciones de volumen de poro para los soportes TiO₂-Al₂O₃-P(x) de la serie 1. Observamos que el soporte sin P muestra menor cantidad de poros grandes (200-550 Å) con

respecto a los soportes con 1.5 y 2.0 % en p de P. Para estos últimos, tenemos unas distribuciones equivalentes de macro y micro poros en las regiones de 55 y 265 Å. Por lo que el fósforo aumenta la cantidad de poros de diámetros grandes en estos soportes.

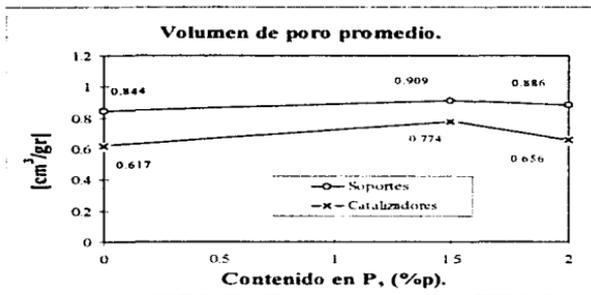
Figura 3-IV.



En la figura 3-IV se muestra la distribución de volumen de poro en función del diámetro de poro para la serie de catalizadores con fracción molar $X_{P_2O_5}=0.5$. Podemos observar que el catalizador libre de fósforo muestra menor cantidad de macroporos con respecto a los microporos, mientras los catalizadores con 1.5 y 2.0 % p de P tiene cantidades equivalentes de ambos. También debe mostrarse que la microporosidad en los catalizadores con 1.5 y 2.0 % p de P

manifiestan un corrimiento de su distribución hacia poros de diámetros mayores, por lo que el efecto del fósforo se manifiesta en un incremento de la macroporosidad, esto es, la cantidad de poros de diámetros mayores, así como el recubrimiento de los microporos.

Figura 4-IV.

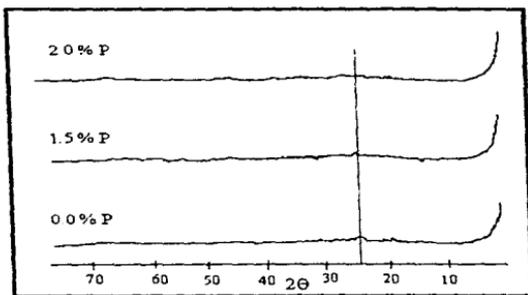


En la figura 4-IV se grafican los resultados del análisis de BET para el volumen de poro promedio en los soportes y catalizadores de la serie 1. Para los soportes tenemos que el efecto del fósforo es muy ligero y el valor del volumen de poro promedio se mantiene. En los catalizadores, de nuevo se tiene un máximo para la muestra con 1.5 % p de fósforo. Por otro lado se tiene que los valores de volumen de poro promedio en soportes son mayores que en catalizadores, esto es explicable por la presencia de W y Ni en los catalizadores, los cuales cubren los poros y reducen la fracción de espacios vacíos dentro del complejo de túneles que dan mayor volumen al soporte figuras 2, 3-IV. El

descenso de volumen de poro promedio para cada pareja soporte-catalizador con igual contenido de fósforo son: 0.0 % P-26.89 %, 1.5 % P-14.85 % y 2.0 % P-25.95 %.

4.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

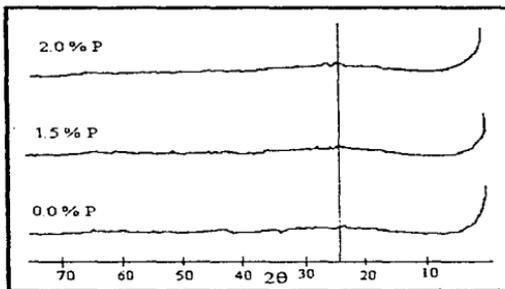
Figura 5-IV.



En la figura 5-IV se muestran los espectros resultantes del estudio de difracción de rayos X (DRX) en los soportes de la serie 1. El hecho destacable es la no cristalinidad que presentan estas preparaciones, apenas aparece un avisamiento del pico en 25.5 (2θ) que corresponde al plano (101) de la fase anatasa con una distancia interplanar de 3.52 Å. La falta de cristalinidad se

atribuye a la composición de estos soportes así como al método mismo de preparación.

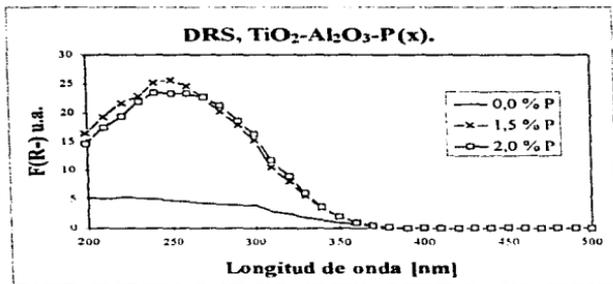
Figura 6-IV.



En la figura 6-IV se tienen los espectros del estudio de difracción de rayos x (DRX) en los catalizadores de la serie 1. De nuevo, no se alcanza a distinguir una cristalinidad definida al igual que en los soportes correspondientes en la figura 5-IV. Los metales depositados no alcanzan tamaños de agregación lo suficientemente grandes (mayores a 20 nm) como para que se resuelvan picos definidos, por lo que no se puede observar algún efecto del fósforo por lo menos en esta prueba.

4.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

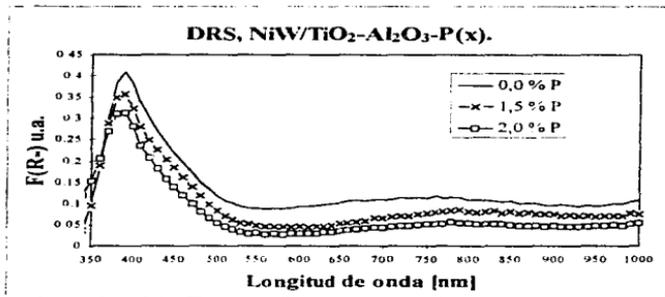
Figura 7-IV.



En la figura 7-IV se encuentran los espectros resultantes de la reflectancia difusa expresada en la función SKM para los soportes de la serie 1. Se observa que el soporte con un contenido del 0.0 % p de fósforo muestra la menor intensidad, las muestras con 1.5 y 2.0 % p de P muestran intensidades similares siendo máxima la del soporte con 1.5 % p de fósforo. La banda de transferencia de carga ($\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ y $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$) alcanza su valor de intensidad máximo en alrededor de los 250 nm empezando desde los 350 nm. Por lo tanto, la adición de fósforo modifica de manera importante las interacciones metal ligando provocando una mayor intensidad en las bandas de transferencia de carga para los soportes modificados. Dicha banda parece correrse a mayores

longitudes de onda a medida que el contenido de fósforo aumenta de 1.5 % p a 2.0 % p en P. La línea base para este resultado fue la del sulfato de bario.

Figura 8-IV.



La figura 8-IV muestra los espectros encontrados para la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en los catalizadores de la serie 1. Podemos observar la existencia de una banda de absorción en 392 nm para todos los catalizadores, esta banda se reporta como resultado de transiciones electrónicas de tipo d-d de la especie Ni^{2+} en coordinación octaédrica [O] en la forma de NiO o $NiWO_4$ (5,9,36,49¹). El efecto del fósforo sobre esta banda es el de disminuir su intensidad a medida que incrementamos la cantidad de fósforo ; además, provoca un ligero corrimiento del máximo de absorción de cada catalizador hacia longitudes de onda menores. En el catalizador con 1.5 % p de fósforo se muestra un hombro apenas en formación alrededor de los 460 nm, pero desaparece o es cubierto en el catalizador con 2.0 % p de P. No se

observan otro tipo de bandas definidas como para suponer la existencia de Ni^{2+} en coordinación tetraédrica, por tanto, el Ni solo se encuentra en coordinación octaédrica. Estos espectros se tomaron usando como línea base el soporte correspondiente al mismo contenido de fósforo. Cabe mencionar que no se registró la presencia de la banda de transferencia de carga de $W^{6+} \leftarrow O^{2-}$ que se debería encontrar entre los 280 nm y 300 nm.

4.2.4 Microscopía electrónica (HRTEM).

En la figura 9-IV se muestra una micrografía de uno de los catalizadores (0,0 % P) de esta serie en estado sulfurado, de esta micrografía se observan claramente bandas típicas que representan al plano basal de las estructuras WS_2 con una distancia interplanar de 6,18 Å. Estas estructuras aparecieron bien dispersadas en todas las muestras, sin embargo, se observaron ligeros cambios en el apilamiento y longitud de los cristales dependiendo de la cantidad de fósforo.

Se midió el número y longitud de algunos cientos de estructuras de WS_2 en micrografías aumentadas tomadas de todas las muestras.

Las figuras 10 y 11-IV muestran curvas de distribución porcentual para el número de capas (N) y la longitud de los cristallitos (L), respectivamente, de las estructuras de WS_2 en los catalizadores de esta serie.

Figura 9-IV.

Micrografía (HRTEM) del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(0.0) de la serie I en estado sulfurado.

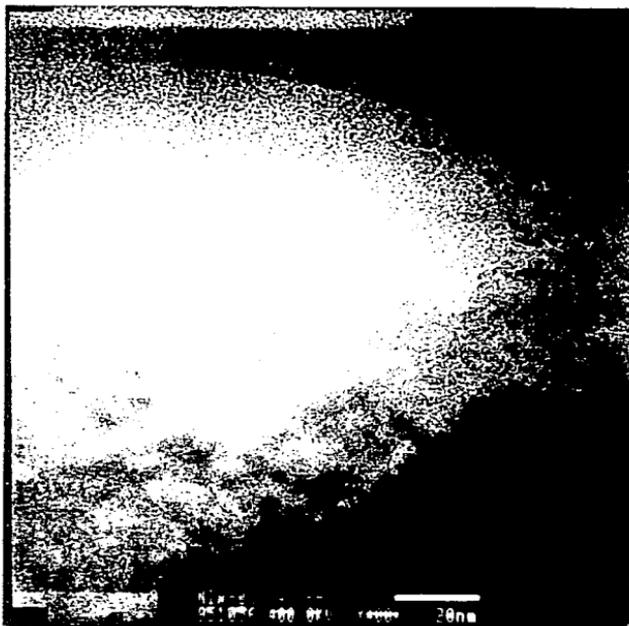
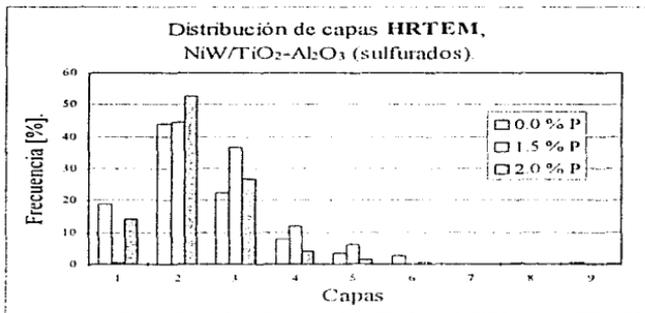
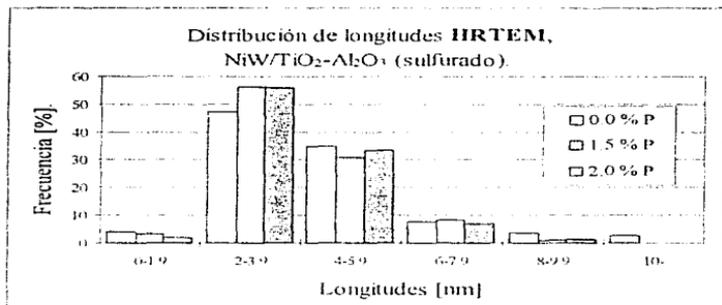


Figura 10-IV.



En la figura 10-IV se observa que la incorporación de fósforo modifica relativamente poco la distribución del número de capas en estos catalizadores, observándose un ligero desplazamiento a menor número de capas de 2 a 3. El catalizador con 2.0 % P presenta el mayor porcentaje (52.7 %) hacia un número de capas de 2; mientras el catalizador con 1.5 % en P presenta el mayor porcentaje para un número de capas de 3 (36.8 %).

Figura 11-IV.

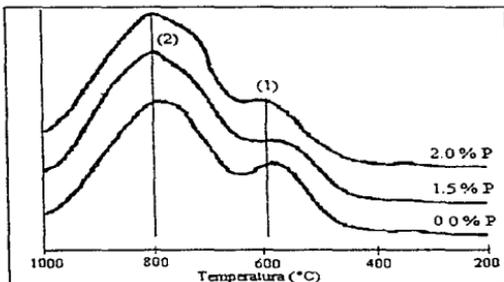


En cuenta a la longitud de los cristalitas, el comportamiento es similar al comportamiento en el número de capas con la incorporación de fósforo, presentando el mayor porcentaje de cristalitas con longitudes en el rango de 2-3.9 nm (~55%). No se observan diferencias entre el catalizador con 1.5 y 2.0 % en P para otras longitudes de los cristalitas. Aunque de la figura 11-IV se observa que el catalizador sin fósforo presenta cristalitas con longitudes mayores a 8 nm.

4.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR).

En la figura 12-IV se muestran los termogramas generados del estudio de reducción a temperatura programada (TPR) para los catalizadores oxidados de la serie 1.

Figura 12-IV.



El catalizador sin fósforo exhibe dos picos bien definidos (máximos a 790 y 605 °C). El pico con máximos a 790 °C es atribuido a especies superficiales WO_x principalmente en forma de monocapa (26). El pico de reducibilidad en 600 °C se ha visto en la reducción del soporte puro $TiO_2-Al_2O_3$ con relación molar $X_{NiO_2}=0.5$ (57); otros autores (34) identifican un segundo pico de reducibilidad a temperaturas por debajo de los 800 °C a especies de Ni como NiO cuando el catalizador NiW es soportado sobre alúmina pura y se niega que el W se reduzca a temperaturas por debajo de 800 °C (26,34,41) sobre alúmina; con

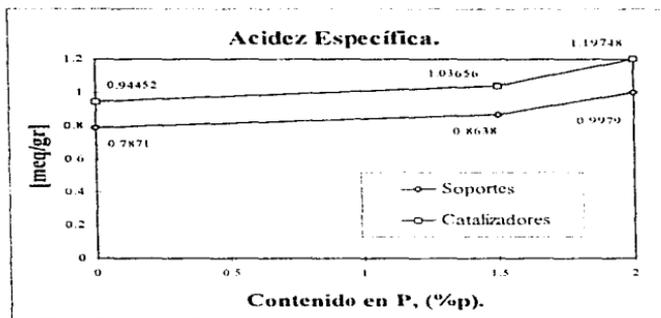
todo esto difícilmente aseguramos que este pico de reducibilidad pertenezca a W, menos para el Ni donde la dispersión es grande (DRX, DRS), más bien podemos pensar que una composición de $X_{TiO_2}=0.5$ estabiliza en la reducción al proceso de $W^{VI} \rightarrow W^{IV}$ como consecuencia de la transformación de anatasa a rutilo donde este último guarda una conformación cristalina muy parecida a la del W^{IV} , por lo que pudiera pensarse que la reducción en 610 °C es consecuencia del doble efecto: reducción del soporte y reducción de $W^{VI} \rightarrow W^{IV}$ por estabilización de esta fase por el propio soporte. Con el incremento en el contenido de fósforo el pico con máximo a 790 ° se hace más ancho y asimétrico hacia menores temperaturas de reducción desviándose el máximo un poco a temperaturas más altas. De la figura 12-IV se observa que el catalizador con 2.0 % P es el que presenta mayor anchura del pico y, principalmente desviada hacia menores temperaturas de reducción, esto significa que la incorporación de fósforo promueve la formación de otras especies de W distintas a las especies superficiales de WO_4^{2-} como pueden ser la formación de polifungstatos donde el W está en coordinación octaédrica, las cuales son más fácilmente reducibles. Esto se confirma al analizar el grado de reducibilidad (Tabla 2-IV) para estos catalizadores. Los valores indican que el grado de reducibilidad aumenta a medida que se incrementa el contenido de fósforo.

Tabla 2-IV.

Pico	0.0% p de P	1.5 % p de P	2.0 % p de P
1	605 °C	600 °C	615 °C
2	790 °C	805 °C	810 °C
GRT (%)	81.6 %	92.32 %	97.02 %

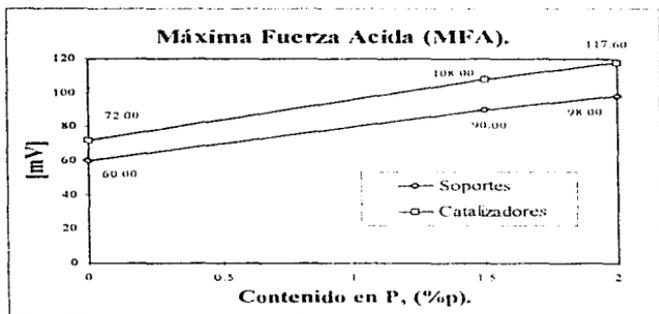
4.2.6 Acidez (Titrulación con n-butil amina).

Figura 13-IV.



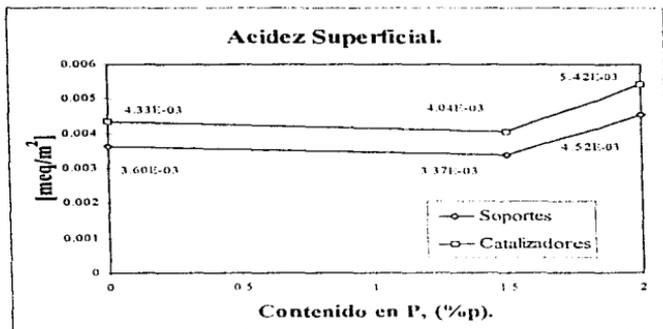
En la figura 13-IV se muestran los resultados de acidez específica, en la prueba con n-butil amina para los soportes y catalizadores de la serie 1. Se observa que la tendencia en soportes y catalizadores es hacia el aumento de sitios ácidos conforme se incrementa el contenido de fósforo, la tendencia es paralela en soportes y catalizadores, más la pendiente no es uniforme con los diferentes contenidos de fósforo. Para esta serie se tiene que los catalizadores presentan una acidez mayor a la de los soportes a igual contenido de P, el aumento de sitios ácidos por la incorporación de W y Ni a los soportes para cada pareja soporte-catalizador a igual contenido de fósforo son: 0.0 % P-20.31 %, 1.5 % P-19.68 % y 2.0 % P-20.00 %.

Figura 14-IV.



En la figura 14-IV se graficaron los resultados de MFA como datos procedentes de la prueba de acidez con *n*-butil amina en soportes y catalizadores de la serie 1. Tenemos, de igual manera que el resultado de acidez específica (figura 13-IV), que al incrementar el contenido de fósforo se obtiene un aumento en la MFA tanto en los soportes como en los catalizadores, en este caso, tal incremento es paralelo en ambos con una pendiente uniforme. Por otro lado se encuentra que en los catalizadores se tienen valores de MFA por encima de los soportes a igual contenido de fósforo, el incremento de MFA es provocado por la presencia de W y Ni en los catalizadores, el aumento en la MFA para cada pareja soporte-catalizador a igual contenido de fósforo son: 0.0 % P-21.33 %, 1.5 % P-20.45 % y 2.0 % P-20.42 %.

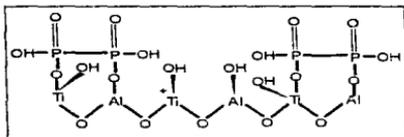
Figura 15-IV.



En la figura 15-IV se muestran los valores de acidez superficial expresada en meq/m² para los soportes y catalizadores de la serie 1. podemos observar que para los soportes se tiene una tendencia de aumento en este parámetro a medida que se incrementa el contenido de fósforo. En los catalizadores se encuentra un mínimo atribuido al área específica en el catalizador con 1.5 % p de P. Los valores de acidez superficial en los catalizadores son siempre mayores que los de los soportes a igual contenido de fósforo, el aumento de acidez superficial como efecto de la adición de W y Ni para cada pareja soporte-catalizador con igual contenido de fósforo son: 0.0 % P-20.27 %, 1.5 % P-19.88 % y 2.0 % P-19.91 %.

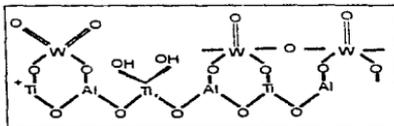
Después de calcinarse, en la superficie del soporte se generan especies poliméricas de P_2O_5 que también alteran el tipo de interacciones entre las especies superficiales, Ilustración 3-IV.

Ilustración 3-IV.



Con la incorporación de Ni y W a los soportes modificados con P, es difícil si no imposible, darse cuenta de todos los patrones y arreglos estructurales que podrían generarse en la superficie e inclusive en el interior de la matriz. Se tiene que por lo regular, el W permanecerá en la superficie del soporte, en alguna de las formaciones ejemplificadas en la ilustración 4-IV, dependiendo de la interacción W-Al, W-Ti, W-P, etc, así como de las concentraciones de cada componente en el catalizador.

Ilustración 4-IV.



Todas estas estructuras son las que gobiernan o deben explicar los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización: por ello, la importancia de comentarlas como antecedentes para los párrafos siguientes.

Los resultados de difracción de rayos X (Fig. 5-IV) de los catalizadores muestran una fase amorfa. Esta fase amorfa es el resultado del método de preparación del soporte utilizado y de la relación $\text{TiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ de 0.5. A esta relación la fase anatasa aún no se forma (11,14). La ausencia de picos de difracción de rayos X de especies de W y Ni en todos los catalizadores de esta serie es un indicativo de que estas especies se encuentran bien dispersas sobre la superficie y/o en tamaños menores a los 20 nm. Esta buena dispersión, en todos los catalizadores se debe a la baja carga de W y Ni, la cual está muy por debajo de la monocapa (Tabla 1-IV) y de la gran área superficial de los catalizadores. Con esta técnica no fué posible ver algún cambio con respecto al contenido de fósforo.

De igual forma no se observaron cambios con respecto al contenido de fósforo en el área superficial y volumen de poro promedio, sin embargo, sí se observó un aumento de la macroporosidad y de la cantidad de poros en el rango de 200-550 Å y por lo tanto el volumen de poro promedio también tiende a aumentar tanto en los soportes como en los catalizadores con el incremento en el contenido de fósforo. Esto puede deberse a que durante la preparación, el fósforo actúa como un agente corrosivo, destruyendo la microporosidad para favorecer la macroporosidad (42,44,47,48). Este efecto de aumento de la macroporosidad y el volumen de poro promedio es mayor para el catalizador con 1.5 % P (Fig. 3-IV).

De los resultados de DRS observamos que el incremento en el contenido de fósforo disminuye la intensidad de la banda de especies de Ni en coordinación octaédrica (Fig. 5-IV), esto parece indicar que en esta serie de

catalizadores, debido a la gran área superficial y al aumento de la macroporosidad con la incorporación de fósforo, se promueve una mayor dispersión de las especies de Ni y por lo tanto puede existir una migración de éste hacia la red del soporte. Al existir una mayor dispersión de las especies de Ni hay un mayor contacto entre el níquel y la superficie; y por lo tanto hay un aumento en la energía de la coordinación del campo ligando lo que se refleja en un corrimiento del máximo de la banda hacia menores longitudes de onda con el incremento en el contenido de fósforo (Fig. 8-IV).

Con respecto a cambios en las especies de W con la incorporación de P, algunos ligeros cambios fueron observados por HRTEM y TPR. Por microscopía electrónica observamos que con la incorporación de P hay una tendencia hacia la formación de cristalitas de WS_2 con 2 y 3 capas y longitudes entre 20-40 nm. Esto indica que el fósforo promueve la formación de especies de W más fácilmente reducibles, lo cual fué confirmado por TPR, donde se observó (Fig. 12-IV) la presencia de especies de tipo politungstatos, lo que resulta en un aumento en el grado de reducibilidad (Tabla 2-IV).

En cuanto al efecto del fósforo sobre la acidez superficial, nuestros resultados concuerdan con los encontrados en la bibliografía (42-44, 47-50), de un aumento de la acidez con el incremento en el contenido de fósforo. Con respecto a la fuerza ácida de los diferentes sitios, la bibliografía menciona que la incorporación de fósforo (42) aumenta el número de centros ácidos débiles pero no el de centros ácidos fuertes, nosotros encontramos que la fuerza ácida en los soportes y catalizadores de esta serie aumenta al incrementarse el contenido de fósforo, pero con la técnica utilizada no se pueden observar que tipos de centros son los que están presentes y por lo tanto de estos resultados no se puede sacar otras conclusiones.

De todos estos resultados, se espera que los catalizadores con fósforo presenten una mayor actividad catalítica para la reacción de HDS que el

catalizador sin P. Es posible que el catalizador con 1.5 % de P presente un máximo.

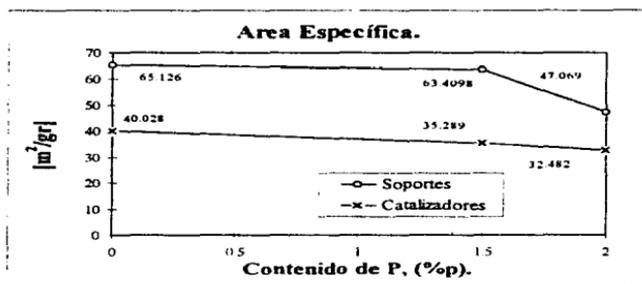
Para las reacciones de HDN e HC no podemos decir que efecto se esperaría ya que nuestros resultados de acidez no son suficientes.

4.3 Resultados de caracterización en soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}(x)$ y catalizadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}(x)$ con relación molar $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Al})=0.95$. (serie 2).

En los siguientes párrafos se describen los resultados encontrados en cada una de las técnicas de caracterización. Al término de esta descripción para la serie de catalizadores y soportes que conforman a la serie 2, se procederá a discutir estos resultados a la luz de los resultados globales.

4.3.1 Área (BET).

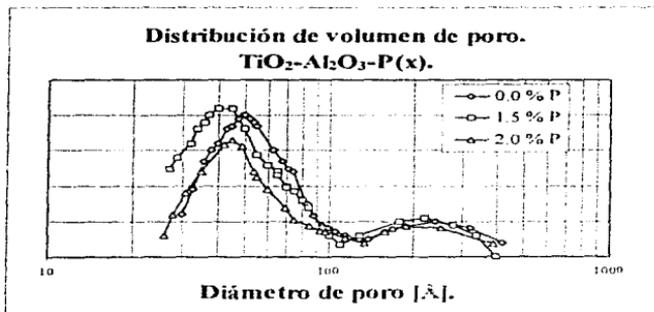
Figura 16-IV.



En la figura 16-IV se encuentran graficados los resultados de la prueba de área específica (BET) para los soportes y catalizadores de la serie 2. Podemos observar que conforme el contenido de fósforo se incrementa, el área

específica sufre un decremento, esto era de esperarse debido al comportamiento corrosivo al que se somete el soporte al momento de efectuar la impregnación con ácido fosfórico, el cual ataca a las paredes cavernosas provocando fusiones de poros adyacentes. Se muestra también, que el área específica de los soportes es siempre mayor al de los catalizadores a cualquier contenido de fósforo, esto es atribuido al taponamiento de poros por la presencia de los metales W y Ni los cuales se presentan en formas cristalinas que cubren una importante cantidad de espacio superficial a la entrada de los poros. El descenso de área específica en cada pareja soporte-catalizador con igual cantidad de fósforo son: para 0.0 % P-38.53 %, 1.5 % P-44.34% y para 2.0% P-30.79 %.

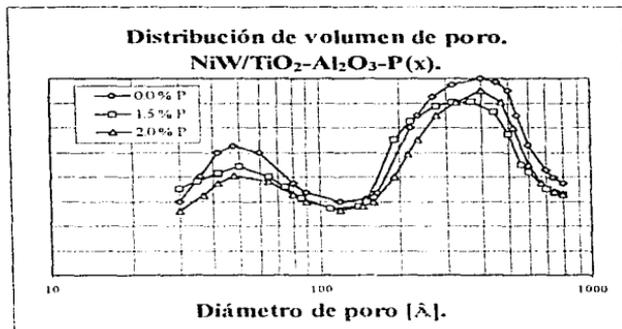
Figura 17-IV.



La figura 17-IV muestra la distribución del volumen de poro para los soportes TiO₂-Al₂O₃-P(x) de la serie 2. Observamos que se tiene una distribución

bimodal de poros entre 45 y 220 Å para los tres soportes. Lo más sobresaliente de estos resultados es que con la incorporación de P hay un corrimiento hacia diámetros de poros menores, este efecto es más pronunciado para el soporte con 1.5 % P, además que este soporte es el que presenta mayor cantidad de microporos.

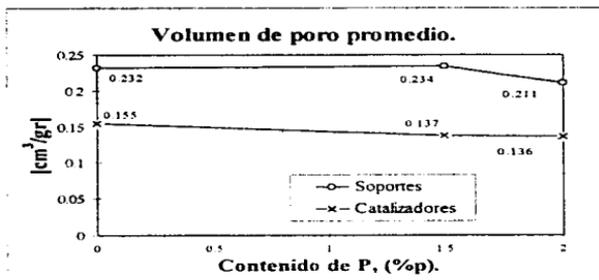
Figura 18-IV.



En la figura 15-IV se graficaron las distribuciones de volumen de poro para la serie 2 de catalizadores con relación molar de $X_{TiO_2}=0.95$. Tenemos de primer momento una distribución bimodal de poros con tamaños preferentes en 50 y 360 Å de diámetro para los tres catalizadores. Lo más destacable de estos

resultados es una disminución de la cantidad de poros (para un diámetro determinado) con la incorporación de fósforo.

Figura 19-IV.



En la figura 19-IV se tienen los resultados del volumen de poro promedio para los soportes y catalizadores de la serie 2. De igual forma al resultado de área específica, el volumen de poro promedio decrece al aumentar el contenido de fósforo en soportes y catalizadores. Se tiene que también los valores de volumen de poro promedio son menores en catalizadores dada la pareja soporte-catalizador con igual contenido de fósforo. El descenso relativo en este parámetro para cada pareja soporte-catalizador por la incorporación de Ni y W es: 0.0 % P-33.18%, 1.5 % P-41.45 % y 2.0 % P-35.54 %.

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).

Figura 20-IV.

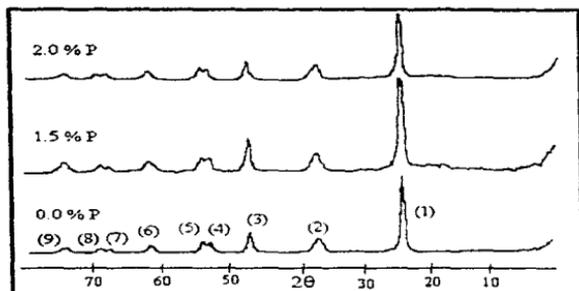


Tabla 4-IV.

Banda	2θ	θ	d (Å)	Fases posibles	Plano	Tarjeta
1	25.5	12.75	3.49	100 % (3.52) Anatasa	(101)	21-1272
2	37.23	18.61	2.41	10 % (2.43) Anatasa	(103)	21-1272
3	48.25	24.12	1.88	35 % (1.89) Anatasa	(200)	21-1272
4	52.75	26.37	1.73	20 % (1.7) Anatasa	(105)	21-1272
5	54.13	27.06	1.69	20 % (1.66) Anatasa 60 % (1.68) Rutilo	(211) (211)	21-1272 21-1276
6	61.37	30.68	1.5	14 % (1.48) Anatasa	(204)	21-1272
7	67.23	33.61	1.39	6 % (1.35) Anatasa 20 % (1.36) Rutilo	(116) (112)	21-1272 21-1276
8	69.03	34.51	1.35	6 % (1.34) Anatasa	(220)	21-1272
9	73.44	36.72	1.28	10 % (1.264) Anatasa	(215)	21-1272

En la figura 20-IV se muestran los espectros de difracción de rayos X (DRX) para los soportes de la serie 2. Los datos se encuentran graficados en función del ángulo de difracción (2θ). Debajo de la figura 20-IV se encuentra la tabla 4-IV que hace referencia a cada una de las bandas encontradas. Se observa que de manera exclusiva se tiene la fase anatasa (TiO_2) en las nueve bandas señaladas. Las bandas 5 y 7 también son características del óxido de titanio como rutilo, pero dado que no se observa la banda del 100 % de difracción para éste y teniendo presente que el rutilo aparece cuando se ha calcinado por arriba de los 600°C (11), concluimos que la totalidad de las bandas son de anatasa. Debido al bajo porcentaje de alúmina (5 % mol) en estos soportes, ésta no es observable bajo esta técnica. En general, no se advierte algún efecto del fósforo sobre la modificación en el tipo de estructuras cristalinas encontradas.

Figura 21-IV.

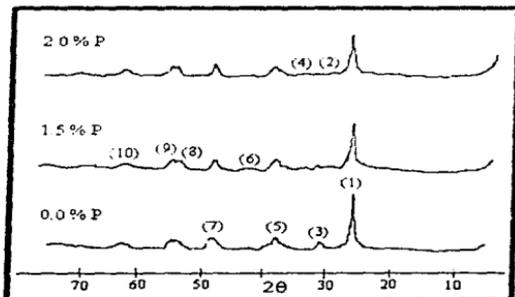


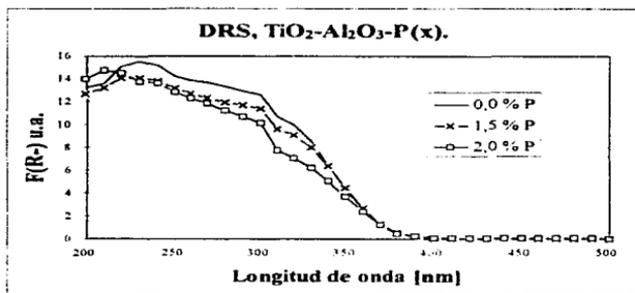
Tabla 5-IV.

Banda	2θ	θ	d (Å)	Fases posibles	Plano	Tarjeta
1	25.5	12.75	3.49	100 % (3.52) Anatasa	(101)	21-1272
2	29.25	14.62	3.05	20 % (3.09). WO_3	(111)	20-1323
3	31.59	15.79	2.83	16 % (2.83). $NiWO_4$	(020)	15-755
4	33.94	16.97	2.63	25 % (2.63). WO_3	(201)	20-1323
5	38.94	19.47	2.31	10 % (2.33). Anatasa	(112)	21-1272
6	42.42	21.21	2.12	16 % (2.15). WO_3	(221)	20-1323
7	48.25	24.12	1.88	35 % (1.89). Anatasa	(200)	21-1272
8	53.41	26.7	1.71	20 % (1.7). Anatasa	(105)	21-1272
9	54.7	27.35	1.67	20 % (1.66). Anatasa	(211)	21-1272
10	62.27	31.13	1.49	14 % (1.48). Anatasa	(204)	21-1272

En la figura 21-IV se tienen los espectros de difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores de la serie 2. Los datos se encuentran graficados en función del ángulo de difracción (2θ). Debajo de la figura 21-IV se encuentra la tabla 5-IV que hace referencia a cada una de las bandas encontradas. Para estos catalizadores, además de las bandas características de la anatasa [1,5,7,8,9,10] se encuentran bandas asignadas a la especie WO_3 [2,4,6] y a $NiWO_4$ [3]. Se observa un efecto significativo del fósforo sobre estos catalizadores: al incrementar el contenido de fósforo, la banda 3, asignada a $NiWO_4$ tiende a desaparecer, mientras que la banda [2] de WO_3 se define mejor. En general esta es la apreciación más sobresaliente del efecto del fósforo sobre el tipo de formaciones cristalinas encontradas.

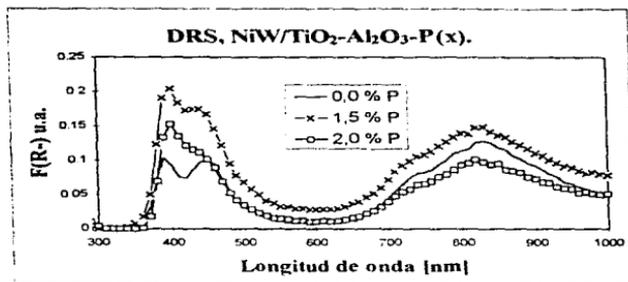
4.3.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

Figura 22-IV.



En la figura 22-IV se tienen los resultados de espectroscopia de reflectancia difusa para los soportes de la serie 2. Podemos observar que la banda de transferencia de carga se extiende desde los 400 a los 300 nm y no se presentan diferencias en su aparición con el contenido de fósforo, es de notar que la función *Schuster-Kubelka-Munk* (SKM) es mayor en el soporte sin modificar y la intensidad en la banda de transferencia parece disminuir a medida que se incrementa el contenido de fósforo. Para el soporte con 2.0 % p de P, el máximo aparece corrido hacia menores longitudes de onda (215 nm), a diferencia de los soportes con 0.0 y 1.5 % p de P que muestran un máximo en 235 nm, esto debe ser el resultado de una interacción P-O-Ti y P-O-Al que modifican la interacción metal ligando y por lo tanto se cambia la energía relacionada a la transferencia de carga ($Ti^{4+} \leftarrow O^{2-}$ y $Al^{3+} \leftarrow O^{2-}$).

Figura 23-IV.



En la figura 23-IV se graficaron los espectros de reflectancia difusa en la forma de la función SKM para los catalizadores de la serie 2. El estado de referencia para cada catalizador se tomó como el soporte correspondiente con igual cantidad de fósforo. Se observa la presencia de bandas de absorción en 400, 445, 735, 800 y 830 nm, todas ellas correspondientes a transiciones d-d de la especie Ni²⁺ en coordinación octaédrica [O]. La presencia de la banda de transferencia de carga por la transición W⁶⁺ ← O²⁻ no fue observada, esta se esperaba encontrar en una región de entre los 280 y 300 nm. Se tiene que el catalizador con 1.5 % p de P muestra mayor intensidad en todas las bandas de absorción, a continuación el catalizador con 2.0 % p de P y finalmente el de 0.0 % p de P; por lo que decimos que el fósforo incrementa la población de especies de Ni²⁺ en coordinación octaédrica, esto podría atribuirse a la presencia de fosfatos superficiales que impiden una mayor penetración de Ni a la estructura interna del soporte. Cabe señalar que esta premisa se apoya en la

no existencia de especies de Ni^{2+} en coordinación tetraédrica (T) cuyas transiciones electrónicas d-d se manifiestan por la absorción en el intervalo 500-700 nm.

4.3.4 Microscopía electrónica (HRTEM).

En la figura 24-IV se muestra una micrografía de uno de los catalizadores (0.0 %P) de esta serie en el estado sulfurado. De esta micrografía se observa claramente bandas típicas que representan al plano basal de las estructuras de WS_2 con una distancia interplanar de 6.18 Å. Estas estructuras aparecieron bien dispersas en todas las muestras, sin embargo se observaron cambios en el apilamiento y longitud de los cristales dependiendo de la cantidad de fósforo. Se midieron el número y longitud de algunos cientos de estructuras de WS_2 en micrografías aumentadas tomadas de todas las muestras. Las figuras 25 y 26-IV muestran curvas de distribución porcentual para el número de capas (N) y longitud de los cristales (L) respectivamente de las estructuras de WS_2 en los catalizadores de esta serie.

Figura 24-IV.

Micrografía (HRTEM) del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(0,0) de la serie 2 en estado sulfurado.



Figura 25-IV.

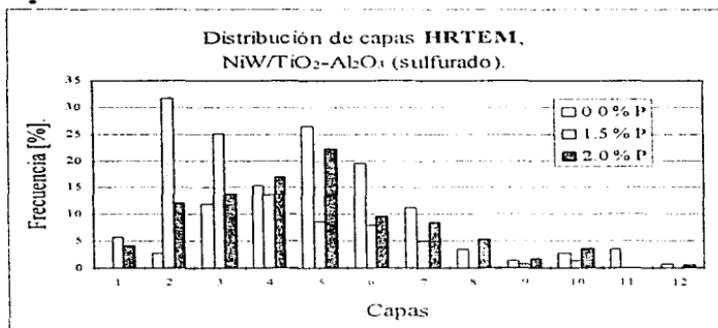
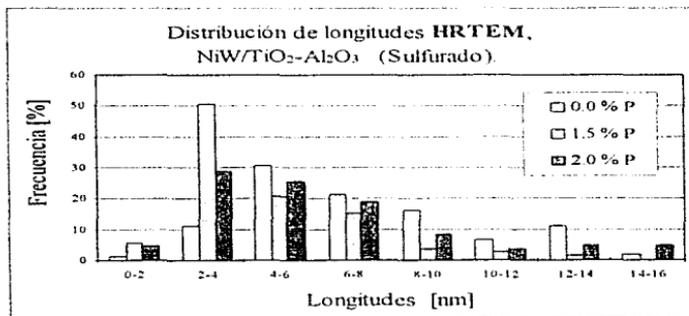


Figura 26-IV.



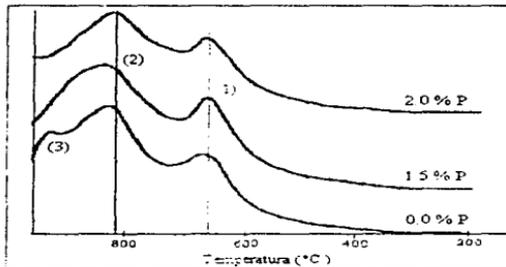
De la figura 25-IV se observa claramente que la incorporación de fósforo modifica relativamente la distribución del número de capas en el catalizador, observándose un desplazamiento a menor número de capas con el incremento en el contenido de fósforo, siendo el catalizador con 1.5 % P el que presenta el mayor porcentaje con capas de 2 y 3 (56.82 %)

En cuanto a la longitud de los cristallitos, la figura 26-IV muestra que el catalizador libre de fósforo tiene mayoritariamente cristallitos con longitudes entre 40-80 Å (51.95 %) y una menor proporción de cristallitos entre 20-40 Å (11 %) y 80-140 Å (33.75 %).

Con la incorporación de fósforo hay un desplazamiento hacia longitudes de menor tamaño, desapareciendo en su totalidad los cristallitos mayores a 80 Å y aumentando la cantidad relativa de cristales de longitud entre 20-40 Å. Este efecto es más pronunciado para el catalizador con 1.5 %, 5 % entre 20-40 Å, 31.1 % entre 40-80 y 7.62 % entre 80-140 Å.

4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR).

Figura 27-IV.



En la figura 27-IV se muestran los termogramas generados del estudio de reducción a temperatura programada (TPR) para los catalizadores oxidados de la serie 2. El catalizador sin fósforo exhibe 3 picos bien definidos con máximos en 920, 820 y 660 °C. El pico con máximo en 920 °C fué asignado a especies de óxido de tungsteno amorfo coordinado tetraédricamente (26); mientras que el pico a 820 °C corresponde a especies de tungsteno en coordinación octaédrica como pueden ser politungstatos o NiWO_4 . El pico con máximo en 660 °C puede corresponder tanto a especies de Ni (NiO) como también al proceso de reducción $\text{W}^{VI} \rightarrow \text{W}^{III}$ donde se ha observado (26) que la titania al reducirse de anatasa a rutilo, estabiliza el proceso $\text{W}^{VI} \rightarrow \text{W}^{III}$ permitiendo su aparición; por lo que conjuntamente con los resultados de DRX donde el NiWO_4

y WO_3 tienen carácter como cristales bien definidos, podemos inferir que este máximo en $660\text{ }^\circ\text{C}$ es consecuencia de la reducción de NiO y el proceso $W^{VI} \rightarrow W^{IV}$ en forma conjunta. La aparición de especies de Ni en este catalizador a diferencia de los catalizadores de la serie 1 se debe a que estos catalizadores contienen altas cargas de Ni y W (5.4 at. Ni/nm^2 y $10.97\text{ at. de W/nm}^2$). Con la incorporación de fósforo el pico con máximo a $920\text{ }^\circ\text{C}$ tiende a desaparecer y el pico con máximo a $820\text{ }^\circ\text{C}$ se hace más ancho y asimétrico hacia menores temperaturas de reducción. De la figura 27-IV se observa que el catalizador con 1.5 % P es el que presenta una mayor anchura del pico y, principalmente desviado hacia menores temperaturas de reducción. Esto significa que la incorporación de fósforo disminuye la interacción de la especie de W en la superficie y promueve la formación de otras especies de W como pueden ser la formación de politungstatos, $NiWO_4$ y aglomerados de cristalitas de WO_3 . En cuenta al pico con máximo a $650\text{ }^\circ\text{C}$ de la figura 27-IV observaron que el catalizador con 1.5 % P presenta una mayor intensidad de este pico.

Tabla 6-IV.

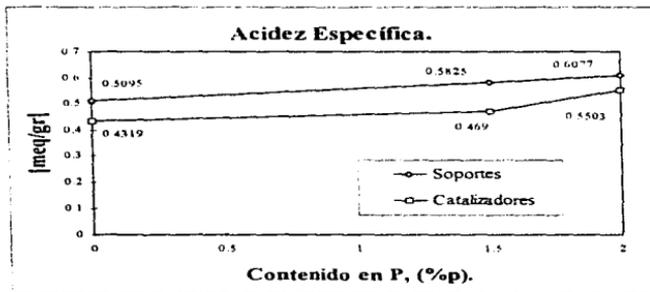
Pico	0.0 % p de P	1.5 % p de P	2.0 % p de P
1	660 $^\circ\text{C}$	655 $^\circ\text{C}$	650 $^\circ\text{C}$
2	825 $^\circ\text{C}$	840 $^\circ\text{C}$	820 $^\circ\text{C}$
3	930 $^\circ\text{C}$	-----	-----
GRT(%)	80.8 %	86.06 %	85.92 %

Al parecer la incorporación de fósforo promueve la formación de especies de W y Ni más fácilmente reducibles, siendo el efecto promotor mayor para el catalizador con 1.5 % P. Esto se confirma al analizar el grado de reducibilidad (tabla 6-IV) para estos catalizadores. Los valores indican que el

grado de reducibilidad aumenta con el contenido de P. siendo mayor el efecto para el catalizador con 1.5 % P.

4.3.6 Acidez (Titulación con n-butil amina).

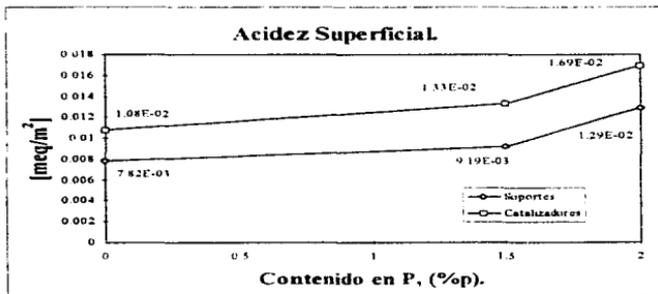
Figura 2B-IV.



En la figura 2B-IV están representados los resultados de acidez específica, expresado como meq/gr. de soporte o catalizador en función del contenido de fósforo para la serie 2. Se observa un incremento gradual del número de equivalentes (sitios ácidos) conforme aumenta el contenido de fósforo. Tal aumento en acidez, está en acuerdo al modelo propuesto por Morales (42) donde a bajas concentraciones de fósforo (debajo de la monocapa), la existencia de grupos de contribución ácida en la superficie debe ser proporcional a la carga de fósforo adicionada. Cabe aclarar que esta similitud en el comportamiento encontrado debe guardar ciertas

consideraciones, comenzando por el hecho de que nuestra preparaciones se basan en la preparación de óxidos mixtos por la ruta sol-gel y no representan una formación como la de la alúmina pura. Se observa que la acidez encontrada es mayor en soportes que en catalizadores a igual cantidad de fósforo, el descenso de los meq/gr. para cada pareja soporte-catalizador son: 0.0 % P-15.20 %, 1.5 % P-19.39 % y 2.0 % P-9.30 %.

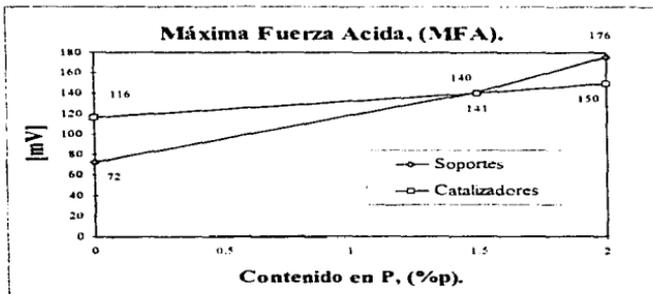
Figura 29-IV.



En la figura 29-IV se grafica la propiedad de acidez superficial, expresada como (meq/m²), esto para soportes y catalizadores de la serie 2. Se observa que conforme aumenta el contenido de fósforo, la acidez superficial se incrementa, ahora, a diferencia de la figura 28-IV, los catalizadores presentan acidez superficial por encima de los soportes a iguales contenidos de fósforo, esta gráfica es una conjugación de las figuras 16-IV y 28-IV. Podemos destacar que la acidez superficial crece proporcionalmente y de forma similar en

soportes y catalizadores, la diferencia en acidez superficial por efecto de la incorporación de Ni y W en cada pareja soporte-catalizador a igual contenido de P son: 0.0 %-30.1 %, 1.5 % P-44.72 % y 2.0 %-31.00 %.

Figura 30-IV.

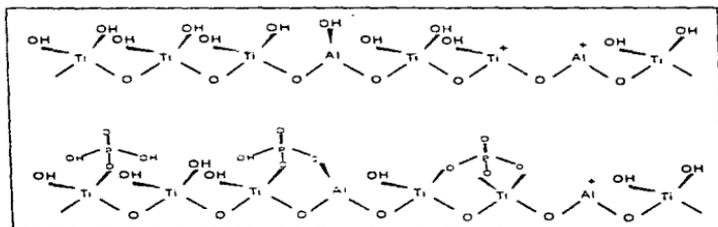


En la figura 30-IV se muestran los resultados obtenidos en la prueba de acidez con n-butil amina en lo que respecta al parámetro de máxima fuerza ácida (MFA) expresado en mV, para soportes y catalizadores de la serie 2. Se observa una tendencia ascendente en este parámetro a medida que aumenta el contenido de fósforo. Se tiene que dicho aumento es proporcional al contenido de fósforo pero la pendiente en catalizadores es menor que en soportes, observándose que la MFA se iguala para la pareja con 1.5 % p en fósforo. Este comportamiento de pendientes distintas lo atribuiremos en este momento a la presencia de los metales depositados.

4.3.7 Discusión de resultados serie 2 de soportes y catalizadores.

Los resultados encontrados para cada técnica de análisis, deben apoyarse en modelos de estructuras de las especies superficiales tanto en soportes como en los catalizadores, por ello, las ilustraciones 5 y 6-IV muestran los diferentes tipos de especies probables que existirían en los soportes y catalizadores en esta serie.

Ilustración 5-IV.

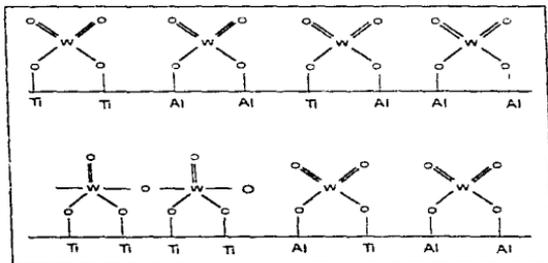


En la ilustración 5-IV se muestran en un primer momento, el estado que podríamos esperar en la superficie de los soportes con una relación $x_{Al_2O_3}=0.95$, también se tiene un esquema aproximado de las distintas especies de P, esto es, las distintas disposiciones del fósforo sobre una superficie mayoritariamente formada por titanio, donde también podrían generarse interacciones con los óxidos de aluminio.

Por otro lado, en la ilustración 6-IV, se tiene las diferentes especies de tungsteno superficiales que podrían encontrarse debido a una distribución de

enlaces Ti-Al; sin tomar en cuenta la presencia de fósforo: si las diferentes conformaciones nos pueden confundir, debemos recordar que la presencia del fósforo en la superficie genera un nuevo soporte, donde las interacciones del tungsteno con la titanía y la alúmina son diferentes y de una complejidad muy superior, por lo tanto no intento describirlo, sino más bien proporcionar algunos elementos de juicio que nos arrojen ideas sobre el fenómeno.

Ilustración 6-IV.



Las estructuras mostradas en las ilustraciones 5 y 6-IV dan idea acerca del tipo de disposiciones de especies sobre la superficie del soporte y los catalizadores; el que en esta serie se tenga un contenido de titanía del 95 %, nos hace pensar que el comportamiento de las estructuras debe apuntar a la existentes en la titanía pura.

Los resultados de difracción de rayos X (Fig. 20 y 21-IV) de soportes y catalizadores de la serie 2 mostraron principalmente líneas características de la

anatasa; esto se debe al método de preparación utilizado y a la relación $\text{TiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ de 0.95. Contrario a los catalizadores de la serie 1, en esta serie se observaron por DRX líneas características de WO_3 y NiWO_4 . Es probable que debido a la alta carga de W y Ni (10.97 at./nm² y 5.16 at./nm²), la cual está por encima de la monocapa, haya una aglomeración de cristales de WO_3 y formación de especies de NiWO_4 con tamaños mayores a 20 nm. No obstante la alta carga de W y Ni en estos catalizadores si se pueden observar cambios con el contenido de fósforo en esta serie de catalizadores. La tendencia opuesta observada por difracción de rayos X, de incremento de la cantidad de especies de WO_3 y por el contrario de una disminución de la cantidad de especies de NiWO_4 en los precursores oxidicos, con el incremento en el contenido de fósforo, puede conducir a una cantidad óptima en el contenido de P para producir la formación de centros activos necesarios para las reacciones de HDT.

Contrariamente a lo observado para la serie 1, en estos catalizadores se observó por DRS un aumento en la formación de especies de Ni en coordinación octaédrica con el incremento en el contenido de P, siendo este efecto mayor para el catalizador con 1.5 % en P. Esto nos indica que en estos catalizadores el fósforo promueve la formación de especies de Ni en coordinación octaédrica.

Con respecto a cambios en las especies de W con la incorporación de P, por HRTEM y TPR se observaron algunos cambios. Por microscopía electrónica observamos que con la incorporación de fósforo hay una tendencia hacia la formación de cristalitas de WS_2 con 2 y 3 capas y longitudes de 20-40 Å. Este efecto es mas pronunciado para el catalizador con 1.5 % P. Estos resultados concuerdan con lo observado por DRX y DRS, que el fósforo promueve la formación de especies de W más fácilmente reducibles como pueden ser

crystalitos de WO_3 , especies $NiWO_4$ o politungstato y siendo este efecto mayor para el catalizador con 1.5 % P. Esto fué confirmado por TPR, donde se observó (Fig. 27-IV) la presencia de distintas especies de W y una de Ni. Se observó claramente que el grado de reducibilidad aumentó con el incremento en el contenido de P.

En cuanto al efecto del fósforo sobre la acidez superficial, nuestros resultados concuerdan con los encontrados en la bibliografía (42-44, 47-49) , de un aumento de la acidez con el incremento en el contenido de fósforo. Con respecto a la fuerza ácida de los diferentes sitios, la bibliografía menciona que la incorporación de fósforo (42) aumenta el número de centros ácidos débiles pero no el de los centros ácidos fuertes, nosotros encontramos que la fuerza ácida en los soportes y catalizadores de esta serie, aumenta al incrementarse el contenido de fósforo, pero con esta técnica utilizada no se pueden observar qué tipos de centros son los que están presentes y por lo tanto de estos resultados no se puede sacar otras conclusiones.

De todos estos resultados, se espera que los catalizadores con fósforo presenten una mayor actividad catalítica para la reacción de HDS que el catalizador sin P. Es posible que el catalizador con 1.5 % de P presente un máximo.

Para las reacciones de HDN e HC no podemos aventurar que efecto se esperaría ya que nuestros resultados de acidez no son suficientes.

CAPITULO V

- El fósforo provoca un descenso del área superficial específica de soportes y catalizadores como consecuencia de la disminución de la microporosidad.
- La serie de soportes y catalizadores con relación X_{NiO} de 0.5 no muestra cristalinidad alguna, y la baja carga de Ni y W aunada a la gran área superficial impiden la formación de cristales con dimensiones superiores a los 20 nm. Para los soportes con relación X_{NiO} de 0.95 la situación es contraria y el efecto del P es claro para los catalizadores, donde se promueve la formación de WO_3 en detrimento de $NiWO_4$ conforme aumenta el contenido de fósforo.
- El P aumenta la población de especies de W y Ni más fácilmente reducibles. Para el catalizador de la serie 1 el W se encuentra mayormente como WO_4^{2-} en una conformación amorfa sobre la superficie y el Ni como NiO en formación octaédrica. Para la serie 2, el W se encuentra mayormente como una especie de tungsteno amorfo superficial y como WO_3 cristalino octaédricamente coordinado, así como especies de NiO y $NiWO_4$ en coordinación octaédrica.
- El fósforo aumenta la acidez en los soportes y catalizadores en una cantidad proporcional a su % en peso.
- En general el P disminuye el apilamiento y las longitudes de los cristallitos de WS_2 conforme aumenta su contenido en los catalizadores.

BIBLIOGRAFIA

Bibliografía.

1. *Making Industrial Catalysts*. G. Berrebi and Ph. Bernusset. Preparation of Catalysts. Edited by B. Delmon. Elsevier scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
2. *Bases para la preparación y empleo de catalizadores soportados*. Ing. Jean Miquel Dr. Martin Hernandez Luna. Dr. Jose Luis Helce Vigil. Facultad de Química, UNAM (1984).
3. *The impregnation and drying step in catalysts manufacturing*. G.H. van Berg and H.Th. Rijnlen.
4. *Spectroscopy in Catalysts*. J.A. Niemantsverdriell. VCH Verlagsgesellschaft mbH. D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany) 1993.
5. *Characterization of heterogeneous catalysts*. Francis Delannay (1984); Ed. Marcel Dekker Inc.
6. *Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores*. Pedro Bosch Giral, José Manuel Domínguez, Julia Tench Rivera, Eric de Rouffignac, Gel Guzman, Javier Tejada Ruiz (1986); Instituto Mexicano del Petróleo.
7. *The Study of Heterogeneous Catalysts by High-Resolution Transmission Electron Microscopy*. Abhaya K. Dayle, David J. Smith. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **34** (1&2), 129-178 (1992).
8. *Quantitative Analysis of XPS Intensities for Supported Catalysts*. F.P.J.M. Kerkhof and J.A. Moulijn. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 83, No. 12, 1979.
9. *Diffuse Reflectance Spectroscopy- A useful Tool in Heterogeneous Catalysts*. Rumeana M. Edrava-Kerdjieva. *Bulgarian Chemical Communications*, Vol. 25, Number 2, 1992.
10. *Química Inorgánica Avanzada*. F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson. Ed. Limusa.
11. *"Desarrollo y caracterización del soporte catalítico titanato de aluminio sintetizado por la ruta sol-gel"*. Tesis: Eufino Nava Mendaza. México D.F. Facultad de Química UNAM, 1990.
12. *Physical Characterization of TiO_2 and Al_2O_3 prepared by precipitation and sol-gel methods*. Oscar Rodríguez, Felipe González, Pedro Bosch, Margarita Portilla and Tomás Viveros. *Catalysis Today*, **14** (1992) 243-252.
13. *Microporous oxides by sol-gel process: Synthesis and Application*. J.C. Klein, C. Yu, R. Woodman and R. Pavlik. *Catalysis Today*, **14** (1992) 165-173.
14. *Control of porosity and surface area in $TiO_2-Al_2O_3$ mixed oxides catalytic supports. A statistical approach*. Jorge Ramirez, Tatiana Klimova, Yadira Huerta José Araclí. *Applied catalysis*, **118** (1994) 73-86.
15. *Sol-Gel Processing of Controlled Pore Oxides*. C.J. Brinker, D.M. Smith, R. Deshpande, P.M. Davis, S. Hietala, G.C. Frye, C. S. Ashley and R.A. Assink. *Catalysis Today*, **14** (1992) 155-163.
16. *Surface and Catalytic Properties of $TiO_2-Al_2O_3$* . Elvira Rodenas, Tsutomu Yamaguchi, Hideshi Hattori, and Koza Tanabe. *Journal of Catalysis* **69,434-444** (1981).

Bibliografía.

17. *Chemisorption Properties of Platinum and Iridium Supported on $TiO_2-Al_2O_3$ Mixed-Oxide carriers: Evidence for Strong Metal-Support interaction Formation.* G.B. McVicker and J.J. Ziemniak. *Journal of Catalysis* 95, 473-781 (1985).
18. *Titane-modified hydrodesulphurization Catalysts. I. Effect of Preparation Techniques on Morphology and Properties of $TiO_2-Al_2O_3$ carrier.* Wei Zhaobin, Xin Qun and Xieqian, and E.L. Shamm, P. Grange and B. Delmon. *Applied Catalysis*, 63 (1990) 305-317.
19. *The Adsorption of Metal Oxycations on Alumina.* Francis M. Mulcahy, Martin J. Fay, Andrew Proctor, Marwan Houalla, and David M. Hercules. *Journal of Catalysis* 124, 231-240 (1990).
20. *Characterization of tungsta-Titania Catalysts.* G. Pomi, G. Busca, C. Cristiani, I. Lietti, P. Forzatti, and F. Bregari. *Langmuir*, 1992, 8.
21. *The preparation of tungsten based catalysts by impregnation of alumina pellets.* A.M. Maitra, H.V. Cant and D.L. Trimm. Elsevier Science Publishers.
22. *The adsorption of molybdates and tungstates on modified aluminas.* Francis M. Mulcahy, Marwan Houalla and David M. Hercules. 12^{vo}. Simposio Iberoamericano de Catálisis.
23. *Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. I.* Ramirez, L. L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vriant and M. Breysse. *Applied Catalysis*, 93 (1993) 163-180.
24. *Spectroscopy Characterization of TiO_2/Al_2O_3 and $Co/Al_2O_3-TiO_2$ Catalysts.* Michael A. Stranick, Marwan Houalla and David M. Hercules. *Journal of Catalysis* 106, 362-368 (1987).
25. *Titane-modified hydrodesulphurization catalysts. II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on Maneo-Alumina carrier.* Wei Zhaobin, Xin Qun and Xieqian, P. Grange and B. Delmon. *Applied catalysis*, 75 (1991) 179-191.
26. *The Preparation of WO_3/TiO_2 and WO_3/Al_2O_3 and Characterization by Temperature-Programmed Reduction.* Dirk C. Vermeire and Pieter C. Van Berge. *Journal of Catalysis* 116,309-317 (1989).
27. *Hydrodesulphurization Activity of WO_3/Al_2O_3 Prepared by the Equilibrium Adsorption Method.* F.J. G. Llamblas, J. Salvatierra, L. Bouyssieres and M. Escudéy. *Applied Catalysis*, 59 (1990) 185-195.
28. *On the Formation of Aluminum Tungstate and Its Presence in Tungsten Oxide on γ -Alumina Catalysts.* R. Thomas, F.P.J.M. Kerker, J.A. Maulijn. *Journal of Catalysis* 61,559-561 (1980).
29. *Characterization of γ -Alumina-Supported Tungsten Sulfide Hydroprocessing Catalysts. I. Low-Temperature Oxygen Chemisorption.* H.K. Nag and K. Sai Prasad Rao, K.V.R. Chairy, B. Rama Rao and V.S. Subrahmanyam. *Applied Catalysis*, 41 (1988) 165-176.
30. *Characterization of Tungsten Sulfide Catalysts.* Kumar Ramanathan and S.W. Weiler. *Journal of Catalysis* 95,249-259 (1985).
31. *Hydrogenation of Aromatic Compounds in Synthetic Crude Distillate Catalyzed by Sulfided $Ni-W/\gamma-Al_2O_3$.* M.F. Wilson, I.P. Fisher, and J.F. Kriz. *Journal of Catalysis* 95, 155-166 (1985).

Bibliografía.

32. *Catalytic Functionalities of Supported Tungsten Sulfide Catalysts.* K. Saiprasad Rao and G. Murali Dhar. *Journal of Catalysis* 115, 277-281 (1989).
33. *Molybdena on Titanea. II. Thiophene Hydrodesulfurization Activity and Selectivity.* K.Y.S Ng and E. Gulari. *Journal of Catalysis* 95, 33-40 (1985).
34. *Characterization of Hydroprocessing Catalysts by Resolved Temperature Desorption, Reduction and Sulfiding.* N.K. Nag, D. Fraenkel, J. A. Moulijn and B.C. Gates. *Journal of Catalysis* 66,162-170 (1980).
35. *Effect of WO_3 Loading on the Surface Acidity of WO_3/Al_2O_3 Composite Oxides.* R. Zhang, J. Jagnello, J.F. Hu, Z.-Q. Huang and J.A. Schwarz. *Applied Catalysis A: General*, 84 (1992) 123-139.
36. *An Electron Spectroscopy and X-Ray Diffraction Study of NiO/Al_2O_3 and $NiO-WO_3/Al_2O_3$ Catalysts.* B. Scheffer, J.J. Heijinga and J.S. Moulijn. *Journal of Physical Chemistry*, 1987,91,4752-4759.
37. *Morphology Study of MoS_2 - and WS_2 - Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy.* E. Payen, R. Hubaut, S. Kaszerlan, O. Puelet and J. Grimblot. *Journal of Catalysis* 147, 123-132 (1994).
38. *Formation of $NiWO_4$ and Its effects on Hydrogenation Activity of NiW/Al_2O_3 Catalysts.* *Applied Catalysis*, 112 (1994) N3-N4.
39. *Morphology and Activity of MoS_2 on Various Supports: Genesis of the Active Phase.* Kerry C. Pratt, John V. Sandeers, and Victor Christov. *Journal of Catalysis* 124, 416-432 (1990).
40. *Hydrodesulfurization Catalysts Prepared by Two Methods Analyzed by Transmission Electron Microscopy.* J. Cruz Reyes, M. Avalos Borja, M.H. Parias and S. Fuentes. *Journal of Catalysis* 137, 232-242 (1992).
41. *Reduction Behavior and Metathesis Activity of WO_3/Al_2O_3 Catalysts. I. An XPS Investigation of WO_3/Al_2O_3 Catalysts.* W. Grünerl, E.S. Shpro, P. Feldhaus, K. Anders, G.V. Antoshin and Kh.M. Minachev. *Journal of Catalysis* 107, 522-534 (1987).
42. *Adsorption Mechanism of Phosphorus on Alumina.* A. Morales, M.M. Ramirez de Agudelo and F. Hernández. *Applied Catalysis*, 41 (1988) 261-271.
43. *Adsorption Mechanism of Phosphoric Acid on γ -Alumina.* Jenny M. Lewis and Ronald A. Kyda. *Journal of Catalysis* 132, 465-471 (1991).
44. *Surface changes of alumina induced by phosphoric acid impregnation.* R. López Cordero, E.J. Gil Urrabias, J.M. Palacios and J.L.G Fierro and A. López Agudo. *Applied Catalysis*, 56 (1989)197-206.
45. *Study of Catalytic Properties of Aluminophosphates with Different Phase Compositions.* O.V. Kikhyanin, E.A. Paukshtis, K.G. Ione, and V.M. Mastikhin. *Journal of Catalysis* 126, 1-7 (1990).

Bibliografía.

46. *FT-IR and Solid-State NMR Investigation of Phosphorus Promoted Hydrotreating Catalysts Precursors.* Elaine C. DeCaino, John C. Edwards, Thomas R. Scalzo, Davis A. Storm and Joseph W. Bruno. *Journal of Catalysis* 132,498-511 (1991).
47. *Effect of Phosphorus on the Acidity of γ -Alumina and the Thermal Stability of γ -Alumina Supported Nickel-Molybdenum Hydrotreating Catalysts.* A. Stanislaus, M. Absi-Halabi and K. Al-Daloma. *Applied Catalysis*, 39 (1988) 239-253.
48. *Influence of phosphorus on the structure and the hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation activity of W/Al_2O_3 catalysts.* J. Cruz Reyes, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, A. López Agudo. *Applied Catalysis*, 120 (1994) 147-162.
49. *Phosphorus induced formation of $NiWO_4$ phase in the oxide form of P-Ni-W/ Al_2O_3 Catalysts.* P. Atanasova, I. Halachev. *Applied Catalysis*, 108 (1994) 123-139.
50. *Effect of Phosphorus on the Surface Concentration of Molybdenum and nickel in the Oxide Form of Nickel-Molybdenum/Alumina Catalysts and on their Hydrodesulphurization Activity.* P. Atanasova, I. Halachev. *Applied Catalysis*, 38 (1988) 235-240.
51. *Effect of calcination and water extraction on the distribution of active components in the oxide form of phosphorus-nickel-molybdenum/alumina catalysts for hydrodesulphurization.* P. Atanasova, I. Halachev. *Applied Catalysis*, 65 (1990) 53-68.
52. *Influence of Phosphorus Concentration on the Type and Structure of the Compounds Form in the Oxide Form of Phosphorus-Nickel-Molybdenum/Alumina Catalysts for Hydrodesulphurization.* P. Atanasova, I. Halachev. *Applied Catalysis*, 48 (1989) 295-306.
53. *Influence of phosphate on the structure of sulfides alumina supported cobalt-molybdenum catalysts.* P.J. Mangnus and A.D. van Langeveld. V.H.J. de Beer and J.A. Moulijn. *Applied Catalysis*, 68 (1991) 161-177.
54. *Structure of Phosphorus Containing $CoO-MoO_3/Al_2O_3$ Catalysts.* P.J. Mangnus, J.A.R. Van Veen, S. Eijbouts, V.H.J. De Beer and J.A. Moulijn. *Applied Catalysis*, 61 (1990) 99-122.
55. *Caracterización y reactividad de catalizadores de $Mo/\gamma-Al_2O_3$ modificados por ácido fosfórico.* A. López Agudo. 12º Simposio Iberoamericano de Catálisis. 718-729.
56. *Formation of $Al_2(MoO_4)_3$ and MoO_3 Phases induced by Phosphate in Molybdena-Phosphorus Catalysts.* R. López Cordero, S. López Guerra, J.L.G. Fierro and A. López Agudo. *Journal of Catalysis* 126, 8-12 (1990).
57. *Caracterización de catalizadores de W soportados sobre óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$.* Informe de trabajo para obtención de grado en Maestría en Ingeniería Química. Aida Gutiérrez Alejandro. Facultad de Química UNAM. 1995.

APENDICE-A

I. Preparación de soportes mixtos $TiO_2-Al_2O_3$.

A continuación se muestra el procedimiento para la preparación de soportes mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ usando la técnica de sol-gel. Se ha definido que se prepararán dos series de soportes con relaciones molares X_{TiO_2} de 0.5 y 0.95.

Dentro del esquema de preparación se debe aclarar que el procedimiento adoptado permite preparar lotes de 1.2 gr. del soporte mixto a la vez.

Para preparar soporte de serie 2 ($X_{TiO_2}=0.95$) :

- En un matraz se disuelven 0,2452 gr. de IPA* en 300 ml de alcohol n-propílico y se agita vigorosamente durante 2 hrs. aproximadamente.
- Una vez alcanzada la disolución total del IPA se agregan 4.3782 ml de IPT** y se deja agitando por 30 min.
- En otro matraz se disuelven 7.5 gr. de NH_4CO_3 en 150 ml de agua hasta disolución total.
- Se vierte el agua amoniacal al matraz de solución con los isopropóxidos y se deja hidrolizar la reacción por 24 hrs. con agitación suave.
- Después de las 24 hrs., se procede al filtrado del hidróxido formado, usando papel Watman No. 40.
- Al momento de verter toda la solución alcohólica sobre el embudo de filtrado, se forma una torta de hidróxidos que debe lavarse con 500 ml. de agua desmineralizada a temperatura ambiente.
- Al término del lavado se aplica vacío al embudo de filtración y se deja en esas condiciones por 24 hrs.
- Una vez retirado el exceso de humedad se disponen los hidróxidos en un mortero para su trituración.
- Los polvos de hidróxido se disponen en una cápsula de porcelana y se someten a un programa de temperatura para la formación de los óxidos. El

programa consiste en una rampa de 25 °C a 450 °C con una velocidad de 5 °C/min., luego de alcanzar la temperatura de los 450 °C se mantiene en esas condiciones por 24 hrs.

- Al transcurrir el tiempo de calcinación se dispone al soporte $TiO_2-Al_2O_3$ en frascos sellados y en un desecador al vacío para su uso posterior.

En la tabla 1-A se muestran las cantidades utilizadas para sintetizar 1.2 gr. de soporte tanto para la serie 1 como para la serie 2.

Tabla 1-A.

X _{TiO2}	IPA (gr.).	IPT (ml.).	(NH ₄) ₂ CO ₃ (gr).	Agua de Hidrólisis (ml.).	Alcohol n-propílico (ml).
0.95	0.2452	4.3792	7.5	150	300
0.5	2.4529	2.3043	7.5	150	300

Reactivos:

IPT* (Isopropóxido de titanio) $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$

Aldrich.

IPA* (isopropóxido de aluminio) $Al[OCH(CH_3)_2]_3$

Aldrich.

n-propanol.

Backer Analyzed.

Carbonato de amonio, (NH₄)₂CO₃

Mallinckrodt.

II. Impregnación de fósforo.

A continuación se detalla el procedimiento seguido para impregnar con fósforo a las series de soportes 1 y 2 con contenidos de P atómico de 0.0, 1.5 y 2.0 % en peso.

Definimos el porcentaje en peso de P atómico como:

$$\% p = \left[\frac{Mp}{Mp + Msop} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

donde %p es el porcentaje en peso de fósforo atómico en el soporte. Mp es la masa de fósforo atómico en el soporte, y Msop es la masa de soporte utilizado.

Despejamos Mp de la ecuación (1).

$$Mp = \frac{(\% p)(Msop)}{(100 - \% p)} \dots\dots\dots(2)$$

Por lo tanto, las moles requeridas de fósforo son:

$$Np = \frac{Mp}{(P. A)p}$$

donde (P.A)p, es el peso atómico del fósforo (30.935 gr./mol).

quedando:
$$Np = \frac{(\% p)(Msop)}{(100 - \% p)(P. A)p} \dots\dots\dots(3)$$

Ahora, el volumen requerido de H_3PO_4 para contener el número de moles de P es:

$$V_{H_3PO_4} = \frac{(Np)(P.M)_{H_3PO_4}}{\rho_{H_3PO_4} (Pureza)_{H_3PO_4}}$$

Sustituyendo de la ecuación (3), queda:

$$V_{H_3PO_4} = \frac{(\%P)(Msop)(P.M)_{H_3PO_4}}{(100 - \%P)(P.A)p\rho_{H_3PO_4} (Pureza)_{H_3PO_4}} \dots(4)$$

La ecuación 4 se usa para calcular el volumen de ácido fosfórico requerido para preparar una solución con una concentración tal que, al ser adsorbido en una cantidad M_{sop} (gr.) de soporte, nos dé un soporte modificado con un porcentaje en peso de fósforo igual a $\%P$.

Los pasos a seguir en la impregnación de los soportes son:

- Determinar M_{sop} y $\%P$ a utilizar.
- Preparar una solución de H_3PO_4 utilizando un volumen V_{sop} calculado para M_{sop} y $\%P$. Esta solución podrá diluirse si se requiere, en una cantidad tal, que pueda mojar perfectamente todo el soporte. Para este cálculo, es necesario conocer el parámetro de volumen de peso promedio encontrado en el análisis de BET para encontrar el volumen total para una cantidad M_{sop} utilizada. Si se desea se puede utilizar un ligero exceso de agua para la disolución.

- El soporte se deposita en una caja petri y se agrega la solución de H_3PO_4 previamente preparada, dejándose reposar por 2 hrs.
- Ahora se lleva la muestra a la estufa y se mantiene por 2 hrs. a 100° :
- Después se deposita la muestra en cápsulas de porcelana para calcinar a $450^\circ C$ durante 12 hrs., después del cual se disponen las muestras en un desecador al vacío.

III. Impregnación de Ni y W.

La impregnación de Ni y W se llevó a cabo de forma simultánea, y posterior a la incorporación del fósforo. A continuación se detallan los pasos a seguir para la impregnación de Ni y W a los soportes modificados.

En la impregnación de los metales Ni y W, se partió de la premisa de sintetizar catalizadores con un % en peso de óxidos de Ni (NiO) y de W (WO_3) estos porcentajes seleccionados fueron:

3.17 % en peso de NiO.

20.9 % en peso de WO_3 .

Por lo tanto un 75.93 % en peso del soporte modificado.

Los porcentajes en peso son válidos para impregnar el soporte con un contenido en P del 0.0 %. Para esto, se obtendrá una cantidad de at. de Ni/nm² y otra de at. de W/nm², estas cantidades serán las que deben mantenerse invariables en cada una de las series de catalizadores. De acuerdo a esto, en las tablas 2-A y 3-A se detallan las cantidades de NN' y de MTA" involucradas en la preparación de los catalizadores tanto de la serie 1 como de la serie 2.

Tabla 2-A: Serie 1 de catalizadores ($X_{NiO_2}=0.5$).

gr. sop. -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(x)	% P	Area (m ² /gr.)	Area total (m ²).	NN* (gr).	MTA** (gr.).
6	0.0	281.335	1281.706	0.7404	1.3324
6	1.5	282.4978	1287.003	0.7435	1.3379
6	2.0	279.8408	1274.899	0.7365	1.3253

Tabla 3-A: Serie 2 de catalizadores ($X_{NiO_2}=0.95$).

gr. sop. TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -P(x)	% P	Area (m ² /gr.)	Area total (m ²).	NN* (gr).	MTA** (gr.).
6	0.0	65.126	296.701	0.7404	1.3324
6	1.5	63.4098	288.8824	0.7209	1.2973
6	2.0	67.069	214.437	0.5351	0.963

Los pasos a seguir en la impregnación de Ni y W son:

- Preparar una solución de las sales de NN* y MTA** según las cantidades mostradas de las tablas anteriores para la formación del catalizador NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(x) de alguna de las dos series.
- La solución se preparará en una cantidad tal que permita mojar perfectamente al soporte modificado. Para hacer esto, se debe conocer el volumen de poro promedio, esto del análisis BET de los soportes modificados, para conocer el volumen total de la cantidad de soporte a utilizar.
- Se esparce el soporte en una caja petri y se embebe con la solución combinada de las sales de Ni y W, dejándose reposar por 24 hrs.
- Al término del tiempo de reposo se colocan los soportes en una estufa a 100 °C durante 2 hrs.
- Se traslada el soporte impregnado a cápsulas de porcelana para su calcinación a 550 °C durante 12 hrs. Tiempo después del cual se deposita el catalizador en un frasco sellado en un desecador al vacío para su uso posterior.

Apéndice

Apartado A.

Reactivos:

NN* (Nitrate de níquei hexahidratado) $\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

P.M.=290.81 g/mol.

Backer.

MTA** (Metatungstate de amonio)

P.M.=2956.22 g/mol.

Mallinckrodt.

APENDICE-B

**12° Simposio Iberoamericano
de Catálisis.**

EFFECTO DE LA INCORPORACION DE FOSFORO SOBRE LA ESTRUCTURA EN CATALIZADORES DE W SOPORTADO EN TiO_2 , Al_2O_3 y $TiO_2-Al_2O_3$.

A. Benitez, J.A. Ojeda, J. Ramirez
UNICAT (Unidad de Investigación en Catalisis)
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria
c.p. 04510, Coyoacan, Mexico D.F.
Teléfono: 52-5- 6 22 53 62, Fax. 52-5- 6 22 53 66,
E-mail: abp@servidor.unam.mx

RESUMEN

Se prepararon tres series de catalizadores de W soportados en tres tipos de soportes modificados con cantidades variables de fósforo. Estos catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos X, determinación de área superficial, espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia Raman

1. INTRODUCCION

Algunos catalizadores industriales de hidrot ratamiento contienen una pequeña cantidad de fósforo como aditivo o promotor secundario. Contrario a los catalizadores basados en molibdeno, los sistemas de tungsteno con fósforo se han estudiado muy poco. Anatasova y Halachev (1,2) estudiaron, por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y de infrarrojo (FTIR), el efecto del fósforo sobre la estructura de catalizadores de P-Ni-W/ Al_2O_3 en el estado oxidado, preparados por co-impregnación. Encontraron que el incremento en el contenido de fósforo estimula la formación de una fase $NiWO_4$ y la segregación de WO_3 . A. Lopez Agudo y col. (3) estudiaron una serie de catalizadores de W/ Al_2O_3 con varios contenidos de fósforo, estos catalizadores fueron caracterizados en el estado oxidado por difracción de rayos X y reducción a temperatura programada (TPR) y en su forma sulfurada por microscopia electrónica de alta resolución (HREM). Sus resultados indican que la adición de fósforo incrementa la cantidad de especies de W más fácil de reducir (politungstos en coordinación octaédrica). Las micrografías de HREM mostraron que cuando el contenido de fósforo se incrementa, la dimensión lateral de las estructuras de WS₂ no varía significativamente, mientras que el número de capas aumenta claramente.

En el presente trabajo se estudia el efecto del fósforo sobre la estructura en catalizadores de W soportado sobre Al_2O_3 , TiO_2 y $Al_2O_3-TiO_2$ (relación $TiO_2/Al_2O_3-TiO_2=0.95$). Estos catalizadores fueron caracterizados en su estado oxidado por difracción de rayos X, determinación de área superficial, espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia Raman.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon tres series de catalizadores de tungsteno soportado sobre tres tipos de soportes (Al_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 - TiO_2) modificados previamente con varios contenidos de fósforo (0, 1.5 y 2 % en peso de P). La carga de W en las tres series de catalizadores fue de 11 átomos de W/nm^2 . El óxido mixto de Al_2O_3 - TiO_2 con una relación $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.95$, fue preparado por el método sol-gel. Los soportes Al_2O_3 y TiO_2 utilizados fueron materiales comerciales, Girdler T-126 y Degussa, respectivamente. El método de impregnación utilizado para la impregnación del fósforo y del W fue el de impregnación con volumen de disolución equivalente al volumen de poro de la alumina. La secuencia de la adición fue primero P y después el W. Después de cada impregnación las muestras fueron calcinadas a 450 °C por 4-5 h.

Las series de soportes y catalizadores modificados con fósforo fueron caracterizados por las siguientes técnicas físico-químicas: Difracción de rayos X (DRX), medidas de área superficial (BET), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y espectroscopia Raman (FTIR).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

De los resultados de BET, se observó que el área superficial de los catalizadores soportados sobre alumina ($96 \text{ m}^2/\text{g}$) y titanía ($41.5 \text{ m}^2/\text{g}$) no se ve afectada con el incremento en el contenido de fósforo. Mientras que el área superficial de los catalizadores soportados sobre el óxido mixto disminuye 34 % al pasar de 0 % P ($52.4 \text{ m}^2/\text{g}$) a 2 % P ($34.8 \text{ m}^2/\text{g}$). El decremento en área superficial se debe al bloqueo de los poros como resultado de la alta carga de tungsteno utilizada (11 átomos de W por nm^2).

Los difractogramas de todas las muestras de catalizadores mostraron los picos característicos del soporte correspondiente así como los característicos de la fase WO_3 . La presencia de cristales de WO_3 observada por esta técnica en las tres series de catalizadores se debe a la alta carga de W (11 at. W/nm^2), la cual está muy por encima del recubrimiento máximo de W para la formación de la monocapa tanto de alumina (4) como de titanía (5). Debido a esto último, no fue posible observar por esta técnica algún cambio en la cantidad de cristales de WO_3 formados al variar el contenido de fósforo en los catalizadores.

Los espectros DRS de los catalizadores fueron tomados usando como referencia el soporte correspondiente. En la serie de catalizadores soportados sobre alumina se observó una banda ancha con máximo a 282 nm (Fig. 1). Esta banda corresponde a especies de W en coordinación octaédrica. Se observa un aumento de las especies de W en coordinación octaédrica al incrementarse el contenido de fósforo. En los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 - TiO_2 (Fig. 2) y TiO_2 se tiene el problema de que la posición de la banda de absorción de la titanía varía con el contenido de fósforo y se localiza en ~340 nm para el soporte con $\text{TiO}_2/(\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.95$, mientras que para la titanía pura se encuentra en ~400 nm. Otro problema de interpretación que se presenta es que al cambiar la concentración de la película de fosfato que se deposita sobre la superficie del soporte se altera la intensidad del espectro de referencia. Todo lo anterior no permite hacer una interpretación cuantitativa de los espectros. Esto fue especialmente evidente en los catalizadores soportados sobre titanía pura, sin embargo, de manera

cualitativa se puede observar en el caso de los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, en los cuales los espectros de los soportes se afectaron poco por la presencia de cantidades variables de fósforo, un aumento en las especies octaédricas de tungsteno al aumentar el contenido de fósforo. Estos resultados indican que la incorporación de fósforo promueve la formación de especies de tungsteno en coordinación octaédrica en los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, como pueden ser politungstatos o cristalitas de WO_3 .

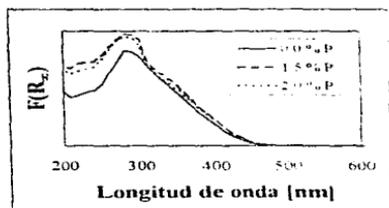


Figura 1. Espectros DRS de los catalizadores $\text{W/Al}_2\text{O}_3\text{-P(X)}$

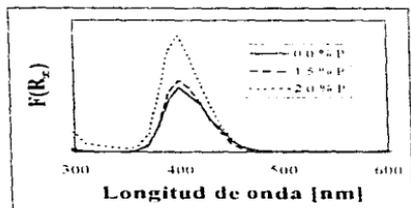


Figura 2. Espectros DRS de los catalizadores $\text{W/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P(X)}$

La formación de distintas especies de W y el efecto del fósforo sobre estas se ha estudiado por espectroscopia Raman. Las figuras 3, 4 y 5 muestran los espectros Raman de las tres series de catalizadores. Estos espectros presentan bandas en varias regiones. En los catalizadores soportados sobre alumina se observan bandas a 975, 805, 715 y 273 cm^{-1} (Fig. 3). La alumina sola no mostró bandas en el rango estudiado. La banda con máximo a 975 corresponde a vibraciones del tipo de estiramiento simétrico (W=O), de especies de tungsteno en interacción con la superficie de la alumina (6-8). Las bandas de 805 y 715, indican la presencia de cristalitas de WO_3 (9-10). La banda de 273 se encuentra en la región de vibraciones del tipo de estiramiento y deformación del tipo W-O-M (M=W u otros metales), como es el caso de diferentes formas poliméricas de W y/o de aniones politungstato (10-11). En estos espectros se observa un claro aumento de todas las especies cuando el contenido de fósforo aumenta a 1.5%. Para contenidos mayores de fósforo, la intensidad de todas las bandas fue ligeramente menor que para el contenido de fósforo de 1.5%. Este aumento de la cantidad de cristalitas de WO_3 y, de las especies politungstato y/o de formas poliméricas de W con la incorporación de 1.5% de fósforo, concuerda con los resultados de DRS, de un incremento de las especies de W en coordinación octaédrica. Parece ser que contenidos mayores de fósforo evitan la interacción de las especies de W con la alumina e inhiben la formación de cristalitas de WO_3 . Es posible que la disminución de estos dos tipos de especies se compense con la formación de especies politungstato y/o de formas poliméricas de W.

Los espectros Raman de los catalizadores de W soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{R}=0.95$) (Fig. 4) y TiO_2 (Fig. 5) presentan bandas típicas de anatasa a 640, 520 y 400 cm^{-1} (fuertes) y 198 cm^{-1} (débil). Además de estas bandas, también se observan una banda ancha en el rango de 1000-900 y bandas bien definidas a 805, 708, 325 y 271 cm^{-1} . La banda ancha con máximo a 980 se debe, igual que en el caso de los catalizadores soportados sobre alumina, a vibraciones del tipo de estiramiento simétrico de enlaces W=O correspondientes a especies de W en interacción con la superficie. Las bandas que aparecen en el

rango 850-700 y 250-350 cm^{-1} se han asignado a la presencia de cristalitas de WO_3 y formas poliméricas de especies de W y/o de aniones politungstato, respectivamente.

Con respecto al efecto del fósforo sobre los catalizadores soportados en el óxido mixto se puede decir que con contenidos de P del 1.5 % se promueve la formación de especies de W en interacción con la superficie, disminuyendo para contenidos del 2 % en P. En cuanto a la cantidad de cristalitas de WO_3 y de especies politungstato y/o formas poliméricas de W; estas aumentan con contenidos de fósforo de hasta 1.5 %, manteniéndose casi constantes a contenidos mayores de fósforo. Según estos resultados, la desaparición de las especies de W en interacción con la superficie con contenidos de fósforo mayores a 1.5 % se revierte en la formación principalmente de especies politungstato y/o formas poliméricas de W y de cristalitas de WO_3 .

En cuanto al efecto del fósforo sobre los catalizadores soportados sobre TiO_2 , podemos decir que con contenidos de P de hasta 1.5 % se aumenta la presencia de especies de W en interacción con el soporte, disminuyendo ligeramente para contenidos del 2 % de P. Con respecto a la cantidad de cristalitas de WO_3 , se observa que la intensidad de las bandas, correspondientes a estas especies, disminuyen y aparecen menos definidas al incrementarse el % de P, y por el contrario la cantidad de especies politungstato y/o formas poliméricas de W aumentan con el incremento en el contenido de fósforo.

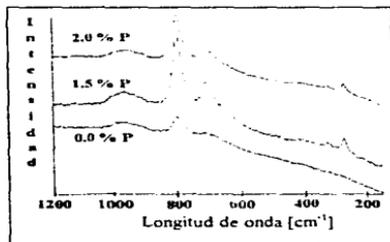


Figura 3. Espectros Raman de los catalizadores W/Al₂O₃-P(X).

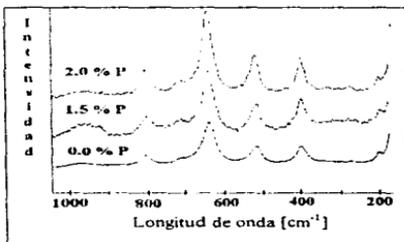


Figura 4. Espectros Raman de los catalizadores W/Al₂O₃-TiO₂-P(X).

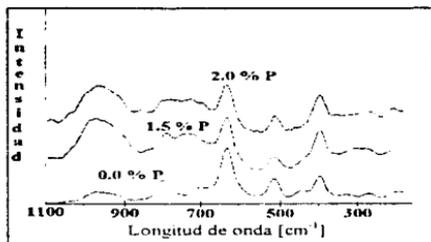


Figura 5. Espectros Raman de los catalizadores $W/TiO_2-P(X)$

4. CONCLUSIONES

-La incorporación de fósforo en los catalizadores promueve la formación de especies politungstato y/o formas poliméricas de W en las tres series de catalizadores

- Para contenidos de fósforo mayores a 1.5 % en los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 y TiO_2 el fósforo inhibe la formación de Cristales de WO_3 , promoviendo la formación de especies politungstato y/o de especies poliméricas de W

5.-AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el soporte financiero otorgado por el proyecto DGAPA-UNAM IN-301393. Se agradece a la M.C. A. Gutierrez por la realización de los espectros Raman.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1.- P. Atanasova and T. Halachev, in I. Guzzi, F. Solymosi and P. Tétényi (editors), New Frontiers in catalysis, Proc. 10th Int Congress on Catalysis, Budapest, 1992, (Studies in surface Science and Catalysis, Vol.75), Elsevier, Amsterdam, 1993, part C, p 1907.
- 2.- P. Atanasova and T. Halachev, Appl. Catal. A, 108 (1994) 123
- 3.- J. Cruz Reyes, M. Avalos-Borja, R. Lopez Agudo, Appl. Catal. A, General 120 (1994) 147-162.
- 4.- H. Knözinger and P. Ratnasamy, Catal. Rev. Sci. Eng. 17, 31 (1987)
- 5.- H.P. Boehm, in "Advances Catalysis" (D.D. Eley, P.W. Selwood, and P.B. Weisz, eds.), vol.16, p.179, Academic Press, New York, 1966.
- 6.- L. Jr. Salvati, M.E. Makouski, J.M. Stencel, F.R. Brown and D.M. Hercules, J. Phys.Chem., 85,

(1981) 3700.

- 7.- J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via and F.D. Hardcastle., *J. Phys.Chem.* 91 (1987) 4014.
- 8.- G. Ramis, C. Cristiani, M.S. Elmi, P.L. Villa, G. Busca. *J. Mol. Catal.* 61 (1990) 319
- 9.- M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz. *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235.
- 10.- C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franch, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1976, 32A, 587
R. Thomas, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, F.P. Kerkhof, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H. de Beer.,
J. Proceedings of the 4th International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum, H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds., Climax MoCo., Ann Arbor, MI, 1982; p85.
- 11.- M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz. *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 235.

**IV International Conference on
Advanced Materials 1995.**

**INFLUENCE OF THE PHOSPHORUS
CONCENTRATION ON THE
HYDRODESULFURIZATION ACTIVITY OF
NiW/Al₂O₃-TiO₂ CATALYSTS.**

**J. Ramírez, A. Benítez, G. González, J.A. Ojeda.
Departamento de Ingeniería Química, UNAM. Cd.
Universitaria.
México, D.F. (04510), México.
Fax: (525) 622 53 66.**

ABSTRACT

A series of NiW/Al₂O₃-TiO₂ catalysts containing various amounts of phosphorus (0, 1.5, 2.0 wt% P) were prepared and tested in the thiophene hydrodesulfurization (HDS) reaction. The TiO₂/Al₂O₃-TiO₂ molar ratio was equal to 0.95. The catalysts and supports were characterized by BET surface area, X-ray Diffraction, UV-Vis Diffuse Reflectance (DRS) and potentiometric acidity. The sulphided catalysts were characterized by high-resolution electron transmission microscopy (HRTEM). The result from de activity tests showed higher HDS activity for the catalyst with 1.5 wt% P. This higher activity seemed to be related to increased population of octahedral Ni species. In all the catalysts WO₃ and NiWO₄ phases were observed. However, it was evident that the addition of phosphorus increased the amount of WO₃ species and on the contrary decreases the amount of NiWO₄ in the oxidic catalyst precursors. These opposite tendencies may be the reason for the optimum found in the amount of phosphorus regarding the HDS catalytic activity.

1. INTRODUCTION.

The alumina-supported Co-Mo, Ni-W catalysts are among the most widely used catalysts in the oil processing industry. Commercial hydrotreating catalysts often contain a small amount of phosphorus as additive or secondary promoter. It has been found that phosphorus inhibits the formation of catalytically inactive NiAl₂O₄ (1,2), increases the dispersion of both nickel and molybdenum (3), modifies the acid strength distribution of γ -alumina (4), ensures optimum composition of P-Ni-Mo heteropoly compounds (3,5), with an increased in the Ni²⁺/[O] content, a possible precursor to the sulphided active phase (1,3).

Contrary to molybdenum based catalysts, the phosphorus containing tungsten system are studied in very limited number of papers. In a recent work, Anatsova and Halachev (6,7) studied by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance (DRS), X-ray photoelectron (XPS) and IR spectroscopies, the effect of phosphorus on the structure of oxidic P-Ni-W/Al₂O₃ catalysts prepared by co-impregnation, and found that increasing phosphorus content stimulated the formation of a NiWO₄ phase and, up to concentration of 1 P at nm³, segregation of WO₃. A Lopez Agudo and co-workers (8) studied a series of W/Al₂O₃ catalysts containing various amounts of phosphorus, these catalysts were characterized in oxidic state by X-ray diffraction and temperature programmed reduction (TPR) and in the sulphided form by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), their activities for simultaneous hydrodesulphurization (HDS) of gas oil and hydrogenation (HDN) were also evaluate. Their results indicated that phosphorus addition increased the amount of those tungsten species which are more easily reduced, such as octahedral polytungstates. The HRTEM micrographs showed that when phosphorus content was increased the lateral dimension of the WS₂ structures did not significantly vary, while the number of stacks was clearly increased. They observed that both HDS and HDN were notably enhanced by increasing the phosphorous content.

In other hand, binary metal oxides, such TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, TiO₂-SiO₂, etc, have been found in the past few years to be of increasing interest as catalysts supports in place to supports conventional based on alumina. It has been reported that titania used as an additive in the formulation of alumina produced several effects, such as, modification of the metal support interaction, improving the degree of dispersion of active phase, altering acid strength distribution as well as zero point of charge of the alumina, enhancement of the reducibility and sulphidability properties of Ni,Co and/or Mo oxidic phase in alumina supported catalysts, enhanced mechanical strength and specific surface area of alumina and strikingly improving the intrinsic activity for the HDS, HDN, HDA and MHC reactions (9-13).

As surface and catalytic properties are strongly influenced by the nature of the carrier, in this work a series of NiW/Al₂O₃-TiO₂ catalysts containing various amounts of phosphorus (0, 1.5 and 2.0 wt% P) were prepared and tested in the thiophene HDS reaction. The supports and oxidic catalysts were characterized by

BET surface area, X-ray diffraction, UV-VIS diffuse reflectance and potentiometric acidity, and the sulphided catalysts were characterized by high-resolution electron transmission microscopy (HRTEM)

2. EXPERIMENTAL

2.1 Catalysts preparation.

A series of catalysts containing a constant tungsten (11 W at/nm^2) and nickel (5 Ni at/nm^2) amounts and various loadings of phosphorus (0.0, 1.5 and 2.0 wt % P) were prepared by incipient wetness impregnation to the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3=0.95$ molar ratio) supports. The sequence of the addition was first P and after Ni and W simultaneously. After each impregnation the samples were calcined at 823 K for 4.5 h. The $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports were prepared using titanium and aluminium isopropoxides as precursor and n-propyl alcohol as a solvent. In the preparation, an aqueous solution of ammonium carbonate, with $\text{pH}=9$, was used to produce the precipitation of the metallic hydroxides (13).

2.2 Characterization techniques.

Surface area of the oxidic form of the supports and catalysts were determined using a commercial BET physisorption apparatus. XRD patterns of the oxidic form of the supports and catalysts were obtained by using a Philips PW1410.20 AHP X-ray diffractometer with Ni-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Diffuse reflectance spectra were recorded on a Cary 5E UV-VIS-NIR spectrophotometer VARIAN. Spectra were recorded in the 200-1000 nm range using barium sulphate as reference. Surface acidity was determined potentiometrically by titration with n-butylamine in acetonitrile. HRTEM micrographs were obtained with a JEOL 4000 microscope. Sulphided samples were finely ground and suspended in isopropanol and then placed on a holey carbon film mounted on a specimen grid.

2.3 Catalytic activity.

A microflow reactor operating at 573, 598 and 623 K was applied for testing of the thiophene HDS activity at 45 Kg/cm^2 pressure. Catalysts were presulphided in situ. The sulphur content of feed and liquid products were measured using an Antek 7000 analyzer.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.1 Supports

The BET surface area of the supports are shown in Table 1. A slight decrease in the specific surface area was observed with increasing phosphorus. The XRD spectra of supports showed only peaks of Anatasa. Not differences were observed. The nitrogen adsorption / desorption isotherms of the supports showed that the incorporation of phosphorus at the supports not affect the pore volume and the mean pore radius. The DRS spectra of the calcined support showed one band at 333, 339 and 345 nm. Not differences were observed. The number of acid sites present in the supports, expressed as meq of n-butylamine per gram of catalysts, are given in Table 1. The initial titration potentials (E_0) which reflect the maximum strength of acidity of the supports, are also given in Table 1. It is observed that both the number and strength of the acid sites increases with increasing phosphorus content.

3.2 Catalysts

The BET surface area of the catalysts are shown in Table 1. A slight decrease in the specific surface area was observed with increasing phosphorus content. The nitrogen adsorption-desorption isotherms of the catalysts (Figure 1) showed that small additions of phosphorus not affect the total pore volume and the mean pore radius.

Analysis of the XRD patterns of the oxidic catalysts (Figure 2) showed principally characteristics lines of the anatase. It was observed characteristic lines of the WO_3 and $NiWO_4$ species too. The increase of phosphorus concentration leads to a decrease in the peak intensity of $NiWO_4$ and on the contrary increases the peak intensity of WO_3 .

The Figure 4 shows the DRS spectrum of the calcined catalysts. In the spectral region 350-475 nm appeared two bands with maximums at 390 nm and 450 nm which has been generally assigned to Ni octahedrally coordinated species (7). In the spectral region 700-730 nm appeared various shoulders with maximums at ~ 730 nm which has been generally assigned to Ni octahedrally coordinated species (7). The intensity of these bands showed a maximum for the catalyst with 1.5 wt% P. Characteristic bands of Ni[II] species were not observed. The quantitative results of the Schuster-Kubelka-Munk remission function at 450 nm, are shown in Figure 4. It can be observed from this figure that the catalyst with 1.5 wt% P show the maximum value. From this result of DRS we can conclude that the incorporation of phosphorus promotes the formation of Ni[O] species, being higher for the 1.5 wt% P catalyst.

The number of acid sites present in the oxidic catalysts, expressed as meq of n-butylamine per gram of catalyst, are given in Table 1. The initial titration potentials (EO) which reflect the maximum strength of acidity of the catalysts are also given in Table 1. It is observed that both the number of acid sites and strength of the acid sites increases with increasing phosphorus content.

The micrographs of the catalysts showed clearly the typical lattice fringes representing the basal plane of WS_2 structures with 0.18 Å interplanar distances (14,15). These structures appeared well dispersed in all the samples, however, changes in the stacking and length, depending on the amount of phosphorus, were observed. Figures 5 and 6 show the percent distribution curves for the number of layers (N) and length of crystallites (L), respectively, of the WS_2 structures in the catalysts. Examination of the results shows that the incorporation of phosphorus modified the relative distribution of the number of layers in the catalysts. It observed (Figure 5) that the incorporation of phosphorus to the catalysts produced a decrease in the number of layers WS_2 structures. The phosphorus-free catalyst had mostly layers between 5 and 6. For the 1.5 wt% P catalyst, most of the layers were between 2 and 3, and for the 2.0 wt% P catalyst, most of the layers were between 2, 3 and 5.

Regarding the crystallites length, Figure 6 shows that the phosphorus-free catalyst had mostly WS_2 crystallites with length between 40-80 Å. For the 1.5 wt% P-containing catalyst, most of the crystallites were between 20-40 Å and for the 2.0 wt% P-containing catalyst, most of the crystallites were between 20-60 Å.

The Figure 7 show the effect of phosphorus content on the conversion for thiophene HDS, at 598, 623 and 648 K. It can be observed that the catalyst with 1.5 wt% P show the maximum value. This effect of phosphorus addition on thiophene HDS activity may be related to an increased population of octahedral Ni species observed for DRS. The opposite tendencies, of increasing of the amount of WO_3 species and on the contrary, decreases the amount of $NiWO_4$, in the oxidic catalysts precursors, observed for XRD may be the reason for the optimum found in the amount of phosphorus regarding the HDS catalytic activity. This last conclusion was confirmed with the HRTEM result, were is observed that the 1.5 wt% P catalyst showed the lower stacking and lower length of the WS_2 crystallites.

Table 1.

	SUPPORTS			CATALYSTS		
wt% P Phosphorus content.	Surface Area (m ² /g)	Total Acidity (meq/g)	Eo (mV)	Surface Area (m ² /g)	Total Acidity (meq/g)	Eo (mV)
0.0	65	0.5	72	40	0.43	116
1.5	63	0.58	141	35	0.46	140
2.0	47	0.64	176	32	0.55	150

Pore distribution

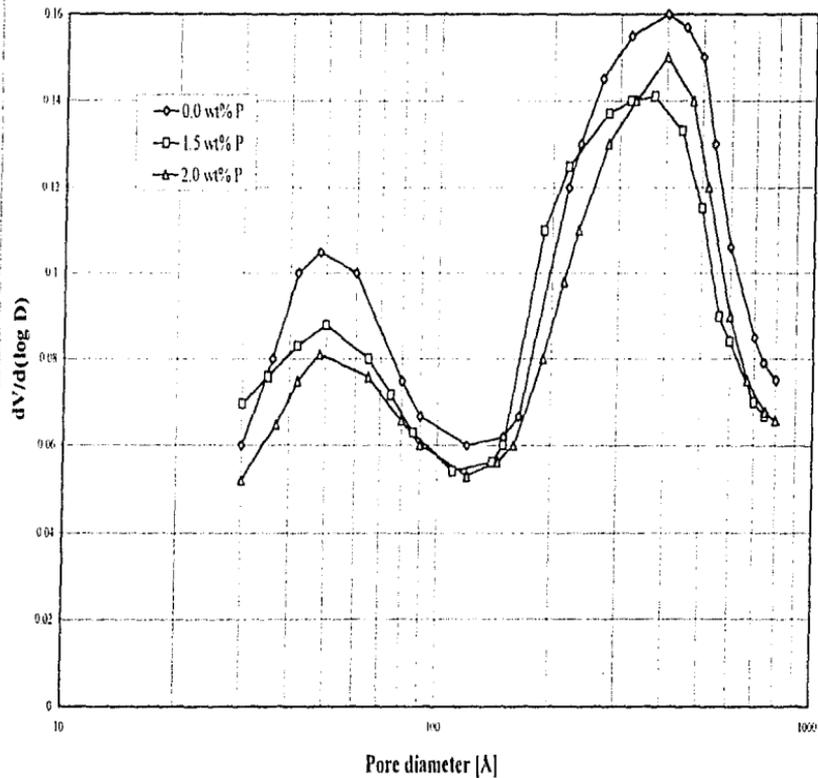
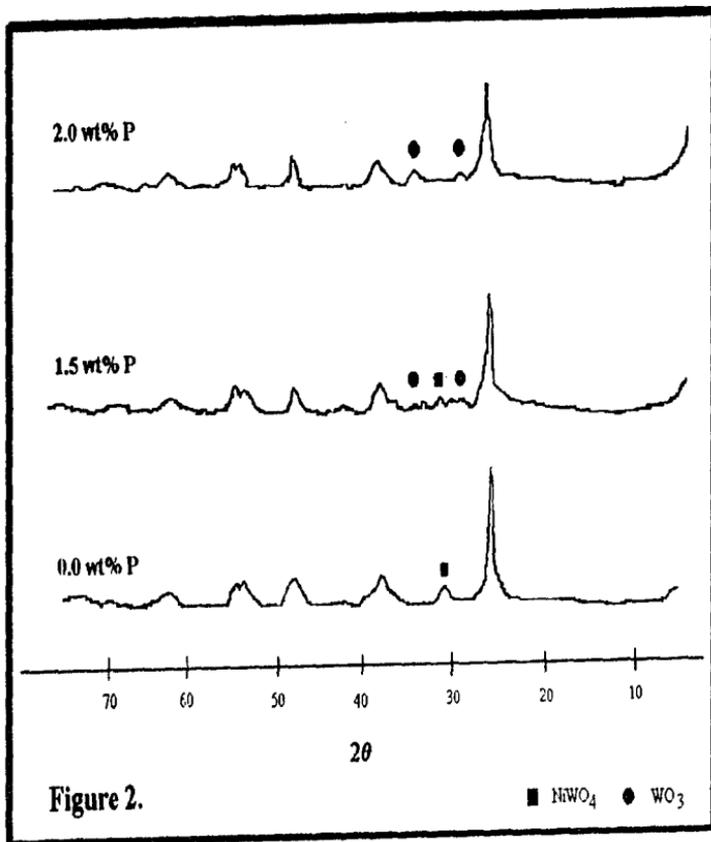


Figure 1.



DRS, NiW/TiO₂-Al₂O₃-P(x).

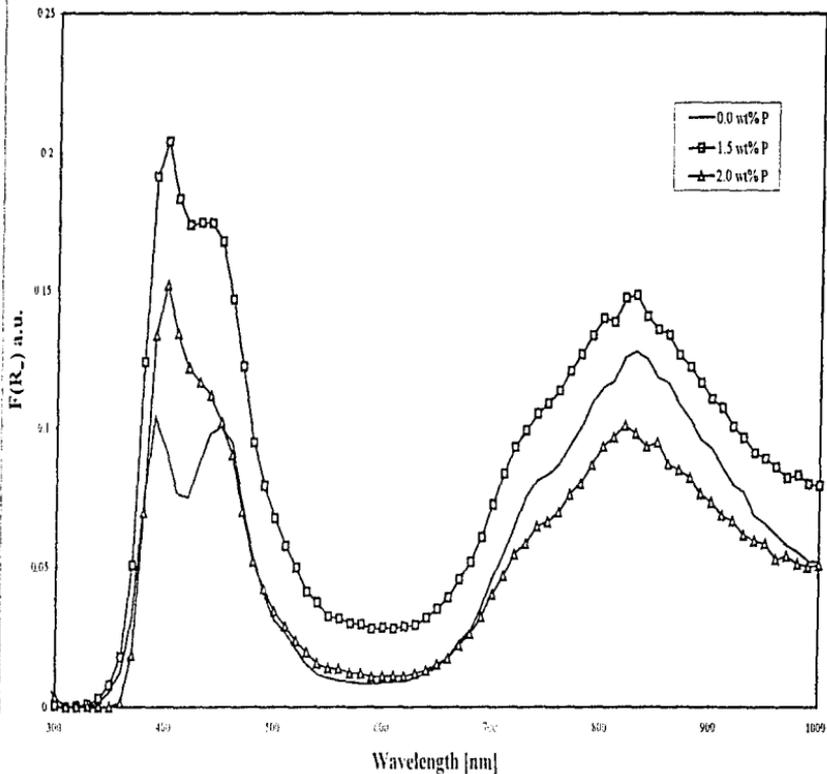


Figure 3.

UV-Vis DRS

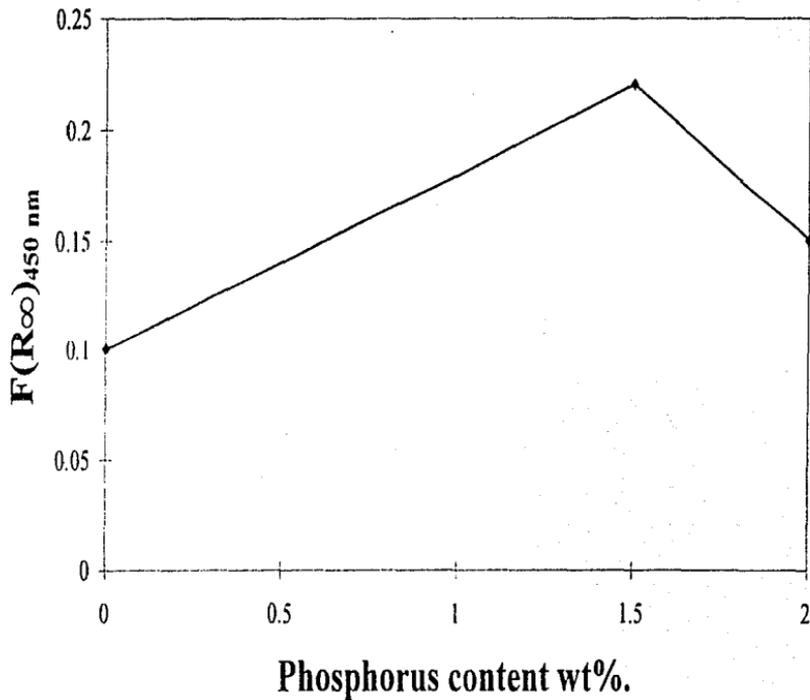


Figure 4.

Sulphided catalysts

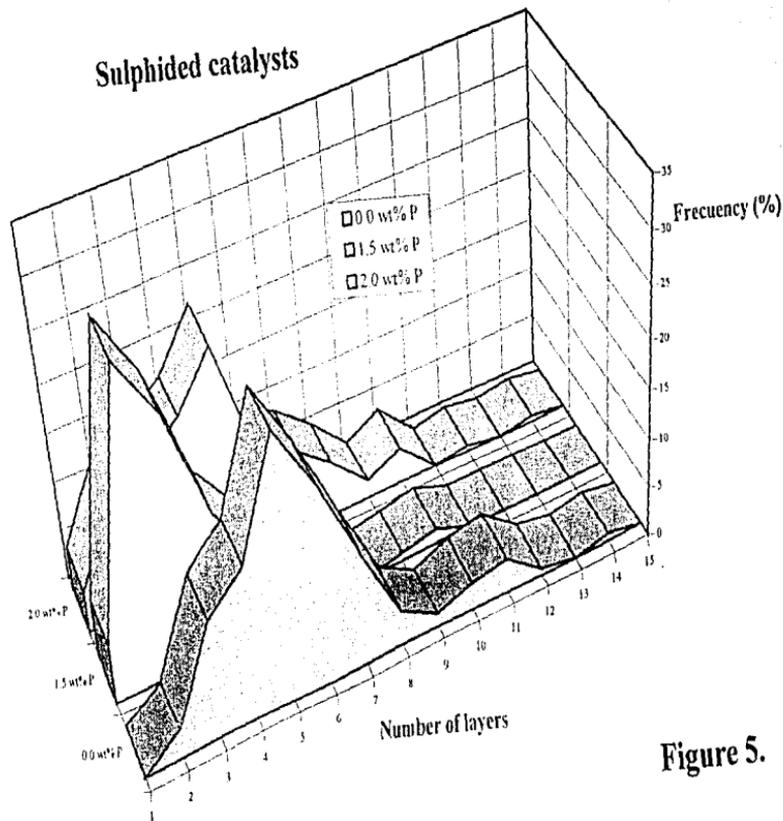


Figure 5.

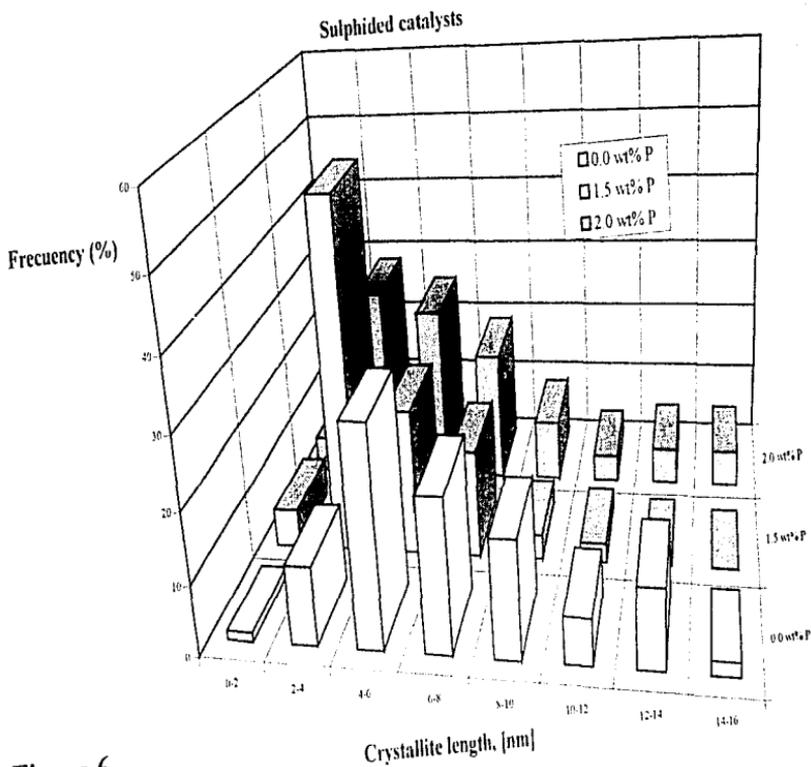


Figure 6.

HDS

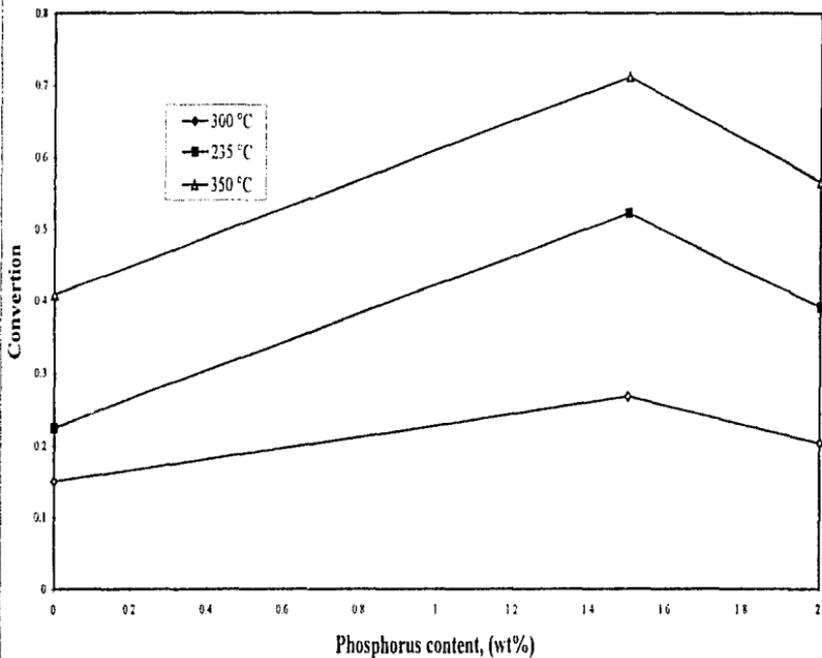


Figure 7.

CONCLUSIONS

- The phosphorus incorporation at the catalysts promotes the formation of Ni[O] species, increasing the amount of WO_3 species and on the contrary decreases the amount of $NiWO_4$ in the oxidic catalysts precursors.
- The phosphorus incorporation at the catalysts produced a decrease in the number of layers and length WS₂ structures.
- The catalysts with 1.5 wt% P showed the higher thiophene HDS activity value.
- The addition of phosphorus at the catalysts increasing both, the number and strength of the acid sites.

REFERENCES

- 1.- Morales, A., and Ramirez de Agudelo, M.M., Appl. Catal. 12, 381 (1984)
- 2.- Atanasova, P., and Halachev, T., Appl. Catal. 48 (1989) 295.
- 3.- Atanasova, P., Halachev, T., Vchytal, J., and Kraus, M., Appl. Catal. 38, (1988) 235.
- 4.- Stanislaus, A., Abi-Halabi, M., and Al-dolama, K., Appl. Catal. 38 (1988) 235.
- 5.- Spojakina, A., Damyanova, S., Petrov, L., and Vit. Z., Appl. Catal. 39 (1988) 239.
- 6.- P. Atanasova and T. Halachev, in L. Guzzi, F. Solymosi and P. Tetenyi (Editors), New Frontiers in Catalysis, Proc. 10th Int. Congress on Catalysis, Budapest, 1992, (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 75), Elsevier, Amsterdam, 1993, Part C, p. 1907.
- 7.- P. Atanasova and T. Halachev, Appl. Catal. A, 108 (1994) 123
- 8.- J. Cruz Reyes, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, A. Lopez Agudo Appl. Catal. A: General 120 (1994) 147-162.
- 9.- J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse and M. Lacroix, Appl. Catal., 52 (1989) 211-224
- 10.- J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeño and V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse, Appl. Catal. A General, 93 (1993) 163-180
- 11.- Wei Zhaobin, Xin Qin, Guo Xie Xian, P. Grange and B. Delmon, Appl. Catal., 75 (1191) 179-191.
- 12.- M.A. Stranick, M. Hovalla and D.M. Hercules, Journal of Catalysis 106 (1987) 362-368.
- 13.- J. Ramirez, T. Klimova, Y. Huerta and J. Aracil, Appl. Catal. A General 118 (1994) 73-86.
- 14.- Zaiikovski, L.M., Plyasova, V.A., Burmistrov, A.N., Startsev, A.N. and Yermacov, Yu I., Appl. catal. 11, (1984) 5.
- 15.- Breyse, M. et al., catalysis Today, 4 (1988) 39