



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE
W y NiW SOPORTADOS SOBRE ÓXIDOS
MIXTOS Al_2O_3 - TiO_2

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)

PRESENTA:

M. EN C. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE



MEXICO, D. F.

2000

281206



Universidad Nacional
Autónoma de México



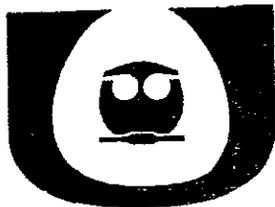
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.

UNICAT



Unidad de Investigación en Catálisis

JURADO:

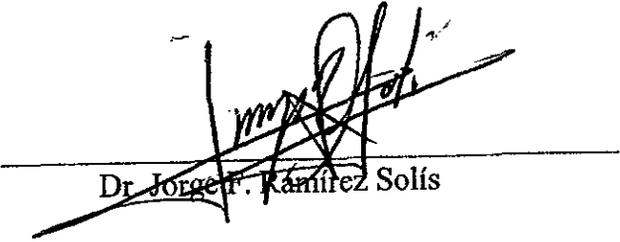
Presidente
Primer Vocal
Segundo Vocal
Tercer Vocal
Secretario
Primer Suplente
Segundo Suplente

Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ-UNAM)
Dr. Guido Busca (U. de Génova, Italia)
Dra. Tatiana Klimova Berestneva (FQ-UNAM)
Dr. José Saniger Blesa (CI-UNAM)
Dr. Francisco J. Hernández Beltrán (IMP)
Dr. Luis Cedeño Caero (FQ-UNAM)
Dra. Julia Aguilar Pliego (UAM-A)

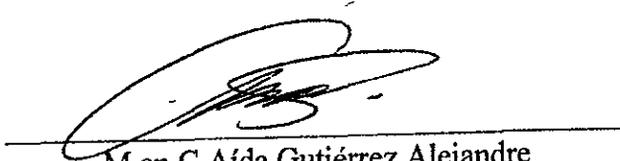
LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis
Departamento de Ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:


Dr. Jorge R. Ramírez Solís

ALUMNA:


M en C Aída Gutiérrez Alejandre

A Miguelito y Marvin

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Sra. Ethelvina Alejandre Castellanos
Sr. Aarón Gutiérrez Amador

Por su confianza y apoyo incondicional en todo momento. Mil gracias

A mis hermanos Argelia y Aarón por compartir juntos alegrías y tristezas.

A Adriana, Thevis y Aaroncito siempre presentes.

A las familias Mar-Betancourt y Hernández-Mar por abrirme las puertas de su corazón y de su hogar.

A DIOS

A mi asesor Dr. Jorge Ramírez Solís por estar siempre dispuesto a compartir sus conocimientos y tiempo durante todos estos años.

Al Profr. Guido Busca (U. de Génova), por su valiosa aportación durante la discusión de los resultados de espectroscopía.

Al H. Jurado por sus acertados comentarios durante la revisión del presente trabajo.

A mis compañeros de trabajo en la UNICAT: I.Q. Perla Y. Castillo Villalón, Dra. Tatiana Klimova Berestneva, Dr. Luis Cedeño Caero, M en C. Rogelio Cuevas García, M en C Horacio González Rodríguez por su disponibilidad para orientar y compartir sus conocimientos.

De manera especial al Dr Adrián Benítez Patricio † por tu amistad y agradable sentido del humor aún en los momentos difíciles.

A mis compañeros y tesisas de la UNICAT: José Roberto Contreras Bárbara, Dora A. Solís Casados, Marcela Piña Sandoval, Héctor Rubén Nares Ochoa, León Pablo Torres Mancera, Mario Alberto Calderón de Anda, Merced Martínez Rosales, Angel Ojeda Nava, Rodolfo Zanella Specia, Juan Rojas León, Luis Carlos Ordoñez López, Ana Alejandra Vargas Tah, Antonio Javier García López, Carlos Siller Villarelo, Alma Rosa Romero Aguilar, Beatriz Cecilia Martínez Ruvalcaba, José Armando Esquivel Garrido,

A la Dra Norah Y. Barba Behrens (FQ-UNAM) por las facilidades otorgadas para la utilización del espectrofotómetro UV-Vis-DRS.

A la M en C. María Asunción Castellanos (FQ-UNAM) y a la Ing. Leticia Baños (IIM-UNAM) por la realización de las pruebas de DRX.

Al Ing. Rafael Iván Puente Lee (FQ-UNAM) por su colaboración en las pruebas de Microscopía Electrónica de Alta Resolución.

A la C.P. Azeneth Ponce Amaro y al L.A.E. Alan Contreras Yze por su amistad y eficiente colaboración en la compra de material y reactivos utilizados.

Al Sr. Guillermo Costilla Morales por su importante ayuda durante el montaje y mantenimiento de equipos.

Al Sr. Ricardo Alonso Rodríguez por estar siempre dispuesto a ayudar.

Agradezco el apoyo financiero otorgado durante el desarrollo del presente trabajo a:

- Convenio de colaboración UNAM-PEMEX-IMP
- Proyecto de colaboración conjunta CONACyT(México)-CNR(Italia)
- Dirección de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM)
- PADEP con número de Proyecto 005366

INDICE

	Pag
<i>Glosario de abreviaciones</i>	I
<i>Resumen</i>	III
<i>Introducción</i>	1
<i>Antecedentes</i>	3
4.1 Estructura del Catalizador de HDS	3
4.2 Modelo de la Monocapa	4
4.3 Modelo de Intercalación	5
4.4 Modelo del Contacto Sinérgico	6
4.5 Modelo Co-Mo-S	7
4.6 Otros Modelos	8
4.7 Trabajos Previos sobre Catalizadores W y NiW Soportados en Al ₂ O ₃ , TiO ₂ y Al ₂ O ₃ -TiO ₂	9
4.8 Planteamiento General del Trabajo Desarrollado	15
<i>Desarrollo Experimental</i>	18
5.1 Preparación de Soportes	18
5.2 Preparación de Catalizadores	19
5.3 Caracterización de Soportes y Catalizadores	19
5.3.1 Fisisorción de nitrógeno: Area específica y distribución de tamaño de poros	21
5.3.2 Difracción de Rayos X.	21
5.3.3 Análisis Térmico Diferencial	22
5.3.4 Espectroscopía FT-Raman.	22
5.3.5 Espectroscopía de Infrarrojo.	23
5.3.6 Espectroscopía de UV-vis de Reflectancia Difusa.	25
5.3.7 Reducción a Temperatura Programada.	25
5.3.8 Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X.	26
5.3.9 Microscopía Electrónica de Alta Resolución.	27
5.4 Activación (Sulfuración) del Catalizador.	28
5.5 Actividad Catalítica	28

Resultados y Discusión	31
6.1 Caracterización de Soportes Al-Ti(x)	31
6.1.1 Fisisorción de nitrógeno: Area específica y distribución de tamaño de poros	31
6.1.2 DRX y FT-Raman: Fases Presentes, Tamaño de Cristal y de Celda.	33
6.1.3 Análisis Térmico Diferencial. Estabilidad Térmica.	38
6.1.4 Espectroscopía de Infrarrojo. Caracterización Superficial (Grupos Hidroxilo).	38
6.1.5 Espectroscopía de Infrarrojo. Acidez Superficial	42
6.1.6 Espectroscopía de UV-Vis-Reflectancia Difusa. Propiedades Electrónicas.	48
6.1.7 Conclusiones	50
6.2 Catalizadores Oxidados W/Al-Ti(x).	52
6.2.1 Fisisorción de nitrógeno. Area específica y distribución de tamaño de poro	53
6.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo. Evolución de los grupos OH's después de la impregnación de W.	56
6.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo. Acidez Superficial	59
6.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo. Especies Superficiales de W	62
6.2.5 Espectroscopía de UV-Vis-Reflectancia Difusa. Propiedades Electrónicas	69
6.2.6. Reducción a Temperatura Programada. Reducibilidad	70
6.2.7 Microscopía Electrónica de Alta Resolución. Dispersión de las Especies WS ₂ .	75
6.2.8 Conclusiones	79
6.3. Catalizadores Oxidados y Sulfurados de NiW/Al-Ti(x)	81
6.3.1 Actividad Catalítica (HDS) de Tiofeno	81
6.3.2 Fisisorción de nitrógeno. Area específica y Fases Presentes	82
6.3.3 Reducción a Temperatura Programada. Reducibilidad	82
6.3.4 Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X. Dispersión en Muestras Oxidadas	86
6.3.5. Espectroscopía de Infrarrojo. Adsorción de NO	88
6.3.6. Microscopía Electrónica de Alta Resolución	90
6.3.7. Conclusiones	93
Conclusiones Generales	96
7.1 Soportes Al-Ti(x)	96

7.2 Catalizadores W/Al-Ti(x) y NiW/Al-Ti(x)	97
<i>Referencias Bibliográficas</i>	98
<i>Apéndice</i>	108

GLOSARIO DE ABREVIACIONES

ASTM= American Society for Testing Materials
B= Burbujómetro
BJH= Barret Joyner Halenda
BET= Brunauer Emmett Teller
C= Cromatógrafo
CF= Controlador de Flujo
Dp= Diámetro de Poro
DRS= Espectroscopía de Reflectancia Difusa
DRX= Difracción de Rayos X
DTA= Análisis Térmico Diferencial
EI= Energía de Ionización
EPR= Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica
EXAFS= Extended X-Ray Absorption Fine Estructure
FTIR= Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
HDA= Hidrodesaromatización
HDM= Hidrodemetalización
HDN= Hidrodenitrogenación
HDO= Hidrodeoxigenación
HDS= Hidrodesulfuración
HDT= Hidrotratamiento
H= Horno
HREM= Microscopía Electrónica de Alta Resolución
HYD= Hidrogenación
HYC= Hidrocraqueo
I= Integrador
IPA= Isopropóxido de Aluminio
IPT= Isopropóxido de Titanio
IR= Infrarrojo

ISM= Isomerización

K-M= Kerkhof-Moulijn

ISS= Espectroscopía de Ión Dispersado

LRS= Espectroscopía Láser Raman

MP= Medidor de Presión

MTA= Metatungstato de Amonio

Nd-YAG= Neodimio-Itrio- Granate Aluminio

[Oh]= Sitios Octaédrico

PN= Pivalonitrilo

R= Rotámetros

RE= Reactor

SBMS= Especies Bimetálicas Sulfuradas

SKM= Schuster Kubelka Munk

ST= Saturadores de Tiofeno

STD= Estándar

TCD= Detector de Conductividad Térmica

[Td]= Sitios Tetraédrico

TEM= Microscopía Electrónica de Transmisión

TPR= Reducción a Temperatura Programada

TPS= Sulfuración a Temperatura Programada

TS= Trampa de Sosa

UPS= Espectroscopía Fotelectrónica Ultravioleta

UV-Vis-DRS= Espectroscopía de Ultravioleta-Visible-Reflectancia Difusa.

XANES= X-Ray Absorption Near-Edge Structure

XPS= Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

II. RESUMEN

El mejoramiento de los catalizadores de HDS es hoy en día un imperativo, dada la necesidad de producir combustibles limpios, para cumplir con las regulaciones para la protección del medio ambiente. La estructura y funcionamiento de los catalizadores de HDS no se conoce aún de manera precisa. Esto se debe a la gran variedad de posibles morfologías e interacciones que pueden ocurrir entre las tres especies que componen el catalizador, llamadas soporte, promotor y componente activo. Claramente, el conocimiento detallado de la estructura y propiedades de soporte, fases precursoras y fase activa en estos catalizadores, ayudará al diseño de mejores formulaciones. Una de las alternativas propuestas para la mejora de los catalizadores de HDS es el uso de soportes diferentes a los convencionales.

Dentro de los trabajos publicados en la literatura especializada destacan los resultados de actividad catalítica obtenidos en catalizadores de HDT de Mo(W), Co(Ni)Mo soportados en TiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Sin embargo, los estudios realizados dejan ver que aún no se comprende el origen del gran incremento observado en la actividad catalítica cuando los catalizadores de Mo o W se depositan en titania en lugar de alúmina. Estos cambios en actividad catalítica al variar el contenido de titanio en el soporte, posiblemente estén relacionados con la estructura superficial del soporte la cual puede dar lugar a: 1) la presencia de especies superficiales de W (cambio en el tipo de estructura superficial de W) en menor interacción con el soporte catalítico permitiendo con ello una mejor reducción y sulfuración de las mismas. 2) cambios en la dispersión de las especies sulfuradas y finalmente 3) variación en las propiedades electrónicas del soporte .

En vista de lo anterior, en el presente trabajo se hace una caracterización detallada para un sistema de catalizadores de W y NiW soportados en óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Este estudio se realizó a los soportes (cambios de estructura y estado sólido), precursores oxidados y catalizadores sulfurados (variaciones de estructura y dispersión) cuando se modifica el soporte de alúmina titania pura pasando por una serie de formulaciones mixtas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

El análisis detallado que se realizó a los soportes indicó que la estabilidad térmica y el área específica de la titania se incrementan por la presencia de la alúmina en el soporte mixto, dando lugar a un sólido con características adecuadas para utilizarse como soporte catalítico. En lo referente a las propiedades superficiales de los soportes ricos en TiO_2 , se tiene una población de grupos Al-OH superficiales más grande de lo esperado para una muestra homogénea de aluminio y titanio generando una acidez tipo Lewis más fuerte en los soportes mixtos pero la fuerza ácida de los grupos OH disminuye. Otro hecho interesante observado, es el de las propiedades electrónicas que se ven afectadas al cambiar la estructura del soporte puro Al_2O_3 y TiO_2 al formar los óxidos mixtos.

Con respecto a los precursores oxidados, el análisis de la superficie muestra que el tipo de estructura superficial de W presente en los diferentes soportes, es aparentemente

la misma y no parece ser la responsable de los cambios de actividad catalítica. Por lo tanto, se propone la existencia de un posible efecto electrónico del titanio al actuar como promotor del W, dando lugar a una mejor sulfuración de los precursores oxidados y a la creación de un mayor número de vacantes aniónicas en los catalizadores sulfurados. Estas vacantes son importantes en la formación del sitio activo responsable de la actividad catalítica. La suposición anterior, permitió explicar la tendencia observada en actividad catalítica para la prueba de HDS de tiofeno.

Con respecto a los catalizadores promovidos NiW/Al₂O₃-TiO₂ se observa que la incorporación de TiO₂ genera efectos de naturaleza similar a los observados en los catalizadores no promovidos, es decir una mayor reducibilidad y sulfurabilidad de las especies de Ni y W presentes con el aumento en el contenido de TiO₂ en el soporte catalítico. Por otro lado, al igual que en los catalizadores no promovidos, se presenta la posibilidad de una mayor facilidad de formación de vacantes aniónicas al intervenir en un ciclo redox con las especies sulfuradas de W.

En resumen, la incorporación de titanio en el soporte catalítico, promueve dos cosas: aumento en el grado reducción y sulfuración de las especies superficiales de W y mayor facilidad de formación de vacantes aniónicas.

INTRODUCCIÓN

En nuestra sociedad industrializada, el petróleo juega un papel predominante como una fuente de químicos y combustibles. El petróleo consiste predominantemente de una gran serie de hidrocarburos (parafinas o alcanos, compuestos con anillos aromáticos y naftenos) pero también contiene cantidades menores de azufre y nitrógeno en la forma de compuestos orgánicos.

El término hidrotratamiento (HDT) abarca un grupo de procesos de refinación que se han utilizado en la industria del petróleo desde hace más de 50 años. El esfuerzo dedicado a su investigación ha sido muy intenso y los desarrollos industriales tan numerosos, como relevantes, aplica tanto para los procesos de hidrorefinación como para los de hidroconversión. Los procesos de hidrorefinación se centran en la eliminación de heteroátomos (S (HDS), N (HDN), O (HDO), V (HDM)) de las fracciones del petróleo, mientras que los de hidroconversión incluyen aquellos que cambian la estructura de las moléculas integrantes (hidrogenación (HYD), hidrocrqueo (HYC), isomerización (ISM), desaromatización (HDA). Las razones que aconsejan la eliminación de estos heteroátomos o estructuras moleculares complejas radica : (1) en la minimización de las emisiones gaseosas (SO_2 , NO_x) y partículas sólidas durante la combustión; (2) en la mejora de las propiedades físicas y químicas del combustible; y (3) en la valoración de las fracciones más pesadas del petróleo.

La estructura y funcionamiento de los catalizadores de hidrosulfuración (HDS) no se conoce aún de manera precisa. Esto se debe a la gran variedad de posibles morfologías e interacciones que pueden ocurrir entre las tres especies que componen el catalizador, es decir, el *soporte*, el *promotor* y el *componente activo*. Los catalizadores comerciales de Ni(Co)-Mo(W)/ Al_2O_3 son preparados por impregnación de Ni(Co) y Mo(W) sobre la superficie de la alúmina, en la forma de sales de Ni(Co) y Mo(W), y después son calcinados a alrededor de 550 °C. Finalmente, antes de ser utilizados, se sulfura la fase soportada del catalizador en presencia de H_2 y H_2S , quedando como: $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$ -NiS(CoS)- Al_2O_3 . La fase activa del catalizador es el $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$, y el Ni o Co son considerados como promotores, ya que los sulfuros de Ni o Co por sí mismos no presentan una actividad catalítica significativa.

La estructura de la fase activa de los catalizadores de HDT en muchos casos se ha interpretado en términos de varios modelos, en los cuales no se considera el papel que juega el soporte. Sin embargo, existe evidencia experimental de que el soporte puede modificar sustancialmente la actividad de HDS ². Claramente, el conocimiento detallado de la génesis de estos catalizadores ayudará al diseño de mejores formulaciones.

El mejoramiento de los catalizadores de HDS es hoy en día un imperativo, dada la necesidad de producir combustibles limpios, para cumplir con las regulaciones para la protección del medio ambiente. Es decir, se requiere desarrollar catalizadores de HDT con propiedades mejoradas (mayor actividad catalítica, textura, estabilidad térmica, etc). Aunque el soporte de alúmina es el más ampliamente utilizado, en los últimos años se ha puesto mucha atención al papel benéfico de otros soportes. Para tal efecto, se han estudiado soportes

diferentes a la alúmina: carbón²⁻⁹, sílica¹⁰⁻¹², zeolitas¹³⁻¹⁵, titania¹⁶⁻¹⁷. De estos estudios, se desprende que la actividad intrínseca de catalizadores de Mo soportados en titania es mayor que la observada en catalizadores soportados en alúmina¹⁸. Sin embargo, la titania en comparación con la alúmina presenta área y estabilidad térmica bajas. Para mejorar estas propiedades, se ha investigado por varios autores la preparación de soportes de alúmina-titania^{2, 19-25}. Dentro de estos trabajos destacan los resultados de actividad catalítica obtenidos en catalizadores de HDT de Mo, Co(Ni)Mo soportados en TiO₂ y Al₂O₃-TiO₂. Los catalizadores de W soportados en óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ no han sido estudiados detalladamente²¹. Con respecto a los catalizadores de NiW soportados en Al₂O₃-TiO₂ no se encontró ningún trabajo en la literatura especializada.

Los estudios realizados dejan ver que aún no se comprende el origen del gran incremento en la actividad catalítica cuando los catalizadores de Mo o W se depositan en titania en lugar de alúmina^{2, 21}. Dado que este fenómeno no se ha podido explicar totalmente por los cambios en dispersión observados, **la hipótesis de este trabajo es que los cambios en actividad catalítica posiblemente estén relacionados con la naturaleza de la estructura superficial del soporte, la cual puede inducir cambios en la estructura de las especies oxidadas de W que son las precursoras de la fase activa sulfurada de W y/o con las propiedades electrónicas del soporte, a condiciones de reacción. En el caso de los catalizadores de Mo existen indicios de un efecto promotor de la titania²⁶.**

El presente trabajo tuvo por objetivo, estudiar los cambios que ocurren en soportes (área específica, porosidad, fases presentes, acidez superficial y estructura electrónica) precursores oxidados (área específica, porosidad, fases presentes, acidez superficial, especies superficiales de W, propiedades electrónicas y dispersión) y catalizadores sulfurados (dispersión) al variar el contenido de titania entre 0 y 100% en catalizadores de W y NiW soportados en Al₂O₃-TiO₂(x) y tratar de explicar los cambios de actividad catalítica observados en la reacción de HDS de tiofeno²⁹ al variar el contenido de titanio en el soporte catalítico. Para ello se realizaron experimentos tendientes a:

- Estudiar la estructura superficial y de estado sólido de los soportes mixtos alúmina-titania.
- Estudiar las variaciones de estructura y dispersión en catalizadores de tungsteno y de tungsteno promovidos con níquel, cuando se modifica el soporte de alúmina a titania pura, pasando por una serie de formulaciones mixtas titania-alúmina.

las especies precursoras soportadas de W(VI), tal como se ha realizado para catalizadores de Mo y W soportados en alúmina^{23, 29-38}.

ANTECEDENTES

4.1 Estructura del Catalizador de HDS

Para poder entender mejor la idea actual acerca de la estructura de los catalizadores de HDS, en la siguiente revisión se tomó como modelo el sistema $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$, sobre el que existe la mayor cantidad de estudios realizados al respecto siendo probablemente el que actualmente se comprende mejor. A continuación se presentará una breve descripción de las diferentes teorías (modelos) del catalizador de HDS para mostrar qué ha sido propuesto acerca de la fase activa de estos catalizadores. Se considera que dada la similitud de comportamiento en HDS de los catalizadores de Mo y W, el análisis del comportamiento de los primeros puede en principio extenderse a los segundos.

Una observación interesante, es que se presentan actividades catalíticas elevadas para la extracción directa de azufre de los derivados del tiofeno en sulfuros metálicos (MoS_2 y WS_2) que forman estructuras laminares apiladas, similares a las estructuras del grafito³⁹. Estas estructuras laminares pueden ser vistas de manera simple como un sándwich del metal entre dos capas de azufre. La geometría exacta del cristal de este sándwich de MoS_2 es importante para la actividad catalítica y la selectividad. Aunque la importancia de los planos de borde de los catalizadores de MoS_2 se ha demostrado ampliamente^{40, 41, 42-44}. Un estudio reciente de Daage y Chianelli⁴⁴ claramente demostró que hay dos tipos de sitios en los cristales de MoS_2 no promovidos. Estos sitios los denominaron "rim" y "edge (borde)" y se refieren a sitios asociados con los bordes de las capas terminales del apilamiento de cristales de MoS_2 (sitio rim) y sitios asociados con los bordes de las capas interiores de los apilamientos (sitios edge o de borde), como se muestra en la figura 1. En sus experimentos, encontraron que los sitios de hidrogenación correlacionaban con los sitios rim y los sitios de extracción directa de azufre correlacionaban con los sitios de borde.

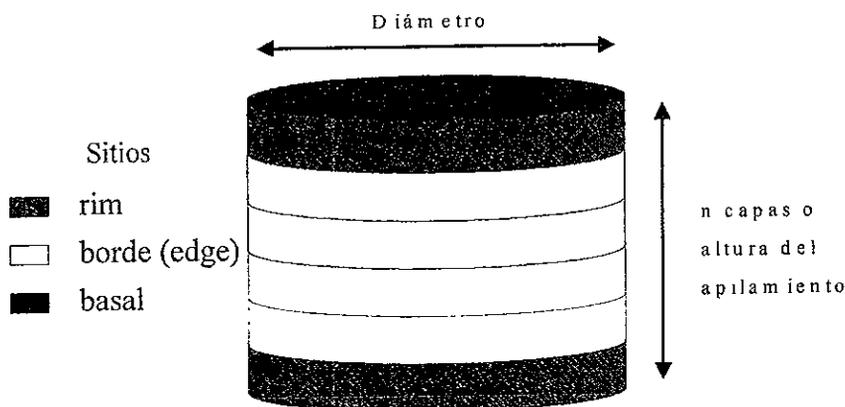


Figura 1.- Modelo de MoS_2 conocido como Rim-Edge propuesto por Daage y Chianelli²³.

Los catalizadores del tipo $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se conocen como catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos. Esto significa que se han agregado pequeñas cantidades de un segundo metal, Co o Ni, el cual induce un aumento en la actividad del catalizador. Análogamente, se conocen catalizadores de W.

Originalmente, se pensó que el promotor de alguna manera incrementaba la actividad del MoS_x , ya que ni el CoS_x ni el NiS_x mostraban actividad catalítica significativa por sí mismos. En 1943, A. C. Byrns ⁴⁵ demostró que el promotor tenía que estar en contacto íntimo con el MoS_x debido a que mezclas de los sulfuros metálicos soportados por separado no mostraron un aumento en la actividad. De aquel tiempo a la fecha, han surgido diversas teorías tratando de explicar este fenómeno.

4.2 Modelo de la Monocapa

El primer modelo detallado de la estructura de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el desarrollado por Schuit y col. ⁴⁶ denominado modelo de la monocapa. En este modelo, se propone que en la etapa de calcinación del catalizador, las especies de molibdeno interaccionan con la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción del Mo con la alúmina, se creyó que ocurría mediante puentes de oxígeno resultantes de la reacción de las especies de Mo con los grupos OH superficiales durante la calcinación del catalizador ⁴⁷. Se propuso que la incorporación de iones de Mo^{6+} era compensada mediante una capa de iones O^{2-} en la parte superior de la monocapa. En lo que respecta al promotor Co (presente como Co^{2+}) se asumió que se encontraba en posiciones tetraédricas en la superficie de la alúmina, reemplazando iones Al^{3+} . De acuerdo con este modelo, los iones sulfuro (S^{2-}) reemplazan los iones oxígeno (O^{2-}) de la capa superior de la monocapa durante la sulfuración y debido al tamaño más grande de los iones de azufre, solamente se puede incorporar en la monocapa un azufre por dos iones de oxígeno. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción provoca la remoción de algunos de los iones de S^{2-} dando como resultado la reducción de los iones de Mo^{4+} a Mo^{3+} . Se consideró que este era el sitio catalíticamente activo para HDS. La figura 2 muestra esquemáticamente el modelo de la monocapa.

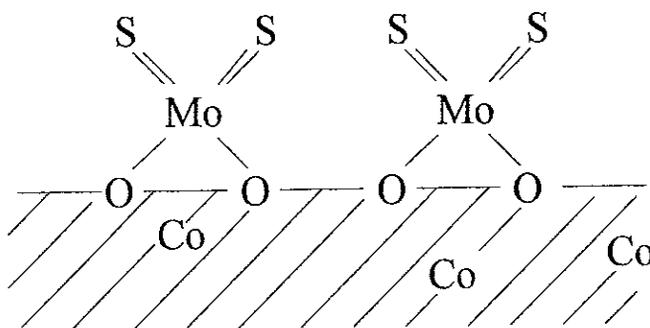


Figura 2.- Representación del modelo de la monocapa propuesto por Schuit y col. ⁴⁶.

Massoth⁴⁸ propuso una versión modificada del modelo de la monocapa, donde las especies de molibdeno forman cadenas en una dimensión sobre la superficie de la alúmina. La localización del cobalto no se incluye en esta propuesta, pero Mitchell y Trifiro⁴⁹ sugirieron que el Co podía estar presente en capas superficiales. También se propuso,⁵⁰ que este modelo sólo describe las etapas iniciales de un catalizador durante la sulfuración y que pueden surgir estructuras de intercalación durante la operación del catalizador.

4.3 Modelo de Intercalación

En este modelo desarrollado inicialmente por Voorhoeve y Stuver,^{40, 51} se asume que el catalizador sulfurado contiene MoS_2 (WS_2) sobre la superficie del soporte de alúmina. Las estructuras de MoS_2 (WS_2) consisten de láminas, formadas de un plano de átomos de Mo (W) entre dos planos hexagonales empaquetados de manera compacta de átomos de azufre (estructuras tipo sándwich). En lo referente a los iones de Co (Ni), se consideró que ocupan posiciones octaédricas de intercalación entre las láminas. En un trabajo posterior, Farragher y Cossee^{41, 52} puntualizaron que la intercalación del Co (Ni) no era energéticamente posible (termodinámicamente estable) en cristales ideales de MoS_2 o WS_2 y modificaron el modelo, restringiendo la intercalación a las superficies de borde de la red de MoS_2 o WS_2 ("seudo intercalación"). En la figura 3 se presenta un esquema de la estructura y la localización de los átomos del promotor como se propuso en estos modelos.

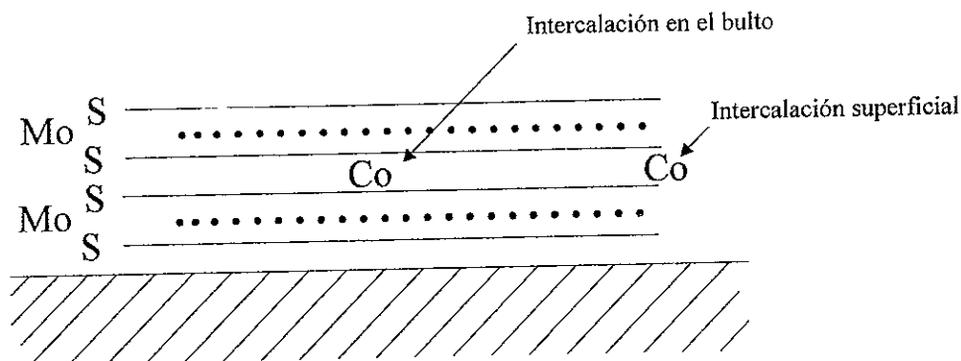


Figura 3.- Localización de los átomos del promotor en la estructura de MoS_2 como se propuso en los modelos de intercalación y pseudointercalación.

Considerando que el MoS_2 , se encuentra presente en cristales muy pequeños, este modelo puede explicar las relativamente altas relaciones Co/Mo que se necesitan para alcanzar una actividad catalítica máxima. Los modelos de intercalación y seudo intercalación asumen la presencia de estructuras de MoS_2 en multicapas en tres dimensiones para que la intercalación se lleve a cabo.

4.4 Modelo del Contacto Sinérgico.

El modelo del contacto sinérgico propuesto por Delmon y col.⁵³⁻⁵⁵, es otro modelo que está basado en Mo presente como MoS_2 (ver figura 4). Debido a los problemas para caracterizar los catalizadores soportados, los autores estudiaron catalizadores no soportados, los cuales mostraron efectos de promoción comparables a los de los catalizadores soportados. Los catalizadores no soportados mostraron la presencia de Co_9S_8 y MoS_2 y se propuso que estas fases también se encuentran presentes en los catalizadores soportados. El efecto promotor del Co se atribuyó al contacto entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 . Este contacto, se sugirió provocaba spill-over de hidrógeno del Co_9S_8 al MoS_2 , mejorando la actividad intrínseca del MoS_2 ^{56,57}.

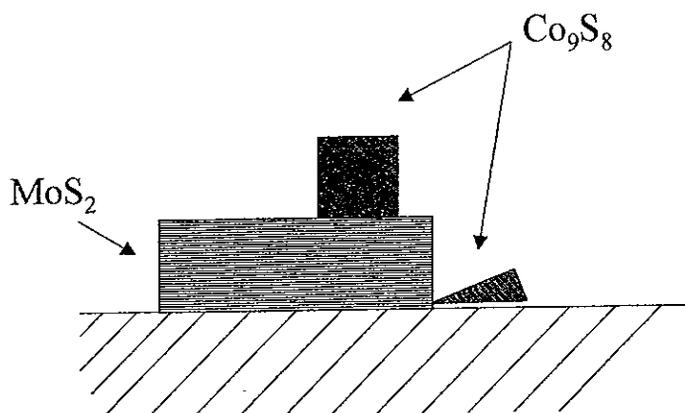


Figura 4.- Representación esquemática de las fases activas en catalizadores de CoMo, según el modelo del contacto sinérgico.

Posteriormente, Delmon y col.⁵⁸ propusieron una versión modificada del modelo de contacto sinérgico, en la que el contacto es entre las fases Co-Mo-S y Co_9S_8 , en lugar de MoS_2 y Co_9S_8 como se había mencionado inicialmente. En este trabajo, también sugieren que el spill-over del hidrógeno producido por la fase Co_9S_8 , es capaz de activar por control remoto las especies Co-Mo-S. De acuerdo con este modelo la actividad de la fase Co-Mo-S y el efecto del control remoto deberían contribuir a la actividad total. Un problema con este modelo es que no se realizaron mediciones directas de difusión superficial de hidrógeno, sin embargo, se probó que las mezclas mecánicas de catalizadores no soportados conteniendo Co-Mo-S y Co_9S_8 tenían mayor actividad que la suma de las actividades individuales de las fases.

4.5 Modelo Co-Mo-S

La observación directa de una fase Co-Mo-S en catalizadores de CoMo, identificada principalmente por técnicas espectroscópicas (Mössbauer in-situ, EXAFS e IR), permitió a Topsøe y colaboradores^{59, 60} dar una descripción estructural detallada de los catalizadores CoMo y una nueva explicación a la promoción. Se mostró que la fase Co-Mo-S eran estructuras del tipo MoS₂ con los átomos del promotor localizados en los bordes en sitios penta coordinados (geometría de pirámide tetragonal) en los planos de borde del MoS₂ (1010) como se muestra en la figura 5.

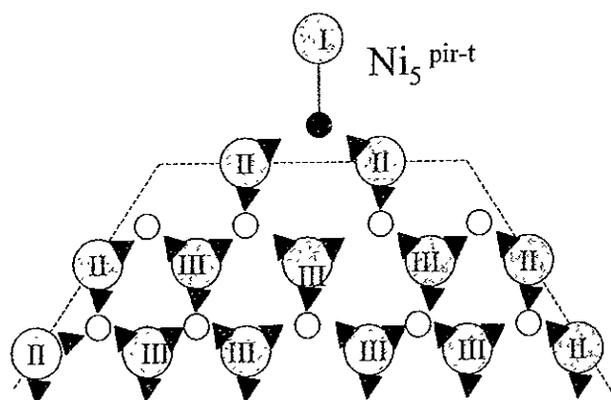


Figura 5.- Representación esquemática de la estructura tipo Ni-Mo-S mostrando el ambiente local (Ni₅ pir-t) de los átomos del promotor en el plano de borde (1010) de MoS₂. El átomo de azufre I con un enlace, está localizado en el plano del Mo. II y III representan átomos de azufre doble y triplemente enlazados los cuales están presentes en las capas de azufre superiores e inferiores.

Los resultados de actividad catalítica, espectroscopía Mössbauer y de infrarrojo, tanto de catalizadores soportados como no soportados han mostrado que la mayoría de los resultados de actividad catalítica están relacionados a la presencia de átomos promotores en estructuras tipo Co-Mo-S. Tales estructuras parecen estar también presentes en otros catalizadores promovidos de Mo (Fe-Mo-S y Ni-Mo-S) y W (Co-W-S, Ni-W-S y Fe-W-S). Los resultados de los estudios in-situ mostraron la existencia de otras fases que pueden estar presentes en catalizadores CoMo soportados en alúmina además de la fase Co-Mo-S (por ejemplo, Co₉S₈ y cobalto en la red de la alúmina)⁶¹.

En la estructura propuesta por Topsøe, se encuentran dos tipos de sitios denominados de "esquina y de borde". Se propuso que los "sitios de esquina" son los responsables de la extracción directa de azufre, pero la naturaleza exacta de estos sitios de

esquina no se conoce ⁶²⁻⁶⁴. Lo que se conoce es que los sitios activos para la remoción de azufre constituyen solamente alrededor del 10% de todos los sitios Co(Ni)-Mo-S como se mostró por espectroscopía Mössbauer ⁶². Por lo tanto, hay algo especial en algunos sitios Co-Mo-S.

En resumen, el modelo Co-Mo-S es hoy en día generalmente favorecido, debido a que, entre los modelos mencionados anteriormente, es el único que está basado en mediciones fisicoquímicas in-situ de la fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento promovidos. Para evitar confusión, debe puntualizarse que se encuentran varios nombres en la literatura para describir la familia de estructuras Co-Mo-S. Originalmente, estas estructuras fueron denominadas Co:MoS₂ ⁶³ pero la mayoría de estudios subsecuentes han utilizado el término Co-Mo-S (se han utilizado otros nombres, como Co-S-Mo, Mo-Co-S, sulfuros pseudo-binarios y especies bimetalicas sulfuradas (SBMS, ver figura 6) para estas estructuras ³⁹).

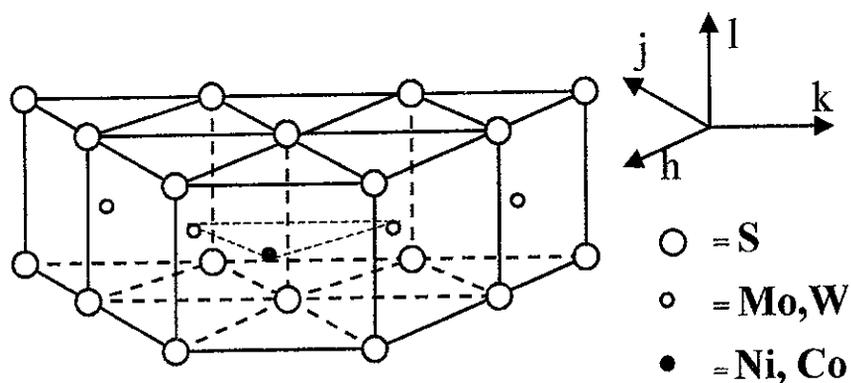


Figura 6.-Representación del modelo de especies bimetalicas sulfuradas (SBMS).

4.6 Otros Modelos

Para los sistemas de catalizadores estudiados anteriormente y en general para los sulfuros de los metales de transición, se ha sugerido que la energía del enlace metal-azufre es uno de los parámetros clave que determinan la actividad catalítica ^{65, 66}. Generalmente se cree que los catalizadores completamente sulfurados no serán capaces de adsorber las moléculas que contienen azufre, y que deben ser creadas vacantes de azufre para proporcionar sitios catalíticamente activos. El número de vacantes de azufre es por lo tanto una medida clave de la actividad catalítica, y este número correlaciona muy cercanamente a la energía de enlace del azufre ⁶⁶. Tomando en cuenta estas consideraciones (Modelo de la energía del enlace ⁶⁵), Byskov y col. ⁶⁷ realizaron un estudio de la estructura y enlazamiento en pequeñas estructuras de MoS₂ con y sin Co. Sus resultados muestran evidencia de cómo el Co agregado a la estructura del MoS₂ disminuye la energía de enlace del S en los bordes del cristalito, dando como resultado la creación de más sitios activos. Otro trabajo

encontrado en la literatura y que guarda mucha relación con la propuesta anterior de Tøpsoe⁶⁷, es el reportado por Harris y Chianelli⁶⁸ para varios sulfuros bimetálicos donde se propone que el efecto promotor es de carácter electrónico y este surge de la habilidad de los metales como Co y Ni a donar electrones al Mo aumentando con ello el número de electrones en el orbital 4d. Debido a que estos electrones extras ocupan un orbital de antienlace los enlaces Mo-S se debilitan, provocando la creación de una vacante aniónica (sitio activo).

De lo descrito anteriormente, podemos ver que son varios los modelos que se han desarrollado en un intento por encontrar la estructura del sitio activo, es decir, la estructura responsable del comportamiento catalítico observado para la reacción de HDS en catalizadores principalmente de Mo sin promover y promovidos. Además, se han propuesto teorías de la estructura del sitio activo, que establecen que los parámetros clave en la formación de vacantes aniónicas son la energía de enlace metal-azufre (menor energía de enlace mayor probabilidad de formar vacantes aniónicas) y el número de electrones que el promotor dona al metal de transición. En el presente trabajo se correlacionan los resultados obtenidos en la prueba de HDS de tiofeno con alguno de estos modelos o teorías en la explicación de la actividad catalítica encontrada.

4.7 Trabajos Previos Sobre Catalizadores W y NiW Soportados en Al₂O₃, TiO₂ y Al₂O₃-TiO₂

El número de trabajos relacionados con la caracterización de catalizadores WO₃/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃ han sido muy limitados. Sobre TiO₂ hay algunos, en especial como soportes de Mo, y sobre óxidos mixtos en menor cantidad; en comparación con el número de estudios reportados para el sistema MoO₃/Al₂O₃. A continuación se presentan los trabajos encontrados en la literatura para los catalizadores de W y NiW soportados en Al₂O₃, TiO₂ y Al₂O₃-TiO₂.

Catalizadores WO₃/Al₂O₃

De los catalizadores de tungsteno, los soportados en alúmina son los más estudiados. Trabajos realizados con anterioridad sobre el sistema WO₃/Al₂O₃^{29, 30, 37, 69, 70} muestran que, uno de los problemas clave de este sistema, es la *fuerte interacción* entre las especies soportadas de W y el soporte de alúmina, lo que impide la adecuada sulfuración de las fases oxidadas de tungsteno (para la formación de WS₂). Este problema se ha minimizado utilizando altas cargas de W en los catalizadores comerciales, de manera que la primera monocapa no se sulfura adecuadamente, pero las capas subsecuentes sí. Sin embargo, esta solución resulta costosa.

Para lograr un mejor entendimiento acerca de la interacción entre el óxido de tungsteno y el soporte, se procede inicialmente al estudio de los precursores oxidados. Es

así, como se puede obtener mejor idea acerca del tipo y número de especies de W superficiales en los catalizadores. Estas últimas, posiblemente son las especies precursoras de la fase activa (WS_2).

La estructura del óxido de tungsteno soportado en alúmina ha sido estudiada por numerosas técnicas: espectroscopía Raman, espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía de ion dispersado (ISS), espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y por microscopía electrónica de alta resolución (HREM),^{29, 30-35, 70-72}. Sin embargo, aún existe controversia en la literatura acerca de la estructura de las diferentes especies superficiales de tungsteno. En particular, si el tungsteno está coordinado tetra u octaédricamente^{29, 35, 71, 72}. En un estudio realizado por Salvatti y col.²⁹, los resultados de espectroscopía Raman muestran que hay tres especies diferentes de W: a cargas bajas (< 15% de WO_3) existen especies tetraédricas del tipo WO_4^{2-} en interacción con el soporte. Un aumento en la carga (15%-24% de WO_3), da lugar a la formación de especies poliméricas octaédricas también en interacción con el soporte. A cargas de ~ 24% de WO_3 se tiene la formación de una monocapa y para contenidos mayores del 24% se detectó la presencia de WO_3 cristalino, sin detectar a ninguna carga $Al_2(WO_4)_3$ en la superficie del catalizador. Otros trabajos^{31, 32, 71, 73-75} para este sistema, identifican tres fases diferentes de óxidos de tungsteno presentes: WO_3 , $Al_2(WO_4)_3$ y especies de óxidos de W superficial. También se menciona que la concentración de estas fases depende de la carga de tungsteno y de la temperatura de calcinación utilizada. Al respecto, en un estudio posterior realizado por S.S. Chan y col.³⁷ se reporta, que a coberturas menores a la monocapa (< 25-30 % de WO_3), la fase de óxido de tungsteno, a bajas temperaturas de calcinación de 500-800 °C, está altamente dispersa y en estado amorfo sobre el soporte de alúmina. Además, encuentran que al aumentar la temperatura de calcinación a 950 °C, se forma una monocapa del complejo de W por la disminución de área superficial del soporte de alúmina. Esto es debido a la disminución de la distancia que separa a las especies superficiales de tungsteno, incrementando la densidad superficial del óxido de tungsteno sobre el soporte de alúmina. Por lo tanto, cuando se excede el límite de la monocapa formada por la fase del óxido de tungsteno, ésta se transforma en WO_3 cristalino. También, reportan la formación de una fase mixta de $Al_2(WO_4)_3$ generada al reaccionar los cristales de WO_3 con la alúmina. Estos autores, en otro estudio⁷⁶ de espectroscopía Raman realizado al sistema WO_3/Al_2O_3 , observaron que las especies superficiales de óxido de tungsteno a temperatura ambiente, se encuentran coordinadas con moléculas de agua y a bajas coberturas (5.6 % de WO_3), las especies de óxido de tungsteno superficial pueden estar coordinadas a más moléculas de agua que las especies de tungsteno a más altas coberturas. Encuentran, que a medida que la cobertura aumenta, se producen interacciones laterales entre las especies superficiales de óxido de tungsteno, disminuyendo con esto el grado de hidratación de las mismas.

Un trabajo reciente desarrollado por Hilbrig y col. mediante la técnica de XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure)⁷⁷ da otra idea acerca de la coordinación en la

superficie. Ellos proponen un modelo estructural en el cual, islas de especies superficiales de tungsteno están formadas por cadenas ramificadas de grupos de WO_5 . Asumen que estas cadenas están terminadas por unidades de WO_4 ; y que la relación de WO_5/WO_4 se incrementa con la longitud de la cadena o el tamaño de la isla y que ambas aumentan con la carga de W.

De lo anterior, y de acuerdo con las caracterizaciones realizadas por los autores, el tipo de especies superficiales de óxido de tungsteno presentes en los catalizadores WO_3/Al_2O_3 depende principalmente de: la carga de tungsteno utilizada, la temperatura de calcinación y el grado de hidratación de las muestras.

Otra característica importante a considerar, de estos catalizadores es la reducibilidad de las especies oxidadas superficiales de W, ya que estas deben reducirse y sulfurarse durante el proceso de activación.

Por medio de la técnica de TPR se puede obtener información valiosa acerca del número de especies reducibles presentes en nuestro catalizador y la temperatura a la cual se reducen. Además, se ha encontrado que los catalizadores que se reducen más fácilmente, usualmente se sulfuran mejor y presentan mayor actividad catalítica para algunas reacciones⁷⁸. En cuanto a la reducibilidad de los catalizadores WO_3/Al_2O_3 , existen trabajos en los que se reporta que debido a la fuerte interacción de las especies oxidadas de W con el soporte de Al_2O_3 , las especies de W no se reducen totalmente bajo una corriente de hidrógeno a temperaturas de $550\text{ }^\circ\text{C}$ ^{70, 79-81}.

Otro estudio realizado por Vermaire y col.³⁶, mediante la técnica de TPR, encuentra que a bajos contenidos de óxido de tungsteno (0.42 de la monocapa), únicamente se tiene una especie de tungsteno en la superficie, en fuerte interacción con el soporte, provocando que el W sólo se reduzca de $W^{6+} \rightarrow W^0$ a alta temperatura ($1057\text{ }^\circ\text{C}$). A cargas correspondientes a la monocapa (17% de WO_3), se observa la presencia de dos especies diferentes de óxido de tungsteno superficial (dos picos de reducción en $T=835$ y $1063\text{ }^\circ\text{C}$).

Como ya se mencionó anteriormente, así como es importante estudiar el sistema en su estado oxidado, igual de interesante resulta el estudio de estos catalizadores en su estado sulfurado (formación de la fase activa de WS_2). Esto, con el objeto de poder correlacionar la sulfurabilidad de las distintas especies oxidadas de tungsteno presentes, con resultados de actividad catalítica. Por tal motivo, se han desarrollado trabajos con catalizadores sulfurados, en los que se ha encontrado, que las especies de tungsteno presentes, solamente se sulfuran parcialmente ($\sim 70-55\%$) a las temperaturas comúnmente utilizadas en condiciones de reacción ($400\text{ }^\circ\text{C}$)⁸⁰⁻⁸⁴. Por lo tanto, la alúmina no parece ser el mejor soporte para los catalizadores de HDS de W, ya que se requiere un gran porcentaje de sulfuración.

Otro estudio interesante, realizado por Payen y col.⁸² con catalizadores de

WO_3/Al_2O_3 sulfurados, encuentran, que la carga de W, la naturaleza del soporte y la presencia en el catalizador de promotores (Co o Ni) y de otros modificadores del soporte (P, Na, Cs, y F), tienen un efecto importante sobre la morfología de los cristalitas de WS_2 y por lo tanto, en el comportamiento catalítico de los mismos, ya que se altera la relación de sitios de borde/sitios totales de W.

Como se puede notar, de los estudios anteriores, no queda claramente establecido el tipo de especies presentes en la superficie de los catalizadores oxidados, de acuerdo a las condiciones de preparación y carga utilizada en cada caso. Por lo tanto, surge la necesidad de caracterizar en detalle este tipo de sistemas, con el objeto de poder encontrar el tipo de especies superficiales de óxido de tungsteno, precursoras de la fase activa.

Catalizadores WO_3/TiO_2

En cuanto a los trabajos desarrollados utilizando el sistema WO_3/TiO_2 , son relativamente escasos.^{17, 36, 76, 77, 85-88} Al contrario de lo que sucede con el soporte de alúmina y de acuerdo con el estudio realizado por Vermaire y col.³⁶, la reducción del WO_3 sobre la titania (anatasa) se lleva a cabo en dos etapas consecutivas: $W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^0$, transformándose simultáneamente durante este proceso la titania de su fase anatasa a su fase rutilo. De igual manera, la presencia de dos etapas de reducción indica, que la titania puede actuar como un estabilizador del estado de oxidación del W^{4+} .³⁶

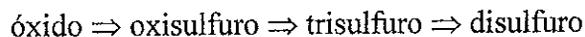
Por otro lado, G. Ramis y col.⁸⁵ reportan que las especies de óxido de W inhiben la sinterización inicial de la titania anatasa y la transición de titania anatasa a rutilo, impartiendo mayor estabilidad térmica al sistema WO_3/TiO_2 . Esto, resuelve el problema de la baja estabilidad térmica de la titania, y por lo tanto convierte a este material en buena opción como soporte para catalizadores de HDT. En cuanto al tipo de especies superficiales presentes, en catalizadores de baja carga (6% en peso de WO_3) consisten esencialmente de complejos monoxidados (especies wolframilo) coordinativamente insaturados en ausencia de agua y que pueden actuar como sitios ácidos fuertes de Lewis⁸⁵. Lo anterior, está de acuerdo con lo reportado por otros autores³⁵ en un estudio realizado por espectroscopía Raman y XANES, en lo referente al tipo de especies superficiales de tungsteno. Con catalizadores de alta carga (>6% en peso de WO_3) se pudo detectar la aparición de especies de óxido de tungsteno cristalino. Sin embargo, se reporta un contenido de óxido de tungsteno diferente, correspondiente a la formación de la monocapa^{71, 77, 86, 89} (entendiéndose el término de monocapa como el definido por I. E. Wachs y col.⁸⁶ de acuerdo a estudios de espectroscopía Raman). Esto quiere decir, que el contenido óptimo de WO_3 para la formación de la monocapa depende del método empleado en la preparación del catalizador.

Catalizadores de NiO-WO₃/Al₂O₃

Los catalizadores soportados de W, asociados con un promotor (Ni o Co) han sido caracterizados por varias técnicas tales como: TPR, LRS, XPS, DRX, Uv-Vis DRS, Raman y HREM obteniéndose los resultados que se presentarán a continuación.

En un estudio realizado por Scheffer y col.⁹⁰ al variar la carga de metal y la temperatura de calcinación, encuentran que hay una especie diferente de Ni en coordinación octaédrica, en la cual el Ni está presente en una fase mixta que contiene Ni, W, Al y O. También observan, que a una temperatura de calcinación de 502 °C solamente se obtienen especies de Ni en coordinación octaédrica en la superficie de los catalizadores. Por el contrario, a mayor temperatura de calcinación (652 °C), el Ni se difunde en el soporte de alúmina, ocupando parcialmente los huecos tetraédricos en la estructura de la alúmina. Debido a que únicamente hasta una temperatura de 502 °C, se encuentra una fase mixta NiWAlO y al hecho de que las reacciones de HDS se llevan a cabo a una temperatura no mayor de 502 °C, se puede pensar que esta fase mixta es probablemente la especie precursora de la fase activa en los catalizadores para la reacción de HDS. Estudios posteriores, reportados por estos mismos autores⁹¹, utilizando la técnica de TPR corroboran la presencia de la fase mixta formada por la incorporación de Ni en una capa superficial de W. Sus resultados también muestran la presencia de NiWO₄ disperso, formado a altas temperaturas de calcinación (902 °C). Por otro lado, de los resultados de TPR obtenidos por Mangnus y col.⁸¹ para catalizadores de NiW/Al₂O₃ sulfurados, se concluye que la fase mixta observada en los catalizadores oxidados, se sulfura sólo parcialmente a 400 °C, mientras que las especies de NiO disperso se sulfuran completamente.

En un trabajo realizado por varios grupos de investigación franceses (GS Hydrotraitement Catalytique)⁹², se encontró que, dependiendo de la carga de W se generan tres especies diferentes: especies tetraédricas, oxipolitungstato y WO₃. Asimismo, a partir de los resultados de espectroscopía Raman in situ para los catalizadores sulfurados proponen el siguiente esquema de transformación de las especies de tungsteno durante la etapa de sulfuración:



La sulfuración de estos catalizadores, a 400 °C por 4 h en corriente de H₂/H₂S, produjo sólo el 70% de los átomos de W en la forma de WS₂, incrementándose al 95% cuando se aumentó la temperatura hasta 650 °C.

En un trabajo más reciente realizado por T. Kabe y col.⁹³ sugieren que el efecto promotor del níquel en catalizadores de W soportados en alúmina se debe a la formación de una fase mixta NiWS a la que llaman sitio activo para la reacción de HDS, por lo que el efecto promotor del níquel se atribuye al incremento en la sulfuración de los catalizadores de W, formando simultáneamente más sitios activos. Sin embargo, aunque aumente la

sulfuración, se ha encontrado una cantidad considerable de W en estado oxidado después de la sulfuración.

Los resultados anteriores, muestran claramente la fuerte interacción existente entre las fases soportadas y la alúmina, lo que impide su completa sulfuración.

Catalizadores de NiO-WO₃/TiO₂

Con respecto a este sistema, no se encontró en la literatura especializada ningún estudio para estos catalizadores.

Catalizadores soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃

El uso de soportes mixtos TiO₂-Al₂O₃, se ha propuesto para disminuir el problema de la fuerte interacción, originada durante la etapa de calcinación entre los catalizadores de Mo(W) y el soporte de alúmina, así como para aumentar la estabilidad térmica de la titania, mejorar su área y sulfurar mejor los catalizadores^{2, 22- 24, 31, 94-100}.

Con respecto al uso de soportes mixtos titania-alúmina, en catalizadores de tungsteno se cuenta con un estudio de actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno²¹. En este trabajo, se encontró que la actividad catalítica permanece prácticamente constante hasta una relación molar [titania/(titania+alúmina)]=0.7, aumentando notablemente en los catalizadores de W con relación molar de 0.95 y 1.0, ver figura 7. Los resultados de caracterización por TPR, indican la presencia de diversas especies superficiales de tungsteno con diferente grado de reducibilidad, la cual aumenta con el contenido de titania en el soporte mixto. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por N.N. Srivas en catalizadores similares⁹⁵ y para el sistema MoO₃/Al₂O₃- TiO₂, donde la actividad y la reducibilidad aumentan con el contenido de titania en el catalizador¹⁰⁰.

Debido a la falta de más estudios realizados al sistema WO₃/TiO₂-Al₂O₃, a continuación se revisarán los trabajos encontrados para los catalizadores de Mo soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃.

En la literatura se encuentra reportado el trabajo realizado por Ramírez y col.² para el sistema de catalizadores de Mo soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, y muestra lo siguiente: el óxido mixto sólo presenta acidez de tipo Lewis, misma que se incrementa con el contenido de titania en el soporte. Ellos sugieren que este tipo y número de sitios ácidos podría promover durante la etapa de impregnación, la dispersión del molibdeno. De igual manera, el aumento en el contenido de titania en el soporte mixto, induce un incremento en el número de sitios activos de molibdeno, probablemente debido a la menor interacción con el soporte y a la mejor sulfuración de las especies de molibdeno.

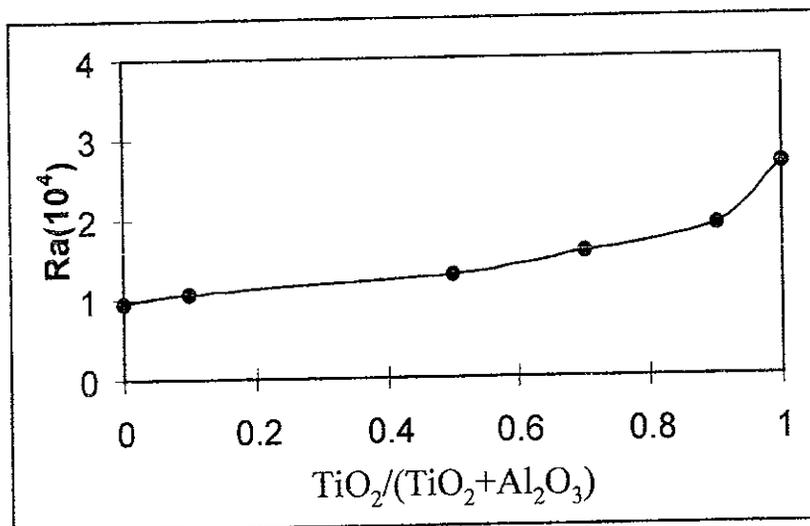


Figura 7.- Resultados de actividad catalítica para los catalizadores W/Al-Ti(x). Donde: $x = \text{TiO}_2/(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$, Ra = moléculas de tiofeno/átomo de W s. T = 330 °C

En cuanto a estudios realizados utilizando óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte en catalizadores promovidos, se encuentra el trabajo desarrollado por M. P. Borque y col. para una serie de catalizadores $\text{Co(Ni)Mo}/(\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ²⁴. En este estudio, sólo se realizaron pruebas de actividad catalítica (HDS e HDN de un gasóleo), sin caracterizar al sistema. Estos autores sugieren que el aumento observado en la actividad intrínseca al incrementar el contenido de TiO_2 en el soporte, se debe a un mejoramiento en la reducción y sulfuración del molibdeno sobre TiO_2 .

Otro trabajo reportado en la literatura es el de Damyanova y col.²⁰ para el sistema $\text{NiMo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, sólo que el óxido mixto consiste de alúmina recubierta con titania. Este sistema fue caracterizado por diferentes técnicas tales como TPR, IR, DRS, BET. De acuerdo a los resultados obtenidos, al aumentar el contenido de titania en las diferentes muestras hay un incremento en la concentración de iones Ni^{2+} en ambiente octaédrico en estructura análoga al NiTiO_3 . Por otro lado, la adición de titania en el soporte facilita la reducción. Esto es comprobado por la disminución observada en la temperatura de reducción de las especies de Mo. Los autores concluyen diciendo que el papel de la titania es también el de promover la formación de compuestos poliméricos de Mo en coordinación octaédrica, los cuales se piensa son precursores de la fase activa sulfurada.

4.8 Planteamiento General del Trabajo Desarrollado

Como se puede ver de la revisión bibliográfica realizada, únicamente existe un trabajo reportado para catalizadores de W soportados en óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y en el caso de los catalizadores de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ no se encontró ninguno. Debido a la importancia de estos catalizadores en los procesos de hidrotreamiento se requiere un

estudio detallado de los mismos con la finalidad de entender los cambios observados en la prueba de actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno ²¹, lo cual da lugar al planteamiento de los objetivos mencionados al inicio de este trabajo. Para lograr esto, el trabajo se dividió en tres partes: Soportes, Precursores Oxidados y Catalizadores Sulfurados de W/ Al₂O₃-TiO₂ y Precursores Oxidados y Sulfurados de NiW/Al₂O₃-TiO₂.

En primer lugar, se efectuó un estudio de los soportes preparados ya que era indispensable conocer los cambios de textura (área y porosidad mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno) al variar el contenido de titanía. La determinación de las fases presentes se llevó a cabo mediante la técnica de DRX.

Una de las razones principales de efectuar el estudio de los soportes fue la de investigar la estructura del sólido preparado, es decir, dilucidar la presencia de una solución sólida o la existencia de fases separadas. Para lograr lo anterior, se utilizaron los resultados obtenidos por DRX para determinar los parámetros y volumen total de celda y obtener una primera idea de la estructura del soporte mixto preparado. Otra de las características importantes a investigar, fue la acidez superficial (tipo y fuerza los sitios ácidos), ya que se encuentra reportado en la literatura ², que esta juega un papel importante en la dispersión del metal. Este estudio se efectuó mediante la adsorción de una molécula sonda (PN) y analizando las muestras mediante espectroscopía de FTIR. Además de determinar el tipo y fuerza de sitios ácidos Lewis o Brönsted, también se pudo obtener información sobre las características de los grupos OH presentes en las diferentes formulaciones de los soportes. Características importantes debido a que en la literatura se reporta que los grupos OH son los sitios donde se lleva el anclaje del óxido metálico (W o Mo) durante la calcinación del soporte ^{27,28}.

Por último, para obtener una idea acerca de la reducibilidad y propiedades electrónicas de los óxidos mixtos, se llevaron a cabo estudios de TPR y UV-Vis-DRS respectivamente.

Después de estudiar el soporte se procedió a estudiar los precursores oxidados de W/ Al₂O₃-TiO₂, al igual que en el estudio de los soportes se efectuaron pruebas para determinar los cambios de textura (área y porosidad mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno). Además, debido a que se encuentra reportado en la literatura ¹⁰¹ que las estructuras (sulfuros metálicos) de los catalizadores activos parecen estar predeterminadas por las estructuras presentes antes de la sulfuración, se hizo imprescindible un estudio del tipo de estructuras superficiales de W presentes en los precursores oxidados, para lo cual se utilizaron técnicas de espectroscopía de FTIR y Raman a condiciones controladas en un sistema de alto vacío.

Otro de los aspectos importantes en el estudio de los precursores oxidados de W/Al₂O₃-TiO₂ fue el análisis de los grupos OH superficiales presentes mediante la técnica de espectroscopía de FTIR, con el fin de determinar el tipo de grupos OH sobre los cuales se adsorbe el W. Lo anterior se logra mediante la comparación de los espectros IR antes y

después de la adsorción.

Como la actividad catalítica está relacionada con la fase de WS_2 , en la que el W se encuentra con un estado de oxidación de IV, también se hizo necesario un estudio de reducibilidad de las especies precursoras soportadas de W(IV), tal como se ha realizado para catalizadores de Mo y W soportados en alúmina^{23, 29-38}. Estas pruebas se efectuaron haciendo uso de la técnica de TPR.

Otro análisis que se efectuó fue la determinación de las propiedades electrónicas de los catalizadores con el fin de ver si había un cambio con respecto al soporte después de la impregnación del W. Lo anterior se llevó a cabo mediante el uso de la espectroscopía UV-Vis-DRS.

Una de las determinaciones necesarias en la caracterización de un sistema catalítico es el estudio de la dispersión de las especies superficiales presentes. En este caso, la dispersión de las especies sulfuradas de W (WS_2). Por lo tanto, mediante la técnica de HREM se determinó el apilamiento y tamaño de los cristalitas de WS_2 , al variar el contenido de titania en el soporte mixto.

En cuanto a los catalizadores oxidados de $NiW/Al_2O_3-TiO_2$, se analizaron los cambios de textura y reducibilidad como en el caso de los catalizadores oxidados de $W/Al_2O_3-TiO_2$. Fue posible obtener una idea acerca de la dispersión de las especies de W presentes, mediante la utilización de los resultados obtenidos por XPS y el modelo de Kerkhoff-Moulijn. También, por medio de los resultados de la técnica de espectroscopía de UV-Vis DRS se obtuvo la relación de $Ni(OH)/Ni(Td)$, determinando con esto la magnitud de la preferencia o coordinación del níquel por los sitios ya sean [Oh] o [Td].

El estudio de la fase sulfurada de los catalizadores promovidos de NiW se realizó haciendo uso de las técnicas de HREM y adsorción de una molécula sonda analizada por FTIR. Obteniendo con esto información sobre los sitios activos presentes en nuestros catalizadores promovidos.

Por último, con los resultados obtenidos se discutirá y dará una posible explicación a la tendencia observada en la prueba de actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno²¹.

El análisis químico de las muestras no se efectuó debido a que en trabajos anteriores², utilizando el mismo método de preparación se encontró que la variación de composición en las muestras es mínima.

5.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores de tungsteno se obtuvieron mediante la impregnación (por volumen de poro) de los soportes con una solución de metatungstato de amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀), la cual se preparó tomando en cuenta que el catalizador soportado tuviera una carga de 2.8 átomos de W/nm². El soporte impregnado se seco a T=100 °C durante 24 hrs y posteriormente se calcinó a T=500 °C durante 3 hrs. El porcentaje en peso como WO₃ para cada catalizador se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje en peso de WO₃ para los catalizadores preparados.

Catalizador	% en peso WO ₃
W/Al-Ti(0)	18.75
W/Al-Ti(0.05)	19.23
W/Al-Ti(0.1)	25.22
W/Al-Ti(0.5)	18.60
W/Al-Ti(0.7)	25.16
W/Al-Ti(0.9)	11.78
W/Al-Ti(0.95)	4.57
W/Al-Ti(1.0)	3.03

Con respecto a los catalizadores promovidos de NiW, el catalizador de W se impregnó con Ni usando como sal impregnante nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂ * 6H₂O)

Se utilizó una relación atómica de Ni/(Ni+W) = 0.3. Los cálculos se muestran en el apéndice A.1. El método utilizado para la preparación de los catalizadores promovidos fue el de impregnación sucesiva. Después de la impregnación, el sólido se dejó durante dos horas a temperatura ambiente, para posteriormente secarlo a T=100 °C durante 24 hrs. El material seco finalmente se calcinó a T=500 °C durante 3 horas.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES

La caracterización de especies superficiales es un requisito para determinar el estado de las fases presentes y entender los mecanismos de interacción entre metales y soportes.

Una cuidadosa caracterización de catalizadores a menudo requiere el uso de una combinación de técnicas para dar información complementaria. La caracterización de la superficie catalítica comprende sólo una parte de la información necesaria para entender completamente un sistema catalítico.

Por lo anterior, para la determinación de la naturaleza de la fase activa del catalizador, se hizo uso de técnicas de caracterización físicas y fisicoquímicas las cuales ayudaron a entender mejor nuestro sistema catalítico. Estas técnicas darán información sobre la dispersión, estructura, estado de valencia de los metales y sus características espectroscópicas (tipos de enlace y coordinación de los metales).

Los soportes fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

1. Fisisorción de nitrógeno
2. Difracción de Rayos X
3. Análisis Térmico Diferencial
4. Espectroscopía FT-Raman
5. Espectroscopía de Infrarrojo
6. Espectroscopía de UV-Vis Reflectancia Difusa
7. Reducción a Temperatura Programada

El estudio de los catalizadores se dividió en precursores oxidados y catalizadores sulfurados utilizándose las siguientes técnicas para su caracterización:

1. Precursores oxidados

- Fisisorción de nitrógeno
- Difracción de Rayos X
- Espectroscopía de UV-Vis de reflectancia Difusa
- Espectroscopía Raman
- Espectroscopía de Infrarrojo
- Reducción a Temperatura Programada
- Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X*

2. Catalizadores sulfurados

- Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).
- Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) *

* Caracterización realizada únicamente a los catalizadores promovidos con níquel.

5.3.1 Fisisorción de Nitrógeno: Area específica y distribución de tamaño de poro

El área específica se determinó a partir de las isothermas de adsorción, por el método BET¹⁰² y las distribuciones del tamaño de poro se obtuvieron de las isothermas de desorción por el método BJH¹⁰³. Estas determinaciones se efectuaron en un equipo de adsorción Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. El error experimental encontrado después de realizar mediciones repetidas de áreas se encuentra dentro del 2-3 % del área.

5.3.2 DIFRACCION DE RAYOS X

En el estudio y caracterización de materiales siempre se ha hecho imprescindible la identificación de fases cristalográficas y el método clásico para su identificación es a través de la difracción de rayos X^{104, 105}.

Para la identificación de una especie se utiliza el difractograma de la muestra y con la ayuda de la ecuación de Bragg ($n\lambda=2d\text{Sen}\theta$); se calcula la distancia d partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. La American Society for Testing Materials (ASTM) publica tarjetas que contienen espaciamientos d en intensidades de línea relativas para compuestos puros. Estas tarjetas están dispuestas según el orden de los espaciamientos d para la línea más intensa. Hay una mayor eliminación de posibles compuestos si se considera el espaciamiento para la segunda línea más intensa, y luego la tercera y así sucesivamente.

La difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$). Las muestras se molieron perfectamente para su análisis, corriéndose en la escala de 2θ desde 20 hasta 90° . Para la determinación del tamaño de cristal se utilizó la fórmula de Scherrer¹⁰⁵:

$$t = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde

t = tamaño de cristal

λ = Longitud de onda de la radiación 1.5409 \AA

θ = Angulo de Bragg

β = Corrección del ancho del pico, medido a la mitad de la altura en radianes.

B se obtiene a partir de la fórmula de Warren y Bischoe^{106, 107}

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

donde

B^2 = Ancho del pico medido a la mitad de la altura de la muestra

b^2 = Ancho del pico medido a la mitad de la altura del estándar interno (silicio), para la línea de difracción (101).

La determinación de los parámetros de celda se realizó utilizando la siguiente expresión para un sistema tetragonal¹⁰⁹:

$$\frac{1}{d^2} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

donde

d = Distancia interplanar

hkl = Índices de Miller (los planos utilizados fueron el 101, 004, 200, y 105)

a y c = Parámetros de celda

5.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Esta técnica se basa en el registro de la diferencia de temperatura ΔT entre una muestra y una referencia inerte, como una función de la temperatura cuando la muestra experimenta cambios físicos o químicos. La diferencia de temperatura ΔT entre ambas muestras se registra de manera continua, si la muestra en estudio experimenta una reacción de absorción de calor, su temperatura será más baja que la de la referencia inerte, lo que indica que está ocurriendo una reacción endotérmica. Por el contrario, si la muestra en estudio señala mayor temperatura que la referencia inerte, cede calor y ocurre una reacción exotérmica. Las aplicaciones del análisis térmico diferencial son muchas y variadas e incluyen descomposiciones térmicas y transiciones de fase y la determinación de diagramas de fase¹⁰⁵. En catálisis, se utiliza para obtener información sobre el comportamiento térmico de los catalizadores^{85, 109, 110}.

Los experimentos de DTA se realizaron en un equipo Setaram T92, en atmósfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El error experimental observado es de ± 1 °C

5.3.4 ESPECTROSCOPIA FT-RAMAN

FT-Raman es un tipo de espectroscopia vibracional que da información clave de la estructura de las moléculas. Las espectroscopías Raman y de IR dan información

complementaria la cual se puede utilizar para determinar la estructura de una molécula. En general, la espectroscopía Raman ha sido usada para la identificación de estructuras superficiales y coordinación^{28, 29, 32, 111}.

Las muestras se analizaron bajo condiciones de humedad y temperatura ambiente en un espectrómetro FT- Raman Nicolet modelo 950 con un detector de Germanio y un láser Nd:YAG, en una región de frecuencia de 50 a 3500 cm^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} .

5.3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Cuando un átomo o molécula es colocado en un campo electromagnético, hay una transferencia de energía entre el campo y los niveles de energía cuantizados de las moléculas. Cuando la energía es absorbida, la medición de la energía transmitida contra la frecuencia de la radiación produce un espectro único a la molécula excitada. Si la frecuencia de la radiación está en el rango de IR, el espectro es debido a transiciones en niveles de energía vibracionales y rotacionales. La espectroscopía de IR da información cualitativa acerca de la forma en que las moléculas adsorbidas son enlazadas a las superficies, así como también información estructural en sólidos¹¹¹.

La espectroscopía de IR de moléculas sonda adsorbidas se ha utilizado durante muchos años para la identificación de la naturaleza de los sitios superficiales en óxidos de área elevada¹¹²⁻¹¹⁵. Por medio de esta técnica, es posible observar corrimientos en la frecuencia de vibración entre la sonda y un sitio específico, o la aparición de otras vibraciones debido a la formación de una estructura superficial nueva. Esta información, permite la caracterización de la naturaleza química de complejos superficiales mediante la comparación de su espectro IR con aquellos de compuestos conocidos.

En el presente trabajo se realizaron varios experimentos con la técnica de FTIR:

1. Estudio de soportes Al-Ti(x) y catalizadores W/Al-Ti(x) bajo condiciones de vacío y temperatura controlados, con el objeto de estudiar la región de los grupos hidroxilo (4000-2500 cm^{-1}), la región fundamental (1000-1200 cm^{-1}) y sobretonos (~2015 cm^{-1}) para los catalizadores W/Al-Ti(x)^{112, 114}.
2. Adsorción de una molécula sonda, entre las que se encuentran el pivalonitrilo (PN) y el amoníaco (NH_3). Con el objeto de evaluar la acidez superficial en los soportes mixtos Al-Ti(x) preparados, se utilizaron pivalonitrilo (PN) y amoníaco como moléculas sonda. En lo referente a los catalizadores W/Al-Ti(x) oxidados, la acidez superficial se determinó mediante la adsorción de amoníaco¹¹⁵.
3. Para los catalizadores NiW/Al-Ti(x) sulfurados, se utilizó monóxido de nitrógeno (NO) como molécula sonda, ya que se puede obtener información sobre los sitios coordinativamente insaturados (cus) asociados con W y Ni. Lo anterior, debido a que el

NO adsorbido da bandas distintas en IR características de NO adsorbido sobre Ni y sobre W^{113, 116}.

Todos los estudios anteriores de FTIR, se efectuaron en un espectrómetro IR-Magna 760 NICOLET en la región de infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}), con una celda especial con ventanas de KBr para la adsorción de PN y NH_3 . Para la adsorción de NO se utilizaron ventanas de CaF_2 . Todas las mediciones se efectuaron con una resolución de 4 cm^{-1} y 200 acumulaciones. Las muestras perfectamente molidas fueron compactadas (10 toneladas) en pastillas muy delgadas de 10 mg/cm^2 .

Para el estudio de los soportes Al-Ti(x) y catalizadores W/Al-Ti(x) bajo condiciones de vacío y temperatura controlados se produce primero una pastilla. Posteriormente, esta se coloca en una celda especial para estudios de IR y se efectúa un pretratamiento en ambiente de oxígeno a $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Una vez que la muestra de soporte o catalizador se encuentra a temperatura ambiente, se hace vacío, y se toma el primer espectro. Finalizado lo anterior, se comienza a calentar la muestra a $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío durante 30 min y nuevamente se toma su espectro. Se sigue el mismo procedimiento con cada muestra de soporte o catalizador a diferentes temperaturas: 200, 350 y 450 $^\circ\text{C}$.

Adsorción de PN y NH_3 .- Las pastillas hechas con los polvos de las muestras bajo estudio, se colocan en una celda especial acoplada a una línea de alto vacío para posteriormente someterlas a un pretratamiento durante una hora a 450 $^\circ\text{C}$ en un ambiente de oxígeno. Se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se le hace vacío antes de efectuar un tratamiento a 450 $^\circ\text{C}$ durante una hora, previo a la adsorción de la molécula sonda. Después de la activación, nuevamente se deja enfriar hasta temperatura ambiente para inmediatamente introducir 47 Torr de la molécula sonda correspondiente (PN o NH_3).

Se toma el espectro IR antes y después de evacuar el gas. Una vez realizado lo anterior, se calienta la muestra a diferentes temperaturas ($T= 100, 200, 350$ y 450 $^\circ\text{C}$) durante 15 minutos en vacío. Al final de cada temperatura siempre se toma el espectro correspondiente.

Adsorción de NO. Las pastillas de catalizador NiW/Al-Ti(x) se sulfuran a 400 $^\circ\text{C}$ en corriente de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$. Previamente a la adsorción de NO las muestras se desgasifican durante dos horas a 450 $^\circ\text{C}$ en vacío. Después del pulso de NO (40 Torr) a temperatura ambiente, se toma el espectro de IR. Posteriormente se realiza la evacuación del gas no adsorbido, y nuevamente se toma el espectro correspondiente. En el presente trabajo se investigó la zona de número de onda entre 2400 y 1200 cm^{-1} .

5.3.6 ESPECTROSCOPIA de UV-Vis REFLECTANCIA DIFUSA

UV-Vis-DRS es una de las técnicas experimentales más poderosas que permite obtener información sobre la estructura electrónica de los componentes de sistemas heterogéneos. Asimismo, los espectros de UV-Vis-DRS aportan información acerca de la simetría de coordinación tetra u octaédrica de los metales en los sistemas catalíticos^{21, 31, 32, 90, 117, 118}.

DRS cubre las regiones del espectro UV (280-380 nm), Visible (380-800 nm) e IR (800-5550 nm)¹¹⁹.

Las bandas de absorción que se observan en compuestos que contienen iones de metales de transición se deben a transiciones electrónicas de transferencia de carga o a transiciones *d-d* que se observan cuando orbitales *d* degenerados se separan por la colocación de un ion metálico de transición en un campo cristalino^{117, 120}.

Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro Cary |5E| UV-Vis-NIR, en una región de longitud de onda de 200 a 2500 nm, tomando como referencia para los soportes el politetrafluoretileno. En el caso de los catalizadores, la referencia fue el soporte mismo. Para su análisis, las muestras fueron molidas y colocadas en una celda especial con una ventana de cuarzo. La reproducibilidad de los experimentos es de ± 0.5 nm

5.3.7 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

La idea básica de esta técnica es analizar la cantidad y número de especies reducibles sobre la superficie del catalizador. Esto se realiza en un medio heterogéneo, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa, lo cual implica un estudio del comportamiento del catalizador dentro de un perfil de temperatura lineal, controlado y constante. Por medio de la técnica de TPR se puede obtener información acerca del número de especies reducibles y a qué temperatura se reducen. El uso de patrones permite también obtener información sobre el tipo de especies que se reducen a cada temperatura^{111, 121}.

Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo montado en el laboratorio para tal efecto. La muestra de soporte o catalizador (0.25 g) se deposita en un reactor de cuarzo, situado en un pequeño horno tubular eléctrico, mientras que la temperatura se controla por medio de un controlador programable de temperatura. Posteriormente, se realiza un pretratamiento en atmósfera de aire a 500 °C durante 2 horas. Una vez finalizado lo anterior, se procede a enfriar el reactor en atmósfera de argón hasta temperatura ambiente.

Después del pretratamiento, se procede al inicio de la reducción con una mezcla 30%v H₂/70%v Ar con un flujo de 25 ml/min entre temperatura ambiente y 1050 °C con

una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La concentración de H₂ después del reactor se monitorea con un detector de conductividad térmica (TCD), y la señal producida se grafica en un registrador.

Debido a que el flujo de gas se mantiene constante, el cambio en el tiempo de la concentración de H₂ es proporcional a la velocidad de reducción del catalizador. Diversas especies reducibles en la muestra surgen como picos en el termograma^{21, 36, 79, 121}. El error experimental encontrado en esta prueba después de realizar mediciones repetidas de TPR con el estándar (V₂O₅) es aproximadamente de 1 °C.

5.3.8 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

Esta técnica se puede dividir en dos clases dependiendo del tipo de excitación utilizada para producir la ionización. Las alternativas son rayos X suaves (XPS) con una energía de 1-20 KeV y radiación ultravioleta (UPS) de energía ≤ 60 eV. En cada caso, un fotón de energía $h\nu$ puede expulsar un electrón de la muestra irradiada, con una energía de enlace menor que $h\nu$. Si se van a excitar electrones internos, se requiere radiación con fotones de rayos X, y los más comúnmente utilizados para este propósito son MgK α (1254.6 eV) y AlK α (1486.6 eV). Por lo tanto, los electrones expulsados de niveles atómicos internos tendrán una energía en el rango de 100-1400 eV¹²².

Un balance de energía en el sistema quedará representado por:

$$h\nu = E_b + E_k$$

donde:

$h\nu$ = Energía del fotón incidente

E_b = Energía de enlace

E_k = Energía cinética del electrón emitido

La energía de enlace es propia para un electrón de cada elemento y por consiguiente es útil para fines de identificación. Las excitaciones de los electrones internos involucrados en XPS dan origen a líneas en el espectro, las cuales son específicas de la identidad química de los átomos en los que ocurrió la excitación. La concentración relativa de los átomos superficiales es revelada por la intensidad de la señal específica del átomo bajo investigación.

Las mediciones de XPS se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer, utilizando radiación monocromática de AlK α , tomando como referencia la energía de enlace del C 1s (284.5 eV). La resolución del equipo se encuentra en 0.25-0.3 eV.

5.3.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN

Existen varios diseños para un microscopio electrónico que dependen de la información que se requiera extraer de la muestra bajo estudio. Es decir, los procesos de interacción entre los electrones y el sólido al que llegan, determinan los diferentes modos de análisis y por ende, diferentes instrumentos detectores. No obstante, se puede decir que la forma de obtener un haz de electrones es prácticamente la misma para todos los microscopios, y la diferencia entre éstos estriba en el sistema de formación de la imagen.

Las señales que se obtienen al interaccionar el haz electrónico con la muestra son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos, difractados y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo, obtener imágenes topológicas. Los electrones transmitidos y difractados dependen de la estructura interna de la muestra, dándonos de esta forma, información de su estructura atómica. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico de ella ¹²³.

Por lo tanto, tenemos dos posibles maneras de formar una imagen: la primera consiste en enfocar el haz sobre un área muy reducida de la muestra y barrerla moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promedio de los electrones retrodispersados o de los electrones secundarios; esto es lo que se le llama *microscopía electrónica de barrido* (SEM).

La segunda área consiste en iluminar un área relativamente grande ($10\mu\text{m}$) con un haz fijo y adaptar un sistema electrónico para la amplificación de la imagen realizada con electrones transmitidos y difractados, esto es lo que se conoce como *microscopía electrónica de transmisión* (TEM) ¹²⁴.

En el presente trabajo se hace uso de la microscopía de transmisión. Para los catalizadores W/Al-Ti(x) y NiW/Al-Ti(x), se utilizó para medir la distribución de tamaño y la morfología de los cristales de WS_2 ^{82, 125-127}. Por lo tanto, la HREM nos ayuda a obtener información más clara de la dispersión de la fase WS_2 en los soportes con diferentes contenidos de titania ²¹.

Las muestras de sulfuros se muelen y se dispersan ultrasónicamente en heptano. Se seca una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre cubierta con carbón para su examinación en el microscopio electrónico Jeol 4000 EX con una resolución de punto a punto de 0.18 nm.

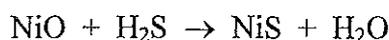
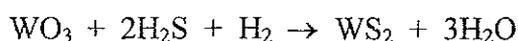
Basados en la medición de ~ 300 cristalitos en varias fotos de cada muestra, se obtienen diagramas de la longitud L de los cristalitos de WS_2 , así como del número de

capas apiladas N, en las estructuras laminares del WS₂ en función del contenido de titanio en el soporte.

5.4 ACTIVACIÓN (SULFURACIÓN) DEL CATALIZADOR

La sulfuración es una etapa importante en los procesos de hidrotratamiento, generalmente toma lugar mediante reacciones de intercambio, O-S.

Antes de realizar la prueba de actividad catalítica, es necesario activarlo, con el fin de transformar los precursores de WO₃ y NiO a las fases activas de acuerdo con las siguientes reacciones:



Aquí se observa la reducción del W que pasa de un estado de oxidación W(VI) a W(IV). El procedimiento de activación consistió en calentar el catalizador hasta 400 °C en atmósfera de N₂. Alcanzada esta temperatura, se cambiaba al flujo de mezcla H₂/H₂S con un flujo de 20 ml/min durante 4 hrs.

Una vez activado el catalizador, se debe mantener en una atmósfera inerte, hasta el momento de utilizarlo.

5.5 ACTIVIDAD CATALITICA

En la figura 8 se muestra de manera esquemática el equipo de reacción utilizado. A continuación se presenta la descripción de una corrida experimental para la reacción prueba utilizada HDS de tiofeno:

Se calienta el reactor (RE) el cual contiene la muestra de catalizador (0.2 g W/Al-Ti(x) y 0.1 g para NiW/Al-Ti(x)) haciendo pasar una corriente de N₂, hasta la temperatura a la cual se desea trabajar. Una vez alcanzada ésta, se deja de pasar la corriente de N₂ y se hace circular H₂ por los saturadores de tiofeno (ST) y por el reactor. Se espera un tiempo de aproximadamente 5 minutos antes de empezar a recolectar muestras en una válvula de 6 vías, tomando lecturas cada 15 minutos en las primeras horas, hasta que se observa la desactivación del catalizador. Posteriormente, se toman las lecturas cada 20 minutos hasta observar que la conversión aproximada de tiofeno a través del porcentaje de área bajo la

curva, del pico de los productos del cromatograma es constante, procediendo a subir a la siguiente temperatura. Los catalizadores de W/Al-Ti(x) tuvieron un tiempo de reacción de 11 horas y los catalizadores de NiW/Al-Ti(x) de 8 horas. La columna que se utilizó sólo separaba el tiofeno de los productos. El flujo de gas de la mezcla reactiva fue de 20 ml/min.

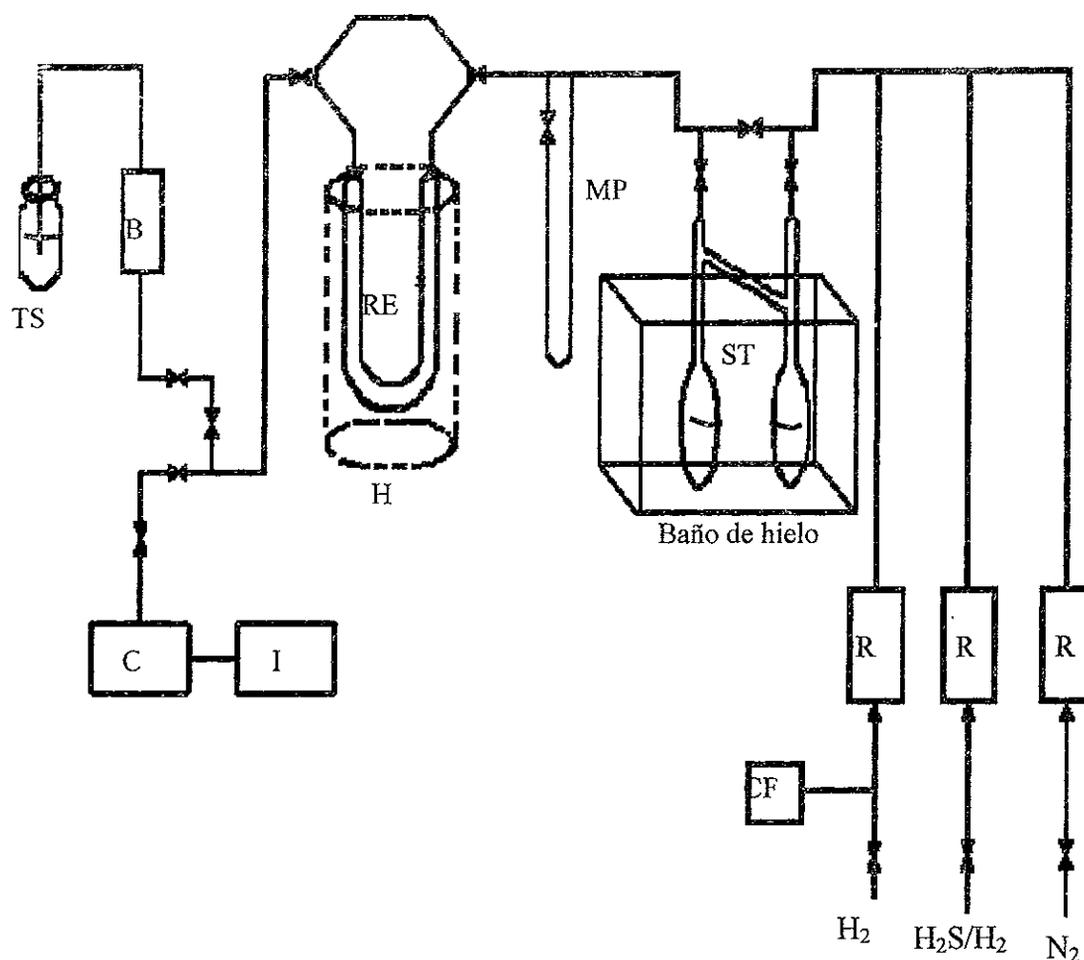


Figura 8.- Equipo de reacción utilizado en la prueba de actividad catalítica (HDS de tiofeno). Donde: R=Rotámetros, ST=Saturadores de Tiofeno, MP=Medidor de Presión, RE=Reactor, C=Cromatógrafo, I=Integrador, TS=Trampa de sosa, CF=Controlador de flujo, B=Burbujómetro, H=Horno.

El reactor con el que se trabajó en el laboratorio fue un tubo de vidrio en U con un plato poroso donde se depositaba el catalizador. Este microreactor se operó a condiciones isotérmicas y conversiones bajas ($< 15\%$) de modo que se tuviera un reactor diferencial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Al-Ti(x)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos y el análisis correspondiente, de las diversas caracterizaciones realizadas a los soportes mixtos Al₂O₃-TiO₂. El análisis se enfocó a la discusión de resultados obtenidos en soportes con alto contenido de titania (x=1.0, 0.95 y 0.9) y con alto contenido de alúmina (x=0, 0.05 y 0.1). Lo anterior, debido a que en los resultados de actividad catalítica obtenidos previamente (ver figura 1), la variación de actividad de HDS de tiofeno se presenta principalmente a altos contenidos de titania en el soporte. Con respecto a los soporte preparados con alto contenidos de alúmina, estos se estudiarán con fines comparativos.

6.1.1 Fisisorción de nitrógeno: Área específica y distribución de tamaño de poros:

En la Tabla 2 se resumen los resultados de área específica y porosidad para los soportes preparados. Es evidente que las muestras con alto contenido de alúmina (x=0, 0.05 y 0.1), presentan mayor área específica que aquellas con alto contenido de titania (x=0.9, 0.95 y 1.0), observándose un máximo para el soporte Al-Ti(0.1). Como se puede apreciar en esta tabla, al agregar sólo un 5 % de alúmina al soporte de titania, el sólido obtenido presenta un área específica tres veces mayor que la de la titania pura. Lo anterior, confirma la habilidad de la alúmina al actuar como un promotor textural de la titania.

Las curvas de distribución de tamaño de poro para las muestras con alto contenido de titania son bimodales, con un pico principal centrado con un diámetro de poro ~ 30 Å y otro cerca de 600 Å asignado este último a la porosidad entre partículas (ver figura 9). Por el contrario, en el caso de los soportes con altos contenidos de alúmina, las curvas de distribución de tamaño de poro presentan un carácter monomodal como se muestra en la figura 10).

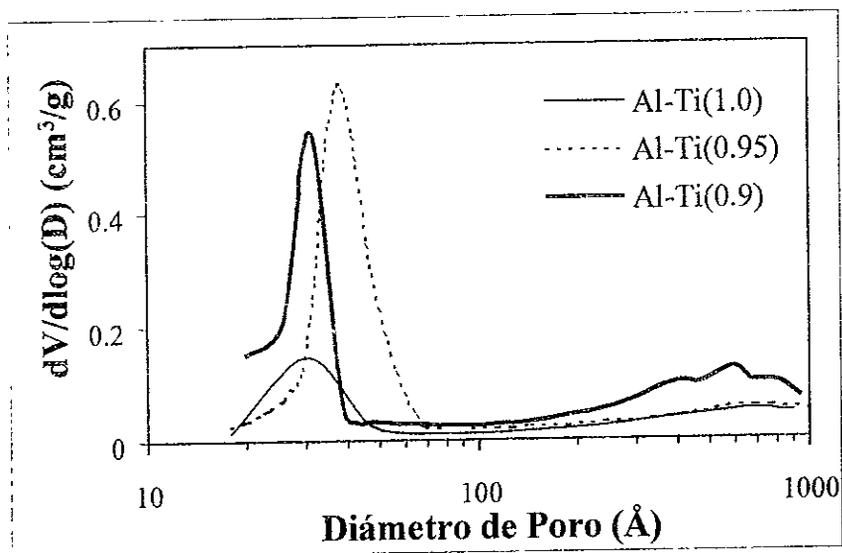


Figura 9.- Curvas de distribución de tamaño de poro para los soportes con alto contenido de titanio.

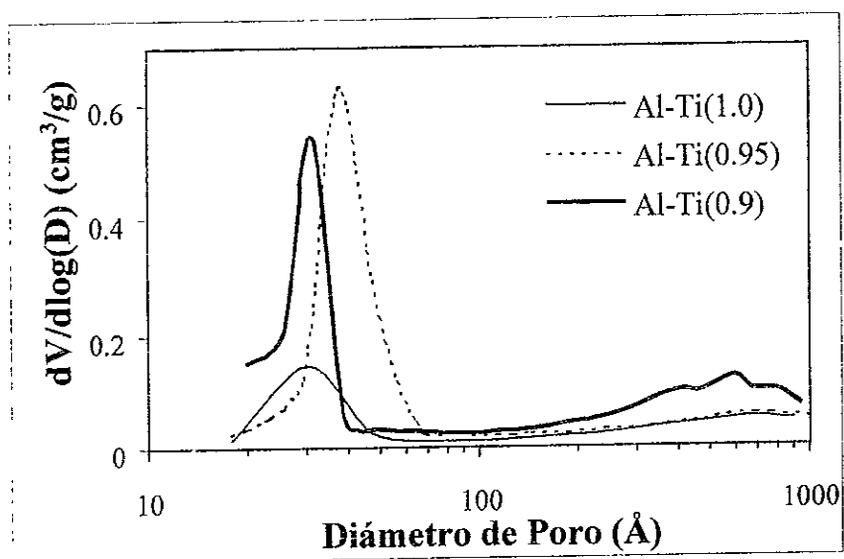


Figura 10.- Curvas de distribución de tamaño de poro para los soportes ricos en alúmina.

Tabla 2. Resultados de fisisorción de N₂, diámetro de poro y DRX

SopORTE	Fase*	r ₁₀₁ (Å)	Area _{BET} (m ² /g)	Dp(Å)
Al-Ti(0.0)	amorfo	—	214	50
Al-Ti(0.05)	amorfo	—	221	48
Al-Ti(0.1)	amorfo	—	234	46
Al-Ti(0.9)	anatasa	100	124	30 y 600
Al-Ti(0.95)	anatasa	98	89	37 y 600
Al-Ti(1.0)	anatasa	134	29	30 y 600

r₁₀₁= Tamaño de cristal en la cara 101. Dp=Diámetro de Poro (máximo de los picos en las curvas de distribución de poros). *DRX

6.1.2. DRX y FT-Raman: Fases Presentes, Tamaño de Cristal y de Celda

En la figura 11 se muestran los difractogramas de los soportes mixtos Al-Ti(x). El difractograma obtenido para la muestra Al-Ti(1.0) es característico de titania bien cristalizada en fase anatasa (JCPDS 21-1272). No hay evidencia de titania en fase rutilo o brookita. Como se puede observar en la figura 11, la incorporación de aluminio (Al-Ti(0.95 y 0.9)) causa una pérdida significativa de la resolución de algunos picos de titania anatasa, reflejándose en un ensanchamiento evidente de los picos de difracción. Por lo tanto, la adición de aluminio resulta en un decremento de la cristalinidad de la muestra. En los difractogramas obtenidos para las muestras con alto contenido de titania (x=0.9 y 0.95), no se encontró evidencia de algún compuesto de aluminio, ya sea como óxido o hidróxido.

La posición de los picos y los parámetros de celda calculados para las muestras Al-Ti(1.0), Al-Ti(0.95) y Al-Ti(0.9) se resumen en la Tabla 3. Es evidente que existe un desplazamiento pequeño de algunos picos hacia ángulos mayores, al pasar de Al-Ti(1.0) a Al-Ti(0.95). Esto indica, que algunas distancias del plano del cristal disminuyen al agregar un 5% de alúmina al soporte. Es decir, el volumen total de la celda se reduce. En efecto, el cálculo de los parámetros de red a partir de los picos 101, 004 y 200, muestra que el parámetro *a* permanece prácticamente constante, mientras que el parámetro *c* disminuye. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura por Yamaguchi y col.¹²⁸ para sistemas similares.

El tamaño de cristal para titania anatasa, calculado utilizando la fórmula de Scherrer¹⁰⁵, y a partir de la línea de difracción 101, disminuye notoriamente de la muestra Al-Ti(1.0) a la muestra Al-Ti(0.95). Sin embargo, no decrece más con la incorporación de más alúmina, como se puede observar (ver Tabla 3), al hacer el cálculo para la muestra Al-Ti(0.9).

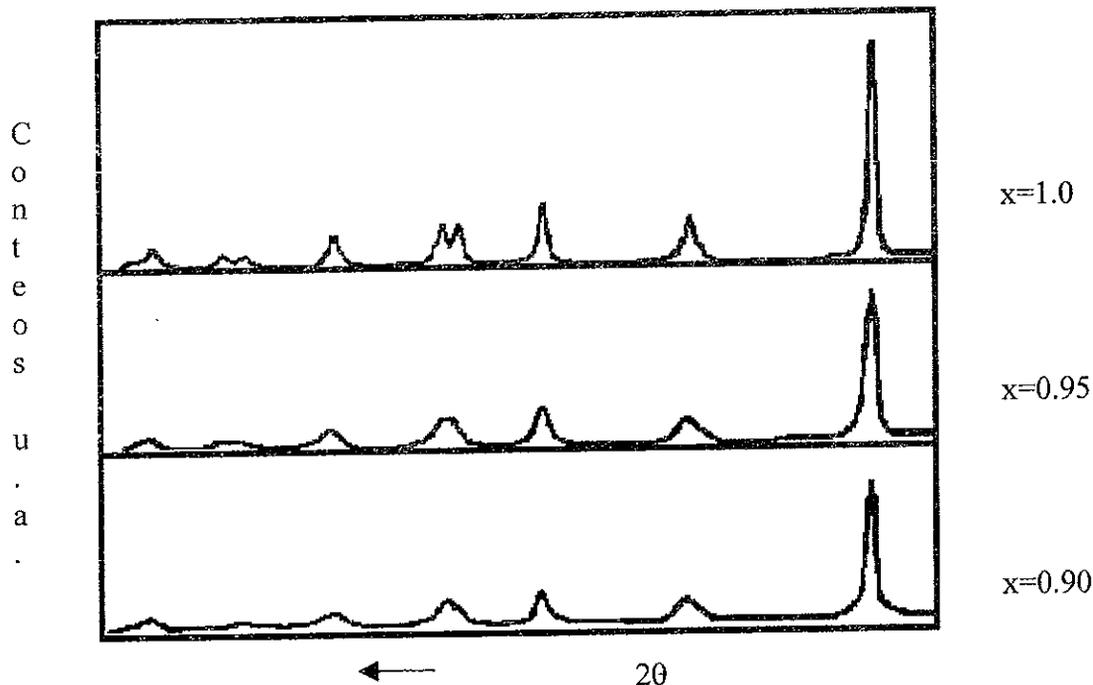


Figura 11.-Difractogramas de los soportes Al-Ti(x).

Aunque no se cuenta con suficientes datos para aseverarlo, debido al incremento del carácter amorfo de las muestras (DRX), a medida que se aumenta el contenido de aluminio, el efecto de contracción del volumen total de la celda observado, pudiera deberse a la diferencia en los radios iónicos del titanio y del aluminio, ya que este es más pequeño para el Al^{3+} ($\text{Ti}^{4+}=75 \text{ pm}$ $\text{Al}^{3+}=68^{129}$). Es decir, posiblemente se presenta una incorporación de iones Al a la red del TiO_2 en las muestras ricas en titania.

Los espectros FT-Raman de las muestras ricas en titania se presentan en la figura 12. Estos, muestran los picos típicos de anatasa. La muestra de titania pura ($x=1.0$) presenta picos en 640 , 517 , 399 , 197 y 146 cm^{-1} . Estos cinco picos son debidos a los seis modos vibracionales fundamentales activos en Raman de titania anatasa^{130, 131}. El pico localizado a 517 cm^{-1} se debe a la superposición de dos de ellos.

Tabla 3. Datos de DRX y parámetros de celda para las muestras Al-Ti(x).

Anatasa hkl	Anatasa JCPDS 21-1272 d(Å)	Al-Ti(1:0) d(Å)	Al-Ti(0.95) d(Å)	Al-Ti(0.9) d(Å)
101	3.52	3.5040	3.5040	3.5040
103	2.431	2.4155	—	—
004	2.378	2.3694	2.3545	2.3531
112	2.332	2.3515	—	—
200	1.892	1.8905	1.8905	1.8905
105	1.6999	1.6970	1.6898	1.6884
211	1.6665	1.6643	1.6685	1.6692
213	1.4930	—	—	—
204	1.4808	1.4766	1.4756	1.4766
116	1.3641	1.3611	1.3585	1.3637
220	1.3378	1.3365	1.3341	1.3399
215	1.2649	1.2627	1.2620	1.2620
301	1.2509	1.2479	1.2479	—
224	1.1664	1.1633	1.1639	—
312	1.608	—	—	—
Parámetros de celda (Å)				
a	3.7852	3.7800(1)	3.781(1)	3.781(1)
c	9.5139	9.4910(5)	9.4180(5)	9.412(5)
V	136.31	135.60	134.63	134.55
Volumen de celda (Å)				

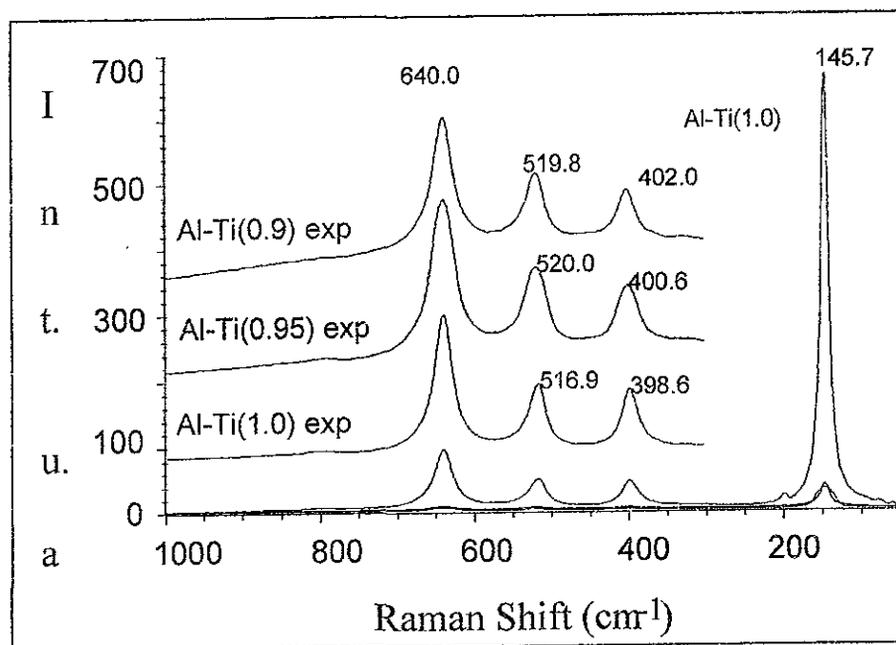


Figura 12. FT-Raman de los soportes mixtos Al-Ti(x), ricos en TiO₂. Exp=Expandido, Int.=Intensidad Raman en unidades arbitrarias.

La adición de pequeñas cantidades de Al₂O₃ provoca una disminución muy notable en la intensidad de las bandas Raman de anatasa. La intensidad del pico más intenso localizado en 146 cm⁻¹ decrece en un factor de 10, cuando se compara la muestra Al-Ti(1.0) con la muestra Al-Ti(0.95). Un efecto similar ha sido observado por Busca, Bond, Waters y col. cuando se impregna TiO₂ anatasa con otros óxidos¹³¹⁻¹³³. Estos autores propusieron, que este efecto dependía de la absorción de la radiación de excitación Raman por la fase soportada, cuando esta fase es vanadia⁷⁵. Sin embargo, en aquél caso este efecto ocurre con ambos láseres: para infrarrojo cercano (como los utilizados en los espectrómetros FT-Raman) y con el visible (como los utilizados en los espectrómetros Raman convencionales). Además, el mismo efecto, aunque en menor intensidad, se encontró que ocurre también cuando la anatasa se cubre con silica, la cual no absorbe ni en la región cercana ni en el visible¹¹⁰. En este trabajo, se comprobó que todas las muestras no absorbieran en 1064 nm donde cae la longitud de onda del láser Raman Nd-YAG. Por lo tanto, la extensión de este fenómeno aquí observado, no se puede asociar tampoco a la absorción de la radiación por la alúmina o a la simple dilución de la titanía en la alúmina, la cual en este caso, no puede ser superior al 10%. Así, este efecto parece estar asociado con el recubrimiento de la superficie de la anatasa por la alúmina. Esta observación, sugiere fuertemente, que la alúmina cubre, parcialmente, a la titanía en las muestras precipitadas. Esto pudiera ocurrir por diferencia en las velocidades de precipitación de los diferentes alcóxidos. Esta hipótesis será explorada

posteriormente, cuando se estudien con más detalle las propiedades químicas superficiales de los soportes mixtos.

En cuanto a las muestras ricas en alúmina, Al-Ti(0, 0.05 y 0.1), los difractogramas indican solamente la presencia de Al_2O_3 amorfa. No se detectan trazas de alguna fase de titanía.

El espectro Raman de la muestra Al-Ti(0), Al_2O_3 , se presenta en la figura 13. Este espectro muestra una absorción intensa y muy ancha que se extiende de 2200 a 100 cm^{-1} . Esta absorción está aparentemente compuesta de dos componentes principales: uno centrado aproximadamente en 1400 cm^{-1} y el otro cerca de 300 cm^{-1} . Esta señal ciertamente no se debe a transiciones vibracionales, como ya han sugerido varios autores^{36, 37}. De acuerdo con Chan y col.³⁷ estas absorciones se asignan al fenómeno de fluorescencia. Este fenómeno aparece típicamente con dispersores Raman muy pobres, tales como polvos altamente dispersados y pobremente cristalizados. Al agregar titanía a la alúmina (muestras Al-Ti(0.05 y 0.1)), se observa una disminución de la intensidad en los espectros. Sin embargo, no se encuentran picos que puedan ser asignados ni a especies de alúmina ni a titanía. Por lo tanto, en este intervalo de composiciones de los óxidos ricos en alúmina, la técnica FT-Raman aporta poca información.

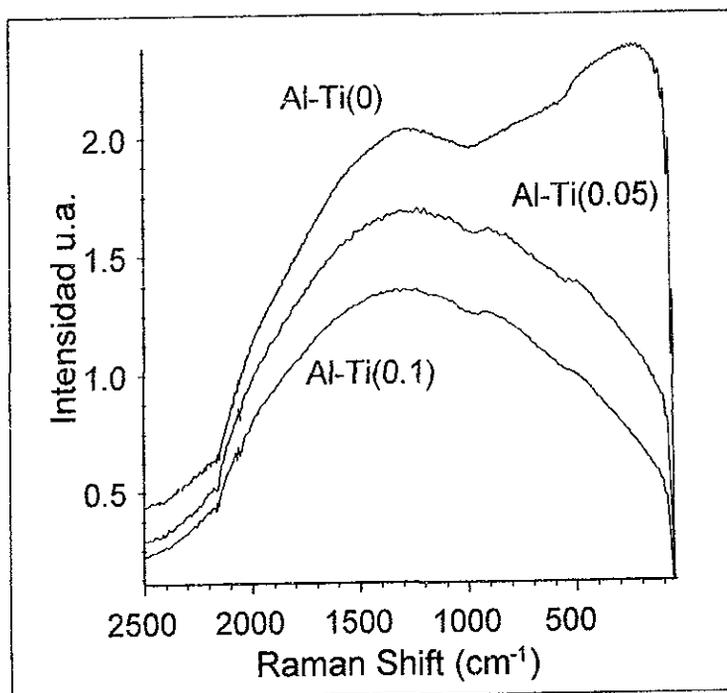


Figura 13. FT-Raman de los soportes mixtos Al-Ti(x), ricos en Al_2O_3 .

La espectroscopía Raman es una técnica muy sensible en la determinación de la presencia de TiO_2 , debido a la gran intensidad de los modos Raman de estos compuestos. En efecto, esta técnica se utiliza para determinar óxidos de titanio en silicalitas de titanio¹⁶⁷. En nuestro caso, la ausencia de picos correspondientes a óxidos de titanio (ver figura 13), indica claramente que las oxo-especies de titanio se encuentran aisladas en las muestras Al-Ti(0.05) y Al-Ti(0.1) y que no hay formación de partículas de TiO_2 .

6.1.3 Análisis Térmico Diferencial. Estabilidad Térmica.

Con objeto de analizar la estabilidad térmica de los soportes mixtos preparados, al variar el contenido de titanio, se realizó el análisis térmico diferencial de las muestras. En la figura 14 se presentan los resultados de DTA para las muestras ricas en titanio ($x=1.0$, 0.95 y 0.9). Para la muestra de titanio pura ($x=1.0$), la curva de DTA exhibe un pico exotérmico ancho en la región de 600-750 °C, asociado a la transformación de fase de anatasa a rutilo y una sinterización precedente, como se confirmó mediante el análisis de rayos X, después del experimento de DTA. Por el contrario, las muestras Al-Ti(0.95) y Al-Ti(0.9), presentan un pico mucho más pronunciado con un máximo cerca de 935 °C, asignado nuevamente a la transformación de fase anatasa-rutilo. El corrimiento observado en los picos del análisis DTA, claramente muestra que la adición de alúmina a la titanio inhibe fuertemente esta transformación, indicando que la alúmina, estabiliza la estructura de la anatasa. Nuevamente, este resultado está de acuerdo con lo encontrado por Yamaguchi y col.¹²⁸, quienes indican que este efecto podría estar asociado a la formación de una solución sólida entre la alúmina y la titanio, como se observó en los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos X.

De los resultados anteriores podemos decir, que la estabilidad térmica y textural de la titanio se ven incrementadas por la presencia de alúmina en el soporte mixto, dando lugar a un sólido con características adecuadas para ser utilizado como soporte catalítico, no solo de catalizadores de HDS sino para otros sistemas catalíticos de interés industrial.

6.1.4 Espectroscopía de Infrarrojo. Caracterización Superficial (Grupos Hidroxilo).

Algunos grupos de investigación en el campo de la catálisis han concluido y publicado que los sitios donde se ancla el metal base durante la etapa de calcinación son los grupos hidroxilo superficiales del soporte^{27, 134}. Debido a la importancia de esta conclusión, se investigó en primer término el tipo de grupos hidroxilo superficiales presentes, así como también si existen diferencias en estos grupos OH al variar el contenido de titanio en el soporte mixto.

En la figura 15, se comparan los espectros de los grupos hidroxilos superficiales de

los soportes ricos en titania, después de una activación a 300 °C en vacío. El espectro de la muestra de titania pura [Al-Ti(1.0)] está de acuerdo con lo reportado para otras muestras de anatasa¹³⁵. Típicamente las muestras de anatasa presentan una absorción muy compleja en el rango de 3730-3640 cm⁻¹, con varios máximos pronunciados. En nuestro caso, se distinguen componentes en 3734 (hombro), 3716, 3680 (hombro), 3672 y 3640 cm⁻¹ (hombro).

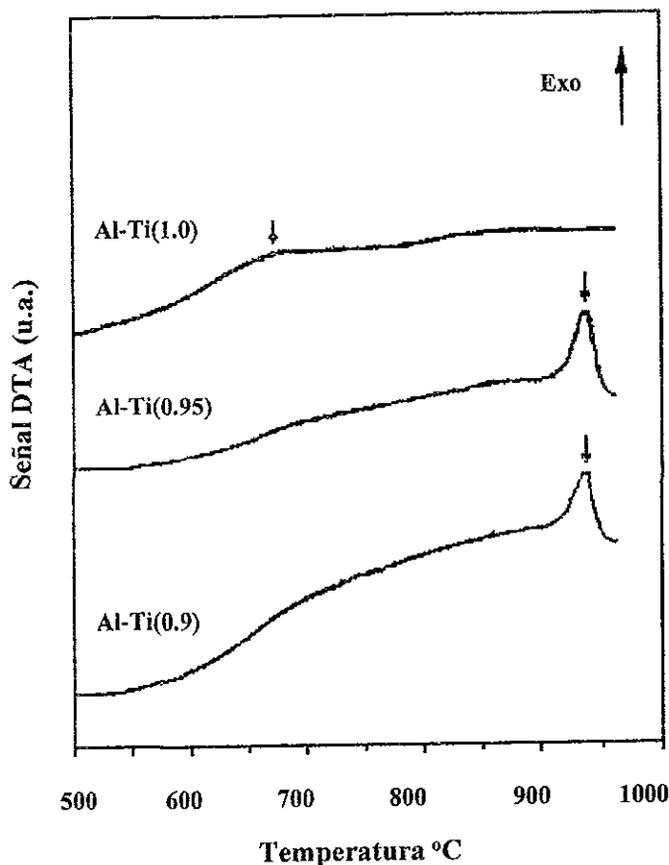


Figura 14. Termogramas obtenidos para las muestras Al-Ti(x).

Los espectros IR de los grupos hidroxilo superficiales para las muestras Al-Ti(0.9 y 0.95), difieren considerablemente del espectro IR de titania pura. Más aún, son muy parecidos al espectro obtenido para una muestra de alúmina pura (Al-Ti(0)), preparada utilizando el mismo método (ver figura 16). En general, todas las muestras de óxidos mixtos ricos en titania, presentan una banda en ~3780 cm⁻¹ y una banda más fuerte con dos componentes en ~3720 y 3680 cm⁻¹. La banda localizada en 3780 cm⁻¹ es encontrada comúnmente en todos los aluminatos donde el Al se encuentra coordinado tetraédricamente, como en el caso de las espinelas de alúmina NiAl₂O₄, CoAl₂O₄ y MgAl₂O₄^{136, 137} y en las

alúminas tipo espinela γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , η - Al_2O_3 y θ - Al_2O_3 ^{109, 131, 137, 138}. En contraste, esta banda (3780 cm^{-1}) está ausente en los compuestos donde el aluminio se encuentra en coordinación octaédrica, como en el caso de α - Al_2O_3 ^{136, 139}.

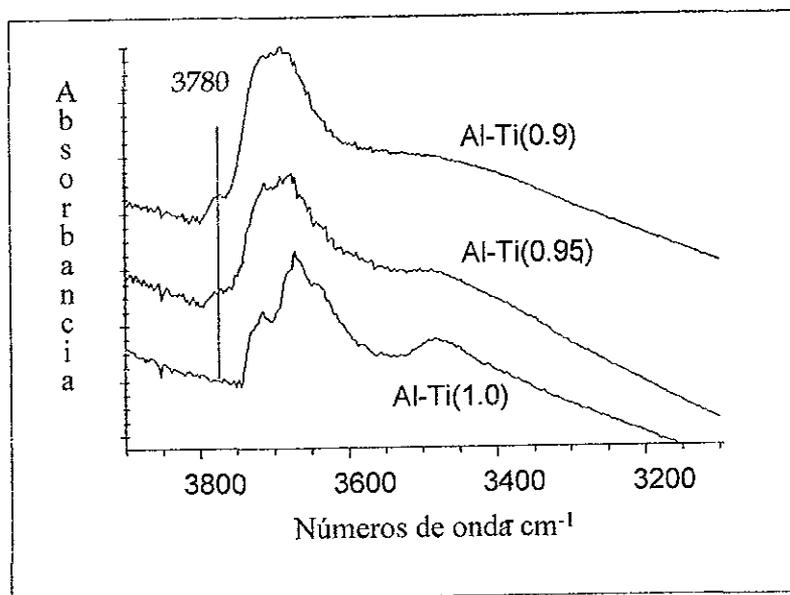


Figura 15. Espectros FT-IR de los soportes Al-Ti(x) ricos en TiO_2 , después de desgasificar a $T=300\text{ }^\circ\text{C}$

La banda compleja, aparentemente con dos componentes ~ 3720 y 3680 cm^{-1} , podría estar compuesta por el traslape de las bandas de estiramiento de grupos AlOH y TiOH . Sin embargo, la similitud en la forma de esta absorción con la observada para la muestra de alúmina pura y en las muestras con alto contenido de aluminio, indica que la absorción observada está también dominada por características debidas a hidroxilos enlazados a Al.

Al hacer la relación de la intensidad de las bandas en $3780\text{ cm}^{-1}/3720\text{ cm}^{-1}$ para las muestras ricas en titania y tomando como el 100 % la relación de intensidades para estas mismas bandas pero en alúmina pura, se obtiene que el soporte Al-Ti(0.95) correspondería a una muestra que tuviera una relación molar de 0.55, mientras que para el soporte Al-Ti(0.9) sería de 0.48. Con estos resultados, es posible suponer que la superficie de las muestras Al-Ti(0.95) y Al-Ti(0.9) tiene una población de grupos Al-OH superficiales mayor de lo esperado para una muestra con una distribución homogénea de Al y Ti. En otras palabras, las observaciones anteriores hacen suponer que existe un enriquecimiento superficial de grupos Al-OH en las muestras Al-Ti(0.95) y 0.9). Esta sugerencia está también de acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía Raman donde se sugiere que la alúmina recubre parcialmente a la titania.

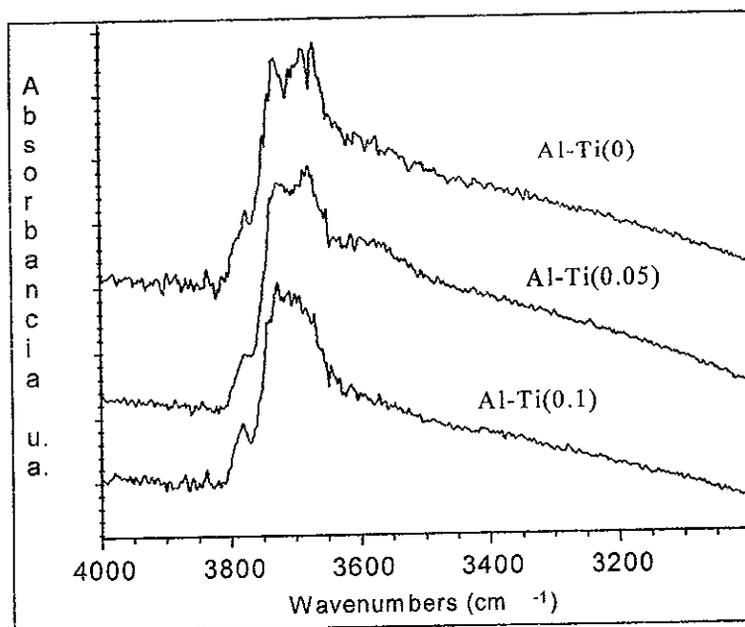
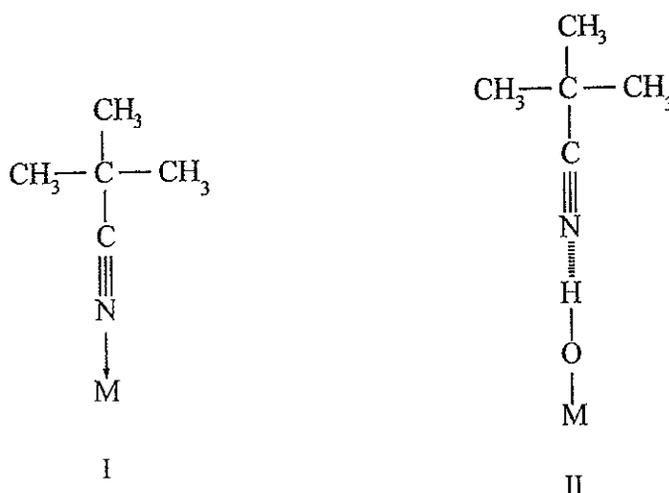


Figura 16. Espectros FT-IR para los soportes mixtos Al-Ti(x) ricos en Al_2O_3 después de desgasificar a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 16 se presentan los espectros de los grupos hidroxilo superficiales de las muestras ricas en aluminio (Al-Ti(0, 0.05 y 0.1)) después de desgasificar a $T=500\text{ }^\circ\text{C}$. Todos son muy similares a los reportados para muestras de alúminas transicionales^{136, 139}. En todos los espectros se distingue una banda doble débil en 3795 y 3775 cm^{-1} , asignada a dos tipos diferentes de grupos hidroxilo enlazados a iones aluminio en coordinación tetraédrica. También se observa la presencia de una banda doble, intensa, con máximos en 3730 y 3680 cm^{-1} , asignados respectivamente a grupos OH terminales enlazados a iones Al en coordinación octaédrica y a grupos OH puentes. La incorporación de titanio (muestras Al-Ti(0.05 y 0.1)) no provoca cambios significativos en el espectro, posiblemente debido a la mayor abundancia de enlaces Al-OH con respecto a enlaces Ti-OH. Lo anterior, también puede deberse, a la mayor estabilidad térmica de los grupos Al-OH, con relación a la de los grupos Ti-OH durante la desgasificación de la muestra. Estas observaciones hacen suponer que la superficie de los soportes mixtos ricos en alúmina presenta características similares a la superficie de alúmina pura. Por lo tanto, con estos resultados se podría dar una primera explicación para el comportamiento catalítico observado en la prueba de HDS de tiofeno (ver figura 7), donde la actividad encontrada para los catalizadores ricos en alúmina [W/Al-Ti($x=0.1, 0.5$)] es muy similar a la obtenida para el catalizador soportado en alúmina pura (W/Al-Ti(0)).

6.1.5 Espectroscopía de Infrarrojo. Acidez superficial

El estudio de la adsorción de Pivalonitrilo (PN) se llevó a cabo para caracterizar los sitios ácidos superficiales de las muestras bajo estudio. La selección del PN, como molécula sonda se basó en sus características químicas. El PN es una base débil y su espectro de IR está caracterizado por una banda muy intensa, observada en el líquido a 2235 cm^{-1} , debido al estiramiento del triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$. Esta banda se desplaza a mayores frecuencias cuando el PN interactúa con centros aceptores de electrones a través del par de electrones del nitrógeno (ver figura 17-I). Por esta razón, esta molécula resulta muy útil como sonda para estudios de acidez superficial^{140, 141}.



M = Al o Ti

Figura 17. Interacción del pivalonitrilo con sitios superficiales del soporte. Especie I: Coordinación de la base (PN) en un sitio ácido de Lewis. Especie II: Enlazamiento de PN mediante enlace de hidrógeno.

En la figura 18 se presentan los espectros obtenidos después de la adsorción de PN sobre las muestras ricas en Ti. El espectro de la muestra Al-Ti(1.0) está compuesto por dos bandas muy intensas localizadas a 2281 y 2237 cm^{-1} , esta última posiblemente con un hombro en $\sim 2245\text{ cm}^{-1}$. Después de la adsorción de PN el complejo de bandas intensas debidas al estiramiento OH de los grupos hidroxilo superficiales, que se observó en la región de $3750\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, desaparece casi completamente. Esto se puede corroborar en la figura 19, donde se observa la formación de bandas negativas, en las restas de los espectros

(espectro con PN adsorbido menos espectro activado*). Simultáneamente, se observa la presencia de una banda nueva ancha, $\sim 3408\text{ cm}^{-1}$. Al evacuar, esta banda ancha debida a grupos OH y la banda de estiramiento CN de más baja frecuencia (2237 cm^{-1}) desaparecen progresivamente, mientras que la banda de estiramiento CN de más alta frecuencia es mucho menos afectada y solamente se desplaza ligeramente a 2284 cm^{-1} . Como previamente se ha discutido en la literatura ¹⁴¹, esta banda (2284 cm^{-1}) se asigna a la interacción del pivalonitrilo con sitios ácidos Lewis de titania. La banda a 2237 cm^{-1} y el componente a 2245 cm^{-1} pueden asignarse a especies enlazadas por hidrógeno, y por ello se desorben más fácilmente. La perturbación de los grupos OH enlazados a titania por esta interacción de enlace de hidrógeno, es la responsable del corrimiento de las bandas νOH de $3750\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ a 3400 cm^{-1} , es decir, existe un corrimiento de la frecuencia de vibración de $350\text{-}200\text{ cm}^{-1}$.

La interacción del PN en las muestras Al-Ti(0.95) y Al-Ti(0.9), da lugar a resultados similares, con algunas diferencias sustanciales. La posición de la banda asignada a PN adsorbido en sitios ácidos de Lewis, se desplaza ligeramente hacia mayores frecuencias, y además, se observa un componente adicional en $\sim 2305\text{ cm}^{-1}$. Esta es justamente la posición de la banda νCN de PN adsorbido en alúmina ^{140, 141} e indica que sitios Al^{3+} , similares a aquellos presentes en alúmina, están ahora presentes en la superficie de las muestras Al-Ti(0.9 y 0.95). Antes de la desgasificación, la banda ancha asociada a los grupos OH enlazados por hidrógeno a PN, se encuentra definitivamente menos intensa que sobre TiO_2 , con un componente evidente en $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$, además del observado cerca de 3408 cm^{-1} para titania. Esto indica, que los diferentes grupos hidroxilo presentes en las muestras ricas en titania se perturban menos, por el enlace de hidrógeno con PN, por lo que estos óxidos resultan ser menos ácidos que la titania. En efecto, el corrimiento observado de $250\text{-}150\text{ cm}^{-1}$ para estos grupos OH es definitivamente más pequeño que el de los grupos OH de titania ($350\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), indicando una fuerza ácida más débil de los grupos OH de los óxidos mixtos ricos en titania (Al-Ti(0.9 y 0.95) que los de la titania pura. Como la evidencia muestra un recubrimiento de alúmina, esto está de acuerdo con datos anteriores reportados en la literatura, los cuales indican que los grupos OH de alúmina son menos ácidos que los de titania ¹⁴².

Por lo tanto, los experimentos de adsorción de PN confirman que la titania se recubre "parcialmente" por alúmina, en las muestras de óxidos mixtos Al-Ti(0.9) y Al-Ti(0.95). Además, se encuentra una perturbación significativa, tanto de la acidez de Lewis como de los grupos OH del sólido, mostrando tendencias opuestas. Es decir, la fuerza ácida de Lewis se ve incrementada, por la presencia en la superficie de cationes de Al, mientras que la fuerza ácida de los grupos OH disminuye debido a que los grupos Al-OH son menos ácidos que los grupos Ti-OH.

* espectro resultante después del pretratamiento de la muestra a la temperatura y vacío requeridos.

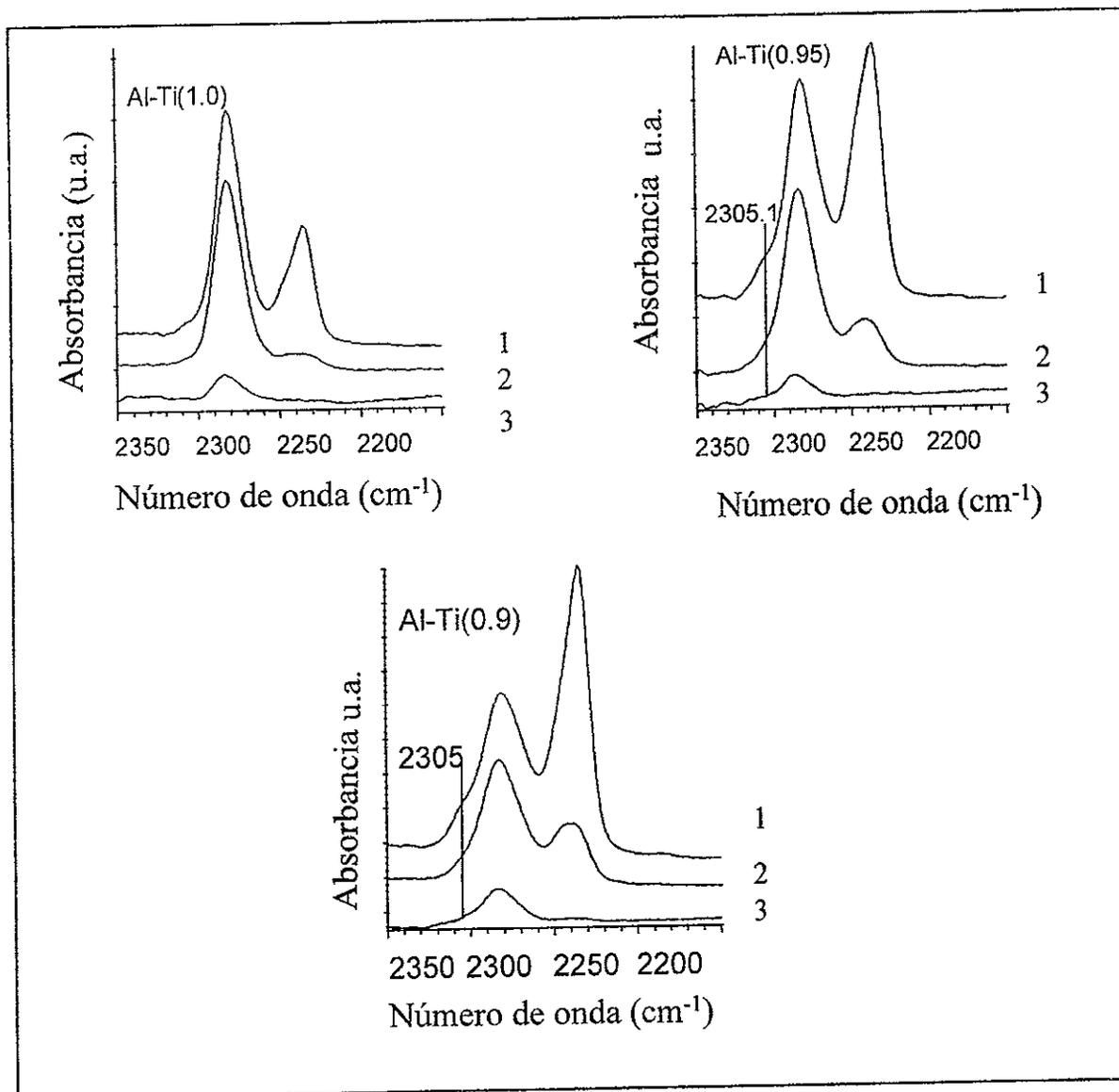


Figura 18. Espectros FT-IR de pivalonitrilo adsorbido en la región $\nu_{C\equiv N}$, para las muestras ricas en titania. (1) Pivalonitrilo adsorbido a temperatura ambiente, (2) Evacuación a temperatura ambiente, (3) Evacuación a 100 °C.

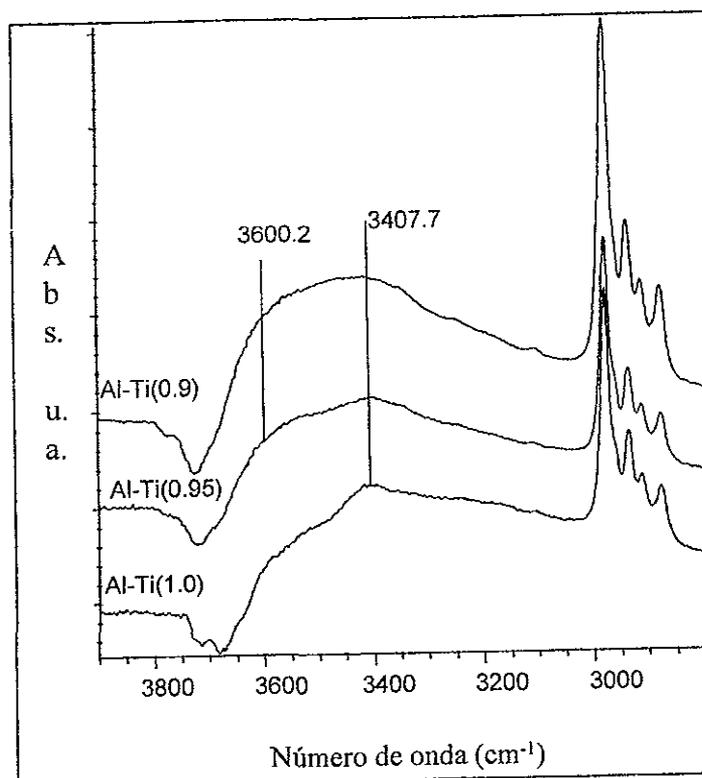


Figura 19. Espectros FT-IR de pivalonitrilo adsorbido, región νOH .

Otra característica evidente que surge al observar la figura 18, es la variación de la intensidad relativa de las bandas resultantes después de la adsorción de PN, debido al enlazamiento de PN mediante enlace de hidrógeno y en sitios ácidos tipo Lewis. Las bandas correspondientes a estos enlaces siguen una tendencia inversa cuando se aumenta el contenido de aluminio. Por ejemplo, al aumentar el contenido de aluminio la intensidad relativa de la banda asignada a la interacción de PN con los grupos OH superficiales, aumenta en mayor proporción con respecto a la generada por la coordinación de PN en sitios ácidos de tipo Lewis. Esto significa, que las muestras ricas en titania, Al-Ti(0.9) y Al-Ti(0.95), contienen más grupos OH que la muestra Al-Ti(1.0), de acuerdo con la propuesta de que tales grupos OH son más bien del tipo Al-OH que del tipo Ti-OH. En acuerdo con lo anterior, se observa que las muestras Al-Ti(0.9, 0.95) se deshidratan con mayor dificultad y a una temperatura más alta que la superficie de titania¹⁴³.

Los resultados de la adsorción de PN sobre los soportes ricos en alúmina, se presentan en la figura 20. El espectro que resulta de la adsorción de PN sobre Al_2O_3 muestra, dos bandas, localizadas en 2295 y 2235 cm^{-1} . La intensidad de la banda de menor frecuencia disminuye drásticamente al desgasificar la muestra a temperatura ambiente y

desaparece casi completamente después de la evacuación a 100 °C, mostrando que se debe a especies débilmente adsorbidas.

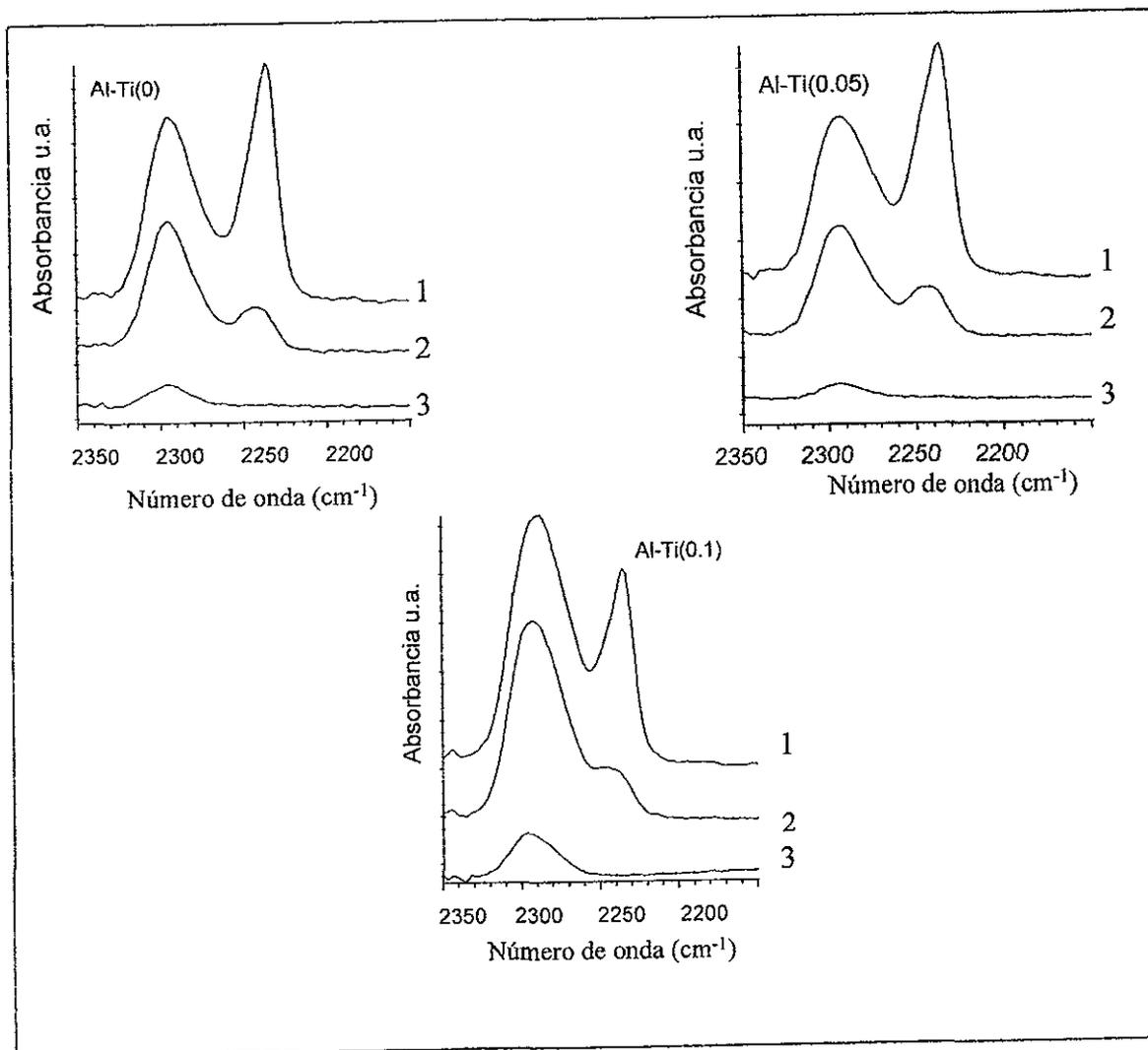


Figura 20. Espectros FT-IR de pivalonitrilo adsorbido, región $\nu_{C\equiv N}$ para las muestras ricas en alúmina. (1) Pivalonitrilo adsorbido a temperatura ambiente, (2) evacuación a temperatura ambiente, (3) evacuación a $T=100$ °C.

La banda de mayor frecuencia (2295 cm^{-1}) disminuye mucho más lentamente después de desgasificar, y solamente desaparece cuando se desgasifica la muestra a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. La evacuación a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, deja esta banda presente con un máximo en 2295 cm^{-1} y también descubre otro componente a mayor frecuencia cerca de 2305 cm^{-1} . Estas bandas se asignan a especies de PN enlazadas a dos tipos de sitios ácidos de Lewis de alúmina¹⁴⁰.

La incorporación de titanía a la alúmina (muestras Al-Ti(0.05 y 0.1)) no causa cambios significativos en los espectros. El análisis de la perturbación de los grupos OH superficiales, por la adsorción de PN (Figura 21), muestra un desplazamiento ~ 3700 a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$, de las bandas de OH enlazados a Al. Este corrimiento es más pequeño que el encontrado anteriormente para PN adsorbido en titanía ($\sim 3700\text{-}3408\text{ cm}^{-1}$), y se puede tomar como evidencia de una acidez más débil tipo Brønsted de la alúmina con respecto a la de titanía. La incorporación de titanía en la muestra de alúmina no produce un cambio significativo en el espectro. Por lo tanto, la adsorción de PN, así como el estudio de los OH's superficiales parece indicar que los cationes de Ti no se encuentran ampliamente expuestos en la superficie de los soportes Al-Ti(0.05) y Al-Ti(0.1). Es decir, se encuentran posiblemente en la matriz de la alúmina.

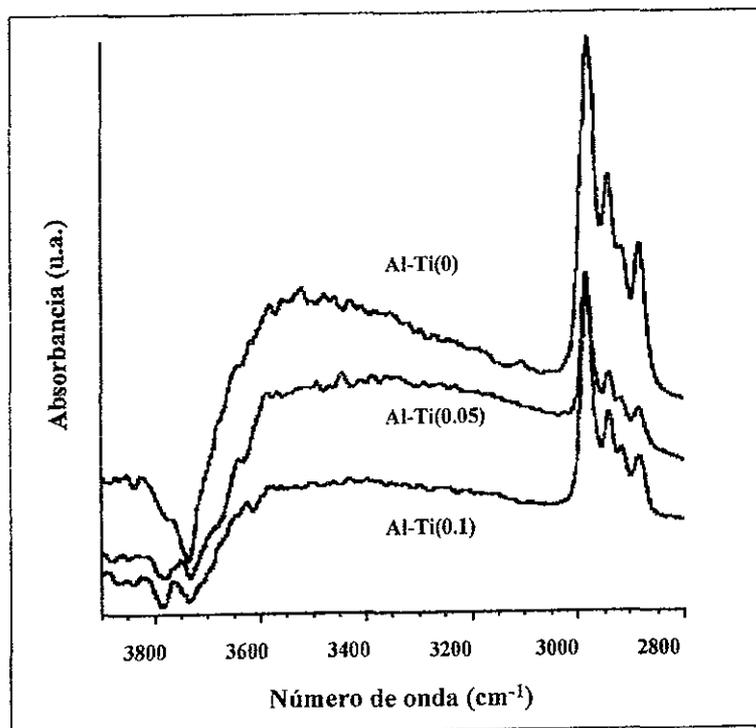


Figura 21. Espectros resultantes después de la adsorción de PN, región νOH

6.1.6 Espectroscopía de UV-Vis-Reflectancia Difusa. Propiedades Electrónicas

La figura 22 muestra los espectros UV-Vis-DRS de la titania y de los soportes mixtos Al-Ti(x) ricos en titania. El espectro UV-Vis-DRS de la muestra Al-Ti(1.0) es típico de titania anataza^{144, 145}. Presenta un borde de absorción cuyo límite superior se detecta a 330 nm, y el inicio en 385 nm. Este borde se asocia con la transferencia de electrones de la banda de valencia con carácter O2p hacia la banda de conducción con carácter Ti3d, por lo que corresponde a una transición de transferencia de carga O²⁻→Ti⁴⁺. La incorporación de aluminio (Al-Ti(0.9 y 0.95)) causa un desplazamiento apreciable del borde de absorción hacia longitudes de onda menores, además de un evidente incremento de la absorción en la región debajo de 300 nm. Para la muestra Al-Ti(0.9), el límite de frecuencia más alto del borde, se encuentra localizado a un valor muy bajo, cercano a 290 nm, con un inicio cerca de 375 nm y un desplazamiento hacia menores longitudes de onda ($\Delta=25$ nm), ver figura 22. Estas observaciones indican que la estructura del sólido se modifica profundamente. Este efecto no se puede explicar por una “dilución” simple o por la cobertura de las partículas de anatasa por partículas de alúmina o “monocapas”. Este efecto tampoco se puede deber a una disminución del tamaño de partícula de titania, como se propuso en el caso del soporte mixto sílica-titania¹³⁵, ya que se ha encontrado, que la posición del borde de absorción, en muestras con diferentes tamaños de partícula y área superficial, varía mucho menos que en el presente caso¹³⁵. Por otro lado, la disminución del tamaño de cristal calculado (ver Tabla 2), es casi despreciable. Sin embargo, se puede explicar suponiendo que existe una disolución de los iones de Al³⁺ en la matriz de TiO₂. De acuerdo con lo anterior, los orbitales con carácter Ti3d y Al3p se mezclan en la banda de conducción, y esto causa un desplazamiento hacia arriba, del límite inferior de esta banda, incrementando la amplitud de la banda prohibida (band gap) de 3.52 eV a 3.77 eV medidos en el punto de inflexión de los espectros.

Con respecto a la intensidad observada en los espectros UV-Vis-DRS se observa que varía de acuerdo al área específica encontrada en los soportes (Tabla 2). Esto está de acuerdo a lo observado por Ramírez y col.², para sistemas de óxidos mixtos Al-Ti.

El análisis de los espectros UV-Vis-DRS soportan la idea de que parte de la alúmina se disuelve en el seno (bulk) de la anatasa dando lugar en el caso de las muestras ricas en titania a la formación de una solución sólida. Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado en los experimentos de DRX, así como con lo reportado en la literatura por Yamaguchi y Mukaida¹²⁸ para sistemas similares de óxidos mixtos.

En la figura 23 se presentan los espectros electrónicos de la alúmina y de los soportes ricos en alúmina Al-Ti(0, 0.05 y 0.1). La alúmina (Al-Ti(0)) es casi transparente a la radiación arriba de 200 nm, mostrando solamente una absorción débil cerca de 270 nm, que posiblemente se debe a la presencia de una impureza; y el inicio de un borde de absorción debajo de 220 nm. La amplitud de la banda prohibida de la γ -Al₂O₃ se reporta

que es de 7.2 eV^{146} , es decir, de una longitud de onda de 173 nm , localizado justamente debajo del límite inferior de detección del equipo utilizado en la realización del experimento.

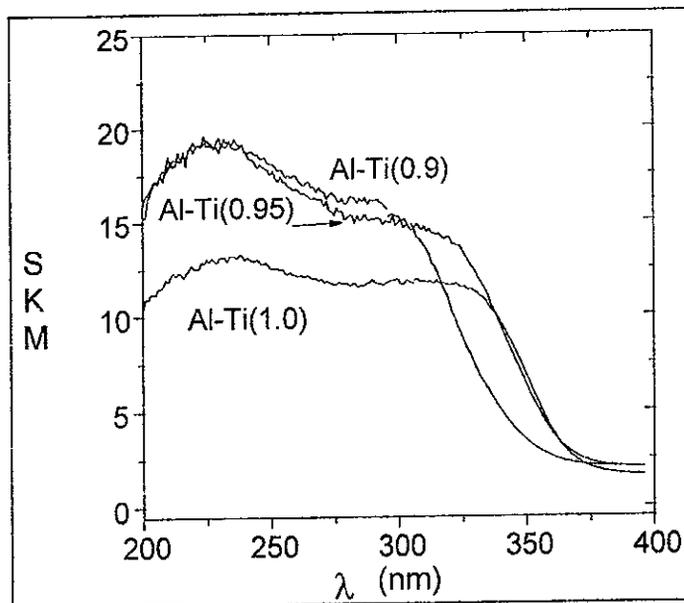


Figura 22. Espectros UV-Vis DRS de las muestras Al-Ti(x) ricas en TiO₂

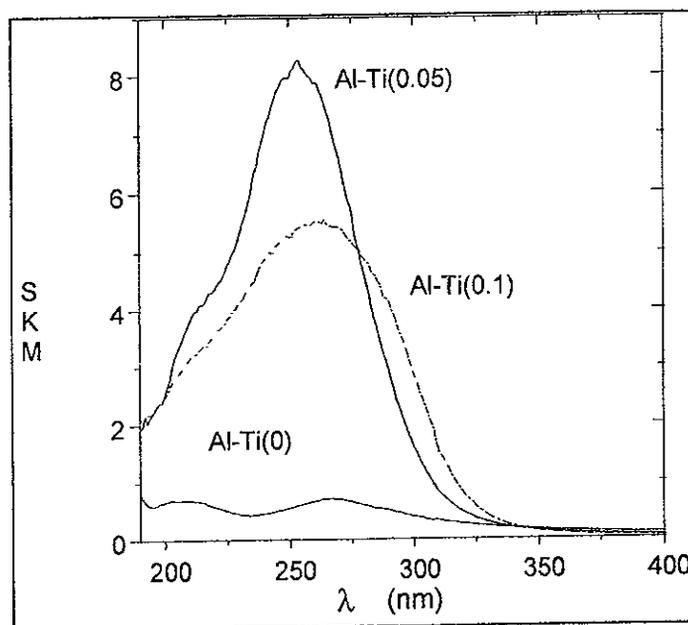


Figura 23. Espectros UV-Vis DRS de las muestras Al-Ti(x) ricas en Al₂O₃

La incorporación de Ti a la alúmina (ver Figura 23), causa la aparición de una absorción fuerte en la región arriba de 200 nm. Para la muestra Al-Ti(0.05) esta absorción tiene la forma de una banda aguda, centrada a 250 nm, con un hombro a más altas frecuencias (210 nm). Esta absorción puede asignarse a transiciones de transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$. El hombro localizado a una frecuencia menor, se atribuye tentativamente a una transición análoga, de transferencia de carga de iones oxígeno a cationes de Ti con una coordinación menor. Como referencia, los cationes de Ti coordinados tetraédricamente en titanio silicalita y en $Ti(OC_3H_7)_4$ se caracterizan por tener bandas con una longitud de onda de 208¹⁴⁷ y 222 nm¹⁴⁸ respectivamente.

El espectro del soporte Al-Ti(0.1), presenta una intensidad menor que la de la muestra Al-Ti(0.05); pero una banda más amplia, centrada cerca de 260 nm. La amplitud de esta banda podría deberse a la presencia de estructuras donde varios cationes de Ti se encuentran cerca unos de otros. De cualquier manera, los espectros electrónicos de estos soportes, muestran que no se encuentran presentes partículas de titanía en el bulto. En efecto, las titanias polimórficas están caracterizadas por absorciones mucho más intensas debidas a la formación de una banda de conducción típica de una estructura de un óxido sólido, donde el límite superior de número de onda cae no lejos de 400 nm (muy lejos de las absorciones observadas aquí)¹⁴⁴. Por lo tanto, parece ser que los oxo-iones de Ti se encuentran probablemente aislados en la muestra Al-Ti(0.05) y parcialmente polimerizados en el soporte Al-Ti(0.1), pero sin llegar a formar partículas de TiO_2 .

De las observaciones anteriores resulta que los óxidos mixtos ricos en alúmina Al-Ti(x=0, 0.05 y 0.1) no presentan cantidades significativas de cationes de titanio en la superficie, como se observó por FTIR al hacer el análisis de los grupos hidroxilo de la superficie, así como de su perturbación mediante la adsorción de PN; presentando los óxidos mixtos Al-Ti(0.05) y Al-Ti(0.1) características similares a la alúmina pura. Es decir, la mayoría del titanio en el soporte mixto Al-Ti(0.05 y 0.1) se encuentra dentro del seno de la alúmina, y por lo tanto, presentan características químicas similares a la superficie del soporte de alúmina pura. Lo anterior está de acuerdo con los resultados encontrados en la prueba de actividad catalítica (HDS de tiofeno), donde la actividad catalítica es prácticamente constante en los catalizadores de tungsteno soportados en alúmina y en soportes mixtos Al-Ti(x) ricos en alúmina²¹.

6.1.7. Conclusiones

Después del análisis detallado que se realizó a los soportes se puede concluir lo siguiente: La estabilidad térmica y el área superficial de la titanía se ven incrementadas por la presencia de la alúmina en el soporte mixto, dando lugar a un sólido con características adecuadas para ser utilizado como soporte catalítico, no sólo de catalizadores de HDS sino para otros sistemas catalíticos de interés industrial.

En lo que respecta a las propiedades superficiales de las muestras estudiadas, la superficie de los soportes ricos en titania tiene una población de grupos Al-OH superficiales más grande de lo esperado para una muestra con una distribución homogénea de aluminio y titanio. Lo anterior genera una acidez tipo Lewis más fuerte en los soportes mixtos, pero; la fuerza ácida de los grupos OH disminuye. Esto, debido a que los grupos OH de la titania son más ácidos.

Los cambios en la estructura de los soportes puros, Al_2O_3 y TiO_2 al formar los óxidos mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) dan como consecuencia cambios profundos en las propiedades electrónicas, y esto muy probablemente afecta el comportamiento redox de las fases activas soportadas, en este caso de W y NiW. Este aspecto junto con otros se revisará en las secciones siguientes de este trabajo.

Debido a que el método de preparación utilizado coprecipitación de alcóxidos de Al y Ti genera un soporte con una superficie rica en Al_2O_3 (con más alúmina de la esperada de acuerdo a la relación estequiométrica utilizada), tal como lo demuestran los resultados obtenidos por infrarrojo mediante la adsorción de pivalonitrilo y el análisis de los grupos OH presentes en la superficie, se sugiere una preparación especial para cuando se desea obtener una superficie rica en titania o alúmina. Esta consistiría básicamente en retrasar la precipitación del isopropóxido de aluminio o de titanio.

6.2 CATALIZADORES OXIDADOS W/Al-Ti(x).

Una vez caracterizado detalladamente el soporte, se procedió al estudio de los catalizadores a base de tungsteno soportados en los óxidos mixtos Al-Ti(x). En vista de la similitud encontrada en los resultados de las propiedades superficiales para los soportes Al-Ti(0), Al-Ti(0.05) y Al-Ti(0.1), la mayoría de las técnicas de caracterización empleadas, se efectuó únicamente para los catalizadores soportados en los soportes mixtos Al-Ti(x=0, 0.9, 0.95 y 1.0).

Al igual que en el estudio de los soportes, se efectuaron pruebas para determinar cambios de textura y fases presentes en los catalizadores después de la impregnación del metal base (W). En el caso de los catalizadores no promovidos, se requiere un estudio profundo del tipo de especies superficiales de tungsteno presentes, en vista de la controversia encontrada en la literatura en lo que respecta al tipo y coordinación de las mismas. Para tal efecto se realizó un estudio de la superficie utilizando la técnica de FTIR. Se sabe que la superficie de un sólido puede tener propiedades ácidas o básicas (o ambas), que se utilizan para una gran variedad de reacciones en catálisis heterogénea. Debido a su importancia, en el presente trabajo se realizó la adsorción de una molécula sonda en este caso amoníaco, con el fin de determinar el tipo de sitios ácidos que forman las especies de tungsteno.

Algunos autores reportan en la literatura que los catalizadores que contienen óxidos soportados tienen fases de óxidos metálicos superficiales que se forman por la reacción de la sal que contiene el metal con los hidroxilos superficiales en los soportes²⁷. Esto decidió a investigar sobre qué grupos OH o sitios preferencialmente se anclan las especies de W. Para lograr este objetivo, se realizó un estudio de FTIR con los polvos de las muestras. Lo anterior, tomando como base los grupos OH presentes en el soporte y su posible desaparición al hacer la impregnación y calcinación de las especies de tungsteno.

Otra prueba importante realizada a estos catalizadores es la medición de la reducibilidad. Se ha encontrado en la literatura una relación entre la facilidad de reducción de las especies superficiales de tungsteno presentes con la actividad catalítica⁷⁹.

Como ya se mencionó, los catalizadores son activados durante una etapa de sulfuración donde el WO_3 se transforma en WS_2 , por lo que es importante estudiar también, la estructura del catalizador después del tratamiento de sulfuración, a la temperatura comúnmente aplicada. Por lo tanto, y en vista de que los sitios activos se encuentran en los bordes de los cristalitos de WS_2 , se realizó un estudio mediante HREM para determinar la dispersión (apilamiento y tamaño) de los cristalitos de WS_2 , al variar el contenido de titania en el soporte mixto.

Con los resultados obtenidos de los estudios mencionados anteriormente, se trató de explicar los cambios de actividad catalítica observados para la reacción de HDS de tiofeno ²¹. Es decir, se buscó correlacionar el tipo de estructuras superficiales de W presentes, la acidez superficial y las propiedades electrónicas, al variar el contenido de titanio en el soporte mixto, con los cambios de actividad catalítica observados. Los resultados obtenidos de las diversas caracterizaciones, así como su discusión se presentan a continuación.

6.2.1 Fisisorción de nitrógeno. Área específica y distribución de tamaño de poro

En la Tabla 4, se muestran los resultados de área superficial y diámetro de poro para los diversos catalizadores preparados. Como se puede observar en esta Tabla 4, existe un decremento del área específica de aproximadamente el 24 % para los catalizadores W/Al-Ti(0) y W/Al-Ti(0.9) por lo que se puede inferir que al hacer la impregnación del tungsteno hubo taponamiento de algunos poros. Esto se comprueba al observar las curvas de distribución de poros (ver figura 24 y 25) donde se observa una disminución de la intensidad de los máximos, indicando una disminución en el volumen de poros, así como la desaparición de poros de menor diámetro.

Por el contrario, para los catalizadores W/Al-Ti(0.95 y 1.0) la disminución de área es mucho menor (7 y 2% respectivamente) y de acuerdo a lo observado en las figuras 26 y 27 se puede decir que no hubo prácticamente taponamiento de poros al hacer la impregnación, ya que se observa un ligero decremento de la intensidad de los máximos observados, siendo prácticamente nulo en el caso del catalizador W/Al-Ti(1.0). En general, los resultados no muestran problemas graves de taponamiento de poros, por lo que se infiere que el óxido de tungsteno quedó adecuadamente impregnado. En acuerdo con esto, los resultados de DRX sólo mostraron fases cristalinas debidas a los soportes, sugiriendo también una dispersión adecuada del W.

Tabla 4. Resultados de la técnica de fisisorción de nitrógeno para los catalizadores W/Al-Ti(x).

Catalizador	Área Sup. Soporte (m ² /g)	Área Superficial (m ² /g)	Dp Å
W/Al-Ti(0)	214	162	46
W/Al-Ti(0.90)	124	92	30 y 600
W/Al-Ti(0.95)	89	82	36 y 600
W/Al-Ti(1.0)	29	27	35 y 600

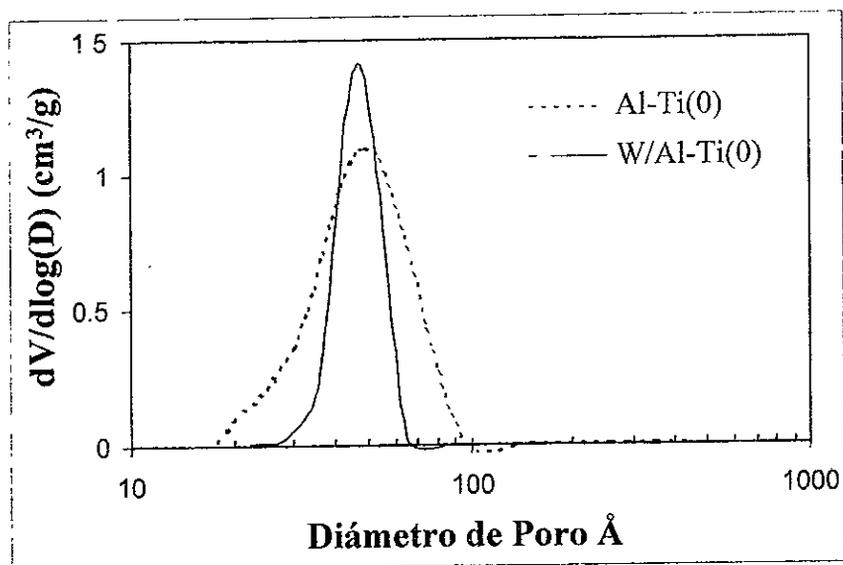


Figura 24. Comparación de las curvas de distribución de tamaño de poro para soporte Al-Ti(0) y catalizador W/Al-Ti(0)

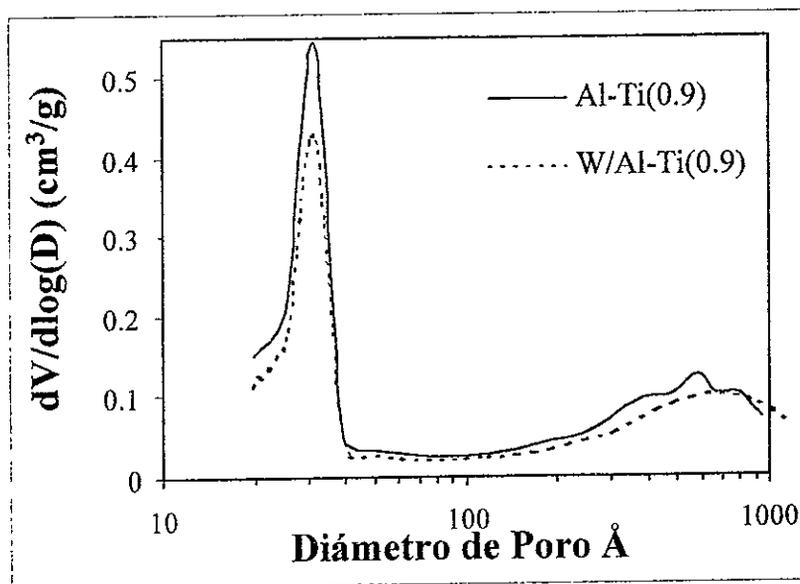


Figura 25.- Comparación de las curvas de distribución de tamaño de poro del soporte Al-Ti(0.9) y catalizador W/Al-Ti(0.9).

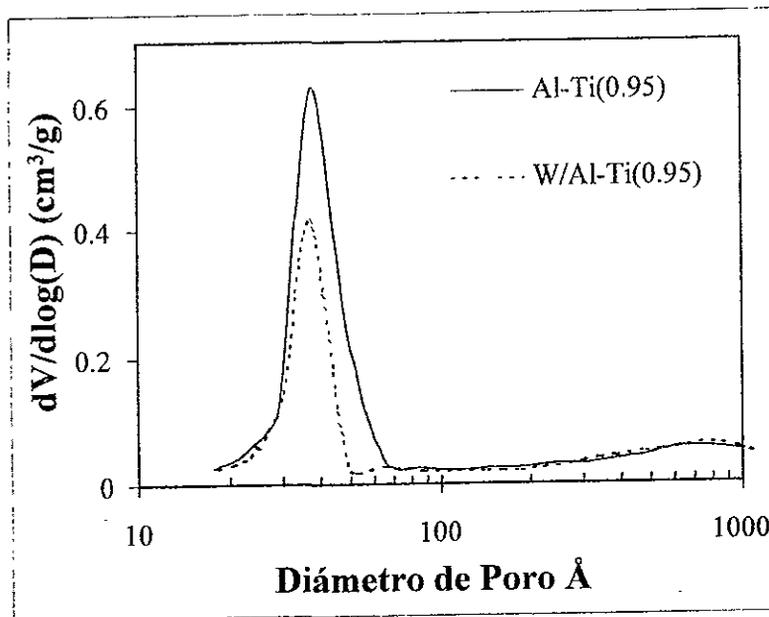


Figura 26.- Comparación de las curvas de distribución de tamaño de poro del soporte Al-Ti(0.95) y catalizador W/Al-Ti(0.95).

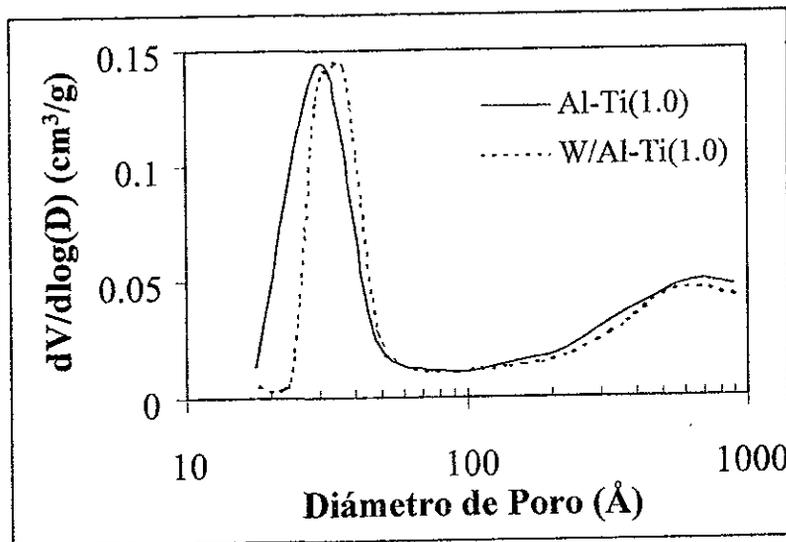


Figura 27.- Comparación de las curvas de distribución de tamaño de poro del soporte Al-Ti(1.0) y catalizador W/Al-Ti(1.0).

6.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo. Evolución de los grupos OH después de la impregnación de W.

El objetivo de esta caracterización, como ya se mencionó al principio de esta sección, es el de poder estimar en que parte del soporte se anclan las especies oxidadas de tungsteno, ya que posiblemente la cobertura superficial de grupos OH influye grandemente el comportamiento de adsorción del metal base W y como consecuencia la reactividad en la superficie. En las figuras 28-31, se presentan los espectros IR de las pastillas hechas con los polvos de los soportes y catalizadores preparados, en la región de estiramiento OH, después de desgasificar a 200 y 350 °C. Se puede observar en todos los casos, la existencia de bandas relativamente intensas en la región de 3800-3600 cm^{-1} y una absorción amplia en la región 3600-2500 cm^{-1} . La primera región espectral (3800-3600 cm^{-1}) está compuesta por bandas que se observan después de desgasificar las muestras y se deben a la vibración de estiramiento OH de grupos hidroxilo superficiales libres de enlace por hidrógeno¹⁴⁹. En la segunda región (3600-2500 cm^{-1}), se encuentran grupos OH en los que la distancia O—H---O es suficientemente pequeña para que exista un enlace de hidrógeno.

En todos los casos, al aumentar la temperatura de desgasificación, las absorciones amplias (3600-2500 cm^{-1}) asignadas al enlace de hidrógeno de grupos hidroxilo, evidentemente disminuyen en intensidad, con respecto a aquellas debidas a grupos OH libres. También, se observa que en todos los casos, la parte del espectro IR correspondiente a los grupos OH superficiales libres no desaparece completamente.

Los espectros de los OH libres en el caso de las muestras W/Al-Ti(0.9) y W/Al-Ti(0.95) (figuras 28 y 29) se componen prácticamente de las mismas bandas observadas en los soportes puros, ~3780, 3720 y 3690 cm^{-1} , asignadas predominantemente a vibraciones de grupos Al-OH.

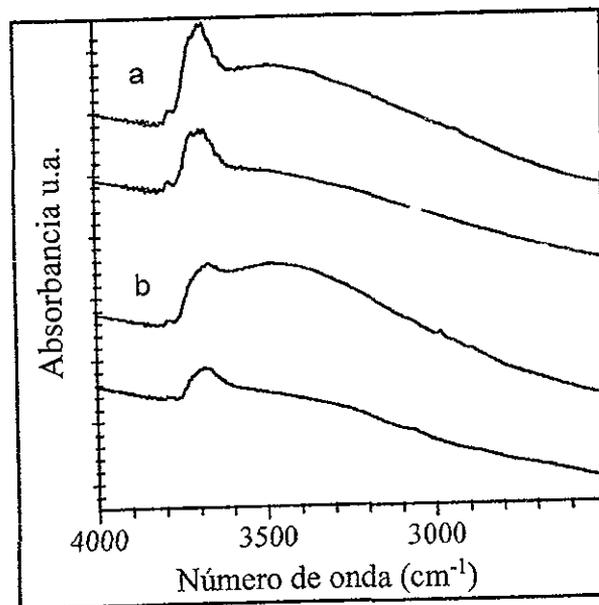


Figura 28. Espectros FT-IR (a) del soporte Al-Ti(0.9) evacuado a 200 °C (superior), y 350 °C (inferior) y (b) del catalizador W/Al-Ti(0.9) en la región ν OH, después de desgasificar a 200 °C (superior) y 350 °C (inferior).

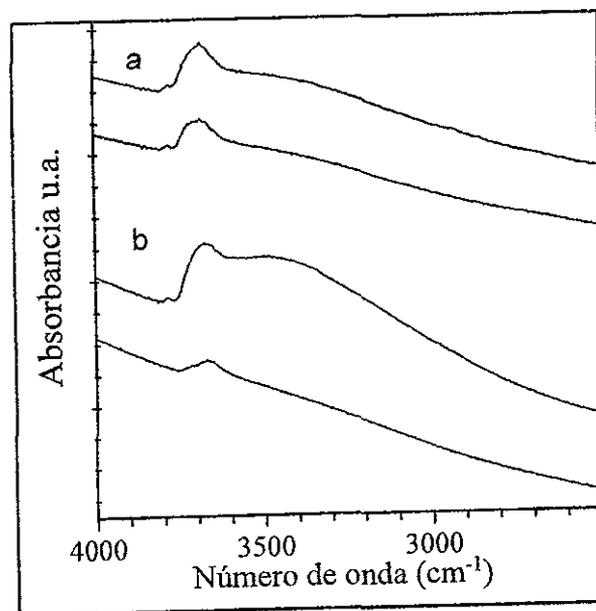


Figura 29. Espectros FT-IR (a) del soporte Al-Ti(0.95) desgasificado a 200 °C (superior), y 350 °C (inferior) y (b) del catalizador W/Al-Ti(0.95) en la región ν OH, después de desgasificar a 200 °C (superior) y 350 °C (inferior).

Para el catalizador soportado en titanía, W/Al-Ti(1.0), se observa una situación más compleja (figura 30). Este soporte presenta un espectro IR complejo con un número de componentes intensos, en la región de los grupos OH, típicos de los materiales que contienen anatasa^{89, 150}. Después de desgasificar a temperatura ambiente, predomina una banda aguda localizada en 3630 cm^{-1} , con un máximo débil en 3660 cm^{-1} y hombros en 3672 y $\sim 3680\text{ cm}^{-1}$. Al aumentar la temperatura de desgasificación, la banda localizada en 3630 cm^{-1} disminuye considerablemente y casi desaparece, después de desgasificar a $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. En estas condiciones de temperatura, el máximo principal se localiza en 3670 cm^{-1} , con componentes definidos en 3715 cm^{-1} (máximo débil) y hombros no resueltos en 3735 , 3660 y 3640 cm^{-1} . La forma de este espectro casi no cambia después de desgasificar hasta $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque todas las bandas disminuyen en intensidad.

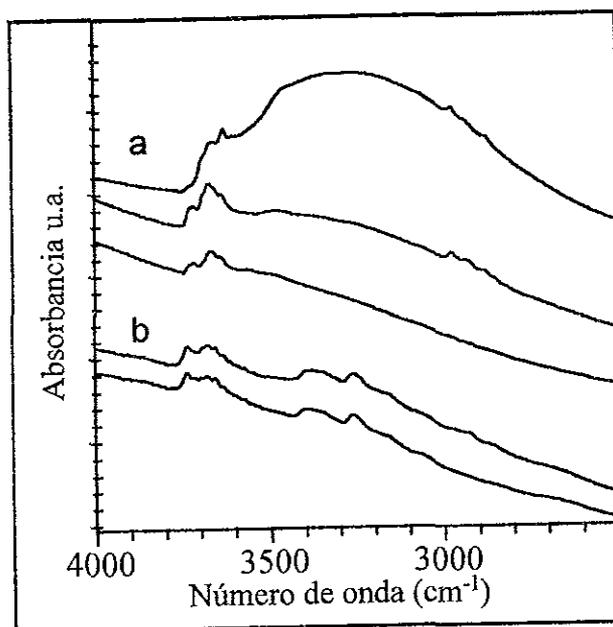


Figura 30. Espectros FT-IR (a) del soporte Al-Ti(1.0) desgasificado a temperatura ambiente (superior), $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (medio), y $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (inferior) y (b) del catalizador W/Al-Ti(1.0) en la región νOH , después de desgasificar a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (superior) y a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (inferior).

Para el catalizador soportado en titanía W/Al-Ti(1.0), figura 30, después de desgasificar a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observan bandas débiles alrededor de 3735 , 3680 y 3650 cm^{-1} . En este caso, se observa una disminución de la intensidad de las bandas a más baja frecuencia al hacer la impregnación del tungsteno. Sin embargo, nuevamente, no existe una desaparición total de las bandas correspondientes a los grupos OH libres.

En el caso de la muestra preparada con el soporte de alúmina pura, Al-Ti(O) (figura 31), los grupos hidroxilo libres superficiales parecen desaparecer al depositar las especies de W en la superficie. Sin embargo, se debe recordar que esta muestra contiene una cantidad muy alta de óxido de tungsteno por gramo de catalizador. Esto hace al espectro opaco para el IR en el rango de mayor frecuencia, dando como resultado un espectro muy ruidoso y difícil de analizar en la región de estiramiento OH.

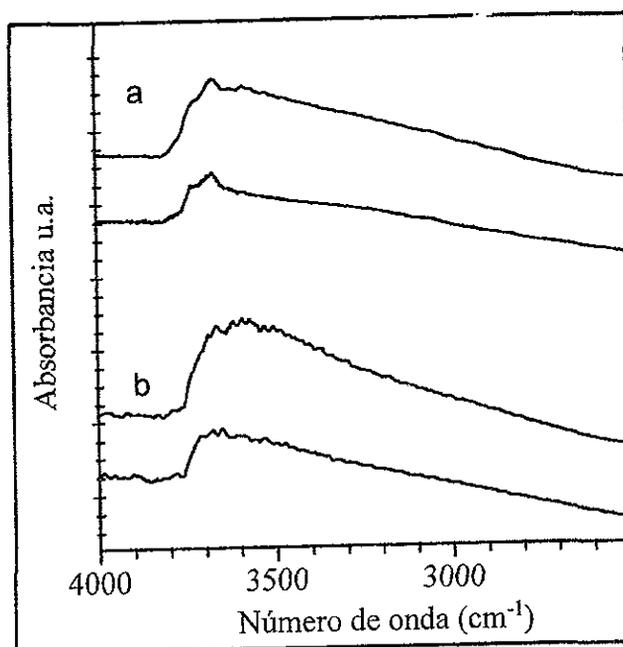


Figura 31. Espectros FT-IR (a) del soporte Al-Ti(O) desgasificado a 200 °C (superior), y 350 °C (inferior) y (b) del catalizador W/Al-Ti(O) en la región ν OH, después de desgasificar a 200 °C (superior) y a 350 °C (inferior).

Como la cantidad de W depositado es muy cercana a la monocapa, los datos presentados anteriormente, parecen indicar que el tungsteno no solo se ancla preferencialmente en los grupos hidroxilo superficiales, contrastando con la opinión actual, de que los grupos OH superficiales del soporte son los sitios de anclaje para las especies de óxido de tungsteno o, de un modo más general, para especies de óxidos metálicos soportados en soportes óxidos^{17, 151}. Más adelante se discutirá con mayor detalle este resultado.

6.2.3 Espectroscopía de Infrarrojo. Acidez Superficial.

El análisis de las propiedades superficiales ácidas de los soportes y catalizadores

se realizó mediante la adsorción de NH_3 como molécula sonda. Los resultados obtenidos después de la adsorción de NH_3 en el soporte de titania pura Al-Ti(1.0), se presentan en la figura 32a. Las bandas que se observan después del contacto y evacuación a temperatura ambiente, se asignan a moléculas de NH_3 molecularmente coordinadas sobre sitios ácidos de Lewis. Estas bandas localizadas a 3380, 3350, 3240 y 3100 cm^{-1} pueden asignarse al modo de estiramiento NH debidas a los dos estiramientos asimétricos, al estiramiento simétrico y al sobretono del modo de deformación asimétrico, respectivamente. La banda encontrada a 1602 cm^{-1} se asigna al modo de deformación asimétrico del NH_3 y la banda con dos componentes en 1222 y 1155 cm^{-1} se asigna al modo vibracional de deformación simétrico del NH_3 . Este resultado concuerda con lo reportado previamente para anatasa 115, 150, 152, 153. La división de la banda asignada al modo δsNH_3 en dos contribuciones (splittings), se interpreta como una evidencia de la presencia de dos especies de amoníaco coordinadas de manera diferente. Lo anterior, debido a la adsorción de NH_3 en dos tipos diferentes de sitios ácidos de Lewis, (iones Ti^{4+} coordinativamente insaturados).

Antes de desgasificar se observa una absorción débil, $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ y una absorción ancha de poca intensidad en la región $\sim 2800 \text{ cm}^{-1}$. Lo anterior sugiere, que bajo estas condiciones se forman pocos cationes amonio NH_4^+ por la protonación del amoníaco, como se ha encontrado con anterioridad¹⁵⁰. Sin embargo, debido a la debilidad de las absorciones asignadas al modo de deformación asimétrica del NH_4^+ (1445 cm^{-1}), y al modo de estiramiento NH ($3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$), y su correspondiente desaparición, al realizar la evacuación a temperatura ambiente, se concluye que los sitios ácidos de Brönsted sobre titania son extremadamente débiles. Esto concuerda con el hecho de que estos sitios no son capaces de protonar la piridina².

La adición de alúmina al soporte de titania, provoca algunas modificaciones importantes en los espectros (Figura 32). En la región de estiramiento NH, los espectros resultan ser más ruidosos, debido al incremento de absorción de radiación en esta región, posiblemente por el aumento de la población de los grupos OH superficiales enlazados por hidrógeno, que parcialmente obscurecen el espectro. En la región de más baja frecuencia, el espectro del amoníaco molecularmente coordinado también cambia significativamente, con respecto a la muestra de titania pura. En particular, el modo δs del NH_3 se desplaza hacia mayores frecuencias (ahora 1620-1625 cm^{-1}), mientras que para el modo δs del NH_3 se observa una disminución progresiva del componente localizado a 1155 cm^{-1} y un crecimiento progresivo de una banda a 1240 cm^{-1} . Estos resultados se pueden interpretar asumiendo que mientras disminuye paulatinamente la abundancia de cationes coordinativamente insaturados de Ti^{4+} , aparecen cationes coordinativamente insaturados de Al^{3+} . Estos últimos, son más fuertes como sitios ácidos de Lewis que los cationes de Ti^{4+} , debido principalmente a su radio iónico más pequeño. Esto resulta, de acuerdo a la literatura¹²⁶, en un corrimiento hacia mayores frecuencias del modo δsNH_3 . Además, la presencia de alúmina en el soporte, también causa la

formación de sitios ácidos de Brönsted más fuertes, detectados por la presencia de una banda cerca de 1470 cm^{-1} , asignada al modo $\delta_s\text{NH}_3$. En el presente trabajo, y de acuerdo con datos previos en la literatura ^{143, 152}, esta banda se encuentra también presente en alúmina pura.

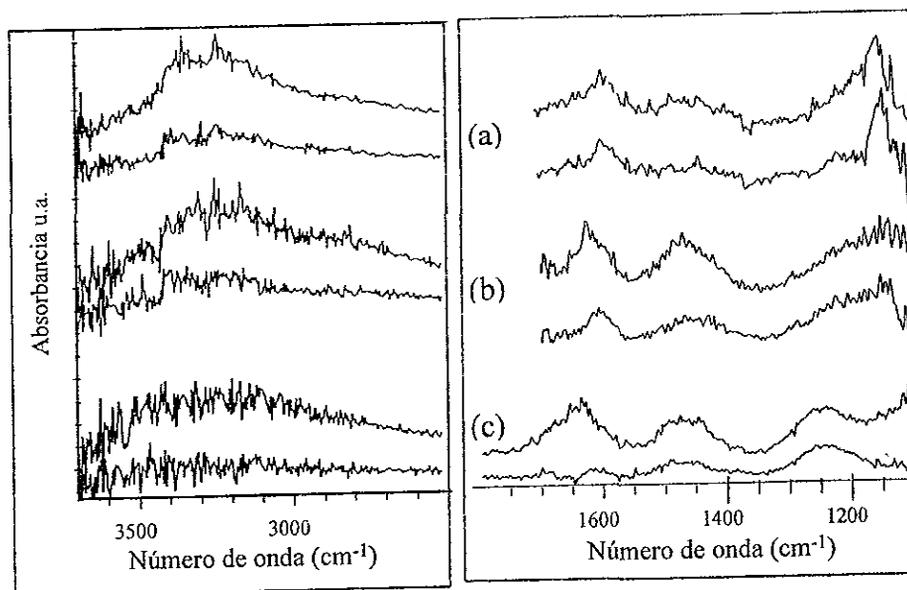


Figura 32. Espectros FT-IR después de la adsorción de NH_3 a temperatura ambiente en los soportes puros (a) Al-Ti(1.0), (b) Al-Ti(0.9) y (c) Al-Ti(0), antes (arriba) y después (abajo) de la evacuación a temperatura ambiente.

La incorporación de óxido de tungsteno a los soportes, causa nuevamente algunas modificaciones en los espectros de amoníaco adsorbido. La figura 33 presenta los espectros de NH_3 adsorbido en los catalizadores W/Al-Ti(0.9) y W/Al-Ti(0.95) a diferentes temperaturas de desgasificación. En ambos casos, se observa la presencia de amoníaco coordinado y protonado. En el caso del modo $\delta_s\text{NH}_3^+$ se observa que al efectuar la desgasificación, este se desplaza de $1460\text{-}1470$ a $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$. Además, una comparación de la relación de intensidad relativa NH_3 protonado/ NH_3 coordinado de las bandas en los soportes contra aquellas de los catalizadores, muestra que esta relación es definitivamente más alta en los catalizadores. Las absorciones de amoníaco coordinado son sensibles, a la incorporación de tungsteno. En particular, el modo $\delta_s\text{NH}_3$ se desplaza de 1222 a 1280 y 1230 cm^{-1} para las muestras W/Al-Ti(0.9) y W/Al-Ti(0.95) respectivamente. Las frecuencias observadas son similares a aquellas reportadas previamente por Ramis y col. para amoníaco adsorbido en muestras de WO_3 soportadas en titania ⁸⁵ y WO_3 puro ¹⁵⁴. Estos resultados sugieren claramente que los sitios de adsorción para el amoníaco son sitios ácidos de Brönsted (WOH) y sitios ácidos de Lewis

(cationes de W^{6+} coordinativamente insaturados).

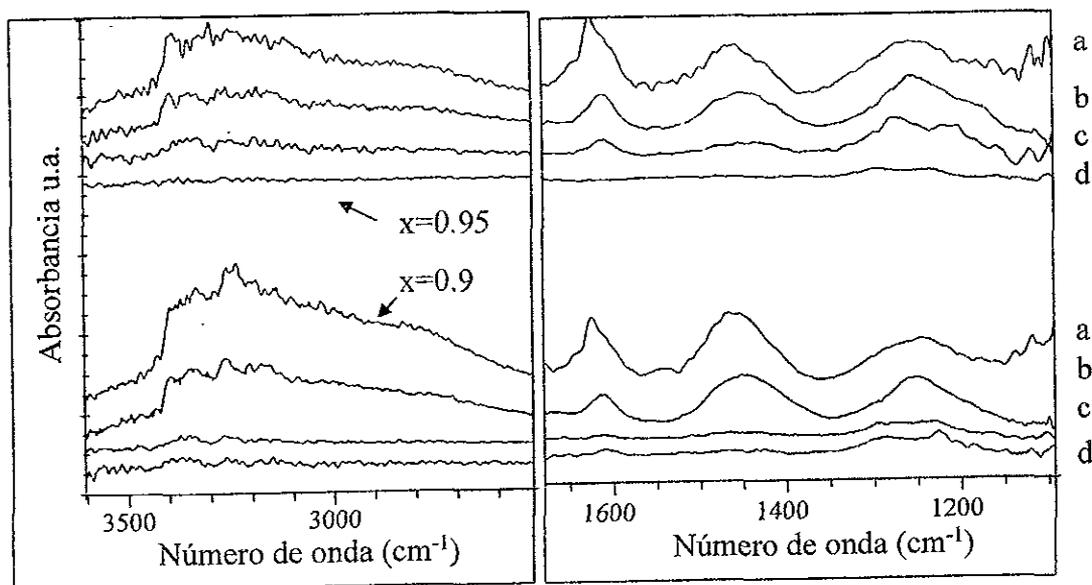


Figura 33. Espectros FT-IR después de la adsorción de NH_3 a temperatura ambiente en los catalizadores W/Al-Ti(x), (a) antes de evacuar el gas, (b) después de la evacuación del gas a temperatura ambiente, (c) evacuación a $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ y (d) evacuación a $T=200\text{ }^\circ\text{C}$.

6.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo. Especies Superficiales de W.

De acuerdo a Daturi y col.¹⁵⁵ existen varias posibilidades de tipos de especies de tungsteno en la superficie como se puede observar en la figura 34. En esta figura, se muestran especies superficiales de W mono-oxo y di-oxo (uno y dos enlaces dobles respectivamente), así como también las especies poliméricas de W. Para discernir cuáles de estas especies se encuentran presentes en la superficie de nuestros catalizadores se utilizó la técnica de IR. Las especies superficiales de tungsteno hidratadas se observan por la técnica de Raman a condiciones ambientales, mientras que las especies de tungsteno superficiales secas se observan por IR en vacío y después de desgasificar a temperatura elevada.

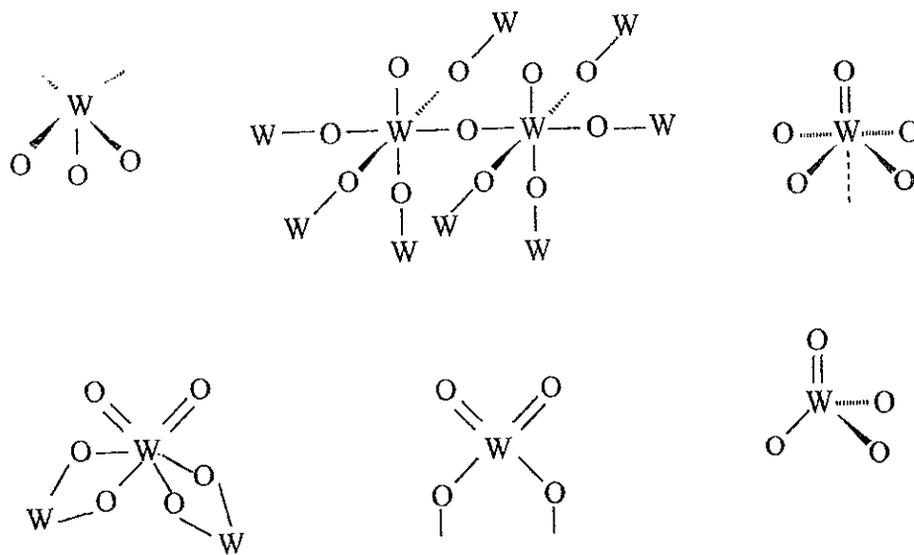


Figura 34. Posibles especies superficiales de tungsteno

Los espectros de IR de los catalizadores W/Al-Ti(x) después de desgasificar, presentan características que pueden asignarse a modos vibracionales de especies superficiales de tungsteno. En particular, las muestras W/Al-Ti(x=0, 0.9 y 0.95) presentan bandas débiles, bien definidas en la región justamente arriba de 1000 cm^{-1} . Estas bandas, se observan mejor en la resta de los espectros (espectro activado a temperatura ambiente menos espectro desgasificado a T(x)). Para ilustrar este punto, en la figura 35 se presentan las bandas resultantes de la resta de los espectros de las muestras W/Al-Ti(0.95), W/Al-Ti(0.9) y W/Al-Ti(0). Las posiciones de las bandas observadas, están reportadas en la Tabla 5. Las bandas presentes cerca de 2000 cm^{-1} son los sobretonos y/o las bandas de combinación de aquellas cerca de 1000 cm^{-1} , debidas al estiramiento fundamental del enlace W=O de las especies superficiales de tungsteno^{85, 150}. Desafortunadamente, la región fundamental es muy ruidosa, debido a varias razones: (i) la transmitancia en esta región es muy baja, porque cae justamente arriba del límite de corte debido a las absorciones del bulto de la alúmina, observadas cerca de 990 cm^{-1} , (ii) en esta región, hay también absorciones debidas a los modos de deformación de OH enlazados por hidrógeno, (iii) de igual manera, en esta región, existen absorciones debidas a los estiramientos de enlaces superficiales Al-O.

Por lo tanto, el análisis de esta región espectral, aún en el espectro resta es altamente complejo debido al traslape de bandas positivas y negativas. En casos como este, se debe intentar el análisis de la región de los sobretonos, que es más fácil e igualmente útil desde el punto de vista de la información obtenida.

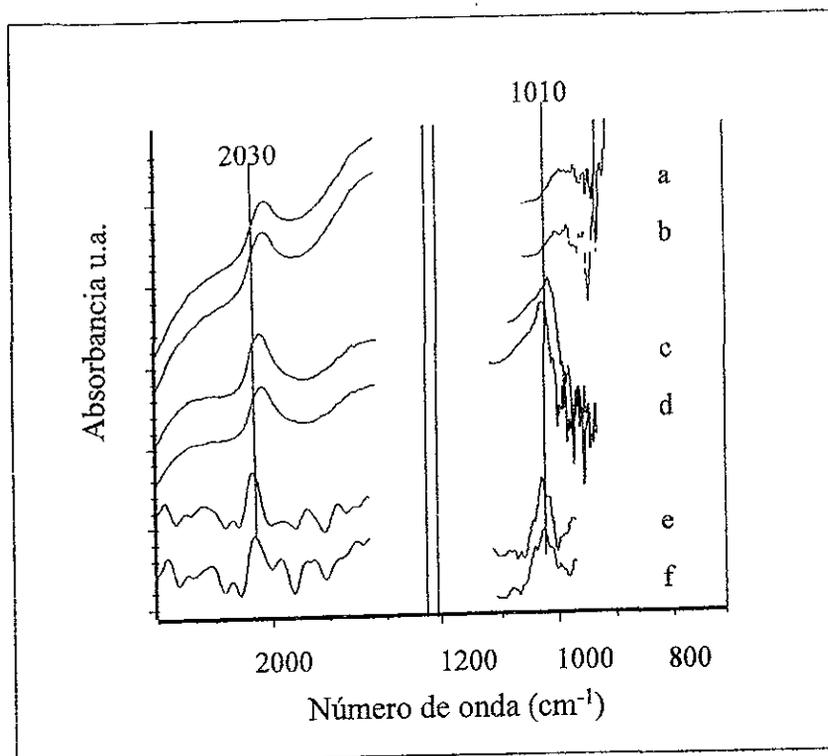


Figura 35. Espectros FT-IR de las especies detectadas en la superficie de las muestras (a,b) W/Al-Ti(0.95), (c,d) W/Al-Ti(0.9) y (e,f) W/Al-Ti(0) después de evacuar a 200 °C (a,c), 450 °C (b, d, f) y 500 °C (e).

En la región de los sobretonos ($2000\text{-}2040\text{ cm}^{-1}$), también presentes en la figura 35, se observa esencialmente una sola banda; con excepción del espectro del catalizador W/Al-Ti(0) donde también se observa una banda con pequeños desdoblamientos. Como se ha discutido anteriormente,^{85, 150} la presencia de un solo sobretono, indica la existencia de una vibración simple producida por un solo enlace, lo cual implica que estas bandas se deben a especies wolframilo mono-oxidadas y no a especies di-oxo que darían lugar a la presencia de varias bandas. Esto está de acuerdo con lo reportado en la literatura para muestras desgasificadas secas, en experimentos de espectroscopía Raman^{80, 89} donde se observa una sola banda en 1011 cm^{-1} para WO_3/TiO_2 y en 1020 cm^{-1} para $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. En efecto, la coincidencia de las frecuencias de estiramiento observadas por IR y Raman soporta fuertemente la identificación de las especies de W soportadas sobre óxidos mixtos y óxidos puros como especies wolframilo mono-oxidadas.

Tabla 5. Posición (números de onda cm^{-1}) de las bandas de absorción de IR del $\nu\text{W=O}$ de especies wolframilo superficiales en catalizadores W/Al-Ti(x). *Desgasificación a 500 °C

Catalizador	Desgasificación a 200 °C		Desgasificación a 450 °C	
	Sobretono	Fundamental	Sobretono	Fundamental
W/Al-Ti(0)	—	—	2032*	1025*
W/Al-Ti(0.9)	2012	1010	2029	1016
W/Al-Ti(0.95)	2005	1008	2025	1019
W/Al-Ti(1.0)	2004	—	2015	—

Los datos reportados en la Tabla 5 muestran que hay dependencia de la posición de estas bandas con: (i) la naturaleza del soporte, debido a que la frecuencia de estiramiento tiende ligeramente a incrementarse al aumentar el contenido de aluminio en el soporte, en acuerdo con lo observado por Wachs¹⁷ para W/Al₂O₃ y W/TiO₂. Este efecto es definitivamente más grande en alúmina que en titania, como ya había sido observado por Wachs¹⁷ y (ii) la temperatura de desgasificación (la frecuencia de estiramiento aumenta con la temperatura de desgasificación). De igual manera, estas bandas W=O asignadas a especies wolframilo solamente aparecen en muestras desgasificadas, es decir, no son detectadas en muestras húmedas. Esto último indica, que la adsorción de agua causa una perturbación fuerte de las especies correspondientes de óxido de tungsteno, dando lugar a un ensanchamiento de la banda y a un corrimiento hacia menores frecuencias, lo que las hace casi indetectables.

Los espectros Raman de los catalizadores bajo estudio se presentan en la figura 36. Para los catalizadores W/Al-Ti(1.0, 0.95 y 0.9), se observan bandas características correspondientes a titania anatasa localizadas en 640, 515, 398, 198 (débil) y 146 cm^{-1} , asignadas a los modos fundamentales y un sobretono localizado en 798 cm^{-1} , como ya se discutió anteriormente en la sección referente a los soportes. La incorporación de tungsteno da lugar a la aparición de una banda ancha en la muestra W/Al-Ti(1.0), localizada en $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$, asignada a la presencia de especies de tungsteno mono-oxidadas con un solo enlace W=O. De igual manera, se obtiene un resultado similar para los catalizadores W/Al-Ti(0.95 y 0.9), aunque en este caso, las bandas observadas se localizan en 970 y 965 cm^{-1} respectivamente. En las muestras W/Al-Ti(x=0.95 y 0.9), esta banda es más evidente; como resultado de una mayor cantidad de especies de óxido de tungsteno, de acuerdo a la mayor área superficial de los soportes Al-Ti(0.95 y 0.9), con respecto al soporte Al-Ti(1.0), ya que la carga de W en todos los catalizadores es de 2.8 átomos de W/nm².

En el caso de la muestra W/Al-Ti(0), además del pico localizado en 972 cm^{-1} se observa un segundo pico a 808 cm^{-1} , indicando la presencia de WO₃ cristalino. La detección de WO₃ mediante espectroscopía Raman indica, que la dispersión del óxido de tungsteno en el catalizador soportado en alúmina pura (W/Al-Ti(0)), es definitivamente

peor que en aquellos soportados en titania pura o en los soportes ricos en titania.

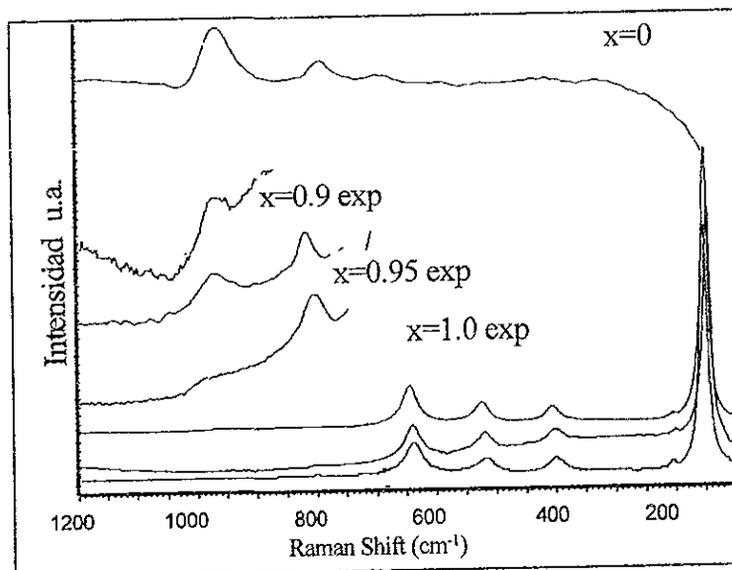


Figura 36. Espectros FT-Raman de los catalizadores W/Al-Ti(x) a temperatura ambiente. De abajo hacia arriba W/Al-Ti(1.0, 0.95, 0.9 y 0). Exp=expandido.

Los resultados presentados anteriormente, muestran, que utilizando espectroscopías IR y Raman, se observan dos tipos de especies de tungsteno en la superficie de los catalizadores W/Al-Ti(x). Como ya se discutió, la ausencia de alguna multiplicidad en la banda de IR $1010-1025\text{ cm}^{-1}$ y su sobretono alrededor de $2000-2030\text{ cm}^{-1}$ indica que esta especie tiene en su estructura molecular solamente un enlace doble corto W=O. En efecto, si estuvieran presentes dos enlaces W=O, ya sea en el mismo átomo de tungsteno o en átomos de tungsteno cercanos, sus modos de estiramiento se acoplarían, dando lugar a múltiples modos de estiramiento fundamentales, con diferentes intensidades relativas en IR y Raman, y se observaría también como una separación (división) de la banda del sobretono. Esto se presenta típicamente en especies dióxido, como en el caso del CdWO_4 ¹⁵⁵, donde cada átomo de tungsteno tiene dos enlaces terminales W=O cuyas frecuencias de estiramiento simétrica y antisimétrica están separadas cerca de 80 cm^{-1} . De igual manera, en el caso de especies de W con enlaces cortos W=O, pero cuyos átomos de tungsteno estén enlazados mediante puentes de oxígeno, dando lugar a especies poliméricas, el modo de estiramiento debería acoplarse, dando como resultado más de una banda fundamental y un sobretono.

Por lo tanto, el comportamiento vibracional de las especies de tungsteno, sugiere fuertemente que ellas interactúan en primer término con los soportes a través de enlaces

W-O-(Al,Ti) y que la presencia de especies poliméricas con enlaces W-O-W no es predominante. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que la técnica de IR es poco sensible a la detección de vibraciones de enlaces W-O-W y por consiguiente, no se puede descartar de manera definitiva su existencia.

Los datos de adsorción de amoníaco, así como la desorción de agua, indican que en muestras secas, las especies de W superficiales son ácidos de Lewis, es decir, están coordinativamente insaturadas. Esto implica que en el estado deshidratado, la coordinación total del tungsteno es más baja que la coordinación total usual del tungsteno hexavalente, por ejemplo cinco o cuatro. La adsorción de agua y/o amoníaco, da lugar a una interacción ácido-base de Lewis permitiendo que se complete la esfera de coordinación total del tungsteno. De esta manera, parece razonable proponer que la coordinación total del tungsteno en muestras secas es 4 y/o 5, en acuerdo con los datos presentados por Hilbrig y col. ⁷⁷ en un estudio de EXAFS-XANES.

La adsorción de agua sobre las especies de W se puede explicar con una estructura similar a la mostrada en la figura 37, donde las especies wolframilo I "secas" son las responsables de las bandas de IR definidas en la región 1010-1025 cm^{-1} (estiramiento fundamental W=O) y 2000-2025 cm^{-1} (primer sobretono), cuya posición exacta, sin embargo, depende de la estructura actual de los sitios superficiales a los cuales están ligados.

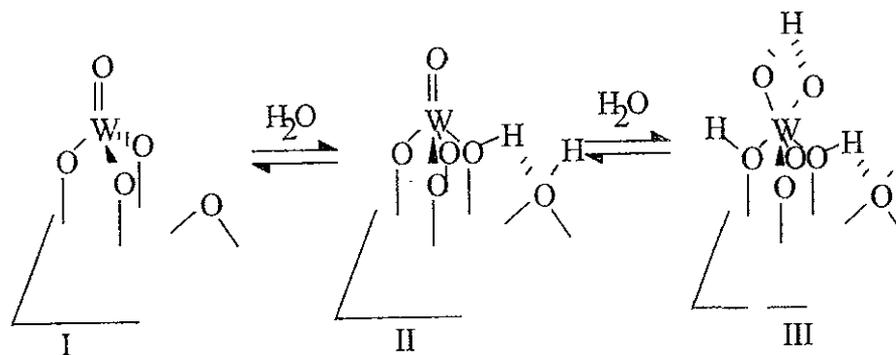


Figura 37. Especies de tungsteno presentes en la superficie de los catalizadores oxidados W/Al-Ti(x)

Las especies húmedas II y III (ver figura 37) presentan una disminución del orden del enlace W=O, debido a la mayor coordinación total del tungsteno y a la interacción del agua con el oxígeno terminal. De esta manera, el modo vibracional de estiramiento del enlace terminal W=O observado por IR y Raman se desplaza significativamente hacia menores frecuencias a un valor de 965 cm^{-1} . En efecto, la coincidencia en el comportamiento observado en IR y Raman sugiere que igualmente en las muestras húmedas existe un solo enlace W=O.

Los resultados muestran también, que las especies de tungsteno están asociadas a la generación de acidez fuerte de Brønsted (como se observó en los experimentos de adsorción de amoníaco) y a la formación de bandas anchas de estiramiento de OH. Esto se puede interpretar, asumiendo que la especie II, parcialmente hidratada (figura 37), está todavía presente en superficies parcialmente deshidroxiladas y actúa como un ácido fuerte de Brønsted. Como se observó anteriormente, su grupo OH está enlazado por hidrógeno.

El esquema total de las especies de tungsteno superficiales que se propone en el presente trabajo (Figura 37), parece ser consistente con la mayoría de las conclusiones de Hilbrig y col.⁷⁷ obtenidas por EXAFS-XANES para catalizadores WO_3/TiO_2 y WO_3/Al_2O_3 . Sin embargo, el análisis de los resultados de IR y Raman aquí obtenidos no están completamente de acuerdo con la conclusión de Hilbrig y col.⁷⁷ y de Engweiler y col.¹⁵⁶, la cual afirma que las especies de tungsteno son poliméricas, con enlaces W-O-W en TiO_2 y Al_2O_3 . En efecto, buscando en las citadas referencias, no se logra encontrar ningún dato experimental que soporte la naturaleza polimérica de tales especies de tungsteno. De los resultados obtenidos en este trabajo y de acuerdo con lo reportado por Wachs,^{71, 89} se muestra que aunque la estructura de las especies es esencialmente la misma en titania, alúmina y en los óxidos mixtos, el estiramiento del enlace W=O se modifica definitivamente con la naturaleza del soporte. La fuerza del enlace W=O y el orden del mismo, dependen inversamente de la fuerza básica de los ligantes óxidos. Es decir, la fuerza del enlace W=O aumenta si los ligantes óxidos son más débiles como bases. Esto explica porqué en una superficie más ácida como la alúmina (con iones óxido superficiales menos básicos), el estiramiento W=O de estas especies se encuentra ligeramente desplazado hacia mayores frecuencias en comparación con superficies menos ácidas como titania, cuyos ligantes óxido son más básicos. Por lo tanto, las dos estructuras, aunque muy similares pueden tener un comportamiento químico diferente.

En lo referente a la conclusión generalizada en la literatura, de que los sitios de anclaje para las especies metálicas oxidadas, soportadas en óxidos como la alúmina o la titania son los grupos OH, los resultados obtenidos por IR muestran que esta conclusión no es completamente cierta. Por lo anterior, en este trabajo se propone lo siguiente: en una superficie deshidroxilada (como la obtenida después de la desgasificación), se espera que los grupos hidroxilo superficiales sean menos básicos que los aniones óxidos superficiales. En otras palabras, protones interactuarán con oxígenos básicos; neutralizándolos, por lo que los aniones óxidos no neutralizados por los protones se espera que retengan su basicidad. Por lo tanto, parece razonable proponer que, en muestras como las estudiadas en este trabajo, durante la interacción con una superficie completamente deshidroxilada, los cationes WO^{4+} y los iones H^+ deberían competir. Además, de acuerdo con los resultados obtenidos por la técnica de IR, se observó que los sitios donde se anclaron los cationes wolframilo fueron preferencialmente aniones óxidos (Al-O-Al, Ti-O-Ti ó Al-O-Ti) más que hidroxilos.

6.2.5 Espectroscopia UV-Vis-Reflectancia Difusa. Propiedades Electrónicas

El espectro UV-Vis-DRS del catalizador W/Al-Ti(0), figura 38, muestra de acuerdo con lo reportado en la literatura^{31, 32} la formación de una absorción constituida por dos componentes, uno centrado alrededor de 250 nm y el otro cerca de 220 nm. De acuerdo a la literatura, estas absorciones se asignan a transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$, con W en un estado de coordinación relativamente bajo (menor que 6). El soporte de alúmina no presenta ninguna absorción en esta región, de acuerdo con su carácter aislante.

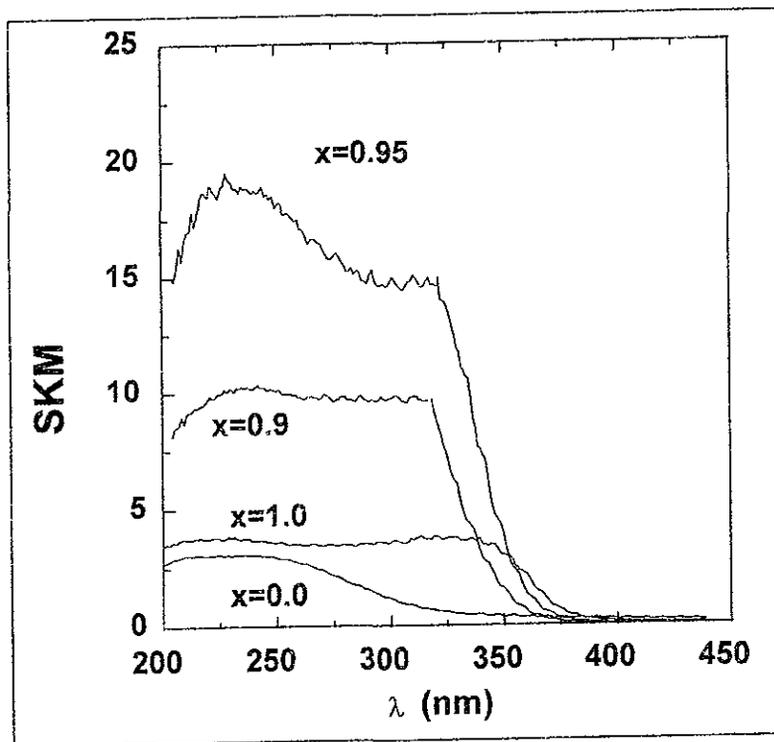


Figura 38. Espectros UV-Vis DRS de las muestras W/Al-Ti(x).

Los espectros de los catalizadores W/Al-Ti(1.0, 0.95 y 0.9), presentan una absorción fuerte en la región de 200-380 nm con máximos ~ 225 y 325 nm, debidos a TiO_2 anatasa. La incorporación de W a soportes ricos en TiO_2 no causa corrimientos en esta absorción, solamente modificaciones en la intensidad. Esto es ciertamente debido al traslape de las absorciones debidas a las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ de especies de titania en el soporte y $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ de especies oxidadas de W. Estos datos muestran que los cationes de Al^{3+} no pueden interferir con el estado electrónico de los centros óxidos de W, debido a la más alta energía de los niveles con carácter $Al3p$ con

respecto a la energía de los niveles con carácter $W5d$. Por el contrario, los cationes de Ti^{4+} y W^{6+} tienen la posibilidad de una mayor interacción electrónica porque los niveles con carácter $Ti3d$ y $W5d$ tienen casi la misma energía. De estos resultados, se puede concluir que los niveles con carácter $W5d$ permanecen en el espacio de la banda prohibida de la alúmina, mientras que en el caso de la anatasa y las muestras ricas en titania ($W/Al-Ti(x=0.9$ y $0.95)$) permanecen en la banda de conducción de los niveles con carácter $Ti3d$ (ver figura 39). Como se verá más adelante, esto está de acuerdo con la diferente reducibilidad del óxido de tungsteno cuando es soportado en alúmina o en titania.

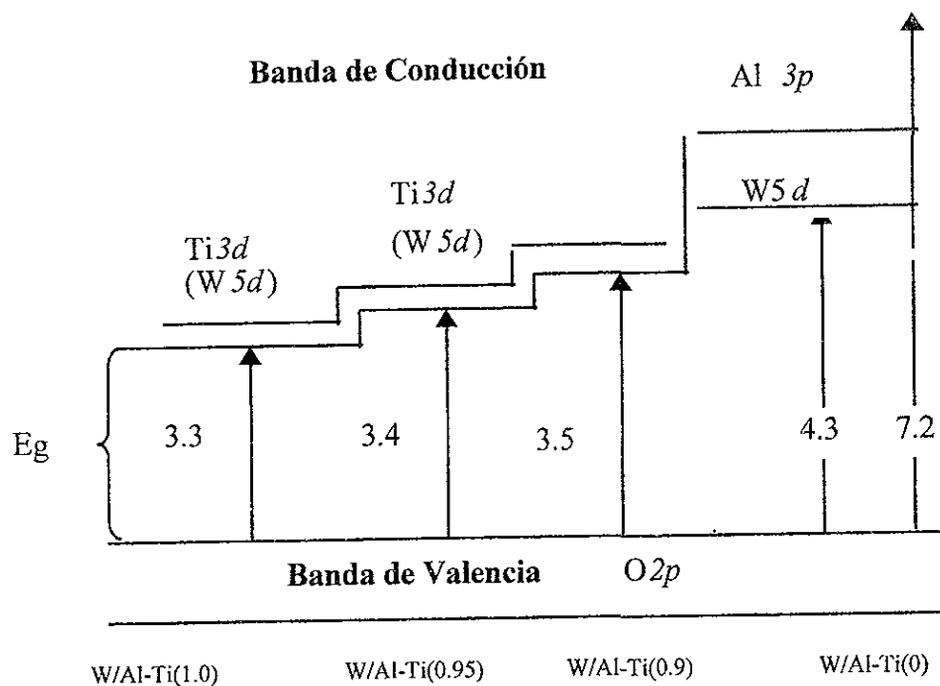


Figura 39. Representación de los valores de energía de la banda prohibida para los catalizadores $W/Al-Ti(x)$. E_g = Energía de la banda prohibida.

6.2.6 Reducción a Temperatura Programada. Reducibilidad

Recientemente se ha mostrado en la literatura que la reducibilidad de las fases de los óxidos metálicos superficiales está relacionada con la actividad catalítica de los óxidos metálicos soportados ⁷⁸. Por lo tanto, es importante investigar el número, naturaleza y reducibilidad de las especies de tungsteno presentes en los catalizadores. Para tal efecto, se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (TPR)

para una serie de soportes y catalizadores con diferente contenido de titania ($x=0, 0.1, 0.5, 0.7, 0.95$ y 1.0), dando los resultados que se describen a continuación:

En las figuras 40 y 41 se muestran los termogramas correspondientes de toda la serie de soportes y catalizadores W/Al-Ti(x). En la figura 40 se puede observar, de acuerdo con reportes anteriores³⁶, que la muestra de alúmina pura Al-Ti(0) no se reduce. El mismo comportamiento se observa en la muestra Al-Ti(0.1), donde no se presenta algún pico de reducción. En el caso de la muestra Al-Ti(0.5), se observa un pico asimétrico de reducción intenso, con un máximo a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un hombro localizados en $\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$, así como el principio de la reducción de otra especie a una temperatura arriba de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. La forma de este pico de reducción puede deberse a las contribuciones de especies de titanio con diferentes grados de polimerización desde TiO_2 másico hasta especies aisladas de TiO_x . Para el soporte Al-Ti(0.7), el hombro presente en la muestra anterior ($\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$), ahora se observa como un pico de baja intensidad y el pico que en la muestra Al-Ti(0.5) aparece a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, en este caso se encuentra desplazado a más baja temperatura, apareciendo a $735\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este desplazamiento parece deberse a la reducción de especies de titania con diferente grado de interacción con la alúmina. En esta muestra también se evidencia el comienzo de la reducción de especies de titanio a temperaturas arriba de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

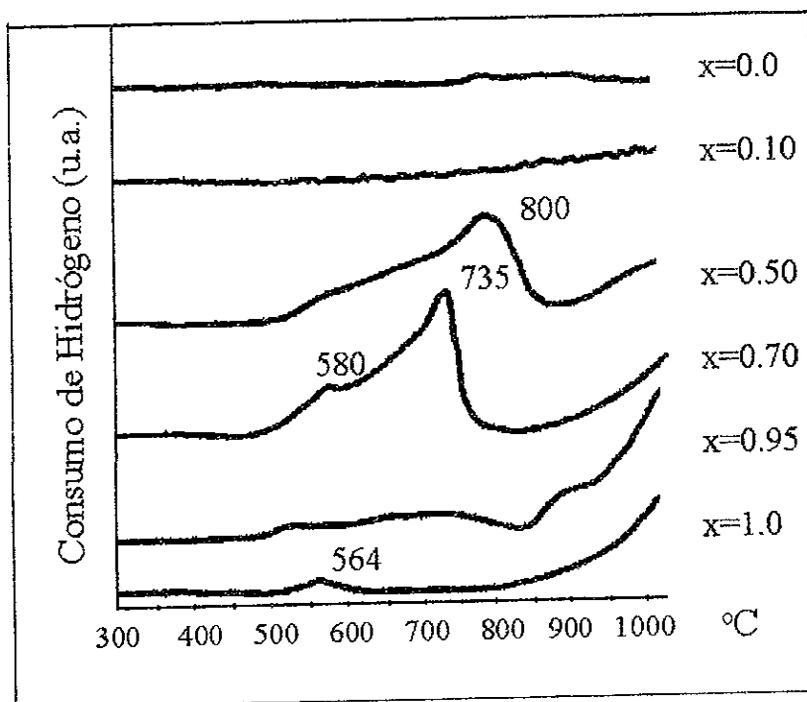


Figura 40. Termogramas obtenidos para los soportes Al-Ti(x).

En las muestras con alto contenido de titania (Al-Ti(0.95 y 1)), la detección de los picos de reducción fue difícil. Sin embargo, se logra observar en ambas muestras (Al-Ti(0.95 y 1.0)) un pico de baja intensidad a ~ 564 °C, así como el comienzo de un pico de reducción a alta temperatura (> 900 °C).

Los resultados obtenidos para la muestra de titania pura están de acuerdo con lo reportado en la literatura ³⁶, donde el pico de reducción a baja temperatura (564 °C) se asigna a la reducción de titania anatasa. Experimentos realizados con una titania comercial de mayor área (TiO₂ P-25, 50 m²/g) mostraron que efectivamente la reducción de Ti⁴⁺ a Ti³⁺ en la anatasa ocurre a ~ 570 °C. Con respecto al pico de reducción a alta temperatura (900 °C), es muy probable que se deba a la reducción de titania en fase rutilo que se forma durante el proceso de calentamiento, ya que la transición de fase de anatasa a rutilo se efectúa ~ 750 °C.

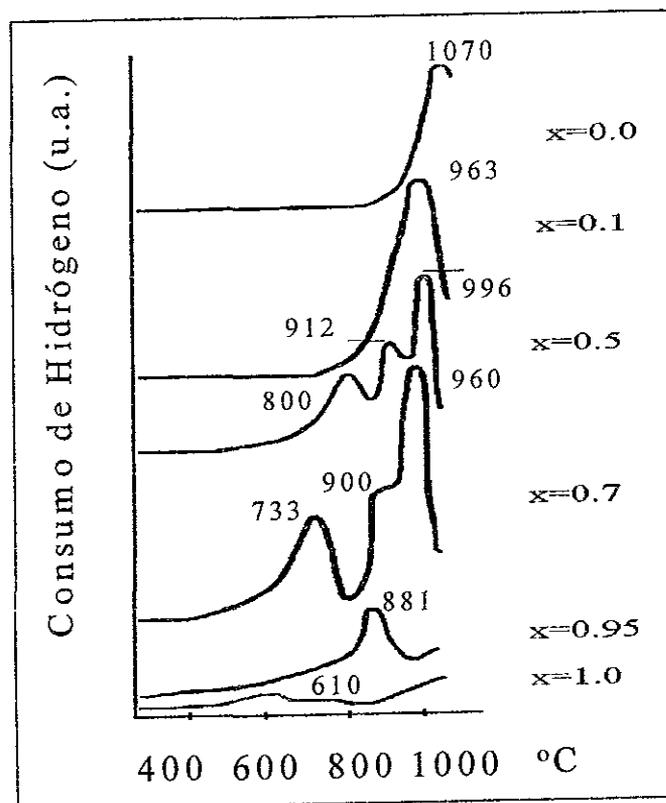


Figura 41. Termogramas correspondientes a los catalizadores W/Al-Ti(x).

Los resultados anteriores indican que en los soportes con bajo contenido de titania existe una fuerte interacción entre las especies de óxido de titanio y la matriz de alúmina,

debido a que el titanio forma parte de la red, mientras que a mayor contenido de titanio ($x \geq 0.5$), ocurre la segregación de la anatasa, causando la aparición de picos de reducción a baja temperatura.

Los perfiles de TPR de los catalizadores W/Al-Ti(x) se muestran en la figura 41. En la literatura, se encuentran reportes de trabajos que utilizan cargas de tungsteno similares a las de este estudio^{36, 91}. En estos trabajos, la reducción de las especies de óxido de tungsteno soportadas en alúmina, presenta solamente un pico a alta temperatura (~ 947 °C), asignado a la reducción de especies de tungsteno en coordinación tetraédrica, en fuerte interacción con el soporte de alúmina. El termograma del catalizador W/Al-Ti(0) mostrado en la figura 41 está claramente de acuerdo con estos reportes previos. Cuando se incrementa el contenido de titanio en el catalizador, la temperatura máxima de reducción se desplaza a temperaturas menores. También se observa la aparición de un pequeño hombro en la muestra W/Al-Ti(0.1), el cual se define perfectamente en las muestras W/Al-Ti(0.5) y W/Al-Ti(0.7) con máximos en 912 y 900 °C respectivamente.

En la muestra W/Al-Ti(0.95), solamente se observa un pico de reducción ancho con $T_{\max} = 881$ °C y el principio de la reducción de una especie a más alta temperatura, misma que se asigna de acuerdo a los resultados obtenidos para los soportes, a la reducción de titania en fase rutilo. Con respecto al catalizador soportado en titania pura (W/Al-Ti(1.0)), el resultado obtenido no permite una clara interpretación del termograma, debido a la baja intensidad de la señal como resultado de la relativamente baja cantidad de tungsteno presente en esta muestra. Se debe recordar que todos los catalizadores tienen un contenido de tungsteno de 2.8 at/nm^2 y que el área de las muestras ricas en titanio ($x = 0.95$ y 1.0) son tan bajas en comparación con las muestras de los otros catalizadores con un menor contenido de titania. Sin embargo, en la muestra W/Al-Ti(1.0) se observa la presencia de un pequeño pico a ~ 610 °C asignado a la reducción de titania anatasa. También aparece otro pico de baja intensidad a ~ 780 °C debido a la reducción de especies de W^{6+} y el comienzo de un pico de reducción a alta temperatura a 900 °C, asignado a la reducción de rutilo. De acuerdo con lo reportado en la literatura³⁶, la reducción de especies de W^{6+} en catalizadores soportados en titania pura, ocurre en dos etapas: la primera de $W^{6+} \rightarrow W^{4+}$ a 744 °C y la segunda, de $W^{4+} \rightarrow W^0$, a 975 °C. La aparición de esta segunda etapa de reducción se reporta se debe a la estabilización del estado de oxidación W^{4+} por la titania.

Los resultados del consumo total de hidrógeno y el grado de reducibilidad asumiendo que solamente el W se reduce, se reportan en la Tabla 6. Esta estimación no es exacta debido a que parte del soporte de titania también se reduce como se observó en los resultados de TPR para los soportes. Debido a esto, el grado de reducibilidad calculado bajo la estimación anterior (reducción solamente del W) nos da valores mayores al 100 % en la muestra W/Al-Ti(1.0). Aunque no es posible separar en forma exacta las contribuciones de la reducción del W y el Ti al consumo de hidrógeno total, es claro que

la incorporación de pequeñas cantidades de titanio produce un incremento considerable en el consumo de hidrógeno y por lo tanto en el grado de reducibilidad. Debido a que este incremento en el consumo de hidrógeno no se observa en las muestras con contenidos de titanio de $x=0$ hasta $x=0.7$, se puede asumir que gran parte del incremento en el consumo de hidrógeno se debe a la reducción de las especies superficiales presentes más que a la reducción del titanio. Es interesante ver, que la tendencia del grado de reducibilidad sigue la misma forma de la actividad catalítica.

Tabla 6.- Consumo de hidrógeno y grado de reducibilidad para los catalizadores W/Al-Ti(x).

Catalizador	Consumo Total de H ₂ (mmol H ₂ /m ²)	Grado de Reducibilidad (%)*
W/Al-Ti(0.0)	9.9	33.2
W/Al-Ti(0.1)	17.0	60.0
W/Al-Ti(0.5)	19.4	68.5
W/Al-Ti(0.7)	17.3	66.6
W/Al-Ti(0.95)	30.5	94.8
W/Al-Ti(1.0)	56.3	164.0

* Calculado asumiendo que solamente se reduce el W ($W^{6+} \rightarrow W^0$)

Un cálculo aproximado de la cantidad de titanio que se reduce, se puede obtener del catalizador de W soportado en titania pura. Este es el caso donde el tungsteno tiene posibilidades de reducirse totalmente. Para esta muestra el consumo teórico de hidrógeno es de 1.5853 mmoles de H₂ por gramo de muestra. De aquí, 0.0408 mmoles de H₂ corresponden a la reducción del W y 1.5445 mmoles de H₂ al TiO₂. Por lo tanto, si se obtuvo experimentalmente un consumo de H₂ de 0.0669 mmoles, solamente se tienen disponibles para reducir al TiO₂ 0.0261 mmoles de H₂. Con este dato se obtiene un porcentaje de reducibilidad del 1.68 % del titanio. Este valor indica, que posiblemente se están reduciendo unas cuantas capas superficiales del TiO₂.

Los resultados de reducción a temperatura programada indican que la incorporación de óxido de titanio al soporte catalítico induce un cambio en la interacción de las especies de óxido de tungsteno. Esto se refleja en una más fácil reducción de estas especies de tungsteno en comparación con las presentes en el catalizador soportado en alúmina pura. Lo anterior parece indicar que a medida que se incrementa la carga de titanio, se encuentra presente una mayor población de especies de tungsteno fácilmente reducibles, posiblemente en coordinación octaédrica, lo cual está de acuerdo con lo encontrado en las pruebas de DRS.

Una vez analizado el sistema de soportes y catalizadores en su estado oxidado y

después de encontrar que aparentemente la estructura de la mayoría de las especies de óxido de tungsteno soportadas es la misma para todos los catalizadores, se procede al análisis de las muestras en el estado sulfurado. Esto, con el objeto de complementar los resultados obtenidos en las pruebas con los catalizadores en su estado oxidado y de esta manera tratar de dar una explicación para el comportamiento observado en la de HDS de tiofeno, utilizada como reacción modelo en la prueba de actividad catalítica.

6.2.7 Microscopía Electrónica de alta Resolución. Dispersión de las especies WS_2 .

En el presente trabajo se hace uso de la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HREM), para medir la distribución de tamaño y la morfología de los cristales de WS_2 que se forman durante el proceso de sulfuración de los catalizadores^{82, 125-127}. Por lo tanto, la HREM nos ayuda a obtener información más clara de la dispersión y distribución de tamaño de la fase WS_2 en los soportes con diferente contenido de titanía. Sin embargo, uno debe tener siempre presente las limitaciones de esta técnica durante la interpretación de los resultados. Efectivamente, una de las limitaciones de la técnica surge de la dificultad para observar partículas de WS_2 muy pequeñas menores de 1 nm de longitud. También, durante el análisis de las muestras únicamente se observarán cristalitas de WS_2 en los cuales su eje c se encuentre en posición perpendicular al rayo incidente. En el presente trabajo, el hecho de contar en todas las muestras con la misma concentración superficial de tungsteno aminora la importancia de estos efectos, al comparar de manera relativa las muestras con diferente soporte. De igual manera, es posible que algunos de los cambios que se observan en los cristalitas de WS_2 no se deban únicamente a cambios en la naturaleza química del soporte, sino también a cambios en el tamaño de partícula. Teniendo esto en mente, a continuación se realiza el análisis de las micrografías obtenidas de los catalizadores sulfurados.

Las micrografías de los catalizadores (Figuras 42a y 42b) muestran las redes típicas que representan el plano basal de las estructuras de WS_2 con una distancia interplanar de 6.18 Å^{21, 82}. En todas las muestras estas estructuras parecen estar bien dispersas. Sin embargo, se observan algunos cambios en el apilamiento, longitud y población de los cristalitas de WS_2 ; dependiendo de la cantidad de titanía del soporte catalítico.

La estimación de los cambios efectuados en la dispersión relativa del WS_2 en las diferentes muestras de catalizador, se realizó midiendo la longitud y número de capas de 200-300 cristalitas de WS_2 . En las figuras 43 y 44 se muestran las gráficas de distribución porcentual de longitud (L) y número de capas (N), respectivamente de las estructuras de WS_2 encontradas en la serie de catalizadores W/Al-Ti(x). En la figura 43, se observa que para la muestra W/Al-Ti(0), la mayoría de los cristalitas de WS_2 tienen una longitud entre 20 y 30 Å, mientras que para los catalizadores soportados en los óxidos mixtos, la

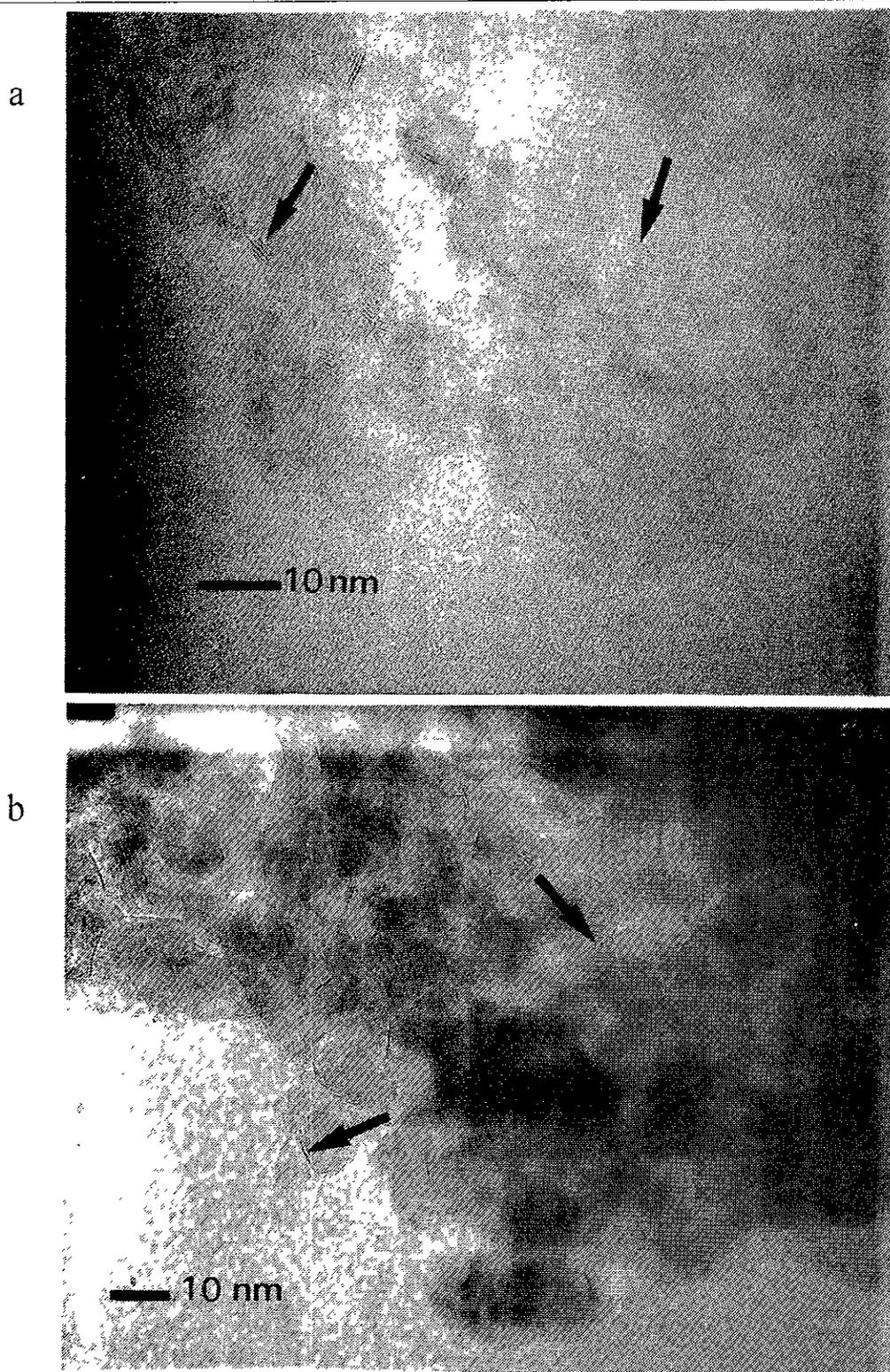


Figura 42. Micrografías de HREM para los catalizadores W/Al-Ti(x). a) $x=0.10$ y b) $x=0.95$. Las flechas indican los cristalitas de WS₂

longitud principal se encuentra entre 30 y 40 Å. Para la muestra W/Al-Ti(1.0), la máxima fracción de cristalitos tiene una longitud de 50-60 Å. Por lo tanto, estos resultados parecen indicar que el incremento en la longitud de los cristalitos de WS₂ se ve favorecido con la carga de titanio. Esto puede deberse, ya sea a una mejor sulfuración del catalizador o al crecimiento lateral de los cristalitos como resultado de la migración de las especies de sulfuro de tungsteno, la cual es más importante cuando la interacción con el soporte disminuye mediante la incorporación de titanio en el soporte catalítico.

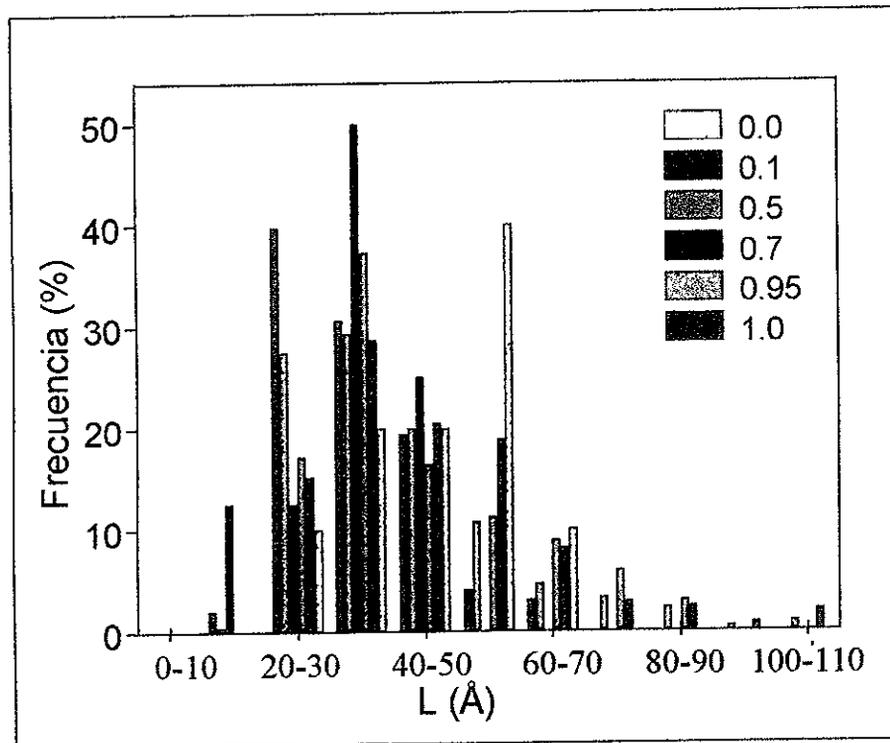


Figura 43. Gráfica de distribución porcentual de longitud (L) para los catalizadores sulfurados W/Al-Ti(x).

Con respecto al apilamiento de los cristales de WS₂, los resultados mostrados en la figura 44 indican que la presencia de titanio en el soporte disminuye el apilamiento de los cristalitos. Lo anterior se debe probablemente, al aumento en la capacidad del soporte para formar una monocapa conforme se incrementa el contenido de titanio, ya que de acuerdo a lo reportado en la literatura⁸⁹, la titanio presenta mayor capacidad para formar una monocapa de W en comparación con la alúmina.

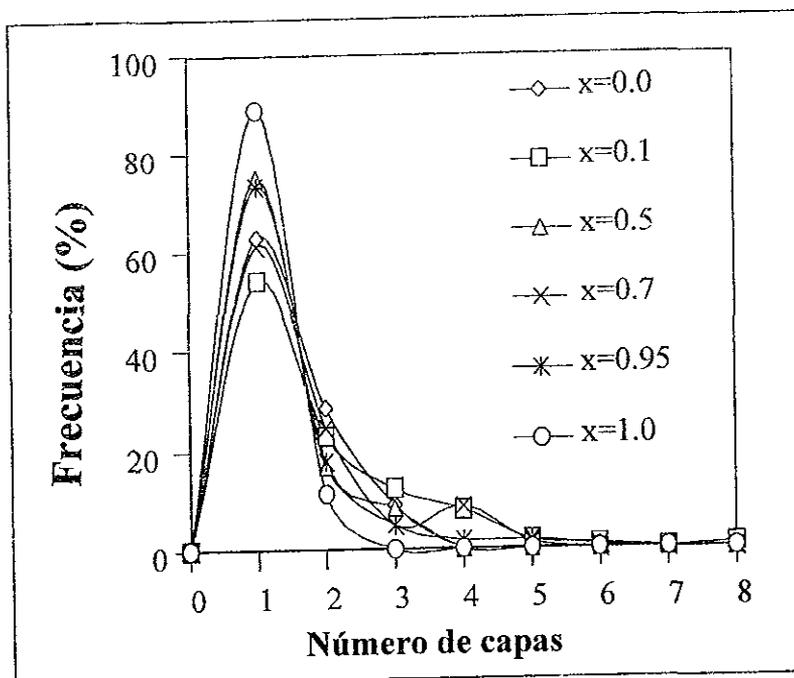


Figura 44. Gráfica de distribución porcentual de número de capas para los catalizadores sulfurados W/Al-Ti(x).

De acuerdo con publicaciones previas, se sabe que a las condiciones de activación empleadas en el presente estudio, se obtiene una sulfuración incompleta de la fase de tungsteno, en los catalizadores soportados en alúmina^{83, 92}. Debido a lo anterior, no se intentará realizar una correlación entre la actividad catalítica y el número de sitios de borde presentes en los catalizadores. Este ejercicio es recomendable para muestras de catalizadores de molibdeno o para catalizadores de tungsteno promovidos con níquel, donde los grados de sulfuración son más elevados, como se verá posteriormente.

Los resultados de microscopía electrónica muestran cristalitas de WS₂ de mayor longitud al aumentar la cantidad de titanio en el soporte. Esto puede deberse a dos posibilidades:

1. Al disminuir la interacción de las especies oxidadas de W con el soporte cuando se incorpora titanio, la sulfuración total, la migración y la sinterización de las especies sulfuradas de W es más fácil, lo que daría lugar a cristalitas de WS₂ más largos.
2. En ausencia de titanio la sulfuración de las cadenas superficiales de óxido de W puede ser incompleta y que al adicionar Ti al soporte, esta sulfuración sea

cada vez mayor. Esto causaría que las observaciones de HREM, donde sólo es posible ver la fase sulfurada den la apariencia de un crecimiento del cristalito cuando en realidad puede ser sólo una mayor sulfuración de un cristalito que no ha cambiado de tamaño.

De los resultados anteriores, se puede inferir que la tendencia en la actividad observada en la figura 7, ²¹ es producto de una serie de factores interrelacionados entre los que se encuentran los siguientes: la incorporación de titania a la alúmina resulta en una disminución en el nivel de interacción entre el soporte y la fase de tungsteno en el estado oxidado, tal como lo muestran los resultados de TPR. Esto da lugar a que las especies oxidadas de tungsteno se reduzcan y posiblemente se sulfuren mejor. Lo anterior, ofrece una explicación tentativa de la menor actividad catalítica encontrada ²¹ en los catalizadores de HDS soportados en alúmina con respecto a aquellos soportados en titania. Por un lado la menor interacción con el soporte de titania produce una mejor reducción y sulfuración de las especies de W dando mayor posibilidad a la formación de vacantes aniónicas de azufre, que son los sitios activos de la reacción de HDS. Por otro lado, la reducción de las especies de W se facilita por el aumento en el carácter semiconductor del soporte (menor ancho de la banda prohibida) que promueve un ciclo redox entre titanio y tungsteno. A pesar de que la dispersión es aparentemente mayor en los catalizadores soportados en alúmina, la sulfuración no es completa y la actividad por tanto es baja.

En resumen, la actividad será resultado de varios efectos contrarios. Por un lado una interacción fuerte promueve una mayor dispersión de las especies oxidadas potencialmente precursoras de la fase activa WS_2 con una alta proporción de sitios de borde y esquina, pero por otro lado dificulta una sulfuración adecuada para formar WS_2 .

6.2.8 Conclusiones

De los resultados hasta aquí mostrados, se puede concluir lo siguiente:

Los resultados de FTIR donde se observa que el tipo de estructuras superficiales de W (monowolframilo) son aparentemente las mismas, es decir, no hay un cambio detectable con el incremento en el contenido de titania en el soporte, indican, que el tipo de estructura superficial de W presente en los precursores oxidados no es la responsable de los cambios observados en la actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno (figura 7).

Por otro lado, los resultados de HREM muestran que la longitud del cristalito de WS_2 aumenta a mayor contenido de TiO_2 en el soporte catalítico, lo cual indica una disminución de la interacción con el soporte. Sin embargo, un incremento en la longitud del cristalito de WS_2 implicaría una disminución de la actividad catalítica por la pérdida

de superficie de borde, pero en este caso se observa un efecto contrario es decir, hay un aumento en la actividad catalítica. Por lo tanto, lo anterior hace suponer, que aunque se tienen cristales más grandes, estos se encuentran mejor sulfurados.

El hecho de tener más W sulfurado y posiblemente un mayor número de vacantes aniónicas en los catalizadores ricos en titania, lleva a pensar que esto puede deberse a un efecto promotor del titanio. Este efecto promotor es electrónico y surge cuando en una atmósfera reductora como la que se encuentra bajo condiciones de reacción el Ti^{4+} se reduce a Ti^{3+} ²⁶. Lo anterior aunado al hecho de que el Ti^{3+} tiene la habilidad a donar su electrón dando como resultado un debilitamiento de los enlaces W-S e incrementando con esto la posibilidad de generar más vacantes aniónicas que en el caso de los catalizadores donde el titanio está ausente. Esto está de acuerdo con la teoría de Harris y Chianelli⁶⁸ para catalizadores de Mo promovidos, la cual dice que la transferencia formal de un electrón del promotor (Co) al Mo aumenta el número de electrones del HOMO del metal base (Mo, W) por la presencia del promotor debido a que estos electrones extras ocupan un orbital de antienlace. Esto disminuye el orden del enlace causando el debilitamiento de los enlaces Mo-S y favoreciendo con esto la creación de vacantes aniónicas y por consiguiente el aumento en la actividad catalítica.

Esta propuesta está de acuerdo con los resultados de UV-Vis-DRS, donde se observa al hacer los cálculos de la energía de la banda prohibida que los orbitales del Ti $3d$ en las muestras ricas en titanio se encuentran en la banda de conducción del orbital W $5d$ haciendo con esto factible la transferencia del electrón de las especies de Ti^{3+} producidas por la reducción del Ti^{4+} .

Cabe hacer mención que para que ocurra la reducción del Ti^{4+} a Ti^{3+} y su reoxidación posterior, es necesaria la existencia de partículas de TiO_2 , ya que en óxidos mixtos el electrón del Ti^{3+} puede estabilizarse y su transferencia se dificulta¹⁵⁷. De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización de los soportes, en la superficie de estos se encuentra más aluminio del esperado para una preparación con una relación molar de 0.9 y 0.95. Sin embargo, el enriquecimiento de la superficie de los óxidos mixtos por especies de aluminio es sólo parcial tal como lo muestran los resultados de FTIR durante la adsorción de PN. Sin embargo, los resultados de DRS, TPR y actividad catalítica sugieren que a pesar del recubrimiento parcial de la superficie por especies de aluminio en los óxidos ricos en titanio, existen dominios de Ti-O-Ti suficientemente grandes como para inducir el incremento en actividad catalítica del WS_2 . Con la discusión aquí presentada se ofrece una explicación a los cambios de actividad catalítica observados en la prueba de HDS de tiofeno.

6.3 CATALIZADORES OXIDADOS Y SULFURADOS DE $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2(x)$

Se sabe que la incorporación del promotor de Ni mejora la reducibilidad y la dispersión de las fases de tungsteno. Por lo tanto, es interesante caracterizar los catalizadores de tungsteno promovidos con níquel y soportados sobre este mismo tipo de soportes mixtos alúmina-titania. Para este fin, se estudiaron una serie de catalizadores de tungsteno promovidos con níquel en estado oxidado y sulfurado, para determinar como cambian el grado de reducibilidad (TPR) dispersión (XPS, adsorción de NO analizado por FTIR) y sulfuración de los catalizadores (HREM) con el contenido de titanio en el soporte.

6.3.1 Actividad Catalítica (HDS de tiofeno)

La prueba de actividad catalítica (HDS de tiofeno) para los catalizadores promovidos de $\text{NiW}/\text{Al-Ti}(x)$, se efectuó a 4 temperaturas: $T=260, 270, 280$ y 290°C . Debido a que los resultados obtenidos con las cuatro temperaturas muestran la misma tendencia, únicamente se presenta en la figura 45 los resultados de actividad intrínseca cuando $T=290^\circ\text{C}$.²¹

En esta figura 45 se observa que en general la actividad catalítica aumenta con el contenido de titania. Sin embargo, para el catalizador $\text{NiW}/\text{Al-Ti}(0.1)$ se observó una disminución. El comportamiento observado será explicado posteriormente, después del análisis de los resultados obtenidos en las diversas caracterizaciones que se realizaron.

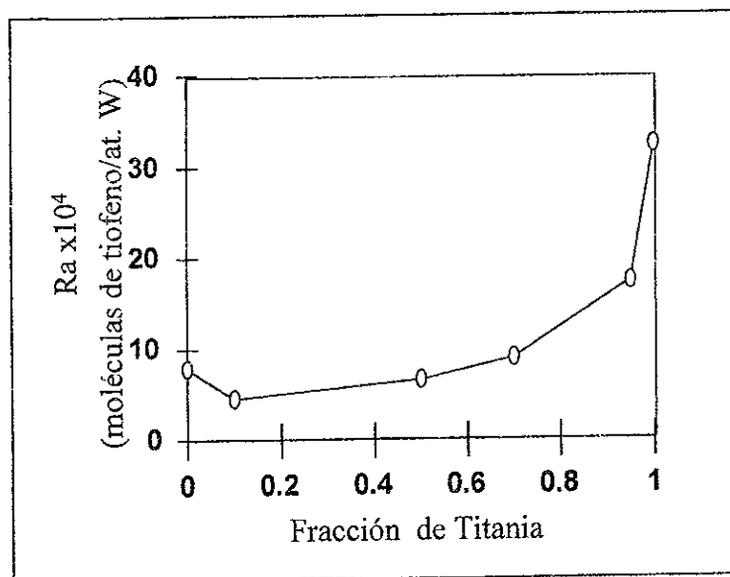


Figura 45. Resultados de actividad catalítica encontrados para los catalizadores $\text{NiW}/\text{Al-Ti}(x)$.

CATALIZADORES OXIDADOS

6.3.2 Fisisorción de nitrógeno. Área específica y fuses presentes.

En la Tabla 7 se presentan los resultados de área de los diferentes catalizadores preparados. Como se puede observar, en general no existen diferencias importantes antes y después de la impregnación del promotor de Ni. Lo anterior, indica por lo tanto, a esta escala de medición, que la dispersión de níquel es adecuada. En concordancia con esto, los resultados de DRX no muestran evidencia de la presencia de cristalitas de NiO en ninguna de las muestras. Tampoco se observa WO_3 . En efecto, los difractogramas obtenidos son similares a los de los soportes.

Tabla 7. Resultados de fisisorción de N_2 para soportes y catalizadores

Relación $TiO_2/(TiO_2+Al_2O_3)$	Área de soporte Al-Ti(x) (m^2/g)	Área de catalizador W/Al-Ti(x) (m^2/g)	Área de catalizador NiW/Al-Ti(x) (m^2/g)
x=0	203	205	157
x=0.1	200	196	188
x=0.5	212	188	186
x=0.7	312	162	144
x=0.95	78	68	61
x=1.0	11	10	10

6.3.3 Reducción a Temperatura Programada. Reducibilidad.

La técnica de TPR se utilizó para observar y analizar las variaciones de reducibilidad de las especies metálicas de Ni y W a medida que se cambia la formulación del soporte.

En la figura 46 se muestran los termogramas obtenidos para la serie de catalizadores NiW/Al-Ti(x). El catalizador de NiW soportado en alúmina pura muestra, de acuerdo con el sistema no promovido y con resultados anteriores, un solo pico de reducción a alta temperatura^{36, 91}, sin embargo, este pico es más ancho que el obtenido para el catalizador no promovido y presenta el máximo a $T_{m\acute{a}x}=950\text{ }^\circ\text{C}$, que es cerca de $120\text{ }^\circ\text{C}$ más bajo que el del catalizador no promovido. Debido a que en esta muestra la alúmina no se reduce, es evidente que la presencia de Ni en este catalizador promueve la reducción de especies de tungsteno a más baja temperatura. Aunque los picos de reducción de las especies de Ni no se evidencian claramente, pueden contribuir a el ensanchamiento del pico que se observa. De acuerdo a trabajos previos, los catalizadores de Ni soportados en Al_2O_3 presentan picos de reducción en $327\text{ }^\circ\text{C}$ (NiO), $687\text{ }^\circ\text{C}$ ($NiWO_4$) y $947\text{ }^\circ\text{C}$ y un hombro en $757\text{ }^\circ\text{C}$ ($NiAl_2O_4$)⁹¹.

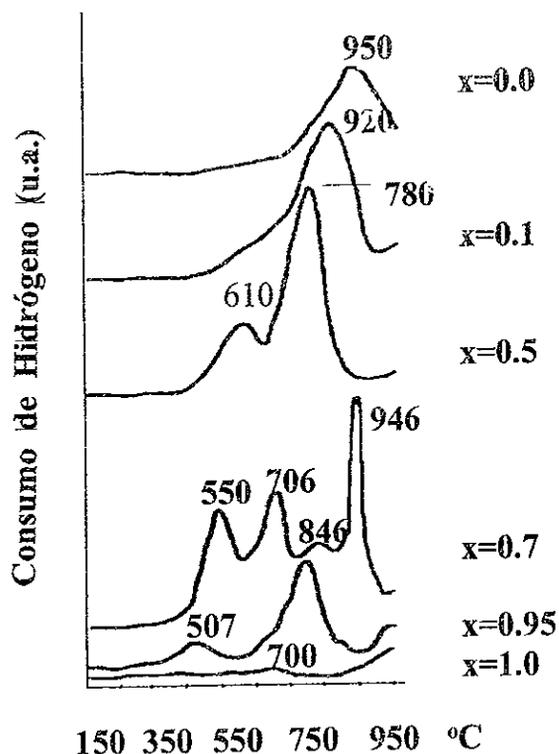


Figura 46. Resultados de TPR obtenidos para los catalizadores NiW/Al-Ti(x).

Cuando se incorpora titanio en el soporte, el pico de reducción de alta temperatura se desplaza a temperaturas menores y el hombro que aparece en la muestra NiW/Al-Ti(0.1) en 650 °C se observa claramente como un pico ($T_{\max}=610^{\circ}\text{C}$) en la muestra NiW/Al-Ti(0.5). Este pico de baja temperatura se asigna, primordialmente mediante su comparación con la reducción del soporte correspondiente, a la reducción de titania amorfa.

La muestra NiW/Al-Ti(0.7) presenta un termograma más complejo, con la presencia de 4 picos de reducción en 550, 706, 846 y 946 °C. El pico en 550 °C se asigna a la reducción de titania amorfa, mientras que el pico en 706 °C se debe posiblemente a la primera etapa de reducción de $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$, que se reporta ocurre en $T_{\max}=744^{\circ}\text{C}$ en W/TiO_2 ³⁶. La asignación del pico en 846 °C no es clara, y probablemente tenga contribuciones de reducciones de níquel y de la segunda etapa de reducción de W^{4+} a menor estado de oxidación. La aparición de esta segunda etapa de reducción de W se debe de acuerdo con estudios reportados anteriormente,³⁶ a la estabilización del estado de oxidación W^{4+} por la titania. El pico de reducción a alta temperatura (946 °C) parece deberse a la reducción de alguna especie de W o Ni, causada por el colapso de la textura de la titania amorfa en la fase rutilo; debido a que la

muestra NiW/Al-Ti(0.7) originalmente tenía un área superficial mayor de 150 m²/g. Sin embargo, se encontró en la literatura especializada ⁸⁵, que la incorporación de tungsteno a la anatasa, estabiliza su estructura, retardando la transformación de fase anatasa a rutilo que en este caso ocurre en 997 °C en lugar de 697 °C. Por lo tanto, no es probable que el pico de reducción se deba a especies de W o Ni, las cuales llegan a perderse durante el colapso del área superficial de la anatasa cuando se transforma en rutilo. Este pico se debe al inicio de la reducción de titanina en fase rutilo.

Las muestras ricas en titanio (NiW/Al-Ti(0.95 y 1.0) no permiten una clara interpretación debido a la baja carga de tungsteno presente en ellas, como resultado de la baja área superficial de estas muestras.

El consumo total de hidrógeno y el grado de reducibilidad estimados suponiendo que solamente el tungsteno y el níquel se reducen, muestran que la reducibilidad aumenta con el contenido de titanio (ver Tabla 8). Sin embargo, como en el caso de los catalizadores de W esta estimación no es completamente exacta debido a que parte del soporte de titanina también se reduce. Es por esta razón que el grado de reducibilidad, estimado bajo la suposición anterior, alcanza un valor de 119%. No se intentó una estimación más exacta del grado de reducibilidad de las especies de tungsteno y níquel debido a que por este método no se conoce claramente cuánto se reduce del soporte de titanina. Sin embargo, tomando en cuenta los valores de la Tabla 6, y de acuerdo al cálculo realizado para un catalizador de W soportado en titanina pura, parece ser que solamente se reducen unas cuantas capas superficiales de TiO₂.

Tabla 8.- Resultados de Consumo Total de H₂ y Grado de Reducibilidad para los catalizadores NiW/Al-Ti(x)

Catalizador	Consumo Total de Hidrógeno (mmol/m ²)x10 ⁴	Grado de reducibilidad (%) ^a
NiW/Al-Ti(0)	17.71	60.35
NiW/Al-Ti(0.1)	20.32	72.79
NiW/Al-Ti(0.5)	20.95	75.71
NiW/Al-Ti(0.7)	20.28	80.48
NiW/Al-Ti(0.95)	31.80	100.00
NiW/Al-Ti(1.0)	46.25	136.56

^aCalculado tomando en cuenta únicamente la reducción del W (W⁶⁺ → W⁴⁺)

De acuerdo a los resultados obtenidos por TPR, el aumento de titanio en el soporte catalítico permite que las especies de tungsteno con menor interacción con el soporte, se reduzcan más fácilmente que aquellas soportadas en alúmina. Además, los efectos debidos al comportamiento redox del TiO₂ y a su carácter semiconductor posiblemente juegan un papel importante, considerando que el TiO₂ tiene la banda de conducción muy cercana a la banda

de conducción del WO_3 como se observó anteriormente para los catalizadores no promovidos. También, parece ser que no solamente el titanio induce la presencia de especies de W más reducibles y con menor interacción con el soporte, sino que también la incorporación del promotor de Ni induce un cambio substancial en las especies de tungsteno. Esto, se observa claramente cuando se comparan los termogramas del catalizador promovido y no promovido con $x=0.5$ (ver Figura 47). En esta figura, es evidente que el número de especies de tungsteno observadas disminuye y que las temperaturas de reducción se desplazan hacia valores más bajos cuando se incorpora el Ni en la formulación del catalizador. Como se verá más adelante, los cambios inducidos por la formulación del soporte en los catalizadores oxidados, se reflejan también en la sulfurabilidad de los mismos.

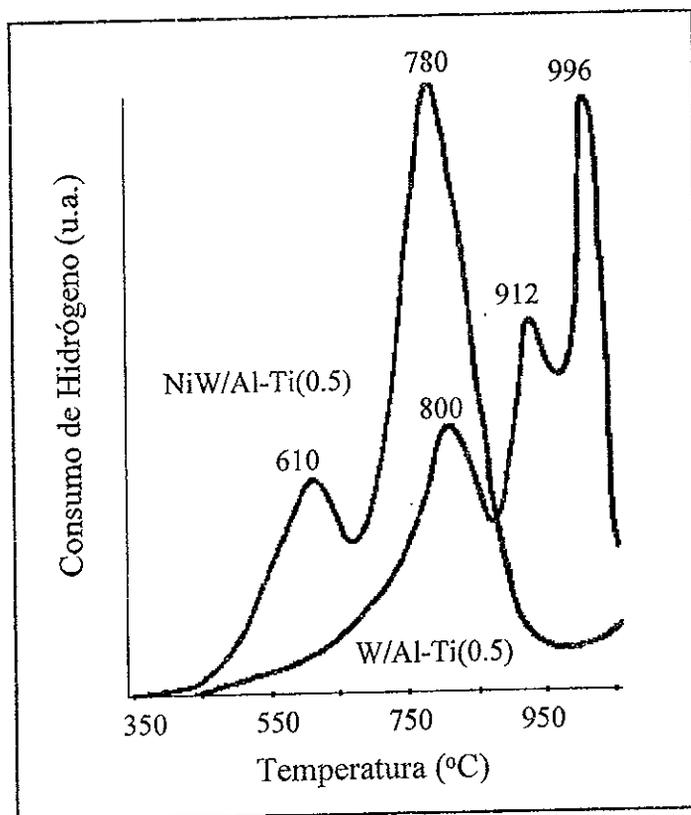


Figura 47. Comparación entre los termogramas TPR obtenidos para los catalizadores no promovido y promovido.

6.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X. Dispersión en muestras oxidadas

Con el objeto de evaluar de manera cuantitativa y cualitativa, el estado de dispersión de las fases soportadas en el estado oxidado al variar el contenido de titanio en el soporte se utilizó la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa sobre la dispersión y estado de oxidación del W. Estudios previos en la literatura reportan que la energía de ionización (EI) para el $W4f^{7/2}$ es de 35.3 eV para tungsteno como $NiWO_4$ y de 35.5-36.4 eV para tungsteno como WO_3 ^{29, 92, 158}. De acuerdo con esto, y debido al corrimiento tan pequeño que se observa en la energía de ionización de 35.57 a 36.14 eV (en la práctica, un cambio en la EI > 0.5 eV es significativo) cuando se varía el contenido de titanio de $x=0$ a $x=1$, es muy posible que no exista $NiWO_4$ en los catalizadores ricos en titanio ($x=0.95, 1.0$). Tampoco es evidente la presencia de W como $Al_2(WO_4)_3$, ya que la EI del nivel $O1s$ en este compuesto se reporta en 531.1-531.8 eV,²⁹ mientras que los valores experimentales encontrados aquí son 529.9 ± 0.14 eV.

Los valores de EI para el nivel $Al2p$ en los catalizadores $NiW/Al-Ti(x)$ son típicos de los reportados para $\gamma-Al_2O_3$ (ver Tabla 9), donde la EI=74.5 eV¹⁵⁹. Sin embargo, este valor también puede relacionarse con la presencia de $NiAl_2O_4$, (EI=73.8-74 eV), siendo más cercano al presentado por la muestra $NiW/Al-Ti(0.1)$ (EI=73.7 eV)

Tabla 9.- Energías de Ionización, obtenidas por XPS

Catalizador $NiW/Al-Ti(x)$	Energías de Ionización (eV)				
	$Ni_{2p}^{3/2}$	$W_{3f}^{7/2}$	$Ti_{2p}^{3/2}$	O_{1s}	Al_{2p}
$x=0.0$	855.08	35.57	—	530.13	74.10
$x=0.1$	855.31	35.41	457.84	530.07	73.70
$x=0.5$	854.79	35.91	458.30	530.09	74.15
$x=0.7$	854.60	35.76	458.29	529.94	74.20
$x=0.95$	855.30	36.17	458.60	529.81	74.25
$x=1.0$	854.61	36.14	458.67	529.93	—

Con respecto a la EI del $Ti_{2p}^{3/2}$, ésta también presenta un pequeño corrimiento hacia mayores EI en las muestras con titanio de 457.84 eV para el catalizador $NiW/Al-Ti(0.1)$ y de 458.67 eV para el catalizador $NiW/Al-Ti(1.0)$. La diferencia encontrada con el valor reportado en la literatura para muestras de titania pura, donde EI=458.5 eV¹⁵⁹ se debe posiblemente a la formación de enlaces Al-O-Ti, detectados por FTIR previamente¹⁶⁰, cuando aumenta el contenido de aluminio en el soporte.

Un análisis cuantitativo de la dispersión de las fases soportadas se logra mediante la

comparación de los resultados experimentales de XPS y los predichos por el modelo de Kerkhof-Moulijn (K-M) ^{161, 162} el cual permite un estimado de la monocapa teórica de la fase soportada. La aplicación de este modelo y su comparación con los resultados experimentales permite obtener información adicional sobre la distribución de los componentes activos en la superficie exterior e interior del soporte y sobre su dispersión.

El modelo de K-M considera que los catalizadores están generalmente constituidos de una fase soportada (llamada promotor) uniformemente distribuida en un material altamente poroso (llamado soporte) y ha sido utilizado principalmente para evaluar la concentración de metal o de alguna fase depositada la cual forma una monocapa sobre el soporte (ver apéndice A2). Para la aplicación de este modelo se requiere el cálculo de la relación de concentraciones atómicas experimentales y teóricas, relativas a la concentración atómica de un metal que generalmente es el componente principal del soporte y no cambia su composición en la serie de catalizadores que se comparan. Sin embargo, en nuestro caso, se presenta un problema de análisis comparativo, ya que los catalizadores presentan diferente composición y área superficial en el soporte. Tratando de analizar este problema, se hizo el cálculo de la relación de concentraciones atómicas de W refiriéndose primero al elemento aluminio para los catalizadores NiW/Al-Ti(x) desde $x=0$ hasta $x=0.95$ y después refiriéndose a titanio desde $x=0.1$ hasta $x=1.0$. Los resultados obtenidos de estos cálculos mostraron que existe una desviación muy grande del valor de la monocapa cuando se toma como referencia titanio en $x=0.1$, 0.5 y 0.7 ; lo mismo ocurre cuando se toma como referencia aluminio en $x=0.95$. En vista de lo anterior, se decidió dividir el cálculo en dos regiones: para las muestras donde $x=0.0 - x=0.7$ el cálculo se hizo considerando que la relación de concentraciones atómicas experimental y teórica, podría referirse al aluminio, mientras que para las muestras donde $x=0.95 - x=1.0$, el cálculo se realizó considerando a la titania como el soporte principal.

En la figura 48 se muestran las relaciones atómicas experimentales W/Al y W/Ti comparadas con el valor estimado para la monocapa utilizando el modelo K-M. La relación W/Al para los catalizadores NiW/Al-Ti($x=0, 0.1, 0.5$) es cercana al valor estimado para la monocapa, por lo que se puede inferir; que en estos catalizadores existe una buena dispersión del tungsteno. Sin embargo, cuando se aumenta la concentración de titanio en el soporte ($x=0.7$), se observa un enriquecimiento de especies de tungsteno en la superficie, ya que el valor experimental de la relación W/Ti es más alto que el esperado para la monocapa. Este enriquecimiento superficial se nota aún más para las muestras NiW/Al-Ti(0.95 y 1.0). En lo que respecta a los catalizadores ricos en alúmina ($x=0, 0.1$ y 0.5), parece ser que las especies de tungsteno se encuentran altamente dispersas. Lo anterior, probablemente se debe a la fuerte interacción de las especies de tungsteno con el soporte rico en alúmina y que en el caso de los catalizadores con alto contenido de titania la interacción de estas especies disminuye, permitiendo su migración a la superficie externa de los poros.

Cabe hacer mención que el cálculo anterior, sólo se puede tomar como un indicativo de tendencias, dadas las aproximaciones consideradas en la aplicación del modelo de K-M.

CATALIZADORES SULFURADOS

6.3.5. Espectroscopía de Infrarrojo. Adsorción de NO

Con el objeto de investigar, acerca de la naturaleza de los sitios activos en los catalizadores promovidos, se utilizó NO como molécula sonda, ya que se sabe que el NO se adsorbe sobre las vacantes de los átomos de borde de los cristallitos de WS_2 y NiS. También, de acuerdo a estudios previos,¹⁶³ de los desplazamientos observados en la frecuencia de vibración del NO, es posible distinguir entre NO adsorbido sobre especies oxidadas reducidas y especies sulfuradas.

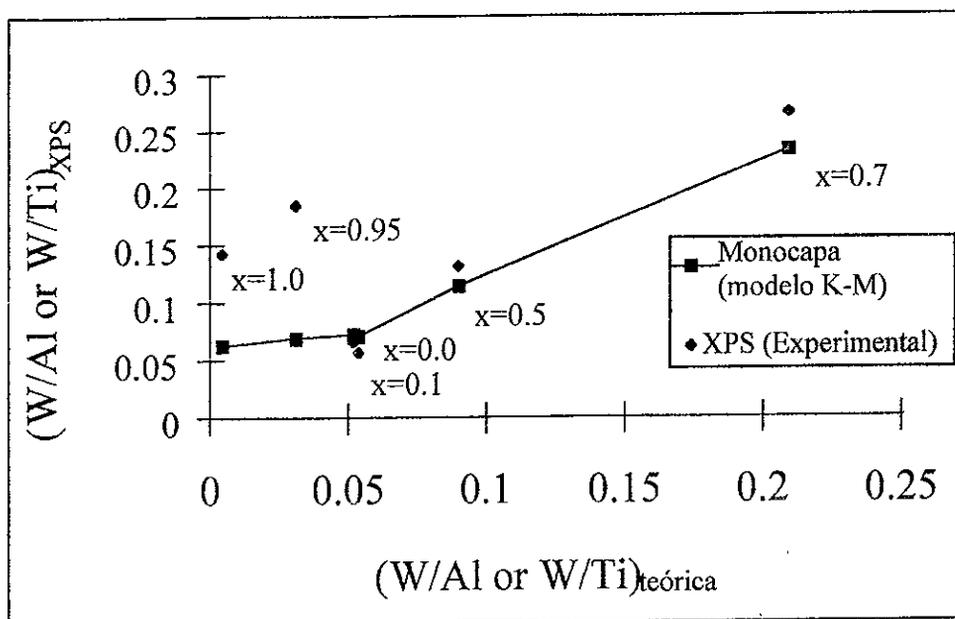


Figura 48. Relaciones atómicas experimentales W/Al y W/Ti comparadas con el valor estimado para la monocapa, utilizando el modelo K-M. Los puntos $x=0$, 0.1 , 0.5 y 0.7 corresponden a W/Al. Los puntos 0.95 y 1.0 corresponden a W/Ti.

En la figura 49 se muestran los espectros de NO adsorbido en los diferentes catalizadores sulfurados NiW/Al-Ti(x). Para el catalizador NiW/Al-Ti(0), se observan dos

bandas bien definidas localizadas en 1844 y en ~ 1780 cm^{-1} , así como la presencia de un hombro aproximadamente en 1887 cm^{-1} . De acuerdo a trabajos previos reportados en la literatura, la banda localizada en 1844 cm^{-1} se asigna a NO adsorbido sobre especies de Ni^{2+} sulfuradas^{112, 164, 165}. Los espectros de todas las muestras de catalizadores presentan esta banda (1844 cm^{-1}), sin embargo, en las muestras ricas en titanía ésta se desplaza hacia menores frecuencias (9 cm^{-1}), indicando una mejor sulfuración de las especies de Ni.

De acuerdo con reportes previos, el doblete de NO adsorbido (especies dinitrosilo) sobre especies de W^{4+} sulfuradas se localiza entre 1760 - 1780 cm^{-1} y ~ 1706 cm^{-1} .^{113, 165} Como se ve en la figura 34, el doblete de NO sobre especies de W sulfuradas no se observa claramente, presentándose una sola banda localizada en ~ 1780 cm^{-1} la cual se asigna a NO adsorbido sobre especies sulfuradas de W^{4+} . Es importante señalar que después de evacuar la muestra a temperatura ambiente, la banda en ~ 1780 cm^{-1} desaparece indicando una adsorción muy débil del NO sobre especies sulfuradas de W.

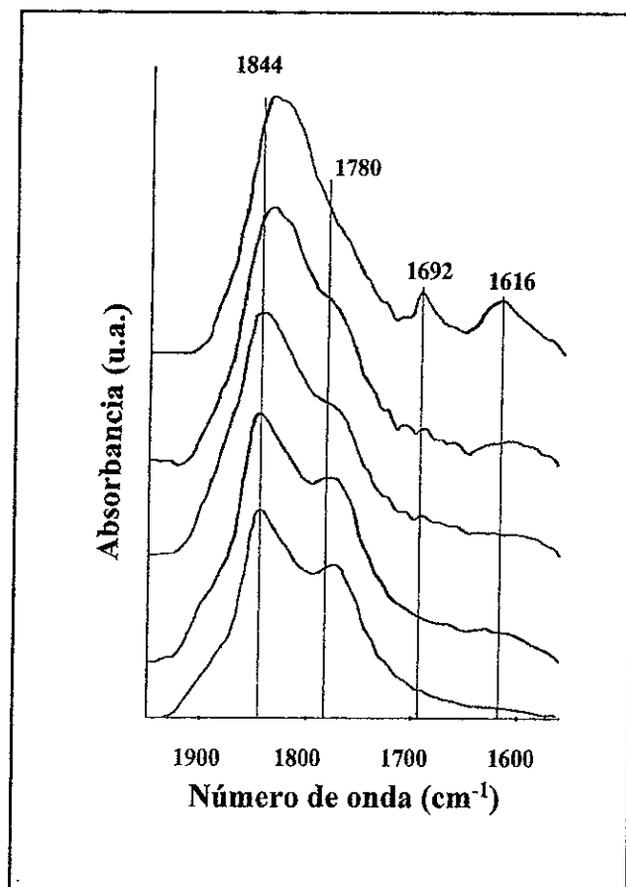


Figura 49.- Espectros FTIR después de la adsorción de NO, para las muestras NiW/Al-Ti(x). De abajo hacia arriba $x=0, 0.1, 0.5, 0.95$ y 1.0 .

Cuando se incorpora titanio en el soporte, la banda a 1780 cm^{-1} disminuye en intensidad, mientras que la banda de NO adsorbido sobre especies de níquel sulfurado crece. Esto puede interpretarse que se debe a una interacción del Ni con el W al formarse una fase mixta NiWS en la que sólo el Ni adsorbe NO. Al mismo tiempo, la banda en $\sim 1844\text{ cm}^{-1}$ se desplaza hacia menores frecuencias, indicando una mejor sulfuración de las especies de Ni. Como se puede observar en la figura 49, también existe la presencia de dos bandas más localizadas en la región de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, que aumentan en intensidad con el incremento en el contenido de titanio en el soporte. Estas bandas (1692 y 1616 cm^{-1}), son más evidentes en el catalizador soportado en titania pura y se asignan a la contribución de NO adsorbido sobre especies sulfuradas de titanio. Lo anterior se corroboró al hacer la adsorción de NO en una muestra sulfurada de titania pura, observándose también en este caso, la presencia de estas dos bandas.

Finalmente, el hombro de alta frecuencia, que aparece $\sim 1887\text{ cm}^{-1}$, más evidente en el catalizador soportado en alúmina pura (NiW/Al-Ti(0)), se asignó, de acuerdo a estudios previos a la adsorción de NO sobre especies de Ni^{2+} en un ambiente de oxígeno (reportada en 1887 cm^{-1})^{164, 165}. Un ejercicio de deconvolución de las bandas presentes en los diferentes catalizadores mostró que el hombro en $\sim 1887\text{ cm}^{-1}$ disminuye al aumentar el contenido de titanio, lo que es congruente con una mejor sulfuración o reducción de esta especie.

La cuantificación de los resultados anteriores, se hizo mediante la normalización del área de los picos por metro cuadrado de catalizador. Los resultados muestran una densidad más alta de sitios de adsorción de NO en el catalizador soportado en titania pura.

6.3.6 Microscopía Electrónica de Alta Resolución

Para obtener una idea más clara acerca de la dispersión de las fases de tungsteno sulfuradas en los catalizadores de NiW/Al-Ti(x), se tomaron micrografías de alta resolución (HREM). Como se puede observar en la Figura 50, la micrografía muestra la existencia de estructuras típicas de WS_2 con una distancia interplanar de $\sim 6.1\text{ \AA}$. De igual manera que para los catalizadores no promovidos, se midieron ~ 300 cristalitos por muestra, para poder estimar de modo cuantitativo el tamaño y el número de capas promedio de los cristalitos de WS_2 en los diferentes catalizadores. En general, los resultados muestran que para los catalizadores ricos en alúmina (NiW/Al-Ti(0, 0.1) se tiene un máximo en $20\text{-}30\text{ \AA}$, para las muestras NiW/Al-Ti(0.5, 0.7) de $30\text{-}40\text{ \AA}$, para el catalizador NiW/Al-Ti(0.95) de $40\text{-}50\text{ \AA}$ y para la muestra soportada en titania pura NiW/Al-Ti(1.0) de $20\text{-}30\text{ \AA}$. Estos resultados aparentemente indican que el tamaño del cristalito de WS_2 aumenta, en los catalizadores soportados en los óxidos mixtos Al-Ti($x=0.1$ a $x=0.95$), sin embargo, para el catalizador soportado en titania pura el tamaño del cristalito de WS_2 disminuye nuevamente. No considerando este último catalizador, la dispersión del WS_2 parece disminuir con el contenido de titanio. Sin embargo, debemos tener en mente que la sulfuración de los catalizadores de tungsteno ricos en alúmina y de acuerdo

con los resultados de TPR parece ser muy pobre. Por lo tanto, en las muestras con titanio, el crecimiento de los cristalitas de WS_2 puede deberse al resultado de diferentes niveles de sulfuración del catalizador y a que el microscopio no visualiza las especies oxidadas de W. Es decir, el hecho de observar cristales más largos de WS_2 puede deberse no solamente a un proceso de sinterización sino también a una mejor sulfuración de las especies de W en la superficie. Sin embargo, no es posible separar los efectos de sinterización y de mejor sulfuración.

La alta dispersión observada en los catalizadores soportados sobre titania pura, puede ser resultado de una mayor interacción del níquel con las especies sulfuradas de tungsteno como se observa por FTIR mediante la adsorción de NO. Esto probablemente da lugar a una mayor actividad y a cristales de W de menor tamaño. Esta interacción de níquel con tungsteno se evidencia en los resultados de adsorción de NO, donde se observa un aumento en la intensidad de la banda asociada a especies sulfuradas de Ni y una disminución de la banda asociada a especies sulfuradas de W al aumentar el contenido de titania.

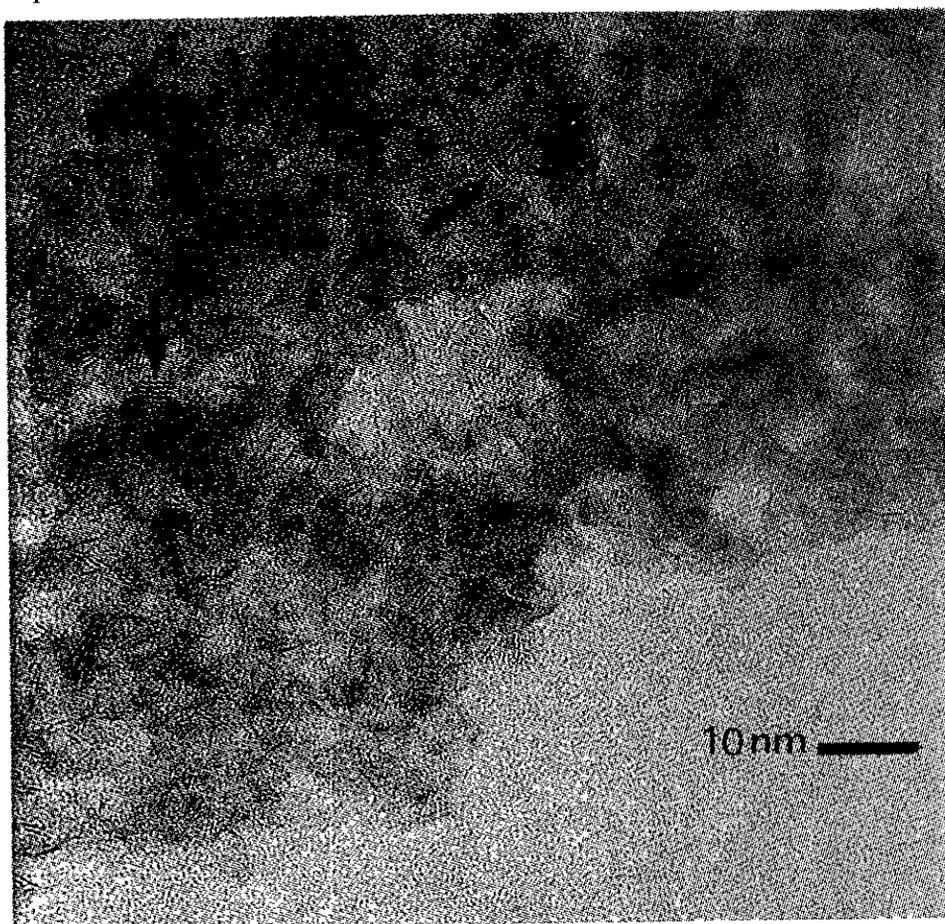


Figura 50. Micrografía de HREM para el catalizador NiW/Al-Ti(50). Las flechas indican los cristalitas de WS_2 .

Con respecto al apilamiento de los cristalitas de WS_2 , en todas las muestras de catalizadores los resultados indican que la mayoría de los cristalitas de WS_2 presentan una sola capa. Sin embargo, el porcentaje de los cristalitas con un mayor número de capas disminuye con el contenido de titanio.

De las micrografías de HREM se hizo un estimado del número de cristalitas de WS_2 , que se observan en determinada área, y con los datos de tamaño promedio (L), se hizo un cálculo para estimar el número observado de átomos de tungsteno por unidad de área. Por lo tanto, debido a que por esta técnica sólo se observan las especies sulfuradas y por otro lado se conoce la concentración atómica superficial total para cada muestra (2.8 at de W/nm^2), se puede estimar el grado de sulfuración para cada catalizador, expresada como %, de los átomos de tungsteno sulfurados (ver apéndice A.3). Los resultados obtenidos muestran que el grado de sulfuración aumenta con el contenido de titanio. Sin embargo, es cuando la formulación del catalizador es rica en titania ($x > 0.7$) que el grado de sulfuración aumenta substancialmente. En efecto, los resultados de este cálculo indican que los catalizadores con $x \leq 0.5$ están pobremente sulfurados, mientras que los catalizadores ricos en titania ($x = 0.95, 1.0$), bajo las mismas condiciones; están casi completamente sulfurados. Como se esperaba, el grado de sulfuración estimado en esta forma de las especies de W no va más allá del 100%, como sí sucedió con el cálculo del grado de reducibilidad, donde también el Ni y parte del Ti se reducen. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.- Átomos de W sulfurados/ nm^2 y grado de sulfuración calculados a partir de los resultados de HREM.

Catalizador NiW/Al-Ti(x)	at W sulfurados/ nm^2	Grado de sulfuración (%)
x=0	0.61	21.7
x=0.1	1.17	41.8
x=0.5	1.37	49.0
x=0.7	2.22	78.6
x=0.95	2.35	83.9
x=1.0	2.68	95.9

Desde luego, las cifras anteriores deben tomarse con precaución ya que como se sabe los cristalitas de WS_2 presentan orientaciones diferentes con respecto al haz de electrones y no todos pueden ser observados por esta técnica. Sin embargo, las tendencias observadas en cuanto al grado de sulfuración de los catalizadores y a la dispersión de los cristalitas de WS_2 son correctas.

Los resultados anteriores indican que la incorporación de titanio al soporte en catalizadores NiW/Al-Ti(x) genera efectos de naturaleza similar a los observados en los catalizadores no promovidos:

- Una mayor reducibilidad y sulfurabilidad de las especies de níquel y tungsteno presentes.
- Una interacción menor entre las especies oxidadas de tungsteno y el soporte.

Adicionalmente se detecta evidencia por infrarrojo de NO de una mejor promoción del tungsteno por el níquel al aumentar el contenido de titanio en el soporte.

6.3.7. Conclusiones

Al igual que en los catalizadores de W/Al-Ti(x), en los catalizadores de W promovidos con níquel se busca dar una explicación de los cambios de actividad catalítica observados en la prueba de HDS de tiofeno. La pregunta a contestar es si estos cambios se deben a un efecto promotor producido por el níquel y/o el titanio presente en los soportes.

De acuerdo a los resultados de TPR el aumento en el contenido de TiO₂ en el soporte provoca una mayor reducibilidad de las especies superficiales presentes, reflejándose esto en una mejor sulfuración del W como se comprobó al hacer la adsorción de NO por FTIR y por HREM.

Los resultados de HREM muestran un aumento en la longitud del cristalito de WS₂ hasta cuando x=0.95, este crecimiento puede estar relacionado con una menor interacción de las especies oxidadas de W con el soporte y con un mejor grado de sulfuración de las mismas. En el caso del catalizador soportado en titania pura parece ser que además de una mejor sulfuración, también existe una mayor decoración de la superficie de borde de los cristalitos de WS₂ por el níquel, impidiendo con esto el aumento del tamaño del cristalito de WS₂. Esta observación correlaciona bien con los resultados obtenidos por FTIR de adsorción de NO que muestran un aumento en la relación de las bandas 1780cm⁻¹/1844 cm⁻¹ asignadas a NO adsorbido en especies de Ni y de W respectivamente.

Por otro lado, con los resultados de UV-Vis-DRS es posible calcular la relación de Ni(Oh)/Ni(Td); los resultados se presentan en la Tabla 11. Esta relación presenta una tendencia semejante a la obtenida en la figura 7 (actividad catalítica), indicando con esto que a medida que se incrementa el contenido de titania en el soporte catalítico se encuentra mayor cantidad de Ni(Oh); que es más fácil de sulfurar que el Ni(Td) y de acuerdo con la literatura, es el Ni(Oh) el precursor de la fase activa Ni-W-S⁹³. En el caso de los catalizadores ricos en alúmina, se observa una mayor cantidad de níquel tetraédrico, mientras que en los catalizadores ricos en titania hay una mayor cantidad de níquel octaédrico. Esto último debido a que la titania

anatasa únicamente presenta sitios octaédricos, por lo que el aumento en el contenido de TiO_2 en el soporte aumenta la cantidad de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos con la técnica de UV-Vis-DRS.

La tendencia del efecto promotor (ver Tabla 12) en los catalizadores soportados en óxidos mixtos ricos en alúmina, muestra que la promoción del W por el Ni es pobre especialmente en el caso cuando $x=0.1$. Esto se atribuye a la pérdida de promotor en la red del soporte. Esto está de acuerdo con la presencia de NiAl_2C sugerida por XPS y con la mayor cantidad de $\text{Ni}[\text{Td}]$ observada por UV-Vis-DRS.

Con respecto a los catalizadores ricos en titanía se observa en la Tabla 12 que el efecto promotor es mayor, lo cual está de acuerdo con los resultados de UV-Vis DRS donde se observó una mayor cantidad de $\text{Ni}[\text{Oh}]$, precursor de la fase activa NiWS.

Una comparación del efecto promotor de los catalizadores NiW soportados en los soportes puros Al_2O_3 y TiO_2 muestra que éste es mayor que en el catalizador soportado en Al_2O_3 . Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado por Ramírez y col.¹⁸ para sistemas de catalizadores de CoMo soportados en Al_2O_3 y TiO_2 donde el efecto promotor del Co es mayor en el catalizador soportado en alúmina pura. Recientemente se ha concluido²⁶ en un trabajo, utilizando mezclas mecánicas $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ que el Ti^{4+} puede reducirse bajo condiciones de reacción a Ti^{3+} y este último puede actuar como promotor del Mo. El hecho de que el efecto promotor del Ni se vea disminuido a pesar de que existe la misma proporción de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ que en el catalizador de alúmina y no hay cambios de dispersión, parece indicar que el efecto promotor no puede ir más allá de un cierto límite. Es posiblemente por esta razón que, en los catalizadores soportados en TiO_2 donde el W se encuentra promovido también por el Ti el efecto promotor del Ni no alcanza los valores que se obtienen en el caso del catalizador soportado en Al_2O_3 .

Tabla 11. Relación de $\text{Ni}[\text{Oh}]/\text{Ni}[\text{Td}]$ para los catalizadores promovidos.

$\text{NiW}/\text{Al-Ti}(x)$	$\text{Ni}[\text{Oh}]/\text{Ni}[\text{Td}]$
0.00	1.29
0.10	0.86
0.50	1.80
0.70	1.77
0.95	2.14
1.00	2.15

Tabla 12. Efecto promotor para la serie de catalizadores NiW/Al-Ti(x)

$x = \text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$	Efecto Promotor *
x=0.0	3.63
x=0.1	1.35
x=0.5	2.03
x=0.7	2.32
x=0.95	3.43
x=1.0	3.47

* $R(\text{NiW})/R(\text{W})^{21}$, donde R=Velocidad de reacción

CONCLUSIONES GENERALES

7.1 Soportes Al-Ti(x)

Después del análisis detallado efectuado a los soportes catalíticos, podemos concluir lo siguiente:

La estabilidad térmica y el área superficial de la titania se ven incrementadas por la presencia de la alúmina en el soporte mixto, dando lugar a un sólido con características adecuadas para ser utilizado como soporte catalítico, no sólo de catalizadores de HDS sino para otros sistemas catalíticos de interés industrial.

En lo que respecta a las propiedades superficiales de las muestras estudiadas, la superficie de los soportes ricos en titania tiene una población de grupos Al-OH superficiales más grande de lo esperado para una muestra con una distribución homogénea de aluminio y titanio. Lo anterior genera una acidez tipo Lewis más fuerte en los soportes mixtos pero; la fuerza ácida de los grupos OH disminuye. Esto, debido a que los grupos OH de la alúmina son menos ácidos como se demostró por FTIR mediante la adsorción de PN.

Los cambios en la estructura de los soportes puros, Al_2O_3 y TiO_2 al formar los óxidos mixtos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) dan como consecuencia cambios profundos en las propiedades electrónicas (UV-Vis-DRS), y esto muy probablemente afecta el comportamiento redox de las fases activas soportadas, en este caso de W y NiW.

7.2 Catalizadores W/Al-Ti(x) y NiW/Al-Ti(x)

La estructura de las especies superficiales de tungsteno es “esencialmente” la misma en titania, alúmina y en los óxidos mixtos alúmina-titania, es decir, no hay un cambio detectable con las técnicas de caracterización aquí utilizadas (FTIR y Raman) con el incremento en el contenido de titania en el soporte. Por lo tanto, el tipo de estructura superficial de W presente en los precursores oxidados aparentemente no es la responsable de los cambios observados en la actividad catalítica en la reacción de HDS de tiofeno (figura7).

La incorporación de titania a la alúmina resulta en una disminución del nivel de interacción entre el soporte y la fase de tungsteno en el estado oxidado. Esto da lugar a que las especies de tungsteno se reduzcan y sulfuren mejor. Por lo tanto, aunque se tenga una pérdida de dispersión por el aumento en la longitud de los cristalitos de WS_2 (HREM), estos se encuentran mejor sulfurados.

Existe posiblemente un efecto electrónico del titanio que actúa como promotor del W, originando con esto una mejor sulfuración de los precursores oxidados y la creación de un mayor número de vacantes aniónicas en los catalizadores sulfurados. Estas vacantes forman parte importante del sitio activo responsable de la actividad catalítica. Esta

suposición permite explicar la tendencia observada en actividad catalítica para la prueba de HDS de tiofeno.

La incorporación de titanio al soporte en catalizadores NiW/Al-Ti(x) genera efectos de naturaleza similar a los observados en los catalizadores no promovidos, es decir, una mayor reducibilidad y sulfurabilidad de las especies de níquel y tungsteno presentes con el aumento en el contenido de titanio en el soporte catalítico.

Como trabajo posterior se prepararán soportes catalíticos mixtos de alúmina-titania, utilizando un método de preparación el cual permita obtener una superficie rica en titanio.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. H. Tøpsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, (1996) 29.
 2. J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M. Breysse, *Appl. Catal.*, Vol. **93** (1993) 163.
 3. G. C. Stevens, y T. Edmonds, en "Preparation of Catalysts II", (Eds. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs y G. Poncelet,), Elsevier, Amsterdam, 1979, 507.
 4. L.J. Feng, XG Li., DB. Dadyburjor., EL. Kugler., *J. Catal.* Vol. **190** (1) (2000) 1
 5. A.J. Bridgewater, R. Bursch y P.C.H. Mitchell, *Appl. Catal.*, Vol. **4** (1982) 267.
 6. M. Breysse, B.A. Bennett, D. Chadwick y M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim Belg.*, Vol. **90** (1981) 1271.
 7. H. Topsoe, B.S. Clausen, N. Topsoe y E. E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. **25** (1981) 1271.
 8. G. De la Puente, A. Gil, JJ. Pis, P. Grange, *Langmuir*, Vol. **15**(18) (1999) 5800.
 9. H. Topsoe, R. Candia, B. S. Clausen, S. Morup y H. Topsoe, *J. Catal.* Vol. **68** (1981) 453.
 10. G. Muralidhar, F.E. Massoth y J. Shabtai, *J. Catal.*, Vol. **85** (1984) 44.
 11. R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, "Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Vol. **127** (1999) 421.
 12. A.A. Spozhakina, N.G. Kostova, I.N. Yuchnovski, D.M. Shopov, T.M. Yurieva y T. Kh. Shochireva, *Appl. Catal.* Vol. **39** (1988) 333.
 13. M. Vrinat, C.G. Gachet y L. De Mourgues, in "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imelik, Elsevier, Amsterdam (1980) 213.
 14. D. Wang, J. H. Lunsford y M. P. Rosynek, *J. Catal.* Vol. **169** (1997) 347.
 15. M. Trombetta y G. Busca, *J. Catal.* Vol. **187** (1999) 521.
 16. K. Y. S. Ng y E. Gulari, *J. Catal.* Vol. **92** (1985) 340.
 17. I.E. Wachs, *Catal. Today*, Vol. **27** (1996) 437.
 18. J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse and M. Lacroix, *Appl. Catal.*,
-

Vol. **52** (1989) 211.

19. 17. . F.P. Daly, *J. Catal.*, Vol. **116** (1989) 600.

20. S. Damyanova, A. Spojakina K. Jiratova, *Appl. Catal. A: General*, Vol. **125** (1995) 257

21. J. Ramírez and A. Gutiérrez-Alejandre, *J. Catal.*, Vol. **170** (1997) 108.

22. C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Today*, Vol. **39** (1-2) (1997) 21.

23. M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harle, B. Jouguet, C. Leclercq, *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, Elsevier Vol. **127** (1999) 153.

24. M. P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, *Appl. Catal.*, Vol. **180**: (1-2) (1999) 53.

25. E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, M. Borque y A. López-Agudo, *Appl. Catal. A: General*, Vol. **165** (1997) 1.

26. J. Ramírez, L. Cedeño and G. Busca, *J. Catal.* Vol. **184** (1999) 59.

27. D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, *Proc. 9th Inter. Congr. Catal.*, M. S. Phillips and M. Ternan, Eds. Chemical Institute Canada, Ontario Vol. **4** (1988) 1460

28. I. E. Wachs, G. Deo, D. S. Kim, M. A. Vuurman y H. Hu., *New Frontiers in Catalysis*, Proceeding of the 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Hungary, (1993) 543.

29. L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown ad D.M. Hercules. *J. Phys. Chem.*, Vol. **85** (1981) 3700.

30. W. Grunert, E.S. Shpiro, R. Feldhaus, K. Anders, G.V. Antoshin and Kh. M. Minachev, *J. Catal.*, Vol. **107** (1987) 522.

31. A Iannibello, P.J Villa. and S Marengo, *Gazz. Chim. Ital.*, Vol. **109** (1979) 150-1.

32. P. Tittarelli, A Iannibello and P. L. Villa, *J. Solid State Chemistry*, Vol. **37** (1981) 95.

33. I.E. Wachs, C.C. Chersich and J.H. Hardenbergh, *App. Catal.*, Vol. **13** (1985), 335.

34. J.C Carver., I.E. Wachs and L.L. Murrell, *J. Catal.*, Vol. **100** (1986) 500.

35. J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via and Hardcastle F.D., *J. Phys. Chem.*, Vol. **91** (1987) 4014.

-
36. D. Vermaire and P. Van Berge *J. Catal.*, Vol. **116** (1989), 309.
 37. S. Chan, I.E. Wachs, L.L.Murrell and N.C. Dispenziere Jr., *J. Catal.*, Vol. **92** (1985) 1.
 38. HR. Reinhoudt, Y. Van de Meer, AM. Van der Kraan, AD. Van Langeveld y JA: Moulijn, *Fuel Processing Technology*, Vol. **61**: (1-2) (1999) 43.
 39. A. N. Starsev, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, Vol. **37** (1995) 353.
 40. R. J. H. Voorhoeve, J. C. M. Stuiiver, *J. Catal.*, Vol. **23** (1971) 228.
 41. A. L. Farragher, P. Cossee, Proc. 5th Int. Cong. Catal. Ed. J.W. Hightower, North Holland, Amsterdam, (1973) 1301.
 42. P. Ratnasamy, S. Silvasanker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. **22** (1980) 401.
 43. R.R. Chianelli, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* Vol. **26** (1984) 361.
 44. M. Daage y R.R. Chianelli, *J. Catal.*, Vol. **149** (1994) 414.
 45. A. C. Byrns, W.E. Bradley y M. E. Lee, *Ind. Eng Chem.*, Vol. **35** (1943) 1160.
 46. G. C. A. Schuit, B.C. Gates *AIChE Journal*, Vol. **19** (1973) 417.
 47. M. Dufaux, M. Che, C. Naccache, *CR Acad. Sci. Ser. C*, Vol. **268** (1969) 2255.
 48. F. E. Massoth, *J. Less Common Metals*, Vol. **54** (1977) 343.
 49. P. C. H. Mitchell, F. Trifiro, *J. Catal.*, Vol. **33** (1974) 350.
 50. V.H.J. de Beer, T. H. M. van Sint Fiet, GHAM van der Steen, A. C. Zwaga, G. C.A. Schuit, *J. Catal.*, Vol. **35** (1974) 297.
 51. R. J. H. Voorhoeve, *J. Catal.*, Vol. **23** (1971) 236.
 52. A. L. Farragher, Symp. on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis, ACS Meeting, New Orleans, (1977).
 53. G. Hagenbach, B. Delmon, *CR Acad. Sc. Paris, Serie C* t 273 (1971) 1489.
 54. G. Hagenbach, Ph. Courty, B. Delmon, *J. Catal.*, Vol. **31** (1973) 264.
 55. P. Grange, B. Delmon, *J. Less Common Metals*, Vol. **36** (1974) 353.
-

-
56. B. Delmon, *Bull. Soc. Chim Belg.* Vol. **88** (1979) 979.
57. D. Pirotte, J. M. Zabala, P. Grange, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, Vol. **90** (1981) 1239.
58. M. Karroua, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* Vol. **50** (1989) L5.
59. R. Candia, B.S. Clausen, H. Tøpsoe, Proc. 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis, Lisbon, Portugal (1984) 211.
60. R. Candia, J. Villadsen, N-Y. Tøpsoe, B. S. Clausen, H. Tøpsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, Vol. **93** (1984) 763.
61. H. Tøpsoe, B. S. Clausen, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, Vol. **26** (1984) 395.
62. H. Tøpsoe, B. S. Clausen, *Appl. Catal.*, Vol. **25** (1986) 273.
63. B. S. Clausen, S. Mørup, H. Tøpsoe, R. Candia, *J. de Physique*, Vol. **37** (1976) 249.
64. H. Tøpsoe, B. S. Clausen, R. Candia. C. Weivel, A. Mørup, *J. Catal.*, Vol. **68** (1981) 433.
65. L. Medici, R. Prins, *J. Catal.*, Vol. **163** (1996) 38.
66. M. de Boer, A. J. van Dillen, D. C. Koningsberger, J. W Geus, *J. Phys. Chem.*, Vol. **98** (1994) 7862.
67. L. S. Byskov, B. Hammer, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Tøpsoe, *Catal. Lett.*, Vol. **47** (1997) 177.
68. S. Harris y R.R. Chianelli, *J. Catal.*, Vol. **98** (1986) 17.
69. R. Thomas, V.H.J. De Beer and J.A. Moulijn, *Bull, Soc. Chim. Belg.*, Vol. **90** (1981) 1349.
70. P. J. C. Chappell., M.H. Kibel and B.G Baker., *J. Catal.*, Vol. **110** (1988) 139.
71. M.M., Ostromecki, L.J., Burcham, I. E. , Wachs, N. Ramani, J. G., Ekerdt, *J. Molec. Catal. A. Chemical*, Vol. **132** (1) (1998) 43.
72. M.M. Ostromecki, L. J. Burcham, I. E. Wachs, *J. Molec. Catal. A. Chemical*, Vol. **132** (1) (1998) 59.
73. R. Thomas, F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, J. Medema and V.H. De Beer, *J. Catal.*,
-

Vol. **61** (1980), 559.

74. L.L Murrell, D.C. Grenoble, R. T. K. Baker, E.B. Prestidge, S.C. Fung, R.R. Chianelli and S. P. Cramer, *J. Catal.*, Vol. **79** (1983) 203.

75. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, *J. Catal.* Vol. **90** (1984) 150.

76. S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, L. Wang, and W K. Hall, *J. Phys. Chem.*, Vol. **88** (1984) 5831.

77. F. Hilbrig, H. E. Göbel, H. Knözinger, H. Schmeltz, B. Lengeler, *J. Phys. Chem.*, Vol. **95** (1991) 6974.

78. Y. W. Chen, W. C. Hsu, C.S. Lin, B.C. Kang, S.T. Wu, T. J. Leu, J. C. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. **29** (1990) 1830.

79. R. Thomas, E.M. Van Oers, V. H. De Beer, J. Medema, and J. Moulijn, *J. Catal.*, Vol. **76** (1982) 241.

80. D. Ouafi, F. Mauge, J.C. Lavalley, E. Payen, S. Kasztelan, M. Houari, J. Grimblot and J.P. Bonnelle, *Catal. Today*, Vol. **4** (1988) 23.

81. P.J. Mangnus, A. Bos and J.A. Moulijn, *J. Catal.*, Vol. **146** (1994) 437.

82. E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet and Grimblot J., *J. Catal.* Vol. **147** (1994) 123.

83. J. Grimblot, L. Gengembre, A. D'Huysser, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.*, Vol. **52** (1990) 485.

84. P. J. Mangnus, A. Riezebos, A. D. Van Langeveld y J. A. Moulijn, *J. Catal.*, Vol. **151** (1995) 178.

85. G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti and F. Bregani, *Langmuir* Vol. **8** (1992) 1744.

86. M. A. Vuurman, I.E. Wachs and A.M. Hirt, *J. Phys. Chem.*, Vol. **95** (1991) 9928.

87. D. S. Kim *Catal. Today* Vol. **27** (1996)

88. J. R. Sohn, J. H. Bae, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. **17** (1) (2000) 86.

89. D. S. Kim, M. Ostromecki and I. E. Wachs, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, Vol. **106** (1996) 93.

-
90. B. Scheffer, J.J. Heijeinga and J.A. Moulijn, *J. Phys Chem.*, Vol. **91** (1987) 4752.
 91. B. Scheffer, P. Molhock and J.A. Moulijn, *Appl. Catal.*, Vol. **46** (1989) 11.
 92. C. Gachet, M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, M. Lacroix, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, J.C. Duchet, S. Hcusni, M. Lakhdar, M.J. Tillette, J. Bachelier, D. Cornet, P. Engelhard, C. Gueguen and H. Toulhoat, *Catal. Today*, Vol. **4** (1988) 7.
 93. T Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi y A. Ishihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. **1** (1999) 921.
 94. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori y K. Tanabe, *J. Catal.*, Vol. **69** (1981) 434.
 95. B. N. Srinivas, S.K. Maity, V.V.D.N. Prasad, M. S. Rana, M. Kumar, G.M. Dhar, T.S.R.P. Rao., Recent Advances. in Basic. and Applied Aspects of Industrial Catalysis, Vol. 113 (1998) 497.
 96. S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Today*, Vol. **45** (1-4) (1998) 293.
 97. JF. Zhu, YQ. Zhu, *Chin. J. Inorg. Chem.*, Vol. **15** (4) (1999) 429.
 98. A. Sahibed-Dine, B. Bouanis, K. Nohair, M. Bensitel, *Annales de Chimie-Science des Materiux*, Vol. **23** (1-2) (1998) 139.
 99. J. R. Grzechowiak, J. Rynkowski, I. Wereszczako-Zielinska, Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, Vol. 127 (1999) 337.
 100. L. Cedeño, J. Ramírez, A. López Agudo, M. Vrinat y R. López Cordero, en *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*, Eds. B. Delmon, G.F. Froment y P. Grange, Elsevier Science B.V. 1999, 369.
 101. Catalysis Science and Technology, Eds. John R. Anderson and Michel Boudart, Vol. 11, Springer Verlag, p. 183.
 102. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **60** (1938) 309.
 103. E.P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **73** (1951) 373.
 104. I. E. Wachs, in Characterization of Catalytic Materials, Materials Characterization Series, Surfaces, Interfaces, Thin Films. Ed. Butterworth-Heinemann. E.U. 1992.
 105. A. R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, Chapter 4, 5, Ed John Wiley & Sons, 1996.
-

-
106. B. E. Warren and J. Bischoff, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **21** (1938) 49.
107. E. F. Kaelble, *Handbook of X-ray*, Mac Graw Hill (1967), 10-1 a 10-5.
108. E. W. Nuffield, *X-Ray Diffraction Methods*, Ed. J. Wiley & Sons N. Y, 1966, p. 121.
109. G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca y V. Sánchez-Escribano, *J. Mater. Chem.*, Vol. **3**(12) (1993) 1239.
110. L. Yi, G. Ramis, G. Busca y V. Lorenzelli, *J. Mater. Chem.*, Vol. **4** (11) (1994) 1755.
111. W. N. Delgass, E. E. Wolf, *Catalytic Surfaces and Catalyst Characterization Methods*, p 215.
112. M. del Arco, C. Martín, V. Rives, V. Sánchez Escribano, G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, P. Malet. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. **89** (7) (1993) 1071.
113. D. Ouafi, F. Mauge, J. C. Lavalley, *Bull. Soc. Chim. France*, No. **3** (1989) 363.
114. G. Ramis, G. Busca y Vincenzo Lorenzelli, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. **153** (1987) 189.
115. G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, P. Forzatti, *Appl. Catal.* Vol. **64** (1990) 243.
116. N. Y. Topsøe y H. Topsøe, *J. Catal.*, Vol. **84** (1983) 386.
117. R. M. Edreva-Kardjieva, *Bulgarian Chemical Communications*, Vol. **25** (2) (1992).
118. D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled y E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B.*, Vol. **103** (1999) 630.
119. M. Che, F. Bozon-Verduraz, UV-Vis-NIR and EPR Spectroscopies, en *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Ed. VCH a Wiley Company, (1997) p. 641.
120. G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy, Principles, Methods and Applications*, Springer-Verlag, Berlin 1969.
121. N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, Vol. **24** (2) (1982) 233.
122. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Editor G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, E.U. 1978.
-

Referencias Bibliográficas

-
123. R. A. Barrio Paredes, Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico, Cuadernos del Instituto de Investigación de Materiales (3), UNAM, (1986) 11.
 124. J. C. Vedrine, en Physical Methods for the Characterization of Non Metals Catalysts. Serie Surface Properties and Catalysis by Non- Metals. Ed. J. P. Bonnell, B. Delmon y E. Derouane, D. Reidel Publishing Company, (1987) 197.
 125. J. Ramírez, P. Castillo A. Benítez, A. Vázquez D. Acosta y A. López-Agudo, *J. Catal.*, Vol. **158** (1996) 181.
 126. M. J. Yacamán, G. Díaz , A. Gómez, *Catal. Today*, Vol. **23** (1995) 161.
 127. A. K. Datye, D. J. Smith, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. **34** (1&2) (1992) 129.
 128. O. Yamaguchi, Y. Mukaida, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **72** (1989) 330.
 129. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976) 751.
 130. T. Ohsaka, F. Izumi, I. Fujiki, *Journal Raman Spectrosc.*, Vol. **7** (1978) 321.
 131. G. Busca, G. Ramis, L. M. Gallardo Amores, V. Sánchez Escribano, P. Piaggio, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. **90** (1994) 3181.
 132. G. D. Bond, J. Pérez Zurita, S. Flamerz, P. J. Gellings, H. Bosch, J. G. van Ommen, B. J. Kip, *Appl. Catal.*, Vol. **22** (1986) 36.
 133. D. N. Waters, *Spectrochim. Acta Part A*;, Vol. **50** (1995) 1833.
 134. K. Segawa and W.K. Hall, *J. Catal.*, Vol. **77** (1982) 221.
 135. A. Fernández, J. Leyrer, A. R. González Felipe, G. Munuera, H. Knözinger, *J. Catal.* Vol. **112** (1989) 489.
 136. G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R. J. Willey, *Langmuir*, Vol. **9** (1993) 1492.
 137. G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sánchez Escribano, G. Guidetti, *J. Catal.* Vol. **131** (1991) 167.
 138. G. Busca, H. Saussey, O. Saur, J. C. Lavalley, V. Lorenzelli, *Appl. Catal.* Vol. **14** (1985) 245.
 139. C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today*, Vol. **27** (1996) 497.
 140. H. Knözinger, H. Krietenbrink, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, Vol. **71** (1975) 2421.
-

-
141. C.U.I. Odenbrand, J. G. M. Brandin, G. Busca, *J. Catal.* Vol. 135 (1992) 505.
142. N. E. Tetiankov, V. N. Flimonov, *Kinet. Catal.*, Vol. 135 (1992) 505.
143. H. Knözinger, *Adv. Catal. Relat. Phenom.*, Vol. 25 (1976) 184.
144. J. M. Gallardo Amores, V. Sánchez Escribano, G. Busca, *J. Mater. Chem.* Vol. 5 (1995) 1245.
145. H. Bevan, S. V. Dawes, R. A. Ford, *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 13 (1958) 43.
146. R. H. French, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73 (1980) 477.
147. C. Dijkgraaf, J.P.G. Rousseau, *Spectrochim. Acta*, Vol. 24A (1968) 1213.
148. E. F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti, G. Petrini, *Catal. Lett.*, Vol. 16 (1992) 109.
149. H. P. Boehm, H. Knözinger, *In Catalysis, Science and Technology*, J. R. Anderson, M. Boudart, Eds., Springer Verlag, Berlín, Vol. 4 (1983) 39.
150. G. Busca, J. C. Lavalley, *Spectrochimica, Acta*, Vol. 42A (1986) 443.
151. W. S. Millaman, M. Crespín, A. C. Cirillo, S. Abdo, W. K. Hall, *J. Catal.* Vol. 60 (1979) 404.
152. A. A. Tsyganenko, D. V. Pozdnyakov, V. N. Kilimonov, *J. Molec. Struct.*, Vol. 29 (1975) 299.
153. K. Hadjiivanov, O. Sauer, J. Lamotte, J. C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, Vol. 187 (1994) 281.
154. G. Ramis, C. Cristiani, A. S. Elmi, P. L. Villa, G. Busca, *J. Mol. Catal.*, Vol. 61 (1990) 319.
155. M. Daturi, G. Busca, M. M. Borel, A. Leclaire, P. Piaggio, *J. Phys. Chem.*, Vol. 101 (1997) 4358.
156. J. Engweiler, J. Harf, A. Baiker, *J. Catal.*, Vol. 159 (1996) 259.
157. A. Ookubo, E. Kanazaki, K. Ooi, *Langmuir*, Vol. 6 (1990) 206.
158. K. T. Ng, D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* Vol. 80 (1976) 2094.
-

159. H. Windawi, F. Floyd, L. Ho, *Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wiley-Interscience, New York, Vol. **63** (1982) 156.
160. A. Gutiérrez-Alejandre, M. Trombetta, G. Busca, J. Ramírez, *Mic. Mat.*, Vol. **12**(1-3) (1997) 79.
161. F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, Vol. **83**, No. 12 (1979) 1612.
162. V. León, A Simplified Kerkhof-Moulijn Model for Dispersion Quantification from XPS Atomic Concentrations, INTEVEP, S.A. (1989) 31.
163. L. Portela, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, Vol. **37**(4) (1995) 699.
164. T. Halachev, P. Atanasova, Ch. L. Vladov, J. L. García Fierro, A. López Agudo, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, Vol. **105**, No.4-5 (1995) 219.
165. A. Benítez Patricio, Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid España (1992), 160.
166. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.* Vol. **13** (1984) 127.
-

APENDICE

A.1 CÁLCULOS EFECTUADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

A continuación, a manera de ejemplo se detallarán los cálculos realizados en la preparación de los catalizadores de W/Al-Ti(x) y NiW/Al-Ti(x) cuando x=0.10. Para las otras fracciones (x=0, 0.05, 0.5, 0.7, 0.9, 0.95 y 1.0) se sigue la misma secuencia de cálculo, los parámetros que varían son área superficial y volumen de poro.

Se requiere catalizadores de W soportados con una carga de 2.8 átomos de W/nm². Teniendo los siguientes datos del soporte.

Área superficial: 234 m²/g
Volumen de poro: 0.745 ml/g

realizando las siguientes operaciones:

$$\frac{2.8 \text{ átomos W}}{\text{nm}^2} * \frac{234 \text{ m}^2}{\text{g soporte}} * \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} * \frac{1 \text{ mol W}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} * \frac{1 \text{ g soporte}}{0.745 \text{ cc}} =$$

$$\frac{1.4601 \times 10^{-3} \text{ mol W}}{\text{cc}} * \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = \frac{1.4601 \text{ mmol W}}{\text{cc}}$$

La sal impregnante de W fue el metatungstato de amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀) cuyo peso molecular es 2956.22 g/gmol.

Para preparar 5 cc de la solución impregnante se realizan los siguientes cálculos:

$$5 \text{ cc} * \frac{1.4601 \text{ mmol W}}{\text{cc}} * \frac{1 \text{ mmol MTA}}{12 \text{ mmol W}} * \frac{2956.22 \text{ mg}}{1 \text{ mmol MTA}} * \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 1.7986 \text{ g MTA}$$

Por lo tanto se disuelven 1.7986 g de MTA en 5 cc de agua destilada. A continuación se calcularán los mililitros de solución impregnante para preparar cuatro gramos de catalizador:

$$\frac{0.745 \text{ cc}}{\text{g}} * 4\text{g} = 2.98 \text{ cc de solución impregnante}$$

Como se mencionó, todos los catalizadores se impregnaron con una cantidad de tungsteno correspondiente a una carga de 2.8 at de W/nm². La cantidad impregnada para cada catalizador como porcentaje en peso de WO₃ varía de acuerdo al área del soporte.

CATALIZADOR DE NiW/Al-Ti(0.1):

Para el promotor se requiere una relación atómica igual a:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{W}} = 0.30$$

Los cálculos efectuados para la preparación de la solución impregnante son los siguientes:

$$\frac{1.4601 \text{ mmol W}}{\text{cc}} * \frac{0.4285 \text{ mmol Ni}}{1 \text{ mmol W}} = 0.6256 \frac{\text{mmol Ni}}{\text{cc sol'n}}$$

La sal impregnante fue el nitrato de níquel hexa hidratado Ni(NO₃)₂ · 6H₂O y cuyo peso molecular es 291 g/gmol.

Para preparar 5 ml de solución:

$$5 \text{ cc} \times \frac{0.6256 \text{ mmol Ni}}{1 \text{ cc}} * \frac{1 \text{ mmol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mmol Ni}} * \frac{291 \text{ mg Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mmol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$= 910.32 \text{ mg} = 0.9103 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Por lo tanto se pesan 0.9103 g de Ni(NO₃)₂·6H₂O y se disuelven en 5 cc de agua destilada. Como se requiere preparar 2 gramos de catalizador:

$$\frac{0.745 \text{ cc}}{\text{g}} * 2\text{g} = 1.49 \text{ cc}$$

Entonces, se toman 1.49 cc de solución para la impregnación.

A.2. MODELO SIMPLIFICADO DE KERKHOF-MOULIJN (K-M)

El modelo de K-M considera que los catalizadores están generalmente constituidos de una fase soportada (llamada promotor) uniformemente distribuida en un material altamente poroso (llamado soporte) y se ha utilizado para evaluar la concentración de metal o de alguna fase depositada la cual forma una monocapa sobre el soporte ¹⁶².

En la figura 51 se presenta un diagrama de un catalizador real. Es fácil darse cuenta que las diferentes trayectorias de los electrones que pasan a través de la fase soporte o de la fase promotor se pueden considerar en el modelo de K-M el cual se muestra en la figura 52. El modelo de K-M, asume que los electrones dejan la muestra solamente en una dirección perpendicular a la superficie.

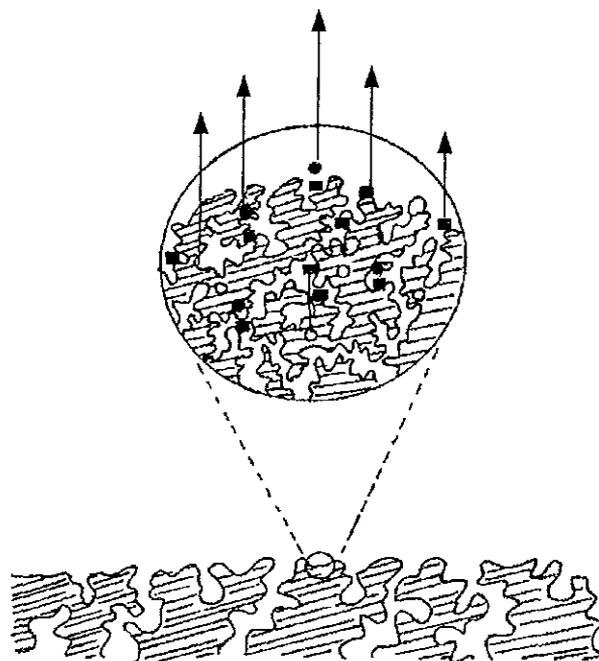


Figura 51.- Representación esquemática de un catalizador real.

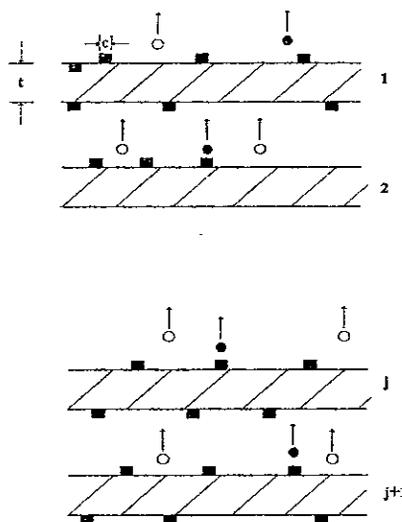


Figura 52.- Model de Kerkhof-Moulijn

En el modelo K-M el catalizador se caracteriza por dos parámetros: c , el tamaño de los cristales cúbicos (o aglomerados) de la fase promotor y t , el espesor de las hojas de la fase soporte. Este parámetro t puede estimarse a partir de la densidad (δ_s) y del área superficial (S_o) del soporte:

$$t = \frac{2}{\delta S_o} \quad (1)$$

El resultado central del modelo, es la relación de intensidades entre el promotor (I_p) y el soporte (I_s) (antes del analizador):

$$\frac{I_p}{I_s} = (p/s)_b \frac{\sigma_p \beta_1 (1 + e^{-\beta_2})(1 - e^{-\alpha_1})}{\sigma_s 2(1 - e^{-\beta_2}) \alpha_1} \quad (2)$$

Donde:

$(p/s)_b$ = Relación de concentraciones atómicas en el bulto del promotor y soporte

σ_p y σ_s = Sección eficaz del promotor y el soporte

$\beta_1 = t/\lambda_{ss}$

$$\beta_2 = t/\lambda_{ps}$$

λ_{ss} y λ_{ps} = Trayectoria libre media del electrón en el soporte y del promotor, pasando a través de la fase soporte.

$$\alpha_1 = c/\lambda_{pp}$$

λ_{pp} = Trayectoria libre media del electrón pasando a través de la fase promotor.

La ecuación (2) puede ser escrita (multiplicando y dividiendo por β_2).

$$\frac{I_p}{I_s} = (p/s)_b \frac{\sigma_p}{\sigma_s} \frac{t}{\lambda_{ss}} \frac{\lambda_{ps}}{t} \frac{\beta_2}{2} \frac{(1+e^{-\beta_2})}{(1-e^{-\beta_2})} \frac{1-e^{-\alpha_1}}{\alpha_1} \quad (3)$$

ó

$$\frac{I_p}{I_s} = (p/s)_b \frac{\sigma_p}{\sigma_s} \frac{\lambda_{ps}}{\lambda_{ss}} BC \quad (4)$$

donde

$$B = \frac{\beta_2}{2} \frac{1+e^{-\beta_2}}{1-e^{-\beta_2}} \quad (5)$$

sólo depende del espesor del soporte (t) y

$$C = \frac{1-e^{-\alpha_1}}{\alpha_1} \quad (6)$$

solamente dependen del tamaño del cristal (c)

Utilizando los porcentajes atómicos del promotor (P_p) y el soporte (P_s) podemos escribir:

$$\frac{P_p}{P_s} = (p/s)_b BC \quad (7)$$

Esta ecuación se puede utilizar directamente con las concentraciones atómicas XPS, calculadas como si fueran una mezcla homogénea en el tamaño de cristal y haciendo alguna consideración sobre las diferentes lambdas.

El límite de la monocapa corresponde cuando $C=1$, que es el caso de máxima dispersión de la fase soportada, donde se obtiene un espesor monoatómico. Es importante notar que sólo se obtiene una dimensión característica del modelo de K-M, así que el espesor monoatómico no implica dispersión atómica porque parches monoatómicos dan el mismo efecto en el modelo.

Para el cálculo de las concentraciones atómicas se hace uso de la siguiente expresión:

$$N_A = \frac{I_A}{\sigma_A \sqrt{Ec_A}} \quad (8)$$

donde:

N_A = Concentración atómica del elemento A

Ec = Energía Cinética

σ = Sección eficaz (Número de Scofield)

El cálculo de los porcentajes atómicos se realiza como sigue:

$$\% \text{ atómico} = \frac{N}{\sum N} \times 100 \quad (9)$$

A continuación se presenta un ejemplo de una secuencia de cálculo realizada para el catalizador NiW/Al-Ti(0.1):

Datos para $W_{4f}^{7/2}$:

Intensidad XPS = 104 064

$h\nu = 1487 \text{ eV}$

$EI = 35.41 \text{ eV}$

$\sigma = 5.48$

Por lo tanto

$$Ec = h\nu - EI = 1487 - 35.41 = 1451.59$$

Utilizando la Ec.(8) tenemos:

$$N_{W4f^{7/2}} = \frac{104064}{5.48\sqrt{1451.59}}$$

Al utilizar las mismas ecuaciones que en el caso anterior, tenemos:

Para $Ni_{2p}^{3/2}$:

Datos: Intensidad XPS = 20 480 $h\nu = 1487 \text{ eV}$ $EI = 855.31 \text{ eV}$
 $\sigma = 14.61$

$$E_c = 1487 - 855.31 = 631.69$$

$$N_{Ni_{2p}^{3/2}} = \frac{20480}{14.61\sqrt{631.69}} = 55.77$$

Para $Ti_{2p}^{3/2}$:

Datos: Intensidad XPS = 64 000 $h\nu = 1487 \text{ eV}$ $EI = 457.84 \text{ eV}$
 $\sigma = 5.22$

$$E_c = 1487 - 457.84 = 1029.16$$

$$N_{Ti_{2p}^{3/2}} = \frac{64000}{5.22\sqrt{1029.16}} = 382.18$$

Para O_{1s}

Datos: Intensidad XPS: 429 440 $h\nu = 1487 \text{ eV}$ $EI = 530.07 \text{ eV}$
 $\sigma = 2.93$

$$E_c = 1487 - 530.07 = 956.93$$

$$N_{O_{1s}} = \frac{429440}{2.93\sqrt{953.93}} = 4737.99$$

Para Al_{2p}

Datos: Intensidad XPS = 154 368

hν = 1487 eV

EI = 73.70 eV

σ = 0.537

$$E_c = 1487 - 73.30 = 1413.30$$

$$N_{Al} = \frac{154368}{0.5371\sqrt{1413.3}} = 7645.13$$

Para el cálculo de los porcentajes atómicos de cada elemento se hace uso de la ec. (9), procediendo de la siguiente manera:

$$\sum N = 498.42 + 55.77 + 382.18 + 4737.99 + 7645.13 = 13319.49$$

$$\% \text{ atómico } W_{4f^{7/2}} = \frac{498.42}{13319.49} * 100 = 3.7420$$

$$\% \text{ atómico } Ni_{2p^{3/2}} = \frac{55.77}{13319.49} * 100 = 0.4187$$

$$\% \text{ atómico } Ti_{2p^{3/2}} = \frac{382.18}{13319.49} * 100 = 2.8693$$

$$\% \text{ atómico } O_{1s} = \frac{4737.99}{13319.49} * 100 = 35.5718$$

$$\% \text{ atómico Al}_{2p} = \frac{7645.13}{13319.49} * 100 = 57.3980$$

Los porcentajes atómicos obtenidos al realizar los cálculos anteriores para el resto de los catalizadores NiW/Al-Ti(x) se presentan en la siguiente tabla:

Elemento	% atómico					
	x=0.00	x=0.10	x=0.50	x=0.70	x=0.95	x=1.00
W _{4f} ^{7/2}	1.3029	3.7420	5.1588	7.2701	6.9808	6.3322
Ni _{2p} ^{3/2}	0.5335	0.4187	0.6497	0.8255	0.4852	-
Ti _{2p} ^{3/2}	-	2.8693	16.3533	22.9269	38.0216	44.3683
O _{1s}	75.1393	35.5718	38.3549	41.6797	44.0806	49.2995
Al _{2p}	23.0243	57.3980	39.4 832	27.2978	10.4317	-

Los cálculos efectuados para la monocapa, utilizando el modelo de K-M simplificado, se presentan a continuación para el catalizador NiW/Al-Ti(0.1).

Tomando como referencia Al, a partir de la ec. (1) se tiene:

Datos: $S_0 = 200 \text{ m}^2/\text{g}$

$$\delta = 3.33 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{g}$$

$$t = \frac{2}{(3.33 \times 10^6)(200)} = 3.0 \times 10^9 \text{ m} = 3 \text{ nm}$$

Con este dato, se procede a calcular $\beta = t/\lambda$

$$\beta = \frac{3}{1.3} = 2.30$$

y de la ec. (5) se tiene:

$$B = \frac{2.3 (1 + e^{-2.3})}{2 (1 - e^{-2.3})} = 1.4063$$

para el caso de la monocapa $C=1$ (ec. 6), por lo tanto, de la ec. (7) se obtiene:

$$\frac{P_w}{P_{Al}} = (0.05185)(1.4063)(\cdot) = 0.0729$$

Al realizar las operaciones anteriores para el resto de los catalizadores se obtiene lo siguiente:

Catalizador	x=0.00	x=0.10	x=0.50	x=0.70	x=0.95	x=1.00
NiW/Al-Ti(x)						
W/Al	0.0709	0.0729	0.1222	0.2463	-	-
W/Ti	-	-	-	-	0.0678	0.0624

A.3. CÁLCULO DEL GRADO DE SULFURACIÓN, A PARTIR DE LOS DATOS OBTENIDOS POR HREM

A continuación se detalla el procedimiento utilizado para el cálculo del grado de sulfuración del catalizador NiW/Al-Ti(0.5). Para los demás catalizadores (0, 0.1, 0.7, 0.95 y 1) se realizó el mismo procedimiento.

A partir del modelo geométrico de Kaztalan para un cristal hexagonal de WS_2 ¹⁶⁶, se tienen las siguientes expresiones:

$$W_T = 3n^2 + 3n + 1$$

$$n = L/6.3$$

Donde: W_T = Número total de átomos de W
 n = Número de enlaces en el borde del hexágono
 L = Longitud promedio de los cristales de WS_2

Como $L = 37.37 \text{ \AA}$ entonces

$$n = \frac{37.37}{6.3} = 5.931$$

$$W_T = 3(5.931)^2 + 3(5.931) + 1 = 124.32 \text{ átomos de W sulfurado totales}$$

Sin embargo, como se midieron de las micrografías 278 cristalitas de WS_2 , entonces tenemos en la muestra de catalizador

$$W_{T50} = (124.32)(278) = 34560.96 \text{ átomos de W sulfurados}$$

Para obtener los átomos de W sulfurados por unidad de área, se debe dividir entre el área total de las micrografías en donde se contaron estos cristalitas, por lo tanto

$$\frac{\text{At. W sulfurados}}{\text{nm}^2} = \frac{34560.96}{25181.34} = 1.3725$$

Como sabemos que en nuestro catalizador tenemos (teóricamente) 2.8 at W/nm^2 , entonces

$$\frac{1.3725 \text{ At.de W sulfurados/nm}^2}{2.8 \text{ At.de W sulfurados/nm}^2} \times 100 = 49.01\%$$

El porcentaje anterior (49.01%) corresponde al % de sulfuración estimado a partir de los datos de HREM.
