

**CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ DE  $\gamma$  –ALÚMINA Y SU INTERACCIÓN  
CON Ni Y Mo MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

**YADY SENAYDA GARCIA CASTILLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2017**

**CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ DE  $\gamma$ -ALÚMINA Y SU INTERACCIÓN  
CON Ni Y Mo MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

**YADY SENAYDA GARCIA CASTILLO**

Proyecto de grado modalidad investigación presentado como requisito para optar  
por el título de Magister en Ingeniería de Materiales

**Director**

DANIEL RICARDO MOLINA VELASCO

Doctor en Química

**Codirector**

ALEXANDER GUZMÁN MONSALVE

Doctor en Catálisis

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2017**

## DEDICATORIA

*A mi madre, por su amor y apoyo sin límite.*

*A mis amigos de siempre, por estar.*

*A mis compañeros de laboratorio, por su ayuda en el momento oportuno.*

## **AGRADECIMIENTOS**

i) Programa nacional de investigación en energía y minería, Ecopetrol S.A., Colciencias, Universidad Industrial de Santander a través del contrato 403+2013 y del proyecto VIE 8821, al laboratorio de espectroscopía atómica y molecular (LEAM), y al Departamento de química Eugene Benneth en West Virginia University.

ii) Los profesores Daniel Ricardo Molina, Terry Gullion y Juan Carlos Poveda, y a Alexander Guzmán.

## CONTENIDO

|  | Pág. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN.....  | 16   |
| 1. MARCO TEÓRICO.....  | 20   |
| 1.1 LA GAMMA ALÚMINA ( $\gamma - Al_2O_3$ ).....   | 20   |
| 1.1.2 Superficie de la $\gamma - Al_2O_3$ .....  | 20   |
| 1.1.3 Acidez de Brønsted y Lewis.....  | 21   |
| 1.2 CATALIZADORES DE $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ .....   | 24   |
| 1.3 USO DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PARA CARACTERIZAR LA ACIDEZ.....                      | 26   |
| 1.3.1 La resonancia magnética nuclear de estado sólido.....                                      | 26   |
| 1.3.2 Interacciones del espín nuclear en sólidos.....  | 28   |
| 1.3.4 Experimento de eco de espín.....   | 31   |
| 1.3.5 Experimentos con giro al ángulo mágico y transiciones múltiple-cuánticas (MAS MQ).....     | 33   |
| 1.3.6 Estudio de los grupos hidroxilo por espectroscopia de RMN - $^1H$ .....                    | 34   |
| 1.3.7 Medición de la concentración de los grupos hidroxilo por espectroscopia de RMN $^1H$ ..... | 36   |
| 2. HIPÓTESIS.....  | 39   |
| 3. OBJETIVOS.....  | 39   |
| 3.1 OBJETIVO GENERAL.....  | 39   |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....   | 39   |
| 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....  | 40   |

|   |    |
|---|----|
| 4.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE $\gamma$ – <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> Y SU IMPREGNACIÓN CON ÓXIDOS METÁLICOS.....   | 40 |
| 4.2 DESHIDRATACIÓN DE LAS MUESTRAS.....   | 40 |
| 4.3 SECADO DEL SOLVENTE PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE LAS MOLÉCULAS SONDA .....  | 41 |
| 4.4 ATRAPAMIENTO DE LAS MOLÉCULAS SONDA DE LAS MUESTRAS Y ELIMINACIÓN DEL SOLVENTE.....   | 42 |
| 4.5 DESORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS SONDA A DIFERENTES TEMPERATURAS  | 42 |
| 4.6 MEDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS DE <i>RMN</i> .....  | 43 |
| 4.6.1 Experimentos de <i>RMN MAS</i> <sup>1</sup> H, <sup>27</sup> Al y <sup>31</sup> P.....  | 43 |
| 4.6.2 Eco de espín <sup>1</sup> H { <sup>27</sup> Al} con doble resonancia .....  | 44 |
| 4.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LA $\gamma$ – <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....   | 44 |
| 4.7.1 Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno.....  | 44 |
| 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN .....   | 45 |
| 5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE $\gamma$ – <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> CON Y SIN IMPREGNACIÓN DE <i>Ni</i> y <i>Mo</i> POR <i>RMN</i> .....  | 45 |
| 5.1.1 Experimentos de <i>RMN MAS</i> de eco de espín <sup>1</sup> H { <sup>27</sup> Al} con doble resonancia. ....  | 45 |
| 5.1.1.4 Grupos hidroxilo unidos a hidrógenos .....  | 49 |
| 5.1.2 Experimentos de <i>RMN MAS</i> <sup>1</sup> H. ....   | 50 |
| 5.1.3 Experimentos de <i>RMN MAS</i> <sup>27</sup> Al y <i>RMN MAS</i> 3Q <sup>27</sup> Al.....   | 55 |
| 5.2 ESTRUCTURA DE LOS SITIOS ÁCIDOS DE <i>BRÖNSTED</i> Y <i>LEWIS</i> PRESENTES EN LA $\gamma$ – <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> CON Y SIN IMPREGNACIÓN DE <i>Ni</i> y <i>Mo</i> MEDIANTE LA ADSORCIÓN DE <i>TPPO</i> Y <i>RMN</i> ..... | 61 |

|  |    |
|--|----|
| 5.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTERACCIÓN DE LOS SITIOS<br>ÁCIDOS DE <i>BRÖNSTED</i> Y <i>LEWIS</i> PRESENTES EN LA $\gamma$ – <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> CON Y SIN<br>IMPREGNACIÓN DE <i>Ni</i> y <i>Mo</i> MEDIANTE LA ADSORCIÓN DE TPPO Y <i>RMN</i> .. | 65 |
| 6. CONCLUSIONES .....  | 73 |
| 7. RECOMENDACIONES.....  | 74 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA.....   | 75 |
| 9. ANEXOS.....   | 87 |

## LISTA DE TABLAS

Pág.

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1. Asignación de los grupos hidroxilo superficiales de la $\gamma - Al_2O_3$ unidos a aluminios para los planos (100) y (110). Modificado de Digne, 2002. ....  | 23 |
| Tabla 2. Principales grupos $Al - OH$ y asignaciones por $RMN\ ^1H\ ^{17}$ . ....   | 35 |
| Tabla 3. Parámetros de los experimentos de $RMN\ MAS\ ^1H, ^{27}Al$ y $^{31}P$ . ....   | 43 |
| Tabla 4. Asignación de desplazamientos químicos a diferentes tiempos $\tau_r$ para los diferentes entornos de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la $\gamma - Al_2O_3$ mediante el experimento eco de espín $^1H\ \{^{27}Al\}$ con doble resonancia. .... | 46 |
| Tabla 5. Asignación y concentración de los grupos $OH$ presentes en $\gamma - Al_2O_3$ (Precursor Boehmita). ....   | 50 |
| Tabla 6. Concentración de los tipos de grupos $OH$ y de los sitios ácidos de <i>Brönsted</i> presentes en los catalizadores $\gamma - Al_2O_3, Mo/\gamma - Al_2O_3, NiMo/\gamma - Al_2O_3$ . ....   | 54 |
| Tabla 7. Desplazamiento químico isotrópico ( $\delta CS$ ), producto cuadrupolar ( $PQ$ ), parámetro de asimetría ( $\eta$ ) y constante de acoplamiento cuadrupolar ( $CQ$ ) para el experimento $RMN\ MAS\ 3Q\ ^{27}Al$ para los catalizadores. ....                | 59 |
| Tabla 8. Desplazamientos químicos de los sitios ácidos <i>Brönsted</i> y de <i>Lewis</i> obtenidos mediante de $RMN\ MAS\ CP\ ^{31}P$ de <i>TPPO</i> adsorbida en los catalizadores. ....   | 64 |
| Tabla 9. Desplazamientos químicos de los sitios ácidos <i>Brönsted</i> y de <i>Lewis</i> obtenidos mediante de $RMN\ MAS\ CP\ ^{31}P$ de <i>TPPO</i> adsorbida a $300^\circ C$ en los catalizadores. ....   | 70 |

## LISTA DE FIGURAS

|   | Pág. |
|---|------|
| Figura 1. Modelo estructural de espinela defectuosa para la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>25</sup> .....  | 21   |
| Figura 2. Densidad electrónica neta para los diferentes tipos de grupos $\text{OH}$ <sup>24</sup> . Se muestran aluminios con coordinación tetraédrica en color verde, con coordinación octaédrica en color amarillo, oxígenos en color rojo e hidrógenos en color morado. .... | 22   |
| Figura 3. Modelos estructurales de catalizadores de hidrotratamiento. <i>Modificado de Topsøe 1996</i> <sup>3</sup> .....   | 25   |
| Figura 4. Esquema de los intervalos de manipulación en un experimento de eco de espín típico <sup>50,51</sup> . ....  | 32   |
| Figura 5. Secuencia de pulso y vías de transferencia de las transiciones para un MAS 3Q Z-filter en el diagrama de niveles para un núcleo de espín 5/2 <sup>52</sup> . ....   | 33   |
| Figura 6. Deconvolución del espectro de RMN MAS <sup>1</sup> H con 7 picos Gaussiana/Lorentziana para el catalizador $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Precursor Boehmita).....   | 51   |
| Figura 7. Espectros de RMN MAS - <sup>1</sup> H de los catalizadores $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ con precursor a. pseudoboehmita y b. Boehmita. ....  | 52   |
| Figura 8. Espectro de RMN MAS <sup>27</sup> Al para los diferentes catalizadores. ....  | 55   |
| Figura 9. Espectro de RMN MAS 3Q <sup>27</sup> Al para la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (precursor Pseudoboehmita). (*) Bandas secundarias de giro. ....   | 57   |
| Figura 10. Trazas en la dimensión isotrópica del experimento RMN MAS 3Q <sup>27</sup> Al para la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (precursor Pseudoboehmita). 1. Aluminio con coordinación tetraédrica. 2. Aluminio con coordinación octaédrica. ....                           | 59   |
| Figura 11. Experimentos de RMN MAS CP <sup>31</sup> P de TPPO adsorbida a 150°C en $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (precursor Boehmita). (*) Bandas secundarias de giro. ....         | 61   |

|  |    |
|--|----|
| Figura 12. Experimentos de <i>RMN MAS CP<sup>31</sup>P</i> de <i>TPPO</i> adsorbida en $\gamma - Al_2O_3$ , <i>Mo</i> / $\gamma - Al_2O_3$ y <i>NiMo</i> / $\gamma - Al_2O_3$ (precursor Pseudoboehmita). (*) Bandas secundarias de giro. ....         | 62 |
| Figura 13. Experimentos de <i>RMN MAS CP<sup>31</sup>P</i> de <i>TPPO</i> adsorbida a 300°C en $\gamma - Al_2O_3$ , <i>Mo</i> / $\gamma - Al_2O_3$ y <i>NiMo</i> / $\gamma - Al_2O_3$ (precursor Boehmita). (*) Bandas secundarias de giro. ....       | 66 |
| Figura 14. Experimentos de <i>RMN MAS CP<sup>31</sup>P</i> de <i>TPPO</i> adsorbida a 300°C en $\gamma - Al_2O_3$ , <i>Mo</i> / $\gamma - Al_2O_3$ y <i>NiMo</i> / $\gamma - Al_2O_3$ (precursor Pseudoboehmita). (*) Bandas secundarias de giro. .... | 68 |
| <b>Figura 15.</b> Experimentos de <i>RMN MAS CP<sup>31</sup>P</i> de <i>TPPO</i> adsorbida a 150, 300, 350 y 400°C en $\gamma - Al_2O_3$ (precursor Pseudoboehmita). (*) Bandas secundaria de giro. ....   | 71 |

## LISTA DE ANEXOS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| Anexo A. Cálculos teóricos para la síntesis de los catalizadores .....              | 87          |
| Anexo B. Espectros del experimento eco de espín .....                               | 91          |
| Anexo C. Espectros cuantitativos del experimento <i>RMN MAS <sup>1</sup>H</i> ..... | 96          |
| Anexo D. Espectros del experimento <i>RMN MAS 3Q <sup>27</sup>H</i> .....           | 96          |

## RESUMEN

**TÍTULO: CARACTERIZACIÓN DE LA ACIDEZ DE  $\gamma$ -ALÚMINA Y SU INTERACCIÓN CON Ni Y Mo MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR\***

**AUTOR:** García Castillo, Yady Senayda\*\*

**PALABRAS CLAVES:** RMN,  $\gamma$ -alúmina, acidez, fuerza ácida.

**DESCRIPCIÓN:** En los procesos de refinación de crudo como hidrocraqueo e hidrotratamiento se emplea catálisis heterogénea donde la gamma alúmina sirve como soporte de fases de óxidos metálicos de molibdeno y níquel, el desempeño catalítico de estos catalizadores está determinado por la estructura y propiedades ácidas. Fueron sintetizados catalizadores a partir de dos precursores de alúmina, boehmita y pseudoboehmita. Se analizó el cambio estructural y el efecto en la acidez generados por la impregnación de cada fase metálica utilizando los experimentos de RMN MAS, eco de espín y 3Q. Posteriormente se adsorbió en la superficie de los catalizadores el óxido de trifenilfosfina a diferentes temperaturas y se midió el experimento de RMN CP 31P para determinar la fuerza ácida de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis. El protocolo implementado permitió estudiar los cambios estructurales generados por la impregnación de las fases metálicas y la acidez de los catalizadores. Se observó que el óxido de molibdeno aumenta la distorsión de los entornos del aluminio mientras que el óxido de níquel la disminuye. Se determinó que los catalizadores sintetizados a partir de Pseudoboehmita tienen mejores propiedades ácidas, comparados con los preparados a partir de Boehmita. También, se observó que a medida que aumentaba la temperatura de adsorción de la trifenilfosfina esta ocupó los sitios ácidos de fuerza ácida media y baja, preferencialmente.

---

\*Proyecto de grado en investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dr. Daniel Ricardo Molina Velasco. Codirector: Dr. Alexander Guzmán Monsalve.

## ABSTRACT

**TITLE:** CHARACTERIZATION OF ALUMINA ACIDITY AND ITS INTERACTION WITH NICKEL AND MOLYBDEN THROUGH NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE\*

**AUTHORS:** García Castillo, Yady Senayda\*\*

**KEYWORDS:** Degree project, format document, writing guide, ethics for authors

**DESCRIPTION:** In crude oil refining processes such as hydrocracking and hydrotreating heterogeneous catalysis is used where gamma alumina serves as a support for molybdenum and nickel metal oxide phases, the catalytic performance of these catalysts is determined by the structure and acid properties. Catalysts were synthesized from two precursors of alumina, boehmite and pseudoboehmite. The structural change and the effect on the acidity generated by the impregnation of each metal phase were analyzed using MAS NMR, spin echo and 3Q experiments. Subsequently, the triphenylphosphine oxide was adsorbed on the surface of the catalysts at different temperatures and the CP 31P NMR experiment was measured to determine the acidic strength of the Brönsted and Lewis acid sites. It was determined that the catalysts synthesized from Pseudoboehmite have better acidic properties compared to those prepared from Boehmite. Also, it observed that with increasing temperature the adsorption is occupied trifenilfostina acid sites medium and low acid strength preferentially.

---

\*Degree research project

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Adviser: Ph.D. Daniel Ricardo Molina Velasco. Coadviser: Ph.D. Alexander Guzmán Monsalve.

## INTRODUCCIÓN

Algunos procesos de refinación de fracciones del petróleo como los de hidrotratamiento e hidrocrackeo utilizan catálisis heterogénea donde la gamma alúmina ( $\gamma - Al_2O_3$ ) se emplea como soporte catalítico de fases metálicas, las cuales saturan hidrocarburos y remueven *S*, *N*, *O* y metales como *Ni* y *V*<sup>1-3</sup>. Sin embargo, debido a la alta complejidad de las corrientes de entrada al proceso, se generan reacciones secundarias que promueven la formación de coque y la neutralización de los sitios ácidos principalmente por la acción de compuestos nitrogenados, ocasionando la desactivación del catalizador y aumentando las emisiones al ambiente<sup>1,4</sup>.

La  $\gamma - Al_2O_3$  es uno de los soportes de mayor uso industrial no sólo por su costo relativamente bajo respecto a materiales más especializados como las zeolitas, sino también por presentar propiedades catalíticas intrínsecas<sup>5</sup>. La estructura de la  $\gamma - Al_2O_3$  es similar a la de una espinela cúbica defectuosa, con defectos estructurales sobre la superficie lo que permite la estabilización de las fases metálicas soportadas, las cuales posteriormente son sulfuradas para obtener la fase catalíticamente activa. La dispersión y composición de esta fase depende de su interacción con la superficie ácida de la  $\gamma - Al_2O_3$ . Para la sulfuración de los óxidos de molibdeno ( $MoO_3$ ) y níquel ( $NiO$ ), se han propuesto modelos de  $Ni - Mo - S$  para describir esta interacción y analizar su influencia en el rendimiento catalítico, aunque estos modelos aún son objeto de estudio<sup>3,6</sup>.

Una característica de gran interés de los catalizadores sólidos es la acidez, porque esta determina en gran medida el desempeño catalítico. La caracterización de la acidez se realiza bien sea por la observación directa de los grupos hidroxilo ácidos utilizando espectroscopía de *IR* y/o *RMN MAS* <sup>1</sup>*H* o a través de la absorción de moléculas sonda seguido de una técnica analítica o un método espectroscópico como calorimetría, desorción térmica, *IR* o *RMN*<sup>7</sup>. Se han identificado por *IR* tres

tipos de grupos hidroxilo en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ , hidroxilos terminales, de puente doble y de puente triple. No obstante, esta asignación tiene limitaciones, algunas bandas encontradas en los espectros presentan una subestructura, conformada por más de un componente, que no es tomada en cuenta en los análisis<sup>6,8</sup>.

Diferentes experimentos de *RMN* en estado sólido en una y dos dimensiones se han utilizado para el estudio de la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ : giro al ángulo mágico (*MAS*, por sus siglas en inglés), polarización cruzada (*CP*, por sus siglas en inglés), eco de espín (*Spin-echo*, del inglés), multi-cuántico (*MQ*, por sus siglas en inglés), coherencia multicuántica heteronuclear dipolar (*D-HMQC*; por sus siglas en Inglés), entre otros<sup>5,9-12</sup>. El experimento más empleado es el *MAS*, el cual requiere que la  $\gamma - Al_2O_3$  sea deshidroxilada a una temperatura superior a 250°C para reducir la complejidad del análisis del espectro, sin embargo las señales de los grupos hidroxilo aparecen superpuestas y la asignación de los diferentes entornos de los grupos *OH* implica la deconvolución del espectro. La asignación de las especies de *Al* a través del experimento *MAS* es realizable debido a que este posee un mayor rango espectral que el  $^1H$ , pero las señales se ensanchan por las interacciones cuadrupolares de segundo orden, las cuales tampoco son eliminadas al utilizar experimentos como *CP* o *eco de espín*<sup>9,13,14</sup>. Sin embargo, los experimentos multi-cuánticos como el de triple (*3Q*; por sus siglas en inglés) eliminan las interacciones cuadrupolares de segundo orden y provee información sobre el entorno del *Al*<sup>11,15</sup>. Por otra parte, la manipulación de las interacciones heteronucleares entre el aluminio y los protones a través del experimento *D-HMQC*, ha permitido distinguir tres tipos de grupos hidroxilo unidos a aluminios de diferente coordinación, los cuales dejan de manifiesto la existencia de varios ambientes<sup>5</sup>. Se ha propuesto que un modelo apropiado para describir la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  debe contar con al menos siete ambientes de grupos hidroxilo<sup>10,16</sup>.

Las moléculas sonda contienen elementos con electrones desapareados (*N, O, P*, etc.) y son comúnmente usadas el amoníaco, la piridina y las fosfinas<sup>7</sup>. Las moléculas sonda con fósforo, tales como la trimetilfosfina (*TMP*, por sus siglas en inglés) y los óxidos de trialquilfosfinas o triarilfosfinas como: el óxido de timetilfosfina (*TMPO*, por sus siglas en inglés), oxido de terbutilfosfina (*TBPO*, por sus siglas en inglés) y oxido de trifenilfosfina (*TPPO*, por sus siglas en inglés), presentan ventajas puesto que el fósforo tiene un espín nuclear de  $\frac{1}{2}$ , una abundancia natural del 100% y un amplio rango de desplazamientos químicos (>650 ppm). Es preferible la utilización de óxidos de trialquilfosfina frente a la *TMP* para estudiar la acidez de tipo *Brønsted* porque el cambio en el desplazamiento químico es directamente proporcional a la fuerza ácida del catalizador<sup>17</sup>.

La *RMN* ha sido utilizada para el estudio de los catalizadores utilizados en la refinación del petróleo como *NiMo/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* y se ha observado una disminución en la concentración de los grupos hidroxilo presentes en la *γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* luego de la impregnación de los óxidos de *Ni* y *Mo*<sup>18</sup>. El experimento *RMN* <sup>95</sup>*Mo* de oxomolibdatos y polioxomolibdatos utilizado para caracterizar las especies de molibdeno adsorbidas sobre la *γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* permitió identificar las fases *MoO<sub>3</sub>* y óxido de aluminio-Molibdeno (*Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)*)<sup>19</sup>. Sin embargo, el estudio de los catalizadores *NiMo/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* por *RMN* ha sido limitado debido a que las líneas de resonancia se ensanchan por la naturaleza paramagnética de los iones de molibdeno (*Mo*) y de níquel (*Ni*)<sup>20,21</sup>.

En este sentido, comprender la estructura y las propiedades ácidas de la *γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* y de los catalizadores *NiMo/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* permitirá acelerar el diseño de nuevos materiales y mejorar los existentes para obtener combustibles de mayor calidad acorde a las necesidades de la industria, reduciendo los problemas de desactivación del catalizador y por tanto, el nivel de emisiones. Este trabajo se enfocó en caracterizar

la estructura cristalina y la acidez de la  $\gamma - Al_2O_3$ , su interacción con  $MoO_3$  y  $NiO$  utilizando los experimentos de *RMN MAS*, *CP*, *eco de espín* y *3Q*.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 LA GAMMA ALÚMINA ( $\gamma - Al_2O_3$ )

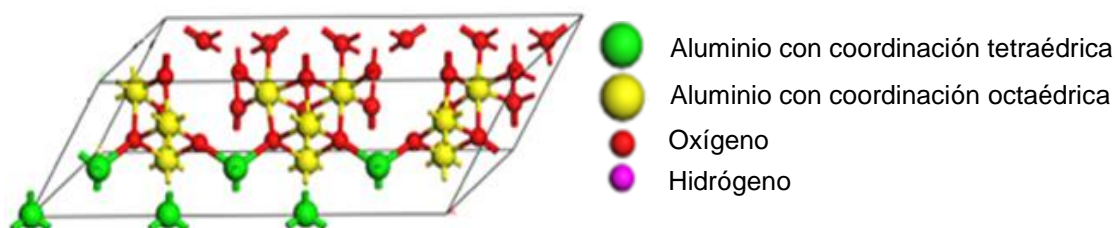
La  $\gamma - Al_2O_3$  es una estructura polimórfica de la alúmina ( $Al_2O_3$ ) y se puede obtener a partir la deshidratación térmica de la Boehmita a temperaturas superiores a  $450^\circ C$ <sup>22</sup>. Esta es comúnmente utilizada en la industria como catalizador y soporte catalítico de especies metálicas ya que presenta resistencia mecánica y térmica a las temperaturas de reacción, un tamaño de poro que admite la difusión de los reactivos y a sus propiedades catalíticas intrínsecas como la acidez de *Brönsted* y *Lewis*<sup>24</sup>.

**1.1.2 Superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ .** Como resultado de simulaciones y estudios experimentales, se ha propuesto que la estructura de la  $\gamma - Al_2O_3$  es similar a una espinela cúbica defectuosa (Fig. 1). Debido a los defectos presentes en el volumen de la estructura de la  $\gamma - Al_2O_3$ , la superficie presenta vacancias catiónicas o deficiencia de cargas generadas en los intersticios de las unidades de aluminio tetraédrico ( $Al_{IV}$ ), pentaédrico ( $Al_V$ ) y octaédrico ( $Al_{VI}$ )<sup>10</sup>. Las vacancias catiónicas son compensadas por grupos hidroxilo, los cuales son sitios activos o precursores de estos, en un gran número de reacciones catalíticas<sup>8</sup>.

Los grupos hidroxilos superficiales se dividen en dos tipos, los aislados y los unidos a hidrógenos. Los grupos hidroxilos aislados se clasifican de acuerdo al número de sitios catiónicos a los cuales el oxígeno está unido. Si un grupo *OH* está enlazado a un sitio superficial es designado como hidroxilo *tipo I*. Cuando el oxígeno está conectado simultáneamente a dos sitios superficiales, se consideran de *tipo II*. Dependiendo de la estructura de la superficie, los grupos hidroxilo pueden estar enlazados a más de dos átomos superficiales, el tipo de *OH* esta dado entonces por el

número de sitios superficiales a los que está conectado. En cuanto a los grupos hidroxilos superficiales unidos a un hidrógeno, estos se generan cuando el átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo forma un débil enlace con átomos de oxígeno o con otro grupo hidroxilo vecino presente en el sólido durante el proceso de deshidroxilación<sup>8</sup>.

**Figura 1.** Modelo estructural de espinela defectuosa para la  $\gamma - Al_2O_3$ <sup>25</sup>.



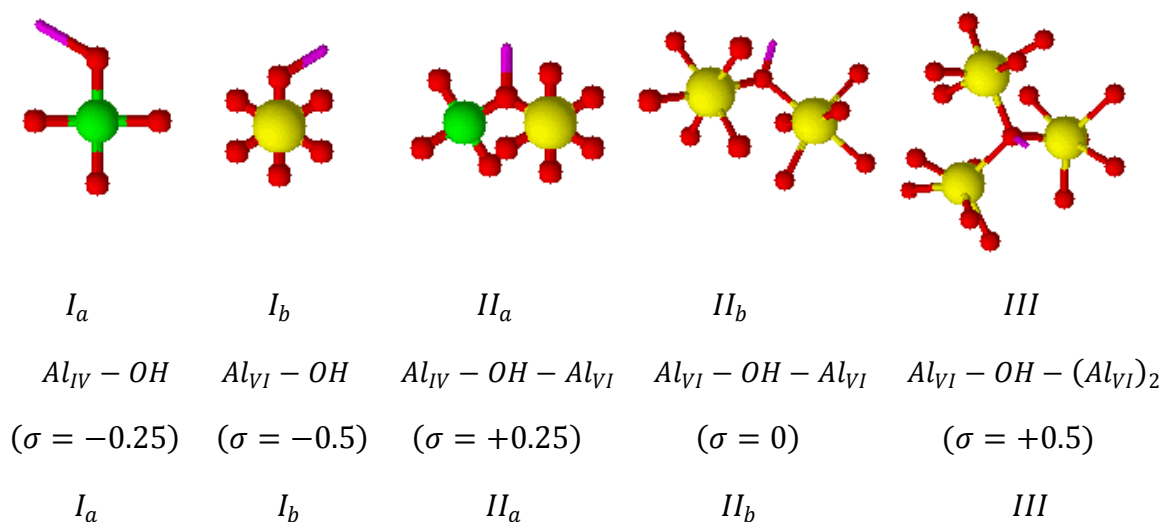
La superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  es descrita por los planos (100), (110) y (111) donde el plano (100) predomina con el 74%, mientras que, en una menor proporción se encuentran los planos (110) y (111) con el 16% y 10%, respectivamente. Aunque también se propone que el plano (110) envuelve el 83% del área total, seguido por plano (100) con el 17%. En la práctica, la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  se representa por los plano (100) y (110)<sup>26</sup>. Dado que el área superficial de la  $\gamma Al_2O_3$  es del orden de 150 - 250 m<sup>2</sup>/g, los sitios catalíticamente activos (sitios ácidos de *Brönsted* y *Lewis*) se distribuyen principalmente en esta.

**1.1.3 Acidez de *Brönsted* y *Lewis*.** La superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  está conformada por cationes que actúan como aceptores de pares de electrones o sitios ácidos de *Lewis* y por grupos hidroxilo que pueden donar protones y actuar como sitios ácidos de *Brönsted*<sup>8</sup>.

El estudio de los grupos hidroxilo en la  $\gamma - Al_2O_3$  es de gran importancia debido a que la superficie ácida determina las propiedades y el desempeño catalítico del sólido<sup>23,24,27-30</sup>. *Knözinger y Ratnasamy*, mediante espectroscopia infrarroja, propusieron un modelo con cinco ambientes de grupos hidroxilo para describir la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ . Los dos primeros, corresponden a grupos hidroxilos tipo *I* terminales, donde el grupo *OH* está unido a un aluminio de coordinación tetraédrica ( $I_a$ ) o a un aluminio de coordinación octaédrica ( $I_b$ ). Los otros entornos fueron propuestos para grupos hidroxilos tipo *II* o de puente doble, donde el grupo *OH* está unido a dos aluminios de coordinación octaédrica ( $II_a$ ) o a un aluminio de coordinación octaédrica y otro de coordinación tetraédrica ( $II_b$ ). Al mismo tiempo, se identificó un grupo hidroxilo tipo *III* o de puente triple, el cual está conformado por un grupo *OH* unido a tres aluminios de coordinación octaédrica (*III*)<sup>27</sup>. Dependiendo de la coordinación y del número de átomos de aluminio vecinos al grupo hidroxilo, las bandas estudiadas por *IR* exhibieron distintas densidades electrónicas ( $\sigma$ ) y fue planteado que la acidez de *Brönsted* disminuye en el orden  $III > II_a > II_b > I_a > I_b$ <sup>31</sup>. En la Fig. 2 se muestran los diferentes tipos de grupos *OH* y su respectiva densidad electrónica<sup>6</sup>. *Tsyganenko y Filimonov* adicionaron un sexto entorno, asignado a un grupo hidroxilo tipo *III* o de puente triple unido a un aluminio de coordinación octaédrica y dos aluminios de coordinación tetraédrica<sup>32</sup>. También, se han realizado simulaciones utilizando la teoría del funcional de densidad (*DFT*; por sus siglas en inglés) con el fin de proponer diferentes tipos de grupos hidroxilo sobre los planos cristalinos (100) y (110), los cuales representan las superficies de la  $\gamma - Al_2O_3$  (Tabla 1)<sup>33</sup>.

La acidez de *Lewis* se deriva de los sitios  $Al^{3+}$  presentes en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  donde el átomo de aluminio presenta una geometría trigonal o pentaedra, asociado con un sitio básico de *Lewis*  $AlO^-$  adyacente. Las especies  $Al^{3+}$  y  $AlO^-$  se forman durante los procesos de deshidroxilación con cargas separadas debido a la tensión estérica y el carácter iónico del aluminio. También hay algunos grupos muy reactivos (sitios defectuosos) con múltiples vacancias ( $Al^+$ ) y múltiples grupos  $AlO^-$ , que tienen muy alta acidez y basicidad de *Lewis*, respectivamente<sup>31</sup>.

**Figura 2.** Densidad electrónica neta para los diferentes tipos de grupos  $\text{OH}^{24}$ . Se muestran aluminios con coordinación tetraédrica en color verde, con coordinación octaédrica en color amarillo, oxígenos en color rojo e hidrógenos en color morado.



**Tabla 1.** Asignación de los grupos hidroxilo superficiales de la  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  unidos a aluminios para los planos (100) y (110). Modificado de Digne, 2002.

| Tipo de grupo Al-OH <sup>(a)</sup>   | Plano        |
|--------------------------------------|--------------|
| $HO - \mu^1 - Al_{IV}$               | (110)        |
| $HO - \mu^1 - Al_{VI}$               | (100)        |
| $HO - \mu^1 - Al_V$                  | (110)        |
| $HO - \mu^2 - (Al_V, Al_n)$          | (110)        |
| $HO - \mu^3 - (Al_{VI}, Al_n, Al_n)$ | (100)        |
| $H_2O - \mu^1 - Al_n$                | (100), (110) |

(a)  $Al_n$ : Aluminios de coordinación tetraédrica, pentaédrica u octaédrica.

## 1.2 CATALIZADORES DE $NiMo/\gamma - Al_2O_3$

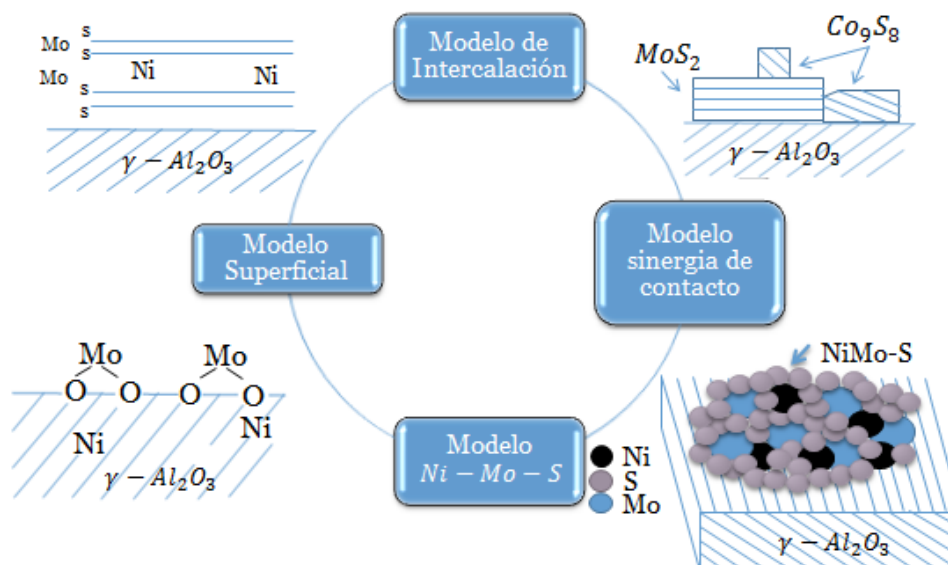
Los catalizadores  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  son preparados por impregnación del soporte poroso, en este procedimiento la  $\gamma - Al_2O_3$  es puesta en contacto con una solución acuosa, de uno o más compuestos metálicos. Luego, el soporte con las sales impregnadas es secado y el catalizador activado térmicamente. Durante el secado y la calcinación se generan los óxidos  $MoO_3$  y  $NiO$ .

En la impregnación del  $Mo$  y del  $Ni$  influyen características como el pH y la concentración. En los sólidos calcinados a 500 °C la dispersión del  $Mo$  es máxima cuando el pH de solución de impregnación es de 5.5. Las especies adsorbidas de molibdeno interactúan fuertemente con el soporte y forman una monocapa de óxido de  $Mo$ . Durante la impregnación del  $Ni$ , los iones de  $Ni^{2+}$  pueden migrar dentro del soporte por afinidad por los sitios vacantes  $Al^{3+}$  de la  $\gamma - Al_2O_3$  disminuyendo la probabilidad de que este interactúe con el  $Mo$  y funcione como promotor. Una manera de regular la interacción entre la  $\gamma - Al_2O_3$  y los iones de  $Ni^{2+}$  es adicionando un agente competidor de sitios, como el ácido cítrico, para controlar la distribución del catalizador por competencia por sitios de adsorción sobre la superficie del soporte. Para favorecer la formación de los complejos iónicos acuosos que dan lugar a la formación del  $NiO$ , el pH de la solución de impregnación se debe mantener en un valor de 5<sup>3,34-36</sup>.

La información estructural sobre los catalizadores de hidrotratamiento ha sido interpretada con base en los modelos de monocapa, el de intercalación, el de sinergia de contacto y el modelo  $Co(Ni) - Mo - S$  (Fig. 3). Este último, es el más aceptado actualmente. En los catalizadores de  $Mo$  soportados en  $\gamma - Al_2O_3$  se encuentran presentes dos especies: una monocapa (*tipo I*  $Co(Ni) - Mo - S$ ) de especies de  $Mo$  que interactúan fuertemente con el soporte y una bicapa (*tipo II*  $Co(Ni) - Mo - S$ ) de especies con muy pequeña interacción con el soporte. Cuando se impregna el  $Mo$  este interactúa con la superficie de grupos  $OH$  de la  $\gamma - Al_2O_3$  como resultado a las reacciones de condensación. La interacción del molibdeno es preferencialmente con los grupos  $OH$  básicos<sup>21,37,38</sup>. Por su parte, los átomos promotores de  $Ni$  pueden

interactuar fuertemente con la monocapa de  $MoO_3$ , especialmente a bajas temperaturas de calcinación<sup>3</sup>.

**Figura 3.** Modelos estructurales de catalizadores de hidrotratamiento. *Modificado de Topsøe 1996*<sup>3</sup>.



Los catalizadores comerciales frecuentemente contienen fósforo ( $P$ ) como un tercer componente, ya que reduce la interacción metal-soporte favoreciendo la dispersión de los metales sobre el soporte y por lo tanto promueve la sulfuración de la fase activa, mejorando la actividad del catalizador durante el proceso de hidrotratamiento<sup>3,39</sup>. Sin embargo, el efecto del  $P$  sobre el hidrotratamiento varía, por ejemplo se ha encontrado diferencias de la actividad dependiendo si la impregnación se realiza antes o después de la fase activa<sup>3,40</sup>. El  $P$  interactúa con los sitios ácidos fuertes de *Brönsted* y *Lewis* presentes en la superficie en la  $\gamma-Al_2O_3$ , modificando la fuerza y distribución de estos<sup>41</sup>, se considera evitando la formación de coque y aumentando la vida útil del catalizador<sup>42</sup>.

## 1.3 USO DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR PARA CARACTERIZAR LA ACIDEZ

**1.3.1 La resonancia magnética nuclear de estado sólido.** Los núcleos tienen una propiedad conocida como espín, este se caracteriza por el número cuántico de espín nuclear  $I$ . El espín interactúa con el campo magnético y da origen a diferentes niveles de energía, estos son descritos por el número cuántico  $m$ , el cual según la regla de selección está restringido a valores desde  $-I$  hasta  $I$ , es decir,

$$\Delta m = m(\text{inicial}) - m(\text{final}) = \pm 1 \quad \text{Ec. (1)}$$

Por ejemplo, para un espín  $I = 1/2$  los estados corresponden a  $m = -1/2$  o estado  $\beta$  y  $m = 1/2$  o estado  $\alpha$ . Los núcleos de interés son los del estado  $\alpha$  pues tienen la más baja energía. Cuando se tienen dos espines en la molécula, cada uno de estos puede estar en un estado  $\alpha$  o  $\beta$  y en consecuencia hay cuatro posibles niveles de energía  $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2, \beta_1\beta_2$ . En este caso el número cuántico, denotado como  $M$ , se determina sumando los valores de  $m$  para cada estado de espín,  $M = m_1 + m_2$ . La regla de selección es  $\Delta M = \pm 1$ , con valores de 1, 0, 0, -1 para los niveles de energía asociados, respectivamente. En este sistema existen transiciones permitidas ( $\Delta M = \pm 1$ ) y no permitidas ( $\Delta M \neq \pm 1$ ). Las transiciones permitidas son las dadas entre los niveles  $\alpha_1\alpha_2 \rightarrow \alpha_1\beta_2, \beta_1\alpha_2 \rightarrow \beta_1\beta_2, \alpha_1\alpha_2 \rightarrow \beta_1\alpha_2$  y  $\alpha_1\beta_2 \rightarrow \beta_1\beta_2$ , mientras que las transiciones entre los estados  $\alpha_1\alpha_2 \rightarrow \beta_1\beta_2$  y  $\alpha_1\beta_2 \rightarrow \beta_1\alpha_2$  dan lugar a transiciones no permitidas. Las primeras son denominadas transiciones monocuánticas y cumplen con la regla de selección, mientras que las no permitidas tienen valores de  $\Delta M = \pm 2$  y  $\Delta M = 0$ , estas corresponden a transiciones cuánticas dobles y cero, respectivamente. En sistemas con más de dos espines se encuentran

valores para  $\Delta M = \pm 3$  y de orden superior, denominadas transiciones triples y multicuánticas, respectivamente<sup>43</sup>. Las transiciones no permitidas pueden ser convertidas en transiciones observables mediante experimentos de *RMN*.

Por otra parte, no todos los núcleos pueden ser estudiados por *RMN*, sólo aquellos núcleos con un momento magnético diferente de cero, es decir con un espín  $I \neq 0$ , son magnéticamente activos. Estos núcleos pueden adoptar una orientación cuantizada  $(2I + 1)$  cuando están bajo un campo magnético  $B_0$  aplicado a lo largo del eje  $z$ , el cual promueve en los núcleos un movimiento de oscilación (precesión). Si se aplica un campo de radiofrecuencia (*RF*) perpendicular al campo magnético  $B_0$  y en una frecuencia igual a la frecuencia de precesión (frecuencia de *Larmor*) de los núcleos, ocurrirá una absorción de energía induciendo transiciones energéticas entre los niveles de energía de los núcleos. Debido a la no homogeneidad del campo magnético  $B_0$ , los núcleos tienden a regresar a su estado de más baja energía a través de procesos de relajación. Estos son medidos como una señal del patrón de decaimiento conocido como caída libre de la inducción (*FID*, por sus siglas en inglés), esta señal es convertida por medio de una *transformada de Fourier* en el espectro convencional de *RMN*<sup>44</sup>.

El pulso de *RF* utilizado para obtener la señal de *RMN* puede estar en resonancia o fuera de resonancia. En el primer caso, el pulso se aplica a la frecuencia de *Larmor*, de manera que la magnetización realiza un movimiento de precesión alrededor del campo. Sin embargo, usualmente en espectroscopía de *RMN* se tienen varias resonancias en el espectro con diferentes frecuencias de *Larmor*, por lo tanto no se puede estar en resonancia con cada una de ellas. Para cumplir la anterior condición el campo debe ser lo suficientemente fuerte y a esto se le denomina pulso duro<sup>43</sup>.

**1.3.2 Interacciones del espín nuclear en sólidos.** Los espines nucleares interactúan con su entorno dando lugar a fenómenos de desplazamiento químico ( $\delta$ ), acoplamiento espín-espín, acoplamiento cuadrupolar (Q) y de relajación ( $T_1, T_2$ ). El desplazamiento químico o frecuencia de resonancia, depende de la estructura y del ordenamiento de los átomos en la muestra. Este es el parámetro principal de la *RMN* y es una medida de la densidad electrónica de los núcleos. Cuando disminuye la densidad electrónica alrededor del núcleo se dice que está desprotegido y causa que este resuene a campos más bajos, es decir a mayores desplazamiento químicos y viceversa<sup>45</sup>. En la práctica, las moléculas tienen su propia huella dactilar de resonancia y con los equipos apropiados los patrones de *RMN* pueden ser analizados e interpretados<sup>46</sup>.

El acoplamiento espín-espín o interacción dipolo-dipolo afecta el espectro y la forma de las señales de resonancia. Cuando la interacción dipolar ocurre entre núcleos similares es denominada acoplamiento dipolar homonuclear y aquella que envuelve núcleos diferentes es referida como acoplamiento dipolar heteronuclear. Esta interacción es transmitida a través de los electrones que rodean el núcleo y por ende dependen de la distribución electrónica en la estructura molecular, las hibridaciones atómicas y los ángulos de enlace.

El acoplamiento cuadrupolar (Q) está relacionado con la estructura química del sistema y se origina de la distribución de cargas no esféricas de los núcleos con números de espín  $> \frac{1}{2}$ . Estos interactúan no sólo con el campo magnético externo y local, sino también con los gradientes de los campos eléctricos presentes en los núcleos.<sup>46</sup> La interacción puede ser descrita mediante el término de primer orden del Hamiltoniano y se expresa como,

$$\hat{H}_Q^{(1)} = \frac{3C_Q}{8I(2I-1)} \left( 3\cos^2\theta_Q - 1 + \frac{1}{2} \eta_Q \sin^2\theta_Q \cos 2\theta_Q \right) (3I_z^2 - \hat{I}^2) \quad \text{Ec. 1}$$

En este caso,  $C_Q$  y  $\eta_Q$  representan la constante de acoplamiento cuadrupolar y el parámetro de asimetría, respectivamente. Usualmente, la interacción cuadrupolar de primer orden es más fuerte que las interacciones dipolares y de desplazamiento químico. La fuerza de esta interacción puede tener una magnitud de varios MHz, no afecta la frecuencia de resonancia de los núcleos y es independiente del campo magnético externo. El Hamiltoniano de primer orden (Ec. 2) no afecta la transición central de los núcleos como  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ , esta solo es afectada por el Hamiltoniano de segundo orden o de mayor orden. La magnitud del Hamiltoniano cuadrupolar de segundo orden es similar a la magnitud de la interacción de desplazamiento químico y dipolar, y es inversamente proporcional a la fuerza del campo magnético externo.

Por último, la relajación es un proceso mediante el cual un núcleo intercambia energía con su entorno. Ocurren principalmente dos tipos de procesos de relajación designados como  $T_1$  y  $T_2$ . Estos corresponden al retorno de la relajación en la dirección del campo magnético aplicado a lo largo del eje  $Z$  o a un ángulo adecuado en el plano  $xy$ . Los tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$  son constantes de decaimiento exponencial, generalmente expresadas en segundos y están asociados a la movilidad molecular. El tiempo de relajación  $T_2$  está relacionado con la amplitud de las líneas generadas por el campo no homogéneo y por la amplitud de línea natural de resonancia del núcleo; en consecuencia, la línea de resonancia es amplia cuando el núcleo presenta cortos tiempos de relajación  $T_2$ <sup>47</sup>.

**1.3.3 Técnicas de RMN de alta resolución en estado sólido.** Se han desarrollado diferentes técnicas de RMN de estado sólido con el fin de mejorar la resolución espectral. Un problema presente en sólidos es la insuficiencia de movimiento molecular que da lugar a interacciones de desplazamiento químico anisótropas que ensanchan las resonancias. Estas interacciones pueden ser promediadas al rotar la muestra en un ángulo de  $54.7^\circ$ . Este ángulo es denominado ángulo mágico (*MAS*)

y reduce considerablemente los efectos debidos a la dependencia de la orientación, dando lugar a espectros de mejor resolución<sup>46</sup>.

Los experimentos basados en secuencias de pulsos de ecos-Hahn ( $90_X^0 - \tau - 180_Y^0 - \tau - FID$ ) o secuencias de pulsos sólidos ( $90_X^0 - \tau - 90_Y^0 - \tau - FID$ ) donde  $\tau$  es el tiempo de retraso del eco, también ayudan a mejorar la adquisición de las señales de *RF*. Un ejemplo es el experimento de polarización cruzada (*CP*), el cual mejora la relación señal/ruido de los espines con baja abundancia natural y que requieren mayores tiempos para coleccionar los datos de *RMN*. El objetivo de *CP* es transferir magnetización desde un espín con elevada abundancia natural a otro espín a través del acoplamiento dipolar entre ellos, basado en su proximidad<sup>46</sup>.

Se debe tener en cuenta que en este tipo de experimentos es necesario ajustar las amplitudes de los pulsos para cumplir la condición de Hartmann-Hahn <sup>46</sup>:

$$\gamma_H B_1(^1\text{H}) = \gamma_C B_1(^{13}\text{C})$$

Cuando esta condición es alcanzada, la diferencia de energía entre los estados de los espines en el marco rotante llega a ser igual y una transición que requiere energía puede ser exactamente compensada por una transición que libera energía. Este experimento combinado con *MAS*, permite una rápida acumulación del espectro de un núcleo con baja abundancia natural debido a que el tiempo de retraso es dictado por la relajación del núcleo que le transfiere magnetización. En núcleos cuadrupolares la condición de Hartmann-Hahn puede ser lograda cuando la energía del desdoblamiento en el sistema coordinado rotante de ambos núcleos es igual, es decir, solo una pequeña fracción de los núcleos cuadrupolares puede tener un encuentro Hartmann-Hahn con otro núcleo. Por lo tanto, bajo esta condición la relación señal/ruido en los espectros de *RMN* es baja<sup>46</sup>.

**1.3.4 Experimento de eco de espín.** Otro experimento en RMN de sólidos basado en las secuencias de pulsos de ecos-Hahn es el eco de espín<sup>48</sup>. Este experimento incluye tiempos de retraso durante los cuales las señales de las especies con diferente tiempo de relajación o movilidad, pueden ser adquiridas<sup>47</sup>.

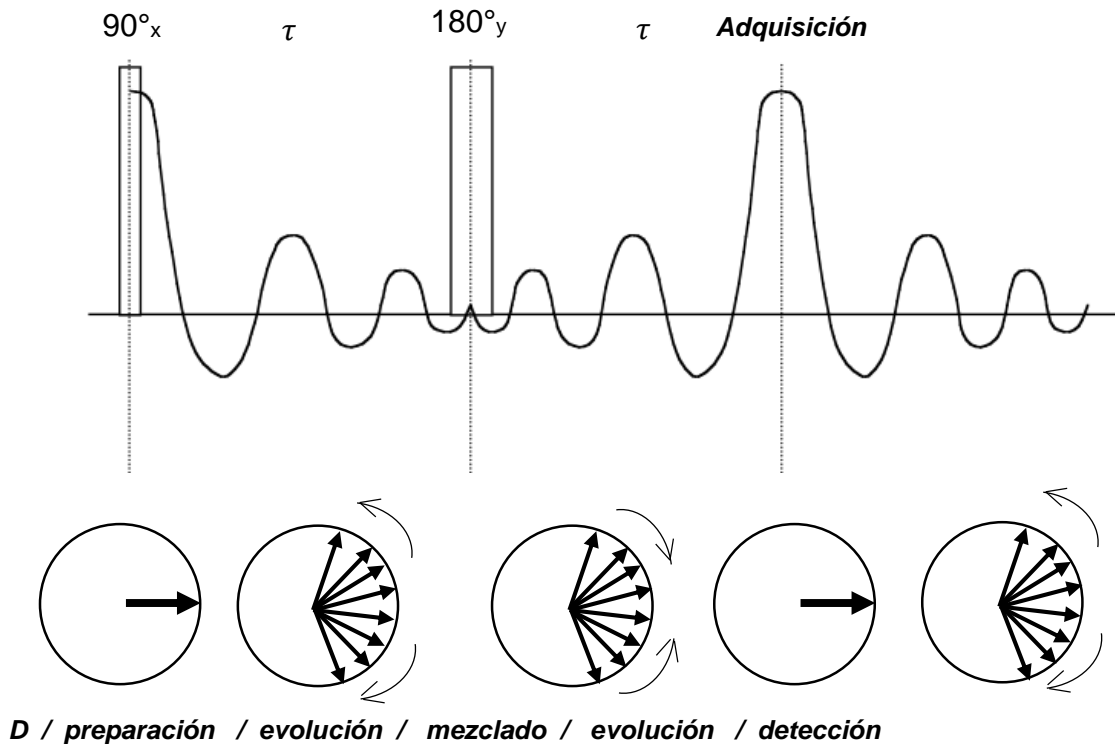
La aparición del eco de espín es uno de los fenómenos fundamentales en el campo de la resonancia magnética. Durante un experimento de un pulso de *RF*, la magnetización se disipa por la influencia de la distribución de interacciones en el sistema de espines, sin embargo esta puede ser recuperada después de cierta manipulación con ayuda de uno o más pulsos. Al reenfoque de la magnetización se le denomina eco de espín. La formación de un eco establece que la magnetización existe durante su ocurrencia, limitada por la relajación del espín, donde una relajación completa indica que la magnetización se ha disipado<sup>49,50</sup>.

Un experimento de eco de espín consiste de una serie de intervalos de manipulación del espín *I*, como se muestra en la Fig. 4. *D* representa un tiempo de retraso entre secuencias de pulsos de eco de espín que permite la relajación  $T_1$  y  $\tau$  es un tiempo corto que admite el decaimiento de la magnetización a través de la relajación espín-espín para especies de baja movilidad. El experimento inicia con el espín en equilibrio térmico, se aplica un pulso de *RF*, el cual excita coherentemente el espín *I* y genera la magnetización adecuada. En el siguiente intervalo no se aplica ningún pulso de RF de manera que la magnetización es desfasada por la distribución de interacciones y evoluciona libremente<sup>49,50</sup>.

El propósito del intervalo de mezclado es iniciar el proceso de reenfoque, eventualmente dando lugar a un eco en el intervalo de evolución libre. Después del intervalo de reenfoque, surge el eco de espín y la magnetización del espín *I* se reestablece, para adquirir la señal del eco<sup>49</sup>. Esta es dependiente del tiempo de relajación intrínseco  $T_2$  de la resonancia observada, del acoplamiento espín-espín homonuclear y

de la difusión de la molécula a través del gradiente de campo eléctrico durante el segundo periodo  $\tau$ .

**Figura 4.** Esquema de los intervalos de manipulación en un experimento de eco de espín típico<sup>49,50</sup>.

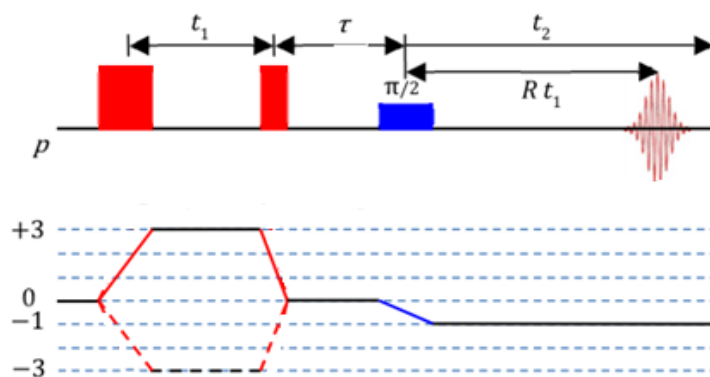


Dependiendo del tiempo dispuesto para  $\tau$ , la magnetización neta asociada con amplias resonancias (presentan cortos  $T_2$ ) podría decaer a cero de modo que no contribuirían al espectro. Lo anterior permite editar el espectro acorde a la movilidad molecular simplificando los sets de datos de *RMN*<sup>47</sup>. Adicionalmente, si se aplica un pulso a un conjunto de espines, denominados  $S$ , durante el intervalo de evolución, el cual está ubicado en la vecindad del espín nuclear  $I$ , la señal que se adquiere corresponderá a los espines  $I$  que no interaccionan con los espines  $S$ <sup>49</sup>.

**1.3.5 Experimentos con giro al ángulo mágico y transiciones múlti-cuánticas (MAS MQ).** En este experimento se utilizan las transiciones multi-cuánticas junto con MAS para remover la anisotropía de las interacciones cuadrupolares. Varias secuencias de pulsos pueden ser utilizadas para excitar las transiciones multi-cuánticas y convertirlas en transiciones observables después de un tiempo de evolución. En la Fig. 5 se muestra la secuencia *filtro-Z* (*Z-filter*, del inglés). Se aplica un pulso de alta *RF* para el primer y segundo pulso, el primer pulso excita las transiciones multi-cuánticas y el segundo las convierte en transiciones cuánticas cero. Un tercer pulso de  $\pi/2$  de magnitud débil comparado con los anteriores y más largo, es aplicado con el objetivo de excitar la transición central únicamente. Esto convierte las transiciones cuánticas cero no observables en transiciones monocuánticas observables.

En un espectro MAS 3Q (el cual es generado por las transiciones cuánticas triples transformadas en transiciones observables) los picos están separados en el eje vertical que corresponde a la dimensión isotrópica MQ, y a lo largo del eje horizontal se muestra el ensanchamiento cuadrupolar de segundo orden de cada sitio.

**Figura 5.** Secuencia de pulso y vías de transferencia de las transiciones para un MAS 3Q *Z-filter* en el diagrama de niveles para un núcleo de espín  $5/2^{51}$ .



Este experimento permite extraer los valores de desplazamiento químico isotrópico ( $\delta_{cs}$ ) y el producto cuadrupolar ( $P_Q$ ) de los ambientes generados para el núcleo observado. Estos parámetros pueden ser determinados a partir de las posiciones del centro de gravedad ( $\delta_{F1}$  en ppm) a lo largo de la dimensión  $F1$  y de las posiciones de desplazamiento químico isotrópico  $MQ$  a lo largo de la dimensión  $F2$  en el espectro  $MAS\ 3Q$ , de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\delta_{cs} = \frac{17}{27} \delta_{F1} + \frac{10}{27} \delta_{F2} \quad \text{Ec. (3)}$$

$$P_Q = \sqrt{\frac{170}{81} \frac{[4S(2S-1)]^2}{[4S(S+1)-3]} (\delta_{F2} - \delta_{F1}) * \nu_0 * 10^{-3}} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde  $S$  es el número cuántico de espín y  $\nu_0$  es la frecuencia de *Larmor* del núcleo en cuestión. El valor de  $P_Q$  revela el grado de simetría estructural, donde los pequeños valores indican una elevada simetría. Los valores estimados son valores promedio de una amplia distribución de interacciones cuadrupolares<sup>52</sup>. Además, las trazas anisotrópicas en una dimensión pueden ser obtenidas del espectro 2D y ajustadas por medio de una simulación de la forma de la línea. Esto proporciona los valores de la constante de acoplamiento cuadrupolar ( $C_Q$ ) y el parámetro de asimetría ( $\eta$ )<sup>51</sup>.

**1.3.6 Estudio de los grupos hidroxilo por espectroscopia de  $RMN - ^1H$ .** Antes de realizar los estudios de  $RMN$  de los sitios ácidos superficiales en la  $\gamma - Al_2O_3$ , se debe acondicionar su superficie ya que se cree contiene una cantidad significativa de agua fisisorbida a lo largo de sus poros, las cuales se superponen con las señales de  $RMN\ ^1H$  de los grupos hidroxilo superficiales. Por lo tanto, la muestra es deshidratada y deshidroxilada a una temperatura superior a  $250^\circ C$  en una atmósfera inerte para remover agua así como prevenir la reabsorción de agua y oxígeno, lo cual podría afectar la calidad de los espectros. Finalmente, las muestras son encapsuladas y selladas dentro de un contenedor a condiciones controladas<sup>53</sup>.

Los grupos hidroxilo que actúan como sitios ácidos de *Brönsted* o como precursores de los sitios ácidos de *Lewis*, pueden ser investigados por espectroscopia de *RMN* de estado sólido. Los primeros estudios reportaron picos alrededor de -0.3 ppm, 2.4 ppm, 4.0 ppm y a mayores desplazamientos, los cuales fueron asignados a los grupos hidroxilo tipo *I<sub>b</sub>*, tipo *II*, tipo *III* y a los hidrógenos unidos a grupos hidroxilo<sup>9,30</sup>. De modo similar, en un estudio reciente de <sup>1</sup>H-<sup>27</sup>Al *RMN* se propone una asignación que incluye la presencia de grupos hidroxilo unidos a aluminios de coordinación pentaédrica (Tabla 2), con asignación de señales a -0.3 ppm y de -0.2 a -0.5 ppm para los grupos hidroxilo tipo *I<sub>b</sub>* y *I<sub>a</sub>*, respectivamente; desplazamientos de 2.5 a 0.8 ppm asignados a los grupos hidroxilo de puente doble unidos a aluminios de coordinación tetraédrica, pentaédrica y/o octaédrica, las señales desde 4.0 a 2.5 ppm a los grupos hidroxilo de puente triple unidos a aluminios de coordinación tetraédrica, pentaédrica y/o octaédrica.

**Tabla 2.** Principales grupos *Al – OH* y asignaciones por *RMN* <sup>1</sup>H<sup>17</sup>.

| Tipo de grupo Al-OH <sup>(a)</sup> | <sup>1</sup> H [ppm] |
|------------------------------------|----------------------|
| $HO - \mu^1 - Al_{IV}$             | -0.2                 |
| $HO - \mu^2 - (Al_{VI}, Al_n)$     | 2.3 – 0.8            |
| $HO - \mu^2 - (Al_V, Al_n)$        | 2.2 – 1.5            |
| $HO - \mu^2 - (Al_{IV}, Al_n)$     | 2.5 – 1.9            |
| $HO - \mu^3 - (Al_n, Al_n, Al_n)$  | 4.0 – 2.5            |
| $H_2O - \mu^1 - Al_n$              | 7.0 – 4.0            |

<sup>(a)</sup> *Al<sub>n</sub>*: Aluminios de coordinación tetraédrica, pentaédrica u octaédrica

Finalmente, las señales superiores a 4.0 ppm han sido asignadas a los protones unidos a grupos hidroxilo. Estos últimos, se originan durante el proceso de deshidroxilación y son los primeros en desaparecer cuando se incrementa la temperatura. Por otra parte, a elevadas temperaturas solo los picos con bajos desplazamientos químicos permanecen y corresponden a los grupos hidroxilo unidos a los sitios defectuosos con mayor acidez de *Lewis*, es decir  $Al_{III}$ . Estas asignaciones muestran un aumento del desplazamiento químico desde los grupos hidroxilo terminales a los de puente doble y de puente triple<sup>5,9,30,54,55</sup>.

**1.3.7 Medición de la concentración de los grupos hidroxilo por espectroscopia de RMN  $^1H$ .** Las señales de RMN  $^1H$  de los grupos hidroxilo en catalizadores sólidos activados térmicamente, cubren un rango de desplazamientos químicos de 0 a 15 ppm.

Estas señales puede ser cuantificada comparando el área de los grupos hidroxilo de la muestra con la señal de un estándar externo como el octakis (trimetilsiloxi) silsesquioxano, comúnmente conocido como Q8M8; mediante la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{C_{st}m_{st}A_i}{m_iA_{st}} \quad \text{Ec. (5)}$$

Con una concentración  $C_{st}$ , de peso  $m_{st}$  y la integral total  $A_{st}$  de la señal de RMN- $^1H$  del catalizador estándar y el peso  $m_i$  y la integral  $A_i$  de la señal de RMN- $^1H$  del catalizador  $i$ . La determinación de la concentración de los diferentes tipos de grupos  $OH$  presentes en los catalizadores bajo estudio requiere de la deconvolución de las señales en los espectros. Esta separación de la señal provee una intensidad relativa y junto con la concentración total  $C_i$ , proporcionan la concentración de los diferentes tipos de grupos  $OH$ <sup>56</sup>.

**1.3.8 Caracterización por resonancia magnética nuclear de estado sólido de la fuerza de los sitios ácidos mediante moléculas sonda.** Un método frecuentemente utilizado para la investigación de la fuerza de los sitios ácidos es la utilización de moléculas sonda. Las moléculas sonda pueden ser protonadas o pueden formar enlaces de hidrógeno con los sitios ácidos y se emplean para distinguir entre sitios ácidos y no ácidos<sup>56</sup>. Algunas de las moléculas utilizadas para la investigación de sitios ácidos de *Brönsted* y *Lewis* mediante *RMN* son: amoníaco, piridina, acetonitrilo, *TMP*, *TMPO*, entre otras. El estudio de la acidez de *Lewis* comúnmente emplea la adsorción de moléculas sonda puesto que la deshidratación de catalizadores sólidos activados se acompaña de fuertes modificaciones de los sitios ácidos superficiales y las señales no pueden ser correlacionadas de forma directa con la aparición de los sitios ácidos de *Lewis*. En los sitios ácidos de *Lewis* se forman diversos complejos por la coordinación de las moléculas sonda y son detectables por *RMN*. El entorno químico de los átomos que se enlazan para formar el complejo entre la molécula sonda y el sitio ácido varía, proporcionando una medida de su fuerza.

El análisis de la acidez en catalizadores sólidos a través de moléculas sonda que contienen *P* presenta ventajas en *RMN*, ya que este núcleo tiene una elevada abundancia natural y un amplio rango de desplazamientos químicos que permite distinguir diferentes tipos de sitios ácidos. La *TMP* ha sido ampliamente usada, sin embargo es altamente tóxica y esto limita su uso rutinario para la caracterización de catalizadores sólidos. En contraste, los óxidos de trialquilfosfinas, como *TMPO*, *TEPO*, *TBPO*, entre otros, son más fáciles de manipular y poseen una carga parcial negativa en los átomos de oxígeno e interactúan con los grupos hidroxilo puente donde se absorben para formar enlaces químicos *O – H* y con los sitios ácidos de *Lewis Al<sup>3+</sup>* formando el enlace *O – Al*, permitiendo el estudio de la acidez en los catalizadores. Los sitios ácidos de *Lewis* que interactúan débilmente con el óxido de trialquilfosfina pueden reaccionar fácilmente con agua para formar débiles sitios

ácidos de *Brönsted*, mientras que es poco probable que los sitios ácidos de *Brönsted* se disocien en presencia de agua. Como consecuencia de estas interacciones, la densidad electrónica de los núcleos de  $^{31}\text{P}$  cercanos al átomo de oxígeno del óxido de fosfina disminuye con el incremento de la fuerza de los sitios ácidos, desplazando las resonancias de  $^{31}\text{P}$  a campo bajo.

En la literatura se han descrito dos métodos diferentes de absorción de los óxidos de trialquilfosfinas sobre catalizadores sólidos, tales como: cargar el catalizador con el óxido de la trialquilfosfina disuelto en un solvente<sup>7,17,57</sup>, por ejemplo tetrahidrofurano (*THF*), seguido de la evacuación de este o mezclando el catalizador con partículas del óxido de la trialquilfosfina seguido del calentamiento de la mezcla a una temperatura inferior a 200°C, para evitar que los óxidos de la trialquilfosfina reaccionen con la superficie del catalizador<sup>58</sup>. Cuando no hay una buena distribución del óxido debido a la presencia de un óxido residual, este puede ser detectado mediante una señal en el espectro de *RMN MAS*  $^{31}\text{P}$ . Por ejemplo, el experimento de *RMN MAS*  $^{31}\text{P}$  para la adsorción de *TMPO* sobre la  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  da lugar a dos desplazamientos químicos, 65 y 48 ppm que corresponden a sitios ácidos de *Brönsted* y *Lewis*, respectivamente, mientras que la señal para el *TMPO* residual es reportada en 41 ppm<sup>59</sup>. A la fecha, no es de conocimiento de los autores que el óxido de *TPPO* haya sido empleado como molécula sonda y dado que el  $^{31}\text{P}$  de esta molécula presenta un desplazamiento químico de 27 ppm<sup>60</sup>, comparado con el desplazamiento del *TMPO*, el *TPPO* se encuentra desplazado a campo alto y por lo tanto se espera que las señales de los sitios ácidos donde se adsorba también lo estén.

## **2. HIPÓTESIS**

Mediante resonancia magnética nuclear es posible identificar los sitios de interacción más determinantes en la dispersión de los metales Ni y Mo en la superficie de la  $\gamma$  –alúmina y su efecto sobre la acidez.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Establecer el efecto de la impregnación de Ni y Mo sobre la estructura y las propiedades ácidas de la  $\gamma$ –alúmina mediante Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido.

### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Caracterizar estructuralmente la  $\gamma$  – alúmina, mediante Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido.
2. Analizar la estructura de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis en  $\gamma$ - alúmina con y sin impregnación de Ni y Mo, mediante la adsorción de moléculas sonda y Resonancia Magnética Nuclear.
3. Determinar el efecto de la temperatura sobre la interacción de los sitios ácidos de la  $\gamma$  –alúmina con y sin impregnación de Ni y Mo, y moléculas sonda, mediante Resonancia Magnética Nuclear.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE $\gamma - Al_2O_3$ Y SU IMPREGNACIÓN CON ÓXIDOS METÁLICOS

Se utilizaron dos tipos de  $Al_2O_3$ , Boehmita y Pseudoboehmita con fines comparativos. Cada alúmina fue llevada a la fase gama mediante secado con aire sintético durante 12 h, posteriormente fueron calcinadas bajo el mismo flujo en una rampa de temperatura de 2 °C/min hasta alcanzar 500 °C durante 4 h. Posteriormente, se midieron sus propiedades texturales (Anexo A).

Los óxidos de *Mo* y *Ni* ( $MoO_3$ ,  $NiO$ ) fueron soportados sobre  $\gamma - Al_2O_3$  por el método de impregnación húmeda incipiente sucesiva. Las sales de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (*HMA*) y nitrato de níquel II fueron usadas como precursores de las soluciones de impregnación y como agente quelante para la impregnación de *Ni* se usó ácido cítrico (*A.C.*) con una relación molar *ácido cítrico/Ni*=2. El pH de la solución para la impregnación de *Ni* fue ajustado a 5 con amoniaco. Luego de cada impregnación los catalizadores fueron secados y calcinados bajo un flujo de aire seco (100 ml/min), el secado se realizó a 120 °C durante 12 h con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. La calcinación se realizó a 500 °C durante 4h. Los cálculos para obtener los porcentajes de impregnación de los óxidos metálicos se describen en el Anexo A.

### 4.2 DESHIDRATACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras de  $\gamma - Al_2O_3$ , con y sin impregnación de *Ni* y *Mo* se llevaron a 100 °C y se mantuvo la temperatura durante 10 min. Posteriormente, se calentó a 200 °C durante 10 min. Por último, se calentó a 240 °C por 4 horas a una velocidad de calentamiento de 1°C/min y un vacío de  $10^{-4}$  torr. Una cantidad conocida de las

muestras fue empacada en rotores bajo atmósfera inerte con el fin de prevenir su hidratación. Posteriormente, se llevaron a cabo las mediciones de los experimentos de *RMN*.

La  $\gamma - Al_2O_3$  analizada por el experimento eco de espín  $^1H \{^{27}Al\}$  con doble resonancia fue obtenida a partir de la Bohemita, esta fue llevada a la fase gamma como se describe en el numeral 2.1. Luego, la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  fue deshidroxilada bajo un flujo de nitrógeno de 40 ml/min a 100°C (2°C/min) y luego a 400 °C por 5 h (8°C/min). A continuación, la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se empacó en un contenedor de *Kel-F* bajo una atmósfera inerte de nitrógeno con el fin de evitar su hidratación durante la adquisición de los espectros de *RMN*. Finalmente, el contenedor fue introducido dentro de un rotor *MAS* y se llevaron a cabo las mediciones.

#### **4.3 SECADO DEL SOLVENTE PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE LAS MOLÉCULAS SONDA**

La disolución del óxido de trifenilfosfina (*TPPO*) se realizó en *THF* anhidro<sup>61</sup>, se realizó una prueba al inicio del procedimiento para detectar la presencia de peróxidos mediante la adición de 1 cm<sup>3</sup> de solvente a 50 mg de yoduro de sodio<sup>62</sup>. Para remover los peróxidos se realizó un secado riguroso del *THF* sobre sodio metálico-benzofenona. Para esto se dispuso el *THF* (300 mL) en un destilador en continuo, se adicionó sodio metálico (1% p/p) y se agitó por 8 h bajo una atmósfera inerte de argón. Posteriormente, se adicionó benzofenona (0.2 % p/v) y se continuó con la agitación hasta notar un color azul profundo del anión cetil radical de la benzofenona. La mezcla fue destilada a 70 °C, bajo una atmósfera inerte de argón<sup>63</sup>. Finalmente, el *THF* se almacenó en un balón de atmósfera inerte con tamiz molecular 4A.

#### **4.4 ATRAPAMIENTO DE LAS MOLÉCULAS SONDA DE LAS MUESTRAS Y ELIMINACIÓN DEL SOLVENTE**

Bajo una atmósfera inerte, 80 mg de *TPPO* fueron disueltos en 6 mL de *THF* anhidro. Una alícuota de 1 mL fue adicionada a 600 mg del catalizador deshidratado. El complejo catalizador-molécula sonda fue agitado en un ultrasonido a 60 °C durante 12 h y entonces se dejó reposar a temperatura ambiente por 48 h para garantizar la adsorción uniforme de las moléculas sonda sobre la muestra. La remoción del *THF* fue realizada inicialmente por arrastre bajo una corriente de  $N_2$  y luego, el recipiente con la muestra fue transferido a una cámara de atmosfera inerte, donde el *THF* fue evacuado a 150 °C y 10<sup>-2</sup> torr durante 2 h. Finalmente, la muestra fue empacada en un rotor *MAS* y almacenada hasta ser requerida.

#### **4.5 DESORCIÓN DE LAS MOLÉCULAS SONDA A DIFERENTES TEMPERATURAS**

Con el fin de investigar la fuerza ácida de los sitios ácidos en los catalizadores, se realizó la adsorción de la molécula sonda a 300 °C sobre todos los catalizadores y adicionalmente a 350 y 400 °C de la  $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Pseudoboehmita). En una cámara con atmósfera inerte se pesaron 100 mg de cada catalizador impregnado con molécula sonda y se calentó a una de las temperaturas de adsorción. La adsorción se realizó a una velocidad de calentamiento de 1 °C/min bajo vacío, la temperatura se mantuvo durante una hora y entonces se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Finalmente, las muestras fueron transferidas a un rotor *MAS* y almacenada hasta ser requerida.

## 4.6 MEDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS DE RMN

A continuación se describen los parámetros experimentales de las mediciones de los diferentes experimentos de RMN realizados. El procesamiento, análisis y deconvolución de los espectros se realizó con los programas Topspin, MestReNova, Simpson y Origin.

**4.6.1 Experimentos de RMN MAS  $^1H$ ,  $^{27}Al$  y  $^{31}P$ .** Los espectros de RMN MAS fueron adquiridos en un espectrómetro Bruker Avance III de 9,4 T con frecuencias de Larmor de  $^1H$ : 400.05 MHz,  $^{27}Al$ : 104.23 MHz,  $^{31}P$ : 161.880 MHz y temperatura ambiente. Los espectros de  $^1H$  fueron referenciados respecto al estándar externo el Octakis (trimetilsiloxi) silsesquioxano (Q8M8, nombre común). Los parámetros experimentales de los experimentos realizados se describen en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros de los experimentos de RMN MAS  $^1H$ ,  $^{27}Al$  y  $^{31}P$

| Núcleo    | Secuencia de pulso | Pulso ( $\mu s$ )                 | Potencia [Watts] | D1* (s) | MAS [KHz] | Escaneos |
|-----------|--------------------|-----------------------------------|------------------|---------|-----------|----------|
| $^1H$     | One pulse          | 2.25 ( $^1H$ )                    | 40.0             | 5.00    | 14.0      | 128      |
|           |                    | P=4.40 ( $^{27}Al$ )              | Plw1=100         |         |           |          |
| $^{27}Al$ | One pulse          | P=2.50 ( $^1H$ )                  | Plw2=84.0        | 1.00    | 10.0      | 4096     |
|           |                    |                                   | Plw12=74.0       |         |           |          |
| $^{31}P$  | CP                 | P=5.10 ( $^{31}P$ )               | Plw11=150        | 2.50    | 10.0      | 8192     |
|           |                    | Pd <sup>(a)</sup> =2.50 ( $^1H$ ) | Plw12=84         |         |           |          |
| $^{27}Al$ | 3Q<br>mp3qzqf      | Tc <sup>(b)</sup> =3500           | Plw1=70.0        | 0.50    | 10.0      | 128      |
|           |                    | P1 <sup>(c)</sup> =3.50           | Plw11=250        |         |           |          |
|           |                    | P2 <sup>(d)</sup> =1.20           | Plw21=0.50       |         |           |          |
|           |                    | P3 <sup>(e)</sup> =18.8           |                  |         |           |          |

Pulsos de (a) desacople, (c) excitación, (d) conversión, (e) selectivo y (b) tiempo de contacto.\*Tiempo de retraso (*Delay*, del inglés).

**4.6.2 Eco de espín  $^1H$   $\{^{27}Al\}$  con doble resonancia.** Las mediciones de los experimentos de eco de espín con doble resonancia se realizaron utilizando un espectrómetro de triple resonancia construido en Eugene Bennett Department of Chemistry en West Virginia University, equipado con un programador de pulsos Tecmag Libra, un campo magnético de 3.55 T y una sonda Chemagnetics de 7.5 mm operando a 151.38 MHz para  $^1H$ . La velocidad de giro fue establecida en 3205 Hz. Se midieron ocho espectros con tiempos  $\tau_r$  de 0.160, 0.320, 0.625, 0.945, 1.265, 1, 2 y 3 ms. El aluminio fue irradiado durante el segundo  $\tau_r$  con un pulso duro. Las señales fueron referenciadas con respecto al trimetilsilano (*TMS*).

## **4.7 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LA $\gamma - Al_2O_3$**

**4.7.1 Isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno.** Las características texturales de la  $\gamma - Al_2O_3$  se determinaron mediante el análisis de las isotermas de absorción-desorción de nitrógeno. Estas se obtuvieron en un equipo 3Flex *Micromeritics*, en el cuál se utilizó nitrógeno grado UAP (Linde) a -196 °C como adsorbato. La superficie específica BET y la distribución del tamaño de poros aplicando el método BJH fueron calculadas mediante los programas incorporados en el 3Flex *Micromeritics*.

## 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

### 5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE $\gamma - Al_2O_3$ CON Y SIN IMPREGNACIÓN DE *Ni* y *Mo* POR RMN

La caracterización estructural de la  $Al_2O_3$  con y sin impregnación de *Ni* y *Mo* se realizó mediante los experimentos de RMN MAS de eco de espín  $^1H \{^{27}Al\}$  con doble resonancia  $^1H,^{27}Al$  y  $3Q^{27}Al$ , como se describe a continuación.

**5.1.1 Experimentos de RMN MAS de eco de espín  $^1H \{^{27}Al\}$  con doble resonancia.** En esta sección se explican los espectros resultantes de la diferencia entre el experimento de eco de espín  $^1H$  y el experimento de eco de espín  $^1H \{^{27}Al\}$  de ocho tiempos  $\tau_r$ , los cuales se muestran en el anexo B. Durante el segundo tiempo  $\tau_r$  del experimento eco de espín, la magnetización del  $^1H$  fue reenfocada y el  $^{27}Al$  es irradiado con un pulso duro, permitiendo que los grupos hidroxilo interactúen con los aluminios próximos, ocasionando que la magnetización de estos no se reenfoque. En los espectros adquiridos se observan las señales de los grupos hidroxilo que se reenfocaron, es decir, las señales correspondientes a los grupos hidroxilo que no están próximos al aluminio. En la Tabla 4 se describen las señales encontradas a diferentes tiempos  $\tau_r$  para los entornos de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Boehmita). El análisis de los entornos de los grupos hidroxilo se expone a continuación:

**5.1.1.1 Grupos hidroxilo tipo I.** Las señales características de estos grupos hidroxilo se observaron en el rango analizado de tiempos  $\tau_r$  (ver Tabla 4 y Anexo B). Los grupos hidroxilo tipo I están conformados por el tipo  $I_a$  y  $I_b$ . Los primeros, presentaron desplazamientos alrededor de -0.2 ppm y corresponden a grupos hidroxilo unidos a aluminios de coordinación tetraédrica.

**Tabla 4.** Asignación de desplazamientos químicos a diferentes tiempos  $\tau_r$  para los diferentes entornos de grupos hidroxilo presentes en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  mediante el experimento eco de espín  $^1H \{^{27}Al\}$  con doble resonancia.

| Tiempo $\tau_r$<br>[ms] | Tipo de grupo <i>OH</i>                                     | Rango de desplazamientos<br>químicos [ppm] |
|-------------------------|---|--|
| 0.160                   | Tipo <i>I</i>   | -3.0 – 0.0                                 |
|                         | Tipo <i>II, III</i> y grupos<br><i>OH</i> unidos a <i>H</i> | 0.8 – 7.0                                  |
| 0.302                   | Tipo <i>I</i>   | -3.0 – 0.0                                 |
|                         | Tipo <i>II, III</i>   | 0.8 – 4.8                                  |
|                         | Grupos <i>OH</i> unidos a <i>H</i>                          | 4.9 – 7.0                                  |
| 0.625                   | Tipo <i>I</i>   | -2.5 – 0.0                                 |
|                         | Tipo <i>II</i>  | 1.2  |
|                         | Tipo <i>III</i>   | 2.0 – 4.8                                  |
|                         | Grupos <i>OH</i> unidos a <i>H</i>                          | 5.0 – 7.0                                  |
| 0.945                   | Tipo <i>I</i>   | -2.5 – 0.0                                 |
|                         | Tipo <i>II</i>  | 0.8  |
|                         | Tipo <i>III</i>   | 2.5 – 4.8                                  |
| 1                       | Tipo <i>I</i>   | -0.2 – 0.0                                 |
|                         | Tipo <i>II</i>  | 0.8 – 2.3                                  |
|                         | Tipo <i>III</i>   | 2.5 – 4.8                                  |
|                         | Grupos <i>OH</i> unidos a <i>H</i>                          | 5.0 – 7.0                                  |
| 1.265                   | Tipo <i>I</i>   | -0.2 – 0.0                                 |
|                         | Tipo <i>II</i>  | 0.8 – 2.5                                  |
|                         | Tipo <i>III</i>   | 5.0  |
|                         | Grupos <i>OH</i> unidos a <i>H</i>                          | 6.0 – 7.0                                  |
| 2                       | Tipo <i>I</i>   | 0.2 – 0.7                                  |

|   |                                    |           |
|---|------------------------------------|-----------|
|   | Tipo <i>II</i>                     | 1.0 – 2.5 |
|   | Tipo <i>III</i>                    | 4.8       |
|   | Grupos <i>OH</i> unidos a <i>H</i> | 5.2 – 7.0 |
| 3 | Tipo <i>II</i>                     | 0.2       |
|   | Grupos <i>OH</i> unidos a <i>H</i> | 5.0       |

Las señales observadas para los tiempos  $\tau_r$  0.160, 0.302, 0.625 y 0.945 ms mostraron baja intensidad comparadas con las de los tiempos  $\tau_r$  de 1, 1.265 y 2 ms. Por lo tanto, los grupos hidroxilo tipo  $I_\alpha$  presentaron largos tiempos de relajación y a su vez elevada movilidad, indicando que están ubicados preferencialmente en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ . Mientras que los segundos, se refieren a los grupos hidroxilo que se encuentran unidos a aluminios con coordinación octaédrica, sin embargo, estos no se observaron debido a las condiciones de deshidratación de la muestra.

Aun cuando los grupos hidroxilo tipo  $I_\alpha$  tienen tiempos de relajación largos y elevada movilidad, lo cual permite una mayor difusión a través de la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  y una fácil remoción durante el tratamiento térmico, estos permanecen sobre la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  cuando es pretratada a condiciones severas<sup>5</sup>. Esto se debe a que los grupos hidroxilo tipo  $I_\alpha$  se encuentran en el plano (110) y este no es deshidratado completamente durante los procesos térmicos que se llevan a cabo en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ <sup>29,33,65</sup>.

**3.1.1.2 Grupos hidroxilo tipo *II*.** Las señales a desplazamientos desde 0.8 a 2.5 ppm en los espectros de los tiempos  $\tau_r$  de 0.160, 0.302, 0.625, 0.945, 1, 1.265 y 2 ms fueron asignadas a los grupos hidroxilo tipo *II* (Ver Tabla 4 y Anexo B). Se observaron señales con cortos tiempos de relajación, baja movilidad e intensidad para los tiempos  $\tau_r$  de 0.160 y 0.302 ms. Las señales observadas a tiempos  $\tau_r$  de 0.625, 0.945 ms se caracterizaron por tener fase negativa, tiempos de relajación largos y

mayor intensidad comparada con las señales descritas anteriormente. Los grupos hidroxilo tipo *II* que presentaron largos tiempos de relajación y elevada movilidad fueron observados en los espectros para los tiempos  $\tau_r$  de 1, 1.265 y 2 ms. La intensidad de todas las señales disminuyó a medida que el tiempo  $\tau_r$  se hacía más largo.

Los grupos hidroxilo tipo *II* son encontrados en el plano (110) de la  $\gamma - Al_2O_3$ , donde por su tamaño estarían próximos a otros grupos hidroxilo, generando fuertes interacciones entre el *H* y el *Al*. Estas interacciones fueron evidenciadas a través de las señales de fase negativa en los espectros para los tiempos  $\tau_r$  de 0.625 y 0.945 ms<sup>33</sup>.

Las diferentes intensidades, tiempos de relajación y fases observadas fueron atribuidas a los entornos de grupos hidroxilo tipo *II* que se pueden encontrar en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ . Es decir, el grupo hidroxilo puede estar unido a dos aluminios, donde el primero puede presentar una coordinación tetraédrica, pentaédrica u octaédrica, mientras que el segundo puede tener igual o diferente coordinación que el primero, creando diferentes densidades electrónicas alrededor del grupo hidroxilo. Debido a la superposición de las señales y a que no están bien resueltas, no fue posible diferenciar los diferentes entornos de los grupos hidroxilo tipo *II* (ver Anexo B).

**5.1.1.3 Grupos hidroxilo tipo *III*.** Los grupos hidroxilo tipo *III* mostraron desplazamientos químicos en un rango de 4.5 a 2.5 ppm y fueron observados en el rango de tiempos  $\tau_r$  estudiado excepto para el tiempo  $\tau_r$  3 ms (ver Tabla 4 y Anexo B). En el espectro para el tiempo  $\tau_r$  0.160 ms se observó una señal intensa originada por la superposición de las señales de los grupos hidroxilo tipo *II* y los grupos hidroxilo

unidos a un hidrógeno. Por otra parte, se apreciaron varias señales de baja intensidad cuando el tiempo  $\tau_r$  fue de 0.302 ms, estas fueron originadas por los ambientes químicos de los grupos hidroxilo unidos a aluminios con diferentes entornos. El solapamiento entre las señales de los grupos hidroxilo tipo *II* y los grupos hidroxilo *III*, impidió su identificación en los espectros. En el espectro para los tiempos  $\tau_r$  de 0.625 y 0.945 ms se observaron señales estrechas y superpuestas, las últimas fueron de menor intensidad comparadas con las anteriores. No fue posible asignar los diferentes entornos de este tipo de grupos hidroxilos debido a que la resolución espectral no fue suficiente. También, se observaron señales estrechas para tiempos  $\tau_r$  de 1, 1.265 y 2 ms, donde la intensidad decrece a medida que el tiempo  $\tau_r$  se hacía más largo.

Los diversos entornos químicos presentes en este tipo de grupos hidroxilo, bien sea por las diferentes coordinaciones con átomos de aluminio o su ubicación en el plano superficial de la  $\gamma - Al_2O_3$ , le otorgaron diferencias en cuanto a tiempo de relajación y movilidad. De acuerdo a los resultados obtenidos, es posible establecer que los cambios en la intensidad y la forma de las señales en los espectros a diferentes  $\tau_r$ , fueron causados por los cambios en la población y ambiente químico de las especies que conforman el grupo hidroxilo.

**5.1.1.4 Grupos hidroxilo unidos a hidrógenos.** Los grupos hidroxilo unidos a hidrógenos se caracterizaron por presentar desplazamientos químicos de 4.8 a 7.0 ppm y fueron observados en los espectros para tiempos  $\tau_r$  de 0.160, 0.302, 1, 1.265, 2 y 3 ms. Las señales mostraron una baja intensidad, superponiéndose a un costado de la señal generada por los grupos tipo *II* y *III*. Para el tiempo de relajación de 2 ms las señales presentaron fase negativa que puede ser atribuida a una fuerte interacción entre el  $^1H$  y el  $^{27}Al$ .

La baja intensidad de los grupos hidroxilos unidos al hidrógeno en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  puede atribuirse a la deshidroxilación del plano (100) durante el tratamiento térmico, pues el enlace de hidrógeno se rompe fácilmente al aumentar la temperatura<sup>8</sup>. Al igual que los otros tipos de grupos hidroxilo, estos exhibieron diferentes tiempos de relajación y movilidad. Este comportamiento se debió a los ambientes químicos generados por las coordinaciones de los aluminios y a que estos grupos, originados durante el proceso de deshidroxilación, presentan diferente fuerza de enlace entre el aluminio y el grupo hidroxilo<sup>66</sup>.

**5.1.2 Experimentos de RMN MAS <sup>1</sup>H.** Se utilizó el experimento RMN MAS <sup>1</sup>H para investigar la estructura, la interacción entre la  $\gamma - Al_2O_3$  y las fases metálicas de los óxidos de molibdeno y níquel, y cuantificar la concentración de los sitios ácidos de *Brönsted*. Para la determinación de la concentración de grupos **OH** se midió la intensidad total de las señales y se identificó los tipos de los grupos **OH** presentes en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ . Los datos de la deconvolución de los espectros, asignación de señales y concentración de los grupos **OH** se adjuntan en el Anexo C.

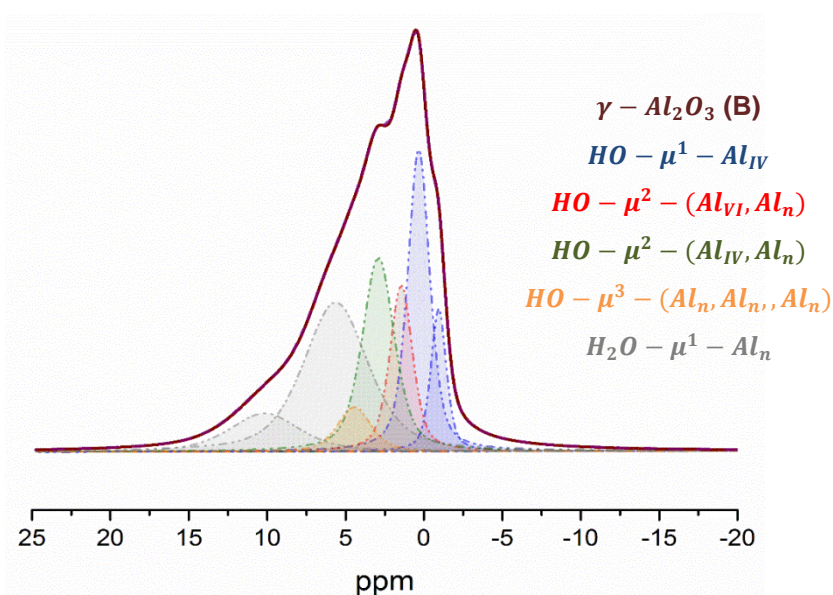
Para la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Boehmita (Fig. 6) se identificaron 7 señales y se asignaron a los diferentes tipos de grupos *OH*<sup>5</sup>. Las señales a -0.9 y 0.3 ppm fueron asignadas a los grupos *OH* unidos a un aluminio de coordinación tetraédrica o tipo *I*, mientras que las señales de los grupos *OH* tipo *II* unidos a aluminio de coordinación tetraédrica y octaédrica se observaron a 1.4 y 2.9 ppm, respectivamente. Los grupos *OH* tipo *III* fueron asignados a la señal a 4.4 ppm. Los desplazamientos en 5.6 y 10.1 ppm se designaron a los grupos *OH* unidos a *H*. De forma análoga se realizó la asignación de las señales para los demás catalizadores (Anexo C) y se calculó la concentración de cada grupo, teniendo como referencia la concentración del estándar externo Q8M8.

**Tabla 5.** Asignación y concentración de los grupos **OH** presentes en  $\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita).

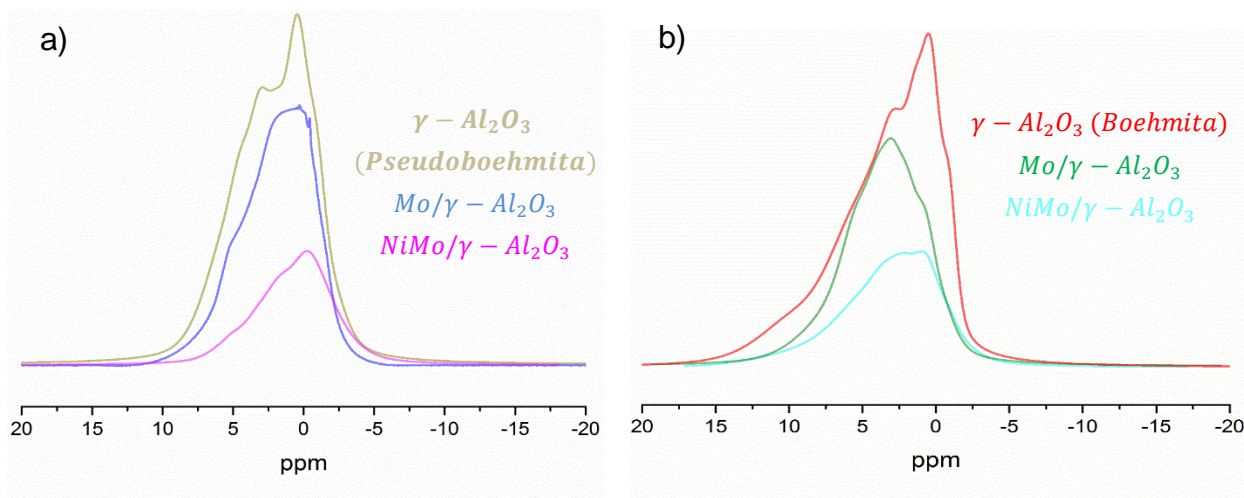
| Tipo de grupo $Al - OH$ (a)       | $\delta_{1H}^*$ [ppm] | Concentración [mmol/g] |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|
| $HO - \mu^1 - Al_{IV}$            | -0.9, 0.3             | 0.408                  |
| $HO - \mu^2 - (Al_{VI}, Al_n)$    | 1.4                   | 0.174                  |
| $HO - \mu^2 - (Al_{IV}, Al_n)$    | 2.9                   | 0.343                  |
| $HO - \mu^3 - (Al_n, Al_n, Al_n)$ | 4.4                   | 0.068                  |
| $H_2O - \mu^1 - Al_n$             | 5.6, 10.1             | 0.564                  |

(\*)Desplazamiento químico para los protones.

**Figura 6.** Deconvolución del espectro de  $RMN\ MAS\ ^1H$  con 7 picos Gaussiana/Lorentziana para el catalizador  $\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita).



**Figura 7.** Espectros de *RMN MAS* -  $^1H$  de los catalizadores  $\gamma - Al_2O_3$ ,  $Mo/Al_2O_3$ ,  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  con precursor a. pseudoboehmita y b. Boehmita.



La concentración total de los grupos *OH* se presenta en la Tabla 6, así como también la concentración de la acidez de *Brönsted* presente en cada catalizador. La primera fue calculada sumando la concentración de los grupos *OH*, mientras que para la segunda, se sumó la concentración de los grupos *OH* ácidos de tipo *II* y *III*. En la Tabla 6 y en los espectros comparativos de la Fig. 7, se observa que la concentración total de los grupos *OH* disminuyó con la impregnación del óxido de *Mo*. Esto es debido a que la formación del  $MoO_3$  involucra reacciones de condensación entre el *Mo* y los grupos *OH* en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ <sup>67</sup>. Dado que el *Mo* interactúa preferencialmente con los grupos *OH* tipo *I*, su concentración se reduce en mayor proporción, comparado con los demás tipos. El óxido de *Mo* es estabilizado a través de la interacción con los grupos *OH* básicos tipo *I*, como se reporta en la literatura<sup>10</sup>.

La impregnación del óxido de *Ni* disminuyó aún más la concentración total de los grupos *OH* en comparación con la impregnación de *Mo* (ver Tabla 6). Se observó una disminución en todos los grupos *OH* (tipo *I*, *II*, *III* y *OH* unidos a un *H*) presentes

en los catalizadores con precursor Boehmita. Los catalizadores derivados de la Pseudoboehmita mostraron una mayor disminución de la concentración de los grupos  $OH$  tipo  $II$  y de los grupos  $OH$  unidos a un  $H$ , mientras que la cantidad de grupos  $OH$  tipo  $I$  no disminuyó significativamente, por lo cual, se presume que el óxido de  $Ni$  no interactúa con este tipo de grupos  $OH$  en estos catalizadores. Es posible que la disminución de la concentración de los grupos  $OH$  tipo  $I$ , en los catalizadores  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ , se deba principalmente a la interacción con el  $NiO$ , como se propuso en la literatura<sup>37</sup>. Sin embargo, al usar el ácido cítrico como competidor de sitios, durante la impregnación de la  $\gamma - Al_2O_3$  con el óxido de  $Ni$ , se redujo la interacción del  $NiO$  con los grupos  $OH$  unidos al aluminio y se promovió la formación de la fase polimérica  $Al_2(MoO_4)_3$ , a partir del  $MoO_3$  libre<sup>67</sup>.

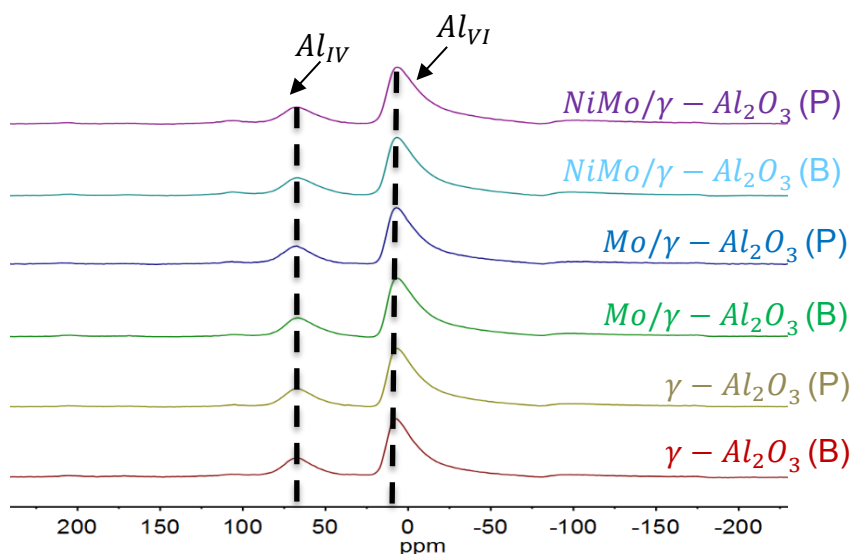
Se encontró que la concentración de sitios ácidos de *Brønsted* fue mayor en los catalizadores  $\gamma - Al_2O_3$  y  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  con el precursor Pseudoboehmita (ver Tabla 6). En el catalizador  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  la concentración de sitios ácidos de *Brønsted* fue similar independientemente del precursor de  $Al_2O_3$ . Como se mencionó, tras la impregnación de los óxidos metálicos los grupos  $OH$  interactúan con el  $Mo$  para generar la fase óxida y a la vez, causando la redistribución de los grupos hidroxilo en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ . La  $\gamma - Al_2O_3$  obtenida a partir de la Pseudoboehmita presentó una mayor área superficial (Anexo A) que la obtenida de la Boehmita, lo que favoreció la conversión de  $MoO_3$  libre y la redistribución de los grupos  $OH$  en el catalizador, dando lugar a una mayor concentración de sitios ácidos de *Brønsted* en el catalizador final sintetizado a partir de la Pseudoboehmita (ver Tabla 6), por lo tanto, este tendrá un mejor desempeño catalítico en los procesos de hidrotratamiento e hidrocrackeo.

**Tabla 6.** Concentración de los tipos de grupos *OH* y de los sitios ácidos de *Brönsted* presentes en los catalizadores  $\gamma - Al_2O_3$ ,  $Mo/\gamma - Al_2O_3$ ,  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ .

| Tipo de grupo Al-OH<br>(a)        | Concentración [mmol/g] |                       |                         |                           |                       |                         |
|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
|                                   | Precursor Boehmita     |                       |                         | Precursor Pseudo-boehmita |                       |                         |
|                                   | $\gamma - Al_2O_3$     | $Mo/\gamma - Al_2O_3$ | $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ | $\gamma - Al_2O_3$        | $Mo/\gamma - Al_2O_3$ | $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ |
| $HO - \mu^1 - Al_{IV}$            | 0.408                  | 0.264                 | 0.061                   | 0.247                     | 0.252                 | 0.244                   |
| $HO - \mu^2 - (Al_{VI}, Al_n)$    | 0.174                  | 0.171                 | 0.173                   | 0.476                     | 0.197                 | 0.105                   |
| $HO - \mu^2 - (Al_{IV}, Al_n)$    | 0.343                  | 0.205                 | 0.064                   | 0.198                     | 0.247                 | 0.042                   |
| $HO - \mu^3 - (Al_n, Al_n, Al_n)$ | 0.068                  | 0.255                 | 0.036                   | 0.068                     | 0.147                 | 0.154                   |
| $H_2O - \mu^1 - Al_n$             | 0.564                  | 0.503                 | 0.178                   | 0.564                     | 0.160                 | 0.028                   |
| Concentración total               | 1.558                  | 1.399                 | 0.518                   | 1.623                     | 1.040                 | 0.420                   |
| Sitios ácidos ( <i>Brönsted</i> ) | 0.585                  | 0.631                 | 0.273                   | 0.742                     | 0.591                 | 0.301                   |

**5.1.3 Experimentos de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  y RMN MAS  $3\text{Q } ^{27}\text{Al}$ .** Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  adquiridos para los diferentes catalizadores se observan en la Fig. 8. Se identificaron claramente los picos correspondientes al aluminio de coordinación tetraédrica y octaédrica, con desplazamientos de aproximadamente 7.43 ppm y 67.15 ppm, respectivamente. Se apreció una mayor contribución por parte del  $\text{Al}_{\text{VI}}$ . No se observaron señales para el aluminio de coordinación pentaédrica.

**Figura 8.** Espectro de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  para los diferentes catalizadores.



El experimento de RMN MAS  $3\text{Q } ^{27}\text{Al}$  fue utilizado para estudiar los cambios generados por las variaciones de la estructura local de los aluminios con respecto al desplazamiento químico, la magnitud y la asimetría de las interacciones cuadrupolares. Las resonancias generadas a través de este experimento mostraron señales características, determinadas por la magnitud y distribución de  $\delta_{\text{ISO}}$ ,  $P_Q$ ,  $\eta$ ,  $C_Q$ . Los parámetros  $\delta_{\text{ISO}}$ ,  $P_Q$ ,  $\eta_Q$ ,  $C_Q$  de todos los catalizadores se listan en la Tabla 7. Los valores de  $\eta_Q$  y  $C_Q$ , fueron obtenidos mediante la simulación de las formas de línea de las trazas de cada espectro en el software Simpson. Los espectros de este experimento y las trazas en la dimensión isotrópica para los catalizadores restantes,

se adjuntan en el Anexo D. En las Fig. 9 y 10 se ilustra el espectro del experimento *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la  $\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Pseudoboehmita) y las trazas, respectivamente.

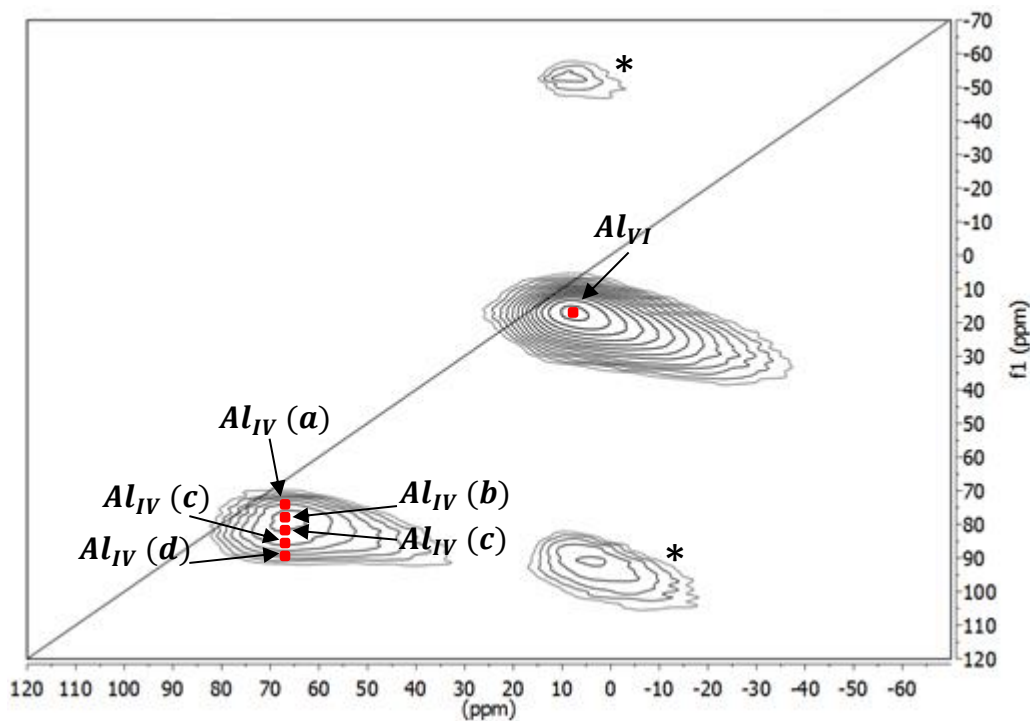
La proyección del dominio de las frecuencias 2D a lo largo del eje  $\delta_{f_1}$  proporcionó el espectro isotrópico, libre del ensanchamiento cuadrupolar de segundo orden. En estos espectros se observaron señales para el aluminio de coordinación tetraédrica y octaédrica. El aluminio de coordinación pentaédrica no fue visible debido probablemente a que según la literatura se encuentra en una baja concentración (~5%) y no es detectable en los espectros adquiridos a bajas velocidades de giro (< 20 kHz)<sup>68</sup>.

En los espectros los catalizadores exhibieron una señal para el aluminio de coordinación octaédrica con desplazamientos isotrópicos similares, alrededor de 11 ppm, como se aprecia en la Tabla 7, por lo tanto estas especies presentaron una interacción cuadrupolar similar. Estos aluminios presentaron distorsiones, pues la señal se alejó de la diagonal (ver Anexo D), con valores de  $P_Q$  en el rango de 3.2 a 3.5 MHz y experimentaron un ensanchamiento cuadrupolar, el cual se reflejó en la constante de acoplamiento cuadrupolar, con valores en el rango de 3.01 a 3.31 MHz. Dado que los parámetros  $\delta_{CS}$ ,  $P_Q$  y  $C_Q$  de las especies del aluminio octaédrico no mostraron variaciones significativas cuando se incorporaron los óxidos de *Mo* y *Ni* en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ , estas especies no evidenciaron una fuerte interacción con estas fases óxidas<sup>3</sup> (ver tabla 7).

Por otra parte, el aluminio de coordinación tetraédrica expuso varios entornos, estos se observaron mediante los picos superpuestos que se aprecian en las trazas en la dimensión isotrópica (Fig. 10) y se denotan en la Tabla 7 como  $Al_{IV}(a)$ ,  $Al_{IV}(b)$ ,  $Al_{IV}(c)$ ,  $Al_{IV}(d)$  y  $Al_{IV}(e)$ . Sin embargo, la cantidad de picos varió dependiendo del catalizador y así mismo los parámetros  $\delta_{CS}$ ,  $P_Q$  y  $C_Q$ . Se observó que en

los catalizadores el valor de  $\delta_{cs}$  aumentó en el orden de  $Al_{IV}(a) < Al_{IV}(b) < Al_{IV}(c) < Al_{IV}(d) < Al_{IV}(e)$ . Para facilitar el análisis de los resultados se consideró que las especies  $Al_{IV}(a)$  y  $Al_{IV}(b)$  experimentaron bajas interacción cuadrupolares, las especies  $Al_{IV}(c)$  y  $Al_{IV}(d)$  de orden medio y es alta con las especies de  $Al_{IV}(e)$ .

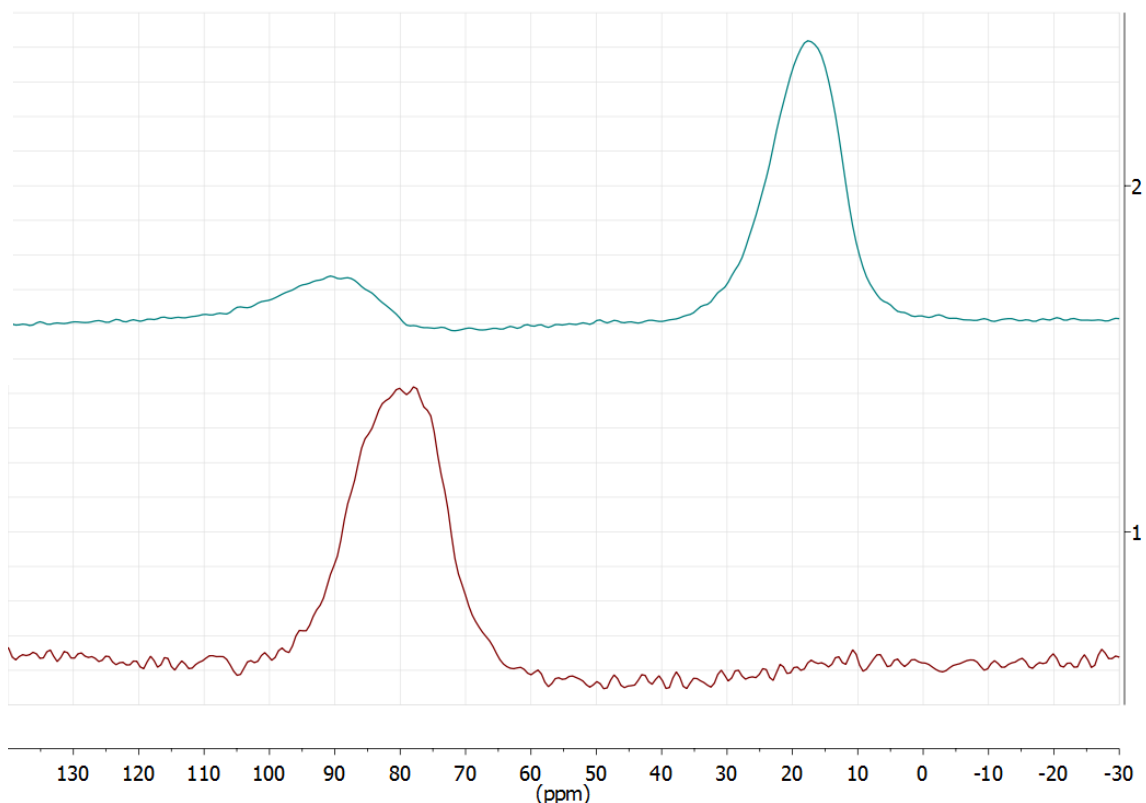
**Figura 9.** Espectro de RMN MAS 3Q  $^{27}Al$  para la  $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Pseudoboehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



**Tabla 7.** Desplazamiento químico isotrópico ( $\delta_{CS}$ ), producto cuadrupolar ( $P_Q$ ), parámetro de asimetría ( $\eta$ ) y constante de acoplamiento cuadrupolar ( $C_Q$ ) para el experimento *RMN MAS 3Q  $^{27}Al$*  para los catalizadores.

| Catalizador             | Tipo de Al              | $\delta_{CS}$ [ppm] | $P_Q$ [MHz]   | $\eta$ | $C_Q$ [MHz] |      |      |
|-------------------------|-------------------------|---------------------|---------------|--------|-------------|------|------|
| <b>Boehmita</b>         | $\gamma - Al_2O_3$      | $Al_{VI}$           | 11.07         | 3.41   | 0.6         | 3.22 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (a)       | 70.68         | 3.46   | 0.6         | 3.27 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (c)       | 72.24         | 4.09   | 0.5         | 3.93 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (e)       | 74.19         | 4.40   | 0.5         | 4.16 |      |
|                         | $Mo/\gamma - Al_2O_3$   | $Al_{VI}$           | 11.3          | 3.50   | 0.6         | 3.31 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (a)       | 69.93         | 3.69   | 0.6         | 3.49 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (b)       | 70.89         | 4.07   | 0.6         | 3.85 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (c)       | 71.82         | 4.41   | 0.6         | 4.16 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (d)       | 72.61         | 4.68   | 0.5         | 4.49 |      |
|                         | $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ | $Al_{VI}$           | 10.96         | 3.27   | 0.5         | 3.14 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (a)       | 70.19         | 3.37   | 0.6         | 3.18 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (b)       | 71.24         | 3.82   | 0.6         | 3.61 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (c)       | 72.24         | 4.20   | 0.6         | 3.97 |      |
|                         | <b>Pseudoboehmita</b>   | $\gamma - Al_2O_3$  | $Al_{VI}$     | 11.45  | 3.30        | 0.6  | 3.12 |
|                         |                         |                     | $Al_{IV}$ (a) | 69.78  | 2.98        | 0.6  | 2.81 |
| $Al_{IV}$ (b)           |                         |                     | 71.01         | 3.55   | 0.5         | 3.41 |      |
| $Al_{IV}$ (c)           |                         |                     | 72.01         | 3.96   | 0.6         | 3.74 |      |
| $Al_{IV}$ (d)           |                         |                     | 72.97         | 4.32   | 0.5         | 4.15 |      |
| $Al_{IV}$ (e)           |                         |                     | 73.97         | 4.66   | 0.6         | 4.41 |      |
| $Mo/\gamma - Al_2O_3$   |                         | $Al_{VI}$           | 11.15         | 3.22   | 0.5         | 3.09 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (a)       | 70.27         | 3.41   | 0.7         | 3.16 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (c)       | 71.65         | 4.43   | 0.6         | 4.18 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (d)       | 72.95         | 4.86   | 0.6         | 4.59 |      |
| $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ |                         | $Al_{VI}$           | 11.19         | 3.18   | 0.6         | 3.01 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (b)       | 70.56         | 3.51   | 0.4         | 3.42 |      |
|                         |                         | $Al_{IV}$ (c)       | 71.53         | 3.91   | 0.6         | 3.70 |      |

**Figura 10.** Trazas en la dimensión isotrópica del experimento *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la  $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Pseudoboehmita). 1. Aluminio con coordinación tetraédrica. 2. Aluminio con coordinación octaédrica.



La cantidad de especies presentes en los catalizadores varía, así como también el tipo de entorno (ver Tabla 7 y Anexo D). En la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Boehmita se apreciaron las especies  $Al_{IV}(a)$ ,  $Al_{IV}(c)$  y  $Al_{IV}(e)$ , con valores bajos, medios y altos de  $\delta_{CS}$ , respectivamente. Después de la impregnación el óxido de *Mo* se apreciaron cuatro especies,  $Al_{IV}(a)$ ,  $Al_{IV}(b)$ ,  $Al_{IV}(c)$  y  $Al_{IV}(d)$ , dos de estos entornos presentaron interacciones cuadrupolares bajas y los otros dos, medias. Mientras que cuando se soportó el óxido de *Ni* se observaron tres señales,  $Al_{IV}(a)$ ,  $Al_{IV}(b)$  y  $Al_{IV}(c)$ , con baja interacción cuadrupolar para la primera y media para las dos especies restantes. Una tendencia similar se observó en los catalizadores cuyo precursor fue la pseudoboehmita (ver Tabla 7 y Anexo D). La  $\gamma - Al_2O_3$  muestra cinco

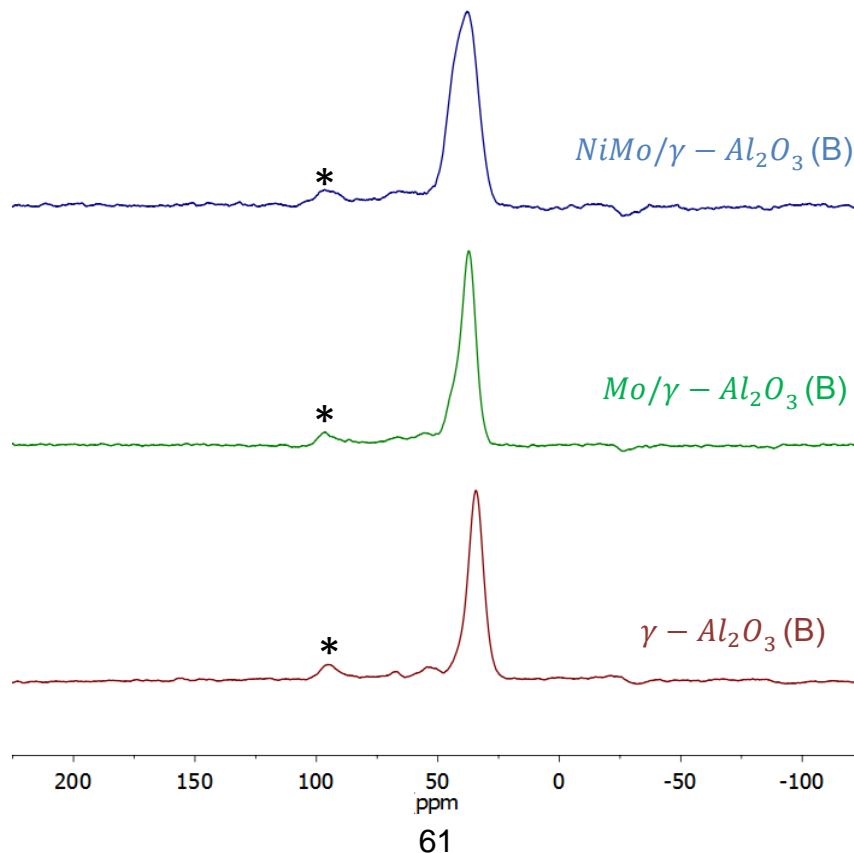
entornos diferentes de aluminio de coordinación tetraédrica los cuales experimentaron interacciones cuadrupolares bajas, medias y altas (ver Fig. 9 y Fig. 10.1). Sin embargo, tras la incorporación de los óxidos metálicos las especies de aluminio tetraédrico se redistribuyen, mostrando interacciones cuadrupolares de orden bajo y medio. Las interacciones cuadrupolares disminuyeron en el siguiente orden  $\gamma - Al_2O_3 > Mo/\gamma - Al_2O_3 > NiMo/\gamma - Al_2O_3$ .

Un incremento de los valores de  $P_Q$  y  $C_Q$  de los aluminios tetraédricos en los catalizadores de  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  comparado con la  $\gamma - Al_2O_3$  es observado en la Tabla 7. En los catalizadores de  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  el comportamiento fue inverso, los parámetros de  $P_Q$  y  $C_Q$  exhibieron valores inferiores a los de la  $\gamma - Al_2O_3$ . El grado de distorsión y el ensanchamiento cuadrupolar de los aluminios presentes en la  $\gamma - Al_2O_3$ , independientemente del precursor, aumentaron con la incorporación del  $MoO_3$  y disminuyeron luego de la impregnación del  $NiO$ . Los catalizadores de  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  no sólo contienen la fase polinuclear  $Al_2(MoO_4)_3$ , si no también  $MoO_3$  libre que interactúa con las especies de aluminio causando una mayor distorsión y por ende, un mayor ensanchamiento cuadrupolar. Durante el proceso de impregnación del óxido de  $Ni$ , los oxígenos de las especies  $Al_2(MoO_4)_3$  que se formaron sobre la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  interactuaron con los iones de  $Ni^{2+}$  y promovieron la formación de otra fase polinuclear,  $NiMoO_4$ <sup>3,67,69</sup>. De esta manera, las especies metálicas presentes en la superficie se estabilizaron y causaron la reorganización de las especies de aluminio tetraédrico unidas a grupos  $OH$  superficiales, disminuyendo el grado de distorsión y el ensanchamiento cuadrupolar de estas<sup>69</sup>. En la tabla 7 y Anexo D se observa una menor cantidad de especies de  $Al$ , indicando una mayor estabilización de las fases metálicas en el catalizador  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  con precursor Pseudoboehmita y favoreciendo la formación de la fase  $NiMoO_4$ . Esta fase es precursora de la fase activa  $NiMoS$ , por lo tanto será obtenida una mayor actividad catalítica al utilizar el catalizador con precursor Pseudoboehmita durante los procesos de hidrot ratamiento e hidro craqueo.

## 5.2 ESTRUCTURA DE LOS SITIOS ÁCIDOS DE *BRÖNSTED* Y *LEWIS* PRESENTES EN LA $\gamma - Al_2O_3$ CON Y SIN IMPREGNACIÓN DE *Ni* y *Mo* MEDIANTE LA ADSORCIÓN DE *TPPO* Y *RMN*

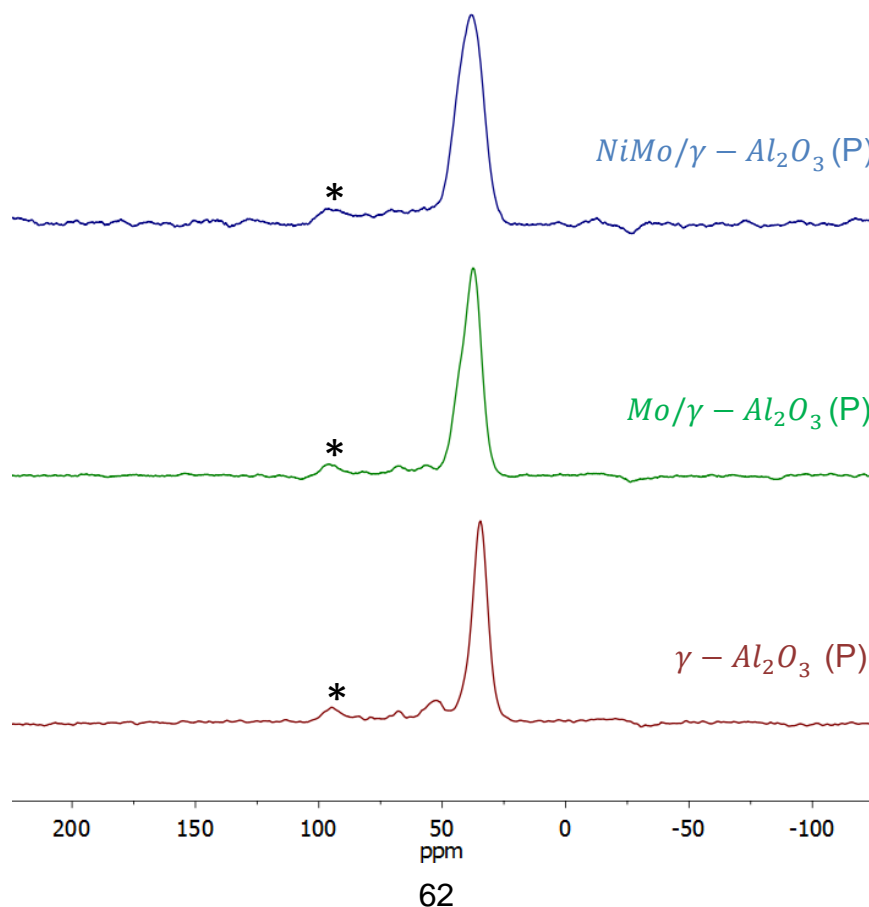
La estructura de los sitios ácidos presentes en la  $\gamma - Al_2O_3$  con y sin impregnación de *Ni* y *Mo* se analizó mediante la adsorción de la molécula sonda *TPPO* a 150°C y el experimento de *RMN MAS CP<sup>31</sup>P*. En las Fig. 11 y 12 se ilustran los espectros de los catalizadores con los precursores Boehmita y Pseudoboehmita, respectivamente.

**Figura 11.** Experimentos de *RMN MAS CP<sup>31</sup>P* de *TPPO* adsorbida a 150°C en  $\gamma - Al_2O_3$ , *Mo*/ $\gamma - Al_2O_3$  y *NiMo*/ $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Boehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



Los desplazamientos químicos para la adsorción del *TPPO* sobre los sitios ácidos de *Brönsted* y de *Lewis* se muestran en la Tabla 8. Los espectros de *RMN MAS CP*  $^{31}\text{P}$  del *TPPO* adsorbido en los catalizadores permitieron distinguir los sitios ácidos de *Brönsted* y *Lewis*, la señal del *TPPO* residual a 27 ppm no se visualiza indicando que el óxido está bien disperso y/o no se agregó en exceso<sup>60</sup>. Las señales correspondientes a los sitios ácidos de *Brönsted* presentaron una baja intensidad debido a que una gran parte de los grupos *OH* ácidos fueron removidos durante el proceso de deshidratación de las muestras generando sitios ácidos de *Lewis* (ver Fig. 11, Fig. 12 y Tabla 8).

**Figura 12.** Experimentos de *RMN MAS CP*  $^{31}\text{P}$  de *TPPO* adsorbida en  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (precursor Pseudoboehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



La  $\gamma - Al_2O_3$  mostró una señal intensa a  $\sim 34$  ppm, la cual se asignó a sitios ácidos de *Lewis* y dos señales de baja intensidad para los sitios ácidos de *Brönsted*, la primera se atribuye a especies con acidez de *Brönsted* débil y comprende un rango de 54.03 a 50.93 ppm para la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Boehmita (ver Fig. 11 y Tabla 8) y a 53.06 ppm con precursor Pseudoboehmita (ver Fig. 12 y Tabla 8). La segunda señal se asignó a un sitio ácido de *Brönsted* con acidez fuerte observado a desplazamientos químicos de 66.76 y 67.82 ppm para la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Boehmita y Pseudoboehmita (ver Tabla 8), respectivamente.

En los espectros de *RMN MAS CP*<sup>31P</sup> de *TPPO* adsorbido sobre la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$  con óxidos de *Ni* y *Mo* se observaron tres señales, análogas a las visualizadas en la  $\gamma - Al_2O_3$ , ligeramente desplazadas a campo bajo por la presencia de los óxidos. Además, se observó una cuarta señal, a  $\sim 43$  ppm superpuesta con la señal a  $\sim 37$  ppm en todos los catalizadores (ver Fig. 11, Fig. 12 y Tabla 8).

En los catalizadores de *Mo*/ $\gamma - Al_2O_3$  los sitios ácidos de *Lewis* fueron asignados a desplazamientos de 36.91 y 43.46 ppm para el catalizador con precursor Boehmita y a 37.50 y 43.09 ppm para el catalizador con precursor Pseudoboehmita (ver Tabla 8). La señal con mayor desplazamiento químico se superpone con la señal a  $\sim 37$  ppm y muestra una mayor intensidad en el catalizador *Mo*/ $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Pseudoboehmita indicando una mayor cantidad de sitios ácidos de *Lewis* fuertes (ver Fig. 12). Se observaron dos señales de baja intensidad para los sitios ácidos de *Brönsted* con desplazamientos químicos de 55.21 y 66.48 ppm en el catalizador con precursor Boehmita (ver Fig. 11) y a 56.45 y 67.76 ppm con precursor Pseudoboehmita (ver Fig. 12).

En los catalizadores *NiMo*/ $\gamma - Al_2O_3$  se observaron señales similares a las del *Mo*/ $\gamma - Al_2O_3$ , aunque estas se encuentran ligeramente desplazadas a campo bajo

(ver Fig. 11 y Fig. 12). Debido a que se observó una banda amplia en el catalizador con precursor Boehmita, sólo fue posible asignar una señal para los sitios ácidos de *Brönsted*. La señal para los sitios ácidos de *Lewis* a ~43 ppm en estos catalizadores, mostró una mayor intensidad comparada con la encontrada en los catalizadores de  $Mo/\gamma - Al_2O_3$ . Esta señal mostró una mejor definición en el catalizador con precursor Pseudoboehmita (ver Fig. 11 y Fig. 12).

**Tabla 8.** Desplazamientos químicos de los sitios ácidos *Brönsted* y de *Lewis* obtenidos mediante de *RMN MAS CP<sup>31</sup>P* de *TPPO* adsorbida en los catalizadores.

|                | Catalizador             | Sitio ácido de <i>Brönsted</i> | Sitio ácido de <i>Lewis</i> |
|----------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
|                |                         | $\delta_{31P}$ [ppm]           | $\delta_{31P}$ [ppm]        |
| Boehmita       | $\gamma - Al_2O_3$      | [54.03 – 50.93]                | 34.03                       |
|                |                         | 66.76                          | –                           |
|                | $Mo/\gamma - Al_2O_3$   | 55.21                          | 36.91                       |
|                |                         | 66.48                          | 43.46                       |
|                | $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ | 67.11                          | 37.70                       |
|                |                         | –                              | 43.44                       |
| Pseudoboehmita | $\gamma - Al_2O_3$      | 53.06                          | 34.28                       |
|                |                         | 67.72                          | –                           |
|                | $Mo/\gamma - Al_2O_3$   | 56.45                          | 37.50                       |
|                |                         | 67.76                          | 43.09                       |
|                | $NiMo/\gamma - Al_2O_3$ | 57.28                          | 38.13                       |
|                |                         | 69.17                          | 43.32                       |

En general se asignaron dos señales para los sitios ácidos de *Lewis* en los catalizadores impregnados con al menos una fase de los óxidos de *Mo* y/o *Ni*, estas corresponden a sitios con diferente fuerza ácida. La densidad electrónica generada

por el enlace entre el oxígeno y el aluminio de diferente coordinación, alrededor del  $P$  induce estos desplazamientos, el sitio desplazado a campo bajo tendrá una mayor fuerza ácida o una acidez media, originado a través de un enlace  $O - Al_{IV}$ , mientras que el sitio ácido con acidez menor o débil, se formó por el enlace  $O - Al_{VI}$ . De forma similar, el sitio ácido de Lewis presente en la  $\gamma - Al_2O_3$  fue generado por un enlace  $O - Al_{VI}$ .

Por otra parte, la poca definición de las señales y la baja concentración de los sitios ácidos de *Brönsted* dificultaron la asignación estructural de los diferentes entornos en los catalizadores. Teniendo en cuenta la densidad electrónica generada por el aluminio alrededor del grupo  $OH$  y que los sitios ácidos de *Brönsted* son formados por los grupos hidroxilo tipo *II* y *III*, se podrían atribuir las señales de los sitios ácidos con mayor desplazamiento químico a los grupos  $OH$  tipo *III* y las de menor, a los grupos  $OH$  tipo *II*.

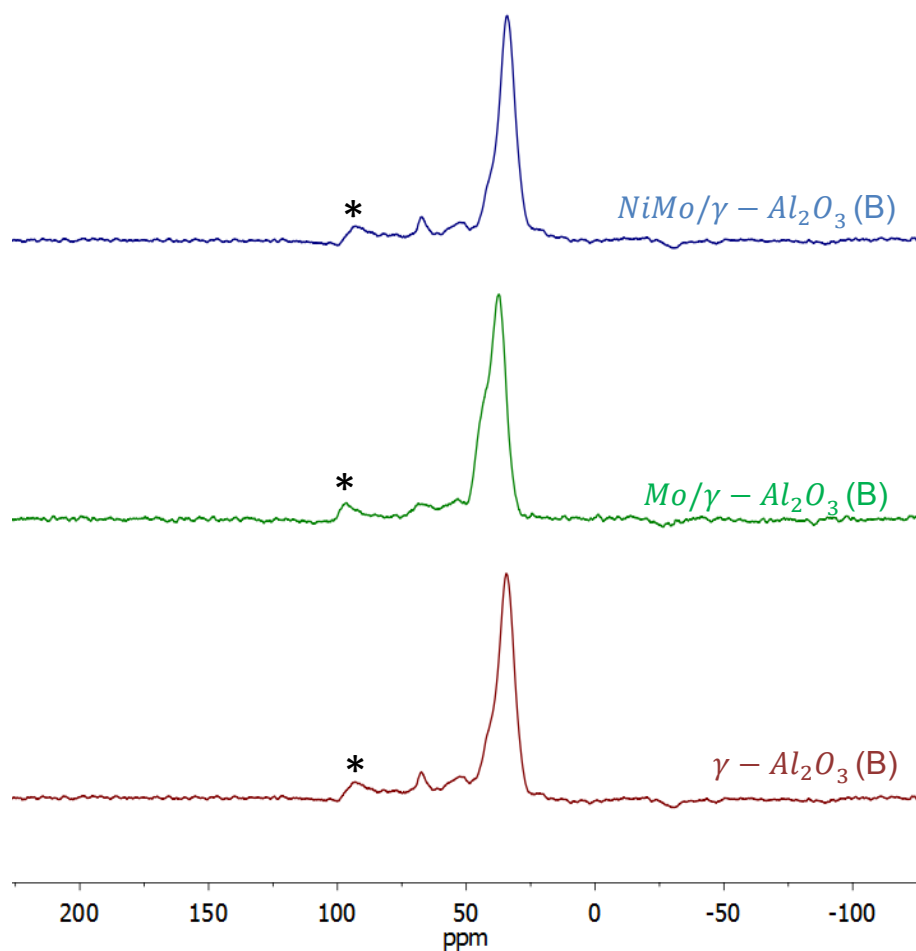
### **5.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA INTERACCIÓN DE LOS SITIOS ÁCIDOS DE *BRÖNSTED* Y *LEWIS* PRESENTES EN LA $\gamma - Al_2O_3$ CON Y SIN IMPREGNACIÓN DE *Ni* Y *Mo* MEDIANTE LA ADSORCIÓN DE TPPO Y RMN**

El objetivo de esta sección fue determinar la interacción de los de los sitios ácidos de *Brönsted* y *Lewis* presentes en la  $\gamma - Al_2O_3$  con y sin impregnación de *Ni* y *Mo* al aumentar la temperatura, mediante la desorción de TPPO a 300 °C en los catalizadores, adicionalmente se realizó la desorción a 350 y 400 °C sobre la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Pseudoboehmita, y el experimento de RMN MAS  $CP^{31}P$ .

Como se puede observar en los espectros de RMN MAS  $CP^{31}P$  de los catalizadores ( ver Fig. 13 , Fig. 14 y Fig. 15), la intensidad de las señales aumentó debido a la interacción de la molécula sonda con los sitios ácidos de los catalizadores originado

por el aumento de la temperatura ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )<sup>58</sup>, indicando que no ocurrió la desorción.

**Figura 13.** Experimentos de *RMN MAS CP*<sup>31</sup>*P* de *TPPO* adsorbida a  $300^{\circ}\text{C}$  en  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (precursor Boehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



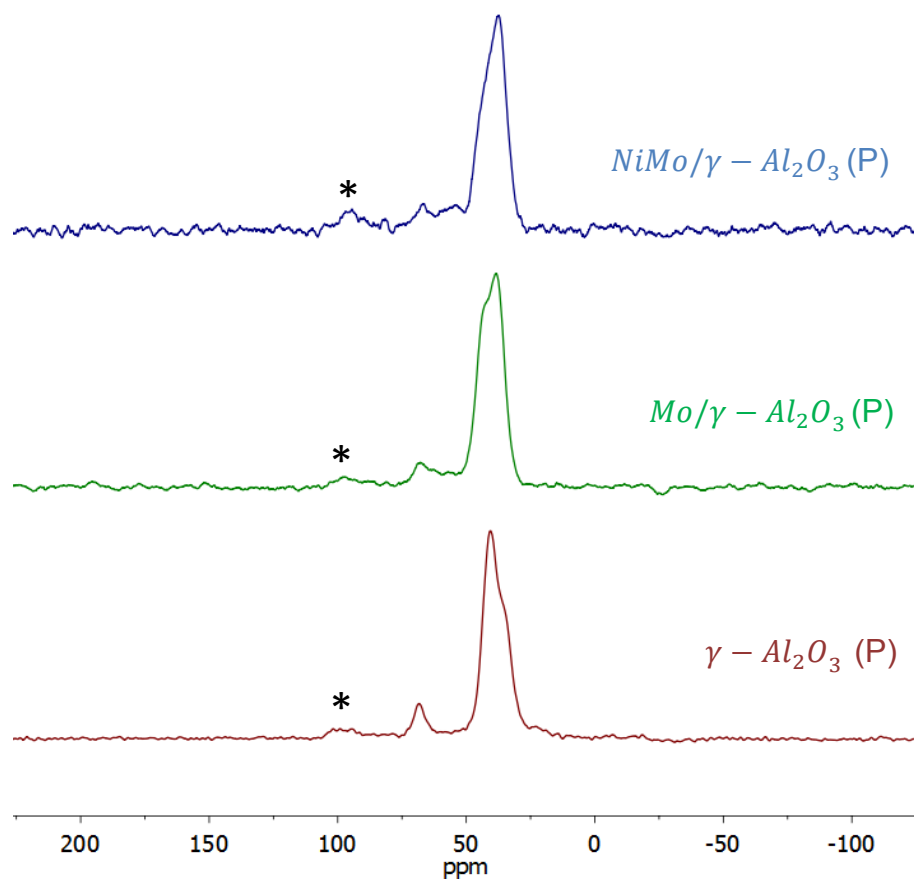
Los espectros del experimento de *RMN MAS CP*<sup>31</sup>*P* para los catalizadores con precursor Boehmita se muestran en la Fig. 13 y los desplazamientos químicos para las señales observadas se listan en la Tabla 9. Se distinguen cuatro señales en todos los catalizadores, dos de estas se asignan a sitios ácidos de *Lewis* y dos a

sitios ácidos de *Brönsted*. El rango de desplazamientos es similar a los observados al realizar la adsorción de *TPPO* a 150 °C. Sin embargo, se observan variaciones en la forma e intensidad de las señales, por ejemplo, las señales de los sitios ácidos de *Brönsted* en la  $\gamma - Al_2O_3$  tienen una mayor intensidad que las observadas en el espectro del *TPPO* adsorbido a 150 °C, también se puede distinguir una señal adicional para los sitios ácidos de Lewis, la cual tiene baja intensidad y se superpone con la señal a ~34 ppm. Una tendencia similar se observa en las señales del catalizador de *Mo*/ $\gamma - Al_2O_3$ . En el catalizador *NiMo*/ $\gamma - Al_2O_3$  las señales de los sitios ácidos de *Brönsted* aumentan su intensidad, mientras que la señal del sitio ácido de Lewis con mayor desplazamiento químico, disminuye (ver Fig. 13).

Las señales de los espectros de los catalizadores con precursor Pseudoboehmita (ver Fig. 14) presentan una tendencia similar a la descrita para los catalizadores con precursor Boehmita (ver Fig. 13). Sin embargo, en el espectro de la  $\gamma - Al_2O_3$  se observa solo una señal bien definida para los sitios ácidos de *Brönsted* y un cambio poblacional en las señales de los sitios ácidos de *Lewis*. La señal con desplazamiento en 34.72 ppm asignada a un sitio ácido fuerte presentó una mayor intensidad comparada con la señal presente en la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Boehmita. Además, se visualiza una señal de baja intensidad a 23 ppm y es asignada a sitios ácidos de Lewis con baja acidez.

En todos los espectros de los catalizadores (ver Fig. 13 y Fig. 14) se observa que los sitios ácidos de *Brönsted* con mayor acidez presentan una forma de línea bien resuelta, con igual o mayor intensidad que la señal originada por las especies con menor acidez. También, se observó un cambio en las intensidades de las señales de los sitios ácidos de *Lewis*, generado por la redistribución del *TPPO* en la superficie de la  $\gamma - Al_2O_3$ .

**Figura 14.** Experimentos de *RMN MAS CP<sup>31</sup>P* de *TPPO* adsorbida a 300°C en  $\gamma - Al_2O_3$ , *Mo*/ $\gamma - Al_2O_3$  y *NiMo*/ $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Pseudoboehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



En la Fig. 15 se muestran los espectros de los experimentos de *RMN MAS CP<sup>31</sup>P* del *TPPO* adsorbido a 150, 300, 350 y 400°C sobre la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Pseudoboehmita, realizados para analizar la interacción del *P* con los sitios ácidos del soporte y los desplazamientos observados a cada temperatura se listan en la Tabla 10.

**Tabla 9.** Desplazamientos químicos de los sitios ácidos *Brönsted* y de *Lewis* obtenidos mediante de *RMN MAS CP*  $^{31}\text{P}$  de *TPPO* adsorbida a 300°C en los catalizadores.

| Catalizador    | Sitio ácido de <i>Brönsted</i>               | Sitio ácido de <i>Lewis</i> |
|----------------|--|-----------------------------|
|                | $\delta_{31\text{P}}$ [ppm]                  | $\delta_{31\text{P}}$ [ppm] |
| Boehmita       | $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$             | 55.00 – 50.19               |
|                |  | 67.20                       |
|                | $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$   | 55.21                       |
|                |  | 68.05 – 64.15               |
|                | $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 52.23                       |
| Pseudoboehmita |  | 67.02                       |
|                | $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$             | 51.16                       |
|                |  | 68.04                       |
|                |  | –                           |
|                | $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$   | 52.05                       |
|                |  | 67.59                       |
|                | $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ | 56.38                       |
|                | 66.58  |                             |

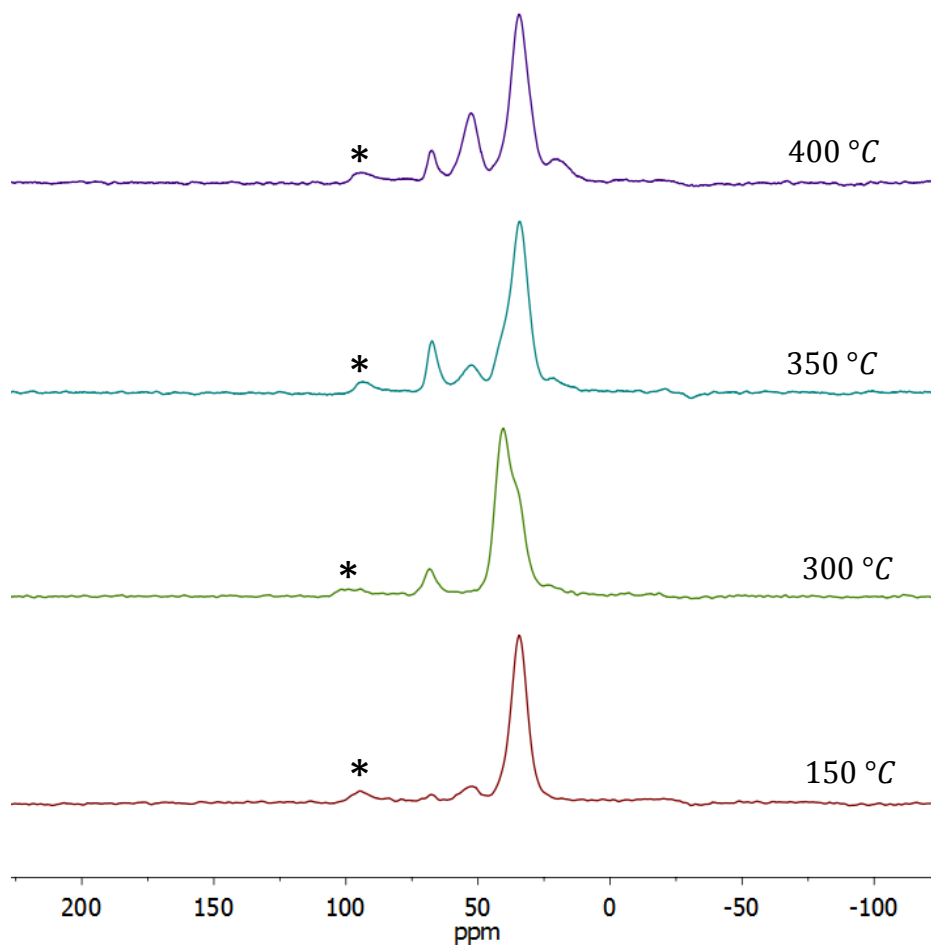
La intensidad y el número de señales para los sitios ácidos de la  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  varía a medida que aumenta la temperatura de reacción del *TPPO* (ver Fig. 15 y Tabla 10). Se observó una nueva señal a 300 °C en la región de los sitios ácidos de *Lewis* con baja intensidad y un desplazamiento químico de ~23 ppm, menor que el originado por las señales de los otros sitios ácidos de *Lewis*, por lo que la fuerza ácida de este sitio fue baja. La intensidad de esta señal aumentó a medida que se elevó la temperatura y se desplazó ligeramente a campo bajo, alrededor de 21 ppm.

**Tabla 10.** Desplazamientos químicos de los sitios ácidos *Brönsted* y de *Lewis* obtenidos mediante de *RMN MAS CP*  $^{31}\text{P}$  de *TPPO* adsorbida a 300°C en los catalizadores.

|                       | Temperatura de adsorción [°C] | Sitio ácido de <i>Brönsted</i><br>$\delta_{31\text{P}}$ [ppm] | Sitio ácido de <i>Lewis</i><br>$\delta_{31\text{P}}$ [ppm] |
|-----------------------|-------------------------------|---|--|
| <b>Pseudoboehmita</b> | 150                           | 53.06   | 34.28  |
|                       |                               | 67.72   | —  |
|                       | 300                           | 51.16   | 34.72  |
|                       |                               | 68.04   | 40.73  |
|                       |                               | —   | 23.02  |
|                       | 350                           | 52.97   | 34.31  |
|                       |                               | 67.48   | 40.81  |
|                       |                               | —   | 20.91  |
|                       | 400                           | 56.38   | 37.03  |
|                       |                               | 66.58   | 42.72  |
|                       |                               | —   | 20.59  |

La intensidad de las señales de los sitios ácidos de *Lewis* que se superponen también varió, por ejemplo, la señal con desplazamiento alrededor de 34 ppm disminuyó su intensidad a 300 °C, pero esta aumentó cuando la temperatura de reacción fue de 350 °C (ver Fig. 15). Un comportamiento inverso se observó para la señal a 40 ppm, al elevar la temperatura a 400 °C la amplitud de la señal disminuyó y se desplazó a 37 ppm, indicando una redistribución de las especies que la originaron, posiblemente estas migraron para formar la señal a 21 ppm.

**Figura 15.** Experimentos de *RMN MAS CP<sup>31</sup>P* de *TPPO* adsorbida a 150, 300, 350 y 400°C en  $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Pseudoboehmita). (\*) Bandas secundaria de giro.



Con el aumento de la temperatura el *P* interactuó preferencialmente con los sitios ácidos de *Lewis* con acidez media y baja. Esta tendencia también se observó en los sitios ácidos de *Brönsted*. La intensidad de la señal del sitio ácido con menor fuerza crece con la temperatura, mientras que la del sitio ácido con mayor fuerza ácida decrece (ver Fig. 15). Por otro lado, al aumentar la temperatura, superior a la temperatura de deshidratación (> 240 °C), ocurrió un desprendimiento de agua que reaccionó con el *TPPO*, formando sitios ácidos de *Brönsted* débiles.

La interacción preferencial del *P* con los sitios ácidos de acidez media y baja explicó por qué se da una mejor actividad en los procesos de hidrotratamiento e hidrocraqueo. La baja interacción del *P* con los sitios ácidos fuertes no modifica significativamente la concentración de estos, dejándolos disponibles para reaccionar. Además, al ocupar los sitios de acidez media y baja, ayuda a evitar la deposición de coque en la superficie del catalizador y por lo tanto su desactivación.

## 6. CONCLUSIONES

Se estableció un protocolo para analizar las características ácidas (tipo) y estructurales de los catalizadores de hidrotratamiento e hidrocraqueo utilizando *RMN* y la adsorción de *TPPO*.

Se observó que la impregnación de las fases metálicas genera distorsiones estructurales en los catalizadores, estas aumentaron con la impregnación de la fase metálica del óxido de molibdeno y disminuyeron tras la impregnación del óxido de níquel.

La *RMN* y la adsorción de *TPPO* a diferentes temperaturas permitieron establecer que a medida que aumenta la temperatura el fósforo ocupa preferencialmente los sitios ácidos de menor acidez.

La comparación entre los catalizadores sintetizados a partir de precursores con diferentes propiedades texturales, estructurales y ácidas permitió establecer que el precursor Pseudoboehmita permitirá el diseño de catalizadores de hidrotratamiento con mejores propiedades catalíticas debido a que sus propiedades estructurales y ácidas promueven una mejor estabilización de las fases metálicas y un mayor desempeño catalítico.

## 7. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar los experimentos de *RMN HETCOR*  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  y  $^{31}\text{P}$  -  $^{27}\text{Al}$  para analizar la conectividad entre las especies de *Al*, *H* y *P*. Esta información estructural permitirá realizar una correlación entre los experimentos descritos en el presente trabajo y consolidar lo concluido.

También, realizar la deshidratación de las muestras a la temperatura de operación del proceso de hidrotratamiento, es decir, a  $500^\circ\text{C}$  y un vacío de  $10^{-7}$  Torr, con el fin de crear sitios ácidos de *Lewis*, remover la mayor cantidad de agua de la muestra y deshidroxilar.

Repetir los experimentos de eco de espín con el equipo de la universidad con el fin de ganar resolución espectral y realizar la asignación estructural de la señales.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

Agudo, L. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. **161**, 105–119 (1997).

Barrow, N. S., Scullard, A. & Collis, N. Surface Selective  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Observations of Strontium Oxide Doped  $\gamma$ -Alumina. *Johnson Matthey Technol. Rev* **60**, 90–97 (2016).

Blumenfeld, a L. & Fripiat, J. J. Acid sites topology in aluminas and zeolites from high-resolution solid-state NMR. *Top. Catal.* **4**, 119–129 (1997).

Boatella, J., Codony, R. & López, P. *Química y Bioquímica de los alimentos II*. (2004).

Bruch, M. *NMR Spectroscopy Techniques*. (Newark, CRC Press, 1996).

Busca, G. *Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. Advances in Catalysis* **57**, (Elsevier, 2014).

Caraballo Suárez, L. M. *Introducción a la catálisis heterogénea*. (Univ. Nacional de Colombia, 2002 Pág. 3-15).

DeCanio, E. C., Edwards, J. C. & Bruno, J. W. Solid-State  $^1\text{H}$  MAS NMR Characterization of  $\gamma$ -Alumina and Modified Y-Aluminas. *J. Catal.* **148**, 76–83 (1994).

Delgado, M., Santini, C. C., Putaj, P., Sautet, P. & Basset, J. Evolution of Structure and of Grafting Properties of  $\gamma$  -Alumina with Pretreatment Temperature. 834–843 (2012).

Den Boer, N. C., van der Heiden, C., Leijnse, B. & Souverijn, J. H. M. *Clinical Chemistry: An overview*. (Leiden: The Netherland, Plenum Press, 1989).

Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P. & Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on  $\gamma$  -Alumina Surfaces : A DFT Study. *J. Catal.* **5**, 1–5 (2002).

Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P. & Toulhoat, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid – basic properties of  $\gamma$  -alumina surfaces. **226**, 54–68 (2004).

Drying ether and THF using sodium wire. Disponible en <http://delloyd.50megs.com/moreinfo/drying2.html>.

Duer, J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. (2004). Disponible en [http://books.google.ch/books/about/introduction\\_to\\_solid\\_state\\_NMR\\_Spectros.html?id=3o8YiyQHSEQC&pggis=1](http://books.google.ch/books/about/introduction_to_solid_state_NMR_Spectros.html?id=3o8YiyQHSEQC&pggis=1). [Consultado 15 Agosto 2016].

Eck, E. R. H. Van, Janssen, R., Maas, W. E. J. R. & Veeman, W. S. A novel application of nuclear spin-echo double-resonance to aluminophosphates and aluminosilicates. *Chem. Phys. Lett.* **174**, 1–5 (1990).

Edwards, J. C., Adams, R. D. & Ellis, P. D. A  $^{95}\text{Mo}$  Solid-State NMR Study of Hydrodesulfurization Catalysts. 1. Formation of Fresh HDS Catalyst Precursors by Adsorption of Polyoxomolybdates onto  $\gamma$ -Alumina. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8349–8364 (1990).

Ferdous, D., Dalai, a. K. & Adjaye, J. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus: Part I. Synthesis and characterization. *Appl. Catal. A Gen.* **260**, 137–151 (2004).

Ferreira, A. R. *et al.* Direct comparison between two structural models by DFT calculations. *J. Solid State Chem.* **184**, 1105–1111 (2011).

Freude, D. & Haase, J. in *Quadrupole Effects in Solid-state NMR, Basic Principles and Experimental Techniques for Nuclei with Half-integer Spins* 1–11 (Quad-NMR Online, 2016). Disponible en <http://www.quad-nmr.de>

Goldbourn, A. *et al.* Interatomic Distance Measurement in Solid-State NMR between a Spin-  $1/2$  and a Spin-  $5/2$  Using a Universal REAPDOR Curve. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11194–11195 (2003).

Grimaldos, M. E. Efecto de la alumina y los pH's de impregnación en catalizadores Ni-Mo/Alumina sobre la actividad en hidrodeshulfuración de gasoleos de vacio. (Universidad Industrial de Santander, 1998).

Gullion, T. Introduction to rotational- echo, double- resonance NMR. *Concepts Magn. Reson.* **10**, 277–289 (1998).

Guidelines for  $^{31}\text{P}$  NMR References. *NMR Department at the University of Indiana* (2017). at <http://nmr.chem.indiana.edu/NMRguide/misc/31Pshifts.html>

- Hadjiivanov, K. in *Advances in Catalysis* **57**, 99–318 (Elsevier Inc., 2014).
- Hsu, C. S. & Robinson, P. R. *Practical Advances in Petroleum Processing*. **1**, (Springer Nueva York, 2006).
- Hu, B. 31P MAS NMR investigation of surface acidity on silica-alumina catalysts using adsorbed phosphines as new probes. (Simon Fraser University, 1997).
- Huittinen, N., Sarv, P. & Lehto, J. A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina [ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. *J. Colloid Interface Sci.* **361**, 252–258 (2011).
- Hunger, M. In situ flow MAS NMR spectroscopy: State of the art and applications in heterogeneous catalysis. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **53**, 105–127 (2008).
- Hunger, M. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 1163–1178 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004).
- Jones, D. S. J. & Pujadó, P. R. *Handbook Petroleum Processing*. (Springer Netherlands, 2008).
- Jezequel, M. *et al.* Supported metallocene catalysts by surface organometallic chemistry. Synthesis, characterization, and reactivity in ethylene polymerization of oxide-supported mono- and biscyclopentadienyl zirconium alkyl complexes: establishment of structure/reactivity r. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3520–40 (2001).
- Jacobsen, C. J. H., Topsøe, N.-Y., Topsøe, H., Kellberg, L. & Jakobsen, H. J. Quantitative 1H MAS NMR Studies of Structurally different OH surface groups on n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Catal.* **154**, 65–68 (1995).
- Keeler, J. in *Understanding NMR Spectroscopy* 526 (John Wiley & Sons, 2011).
- Khatib, S. J. Catalizadores de oxidos de metales de transicion (Mo, V, Cr) soportados en  $\gamma$ /alumina para deshidrogenacion oxidativa de propano. (Universidad Autonoma de Madrid, 2007).
- Kimmich, R. *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. (Springer Science & Business Media, 1997).
- Knözinger, H. & Jeziorowski, H. Characterization of NiO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7**, 604–615 (1981).

Knözinger, H. & Ratnasamy, P. Catalysis Reviews: Science and Engineering Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of. *Catal. Rev.* 31–70 (1978).

Kraus, H. & Prins, R. The Effect of Phosphorus on Oxidic NiMo ( CoMo )/  $\gamma$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts : A Solid State NMR Investigation. *J. Catal.* **28**, 20–28 (1997).

Kwak, J., Hu, J., Kim, D., Szanyi, J. & Peden, C. Penta-coordinated Al<sup>3+</sup> ions as preferential nucleation sites for BaO on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An ultra-high-magnetic field 27Al MAS NMR study. *J. Catal.* **251**, 189–194 (2007).

Lang, S., Benz, M., Obenaus, U., Himmelmann, R. & Hunger, M. Novel Approach for the Characterization of Lewis Acidic Solid Catalysts by Solid-State NMR Spectroscopy. 2031–2036 (2016). doi:10.1002/cctc.201600372.

Leonard, J., Lygo, B. & Procter, G. in *Advanced Practical Organic Chemistry, Third edition*. CRC press. 65–80 (2010).

Lin, X. *et al.* High magnetic field solid-state NMR analyses by combining MAS, MQ-MAS, homo-nuclear and hetero-nuclear correlation experiments. *Magn. Reson. Chem.* **50**, 289–94 (2012).

Liu, Z., Wang, Y., Li, J. & Zhang, R. The effect of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface hydroxylation on the stability and nucleation of Ni in Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a theoretical study. *RSC Adv.* **4**, 13280 (2014).

Mastikhin, V. M., Mudrakovsky, I. L. & Nosov, a. V. <sup>1</sup>H N M R magic angle spinning (MAS) studies of heterogeneous catalysis. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **23**, 259–299 (1991).

Maity, S. K., Ancheyta, J., Rana, M. S. & Rayo, P. Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude. *Catal. Today* **109**, 42–48 (2005).

McHale, J. M., Auroux, a., Perrotta, a. J. & Navrotsky, a. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science (80-. )*. **277**, 788–791 (1997).

Qu, L. Support and Fluorination Effects in Hydrodenitrogenation over Ni-Mo Hydrotreating Catalysts. (2002).

- Qu, L., Zhang, W., Kooyman, P. & Prins, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. *J. Catal.* **215**, 7–13 (2003).
- Rahman, A.- & Choudhary, M. I. Solving Problems NMR Spectroscopy. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1689–1699 (2013).
- Rayo, P. *et al.* Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Fuel* **100**, 34–42 (2012).
- Shubin, A. a., Terskikh, V. V., Papulovskiy, E. & Lapina, O. B. Random Distribution of EFG Parameters in <sup>27</sup>Al MAS NMR Spectra of AlO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts and Related Systems. *Appl. Magn. Reson.* **47**, 1193–1205 (2016).
- Stanislaus, A. Effect of Phosphorus on the Acidity of  $\gamma$ -Alumina and on the Thermal Stability of  $\gamma$ -Alumina Supported Nickel-Molybdenum Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal.* **39**, 239–253 (1988).
- Stanislaus, A. Effect of Nickel on the Surface Acidity of Molybdenum Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal.* **50**, 237–245 (1988).
- Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., de los Reyes, J. A. & Vázquez-Zavala, A. Chemical Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni / W / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Mol. Catal. A* **404**, 36–46 (2015).
- Taoufik, M. *et al.* Heteronuclear NMR spectroscopy as a surface-selective technique: A unique look at the hydroxyl groups of  $\gamma$ -alumina. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 4038–4046 (2014).
- Topsoe, H., Clausen, B. S. & Massoth, F. E. in *Catalysis-Science and Technology* 1–269 (1996).
- Trueba, M. & Trasatti, S. P.  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403 (2005).
- Tsyganenko, A. a & Mardilovich, P. P. Structure of alumina surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 4843 (1996).
- Vladimir, I. *Solid -State NMR in MATERIALS SCIENCE: Principles and Applications.* (CRC Press, 2012).

Wan, C. *et al.* Investigating the Surface Structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported WO<sub>x</sub> Catalysts by High Field <sup>27</sup>Al MAS NMR and Electronic Structure Calculations. *J. Phys. Chem. C* **120**, 23093–23103 (2016).

Wischert, R., Copéret, C., Delbecq, F. & Sautet, P. Optimal water coverage on alumina: A key to generate lewis acid-base pairs that are reactive towards the C-H bond activation of methane. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3202–3205 (2011).

Yang, J. *et al.* Brønsted and Lewis acidity of the BF<sub>3</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alkylation catalyst as revealed by solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculations. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13124–31 (2005).

Zhao, Q. *et al.* Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4462–4469 (2002).

Zheng, A. *et al.* <sup>31</sup>P chemical shift of adsorbed trialkylphosphine oxides for acidity characterization of solid acids catalysts. *J. Phys. Chem. A* **112**, 7349–56 (2008).

Zheng, A., Deng, F. & Liu, S. Bin. *Acidity Characterization of Solid Acid Catalysts by Solid-State <sup>31</sup>P NMR of Adsorbed Phosphorus-Containing Probe Molecules. Annual Reports on NMR Spectroscopy* **81**, (Elsevier, 2014).

Zheng, A., Liu, S. & Deng, F. Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **56**, 12–27 (2013).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jones, D. S. J. & Pujadó, P. R. *Handbook Petroleum Processing*. (Springer Netherlands, 2008).
2. Rayo, P. *et al.* Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Fuel* **100**, 34–42 (2012).
3. Topsoe, H., Clausen, B. S. & Massoth, F. E. in *Catalysis-Science and Technology* 1–269 (1996).
4. Hsu, C. S. & Robinson, P. R. *Practical Advances in Petroleum Processing*. **1**, (Springer Nueva York, 2006).
5. Taoufik, M. *et al.* Heteronuclear NMR spectroscopy as a surface-selective technique: A unique look at the hydroxyl groups of  $\gamma$ -alumina. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 4038–4046 (2014).
6. Busca, G. *Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas*. *Advances in Catalysis* **57**, (Elsevier, 2014).
7. Zhao, Q. *et al.* Discernment and quantification of internal and external acid sites on zeolites. *J. Phys. Chem. B* **106**, 4462–4469 (2002).
8. Hadjiivanov, K. in *Advances in Catalysis* **57**, 99–318 (Elsevier, 2014).
9. DeCanio, E. C., Edwards, J. C. & Bruno, J. W. Solid-State <sup>1</sup>H MAS NMR Characterization of  $\gamma$ -Alumina and Modified  $\gamma$ -Aluminas. *J. Catal.* **148**, 76–83 (1994).
10. Barrow, N. S., Scullard, A. & Collis, N. Surface Selective <sup>1</sup>H and <sup>27</sup>Al MAS NMR Observations of Strontium Oxide Doped  $\gamma$ -Alumina. *Johnson Matthey Technol. Rev* **60**, 90–97 (2016).
11. Wan, C. *et al.* Investigating the Surface Structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported WO<sub>x</sub> Catalysts by High Field <sup>27</sup>Al MAS NMR and Electronic Structure Calculations. *J. Phys. Chem. C* **120**, 23093–23103 (2016).
12. Shubin, A. a., Terskikh, V. V., Papulovskiy, E. & Lapina, O. B. Random Distribution of EFG Parameters in <sup>27</sup>Al MAS NMR Spectra of AlO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts and Related Systems. *Appl. Magn. Reson.* **47**, 1193–1205 (2016).
13. Blumenfeld, a L. & Fripiat, J. J. Acid sites topology in aluminas and zeolites from high-resolution solid-state NMR. *Top. Catal.* **4**, 119–129 (1997).

14. Eck, E. R. H. Van, Janssen, R., Maas, W. E. J. R. & Veeman, W. S. A novel application of nuclear spin-echo double-resonance to aluminophosphates and aluminosilicates. *Chem. Phys. Lett.* **174**, 1–5 (1990).
15. Goldbourn, A. *et al.* Interatomic Distance Measurement in Solid-State NMR between a Spin- 1 / 2 and a Spin- 5 / 2 Using a Universal REAPDOR Curve. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11194–11195 (2003).
16. Mastikhin, V. M., Mudrakovsky, I. L. & Nosov, a. V. <sup>1</sup>H N M R magic angle spinning (MAS) studies of heterogeneous catalysis. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **23**, 259–299 (1991).
17. Zheng, A., Deng, F. & Liu, S. Bin. *Acidity Characterization of Solid Acid Catalysts by Solid-State <sup>31</sup>P NMR of Adsorbed Phosphorus-Containing Probe Molecules. Annual Reports on NMR Spectroscopy* **81**, (Elsevier, 2014).
18. Qu, L. Support and Fluorination Effects in Hydrodenitrogenation over Ni-Mo Hydrotreating Catalysts. (2002).
19. Edwards, J. C., Adams, R. D. & Ellis, P. D. A <sup>95</sup>Mo Solid-State NMR Study of Hydrodesulfurization Catalysts. 1. Formation of Fresh HDS Catalyst Precursors by Adsorption of Polyoxomolybdates onto  $\gamma$ -Alumina. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8349–8364 (1990).
20. Ferdous, D., Dalai, a. K. & Adjaye, J. A series of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus: Part I. Synthesis and characterization. *Appl. Catal. A Gen.* **260**, 137–151 (2004).
21. Kraus, H. & Prins, R. The Effect of Phosphorus on Oxidic NiMo ( CoMo )/  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts : A Solid State NMR Investigation. *J. Catal.* **28**, 20–28 (1997).
22. Busca, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catal. Today* **226**, 2–13 (2014).
23. Busca, G. The surface of transitional aluminas : A critical review. *Catal. Today* **226**, 2–13 (2014).
24. Trueba, M. & Trasatti, S. P.  $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403 (2005).
25. Liu, Z., Wang, Y., Li, J. & Zhang, R. The effect of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface hydroxylation on the stability and nucleation of Ni in Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a theoretical study. *RSC Adv.* **4**, 13280 (2014).

26. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P. & Toulhoat, H. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid – basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. **226**, 54–68 (2004).
27. Knözinger, H. & Ratnasamy, P. Catalysis Reviews : Science and Engineering Catalytic Aluminas : Surface Models and Characterization of. *Catal. Rev.* 31–70 (1978).
28. Taoufik, M. *et al.* Heteronuclear NMR spectroscopy as a surface-selective technique: a unique look at the hydroxyl groups of  $\gamma$ -alumina. *Chemistry* **20**, 4038–46 (2014).
29. McHale, J. M., Auroux, a., Perrotta, a. J. & Navrotsky, a. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas. *Science (80-. )*. **277**, 788–791 (1997).
30. Delgado, M., Santini, C. C., Putaj, P., Sautet, P. & Basset, J. Evolution of Structure and of Grafting Properties of  $\gamma$ -Alumina with Pretreatment Temperature. 834–843 (2012).
31. Jezequel, M. *et al.* Supported metallocene catalysts by surface organometallic chemistry. Synthesis, characterization, and reactivity in ethylene polymerization of oxide-supported mono- and biscyclopentadienyl zirconium alkyl complexes: establishment of structure/reactivity r. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3520–40 (2001).
32. Tsyganenko, A. a & Mardilovich, P. P. Structure of alumina surfaces. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 4843 (1996).
33. Digne, M., Sautet, P., Raybaud, P., Euzen, P. & Toulhoat, H. Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces : A DFT Study. *J. Catal.* **5**, 1–5 (2002).
34. Grimaldos, M. E. Efecto de la alumina y los pH's de impregnación en catalizadores Ni-Mo/Alumina sobre la actividad en hidrodesulfuración de gasoleos de vacio. (Universidad Industrial de Santander, 1998).
35. Suárez-Toriello, V. A., Santolalla-Vargas, C. E., de los Reyes, J. A. & Vázquez-Zavala, A. Chemical Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni / W / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Mol. Catal. A* **404**, 36–46 (2015).
36. Caraballo Suárez, L. M. *Introducción a la catálisis heterogénea*. (Univ. Nacional de Colombia, 2002).

37. Qu, L., Zhang, W., Kooyman, P. & Prins, R. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. *J. Catal.* **215**, 7–13 (2003).
38. Jacobsen, C. J. H., Topsøe, N.-Y., Topsøe, H., Kellberg, L. & Jakobsen, H. J. Quantitative <sup>1</sup>H MAS NMR Studies of Structurally different OH surface groups on n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo/n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Catal.* **154**, 65–68 (1995).
39. Maity, S. K., Ancheyta, J., Rana, M. S. & Rayo, P. Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude. *Catal. Today* **109**, 42–48 (2005).
40. Agudo, L. Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts. **161**, 105–119 (1997).
41. Stanislaus, A. Effect of Phosphorus on the Acidity of  $\gamma$ -Alumina and on the Thermal Stability of  $\gamma$ -Alumina Supported Nickel-Molybdenum Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal.* **39**, 239–253 (1988).
42. Stanislaus, A. Effect of Nickel on the Surface Acidity of Molybdenum Hydrotreating Catalysts. *Appl. Catal.* **50**, 237–245 (1988).
43. Keeler, J. in *Understanding NMR Spectroscopy* 526 (John Wiley & Sons, 2011).
44. Rahman, A.- & Choudhary, M. I. Solving Problems NMR Spectroscopy. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1689–1699 (2013).
45. Bruch, M. *NMR Spectroscopy Techniques*. (CRC Press, 1996).
46. Vladimir, I. *Solid -State NMR in MATERIALS SCIENCE: Principles and Applications*. (CRC Press, 2012).
47. Den Boer, N. C., van der Heiden, C., Leijnse, B. & Souverijn, J. H. M. *Clinical Chemistry: An overview*. (Plenum Press, 1989).
48. Gullion, T. Introduction to rotational-echo, double-resonance NMR. *Concepts Magn. Reson.* **10**, 277–289 (1998).
49. Kimmich, R. *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. (Springer Science & Business Media, 1997).

50. Duer, J. *Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy*. (2004). doi:10.1002/9780470999394
51. Freude, D. & Haase, J. in *Quadrupole Effects in Solid-state NMR, Basic Principles and Experimental Techniques for Nuclei with Half-integer Spins* 1–11 (Quad-NMR Online, 2016). Disponible en <<http://www.quad-nmr.de>>
52. Lin, X. *et al.* High magnetic field solid-state NMR analyses by combining MAS, MQ-MAS, homo-nuclear and hetero-nuclear correlation experiments. *Magn. Reson. Chem.* **50**, 289–94 (2012).
53. Hunger, M. In situ flow MAS NMR spectroscopy: State of the art and applications in heterogeneous catalysis. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **53**, 105–127 (2008).
54. Huittinen, N., Sarv, P. & Lehto, J. A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina [ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. *J. Colloid Interface Sci.* **361**, 252–258 (2011).
55. Ferreira, A. R. *et al.* Direct comparison between two structural models by DFT calculations. *J. Solid State Chem.* **184**, 1105–1111 (2011).
56. Hunger, M. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 1163–1178 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004).
57. Zheng, A. *et al.* <sup>31</sup>P chemical shift of adsorbed trialkylphosphine oxides for acidity characterization of solid acids catalysts. *J. Phys. Chem. A* **112**, 7349–56 (2008).
58. Hu, B. <sup>31</sup>P MAS NMR investigation of surface acidity on silica-alumina catalysts using adsorbed phosphines as new probes. (Simon Fraser University, 1997).
59. Lang, S., Benz, M., Obenaus, U., Himmelmann, R. & Hunger, M. Novel Approach for the Characterization of Lewis Acidic Solid Catalysts by Solid-State NMR Spectroscopy. 2031–2036 (2016). doi:10.1002/cctc.201600372
60. Guidelines for <sup>31</sup>P NMR References. *NMR Department at the University of Indiana* (2017). Disponible en <<http://nmr.chem.indiana.edu/NMRguide/misc/31Pshifts.html>>
61. Zheng, A., Liu, S. & Deng, F. Acidity characterization of heterogeneous catalysts by solid-state NMR spectroscopy using probe molecules. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **56**, 12–27 (2013).

62. Leonard, J., Lygo, B. & Procter, G. in *Advanced Practical Organic Chemistry, Third edition. CRC press.* 65–80 (2010).
63. Drying ether and THF using sodium wire. Disponible en <<http://delloyd.50megs.com/moreinfo/drying2.html>>
64. Boatella, J., Codony, R. & López, P. *Química y Bioquímica de los alimentos II.* (2004).
65. Wischert, R., Copéret, C., Delbecq, F. & Sautet, P. Optimal water coverage on alumina: A key to generate lewis acid-base pairs that are reactive towards the C-H bond activation of methane. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 3202–3205 (2011).
66. Yang, J. *et al.* Brönsted and Lewis acidity of the BF<sub>3</sub>/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alkylation catalyst as revealed by solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculations. *J. Phys. Chem. B* **109**, 13124–31 (2005).
67. Knozinger, H. & Jeziorowski, H. Characterization of NiO-MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **7**, 604–615 (1981).
68. Kwak, J., Hu, J., Kim, D., Szanyi, J. & Peden, C. Penta-coordinated Al<sup>3+</sup> ions as preferential nucleation sites for BaO on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: An ultra-high-magnetic field <sup>27</sup>Al MAS NMR study. *J. Catal.* **251**, 189–194 (2007).
69. Khatib, S. J. Catalizadores de oxidos de metales de transicion (Mo, V, Cr) soportados en  $\gamma$ /alumina para deshidrogenacion oxidativa de propano. (Universidad Autonoma de Madrid, 2007).

## ANEXOS

### Anexo A. Cálculos realizados para la síntesis de los catalizadores

Las propiedades texturales de los soportes, se describen a continuación:

Tabla A.1. Propiedades texturales de la  $\gamma - Al_2O_3$  con precursor Boehmita y Pseudoboehmita.

| Soporte  | Área superficial<br>específica<br>[m <sup>2</sup> /g] | Volumen<br>de poro<br>[cm <sup>3</sup> /g] | Diámetro<br>de poro<br>[nm] |
|--|---|--|-----------------------------|
| $\gamma - Al_2O_3$<br>(precursor Boehmita)       | 182   | 0,47                                       | 9,48                        |
| $\gamma - Al_2O_3$<br>(precursor Pseudoboehmita) | 223.6   | 0.48                                       | 6.69                        |

El cálculo del porcentaje de impregnación de los óxidos metálicos se describe a continuación. El porcentaje de  $MoO_3$ ; 10% se estableció con base en el cálculo para la formación de una monocapa de óxido de  $MoO_3$  sobre la superficie del soporte de la siguiente manera:

| Molibdeno                            | Oxígeno                             |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $r_{VDW} = 209 \text{ pm}$           | $r_{VDW} = 152 \text{ pm}$          |
| <i>Peso molecular = 143,94 g/mol</i> | <i>Peso molecular = 15,99 g/mol</i> |

Cálculo del área superficial específica del óxido de Molibdeno (VI), ( $S_{MoO_3}$ ):

$$S_{MoO_3} = S_{Mo} + S_O$$

$$S_{MoO_3} = \pi * 209 \text{ pm} \left( \frac{1 \text{ m}}{1 * 10^{12} \text{ pm}} \right)^2 + \pi * 152 \text{ pm} * \left( \frac{1 \text{ m}}{1 * 10^{12} \text{ pm}} \right)^2$$

$$= 3,55 * 10^{-19} \frac{m^2}{molécula}$$

Área superficial específica BET de la alúmina (Pseudoboehmita):

$$S_{Alúmina} = 223.6 \text{ m}^2$$

Cantidad de moléculas de  $MoO_3$ :

$$\frac{S_{Alúmina}}{S_{MoO_3}} = 6,31 * 10^{20} \text{ moléculas}$$

$$\text{Moles de } MoO_3 = \frac{5,63 * 10^{20} \text{ moléculas}}{6,02 * 10^{20} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}} = 10,482 * 10^{-4} \text{ mol}$$

Masa de Alúmina = 1g

$$\text{Masa de } MoO_3 = 10,482 * 10^{-4} \text{ mol } MoO_3 * \frac{143,94 \text{ g } MoO_3}{\text{mol}} = 0,1508 \text{ g}$$

Masa del catalizador: 1g alúmina + 0,1508 g  $MoO_3$  = 1,1508 g

$$\%MoO_3 = \frac{\text{Masa del catalizador}}{\text{Masa de } MoO_3} * 100 = 13,1$$

De una forma análoga se establece que para formar una monocapa sobre la alúmina Boehmita en fase gamma se requiere un  $\%MoO_3 = 10,8$ .

### **CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE $MoO_3/\gamma - Al_2O_3$ Y $NiOMoO_3/\gamma - Al_2O_3$**

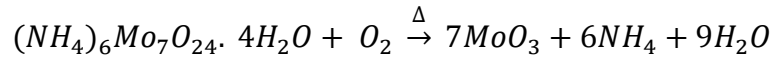
Catalizador de  $MoO_3/\gamma - Al_2O_3$

4g de Catalizador

10% --->  $MoO_3$                     0,4 g  $MoO_3$

90% --->  $\gamma - Al_2O_3$             3,6 g  $\gamma - Al_2O_3$

Masa de Heptamolibdato de amonio (AHM):



$$\frac{0,48 \text{ g } MoO_3 * \frac{1235,86 \text{ g (AHM)}}{\text{mol}}}{7 \text{ mol } MoO_3 * \frac{143,94 \text{ g}}{\text{mol}} MoO_3} = 0,588 \text{ g AHM}$$

Catalizador de  $NiOMoO_3/\gamma - Al_2O_3$

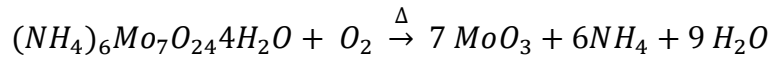
4g de Catalizador

10% --->  $MoO_3$                                     0,4 g  $MoO_3$

3% --->  $NiO$     0,12 g  $NiO$

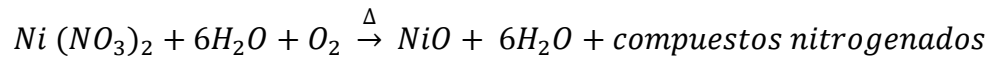
87% --->  $\gamma - Al_2O_3$                             3,48 g  $\gamma - Al_2O_3$

Masa de Heptamolibdato de amonio (AHM)



$$\frac{0,4 \text{ g } MoO_3 * \frac{1235,86 \text{ g (AHM)}}{\text{mol}}}{7 \text{ mol } MoO_3 * \frac{143,94 \text{ g}}{\text{mol}} MoO_3} = 0.490 \text{ g AHM}$$

Masa de Nitrato de níquel (NNi)



$$\frac{0,12 \text{ g } NiO * \frac{290,81 \text{ g (NNi)}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol } NiO * \frac{74,69 \text{ g}}{\text{mol}} NiO} = 0.467 \text{ g NNi}$$

Cálculo del volumen de solución de impregnación

Se calcula según el volumen de poro de la alúmina y con un exceso del 50%.

Volumen total de poro de la  $\gamma - Al_2O_3$  (Boehmita) =  $0,47 cm^3/g$

Masa de soporte:  $3,2736 g \gamma - Al_2O_3$





Exceso: 50%

$$\frac{0,47 cm^3}{g} * 3,2736 g * 1,5 = 2,31 cm^3$$

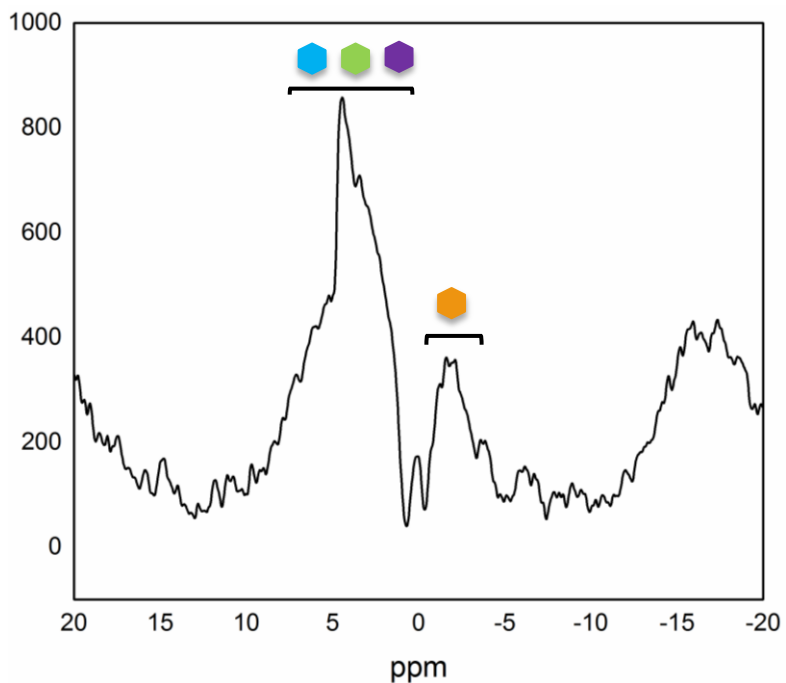
## Anexo B. Espectros del experimento eco de espín.

A continuación se muestran los espectros resultantes de la diferencia entre los espectros de *RMN MAS* eco de espín  $^1H$  y eco de espín  $^1H \{^27Al\}$  con doble resonancia para ocho tiempos  $\tau_r$ . Las convenciones o marcadores empleados para diferenciar los tipos de grupos hidroxilos en los espectros se presentan en la Tabla A B.1.

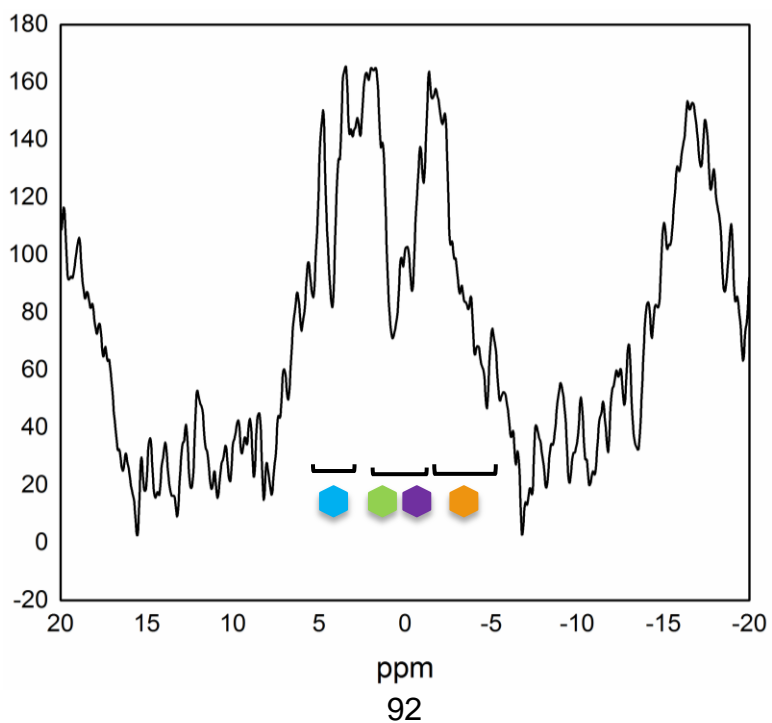
**Tabla A B.1.** Marcadores en los espectros de acuerdo al tipo de grupo hidroxilo.

| Tipo de grupo hidroxilo                 | Figura  |
|---|---|
| Tipo <i>I</i>                           |    |
| Tipo <i>II</i>                          |    |
| Tipo <i>III</i>                         |    |
| Grupos hidroxilos unidos a un hidrogeno |  |

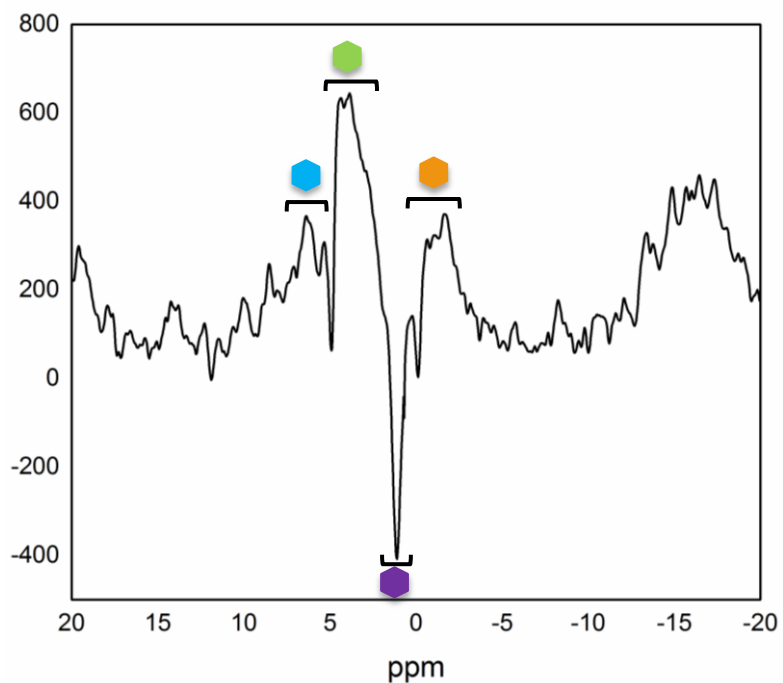
**Figura A B.1.** Diferencia entre los espectros de *RMN MAS* de eco de espín  $^1H$  y de eco de espín  $^1H \{^27Al\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 0.160 ms$ .



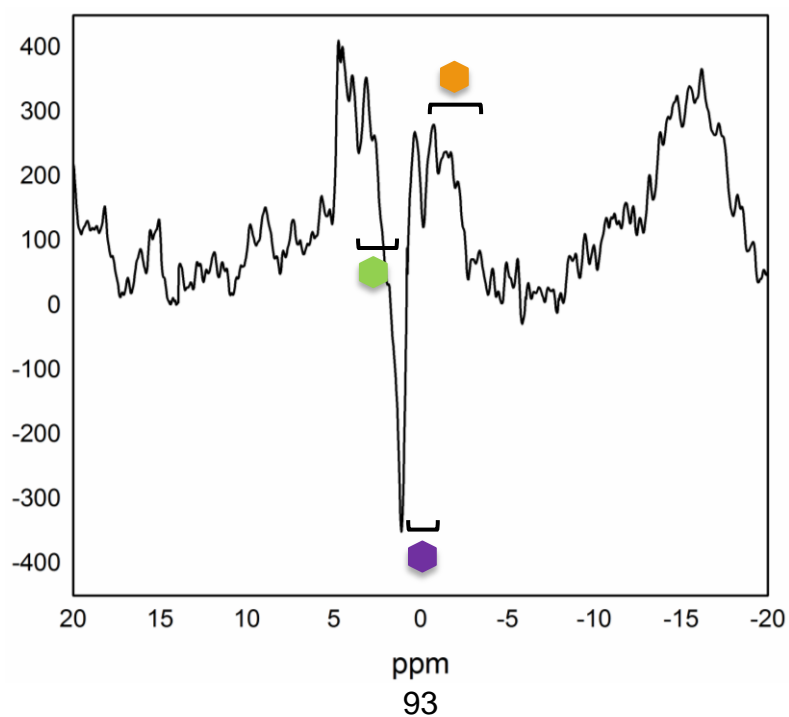
**Figura A B.2.** Diferencia entre los espectros de *RMN MAS* de eco de espín  $^1H$  y de eco de espín  $^1H \{^27Al\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 0.302 ms$ .



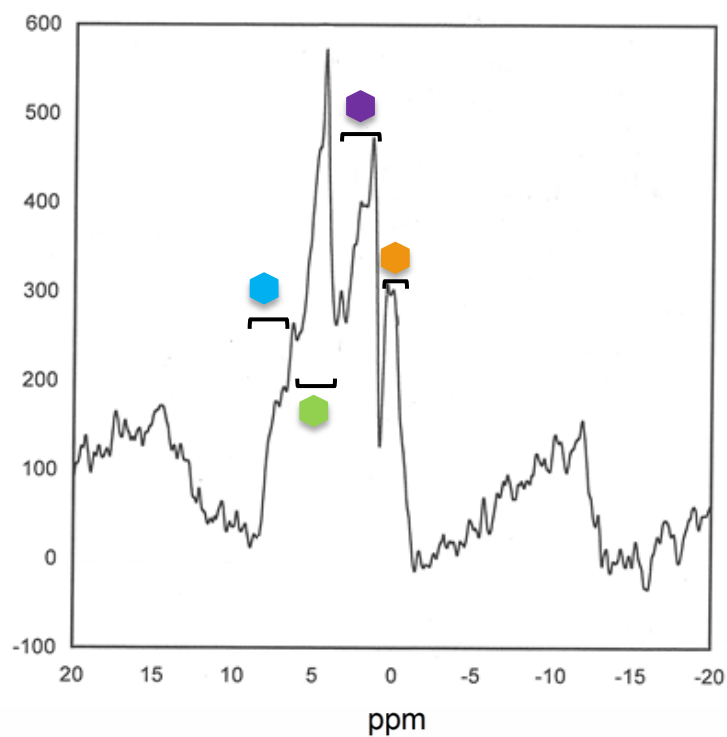
**Figura A B.3.** Diferencia entre los espectros de *RMN MAS* de eco de espín  $^1\text{H}$  y de eco de espín  $^1\text{H} \{^27\text{Al}\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 0.625 \text{ ms}$ .



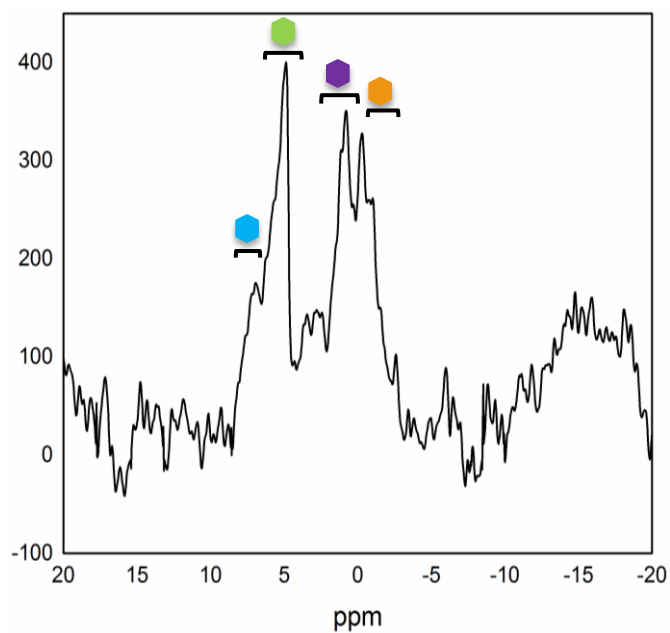
**Figura A B.4.** Diferencia entre los espectros de *RMN MAS* de eco de espín  $^1\text{H}$  y de eco de espín  $^1\text{H} \{^27\text{Al}\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 0.945 \text{ ms}$ .



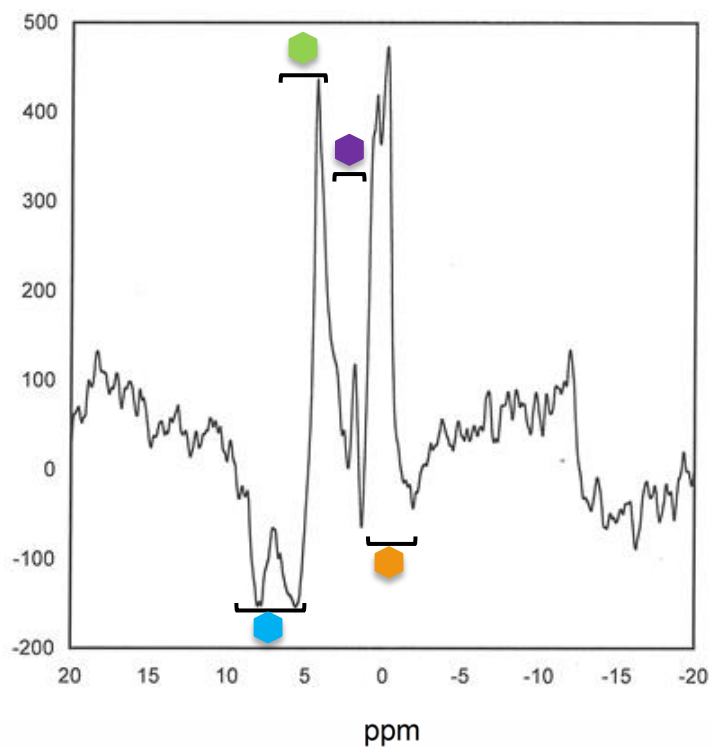
**Figura A B.5.** Diferencia entre los de *RMN MAS* de eco de espín  $^1H$  y de eco de espín  $^1H \{^{27}Al\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 1 \text{ ms}$ .



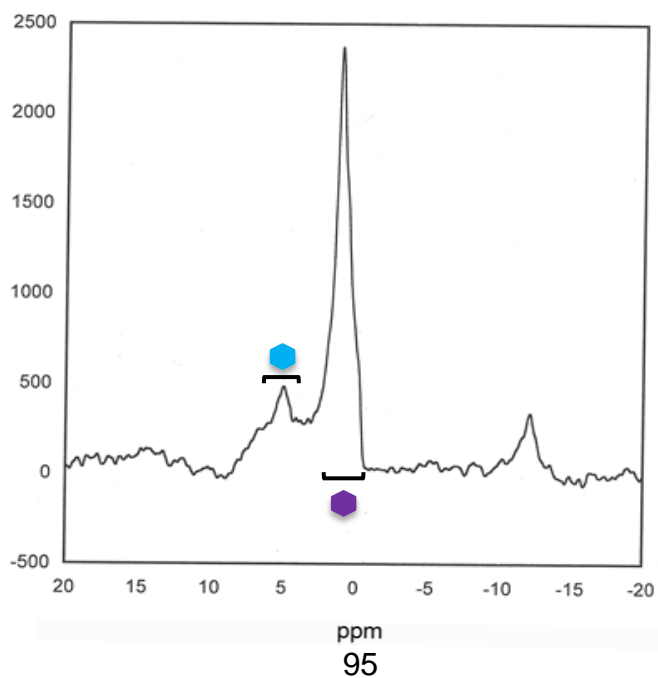
**Figura A B.6.** Diferencia entre los espectros de *RMN MAS* de eco de espín  $^1H$  y de eco de espín  $^1H \{^{27}Al\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 1.265 \text{ ms}$ .



**Figura A B.7.** Diferencia entre los espectros de *RMN MAS* de eco de espín  $^1\text{H}$  y de eco de espín  $^1\text{H} \{^27\text{Al}\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 2 \text{ ms}$ .



**Figura A B.8.** Diferencia entre los espectros de *RMN MAS* de eco de espín  $^1\text{H}$  y de eco de espín  $^1\text{H} \{^27\text{Al}\}$  con doble resonancia para el tiempo  $\tau_r = 3 \text{ ms}$ .



### Anexo C. Espectros cuantitativos del experimento RMN MAS $^1H$

La deconvolución y concentración de los grupos  $OH$  presentes en los catalizadores  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita),  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita),  $\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Pseudoboehmita),  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Pseudoboehmita),  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Pseudoboehmita) son dados a continuación:

Tabla A C.1. Asignación y concentración de los grupos  $OH$  presentes en  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita).

| Tipo de grupo Al-OH <sup>(a)</sup> | $^1H$ [ppm] | Concentración [mmol/g] |
|------------------------------------|-------------|------------------------|
| $HO - \mu^1 - Al_{IV}$             | -0.7, 0.6   | 0.264                  |
| $HO - \mu^2 - (Al_{VI}, Al_n)$     | 1.9         | 0.171                  |
| $HO - \mu^2 - (Al_{IV}, Al_n)$     | 2.8         | 0.205                  |
| $HO - \mu^3 - (Al_n, Al_n, Al_n)$  | 3.8         | 0.255                  |
| $H_2O - \mu^1 - Al_n$              | 5.4, 7.8    | 0.503                  |

Figura A C.1. Deconvolución del espectro de *RMN MAS*  $^1H$  con 7 picos Gaussiana/Lorentziana para el catalizador  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita).

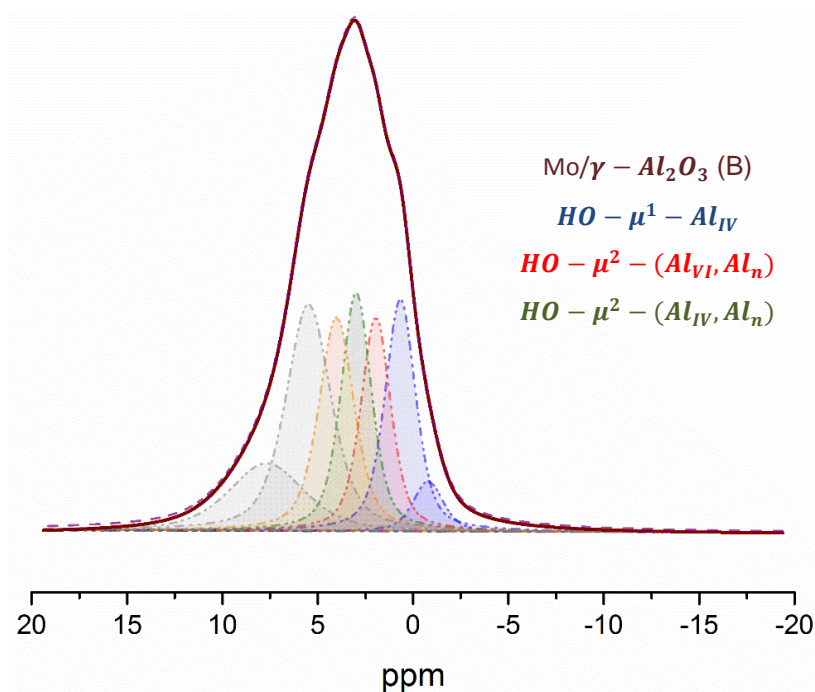


Tabla A C.2. Asignación y concentración de los grupos *OH* presentes en  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita).

| Tipo de grupo Al-OH <sup>(a)</sup> | $^1H$ [ppm] | Concentración [mmol/g] |
|------------------------------------|-------------|------------------------|
| $HO - \mu^1 - Al_{IV}$             | -0.7        | 0.061                  |
| $HO - \mu^2 - (Al_{VI}, Al_n)$     | 0.7, 2.2    | 0.173                  |
| $HO - \mu^2 - (Al_{IV}, Al_n)$     | 3.4         | 0.064                  |
| $HO - \mu^3 - (Al_n, Al_n, Al_n)$  | 4.0         | 0.036                  |
| $H_2O - \mu^1 - Al_n$              | 5.5, 9.4    | 0.178                  |

Figura A C.2. Deconvolución del espectro de *RMN MAS*  $^1\text{H}$  con 7 picos Gaussiana/Lorentziana para el catalizador  $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Precursor Boehmita).

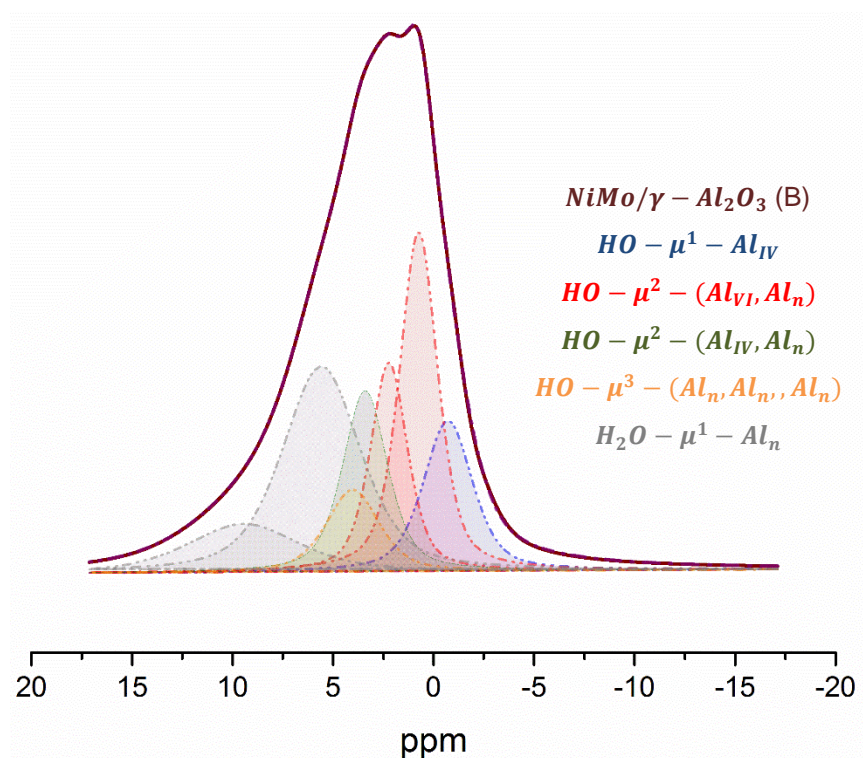


Tabla A C.3. Asignación y concentración de los grupos *OH* presentes en  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Precursor Pseudoboehmita).

| Tipo de grupo Al-OH <sup>(a)</sup>                            | $^1\text{H}$ [ppm] | Concentración [mmol/g] |
|---|--------------------|------------------------|
| $\text{HO} - \mu^1 - \text{Al}_{IV}$                          | -2.4, -0.9         | 0.247                  |
| $\text{HO} - \mu^2 - (\text{Al}_{VI}, \text{Al}_n)$           | 0.4                | 0.476                  |
| $\text{HO} - \mu^2 - (\text{Al}_{IV}, \text{Al}_n)$           | 1.9                | 0.198                  |
| $\text{HO} - \mu^3 - (\text{Al}_n, \text{Al}_n, \text{Al}_n)$ | 4.4                | 0.068                  |
| $\text{H}_2\text{O} - \mu^1 - \text{Al}_n$                    | 5.6, 10.1          | 0.564                  |

Figura A C.3. Deconvolución del espectro de *RMN MAS*  $^1\text{H}$  con 7 picos Gaussiana/Lorentziana para el catalizador  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Precursor Pseudoboehmita).

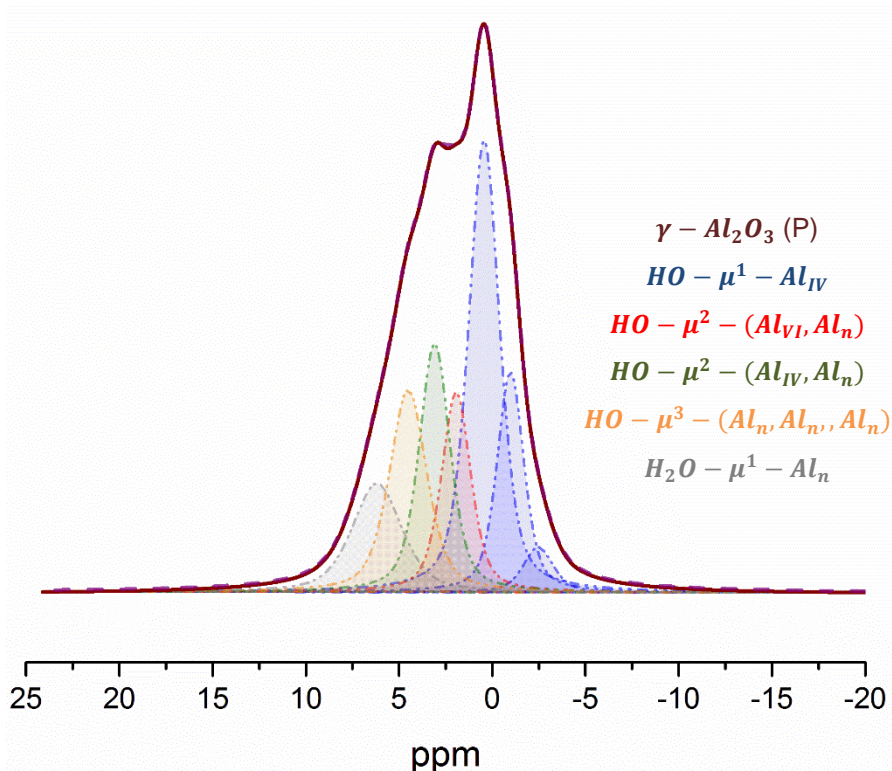


Tabla A C.4. Asignación y concentración de los grupos *OH* presentes en *Mo*/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Precursor Pseudoboehmita).

| Tipo de grupo Al-OH <sup>(a)</sup>                            | $^1\text{H}$ [ppm] | Concentración [mmol/g] |
|---|--------------------|------------------------|
| $\text{HO} - \mu^1 - \text{Al}_{\text{IV}}$                   | -1.4, -0.2         | 0.252                  |
| $\text{HO} - \mu^2 - (\text{Al}_{\text{VI}}, \text{Al}_n)$    | 0.8                | 0.197                  |
| $\text{HO} - \mu^2 - (\text{Al}_{\text{IV}}, \text{Al}_n)$    | 2.1                | 0.247                  |
| $\text{HO} - \mu^3 - (\text{Al}_n, \text{Al}_n, \text{Al}_n)$ | 3.5                | 0.147                  |
| $\text{H}_2\text{O} - \mu^1 - \text{Al}_n$                    | 5.1, 7.3           | 0.160                  |

Figura A C.4. Deconvolución del espectro de RMN MAS  $^1\text{H}$  con 7 picos Gaussiana/Lorentziana para el catalizador  $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Precursor Pseudoboehmita).

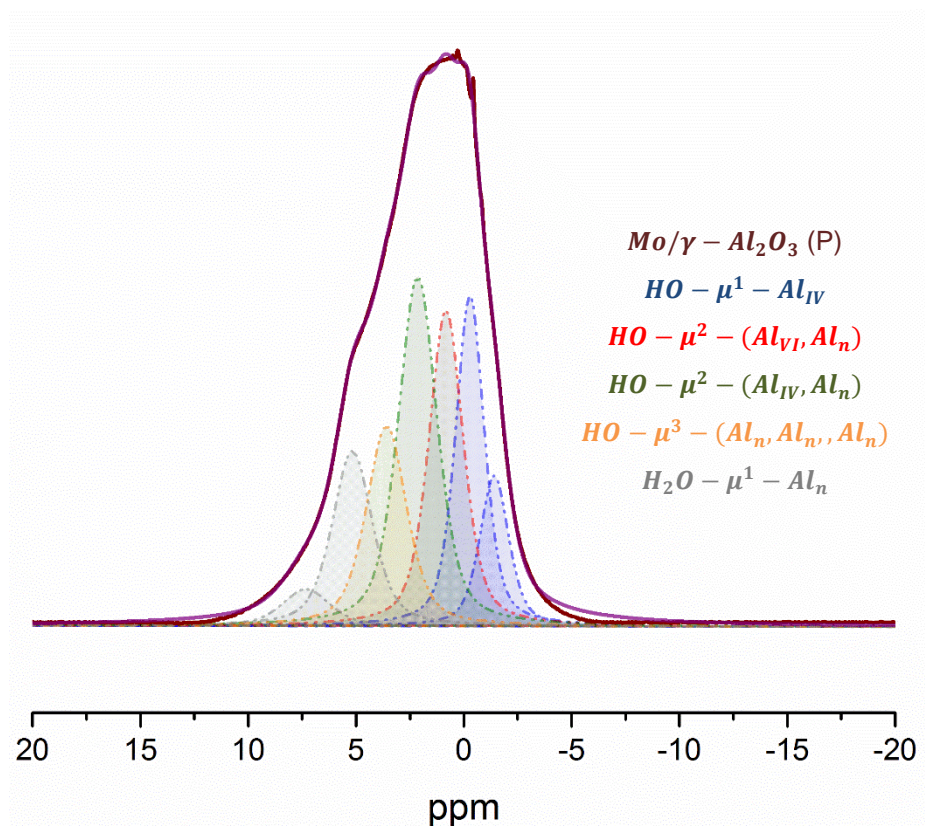
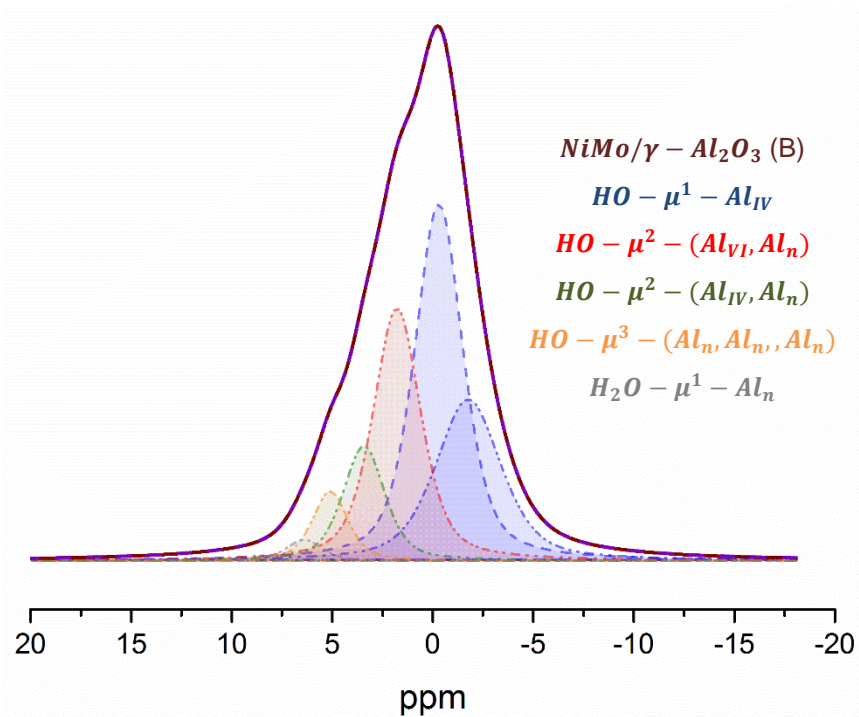


Tabla A C.5. Asignación y concentración de los grupos OH presentes en  $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Precursor Pseudoboehmita).

| Tipo de grupo Al-OH <sup>(a)</sup>                            | $^1\text{H}$ [ppm] | Concentración [mmol/g] |
|---|--------------------|------------------------|
| $\text{HO} - \mu^1 - \text{Al}_{\text{IV}}$                   | -1.7, -0.3         | 0.244                  |
| $\text{HO} - \mu^2 - (\text{Al}_{\text{VI}}, \text{Al}_n)$    | 1.7                | 0.105                  |
| $\text{HO} - \mu^2 - (\text{Al}_{\text{IV}}, \text{Al}_n)$    | 3.4                | 0.042                  |
| $\text{HO} - \mu^3 - (\text{Al}_n, \text{Al}_n, \text{Al}_n)$ | 3.7                | 0.154                  |
| $\text{H}_2\text{O} - \mu^1 - \text{Al}_n$                    | 5.0, 6.3           | 0.028                  |

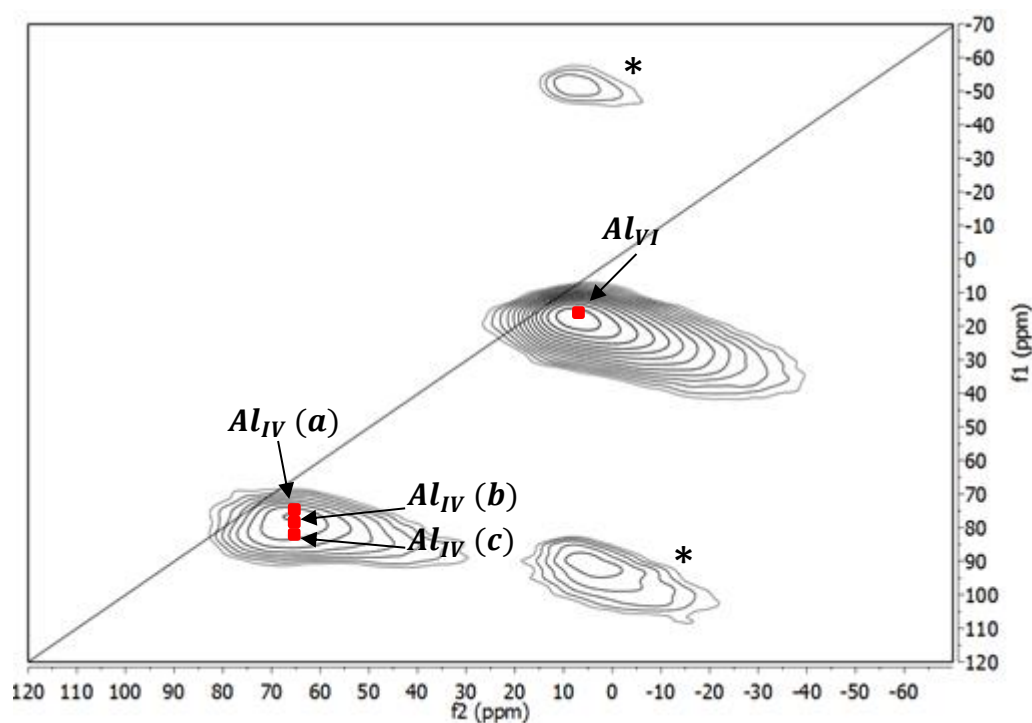
Figura A 3.5. Deconvolución del espectro de *RMN MAS*  $^1\text{H}$  con 7 picos Gaussiana/Lorentziana para el catalizador  $\text{NiMo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Precursor Pseudoboehmita).



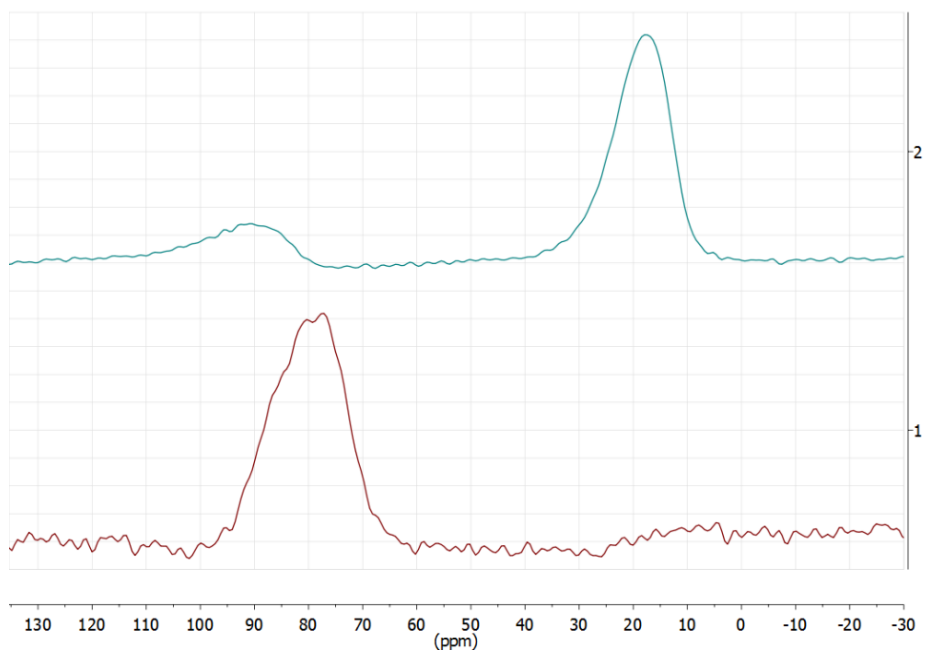
## Anexo D. Espectros del experimento $RMN\ MAS\ 3Q\ ^{27}H$

A continuación se enumeran las gráficas del experimento  $RMN\ MAS\ 3Q\ ^{27}Al$  y las trazas para los catalizadores  $\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita),  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita),  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Boehmita),  $Mo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Pseudoboehmita),  $NiMo/\gamma - Al_2O_3$  (Precursor Pseudoboehmita).

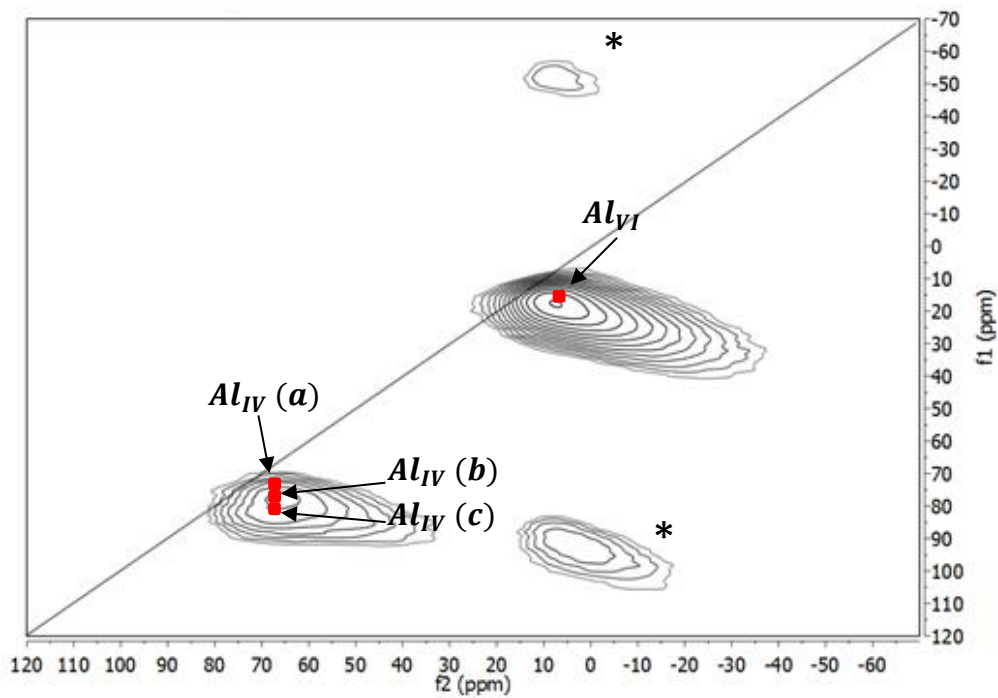
**Figura A D.1.** Espectro de  $RMN\ MAS\ 3Q\ ^{27}Al$  para la  $\gamma - Al_2O_3$ (precursor Boehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



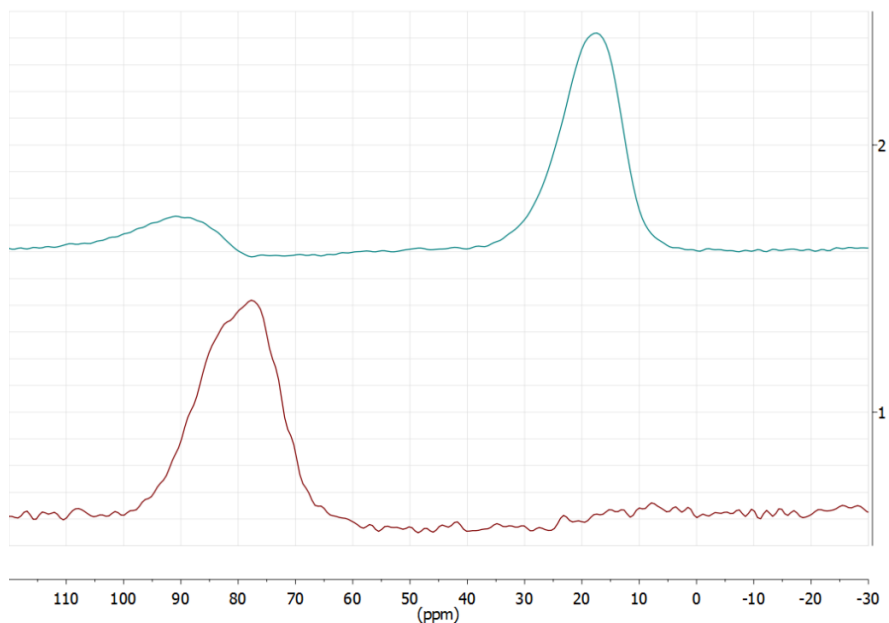
**Figura A D.2.** Trazas en la dimensión isotrópica del experimento *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la  $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Boehmita). 1. Aluminio con coordinación tetraédrica. 2. Aluminio con coordinación octaédrica.



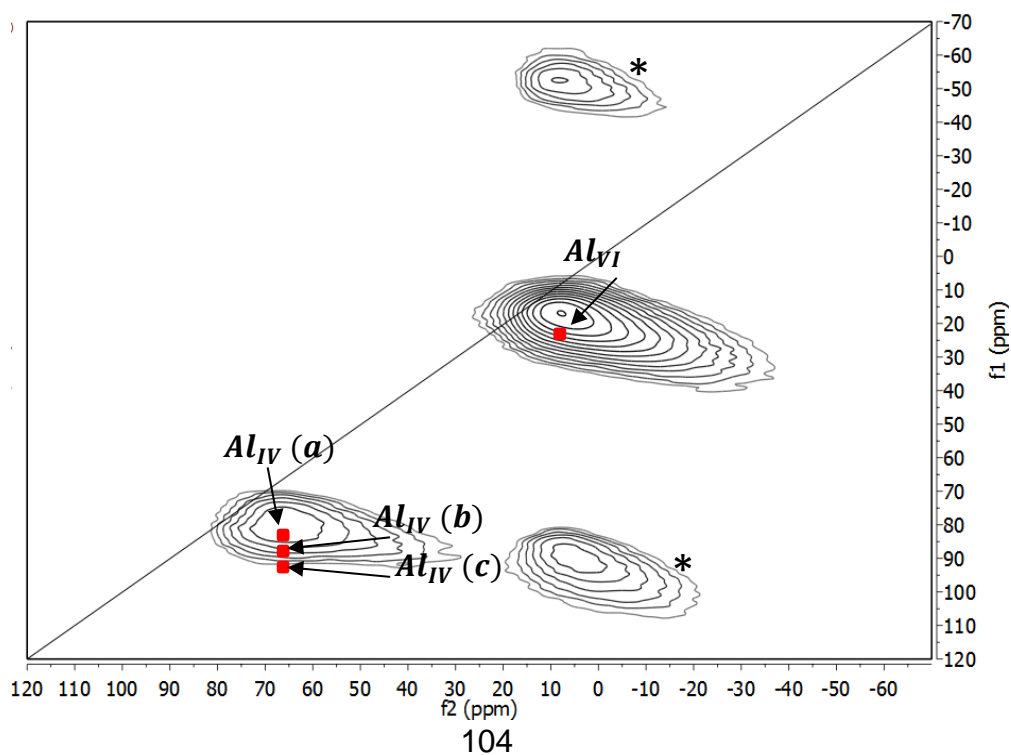
**Figura A D.3.** Espectro de *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la *Mo/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (precursor Boehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



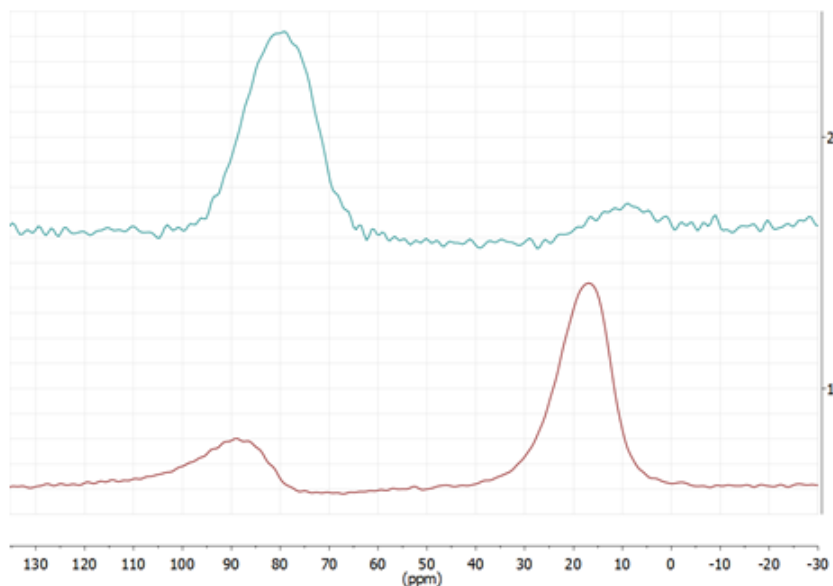
**Figura A D.4.** Trazas en la dimensión isotrópica del experimento *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la *Mo/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (precursor Boehmita). 1. Aluminio con coordinación tetraédrica. 2. Aluminio con coordinación octaédrica.



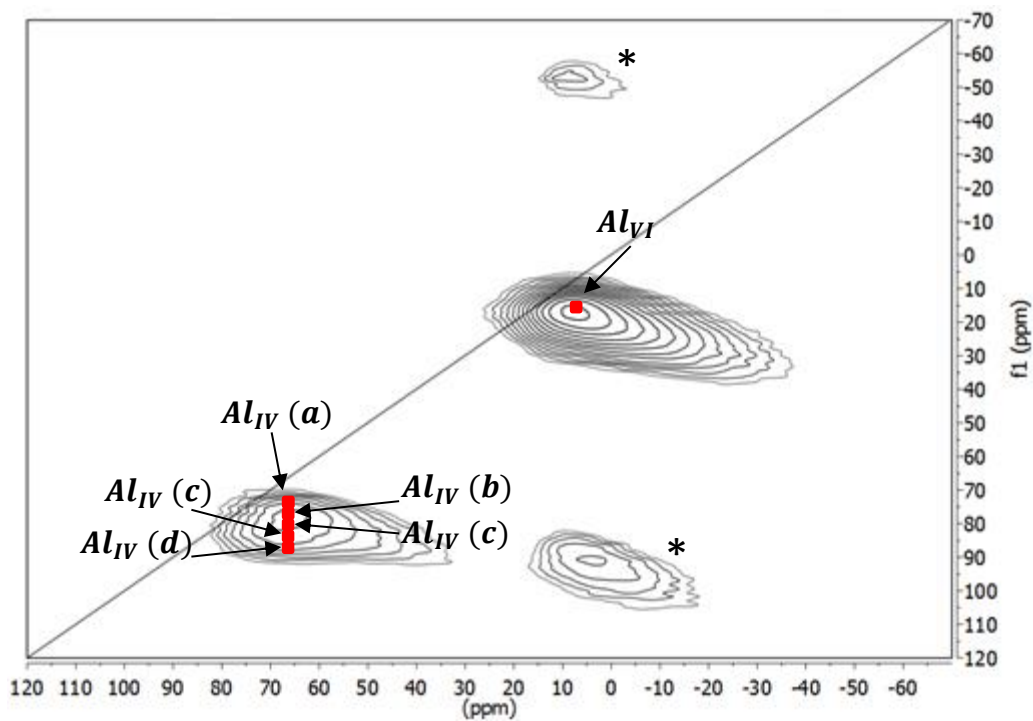
**Figura A D.5.** Espectro de *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la *NiMo/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (precursor Boehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



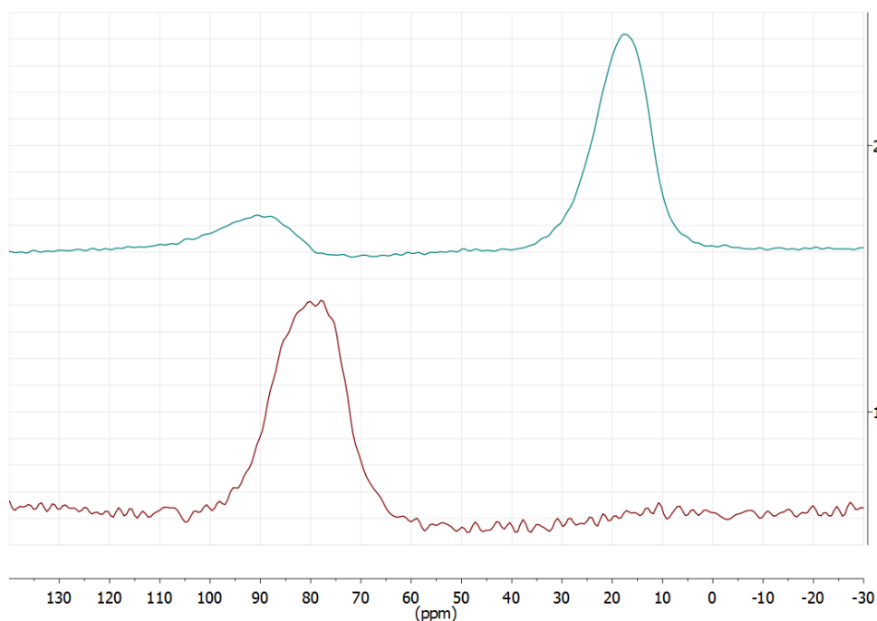
**Figura A D.6.** Trazas en la dimensión isotrópica del experimento *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la *NiMo/γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (precursor Boehmita). 1. Aluminio con coordinación octaédrica. 2. Aluminio con coordinación tetraédrica.



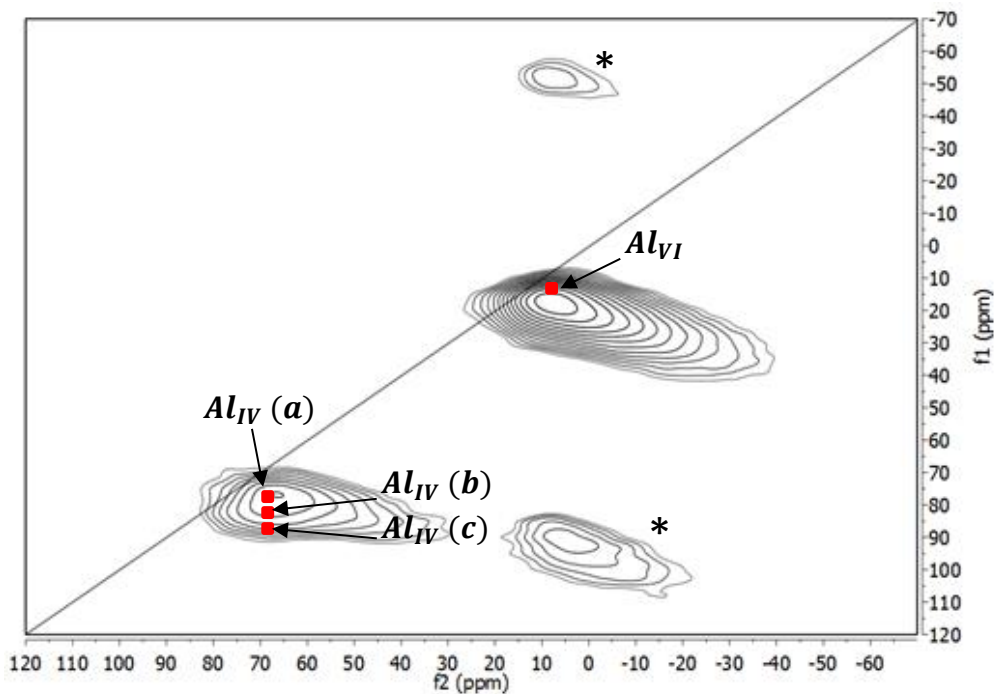
**Figura A D.7.** Espectro de *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la *γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (precursor Pseudo-boehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



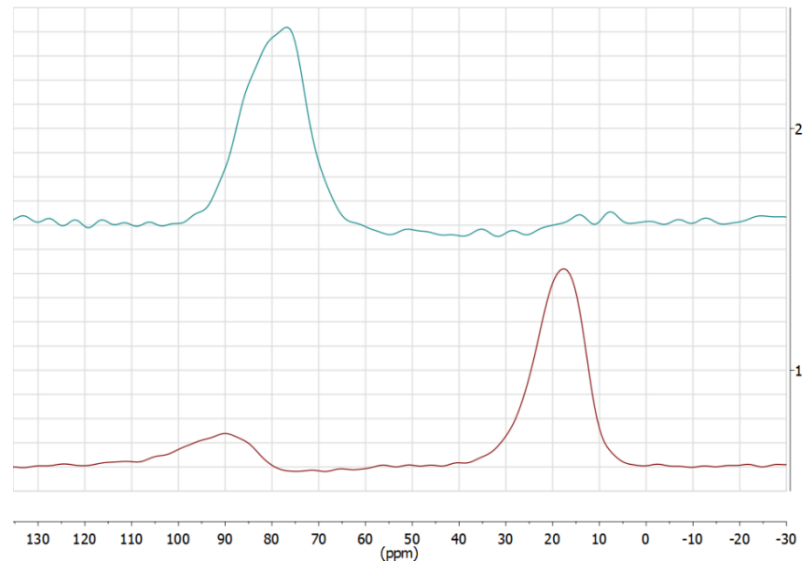
**Figura A D.8.** Trazas en la dimensión isotrópica del experimento *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la  $\gamma - Al_2O_3$  (precursor Pseudoboehmita). 1. Aluminio con coordinación octaédrica. 2. Aluminio con coordinación tetraédrica.



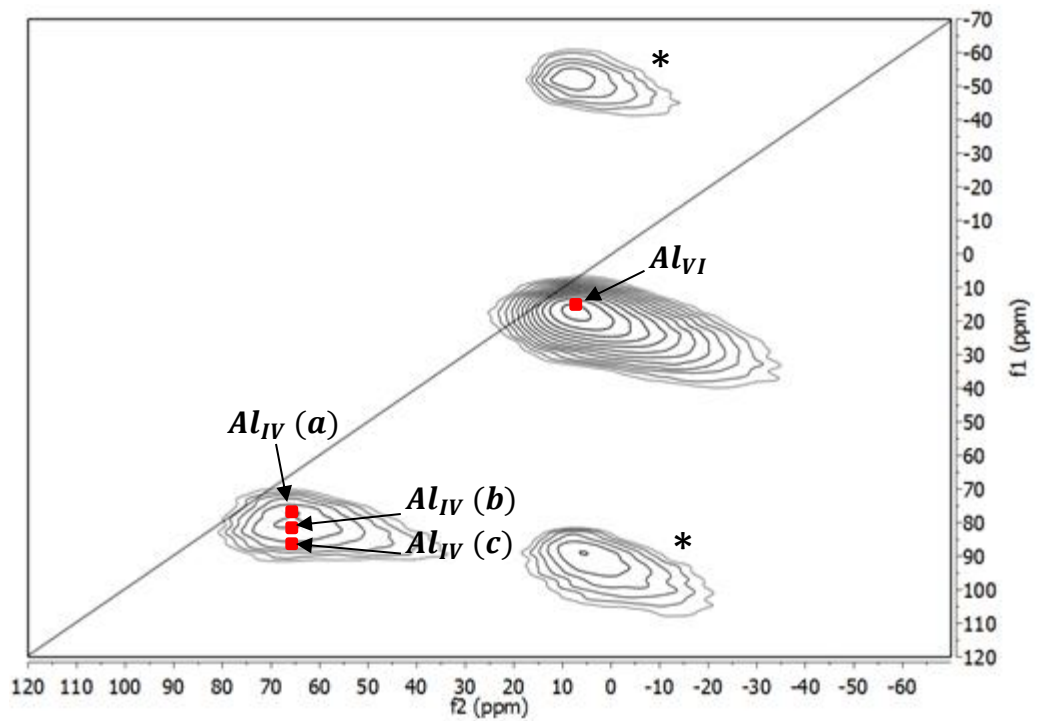
**Figura A D.9.** Espectro de *RMN MAS 3Q <sup>27</sup>Al* para la *Mo/ $\gamma - Al_2O_3$*  (precursor Pseudoboehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



**Figura A D.10.** Trazas en la dimensión isotrópica del experimento *RMN MAS 3Q*  $^{27}\text{Al}$  para la  $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (precursor Pseudoboehmita). 1. Aluminio con coordinación octaédrica. 2. Aluminio con coordinación tetraédrica.



**Figura A D.11.** Espectro de *RMN MAS 3Q*  $^{27}\text{Al}$  para la  $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (precursor Boehmita). (\*) Bandas secundarias de giro.



**Figura A D.12.** Trazas en la dimensión isotrópica del experimento *RMN MAS 3Q*  $^{27}\text{Al}$  para la  $M\alpha/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  (precursor Boehmita). 1. Aluminio con coordinación octaédrica. 2. Aluminio con coordinación tetraédrica.

