

**“Síntesis y Caracterización de Soportes $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$
para Catalizadores de Hidrotratamiento”**

Tesis que presenta
María Concepción Barrera Domínguez
Para la obtención del grado de
Doctora en Ciencias (Química)
Noviembre de 2006

Dedico este trabajo...

A mi madre:

Sra. Concepción Domínguez Tapia por ser un ejemplo de lucha y trabajo, por tu amor incondicional y por alentar y compartir mis proyectos.

Este trabajo también es tuyo por la invaluable ayuda que me brindaste durante su realización.

A mi padre:

Sr. Bruno Barrera Arroyo (†) por tu entusiasmo y alegría por la vida, el trabajo y el conocimiento.

A mis hermanos:

Hilario, David y Mariana por todos los momentos maravillosos que compartimos en nuestra niñez y por haberme hecho saber que cuento con ustedes en todo momento.

A mis sobrinos:

Andrés, Noé, Bruno, Diana, Hilario, Bruno A., Carlomán y Osvaldo.

Y de manera muy especial:

A mi esposo, Dr. José Escobar Aguilar.
Gracias por compartir mis sueños,
alentándome para alcanzarlos.
Por impulsarme a buscar más éxitos.

A mis hijas Sandy y Vany.
Dios me ha mostrado el rostro del
amor al enviarlas a mi vida.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa y al Personal del Departamento de Química por las facilidades brindadas a lo largo de mis estudios Doctorales y por la beca de Postgrado UAM otorgada durante la escritura de la tesis.

Al Área de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa por el apoyo en la utilización de las instalaciones y equipos para la realización de la parte experimental de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado durante la realización de mis estudios de posgrado. Número de becaria: 95326

Al IMP por la beca FIES otorgada a través del convenio 31938.

A la **Doctora Margarita Viniegra Ramírez**, directora de tesis, por su paciencia, ayuda y confianza ilimitadas y por su apoyo tanto profesional como personal.

Al Dr. José A. De Los Reyes Heredia quien me brindara todo su apoyo a lo largo de la realización de este trabajo y porque trabajar con él implica un aprendizaje constante en todos los aspectos que forman la vida de un profesionista.

A los Doctores Julia Aguilar Pliego, Ricardo Gómez Romero, Sergio Ramírez Amador y Víctor Santes Hernández por su contribución para el mejoramiento de este trabajo y por su valioso tiempo dedicado a la revisión del mismo.

Al Dr. Michel Vrinat por su ayuda en la interpretación de los resultados por XPS, ICP, EDX realizados en el CNRS, Lyon, Francia.

A mis compañeros de estudios: Lic. Agileo Hernández, M. C. José Pacheco, M. C. Sara Núñez, M. C. Hugo Pérez, M. C. Gustavo Pérez, M. C. Alejandro Montesinos, Dr. Angel Martínez, M. C. Iván Texon, Lic. Yeni Castillo y a todas las personas que contribuyeron de una manera u otra a la realización del presente trabajo.

A mi amiga y confidente M. C. Guillermina Ríos Caloch.

Índice

Índice

	Página
Resumen	i
Perspectivas	iii
Capítulo I. Introducción	
1.1.- Introducción	1
1.2.- Objetivos	3
1.2.1.- General	3
1.2.2.- Particulares	3
Capítulo II. Antecedentes Bibliográficos	
2.- Antecedentes Bibliográficos	5
2.1. Hidrotratamiento de Cortes Medios (diesel)	5
2.1.1. Hidrodesulfuración (HDS) de Cortes Medios	7
2.2. - Catalizadores de Hidrotratamiento (HDT)	10
2.2.1.- Síntesis y Caracterización de Soportes para Catalizadores de HDT	11
2.2.2.- TiO ₂ , ZrO ₂ y TiO ₂ -ZrO ₂ como Soportes Catalíticos	11
2.2.2.1.- Soportes con base en TiO ₂	11
2.2.2.2.- Soportes con base en ZrO ₂	13
2.2.2.3.- Soportes con base en ZrO ₂ -TiO ₂	15
2.2.3.- TiO ₂ , ZrO ₂ y TiO ₂ -ZrO ₂ como Soportes para Catalizadores de HDT	18
2.2.3.1.- TiO ₂ como Soportes para Catalizadores de HDT	19
2.2.3.2.- ZrO ₂ como Soportes para Catalizadores de HDT	21
2.2.3.3.- ZrO ₂ -TiO ₂ como Soportes para Catalizadores de HDT	22
2.3.- Soportes sintetizados por Sol-Gel con post-tratamiento solvotérmico	26
2.4.- Conclusiones del análisis bibliográfico	31
Capítulo III. Desarrollo Experimental	
3.- Desarrollo Experimental	33
3.1.- Síntesis de Materiales	33
3.1.1.- Síntesis de Óxidos Simples de ZrO ₂ y TiO ₂ Sol-Gel	33
3.1.2.- Síntesis de Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel	34
3.1.3.- Síntesis de Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico	35
3.2.- Caracterización de Soportes	36
3.2.1.- Fisisorción de N ₂	36
3.2.2.- Difracción de Rayos X	37
3.2.2.1.- Refinamiento Rietveld	37

3.2.3.-	Análisis Térmico (ATG y ATD)	37
3.2.4.-	Microscopia Electrónica de Barrido	37
3.2.5.-	Microscopia Electrónica de Transmisión	38
3.2.6.-	Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis	38
3.2.7.-	Espectroscopia Infrarroja	38
3.2.7.1.-	Determinación de Acidez Superficial	38
3.2.8.-	Espectroscopia Raman	39
3.3.-	Preparación y Caracterización de Catalizadores de Hidrodesulfuración	39
3.3.1.-	Síntesis de Catalizadores	39
3.3.2.-	Caracterización de Precursores Calcinados	40
3.3.2.1.-	Fisisorción de N ₂	40
3.3.2.2.-	Difracción de Rayos X	40
3.3.2.3.-	Espectroscopi de Reflectancia Difusa UV-Vis	40
3.3.2.5.-	Espectroscopia Raman	41
3.3.3.-	Activación de Precursores Catalíticos	41
3.3.4.-	Caracterización de Catalizadores en Fase Sulfuro	42
3.3.4.1.-	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X	42
3.3.4.2.-	Análisis Elemental por Espectroscopia de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP, por sus siglas en inglés)	43
3.3.4.3.-	Análisis Elemental por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX, por sus siglas en inglés)	43
3.4.-	Evaluación Catalítica de Materiales	44
3.4.1.-	Pruebas de Actividad Catalítica en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno	44
Capítulo IV. Soportes de ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel y Catalizadores de HDS		
4.1.-	Caracterización de Soportes Preparados Vía Sol-Gel	49
4.1.1.-	ZrO ₂ y TiO ₂ Sol-Gel	49
4.1.1.1.-	Óxido de Zirconio (Z) Sol--Gel	49
4.1.1.2.-	Óxido de Titanio (T) Sol-Gel	56
4.1.2.-	Óxidos mixtos de ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel	63
4.1.2.1.-	Efecto de Parámetros de Síntesis Sobre las Propiedades Texturales de Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂	63
4.1.2.1.1.-	Efecto de la Composición	63
4.1.2.1.2.-	Determinación de Microporosidad en Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂	70
4.1.2.1.3.-	Efecto de la Variación de la Relación de Hidrólisis (Agua/Alcóxido)	72
4.1.2.1.4.-	Efecto del Aditivo de Síntesis	73
4.1.2.2.-	Efecto de Parámetros de Síntesis Sobre las Propiedades Estructurales de Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂	77
4.1.2.2.1.-	Difracción de Rayos X	77
4.1.2.2.2.-	Efecto de la Temperatura de Calcínación sobre la Estructura de Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂	80

4.1.2.2.3.- Efecto de la Composición Sobre la Evolución Térmica de Óxidos Binarios ZrO ₂ -TiO ₂	85
4.1.2.2.4.- Efecto de la Composición sobre la Microestructura de Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂	88
4.1.2.3.- Conclusiones	90
4.2.- Caracterización de Precursores y Catalizadores de MoS _x Soportado	91
4.2.1.- Precursores Catalíticos	91
4.2.1.1.- Caracterización Textural y Estructural de Precursores Catalíticos	91
4.2.2.- Catalizadores de Mo Soportado	94
4.2.2.1.- Caracterización de la Fase MoS ₂ Soportada	94
4.3.- Actividad Hidrodesulfurante del MoS _x Soportado	97
4.4.- Conclusiones	105
Capítulo V. Soportes de ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico y Catalizadores de HDS	
5.1.- Soportes a Base de Óxidos Mixtos de ZrO ₂ y TiO ₂ Sintetizados Vía Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico	107
5.1.1.- ZrO ₂ y TiO ₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico	107
5.1.1.1.- ZrO ₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico	108
5.1.1.2.- TiO ₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico	112
5.1.2.- Óxidos mixtos de ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico	118
5.1.2.1.- Propiedades Texturales de los Óxidos mixtos de ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con post-tratamiento solvotérmico	118
5.1.2.2.- Propiedades estructurales de los óxidos mixtos de ZrO ₂ -TiO ₂ sol-gel con post-tratamiento solvotérmico	124
5.1.2.3.- Propiedades Ácidas Superficiales de Óxidos mixtos de ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico	127
5.1.2.4.- Propiedades Electrónicas de los Óxidos Mixtos de ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico	130
5.1.3.- Conclusiones sobre Soportes con Post-tratamiento Solvotérmico	131
5.2.- Caracterización de Precursores Impregnados de Mo Soportado sobre Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico	132
5.2.1.- Caracterización Textural y Estructural de Precursores Catalíticos	132
5.3.- Actividad en HDS de DBT de Catalizadores de Mo Impregnado Sobre Óxidos Mixtos ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico	135
5.4.- Caracterización de Catalizadores Sulfurados a base de Mo Soportado Sobre ZrO ₂ -TiO ₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico	140
5.5.- Actividad Catalítica en la HDS de DBT	144

Capítulo VI. Conclusiones Generales

6.1.- Conclusiones Generales	145
-------------------------------------	-----

Capítulo VII. Referencias Bibliográficas

7.1.- Referencias Bibliográficas	149
---	-----

Capítulo VIII. Apéndices

1.- Generalidades Sobre la Técnica Sol-Gel	157
2.- Cálculos para la Síntesis de Óxidos Mixtos de de ZrO_2-TiO_2 Sol-Gel	166
3.- Cálculos para la Impregnación de Mo sobre Soportes ZrO_2-TiO_2	170
4.- Método de Análisis de Microporosidad	172
5.- Determinación de la Energía de Brecha	176
6.- Determinación del Diámetro de Poro Teórico: Distribución Homogénea del MoO_3 en Precursores Impregnados	179

Índice de figuras

2.1	Cambios en la demanda de los productos del petróleo en años recientes	8
2.2	Normas actuales y futuras de contenido de S en diesel	9
2.3	Distribución del número de láminas apiladas y de longitud de cristalitos para catalizadores de MoS ₂ soportado en TiO ₂ y Al ₂ O ₃	16
2.4	(a) Espectros IR (desorción de piridina) para ZrO ₂ , TiO ₂ y ZrO ₂ -TiO ₂ (77 % mol de TiO ₂) activado a 673 K [Ti(6)] o 573 K [Ti(5)]. (b) Variación del área de la banda característica del número de sitios ácidos Lewis con la composición	18
3.1	Diagrama de flujo de la preparación de soportes de ZrO ₂ -TiO ₂ por el método sol-gel.	37
3.2	Diagrama de flujo de la preparación de soportes de ZrO ₂ , TiO ₂ o ZrO ₂ -TiO ₂ por el método sol-gel con post-tratamiento solvotérmico. Change: “Alcóxido de Ti, Zr o ambos”. Tratamiento solvotérmico (40-240 °C, 24 ó 96 h)	38
3.3	Diagrama de flujo de la impregnación con Mo por el método de humedad incipiente con 2.8 y 5.6 átomos/nm ² . Soportes calcinados a 500 °C.	42
3.4	Diagrama de flujo de la sulfuración de los precursores impregnados.	44
3.5	Reactor utilizado para la activación de los precursores Mo/ZrO ₂ -TiO ₂ preparados.	44
3.6	Programa de calentamiento del horno del cromatógrafo empleado para los análisis de efluentes de reacción (HDS de DBT).	49
3.7	Diagrama del sistema de reacción por lotes empleado durante las pruebas de actividad (HDS de DBT) de los catalizadores estudiados.	49

Resumen

La presente tesis se enfoca al mejoramiento de las propiedades texturales, estructurales y superficiales de óxidos mixtos de ZrO_2 - TiO_2 a diferente composición, con miras a su aplicación como soporte de catalizadores a base de sulfuro de Mo aplicables a la hidrosulfuración de dibenzotiofeno (HDS de DBT), molécula organo-azufrada representativa de las presentes en fracciones intermedias del petróleo.

El trabajo está estructurado de la siguiente manera: en el Capítulo I se presentan la Introducción y los Objetivos del trabajo. En el Capítulo II se detallan Antecedentes Bibliográficos en donde se analizan referencias de la literatura científica correspondientes a la síntesis por diversos métodos, caracterización y diversas aplicaciones de ZrO_2 , TiO_2 y óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 . Asimismo, se incluye su utilización como soporte para catalizadores de hidrotratamiento, uno de los puntos torales del presente trabajo. En el Capítulo III se describe el trabajo experimental realizado para la preparación y caracterización de soportes y catalizadores, además de las condiciones empleadas durante la evaluación catalítica de los materiales a base de MoS_2 soportado en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. En el Capítulo IV se discuten los resultados de la caracterización de los soportes simples y mixtos sintetizados por vía sol-gel convencional. Asimismo, se analiza el desempeño de los correspondientes catalizadores de sulfuro de Mo soportado evaluados en la HDS de DBT, realizándose una correlación con las propiedades fisicoquímicas de los materiales. En el Capítulo V se discuten ampliamente los correspondientes resultados de los estudios realizados sobre óxidos simples y mixtos sintetizados por vía sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a diferentes temperaturas y la evaluación de los mismos con MoS_2 soportado en HDS de DBT. El Capítulo VI presenta las Conclusiones Generales y en el VII se listan las referencias bibliográficas consultadas. Los cálculos para la síntesis

de soportes y catalizadores y algunos aspectos específicos de ciertas técnicas de caracterización aplicadas se detallan en los diferentes Apéndices incluidos al final de la tesis.

Los soportes se sintetizaron vía sol-gel utilizando isopropóxido de titanio y tetraisopropóxido de circonio, HNO_3 como aditivo, agua (agente hidrolizante) y alcohol isopropílico como disolvente. Se realizó un amplio estudio sobre el efecto de diferentes parámetros de síntesis, teniendo como meta la obtención de óxidos mixtos de propiedades texturales (área específica, volumen poroso y diámetro de poros) optimizadas para la aplicación ya mencionada. Los experimentos de reacción prueba (HDS de DBT) se efectuaron en reactor por lotes a condiciones de presión y temperatura similares a las empleadas en unidades industriales para el hidrotreamiento de fracciones medias derivadas del petróleo (gasóleo ligero primario).

Se observó que el área específica de los sólidos binarios se maximiza ($258 \text{ m}^2/\text{g}$) a composiciones cercanas a la equimolar debido a la fuerte interacción entre los óxidos constituyentes lo cual retrasa el sinterizado a baja temperatura. Evidencia de lo anterior es la completa amorficidad (por DRX) de las matrices mixtas de las formulaciones mencionadas. Asimismo, la ausencia de micro dominios definidos de óxido de titanio y circonio para estos materiales se confirmó por espectroscopia Raman. A las matrices $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ de diferente composición se les impregnó Mo por humedad incipiente ($2.8 \text{ Mo}/\text{nm}^2$) siendo esta fase impregnada activada luego por sulfuración (mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Los catalizadores más activos (a $320 \text{ }^\circ\text{C}$, 5.59 MPa) fueron aquellos soportados sobre los óxidos binarios de mayor área específica debido a su mayor contenido de Mo. Sin embargo, considerando la actividad intrínseca (por masa de Mo) se determinó que la capacidad hidrodesulfurante fue función de la concentración de TiO_2 en el soporte, siendo el mejor material $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$.

Debido al reducido volumen y tamaño de poro de los óxidos mixtos de área específica maximizada ($0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$ y $\sim 2.9 \text{ nm}$, respectivamente), se implementó una metodología original (post-tratamiento solvotérmico) con la finalidad de obtener óxidos binarios con tamaño y volumen de poro incrementado. Se estudió el efecto tanto de la temperatura como de la duración de dichos post-tratamientos sobre las propiedades texturales, estructurales y superficiales de los óxidos finales. Cabe mencionar que los artículos científicos derivados del presente trabajo fueron los primeros en reportar el uso de dicha técnica para los fines mencionados en el tipo de materiales bajo estudio. Los óxidos binarios solvo-tratados a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 día) presentaron características texturales sobresalientes: $S_g = 338 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p=0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro de poros de $\sim 8.9 \text{ nm}$. Asimismo, la acidez superficial se incrementó en comparación con la de materiales similares preparados por ruta sol-gel convencional. Los catalizadores de Mo ($2.8 \text{ Mo}/\text{nm}^2$) impregnados sobre $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ solvo-tratado ($80 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 días) y activados por sulfuración presentaron actividad 3 veces mayor que los soportados sobre óxido mixto sol-gel convencional. Sin embargo, lo anterior no pudo relacionarse a un mayor grado de sulfurabilidad (determinado por XPS) del Mo soportado atribuyéndose entonces las diferencias en desempeño a variaciones en su grado de dispersión.

Tomando en cuenta los resultados de este trabajo se pudo concluir que los catalizadores a base de Mo soportado sobre $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ tratado solvotérmicamente podrían ser una alternativa muy interesante para su aplicación en esquemas de hidrodesulfuración de fracciones derivadas del petróleo.

P e r s p e c t i v a s

Debido a la importancia de los resultados obtenidos en este trabajo se abrió una amplia gama de posibilidades para mejorar y potenciar las características de los óxidos mixtos objeto de estudio para su aplicación como soportes de catalizadores para el hidrotreamiento de cortes medios. Algunos de los puntos más importantes a abordar serían:

Soportes

1.- Aplicar el método solvotérmico a la síntesis de ZrO_2-TiO_2 por coprecipitado para determinar su efecto sobre las propiedades (texturales, estructurales y superficiales) de los materiales finales. De poder extrapolar los logros obtenidos en el caso de óxidos mixtos sol-gel, el empleo de la ruta de precipitación abarataría considerablemente el costo del desarrollo de este tipo de sólidos.

2.- Optimizar la temperatura de tratamiento solvotérmico en la síntesis sol-gel de ZrO_2 y TiO_2 , para la obtención de óxidos simples de propiedades texturales óptimas para la aplicación dada.

Catalizadores de hidrodesulfuración

1.- Dilucidar el origen de la actividad hidrodesulfurante incrementada del MoS_2 (morfología de cristalitos, dispersión, interacción con el soporte mixto, etc.) soportado sobre ZrO_2-TiO_2 preparado por sol-gel con post-tratamiento solvotérmico.

- 2.- Determinar la influencia del método de impregnación de Mo sobre óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 preparados por sol-gel con post-tratamiento solvotérmico, sobre el desempeño de los catalizadores finales en la HDS de moléculas modelo.
- 3.- Determinar el efecto del tratamiento térmico (secado-calcinación) al que se someten los precursores impregnados Mo/ZrO_2-TiO_2 , sobre su desempeño (previa sulfuración) como catalizadores en la HDS de moléculas modelo.
- 4.- Determinar la influencia del método de integración del cobalto (técnica y sal precursora) sobre el desempeño de catalizadores promovidos $Co-Mo/ZrO_2-TiO_2$ aplicables la HDS de moléculas modelo.
- 5.- Evaluar el efecto de la relación Co/Mo en los materiales sintetizados sobre su actividad catalítica hidrosulfurante.
- 6.- Sintetizar catalizadores de $NiMo$ soportado sobre óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 preparados por sol-gel con post-tratamiento solvotérmico y evaluar sus propiedades en HDS.
- 7.- Evaluar y optimizar los diversos catalizadores preparados para su aplicación en hidrosulfuración de cortes reales derivados del petróleo (i. e., gasóleo ligero primario) a condiciones de interés industrial.
- 8.- Realizar estudios de desactivación para analizar el comportamiento de los catalizadores y buscar una explicación del descenso en la actividad catalítica.

Capítulo I

1.1.- Introducción

En años recientes se ha incrementado el interés por el estudio de nuevos materiales catalíticos para reacciones de hidrotratamiento (HDT). Esto se fundamenta en que las formulaciones convencionales difícilmente podrán llevar a cabo la remoción de compuestos indeseables hasta la concentración que fijarán las normas para el control de emisiones contaminantes que entrarán en vigor en el futuro próximo. Éstas restringirán a un mínimo el contenido de hetero-átomos (azufre, nitrógeno, etc.) y compuestos aromáticos en los combustibles de uso industrial y automotriz para que, sin perder sus propiedades, no se produzcan emisiones nocivas al ser humano (1, 2).

Un reto adicional consiste en que, para la obtención de combustibles, actualmente se procesan crudos cada vez más pesados y, por ende, con mayor contenido de las especies que se requiere remover.

Los materiales catalíticos que más comúnmente se utilizan a escala industrial para el hidrotratamiento de cortes petroleros son el CoMo y NiMo sulfurados soportados sobre Al_2O_3 . Sin embargo, sus propiedades intrínsecas hacen que difícilmente puedan ser utilizados en los esquemas de hidrotratamiento profundo cuya puesta a punto será necesaria a la brevedad posible.

Las normas de calidad establecidas para combustibles diesel indican la necesidad de nuevos catalizadores con alto poder hidrodesulfurante e hidrogenante, considerando las restricciones fijadas para el contenido de azufre y aromáticos. Con este objetivo se han

propuesto nuevas fases activas a base de metales nobles como Pt, Pd, o mezclas de ambos (3), así como carburos (4) y nitruros de Mo (5) y fosfuros de Ni (6), entre otras.

También se han buscado alternativas en lo referente a nuevos soportes con mejores propiedades que el Al_2O_3 tradicionalmente utilizado en la formulación de catalizadores de hidrotratamiento. En este sentido, se han propuesto materiales tales como TiO_2 (7), ZrO_2 (8) y algunos tipos de zeolitas (9-11) los cuales han mostrado resultados interesantes.

Otro tipo de materiales con propiedades prometidas para su aplicación en las reacciones en cuestión son los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (12), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (13) y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (14, 15).

Con base en estos últimos, el presente proyecto se enfocará al estudio de algunas propiedades fisicoquímicas de fundamental importancia en lo referente a la aplicación de este tipo de óxidos como soportes de catalizadores para procesos de hidrotratamiento (HDT), destacando entre ellas el área específica y volumen poroso, diámetro de poros adecuado a las moléculas hidrocarbúricas a tratar y acidez superficial. Por ejemplo, se ha demostrado (16) que el tamaño de poros resulta decisivo en la obtención de catalizadores más eficientes para la hidrodesulfuración (HDS) de moléculas organo-azufradas típicamente presentes en cortes medios. Por otra parte, se ha publicado (17) que la acidez característica de los óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ promueve la obtención de catalizadores de MoS_2 altamente activos en la HDS de tiofeno. En tal trabajo los autores consideran que existe relación directa entre la acidez Lewis superficial de los soportes binarios y el mejoramiento de la dispersión de la fase activa. Tomando en cuenta lo anterior, la posibilidad de preparar sólidos mixtos con propiedades texturales y ácidas moduladas resulta de gran relevancia en el campo de la hidrodesulfuración.

En este trabajo se investiga a profundidad la síntesis y caracterización fisicoquímica de óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ de diferente composición. Aunque estos materiales han presentado propiedades promisorias en esquemas de HDT (14, 15, 18) existen algunos inconvenientes que limitan la viabilidad de su aplicación en esquemas industriales. Una de las principales desventajas que presentan estos óxidos mixtos radica en su distribución de poros estrecha, situándose el máximo generalmente en el intervalo de 3-4 nm (19). Otro problema importante se relaciona con su alta acidez superficial (14) que podría reflejarse en rendimiento líquido disminuido en operaciones de HDT así como en corto ciclo de vida debido a la desactivación acelerada por formación de depósitos carbonosos. Por ello, en este trabajo se utilizan diversas metodologías que permiten la preparación de óxidos mixtos con alto volumen poroso y poros de diámetro mayor al mencionado, características que harían posible la aplicación de estos materiales en la transformación de hetero-compuestos presentes en destilados medios (diesel). Así mismo, el estudio se enfoca a obtener materiales de acidez moderada para evitar problemas derivados de la deposición acelerada de coque. Para la síntesis de materiales, se eligió la metodología sol-gel debido a su versatilidad en la obtención de materiales con propiedades “hechas a la medida” (20).

1.2.-Objetivos

1.2.1.-General:

Determinar el método de síntesis basado en la técnica sol-gel que permita la obtención de materiales mixtos ZrO_2-TiO_2 con propiedades fisicoquímicas adecuadas para su aplicación como soportes de catalizadores de hidrotreatmento de cortes medios de petróleo.

1.2.2.-Particulares:

- (a) Dilucidar el efecto de diversos parámetros de síntesis como composición del soporte, relación agua/alcóxido, tipo de aditivo de síntesis (catalizador de hidrólisis, catalizador de condensación o agente complejante), temperatura de calcinación y tratamiento solvotérmico que podrían permitir la preparación de sólidos con las propiedades texturales y estructurales deseadas.
- (b) Evaluar las propiedades de los óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 sol-gel obtenidos como soportes de catalizadores de hidrodesulfuración.
- (c) Determinar la influencia de la optimización de la textura de óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 sol-gel mediante post-tratamiento solvotérmico, sobre sus propiedades como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración.

Referencias

- (1) Delmon B., *Actas del XIII Simp. Iberoam. Catal.*, Segovia, España, I (1992) 1.
- (2) Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw Hill USA (1991).
- (3) Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K., Usui K., *Catal. Lett.* **63** (1999) 27.
- (4) Manoli J. M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C., *J. Catal.* **221** (2004) 365.
- (5) Nagai M., Kiyoshi M., Omi S., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2873.
- (6) Oyama S. T., Wang X., Requejo F. G., Sato T., Yoshimura Y., *J. Catal.* **209** (2002) 1.
- (7) Toshiji M., Shinichi I., Hidehiko K., Akihiro M., Takeo O., Patent Abstracts of Japan 2003-135969, Chiyoda Corp. (2003).
- (8) Maity S. K., Rana M. S., Srinivas B. N., Bej S. K., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *J. Mol. Catal. A* **153** (2000) 121.
- (9) Sarbak Z., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 309.
- (10) Breysse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet Ch., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M., *Catal. Today* **84** (2003) 129.
- (11) Bataille F., Lemberon J. L., Pérot G., *Appl. Catal. A* **220** (2001) 191.
- (12) Grzechowiak J. R., Wereszczako-Zielińska I., Rynkowski J., Ziółek M., *Appl. Catal. A* **250** (2003) 95.
- (13) Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P., *Appl. Catal. A* **224** (2002) 271.
- (14) Weissman J. G., Ko E. I., Kaytal S., *Appl. Catal. A* **94** (1993) 45.
- (15) Maity S. K., Rana M. S., Bej S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., *Catal. Lett.* **72** (2001) 115.
- (16) Klimova T., Ramírez J., Cuevas R., González H., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2801.
- (17) Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., Breysse M., *Appl. Catal. A* **93** (1993) 163.
- (18) Lu C.-M., Lin Y.-M., Wang I., *Appl. Catal. A* **198** (2000) 223.
- (19) Daly F. P., Ando H., Schmitt J. L., Sturm E. A., *J. Catal.* **108** (1987) 401.
- (20) Escobar J., De Los Reyes J. A., Viveros T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (3) (2000) 666.

Capítulo II

2.- Antecedentes Bibliográficos

2.1. Hidrotratamiento de Cortes Medios (Diesel)

El término hidrotratamiento (HDT) se utiliza generalmente para incluir una variedad de procesos de hidrogenación catalítica usados durante la refinación de combustibles o la purificación de productos tales como disolventes industriales (2). En estos procesos se saturan hidrocarburos y se remueve O, S, N, o metales de corrientes que provienen de diferentes unidades pertenecientes a una refinería. Estas operaciones representan a algunos de los más importantes procesos catalíticos y las ventas anuales de catalizadores de HDT representan cerca del 10 % del total del mercado mundial.

El HDT se utiliza en la actualidad para la conversión de alimentaciones pesadas a ligeras y para mejorar la calidad de los productos finales. Las legislaciones ambientales más severas con respecto a emisiones dañinas han sido el gran detonante para el creciente interés y desarrollo de investigaciones, tanto básicas como aplicadas.

Históricamente los procesos de HDT se han desarrollado a partir de los de craqueo e hidrogenación que hicieron su aparición en los años 30's. Por mucho tiempo la reacción de HDT más importante ha sido la remoción de azufre de las fracciones de petróleo. Por consiguiente, el catalizador utilizado es llamado catalizador de hidrodesulfuración, el cual

típicamente consiste de Mo soportado sobre Al_2O_3 con Co o Ni adicionados como promotores para mejorar su actividad catalítica (21).

A través de los años se siguen originando muchos cambios en HDT como resultado del dramático descenso mundial en la demanda de combustóleo y la necesidad de convertir fracciones cada vez más pesadas en destilados ligeros para la elaboración de combustibles para su uso en medios de transporte (Fig. 2.1). La crisis petrolera de 1978 también contribuyó al aumento en el interés por utilizar el petróleo crudo, valioso para hacer productos que no tienen sustitutos, en vez de usarlo para producir combustóleo (21).

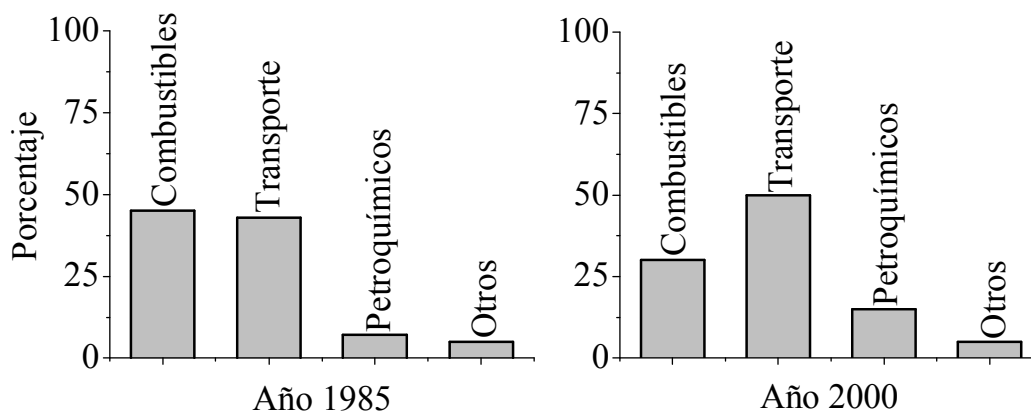


Fig. 2.1.- Cambios en la demanda de los productos del petróleo en años recientes (22). Por combustibles se consideran combustóleo y aceite para calefacción; el rubro de otros incluye asfalto y coque.

Se han dado otros cambios debido a legislaciones ambientales las cuales imponen severas restricciones a las emisiones gaseosas y de partículas originadas en las refinerías y por el uso de combustibles para transportación y generación de calor. En la Tabla 2.1 y la Fig. 2.2 se pueden observar algunos ejemplos de las tendencias de las especificaciones para cortes intermedios (diesel).

Tabla 2.1.- Especificaciones ambientales de combustibles diesel (23).

Región	Año	Uso en carreteras (ppm)	Otros usos (ppm)
Unión Europea	2005	50	>500
	2008-9	10	10
Estados Unidos y Canadá	2006	15	>500
	2007	15	500
	2010	15	15
Japón	2004	50	>500
Corea	2006	50	>500
Australia	2006	50	>500

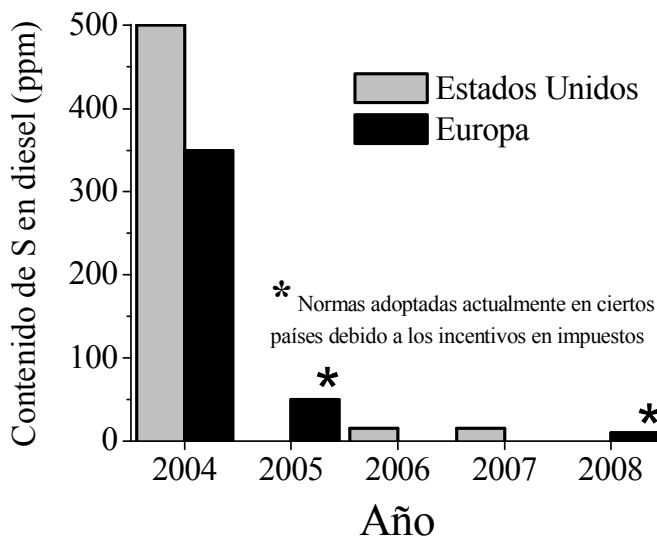


Fig. 2.2.- Normas actuales y futuras de contenido de S en diesel (23).

La desulfuración ultra-profunda y la remoción de aromáticos son ejemplos de reacciones de HDT que se irán introduciendo de manera importante en las refinerías para proveer combustibles reformulados ambientalmente más aceptables. El interés en el hidrotreamiento también se ha incrementado debido al deterioro de la calidad de los crudos que se alimentan a las refinerías, es decir, al uso de alimentaciones cada vez más pesadas.

En el pasado, debido a la carencia de herramientas analíticas adecuadas, no era posible un entendimiento fundamental a detalle de los catalizadores y reacciones de HDT. Consecuentemente, el desarrollo de catalizadores estuvo basado en gran medida en experimentación de prueba y error. Recientemente, la situación ha mejorado con importantes avances en el conocimiento de las estructuras activas, mecanismos de reacción, el origen de la desactivación catalítica y la importancia de la relación de los parámetros de preparación de los catalizadores y su desempeño.

2.1.1. Hidrodesulfuración (HDS) de Cortes Medios

La hidrodesulfuración ha sido por mucho tiempo uno de los procesos más importantes de refinería. Con la aparición de estrictas leyes de control de la contaminación ambiental que regulan el contenido de azufre y aromáticos en el diesel, este proceso ha tomado un interés sin precedente en los últimos años.

Los precursores de contaminantes a remover se encuentran presentes en diferentes concentraciones según el origen del petróleo crudo (Tabla 2.2) (2).

Tabla 2.2.- Variación del contenido de azufre y metales en diferentes crudos según su origen.

País	Tipo de crudo	Azufre (% m)	Metales (ppm)
Libia, Argelia	Altamente parafínico	0.2	< 3
Nigeria, Indonesia	Altamente parafínico	0.2	< 3
Arabia	Crudo ligero	1.5	10-30
Kuwait	Crudo ligero	2.5- 4.0	10-30
Venezuela	Pesado con alto contenido de no volátiles	2.0- 4.0	400-500

Los diferentes tipos de petróleo se clasifican de acuerdo a la escala $^{\circ}API$, la cual se deriva de su peso específico relativo (*p.e.r.*) al del agua a $60^{\circ} F$ (24), donde:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{p.e.r. \frac{60^{\circ}F}{60^{\circ}F}} - 131.5 \quad (2.1)$$

De acuerdo a esta clasificación y de entre los petróleos mexicanos, el crudo pesado Maya tendría un valor en $^{\circ}API$ menor que el ligero Olmeca (Tabla 2.3) (25).

Tabla 2.3.- Características promedio del petróleo mexicano (Maya, Istmo y Olmeca). Muestras analizadas en Instituto Mexicano del Petróleo.

Propiedad	Maya	Istmo	Olmeca
Peso específico (20/4 $^{\circ}C/^{\circ}C$)	0.9212	0.8550	0.8288
$^{\circ}API$	21.6	33.4	38.6
Azufre total (% m)	3.6	1.6	1.0
Nitrógeno total (ppm)	3300	1450	780
Cenizas (% m)	0.0510	0.025	0.017
Metales Ni/V (ppm/ppm)	52/290	11/49	1/7
Viscosidad (g/cm·s) (20.95 $^{\circ}C$)	280	13.3	6.0
Carbón Ramsbottom (% m)	11.5	4.3	2.4

La concentración de S se incrementa progresivamente con el punto de ebullición de la fracción a tratar (Tabla 2.4). Así mismo, los metales se encuentran casi en su totalidad en los residuos.

Tabla 2.4.- Variación del contenido de azufre con el punto de ebullición (50 % volumen) para diferentes cortes de un petróleo crudo de Kuwait (2).

Fracción	P. de ebullición (°C)	Azufre (% m)
Nafta	C ₄ -150	0.02
Queroseno	150-230	0.175
Aceite para calefacción	230-345	1.23
Aceite pesado para calefacción	345-370	2.37
Gasóleo pesado	350-550	2.91
Residuo	> 370	4.22
Residuo	> 550	5.12

La remoción de S de las fracciones petroleras debe realizarse por varias razones destacando entre ellas:

- 1.- El contenido máximo aceptable de azufre en la alimentación a un reformador catalítico está determinada por la naturaleza del catalizador. Los catalizadores bimetálicos (Pt-Re) son especialmente sensibles y el contenido de azufre de la corriente a tratar debe ser de 1 ppm o menos (2).
- 2.- Los estándares de control de contaminación del aire dictan la remoción de casi la totalidad de azufre presente en los combustibles, hasta cumplir con las normas vigentes.
- 3.- El azufre contenido en la alimentación de gasóleo a un reactor de desintegración catalítica puede depositarse y formar parte del coque. Éste azufre es luego convertido a SO₂ en el regenerador y emitido a la atmósfera en la combustión de gases. Para limitar las emisiones contaminantes al ambiente, la cantidad de S en la corriente de gasóleo debe reducirse antes de alimentarla a la unidad de desintegración.
- 4.- La cantidad de orgánicos azufrados debe reducirse en la alimentación a la unidad de desintegración catalítica para evitar el envenenamiento del catalizador.
- 5.- La eliminación de S reduce la corrosión durante el refinamiento y manejo de las corrientes de gasóleo.

En el proceso de hidrotatamiento se convierten los compuestos azufrados presentes en los distintos cortes petroleros a H₂S e hidrocarburos. Aquel se separa y se convierte a azufre elemental (proceso Claus), que constituye una forma conveniente para su manejo (2).

Como resultado de las rigurosas legislaciones ambientales, los procesos para la reducción de aromáticos en destilados medios ha recibido considerable interés en los últimos años. Algunos trabajos indican el diseño de reactores de hidrotatamiento para reducir los niveles de S y N que, sin embargo, solo disminuyen la concentración de aromáticos en una mínima cantidad (25, 26).

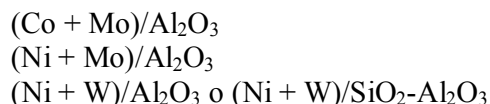
En el presente, la tecnología convencional está adaptada para la saturación de aromáticos. Es un hecho conocido que la hidrogenación de aromáticos (HID) es más difícil de efectuar que la HDS y la HDN bajo las condiciones de operación que su utilizan

normalmente para HDT. Además, existen limitaciones de equilibrio termodinámico para la HID dentro del intervalo de operación normal de la hidrorefinación. Es necesario un claro entendimiento de los efectos de las variables de proceso, tipo de catalizador y la interacción de esas variables sobre el equilibrio químico y termodinámico para la determinación de las estrategias óptimas de operación para la reducción de los aromáticos presentes en las mezclas de diesel (27).

2.2. - Catalizadores de Hidrotratamiento (HDT)

Las industrias que dependen de los productos de refinación han ido desarrollando procesos que exigen la utilización de materias primas o productos intermediarios exentos de determinadas impurezas. La presencia de ciertos elementos (aun en pequeñas cantidades) puede disminuir sensiblemente las posibilidades de transformación de un compuesto, desactivando el catalizador, o situar al producto final de un proceso fuera de las especificaciones de calidad. El empleo de un catalizador apropiado permite el tratamiento adecuado de las corrientes alimentadas a un determinado proceso de hidrotratamiento.

Los catalizadores comúnmente utilizados en reacciones de HDT son de los siguientes tipos:



Estos materiales operan a temperaturas de 290-430 °C y 14-100 atm de presión logrando que su vida útil sea de 1-5 años (28). Estos materiales se sulfuran antes de usarse y se debe mantener una mínima concentración de H₂S en el reactor para conservar al catalizador en su forma totalmente sulfurada. Usualmente este H₂S se forma en cantidades suficientes a partir de la descomposición de los compuestos azufrados presentes en la alimentación. En ausencia de ácido sulfhídrico el catalizador se desactiva rápidamente quizá porque los sulfuros soportados se reducen a su forma metálica, se sinterizan y se pierde área activa.

La selección del tipo de catalizador varía de acuerdo a la aplicación y actividad/selectividad deseadas. Así, los catalizadores de CoMo son excelentes para HDS pero son menos activos en la hidrogenación (HID) de aromáticos. Como resultado, existe bajo consumo de hidrógeno. Por otra parte, los catalizadores de NiMo son mejores en HID pero dan lugar a alto consumo de hidrógeno. Consecuentemente, éstos son preferidos para tratar alimentaciones altamente insaturadas. De las tres formulaciones mencionadas arriba, la de NiW tiene la más alta actividad en HID de aromáticos pero su uso ha sido limitado debido su alto costo.

En HDT las velocidades de reacción están influenciadas por la difusión de reactivos o productos en los poros del catalizador. De este modo, el tamaño y forma de la partícula catalítica, así como la geometría del sistema poroso son muy importantes. Esto es especialmente cierto en el tratamiento de alimentaciones pesadas donde las reacciones pueden estar limitadas por la difusión de reactivos y productos hacia adentro y hacia fuera del sistema poroso. En estos casos, las restricciones por difusión, en general, llegan a ser más severas durante la operación debido a la deposición de metales y coque en las entradas

de los poros. Por lo tanto, para cortes residuales de petróleo, la tendencia es al uso de pequeñas partículas catalíticas con poros relativamente grandes y con formas que presenten área específica externa apreciable (cilindros o anillos cilíndricos).

2.2.1 Síntesis y Caracterización de Soportes para Catalizadores de HDT

Los estudios sobre catalizadores con soportes diferentes al Al_2O_3 han revelado información valiosa acerca de las interacciones con el soporte y su influencia sobre la estructura y actividad/selectividad de las fases activas. Además, el tipo de soporte utilizado puede tener una importante influencia sobre las propiedades catalíticas tales como envejecimiento, desactivación y regeneración, así como recubrimiento de coque en catalizadores agotados. Generalmente se cree que Al_2O_3 ejerce fuertes interacciones con las fases activas comparado con, por ejemplo, SiO_2 , TiO_2 o carbón. Estas interacciones serían responsables de la alta dispersión de las partículas de MoS_2 soportado y de que éstas permanezcan estables durante la operación en esquemas de HDT. También, una fuerte interacción con el soporte facilita la re-dispersión durante la regeneración. Sin embargo, también existen aspectos negativos dado que esas interacciones son probablemente responsables de la formación de fases sulfuradas relativamente menos activas (21).

Se han llevado a cabo estudios de caracterización de catalizadores de HDT sobre soportes novedosos de distinta naturaleza como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (21), $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (12) y zeolitas (9). Los diferentes comportamientos de las especies superficiales con respecto a su dispersión, a su reducibilidad y sulfurabilidad, se han podido relacionar con su distinto grado de interacción con los soportes.

2.2.2.- TiO_2 , ZrO_2 y $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ como Soportes Catalíticos

2.2.2.1.- Soportes con Base en TiO_2

El óxido de titanio es usado a escala industrial principalmente como adsorbente y pigmento. En cuanto a sus aplicaciones dentro de la catálisis, TiO_2 ha sido ampliamente estudiado en reacciones de descomposición fotocatalítica de contaminantes en corrientes tanto líquidas como gaseosas. TiO_2 ha llamado la atención para su uso como soporte catalítico a partir de los trabajos de Tauster *et al.* (29). En lo referente a catalizadores de hidrotratamiento, los primeros intentos para el uso de soportes con base en óxidos no convencionales (TiO_2 , ZrO_2), se efectuaron en varios esquemas de reacción incluyendo el tratamiento de aceites pesados y el hidrocrqueo de carbón bituminoso (30). Durante la realización de tales estudios se encontraron importantes efectos sobre la actividad hidrogenante y de hidrocrqueo del sulfuro de molibdeno soportado.

Los métodos más utilizados para la preparación de óxidos de titanio se basan principalmente en técnicas de precipitación en medio básico de sales solubles en agua o en la técnica sol-gel. No obstante, la variedad comercial P-25 (Degussa) es producida por hidrólisis de TiCl_4 en presencia de H_2 y O_2 en flama a alta temperatura ($T > 1200\text{ }^\circ\text{C}$) (31). Las partículas finales de óxido se obtienen mediante un proceso de coagulación de las partículas primarias el cual se efectúa durante el enfriamiento. La pureza del material obtenido es alta (>99.5 %) registrándose pequeñas cantidades de Al_2O_3 , SiO_2 y Fe_2O_3 .

En cuanto a los métodos de precipitación, Rodenas *et al.* (32) describen la preparación de TiO_2 partiendo de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ como sal precursora, habiendo empleado amoníaco como agente precipitante a condiciones alcalinas ($\text{pH}=9.5$). Asimismo, se estudió la variante de la utilización de la descomposición térmica de urea con la finalidad de efectuar alcalinización controlada. Por su parte, Rodríguez *et al.* (33) reportan la preparación de TiO_2 con TiCl_4 como sal precursora. El proceso de precipitado se realizó en este caso por adición de NH_4OH ($\text{pH}=10$). Por difracción de rayos X, se determinó amorficidad estructural en los sólidos secos y la presencia de anatasa con trazas de rutilo luego de haberlos calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Nakabayashi *et al.* (34) estudiaron el efecto del tamaño de cristal de la fase anatasa sobre el tipo, número y fuerza de sitios ácidos superficiales. En dicho trabajo el TiO_2 se preparó por precipitación de isopropóxido de titanio disuelto en propanol. Se observó que las propiedades ácidas de la fase anatasa están fuertemente influenciadas por el tamaño de cristal. Se registró incremento en el número de sitios ácidos fuertes conforme el tamaño de cristal disminuyó. Asimismo, la actividad catalítica y la energía de activación aparente para la isomerización de 1-buteno estuvieron grandemente influenciadas por las dimensiones de los cristales, registrándose mejoras (aumento y disminución, respectivamente) en ambos parámetros para el caso de los cristales más pequeños.

La vía sol-gel ha sido ampliamente utilizada para la síntesis del óxido de titanio. Bischoff y Anderson (35), por ejemplo, reportan la preparación de membranas de anatasa habiendo estudiado el efecto de diversos parámetros de síntesis. El alcóxido precursor fue el etóxido de titanio disuelto en etanol, efectuándose la peptización de los precipitados formados durante la etapa de hidrólisis mediante la adición de ácidos de distinta naturaleza (HNO_3 , HCl y H_2SO_4). Se registró la obtención de TiO_2 en sus distintas fases (anatasa, rutilo y bruquita), dependiendo de las condiciones de operación utilizadas.

Un procedimiento semejante pero restringido a la adición de HNO_3 , partiendo de una solución de isopropóxido de titanio en etanol, es el descrito por Rodríguez *et al.* (33). En este caso, se evaluó la influencia del método de síntesis (precipitación *vs.* sol-gel) sobre las propiedades del TiO_2 . Entre otros parámetros, la influencia del tipo de disolvente utilizado sobre las características de los óxidos finales fue estudiada por Montoya *et al.* (36). López *et al.* (37) analizan la relación entre el efecto de parámetros tales como tipo de catalizador de hidrólisis, pH y temperatura de calcinación y el orden estructural de los óxidos de titanio obtenidos a través de la hidrólisis de etóxido de titanio disuelto en etanol. Xu y Anderson (38), por su parte, emplearon el *ter*-amilóxido de titanio como precursor en la preparación de membranas de TiO_2 .

Escobar (39) estudió el efecto de diferentes temperaturas de síntesis y de la duración del periodo de añejamiento al que se someten los alcogeles obtenidos por hidrólisis ácida (HNO_3) de isopropóxido de titanio. Este autor encontró que la rápida eliminación del disolvente a temperatura ambiente y vacío permite la obtención de materiales con mejores propiedades texturales, comparados con aquellos en los que el alcohol se evaporó lentamente. Lo anterior se atribuyó a que en el último caso las reacciones de condensación continuaron en el seno del disolvente obteniéndose una matriz sólida más compacta. Asimismo, al efectuarse las síntesis a baja temperatura ($0\text{ }^\circ\text{C}$) se obtuvieron materiales de mayor área específica pero menor estabilidad térmica en relación al óxido preparado a 75

°C. La presencia de partículas de TiO_2 en el primer caso se atribuyó a que la condensación incompleta, debido a la baja temperatura de síntesis, permitió la existencia de grupos alcóxido sin reaccionar que impidieron el crecimiento de los cristales de titanía. No obstante, durante la calcinación a condiciones severas la combustión de los residuos orgánicos (con la consecuente exotermicidad generada) resultó en rápido sinterizado del material.

La obtención de geles de TiO_2 a partir de la hidrólisis de precursores inorgánicos (TiOCl_2) ha sido también reportada en la literatura (40). En general, puede decirse que cuando se sigue la ruta de neutralización (precipitación por alcalinización del medio reaccionante) se obtiene el hidróxido $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (ácido ortotitánico), en tanto que si se elige la de hidrólisis se genera el $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (ácido metatitánico). La calcinación de estos ácidos titánicos origina la formación de las fases anatasa o rutilo, dependiendo de la temperatura a la que se efectue el tratamiento. Algunos autores, sin embargo, descartan la existencia de hidróxidos de titanio reales y consideran que los precipitados obtenidos por basificación de soluciones de iones Ti^{4+} deben considerarse como TiO_2 hidratado (41). Por otra parte, la obtención directa de anatasa y rutilo, sin pasar por los hidróxidos, a través de la hidrólisis ácida de alcóxido de titanio ha sido también reportada en literatura (35).

El comportamiento del TiO_2 como soporte para catalizadores de HDT (42-46) se aborda en la sección 2.2.3.

2.2.2.2.- Soportes con Base en ZrO_2

El óxido de zirconio es un material de alto punto de fusión (2700 °C), baja conductividad térmica y alta resistencia a la corrosión el cual ha sido usado para la obtención de materiales refractarios, pigmentos, dispositivos piezoeléctricos, condensadores cerámicos y sensores de oxígeno (47).

Se ha intentado usar el ZrO_2 como catalizador ya sea como un óxido simple o mixto, en varias reacciones ácido-base obteniéndose resultados interesantes (48). Asimismo, las aplicaciones como soporte catalítico son promisorias dado que tiene alta estabilidad térmica y propiedades ácidas y básicas. A diferencia de TiO_2 , el cual también pertenece a la segunda generación de soportes catalíticos (después de SiO_2 y Al_2O_3), Zr no reduce su estado de oxidación cuando es sometido a tratamiento bajo atmósfera reductora.

Existen básicamente tres modificaciones cristalinas de ZrO_2 : monoclinica, tetragonal y cúbica. Además, se conoce la forma meta-estable tetragonal que puede ocurrir a 650 °C. Se han propuesto dos teorías del porqué esta fase puede existir a bajas temperaturas relacionadas con dos tipos de efectos: impurezas (49) y tamaño de cristalito (50).

El área específica depende de la temperatura de calcinación y un valor típico sería de 40-100 m^2/g cuando el material se calcina a 600 °C. Se pueden obtener áreas más altas por adición o dispersión de un segundo componente. Sin embargo, esto podría modificar las propiedades superficiales del óxido resultante.

Tal como ya se mencionó, una interesante característica de la superficie de ZrO_2 es que posee propiedades ácidas y básicas aunque la fuerza de estos centros es bastante débil. En este sentido, ZrO_2 es un típico óxido ácido-base bifuncional. El número de sitios ácidos y básicos se ha determinado por adsorción irreversible de amoníaco y CO_2 , respectivamente. Para ZrO_2 calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ se han reportado valores de 0.6 y $0.4\text{ }\mu\text{mol/m}^2$ para la densidad de sitios ácidos y básicos, respectivamente (48). Los estudios por espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida revelan la presencia de sitios ácidos Lewis pero no de sitios Brønsted (51).

Los efectos del soporte en catalizadores de HDT se han estudiado principalmente en TiO_2 y se ha dedicado poca atención a otros óxidos como ZrO_2 , CeO_2 , etc. Para ZrO_2 en particular, los resultados son escasos y a veces contradictorios. Se ha reportado que las especies de óxidos de Mo sobre ZrO_2 están distribuidas más homogéneamente y son química y geoméricamente más similares entre sí que las que se encuentran sobre Al_2O_3 (52). En este último caso, especies tetraédricas existen a contenidos bajos de Mo apareciendo octaédricas cuando la cantidad de fase soportada aumenta. A concentraciones altas de Mo, se registra formación de MoO_3 . La presencia de Mo en distintos ambientes químicos originaría ensanchamiento de los picos del doblete Mo_{3d} determinados por XPS. Este fenómeno fue mucho más limitado para muestras soportadas sobre ZrO_2 o TiO_2 . Así también, en este último caso los efectos debidos a la transferencia de electrones desde el soporte son más importantes que en el caso del material impregnado sobre ZrO_2 . De acuerdo a Zaki y col. (53) la monocapa de Mo no se forma sobre este óxido pero sí lo hacen agregados de MoO_3 , luego de la calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Lo anterior se atribuyó a la débil adsorción de los paramolibdatos durante la impregnación a $\text{pH}=6$, debido probablemente a que la cercanía del punto isoeléctrico del soporte a tales condiciones resultó en baja carga eléctrica positiva superficial (y, por ende, en baja interacción con los aniones impregnados). En los últimos años, se han encontrado buenas propiedades hidrogenantes para catalizadores de Mo/ZrO_2 . Las grandes diferencias en la actividad en la hidrogenación de CO observadas por Mauchausse y col. (54) para Mo/ZrO_2 y Mo/CeO_2 en comparación con Mo/Al_2O_3 fueron relacionadas a variaciones en la densidad de sitios activos en los distintos catalizadores. La estabilidad de los enlaces $Mo-O-Al$ no permite la obtención de un alto grado de sulfuración. Por otra parte, en el caso de los materiales más activos (aquellos soportados en ZrO_2) aun el soporte fue ligeramente sulfurado.

Estas propiedades hidrogenantes también se han observado en la hidrogenación (HID) de piridina y la hidrodesnitrogenación (HDN) de piperidina sobre Mo/ZrO_2 (55). Con la utilización de espectroscopía IR para estudiar la quimisorción de CO, Maugé y col. (56) determinaron que el sulfuro de Mo promovido por Ni (fase NiMoS) se forma en mucho mayor concentración y a menor temperatura ($150\text{ }^\circ\text{C}$) cuando se soporta sobre ZrO_2 que en el caso de catalizadores impregnados sobre alúmina. No obstante, en el primer caso dichas especies son más inestables, de modo tal que a $300\text{ }^\circ\text{C}$ la cantidad de fase NiMoS sobre ambos soportes es semejante.

Un inconveniente en la utilización de ZrO_2 es su inestabilidad textural y estructural a alta temperatura. Muchos estudios (particularmente en aplicaciones a cerámicos) se han dedicado a su estabilización. Para la obtención de altas áreas específicas, generalmente se prefieren métodos de preparación a baja temperatura.

2.2.2.3.- Soportes con Base en ZrO₂-TiO₂

Lahousse *et al.* (57), sintetizaron óxidos mixtos de TiO₂ y ZrO₂ a partir de *n*-propilato de zirconio (al 70 % en 2-propanol) y *n*-propilato de Ti (IV). Los materiales calcinados a 550 °C fueron caracterizados por diversas técnicas. Sus propiedades texturales como el área específica (S_g) y el volumen de poros (V_p) se determinaron por fisisorción de N₂ a -196 °C. Las S_g de los óxidos TiO₂-ZrO₂ fueron siempre más altas (230 m²/g para el óxido mixto equimolar) que las de los óxidos puros (80 y 75 m²/g para ZrO₂ y TiO₂, respectivamente). El V_p varió con la composición siendo mayor para los óxidos mixtos (0.3 cm³/g para el óxido mixto de relación equimolar) que para TiO₂ (0.15 cm³/g) o ZrO₂ (0.13 cm³/g). El orden estructural se estudió por difracción de rayos X y la composición superficial se determinó por microanálisis por sonda electrónica (EPMA, por sus siglas en inglés) mediante un equipo acoplado a un sistema de microscopía electrónica de barrido (MEB), en tanto que el microanálisis de alta resolución se efectuó por microscopía electrónica de transmisión (MET). Los difractogramas de rayos X de TiO₂ mostraron picos anchos correspondientes a la fase anatasa y a una mezcla de fases tetragonal y monoclinica para ZrO₂. La ausencia de picos de difracción en los óxidos mixtos sugirió mezcla homogénea de óxidos mixtos. Por EPMA se confirmó la distribución superficial homogénea de los átomos de Ti y Zr. Los resultados indicaron alta dispersión de los óxidos correspondientes. La caracterización de la acidez superficial se realizó por espectroscopia IR con 2,6 dimetilpiridina (DMP) y piridina como moléculas sonda. La adsorción de piridina sobre ZrO₂ se caracterizó por la banda (ν_{8a}) centrada en 1607 cm⁻¹ la cual indica la presencia de sitios ácidos Lewis débiles. Para ZrO₂-TiO₂ la banda observada se recorrió a 1610 cm⁻¹, el valor observado en TiO₂ puro (Fig. 2.4(a)). El número de sitios ácidos/m² en los óxidos mixtos fue ligeramente menor que en los óxidos puros (Fig. 2.4 (b)). La adsorción de piridina también se llevó a cabo en muestras activadas a 573 K para detectar la presencia de sitios Brønsted. Los espectros obtenidos no mostraron evidencia de este tipo de acidez excepto para la muestra con 77 % de Ti dado que se observó una banda débil y ancha en 1540 cm⁻¹.

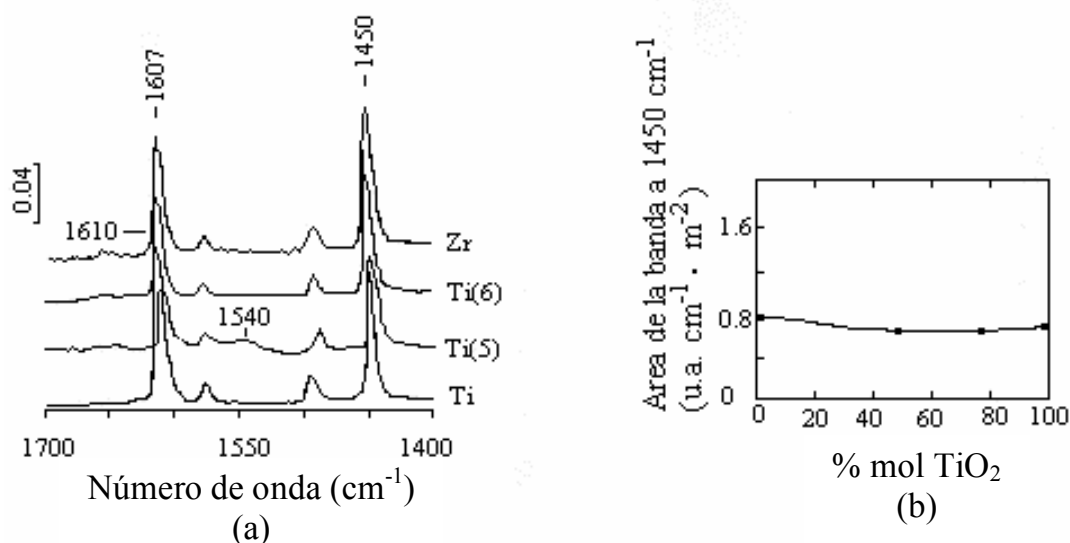


Fig. 2.4.- (a) Espectros IR (desorción de piridina) para ZrO₂, TiO₂ y ZrO₂-TiO₂ (77 % mol de TiO₂) activado a 673 K [Ti(6)] o 573 K [Ti(5)]. (b) Variación del área de la banda característica del número de sitios ácidos Lewis con la composición (57).

La habilidad de la DMP para detectar sitios ácidos Brønsted puede relacionarse con el impedimento estérico del átomo de N el cual tiende a evitar su coordinación pero no su protonación (58) y a su mayor basicidad con respecto a la piridina ($pK_a = 6.7$ y 5.2 , respectivamente). Las especies protonadas de DMP originan bandas cercanas a 1625 y 1640 cm^{-1} mientras que las adsorbidas sobre sitios ácidos Lewis se caracterizan por bandas a 1465 , 1580 y 1610 cm^{-1} (59).

Según los resultados obtenidos por Lahousse y col. (57), para los espectros de la adsorción de DMP sobre $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ se observaron bandas correspondientes a sitios ácidos Brønsted (1642 y 1627 cm^{-1}) y Lewis (1610 cm^{-1}). El óxido con 77% Ti presentó concentración máxima de sitios Brønsted. El área de la banda centrada en 1610 cm^{-1} es menor para los óxidos binarios, tal como se detectó por adsorción de piridina. La DMP indica una diferencia más substancial que la piridina en el número de sitios entre óxidos simples y mixtos. Esto puede relacionarse a la alta basicidad de la DMP la cual permite detectar también a los sitios ácidos más débiles.

Además de las técnicas anteriores, la acidez superficial también se caracterizó por descomposición de 2-propanol. Esta reacción se utiliza ampliamente para caracterizar la acidez de óxidos. Según algunos autores, la deshidrogenación de este compuesto para producir acetona podría indicar basicidad en las muestras (60). Sin embargo, este punto no se ha esclarecido debido a que la formación de acetona puede ocurrir por mecanismos redox, particularmente a baja temperatura (61).

Bajo las condiciones utilizadas para la conversión del 2-propanol, ZrO_2 fue inactivo mientras que TiO_2 produjo propeno y agua. Sobre óxidos mixtos, los compuestos formados fueron propeno y agua, no detectándose acetona. Los sólidos basados en $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ presentaron un máximo de conversión para el catalizador con 77% mol de TiO_2 .

Fung y Wang (62) prepararon el sistema $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (óxido equimolar) usando el método de co-precipitación. El precipitado se secó y calcinó en aire a 550 °C por 2 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C/h . Estos investigadores realizaron mediciones de acidez por desorción a temperatura programada de NH_3 . El pico en el intervalo de baja temperatura, centrado alrededor de 115 °C , se atribuyó a la adsorción débil de NH_3 . El segundo pico centrado en 234 °C se relacionó con amoníaco adsorbido sobre sitios ácidos fuertes sobre la superficie del $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Asimismo, estos investigadores (63) doparon a los óxidos mixtos con distintas concentraciones de B_2O_3 y K_2O ($0.5\text{-}2\%$) para luego realizar un estudio completo de las propiedades ácido-base de los óxidos mediante desorción a temperatura programada de amoníaco y ácido acético. La adición de B_2O_3 disminuyó los sitios básicos sin afectar su fuerza y tampoco alteró al número de sitios ácidos. Por el contrario, la presencia de K_2O afectó el número y fuerza de sitios ácidos, alterando también la fuerza de sitios básicos aunque su número no fue influenciado. Este grupo (62) examinó la relación entre las propiedades ácido-base de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y su comportamiento en diversas reacciones con hexanos. Sitios fuertes tanto de naturaleza ácida como básica promovieron reacciones de desintegración y pudieron ser envenenados por pequeñas cantidades de K_2O y B_2O_3 , respectivamente. También se demostró que los pares ácido-base juegan un papel primordial en deshidrogenación de ciclohexano y en ciclización de *n*-hexano y hexeno. Tanto la selectividad como el rendimiento a benceno se incrementaron con la cantidad de pares ácido-base. Los resultados en isomerización de 1-hexeno

mostraron que el rendimiento a esta reacción se incrementó por sobre la de migración del doble enlace, conforme la relación ácido/base aumentó. Estos autores propusieron un mecanismo de aromatización de hexanos sobre catalizadores bifuncionales ácido-base.

Wang I. *et al.* (64) utilizaron el método de co-precipitación de soluciones de TiCl_4 y ZrCl_4 en alcohol anhidro con amoníaco acuoso (28 %) para la preparación de materiales con diferente relación molar $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. Las mediciones de la cantidad y fuerza de sitios ácidos sobre la superficie de los óxidos se realizaron por titulación de polvos suspendidos en benceno con una solución 0.1 N de *n*-butilamina y benceno. Como indicadores se usaron dicinamalacetona ($\text{pK}_a = -3.0$) y rojo de metilo ($\text{pK}_a = +4.8$). La pérdida de peso a temperatura programada se midió en el intervalo de temperatura de 40 a 500 °C a 40 °C/min.

Los resultados mostraron que la acidez y la basicidad aumentaron al mezclar el TiO_2 y ZrO_2 hasta una composición 50/50 mol. El incremento en acidez mencionado para materiales de tal composición concuerda con lo reportado por Manríquez y col. (64). En cuanto a la actividad catalítica, se observa que la deshidrogenación no oxidativa de etilbenceno (EB) podría relacionarse con las propiedades ácido-base del catalizador, especialmente con su basicidad (64).

Para demostrar el papel que juega la acidez en la deshidrogenación de EB, se impregnó con 0.1 a 2.0 % peso de K_2O (compuesto básico que neutraliza sitios ácidos) al catalizador de composición $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2=1/1$ y se probó en reacción. El resultado fue que al incrementar la cantidad de K_2O se reduce la conversión de EB y la cantidad adsorbida de *n*-butilamina. Estos autores concluyen que la acidez del óxido mixto juega un rol importante en la deshidrogenación no oxidativa. Sin embargo, según estos investigadores, aunque la presencia de sitios ácidos es esencial para llevar a cabo la reacción también se requiere la presencia de sitios básicos.

Guzmán y Viveros (66) sintetizaron $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ por dos métodos: precipitación y sol-gel. La síntesis sol-gel se realizó a baja temperatura (0 °C). Estos autores prepararon óxidos mixtos de diferentes composiciones (10/90, 50/50 y 90/10 mol). En el método de precipitación se utilizaron TiCl_4 y ZrOCl_2 como sales precursoras, manteniendo el $\text{pH} = 10$ mediante la adición de NH_4OH . La caracterización de soportes se realizó mediante análisis térmico (ATD y TG), difracción de rayos X y fisiorción de N_2 a -196 °C. La evaluación catalítica en la deshidratación de isopropanol se efectuó en el intervalo de temperatura entre 120 – 250 °C.

Los resultados indicaron aumento en la temperatura de cristalización para los óxidos mixtos con respecto a los simples para ambas rutas de síntesis, lo cual es indicativo de mayor estabilidad térmica. Las áreas específicas presentaron un máximo para el material amorfo (DRX) de composición 50/50 % mol. En la deshidratación de isopropanol se apreció una mayor selectividad hacia propileno y di-isopropil éter (DIPE) y trazas de acetona para el material $\text{Zr/Ti}=1$. Lo anterior se atribuyó a la presencia de sitios ácidos en la superficie de los soportes.

Los sitios ácidos fuertes ($H_0 = -5.6$) aparecen junto con sitios básicos. En particular, el óxido equimolar de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ muestra la máxima cantidad de sitios ácidos y básicos fuertes. Pares de sitios ácidos y básicos operan como centros activos en reacciones como la

hidrogenación de metilciclohexeno (67) y la ya mencionada deshidrogenación no oxidativa de etilbenceno (64, 68).

2.2.3.-TiO₂, ZrO₂ y TiO₂-ZrO₂ como Soportes para Catalizadores de HDT

Una desventaja en los catalizadores de HDT preparados utilizando soportes de TiO₂ o ZrO₂ radica en la severa desactivación que sufren debido a la rápida formación de coque (19). Esta deposición de depósitos carbonosos podría deberse al incremento en la acidez superficial de los soportes de TiO₂ y ZrO₂ comparados con los de Al₂O₃. El tamaño de poros reducido de estos soportes podría contribuir a la rápida desactivación por taponamiento parcial con el ya mencionado carbón depositado. De allí el interés de preparar óxidos mixtos con poros de mayor tamaño (69). Una mejor dispersión del Mo podría resultar también en un aumento en la formación de coque debido a que los sitios coordinativamente insaturados (en la fase sulfuro) poseen acidez protónica (70). Sin embargo, la acidez también es benéfica pues se ha notado que es directamente proporcional a la actividad en HDN y en menor grado a la HDS (14). El rol exacto de la naturaleza ácida del soporte y de la contribución del MoS₂ en reacciones de HDS y HDN aún no está completamente clarificado aunque se han propuesto varias teorías. Por ejemplo, en reacciones de HDN se ha propuesto que esta propiedad contribuye al rompimiento del enlace C-N (14).

Autores como Ng y Gulari (42), Nishijima y col. (43), Wachs y Hardcastle (44) han reportado caracterizaciones detalladas de catalizadores de Mo/TiO₂ por espectroscopias Raman e IR a transformada de Fourier. De acuerdo a estos autores, una de las diferencias más importantes entre los materiales soportados sobre óxido de titanio y aquellos impregnados sobre óxido de aluminio consiste en que si el contenido de Mo es menor al correspondiente a una monocapa, no se forman partículas de MoO₃ segregado sobre el primero y los iones molibdato (Mo₇O₂₄²⁻ o MoO₄²⁻) se enlazan fuerte y uniformemente a su superficie. Aun después de la reducción, los enlaces Mo-O-Ti contribuyen a la estabilización de las especies de Mo sobre la superficie de la titania sin registrarse segregación o sinterizado.

Ng y Gulari (42) prepararon catalizadores a base de Mo y Co-Mo soportado sobre titania mediante la técnica de llenado de poro e impregnación por vía húmeda. Sus estudios por espectroscopia infrarroja y Raman los llevaron a concluir que la naturaleza de las especies de Mo depende fuertemente del pH de la solución de impregnación, del contenido metálico y de su método de integración. Debido a la alta interacción con el soporte, a contenido menor a la monocapa el Mo existe como especies tetraédricas en tanto que a concentraciones mayores aparecen poli-oxomolibdatos octaédricos. También observaron que la adición de Co elimina la formación de MoO₃ originando la fase molibdato. Otros autores han reportado (45) que sobre titania, a concentraciones menores a la monocapa, el Mo existe como especies tetraédricas y también formando polimolibdatos. Asimismo, se encontró que tales molibdatos tetraédricos originaron, luego de la sulfuración, especies más activas en la HDS de tiofeno.

Las observaciones hechas en los estudios de microscopía electrónica realizados por Ramírez y col. (46) muestran claramente que para catalizadores Mo/TiO₂, en comparación con Mo/Al₂O₃ (ambos catalizadores previamente sulfurados), la distribución de longitud de cristalitas así como el número de láminas de MoS₂ cambia orientándose a la obtención de

partículas más pequeñas (Fig. 2.3). El desempeño en HDS de los catalizadores preparados con los distintos soportes se explicó en términos de la diferencia de actividad promovida por partículas pequeñas y grandes. Esta discrepancia se relacionó a la orientación de los cristallitos de MoS_2 . Se sugirió que el TiO_2 promueve la formación de partículas de MoS_2 con bordes altamente activos debido a la interacción electrónica entre planos de MoS_2 y el soporte de titanía.

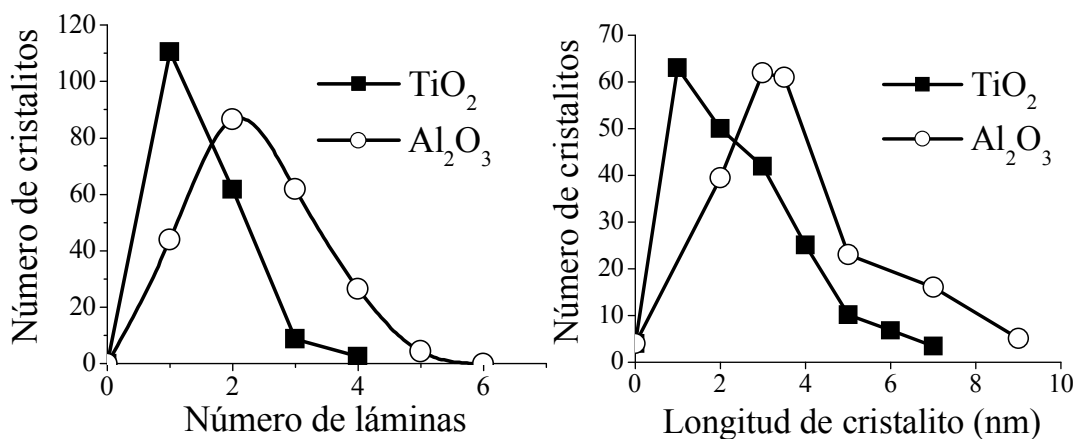


Fig. 2.3.- Distribución del número de láminas apiladas y de longitud de cristallitos para catalizadores de MoS_2 soportado en TiO_2 y Al_2O_3 (46).

2.2.3.1.- TiO_2 como Soporte para Catalizadores de HDT

Es ampliamente aceptado el hecho de que la actividad de catalizadores de HDT soportados en titanía es superior a la de los soportados en alúmina. Inoue y col. (71) han propuesto un método novedoso de síntesis (multi-gelación) para la obtención de TiO_2 como soporte de catalizadores de HDT. En tal trabajo de investigación se estudia una titanía de características tales que contribuyen a evitar las limitantes que comúnmente se han reportado para este material como son baja área específica ($50\text{-}60\text{ m}^2/\text{g}$) y pobre estabilidad térmica. De acuerdo al método de preparación propuesto las propiedades físicas (estructura porosa) y formación de partículas primarias y secundarias de TiO_2 pueden ser controladas para que promuevan la obtención de materiales altamente eficientes como soportes de catalizadores de HDT. La metodología de multi-gelación por “pH swinging” produce sólidos con área específica elevada ($\sim 138\text{-}175\text{ m}^2/\text{g}$) y estabilidad térmica elevada.

Un estudio reciente sobre la actividad catalítica en HDS de DBT de materiales a base de Mo con soportes a base de TiO_2 , preparados con este método de última generación, muestra que se pueden obtener resultados bastante superiores a los registrados con un catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (72). El objetivo del estudio fue evaluar el efecto del área específica del soporte sobre las propiedades del sulfuro de Mo. Se estudiaron dos muestras de TiO_2 : una de área específica baja ($\sim 72\text{ m}^2/\text{g}$) y otra de $\sim 120\text{ m}^2/\text{g}$, sintetizada por Chiyoda, compañía japonesa que prepara este tipo de materiales a través de la ya mencionada técnica de multi-gelado (71). El Mo fue depositado sobre tales soportes por humedad incipiente y se logró dispersar eficientemente hasta 7 átomos de Mo/nm^2

equivalente a 12.7 % en peso de Mo, es decir, 19 % en peso de MoO_3 . Estos autores concluyen que las limitaciones de baja área específica fueron superadas mediante la preparación de TiO_2 con mayor superficie con lo cual se abren oportunidades de desarrollar nuevos catalizadores de elevada actividad catalítica para la desulfuración, tomando ventaja de la mayor reactividad del MoS_2 cuando se dispersa sobre este óxido, comparado con el caso de materiales con soporte de alúmina convencional. De este modo, en tal trabajo se reportó por primera vez la preparación de catalizadores a base de $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ con mayor actividad por unidad de masa que formulaciones convencionales $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Más aún, el correspondiente catalizador de Mo soportado sobre TiO_2 de alta área específica y promovido eficientemente con Co mostró actividad catalítica en HDS profunda mucho mayor que la de un catalizador convencional de Co-Mo soportado sobre alúmina comercial (71). Con tal tipo de catalizador, fue posible la obtención de diesel de ultra bajo contenido de azufre (~10 ppm) partiendo de un gasóleo ligero primario con un contenido inicial de 13 700 ppm de S. A similares condiciones de operación ($T=350\text{ }^\circ\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$, espacio velocidad de 2 h^{-1}) con el catalizador convencional soportado sobre alúmina se obtuvo un producto de mucho mayor contenido de azufre (200 ppm). Por otra parte, cuando la fase CoMoS se soportó sobre TiO_2 convencional ($S_g=60\text{ m}^2/\text{g}$), la actividad fue sensiblemente menor, obteniéndose niveles de S mayores a los registrados cuando se empleó el material comercial a base de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (300 ppm S). La enorme capacidad hidrodesulfurante de las formulaciones CoMo soportados sobre TiO_2 de alta área específica puede atribuirse al desarrollo no sólo de un soporte más eficiente sino también a la puesta a punto de un técnica de impregnación adecuada a la incorporación de una gran cantidad de Mo para con ello tomar ventaja de las propiedades texturales del soporte. Así también, la metodología de incorporación del Co es crucial dado que se ha reportado comúnmente la promoción del Mo por el cobalto no es en general muy eficiente cuando se preparan catalizadores soportados sobre óxido de titanio. El grado de promoción obtenido, expresado como la relación entre la actividad hidrodesulfurante del catalizador soportado a base de CoMo y la del sólido conteniendo sólo molibdeno, comúnmente se sitúa en valores bastante menores a los observados en el caso de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (45). En el trabajo de Inoue y colaboradores (71) aparentemente se logró obtener alto grado de promoción del Mo por el Co, aunque el método utilizado para lograrla no se detalla siendo motivo de propiedad industrial (7). Estos trabajos reflejan claramente la importancia de las distintas etapas seguidas durante la síntesis de catalizadores de hidrotratamiento.

Datye y col. (73) usaron dos muestras diferentes de TiO_2 como soporte para la fase MoS_2 : primero una comercial (Degussa P25) y otra preparada en su laboratorio la cual consiste de protuberancias nanométricas de titania sobre un soporte de SiO_2 . Estas protuberancias fueron el soporte del sulfuro de molibdeno y este catalizador se utilizó en hidrodesnitrogenación de piridina como reacción prueba. Estos investigadores encontraron también que la actividad en la titania comercial disminuye de manera sistemática con el incremento en el contenido de Mo lo que no sucede con la titania micro-rugosa. La reactividad de estos materiales fue un orden de magnitud mayor que la de la titania comercial cuando se ha alcanzado la monocapa de MoS_2 . Este comportamiento fue atribuido al tamaño de las protuberancias las cuales limitan el tamaño de las partículas de MoS_2 sobre el soporte de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Dado que el MoS_2 toma la forma de la protuberancia de titania, sería viable estabilizar la partícula sulfurada curvada teniendo radios de curvatura entre 2 a 5 nm, característica que no se presenta en el catalizador comercial. Según estos autores la

titania típica está formada por partículas primarias que no pueden proveer el alto grado de encurvamiento logrado en la $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sintetizada. Se esperaría que las partículas de MoS_2 curvadas pudieran resultar en una estructura interna con defectos en el plano basal del sulfuro de molibdeno los cuales actuarían como sitios activos (en reacciones de HDT) adicionales a los situados en los bordes de las láminas del sulfuro soportado.

El rol de la titania como soporte y como promotor del Mo soportado en catalizadores de HDT ha sido ampliamente estudiado por Ramírez y col. (74). Estos investigadores prepararon mezclas mecánicas de TiO_2 y Al_2O_3 y las impregnaron con Mo para probarlos en la HDS de tiofeno. La presencia de TiO_2 en los catalizadores de Mo soportado indujo un efecto sinérgico que mejoró la actividad de estos sólidos. Según los autores, este efecto parece estar relacionado con la presencia de especies Ti^{3+} las cuales se forman bajo condiciones de reacción y actúan como promotoras de la fase MoS_2 . Además, para que este efecto se presente es necesario un número mínimo de puntos de contacto entre el Ti y el MoS_2 dado que se mantiene el contacto electrónico por medio de la banda de conducción de los sólidos. Luego de sus análisis por reducción de sulfuros a temperatura programada en catalizadores usados, estos autores llegaron a la conclusión de que no todas las insaturaciones S presentes en esquinas y bordes de los cristalitas de MoS_2 (determinadas por microscopia electrónica de alta resolución) constituyen sitios activos en reacciones de HDS e HID.

2.2.3.2.- ZrO_2 como Soporte para Catalizadores de HDT

Afanasiev y col. (75) integraron óxido de molibdeno sobre ZrO_2 por el método de fusión de sales (MS, por sus siglas en inglés) registrándose área específica comparable a la de alúminas comerciales ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos autores lograron dispersar 12.5 % peso de Mo sin afectar la actividad intrínseca (por átomo de Mo) en la HDS de tiofeno, demostrando así la potencial aplicación del material en reacciones de HDT. Los resultados de esta investigación dieron paso a las siguientes conclusiones: las propiedades de los catalizadores preparados por el método MS están determinadas por la composición química de la mezcla de reacción (precursores) y por las condiciones de síntesis. Así también, este método es menos sensible que las técnicas de precipitación y sol-gel en cuanto a los parámetros de síntesis se refiere. El único parámetro que influencia fuertemente las propiedades del producto es la temperatura de fusión, siendo $500 \text{ }^\circ\text{C}$ la que resultó ser la óptima en este caso. Estos autores concluyen también que no existe posibilidad de formación de agregados de Mo(VI) debido a que el exceso de éste (el cual no se deposita sobre el soporte) se transforma a molibdatos solubles en agua. Este método es esencialmente no acuoso y en algunos casos se observan grandes diferencias con los métodos convencionales. Así, las especies dimolibdato inestables en agua se observaron en nitrato fundido y el dimolibdato de sodio se separó como producto de reacción a altos contenidos de Mo. Otros sistemas sintetizados por el método MS que han mostrado comportamientos interesantes son el NiMo y el CoMo soportados en ZrO_2 (76).

Maity y col. (8) sintetizaron series de catalizadores de Mo soportado sobre ZrO_2 con distintos contenidos de metal. La actividad de estos materiales fue evaluada en HDS, HID y HDO de moléculas modelo (tiofeno, ciclohexano y tetrahidrofurano, respectivamente). Por medio de quimisorción de oxígeno observaron un incremento en la cantidad de sitios activos conforme el contenido de Mo aumentó hasta aproximadamente 6% m. Según estos autores el O_2 se quimisorbe sobre las insaturaciones de aniones formados durante la sulfuración o

reducción, según el caso. Por lo tanto, la alta densidad de éstas se relacionó a la alta sulfurabilidad/reducibilidad del catalizador de Mo/ZrO₂. La actividad hidrodesulfurante de MoS₂/ZrO₂ fue más elevada comparada con la de MoS₂/Al₂O₃ mientras que la HID se vio desfavorecida para el primero. También se encontró buena correlación entre la cantidad de O₂ quimisorbida y la actividad catalítica (en HDS, HID y HDO) de los materiales, observándose proporcionalidad entre ellas.

El efecto sinérgico del Zr sobre la actividad en HDS para catalizadores de Mo impregnado por vía húmeda sobre ZrO₂-SiO₂ y ZrO₂-Al₂O₃ lo revela el estudio que realizaron Damyanova y col. (13) en donde una pequeña cantidad de Zr en el soporte resultó en un notable incremento en la dispersión del Mo, sobre todo en el caso del soporte de SiO₂. Asimismo y debido a lo anterior, al introducir el circonio en baja concentración (~6.6 %m) en el soporte ZrO₂-SiO₂ resultó en el catalizador de Mo de máxima actividad hidrodesulfurante. La presencia de Zr modificó la reducibilidad del Mo, siendo ésta mayor en el catalizador soportado sobre el óxido mixto con Al₂O₃. No obstante, al incrementarse el contenido de Zr la interacción entre los óxidos binarios y la fase soportada aumentó, disminuyendo la reducibilidad de ésta última. El material a base de Mo/ZrO₂-Al₂O₃ presentó mayor acidez Lewis que con el soporte de ZrO₂-SiO₂. Los autores concluyeron que la alta selectividad a hidrogenación de butenos a butano (durante la HDS de tiofeno) presentada por el catalizador de Mo soportado sobre ZrO₂-Al₂O₃ podría deberse al alto número de sitios ácidos Lewis presentes en su superficie.

2.2.3.3.- ZrO₂-TiO₂ como Soporte para Catalizadores de HDT

En los últimos años se han venido realizando estudios acerca de sistemas ZrO₂-TiO₂ como soportes en esquemas de HDT. Algunos de los resultados más relevantes se presentan a continuación:

Maity y col. (15) prepararon catalizadores de Mo soportados sobre ZrO₂, TiO₂ y ZrO₂-TiO₂ (Ti/Zr = 85/15, 65/35, 50/50, 25/75, relaciones molares) y los evaluaron en tres diferentes reacciones de HDT: HDS de tiofeno, HID de ciclohexano y HDO de tetrahidrofurano. Según estos autores, los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos presentaron mucha mayor actividad que los soportados sobre óxidos simples. La actividad catalítica aumentó al incrementarse el contenido de ZrO₂ en el soporte siendo el catalizador con 12 % en peso de Mo soportado sobre ZrO₂-TiO₂ de relación molar Ti/Zr = 65/35 el que mostró mejores propiedades en las reacciones antes citadas. Estos autores concluyeron que por quimisorción de oxígeno no es posible distinguir los diferentes tipos de sitios que intervienen en cada una de las reacciones estudiadas.

Miciukiewicz *et al.* (77) realizaron estudios por espectroscopia Raman en catalizadores con 12 % en peso de MoO₃ soportado sobre óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂. El soporte de composición equimolar se preparó por el método de coprecipitación y el área específica obtenida fue de ~349 m²/g. Después de la calcinación a 550 °C se determinó que el material fue amorfo. Ellos reportan que las especies de Mo dispersadas sobre el óxido mixto podrían ser identificadas como especies poliméricas de Mo. Asimismo, se observó que la estructura en monocapa del Mo puede formarse tanto en presencia como en ausencia de vapor de agua.

G. Murali Dhar *et al.* (78) prepararon series de catalizadores de Mo soportado en óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ preparados por la técnica de precipitación homogénea. Las variables estudiadas fueron composición del soporte y contenido de Mo. Las áreas específicas variaron en el intervalo de 181-225 m^2/g . El volumen de poros fue de entre 0.38 y 0.21 cm^3/g . El contenido de MoO_3 en los soportes fue de 12 % en peso. Las reacciones llevadas a cabo fueron la HDS de tiofeno, HID de ciclohexano y HDO de furano. Se realizaron mediciones de DRX a los óxidos precursores los cuales mostraron líneas de difracción de anatasa en los soportes ricos en TiO_2 mientras que no se observaron líneas de difracción correspondientes a fases de ZrO_2 , a excepción del caso del óxido puro. A 12 % en peso de Mo no se observaron líneas de difracción de este óxido lo que sugirió buena dispersión de la fase soportada sobre los óxidos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. Los resultados mostraron que la actividad catalítica en las diferentes funcionalidades estudiadas (HDS, HID y HDO) se incrementa con el contenido de ZrO_2 hasta un máximo en la formulación con 35 % mol de este óxido y entonces empieza a disminuir. Por tanto, se concluyó que la formulación óptima del soporte contiene 65 % mol de TiO_2 . Al comparar los resultados de la velocidad de reacción con la de catalizadores similares preparados con otros soportes (SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 o ZrO_2) el material con soporte de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ presentó la mayor de actividad en la HDS de tiofeno. El segundo mejor material ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) presentó actividad hidrodesulfurante 50 % menor.

Para catalizadores de Mo soportado sobre $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ se han observado altas actividades en hidrocraqueo de difenilmetano (42) y se ha puesto en evidencia un efecto sinérgico entre ambos componentes del soporte. La actividad máxima se observó para relaciones atómicas $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Al})=0.5$ y $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})=0.8$. Estos catalizadores también presentaron mejores propiedades en hidrogenación que catalizadores similares soportados sobre los correspondientes óxidos simples.

Weissman y col. (14) sintetizaron óxidos mixtos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ como soportes para catalizadores de HDT utilizando NiMo como fase activa. En la preparación de TiO_2 , ZrO_2 y $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados vía sol-gel el secado supercrítico permitió obtener materiales con áreas específicas mucho mayores que las de los sólidos secados mediante procedimientos convencionales (xerogeles). Se observó que las propiedades texturales se conservan luego de la preparación de los extrudados correspondientes. Se determinó una pequeña pérdida en la textura después de cada etapa de preparación, siendo ésta más severa bajo condiciones de reacción. Después del secado y calcinación a 500 °C los aerogeles mixtos mostraron baja cristalinidad y mayor acidez superficial (medida por indicadores de Hammett) que los componentes puros ambas características se consideraron indicativas de la fuerte interacción entre los dos componentes. Los catalizadores preparados con soportes ricos en ZrO_2 presentaron baja estabilidad bajo condiciones de reacción. Por otro lado, los materiales sintetizados con óxidos ricos en TiO_2 , aunque también presentaron cierta inestabilidad, presentaron mayor actividad hidrodesulfurante (por unidad de área) que los correspondientes materiales soportados tanto sobre TiO_2 como sobre Al_2O_3 .

Se encontró que TiO_2 y ZrO_2 tienen poca acidez superficial mientras que los óxidos mixtos presentan varios grados de acidez, con un máximo para la muestra con 50 % peso de TiO_2 . Estos resultados son consistentes con los de Tanabe (79), quien asoció la creación de nuevos sitios ácidos con la formación de heteroenlaces Ti-O-Zr. Adicionalmente, el tamaño de las partículas decrece, el número de vacancias de oxígeno se incrementa y de este modo

se crean nuevos sitios ácidos fuertes (80). Por lo tanto, podría ser que los óxidos sintetizados fueran una mezcla de partículas relativamente pequeñas que contribuyen a la acidez por sus instauraciones de aniones, en adición a las interacciones postuladas por Tanabe.

Estudios por espectroscopia infrarroja han proporcionado evidencia de la naturaleza ácida en catalizadores de MoS₂ soportado (81). Grupos sulfhidrilo (SH) asociados con esta fase sulfuro estarían localizados principalmente en las aristas de los correspondientes cristalitos. Experimentos con adsorción de piridina demostraron el carácter ácido de estos sitios. Los autores sugirieron que los grupos SH no sólo intervendrían en reacciones que requirieran de sitios ácidos protónicos sino que también podrían suministrar hidrógeno durante el ciclo catalítico de HDS. Asimismo, por adsorción de piridina y 2,6-dimetilpiridina seguida por espectroscopia infrarroja, Breyse y col. (82) observaron que la adición de promotores como Co o Ni en catalizadores de MoS₂ resultó en incremento en la fuerza de sitios Lewis y en la cantidad de sitios protónicos.

A esta acidez propia de la fase sulfuro soportada, el soporte puede contribuir con sitios ácidos adicionales. Mientras que el soporte de TiO₂ presenta acidez débil, el óxido mixto ZrO₂-TiO₂ acidez fuerte. Los resultados presentados por Weissman y col., (14) muestran que ZrO₂-TiO₂ 15/85, el cual tuvo la más alta actividad en HDN posee un número mayor de sitios ácidos (0.25 mmol/g) que TiO₂ a valores de pK_a de - 3.0 y + 4.8. La alta actividad reportada en HDN comparada con la de HDS, podría originarse en la habilidad del soporte para contribuir a la reacción promoviendo la hidrogenación y posiblemente el rompimiento del enlace C-N, debido a su fuerte acidez.

Aunque la cantidad observada de coque puede ser consecuencia de la fuerte acidez superficial presente en algunos soportes de catalizadores de hidrotratamiento, Weissman y col. (14) no detectaron desactivación en el catalizador con soporte mixto con el más alto contenido de TiO₂, a pesar de la gran cantidad de carbón depositada sobre su superficie.

Daly y col. (19) han estudiado el desempeño de soportes mixtos ZrO₂-TiO₂ de diferente composición en la HDS de tiofeno, habiendo utilizado CoO-MoO₃ como precursor de la fase activa. Este grupo utilizó 3 técnicas para la síntesis de materiales: precipitación homogénea, precipitación directa e hidrólisis de alcóxidos. Las sales empleadas durante las precipitaciones fueron TiCl₄ y ZrOCl₂. En el primer caso, el agente alcalinizante se formó por la gradual descomposición térmica de urea en tanto que en el segundo se usó la adición directa de NH₄OH. Los alcóxidos hidrolizados (con agua) fueron butóxido de titanio y *n*-propóxido de circonio disueltos en *n*-propanol. Las impregnaciones se realizaron por llenado de poros, siendo las concentraciones nominales de 5 y 16% de CoO y MoO₃, respectivamente. Los estudios en HDS de tiofeno (a 1 atm y 300 °C) revelaron que el soporte mixto equimolar TiO₂-ZrO₂ mostró actividad inicial (por unidad de masa) aproximadamente del doble que un catalizador CoO-MoO₃/Al₂O₃, pero sufrió rápida desactivación. Los estudios de quimisorción de NO/desorción a temperatura programada sugirieron que la alta actividad inicial del catalizador soportado sobre TiO₂-ZrO₂ podría deberse a la menor interacción Mo-soporte, lo cual resultaría en mayor número de sitios de Mo coordinativamente insaturado (en el sólido sulfurado) de mayor reactividad. Resultados de análisis térmico y calorimetría diferencial de barrido sugirieron que la desactivación del catalizador soportado sobre TiO₂-ZrO₂ podría atribuirse al menos en parte a la formación de coque.

Con el objetivo de mejorar las propiedades texturales de soportes de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, Daly (69) aplicó el método de coprecipitación a pH constante y “pH swinging” usando NH_4OH logrando aumentar el área específica en un 10% y triplicar el volumen de poros (V_p) así como recorrer la distribución de tamaño de poros (DTP) hacia diámetros mayores que los obtenidos en materiales preparados por el método convencional (precipitación en medio básico) de 1 nm hacia 4.5 a 8 nm. Debido al incremento en la porosidad pudieron impregnar 3% CoO -16 % MoO_3 y 3 % NiO -18 % MoO_3 (porcentajes en peso). Estos catalizadores fueron más activos que el catalizador comercial de referencia empleado ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con $\text{RWA}/\text{RVA}=100/100$, en donde RWA es la actividad por masa de catalizador y RVA es la actividad por volumen de catalizador) en un orden de RWA/RVA 144/144 y 116/167, respectivamente. La desventaja que estos catalizadores presentaron fue desactivación más rápida que en el caso del catalizador de referencia. La conclusión a la cual llegaron los autores de esta investigación fue que la actividad mejorada de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en reacciones de HDS y HDN se originó en cambios tanto en el número como en la reactividad de los sitios catalíticos. Cabe mencionar que la metodología de pH “swinging” consiste en una precipitación controlada en medio básico, para luego cambiar el pH del medio por adición de un ácido y de este modo peptizar las partículas precipitadas de menor tamaño. Posteriormente, el medio se alcaliniza nuevamente y se da una nueva re-precipitación. El objetivo es el control del tamaño de tamaño de partículas, favoreciendo la formación de partículas con distribución de tamaños uniforme. El ciclo se repite el número de veces que sea necesario hasta que el tamaño de partícula (y, por ende, el tamaño de poros) sea el deseado (71).

Confirmando los resultados de otros autores (83) se encontró que las propiedades texturales así como la acidez (medida como la capacidad de adsorción de NH_3) se maximizan en soportes de composición equimolar (materiales calcinados a 500 °C). Los catalizadores sulfurados a base de Mo y CoMo preparados se evaluaron en la HDS de tiofeno mediante 2 técnicas distintas: reactor de pulso y reactor continuo. En el primer caso, el catalizador con soporte equimolar preparado por precipitación homogénea (con urea) presentó actividad 80 y 492% mayor en base másica y en volumen, respectivamente, en comparación con un catalizador comercial con soporte de alúmina y similar contenido de fase activa. Sin embargo, al realizarse estudios en reactor continuo se observó rápida desactivación de los catalizadores con soporte mixto, siendo ahora su actividad en estado estable sensiblemente menor que la reportada previamente. Los valores determinados fueron de 20 y 35%, en base másica y volumétrica, en relación con los del catalizador de referencia ($\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Para explicar lo anterior se analizó el comportamiento de la desactivación de los materiales, encontrándose que su alta acidez promueve la rápida formación de depósitos carbonosos, responsables del descenso en la actividad. Este fenómeno se originó tanto por el taponamiento de poros como por el recubrimiento de sitios activos. El tamaño de poros del soporte (~ 5-9 nm) facilitó su obstrucción por depósitos de coque.

Lu y col. (18) estudiaron la hidrogenación de naftaleno en fase vapor sobre catalizadores a base de $\text{Pt}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ en reactor continuo de lecho fijo. Sus resultados indicaron que la actividad catalítica está fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte y la temperatura de reducción de los catalizadores. En el intervalo de temperaturas estudiado la reacción se comportó como de pseudo primer orden con respecto a la concentración del hidrocarburo. Al compararse la constante aparente de velocidad para

varios catalizadores, se encontró que el material con soporte equimolar reducido a menor temperatura (230 °C) mostró las mejores propiedades hidrogenantes. Para materiales reducidos a temperatura más alta (450 °C), dicho catalizador registró la menor supresión en la adsorción de H₂ probablemente debido a la presencia del ZrO₂ el cual estabilizó al TiO₂ a su reducción parcial evitando así hasta cierto punto la aparición del así llamado efecto de “interacción metal-soporte fuerte” (SMSI, por sus siglas en inglés). Sin embargo, la actividad hidrogenante de este material se vió significativamente afectada al incrementarse la severidad de las condiciones de reducción. En este contexto, la formulación con 75% mol de ZrO₂ presentó la mayor estabilidad a la reducción parcial de la titania debido a la presencia de enlaces Ti-O-Zr más resistentes a la reducción que los Ti-O-Ti.

2.3.- Soportes Sintetizados por Sol-Gel con Post-tratamiento Hidrotérmico o Solvotérmico.

Los post-tratamientos hidro o solvotérmicos han sido empleados por diversos grupos con la finalidad de obtener óxidos simples o mixtos con propiedades texturales, estructurales y/o superficiales mejoradas. A continuación, se mencionan algunas referencias relevantes.

Wang Ch. y Ying Y. (84) estudiaron TiO₂ con la finalidad de determinar el efecto de diversos parámetros de síntesis sobre el control del tamaño de cristalito y la fase cristalina del sólido final. Estos investigadores sintetizaron materiales por hidrólisis de alcóxidos seguida de calcinación o tratamiento hidrotérmico. Se obtuvieron partículas ultrafinas de anatasa (~6 nm) realizando la síntesis vía sol-gel con post-tratamiento hidrotérmico a 80 °C, evitándose el crecimiento de granos y el aglomerado de partículas que se origina durante la calcinación a condiciones severas. Ellos sugieren que el grado de cristalinidad y la pureza de los materiales sintetizados podrían afectar su evolución estructural durante el tratamiento térmico. Así mismo, encontraron que las partículas de ~10 nm de anatasa sintetizadas con tratamiento hidrotérmico (a 180 °C) no presentaron ni cambio de fase ni crecimiento de cristales al ser calcinadas a 800 °C. Asimismo, obtuvieron la fase rutilo formada por cristales ultrafinos de alta área específica al realizar las preparaciones con tratamiento hidrotérmico en medio ácido, lo cual no se había logrado antes a través de la transformación de fases (partiendo de anatasa) por vía térmica. Por medio del uso de tales pos-tratamientos hidrotérmicos fue posible modular el tamaño de partícula, la resistencia térmica y la fase cristalina. Estos autores concluyeron que la química del proceso depende en gran medida del pH del licor madre en el que se efectúan los post-tratamientos y de la temperatura y duración del mismo.

Wu M. et al. (85) también sintetizaron TiO₂ sol-gel con post-tratamiento hidrotérmico utilizando diferentes ácidos tales como HCl, HNO₃, H₂SO₄ y CH₃COOH y en presencia o ausencia de NaCl, con el fin de dilucidar su efecto sobre la cristalización de nanocristales a anatasa y rutilo. Estos autores determinaron que el tamaño de partícula, la morfología de las mismas y la formación de fases fueron fuertemente dependientes del tipo de ácido utilizado, de su concentración y de la temperatura y duración de los tratamientos hidrotérmicos. Se observó que el crecimiento de las partículas de anatasa y rutilo puede facilitarse en medios ácidos. Por otro lado, se dificulta la formación de rutilo en presencia de ácido sulfúrico o acético debido a la fuerte coordinación de los aniones SO₄²⁻ y CH₃COO⁻ con el titanio mientras que con HCl se facilita su formación ya que el Cl⁻ muestra coordinación débil. De ese modo, pueden obtenerse partículas de rutilo menores a 10 nm a

concentraciones altas de HCl y a condiciones no severas (140 °C). La formación de rutilo en medio ácido se promovió de acuerdo al tipo de ácido según el orden $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH}$. La presencia de NaCl no sólo influyó la formación de fases sino además el tamaño de partícula. La adsorción física de la sal limita el crecimiento del cristal especialmente a baja temperatura de síntesis (140 °C) y alta concentración de NaCl. En contraste, esta sal puede catalizar la cristalización de nanocristales especialmente a temperaturas elevadas (220 °C). Se concluyó que estas funciones opuestas del NaCl compiten entre sí según las condiciones del medio reaccionante.

Metelkina et al. (86) prepararon zirconia dopada con 5 % en peso de alúmina por la vía sol-gel utilizando sec-butóxido de aluminio y butóxido de zirconio como reactivos, en presencia de ácido acético y un surfactante comercial (Pluronic P 123) como aditivo orgánico. Este grupo investigó la influencia de diferentes tratamientos posteriores a la síntesis tales como añejamiento a 100 °C, secado supercrítico con CO_2 o tratamiento solvotérmico en etanol o etanol/agua. Las propiedades texturales de los óxidos mixtos se determinaron una vez calcinados a 500 °C. El tratamiento solvotérmico o el añejamiento a alta temperatura dieron como resultado cristalitas primarios en el intervalo de 2-6 nm mientras que por secado supercrítico se obtuvieron partículas parcialmente cristalinas (10-15 nm). La textura de los polvos y el ambiente químico del Al fueron independientes del tipo de post-tratamiento. El tratamiento solvotérmico resultó en significativo aumento del área específica (200 m^2/g) y del volumen de poros (0.7 cm^3/g). La textura de los geles queda determinada principalmente durante el proceso sol-gel, es decir, cuando se forma la matriz. El post-tratamiento influyó el diámetro de poros, la distribución de diámetro de poros y, derivado de esto, el área específica. La evolución de los mesoporos durante el tratamiento solvotérmico en etanol/agua se atribuyó a la presencia del surfactante, el cual puede ejercer su influencia solamente en sistemas acuosos.

Los cambios que ocurren durante el tratamiento hidrotérmico en la alúmina en presencia y ausencia de aditivos como P, F, fenol y ácido acético fueron estudiados por Stanislaus A. et al. (87) con el fin de entender el mecanismo por el cual los poros se amplían bajo condiciones hidrotérmicas. Los resultados mostraron que la formación y crecimiento de la bohemia en cristales de mayor tamaño por rehidratación de γ -alúmina fueron responsables de la existencia de poros más amplios. Como parte del estudio se preparó un catalizador de Ni-Mo/ γ -alúmina habiendo sido el soporte obtenido mediante tratamiento hidrotérmico y se evaluó su desempeño en hidropocesamiento de residuo de vacío. El catalizador mostró un notable incremento en la actividad para las reacciones de hidrodemetalización (HDM) y conversión de asfaltenos. La dispersión de los metales (Ni-Mo) dentro del soporte fue más uniforme para este catalizador que para un catalizador convencional para HDM de menor tamaño de poro.

Los estudios de Kang (88) se han enfocado a la mejora de las propiedades superficiales de nano-partículas de Al_2O_3 - TiO_2 sintetizadas por métodos solvo-térmicos. Sus resultados indicaron que las partículas esféricas formadas, menores a 25 nm en diámetro, presentaron estructura tipo anatasa. Asimismo, por difracción de rayos X y espectroscopia Raman a transformada de Fourier se determinó que los iones Al^{3+} se incorporaron a dicha matriz de TiO_2 . El óxido de titanio dopado con Al exhibió mayor área específica (195–299 m^2/g) que el óxido puro (45 m^2/g). Por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) de oxígeno adsorbido como Ti-OH, se observaron

mejores propiedades hidrofílicas para los materiales mixtos que para la titania sola. Esta propiedad podría ser útil en aplicaciones en el campo de la fotocatalisis.

Liu y col (89) recientemente reportaron la preparación de óxidos mixtos mesoporosos $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (20-80 mol-mol) a partir de la descomposición de nitrato de europio hexahidratado la cual se efectuó simultáneamente con la hidrólisis de titanato de tetrabutilo en solución alcohólica (etanol) y en presencia de un agente orgánico direccionante de poros (Pluronic 123). La síntesis se efectuó a 120 °C. El sistema mixto se constituyó por partículas en el intervalo de 30-70 nm. Por análisis cualitativo y cuantitativo de varias series de partículas individuales (por XPS y EDS, espectroscopía de energía dispersa, por sus siglas en inglés) se determinó homogeneidad en el material el cual al ser analizado por difracción de rayos X mostró amorficidad. Este sistema mixto presentó alta área específica (275 m^2/g), alta porosidad (0.85 cm^3/g) y poros grandes (~11.2 nm). Los autores concluyen que este tipo de material presenta potenciales aplicaciones en desarrollo de fotocatalizadores.

En seguida se presenta un resumen de los métodos de preparación de los soportes mencionados a lo largo de este capítulo.

	Precusores	Método	Ref.
Precipitación	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, TiCl_4 , ZrCl_4 , ZrOCl_2 ,	La sal precursora se mezcla con alcohol anhidro y NH_4OH acuoso (28%). El precipitado se deja en reposo durante 2 h y se lava con agua desionizada hasta la total eliminación de iones cloruro. Se seca a 110 °C y por último se calcina a 550 °C	32, 64, 66
Co-precipitación	TiCl_4 , ZrCl_4 ,	Se mezclan las sales precursoras en alcohol anhidro y NH_4OH acuoso (28%). El precipitado se deja en reposo durante 2 h y se lava con agua desionizada hasta la total eliminación de iones cloruro. Se seca a 110 °C y por último se calcina a 550 °C	62, 64,
Fusión de Sales (MS, por sus siglas en inglés)	$\text{HMA}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , KNO_3	Se mezclan todas las sales precursoras y se tratan bajo flujo de N_2 por 2 h para eliminación de agua de las sales hidratadas. Posteriormente se eleva la temperatura a 500 °C por 2 h para llevar a cabo la reacción. La mezcla obtenida se enfrió a T ambiente y se lava con agua destilada para eliminar las sales solubles del producto oxidado	75
Sol-Gel	Propóxido de Zr, $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$ Isopropóxido de Ti, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ Aditivos: HNO_3 , NH_4OH , CH_3COOH	La química sol-gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica bajo las cuales una solución de precursores moleculares se transforma progresivamente en una red tridimensional.	

Sol-gel con postratamiento solvotérmico	<p>Propóxido de Zr, Zr[O(CH₂)₂CH₃]₄</p> <p>Isopropóxido de Ti, Ti[OCH(CH₃)₂]₄</p> <p>Aditivos: HNO₃, NH₄OH, CH₃COOH</p>	<p>El alcogel formado al término de la adición de la mezcla de hidrólisis (a T_s=0 °C) se transfiere a una autoclave (Parr 4560) para ser sometido a tratamiento a distintas temperaturas (P autógena) por un tiempo especificado (24 ó 96 h). Después del tratamiento se decanta el disolvente y el gel obtenido se seca a vacío y temperatura ambiente de manera convencional.</p>	86, 176
Sol-Gel. Secado supercrítico con CO ₂		<p>El alcogel formado al término de la adición de la mezcla de hidrólisis se transfiere a una autoclave para ser sometido a tratamiento a distintas temperaturas (P autógena). Posteriormente el alcohol es sustituido por CO₂ y el sistema es llevado a las condiciones supercríticas para este gas. La eliminación del bióxido produce una matriz ultraporosa.</p>	14
Sol-Gel con post-tratamiento hidrotérmico	<p>Aditivos: HCl, HNO₃, H₂SO₄, CH₃COOH. En presencia y ausencia de NaCl</p>	<p>Al alcogel formado al término de la adición de la mezcla de hidrólisis se le decanta el disolvente, se le añade agua y se le transfiere a una autoclave para ser sometido a tratamiento a distintas temperaturas (P autógena) por un tiempo especificado. Después del tratamiento se decanta el agua y el gel obtenido se seca y se calcina de manera convencional.</p>	84, 85
pH swinging	TiCl ₄ , ZrCl ₄ , NH ₄ OH	<p>Precipitación controlada en medio básico, para luego cambiar el pH del medio por adición de un ácido y de este modo peptizar las partículas precipitadas de menor tamaño. Posteriormente, el medio se alcaliniza nuevamente y se da una nueva re-precipitación. El objetivo es el control del tamaño de tamaño de partículas, favoreciendo la formación de partículas con distribución de tamaños uniforme. El ciclo se repite el número de veces que sea necesario hasta que el tamaño de partícula (y, por ende, el tamaño de poros) sea el deseado.</p>	71, 92

Finalmente, se presenta un resumen de los antecedentes bibliográficos discutidos en este capítulo.

Material	Método de síntesis	Resultados obtenidos	Ref.
TiO ₂	Precipitación	Anatasa con trazas de rutilo. Sitios ácidos fuertes en anatasa	32-34
	Sol-gel Multi-gelación o “pH swinging”	Anatasa, Rutilo o bruquita Sólidos con S _g =138-175 m ² /g y alta estabilidad térmica	35-39 71
ZrO ₂	Precipitación	Fases monoclinica, tetragonal y cúbica	47-50
ZrO ₂ -TiO ₂	Sol-gel	Óxido mixto microcristalino, acidez Brønsted y Lewis, prop. ácido-base	57, 66
	Co-precipitación	Material amorfo, aumento en T de cristalización y S _g incrementada con respecto a los óxidos simples. Propiedades ácido-base	62-66
	Co-precipitación a pH constante y “pH swinging”	Aumento en S _g en 10 % y V _p tres veces mayor que los obtenidos en materiales preparados por el método convencional (precipitación en medio básico) de 1 nm hacia 4.5 a 8 nm. Distribución porosa recorrida de 1 nm a 4.5-8 nm. Impregnación de 16 % peso de Mo. Cat. Más activos que el catalizador comercial de referencia empleado (CoMo/Al ₂ O ₃) con rápida desactivación	69
Mo/ TiO ₂		Iones molibdato enlazados fuerte y uniformemente a la superficie.	42-44
	Llenado de poros, vía húmeda	Especies de Mo (tetraédricas u octaédricas) dependiendo del pH de la solución, contenido (menor a la monocapa: predominan especies en coordinación tetraédrica) y método de integración. Mo octaédrico → Especies sulfuradas más activas (HDS de tiofeno). Partículas pequeñas de MoS ₂ con bordes altamente activos por interacción electrónica con TiO ₂ .	42, 46
	Soporte de alta S _g impregnado por humedad incipiente.	Se logró dispersar hasta 7 át. Mo/nm ² (19 % en peso de MoO ₃). Mayor actividad por unidad de masa que Mo/Al ₂ O ₃ .	72
	TiO ₂ comercial y TiO ₂ con protuberancias de SiO ₂ , impregnado por humedad incipiente. Mo/mezcla mecánica TiO ₂ -Al ₂ O ₃	Aumento en actividad en HDS a mayor contenido de Mo (caso contrario con TiO ₂ comercial). Actividad un orden de magnitud mayor que la de la titania comercial cuando se ha alcanzado la monocapa de MoS ₂ . Efecto sinérgico en la actividad catalítica (HDS) por presencia de TiO ₂ (especies Ti ³⁺ promotoras del Mo).	73 74
Mo/ZrO ₂	Distintos contenidos de Mo. Humedad incipiente.	Aumento en cantidad de sitios activos con el contenido de Mo hasta 6 % p determinado por quimisorción de O ₂ . Buena correlación entre la cantidad de O ₂ quimisorbido y actividad	8

Mo/ZrO ₂	Fusión de Sales (MS, por sus siglas en inglés)	catalítica. Dispersión de 12.5% en peso de Mo. Propiedades catalíticas determinadas por composición química de precursores y condiciones de síntesis. T de fusión es el único parámetro que influye fuertemente las propiedades del catalizador. T _f óptima =500 °C.	75
Mo/ZrO ₂ -TiO ₂	ZrO ₂ -TiO ₂ de distinta composición. Humedad incipiente	Aumento en actividad (HDS de tiofeno) al incrementar el contenido de ZrO ₂ . Mejor catalizador: 12 % peso de Mo/ soporte con rel. molar Ti/Zr=65/35.	77, 78
	Soporte sintetizado por secado supercrítico.	Sg mucho mayor que para xerogeles. Baja cristalinidad y mayor acidez superficial que los componentes puros. Con alto contenido de ZrO ₂ en el soporte se presentó baja estabilidad. Materiales ricos en TiO ₂ con mayor actividad hidrodesulfurante por unidad de área con respecto a TiO ₂ o Al ₂ O ₃ .	14
	Humedad incipiente Probados en reactor de pulso(Rp) y continuo(Rc)	Acidez máxima en soporte de composición equimolar. <u>Actividad en Rp</u> : 80 % (base másica) y 492 % (volumen) mayor al catalizador comercial (/Al ₂ O ₃) <u>Actividad en Rc</u> : Rápida desactivación y actividad sensiblemente menor en estado estable. Desactivación debida a que la alta acidez promueve formación de coque.	83
Otros	Post-tratamiento hidrotérmico (agua) o solvotérmico (disolvente)	TiO ₂ : cristalitas de anatasa de ~ 6 nm hasta 800 °C. Rutilo de alta S _g . ZrO ₂ : Aumento en S _g , V _p y D _p . ZrO ₂ -TiO ₂ : TiO ₂ (dopada con Al ₂ O ₃): S _g 7 veces mayor que para TiO ₂ puro. Eu ₂ O ₃ -TiO ₂ : altos valores de S _g , (275 m ² /g), V _p (0.85 cm ³ /g) y D _p (~11.2 nm).	84-89
MoS ₂ soportado	Espectroscopia IR. Adsorción de piridina.	Grupos sulfhidrilo (SH), asociados a la fase sulfuro, estarían localizados en las aristas de los cristalitas. Se demostró el carácter ácido de los mismos.	81, 82

2.4.- Conclusiones del Análisis Bibliográfico.

Es claro el interés que ha despertado el empleo de sistemas mixtos ZrO₂-TiO₂ para su aplicación en diversos sistemas de reacción por la posibilidad de combinar las mejores propiedades superficiales de sus componentes, con la ventaja de obtener materiales de mejores propiedades texturales y de estabilidad térmica mejorada. Estos óxidos mixtos presentan gran potencial tanto como catalizadores ácido-base aplicables en reacciones de isomerización, de hidrociclización y de deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos (90) así como en su empleo como soporte de catalizadores de hidrotreatmento (HDT), incluyendo hidrogenación de aromáticos (18), hidrodesulfuración (19, 83) e hidrodesnitrogenación (14, 69).

El alta área específica de los soportes binarios ziconia-titania, mucho mayor que la de cualquiera de sus óxidos componentes, aunada a su acidez Lewis incrementada en función del grado de interacción entre los componentes promueve la obtención de catalizadores sulfurados a base de Mo, CoMo o NiMo de alta dispersión. Una de las principales desventajas que estos materiales presentan, sin embargo, es la estrechez de sus distribuciones porosas las cuales se sitúan generalmente en el intervalo de 3-4 nm, limitando su potencial aplicación en el hidrot ratamiento de cortes reales derivados del petróleo. Esto ha originado esfuerzos por parte de los distintos grupos de investigación abocados a mejorar las propiedades texturales de los sistemas mixtos en cuestión, habiéndose algunos resultados interesantes, aunque no se han establecido técnicas de síntesis que permitan la obtención de las propiedades texturales óptimas requeridas en soportes para catalizadores de HDT de cortes medios (diesel) como son alta área específica ($250 \text{ m}^2/\text{g}$), volumen poroso alto ($0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$) y poros de diámetro entre $\sim 6\text{-}10 \text{ nm}$ (91). En tanto que un volumen de poros adecuado facilitaría el empleo de soluciones de impregnación menos concentradas las cuales finalmente redundarían en mejor dispersión de las especies impregnadas (72), los poros del tamaño mencionado tendrían dimensiones suficientes para garantizar ausencia de control difusional de reactivos y/o productos durante el hidrot ratamiento.

Entre las metodologías de síntesis que han proporcionado mejores resultados destacan la síntesis de aerogeles por secado supercrítico con CO_2 de geles de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (14) Sin embargo, se registran desventajas derivadas de la baja estabilidad de los materiales bajo condiciones de hidrot ratamiento. Por otro lado, la metodología de pH “swinging” (92) también ha brindado resultados interesantes en cuanto al mejoramiento textural, aunque sin llegarse a los valores óptimos mencionados.

De los trabajos reportados acerca de sistemas Mo, CoMo o NiMo soportados sobre $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ estudiados en HDS tanto de moléculas modelo como de cortes petroleros reales se origina el gran interés en estas formulaciones que podrían proveer catalizadores de actividad mejorada. No obstante, existen serias problemáticas a resolver derivadas de la rápida desactivación por deposición de residuos carbonosos (coque) la cual se promovería debido a la alta acidez superficial de los sistemas mixtos zirconia-titania, misma que se originaría en la alta interacción entre los componentes. Un tamaño de poros pequeño contribuiría a un rápido descenso en actividad.

En tal contexto, este trabajo deberá enfocarse a determinar la mejor metodología de síntesis que, haciendo uso de la versatilidad de la técnica sol-gel, permitan la obtención de soportes $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ con propiedades texturales optimizadas para su aplicación como soportes para catalizadores para HDS de cortes medios. Asimismo, deberá estudiarse la posibilidad de moderar la acidez superficial para adecuarla a los objetivos de la aplicación catalítica. De lograrse los objetivos planteados, la posibilidad del control químico del proceso sol-gel permitiría preparar soportes “hechos a la medida”. Esto se basaría en la manipulación de diversos parámetros de síntesis que influyen fuertemente las propiedades de los óxidos finales obtenidos.

Finalmente y debido a que las interacciones fase soportada-soporte son particulares para distintos sistemas, deberá abordarse el efecto que sobre las propiedades de la fase sulfurada del Mo ejerce su impregnación en los soportes optimizados ya mencionados.

Referencias

- (1) Delmon B., *Actas del XIII Simp. Iberoam. Catal.*, Segovia, España, I (1992) 1.
- (2) Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw Hill USA (1991).
- (3) Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K., Usui K., *Catal. Lett.* **63** (1999) 27.
- (4) Manoli J. M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C., *J. Catal.* **221** (2004) 365.
- (5) Nagai M., Kiyoshi M., Omi S., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2873.
- (6) Oyama S. T., Wang X., Requejo F. G., Sato T., Yoshimura Y., *J. Catal.* **209** (2002) 1.
- (7) Tshiji M., Shinichi I., Hidehiko K., Akihiro M., Takeo O., Patent Abstracts of Japan 2003-135969, Chiyoda Corp. (2003).
- (8) Maity S. K., Rana M. S., Srinivas B. N., Bej S. K., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *J. Mol. Catal. A* **153** (2000) 121.
- (9) Sarbak, Z., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 309.
- (10) Breysse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet Ch., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M., *Catal. Today* **84** (2003) 129.
- (11) Bataille F., Lemberton J. L., Pérot G., *Appl. Catal. A* **220** (2001) 191.
- (12) Grzechowiak J. R., Wereszczako-Zielinska I., Rynkowski J., Ziólek M., *Appl. Catal. A* **250** (2003) 95.
- (13) Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P., *Appl. Catal. A* **224** (2002) 271.
- (14) Weissman J. G., Ko E. I., Kaytal S., *Appl. Catal. A* **94** (1993) 45.
- (15) Maity S. K., Rana M. S., Bej S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., *Catal. Lett.* **72** (2001) 115.
- (16) Klimova T., Ramírez J., Cuevas R., González H., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2801.
- (17) Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., Breysse M., *Appl. Catal. A* **93** (1993) 163.
- (18) Lu C.-M., Lin Y.-M., Wang I., *Appl. Catal. A* **198** (2000) 223.
- (19) Daly F. P., Ando H., Schmitt J. L., Sturm E. A., *J. Catal.* **108** (1987) 401.
- (20) Escobar J., De Los Reyes J. A., Viveros T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 666.
- (21) Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag, Berlin (1996).
- (22) Ullman T. L., SAE Paper 892072, International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Baltimore, MD (1989).
- (23) Schmidt M., Dorbon M., "Premium Performance Hydrotreating with AXENS HR 400 Series Hydrotreating Catalysts", AM-02-57, NPRA Annual Meeting (2002).
- (24) Himmelblau D. M. "Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química", Prentice Hall Hispanoamericana (1997).
- (25) Asim M. Y., Yoes J. R., AM-87-59, NPRA Annual Meeting (1997).
- (26) Zoller J. R., Ketjen Catalysts Technical Seminar (1989).
- (27) Stanislaus A., Cooper B. H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1) (1994) 75.

-
- (28) Blanco J., Linarte R., "Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales", México (1976).
- (29) Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.
- (30) Tanabe K., Sasaki H., Hattori H., Ouchi K., Machino K., Itoh H., *Fuel Process. Technol.* **2** (1979) 253.
- (31) Nargiello M., Hertz T., Documento GP-115, Technical Library, Degussa Corporation.
- (32) Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H., K. Tanabe, *J. Catal.* **69** (1981) 434.
- (33) Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M., Viveros T., *Cat. Today* **14** (1992) 243.
- (34) Nakabayashi H., Kakuta N., Ueno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2428.
- (35) Bischoff B. L., Anderson M. A., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1772.
- (36) Montoya J. A., Viveros T., Domínguez J. M., Canales L. A., Schifter I., *Catal. Lett.* **15** (1992) 207.
- (37) López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y., Gómez R., *Mater. Chem. Phys.* **32** (1992) 141.
- (38) Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1939.
- (39) Escobar J., "Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (2001).
- (40) Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G., Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993) 29.
- (41) Cotton F. A., Wilkinson G., "Química Inorgánica Avanzada", Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- (42) Ng K. Y. S., Gulari E., *J. Catal.* **92** (1985) 340.
- (43) Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J., *Polyhedron* **5** (1986) 243.
- (44) Wachs I. E., Hardcastle F. D., in "Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)", (M. J. Phillips, Ternan M., Eds.), **3** (1988) 1449.
- (45) Quincy R. B., Houalla M., Proctor A., Hercules D. M., *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5882.
- (46) Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breyse M., Lacroix M., *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- (47) Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 199.
- (48) Tanabe K., Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 185.
- (49) Whitney E. D., *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1991.
- (50) Mazdiyasi K. S., Lynch A. T., Smith J. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 286.
- (51) Nakano Y., Iizuka T., Hattori H., Tanabe K., *J. Catal.* **57** (1979) 1.
- (52) Nag N. K., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2324.
- (53) Zaki M. I., Vielhaber B., Knözinger H., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3176.
- (54) Mauchasse C., Mozzanega H., Turlier P., Dalmon J. A., "Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)", (M. J. Phillips y Ternan M., Eds.) **2** (1988) 775.
- (55) Portefaix J. L., Cattenot M., Dalmon J. A., Mauchasse, "Advances in Hydrotreating Catalysts", (M. L. Ocelli, R. G. Anthony, Eds), Elsevier Science Publishers (1989) 243.
- (56) Maugé F., Duchet J. C., Lavalley J. C., Houssenbay S., Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., *Cat. Today* **10** (1991) 561.
- (57) Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J., Lavalley J. C., *J. Molec. Catal.* **99** (1993) 283.
-

-
- (58) Benesi H. A., *J. Catal.* **28** (1973) 176.
(59) Corma A., Rodellas C., Fornes V., *J. Catal.* **88** (1984) 374.
(60) Hathaway P. E., Davis M. E., *J. Catal.* **116** (1989) 279.
(61) Orita H., Hayakawa T., Shimizu M., Takehira K., *Appl. Catal.* **77** (1991) 133.
(62) Fung J., Wang I., *J. Catal.* **164** (1996) 166.
(63) Fung J., Wang I., *App. Catal. A* **166** (1998) 327.
(64) Wang I., Chang W. F., Shiau R. J., Wu J. C., Chung Ch. S., *J. Catal.* **83** (1983) 428.
(65) Manríquez M. E., López T., Gómez R., Navarrete J., *J. Mol. Catal. A* **220** (2004) 229.
(66) Guzmán J., Pérez H., Trejo J., Viveros T., *Rev. Mex. I. Q.* **1** (2002) 29.
(67) Arata K., Akutagawa K., Tanabe K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 390.
(68) Wu J. C., Chung C. S., Ay Ch. L., Wang I., *J. Catal.* **87** (1984) 98.
(69) Daly F. P., *J. Catal.* **116** (1989) 600.
(70) Topsøe N. Y., Topsøe H., Massoth F. E., *J. Catal.* **119** (1989) 252.
(71) Inoue Sh., Muto A., Kudou H., Ono T., *Appl. Catal. A* **269** (2004) 7.
(72) Dzwigaj S., Louis C., Breyse M., Cattenot M., Bellière V., Geantet C., Vrinat M., Blanchard P., Payen E., Inoue S., Kudo H., Yoshimura Y., *Appl. Catal. B* **41** (2003) 181.
(73) Datye A. K., Srinivasan S., Allard L. F., Peden C. H. F., Brenner J. R., Thompson L. T., *J. Catal.* **158** (1996) 205.
(74) Ramírez J., Cedeño L., Busca G., *J. Catal.*, **184** (1999) 59.
(75) Afanasiev P., Geantet C., Breyse M., *J. Catal.* **153** (1995) 17.
(76) Afanasiev P., Geantet C., Breyse M., des Courières T., *ACS Preprints Symp.*, **39** (1994) 598.
(77) Miciukiewicz J, Mang T., Knöozinger H., *Appl. Catal. A* **122** (1995) 151.
(78) Murali Dhar G., Srinivas B. N., Rana M. S., Kumar M., Maity S. K., *Cat. Today* **86** (2003) 45.
(79) Tanabe K., "Catalysis Science and Technology", (2), Springer-Verlag, New York, (1981).
(80) Nishiwaka K., Kakuta N., Ueno A., Nakabayashi H., *J. Catal.*, **118** (1989) 498.
(81) Topsøe N. Y., Topsøe H., *J. Catal.* **139** (1993) 631.
(82) Breyse M., Berhault G., Kasztelan S., Lacroix M., Maugé F., Perot G., *Cat. Today* **66** (2001) 15.
(83) Wang I., Chang R. C., *J. Catal.* **117** (1989) 266.
(84) Wang Ch., Ying Y., *Chem. Mater.* **11** (1999), 3113-3120.
(85) Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu R., *Chem. Mater.* **14** (2002), 1974-1980.
(86) Metelkina O., Hüsing N., Pongratz, Schubert U., *J. Non. Cryst. Solids* **258** (2001) 64-70.
(87) Stanislaus A., Al-dolama K., Absi-Halabi M., *J. Mol. Catal. A* **181** (2002) 33.
(88) Kang M., *Mater. Lett.* **59** (2005) 3122.
(89) Liu Zh, Zhang J., Han B., Du J, Mu T., Wang Y., Sun Zh., *Microp. Mesopor. Mater.* **81** (2005) 169.
(90) Reddy B. M., Khan A., *Cat. Rev. Sci.&Eng.* **47** (2005) 257.
(91) Dicks A.L., Ensell R. L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A., Wragg R., D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
(92) Daly F. P., Ando H., Foley H. C., Jung H. J., US Patent 5,021,385 (1991).
-

Capítulo III

3.- Desarrollo Experimental

3.1.- Síntesis de Materiales

3.1.1.- Síntesis de Óxidos Simples de ZrO_2 y TiO_2 Sol-Gel

Para la preparación de soportes de óxidos simples de zirconio (Z) y titanio (T) se empleó la vía sol-gel basada en la técnica descrita por Montoya (93). Las relaciones molares entre reactivos fueron: ROH/alc.=65, H_2O /alc.=20 y aditivo/alc.=0.05.

Las principales etapas del proceso se describen a continuación:

- (i) Disolución de los alcóxidos precursores. Se disolvieron propóxido de zirconio, $Zr[O(CH_2)_2CH_3]_4$ (70 %, Aldrich) o isopropóxido de titanio, $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$, (97 %, Aldrich), en alcohol isopropílico (99.9 %, Baker). Se operó bajo atmósfera de Ar y con material de vidrio secado por una noche en estufa a 110 °C, con la finalidad de evitar humedad adsorbida toda vez que los compuestos utilizados son altamente reactivos a la hidrólisis (94). La solución obtenida se mantuvo bajo agitación vigorosa a la temperatura de síntesis ($T_s = 5$ °C). Para el cumplimiento de tales condiciones se usó un baño frío (Cole Parmer 1268-02).

- (ii) Adición de la mezcla de hidrólisis. La mezcla de hidrólisis se preparó disolviendo el aditivo (ver Tabla 3.1) en la correspondiente cantidad de agua desionizada (Milli-Q, Millipore Corp.). La adición se efectuó por goteo lento para evitar zonas ricas en mezcla hidrolizante y así prevenir la precipitación de hidróxidos. En la Tabla 3.1 se muestran los distintos agentes empleados así como su influencia sobre las reacciones características del proceso sol-gel.
- (iii) Maduración del gel. Luego de terminada la adición de la mezcla de hidrólisis se detuvo la agitación mecánica y se dejó reposar el producto durante 24 h a la T_s .

Tabla 3.1.- Aditivos de síntesis empleados durante la preparación de soportes vía sol-gel.

Aditivo	Pureza (%)	Marca	Función
HNO ₃	66	Baker	Catalizador de hidrólisis
NH ₄ OH	29	Baker	Catalizador de condensación
CH ₃ COOH	>99	Baker	Aditivo complejante

- (iv) Secado del gel. La eliminación del exceso de disolvente es necesaria para la completa formación del gel, tanto para los precursores de óxidos simples como para los óxidos mixtos. El efecto de la técnica de secado sobre las propiedades de los xerogeles finales ya se ha reportado por Escobar (39) por lo que en esta investigación se optó por la eliminación del disolvente orgánico en estufa de vacío a temperatura ambiente debido al efecto positivo de esta metodología sobre las propiedades texturales aumentando el área específica, diámetro y volumen de poros de los óxidos finales. No se emplearon temperaturas de secado mayores debido a los problemas que podrían presentarse por la ebullición explosiva del alcohol debido a la baja presión en la cámara de secado. Los geles secos se obtuvieron luego de aproximadamente 1 - 2 días bajo estas condiciones.
- (v) Calcinación de geles secos. Los geles obtenidos se calcinaron a distintas temperaturas. Los tratamientos térmicos se realizaron en el intervalo de 100-900 °C bajo atmósfera estática de aire. Los materiales se llevaron desde temperatura ambiente hasta 120 °C durante 2 h con el objetivo de eliminar el disolvente remanente y posteriormente a la de calcinación (T_c), con velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Luego de alcanzadas las condiciones requeridas, éstas fueron mantenidas por 5 h.

3.1.2.- Síntesis de Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel

El procedimiento de síntesis de preparaciones mixtas zirconia-titania comprende los pasos ya descritos en lo concerniente a los óxidos simples. Las modificaciones efectuadas se mencionan a continuación:

- (i) Disolución de alcóxidos. Se disolvieron en isopropanol los volúmenes de alcóxido de zirconio y titanio pertinentes a la obtención de formulaciones con relaciones en % masa Zr/Ti=15/85, Zr/Ti=40/60, Zr/Ti=60/40 y Zr/Ti=85/15.

Así también, se utilizó la modificación en la relación agua/alcóxidos (h)=30 propuesta por Montoya *et al.* (95) con el objetivo de dilucidar su efecto sobre las propiedades texturales de los soportes, permaneciendo constantes las demás proporciones entre reactivos.

Se puede apreciar el diagrama de flujo mostrando el proceso completo de síntesis de soportes en la Fig. 3.1.

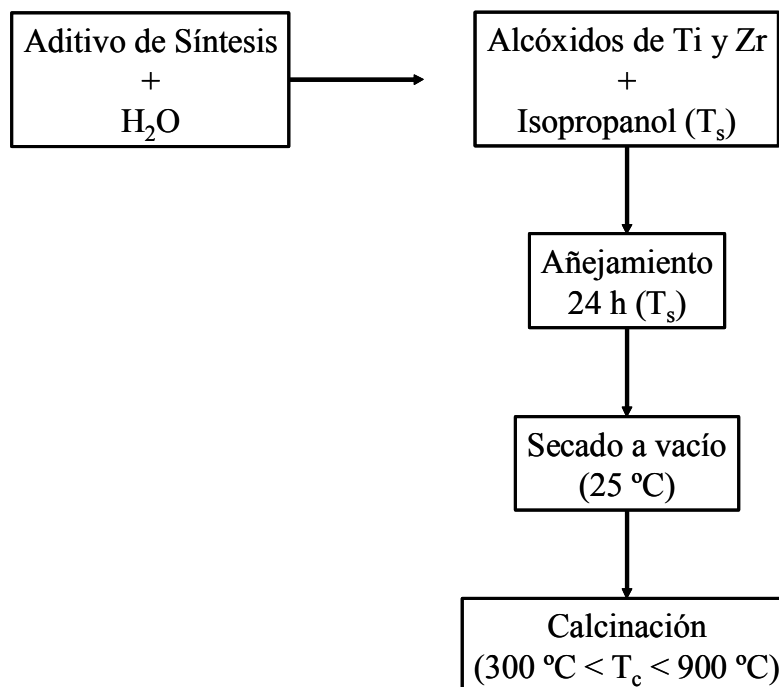


Fig. 3.1.- Diagrama de flujo de la preparación de soportes de ZrO_2-TiO_2 por el método sol-gel.

3.1.3.- Síntesis de Óxidos Mixtos ZrO_2-TiO_2 Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico

La síntesis con post-tratamiento solvotérmico se refiere a que el alcogel formado al término de la adición de la mezcla de hidrólisis (a $T_s=0$ °C, ver sección 3.1.1) se transfiere a una autoclave (Parr 4560) para ser sometido a tratamiento a distintas temperaturas (a presión autógena) por un tiempo especificado (24 ó 96 h). Después del tratamiento se decanta el disolvente y el gel obtenido se seca a vacío y temperatura ambiente de manera convencional. Para la elección de la composición de los soportes preparados se tomaron en cuenta las propiedades texturales de los materiales obtenidos sin tratamiento solvotérmico. Se eligió el soporte con 40 % masa de TiO_2 y 60 % masa de ZrO_2 (ZT4060) debido a que éste presentó la mayor área específica en todo el intervalo de composiciones sintetizado (ver Capítulo 4, Figura 4.17). Asimismo, se sintetizaron muestras selectas de ZrO_2 y TiO_2 bajo condiciones de tratamiento

solvotérmico. En la Fig. 3.2 se observa el diagrama de flujo seguido para la síntesis de los soportes con post-tratamiento solvotérmico.

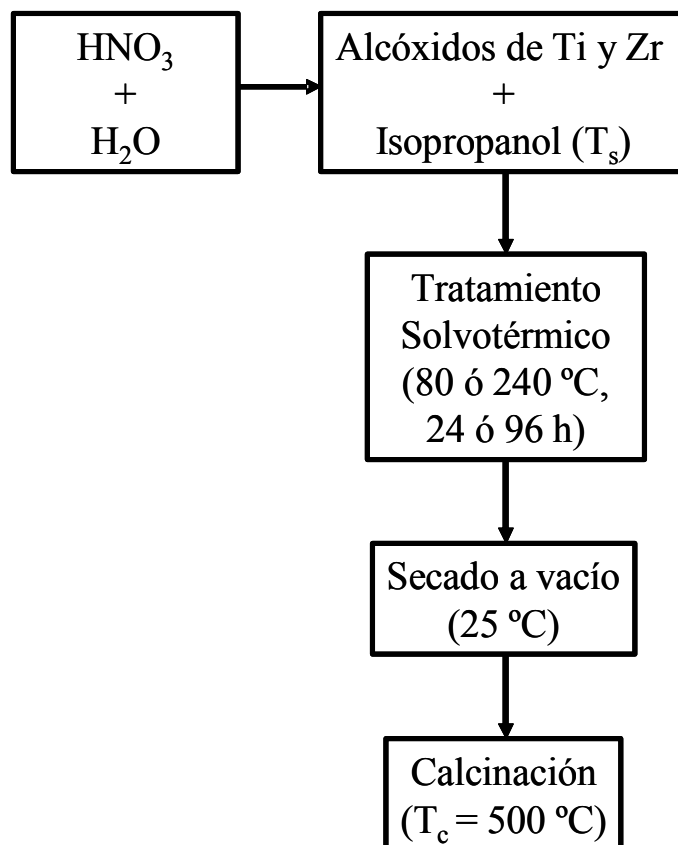


Fig. 3.2.- Diagrama de flujo de la preparación de soportes de ZrO_2 , TiO_2 o $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ por el método sol-gel con post-tratamiento solvotérmico.

3.2.- Caracterización de Soportes

3.2.1.- Fisisorción de N_2

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se llevó a cabo por adsorción física de N_2 (Praxair) a -198 °C mediante un equipo AUTOSORB-1 (QUANTACHROME). Se efectuaron determinaciones de área específica (S_g) empleando el método BET (96), volumen de poros (V_p) y distribución de diámetro de poros (DTP) por el método BJH (97). Para conocer la microporosidad de las muestras se realizó el correspondiente análisis de datos por el método “ t ” plot (98) (ver Apéndice 4).

3.2.2.- Difracción de Rayos X

La identificación de fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase y fenómenos de cristalización se realizaron por difracción de rayos X para polvos. El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D-500. Se empleó un ánodo de Cu, siendo la radiación la correspondiente a la transición $\text{Cu}_{K\alpha}$ con $\lambda=0.15406$ nm.

Los sólidos catalíticos en la mayoría de los casos no tienen la periodicidad estructural característica del estado cristalino. A estos materiales se les llama “amorfos” aunque resulta mas adecuado el término “microcristalino” debido a que sí presentan un orden estructural a corto alcance. Para obtener información acerca de la microestructura de los soportes se realizaron estudios de función de distribución radial (FDR). Esta técnica permite el cálculo de la distribución promedio de átomos vecinos, a través del análisis de Fourier de la información obtenida a partir de un difractograma de rayos X (99). Los patrones de difracción se determinaron en el intervalo de 2θ desde 4 hasta 70 grados. Los datos pertinentes se alimentaron al programa de cómputo que para este fin diseñaron Magini y Cabrini (100).

3.2.2.1.- Refinamiento Rietveld

Se obtuvieron los patrones de difracción de las muestras colocadas en una celda de vidrio a temperatura ambiente en un equipo Bruker Advance D-8 con radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ y monocromador de grafito de haz secundario. La intensidad se midió en el intervalo de 2θ de 10° a 127° a 0.02° y 8 s por punto. Las estructuras cristalinas se definieron mediante la técnica de refinamiento Rietveld usándose el código FULLPROF-V3.5d (101). El tamaño promedio de cristalito fue uno de los parámetros fijados para modelar los perfiles de los picos a través de una función pseudo-Voigt. Las desviaciones estándar, cuando corresponden a los parámetros refinados, no fueron estimados del error probable en el análisis como un todo sino únicamente el error mínimo probable basado en su distribución normal (101).

3.2.3.- Análisis Térmico (TG y DTA)

Esta técnica nos permite conocer las temperaturas a las cuales se llevan a cabo los fenómenos de deshidroxilación, eliminación de disolvente por evaporación y combustión y cambios estructurales en los materiales a utilizar como soportes. Los termogramas correspondientes a análisis termogravimétricos (TG, por sus siglas en inglés) y a análisis térmicos diferenciales (DTA, por sus siglas en inglés) se determinaron en un instrumento Netzsch Thermische Analyse, STA 409 EP. Se operó bajo atmósfera estática de aire, cubriendo el intervalo desde temperatura ambiente hasta 1000°C , con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se analizaron muestras de aproximadamente 50 mg de gel seco.

3.2.4.- Microscopia Electrónica de Barrido

Los análisis de morfología de partículas correspondientes a los soportes sintetizados bajo diferentes condiciones y calcinados a distintas temperaturas se

efectuaron a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) Zeiss DSM 940 A. Se empleó la técnica de recubrimiento por “sputtering” con Au para evitar los problemas derivados de la acumulación de cargas estáticas que pudieran originarse por las características de los materiales estudiados.

3.2.5.- Microscopia Electrónica de Transmisión

La morfología de muestras selectas de óxidos mixtos se estudió por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), empleando un equipo JEOL 100 CX-II. Los polvos se dispersaron en alcohol isopropílico, y posteriormente se sometieron a tratamiento con ultrasonido. Finalmente, se vertieron unas gotas de la solución final sobre una rejilla de cobre (previamente recubierta con una película de colodión y carbón amorfo evaporado) y se secó con luz infrarroja.

3.2.6.- Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Considerando que debido a sus propiedades semiconductoras el TiO_2 presenta absorciones en la región ultravioleta-visible (101) y para estudiar la influencia que ejerce sobre ellas un material aislante como el ZrO_2 , el cual también produce señales en la región mencionada del espectro electromagnético mencionada (102), se utilizó la técnica de espectroscopia UV-Visible.

Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-Vis-NIR, provisto con el aditamento “praying mantis”, útil en el análisis de polvos. Se analizó la región de 200-800 nm (ultravioleta-visible) utilizando BaSO_4 como estándar blanco de reflectancia para la obtención de la línea base. Para algunas muestras se efectuaron cálculos de energía de brecha según método reportado por Weber (103), mismo que se detalla en el Apéndice 5.

3.2.7.- Espectroscopia Infrarroja

Para realizar estos análisis se prepararon obleas de aproximadamente 1.3 cm de diámetro constituidas por muestras de los óxidos a estudiar mezcladas con KBr (J. T. Baker Inc., IR grade). Los espectros infrarrojos se midieron a temperatura ambiente mediante un equipo FT-IR Perkin-Elmer Spectrum One (50 escanes a resolución de 4 cm^{-1}).

3.2.7.1.-Determinación de Acidez Superficial

Para determinar el tipo, número y fuerza de sitios ácidos superficiales de los óxidos mixtos de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ se midió el espectro infrarrojo de piridina adsorbida en la superficie de los sólidos. Las muestras se mezclaron con KBr (aglutinante que no presenta absorción en la región IR) y se compactaron hasta formar una pastilla la cual fue calcinada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a vacío en una celda de termodesorción especialmente diseñada para este fin. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y dentro de la celda se rompió un capilar conteniendo aproximadamente $50 \text{ }\mu\text{L}$ de piridina. Posteriormente, se aumentó la temperatura haciendo vacío para eliminar toda la piridina no adsorbida a determinadas condiciones. Se realizó la termodesorción en el intervalo de temperatura

de 200-500 °C. Se utilizó un espectrofotómetro modelo Nicolet 710 a Transformada de Fourier.

3.2.8.- Espectroscopia Raman

Entre otras aplicaciones, la espectroscopia Raman permite identificar arreglos atómicos definidos superficiales con mucho mayor sensibilidad que la difracción de rayos X que es una técnica que analiza todo el volumen del sólido debido a la alta energía de la radiación incidente y que se encuentra limitada a cristalitas mayores a aproximadamente 3 nm (99), no detectando los de menores dimensiones. Los espectros de los materiales a estudiar se midieron a temperatura ambiente y condiciones ambientales empleando un aparato Jobin Yvon Inc. Horiba T64000 spectrometer, equipado con microscopio confocal (Olympus, BX41) empleando radiación láser (Ar^+) de 514.5 nm a una potencia de 5 mW.

3.3.-Preparación y Caracterización de Catalizadores de Hidrodesulfuración

3.3.1.- Síntesis de Catalizadores

Los óxidos mixtos a base de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ de diferente composición y calcinados a 500 °C se impregnaron con Mo por la técnica de humedad incipiente a una concentración de 2.8 átomos/ nm^2 . Se tomó como referencia tal valor, considerado como el número de átomos necesarios para formar la monocapa de molibdeno sobre alúmina (21), al desconocerse el valor correspondiente al sistema zirconia-titania. Así mismo, se estudió el efecto de aumentar la concentración metálica a 5.6 átomos/ nm^2 considerando que el valor de la monocapa para sólidos Mo/TiO_2 se ha reportado entre 5 – 7 átomos/ nm^2 (72).

La sal precursora empleada fue el heptamolibdato de amonio: $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (81.4 % como MoO_3 , Sigma). Los materiales se secaron previamente a la impregnación a 120 °C durante 2 h para eliminar el agua e impurezas adsorbidas sobre la superficie. La correspondiente cantidad de heptamolibdato de amonio (HMA, ver Apéndice III), se disolvió en una cantidad de agua equivalente al volumen poroso del soporte a impregnar. Luego de la impregnación, los materiales se dejaron en reposo a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, se secaron a 120 °C durante 2 h para finalmente ser calcinados a 400 °C por 4 h en atmósfera estática de aire. En todos los casos se utilizó una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. El diagrama de flujo seguido para la impregnación se puede observar en la Figura 3.3.

Los óxidos a impregnar se eligieron con el objetivo de estudiar el efecto de la composición del soporte y de emplear materiales con distinto tamaño de poro en la HDS de dibenzotiofeno, molécula azufrada representativa de cortes intermedios derivados del pletróleo y que posee un diámetro cinético de ~1 nm (104).

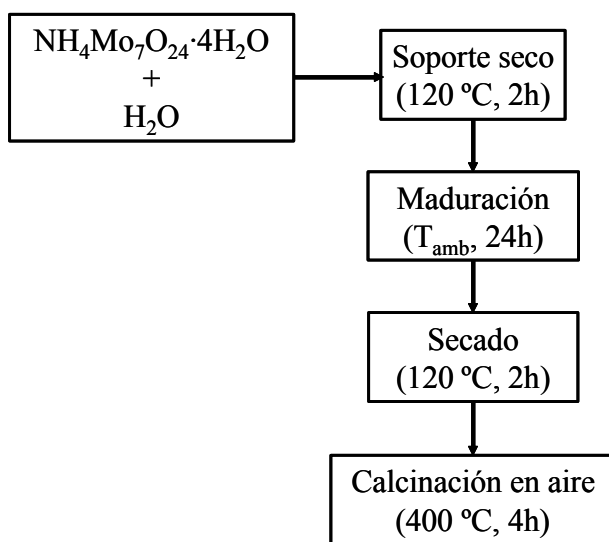


Fig. 3.3.- Diagrama de flujo de la impregnación con Mo por el método de humedad incipiente con 2.8 y 5.6 átomos/nm². Soportes calcinados a 500 °C.

3.3.2.- Caracterización de Precursores Calcinados

3.3.2.1.- Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los precursores impregnados y calcinados se estudiaron a través de la técnica de fisisorción de N₂ a -198 °C, utilizando un aparato AUTOSORB-1 (QUANTACHROME). Se determinó el área específica (S_g) por el método BET (96), el volumen de poros (V_p) y la distribución de diámetro de poros (DTP) por el método BJH (97). Los datos de DTP se emplearon para estimar la eficiencia de la distribución del Mo, según metodología descrita en (105), ver Apéndice V.

3.3.2.2.- Difracción de Rayos X

La identificación de fases cristalinas para muestras impregnadas y calcinadas se realizó mediante difracción de rayos X. El equipo empleado fue un difractómetro SIEMENS D-500, provisto con ánodo de Cu. La radiación fue la correspondiente a la transición Cu_{Kα} con λ=0.15406 nm.

3.3.2.3.- Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa de muestras selectas de precursor catalítico se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary 5E UV-Vis-NIR, provisto con el aditamento “praying mantis”, útil en el análisis de polvos. Se analizó la región de 200-

800 nm (ultravioleta-visible) con la finalidad de obtener las señales correspondientes al Mo^{6+} en diferentes estados de coordinación (tetraédrica y octaédrica) (105).

3.3.2.5.- Espectroscopia Raman

Por su alta sensibilidad, esta espectroscopia fue empleada para determinar el estado de coordinación de las especies de molibdeno soportado, de acuerdo a sus señales de absorción Raman. Las condiciones de análisis fueron las mismas ya mencionadas para la caracterización de los correspondientes soportes catalíticos.

3.3.3.- Activación de Precursores Catalíticos

Los precursores catalíticos impregnados y calcinados se activaron por sulfuración a través del siguiente protocolo:

- (i) Sulfuración. Los materiales fueron sulfurados bajo un flujo de 4 lt/h de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 13% (Praxair), por un periodo de 1 h a 400 °C (rampa de 10 °C/min). Se permitió el enfriamiento de la muestra hasta temperatura ambiente bajo atmósfera de ácido sulfhídrico y luego se practicó un barrido con N_2 (Praxair). Se tomaron las precauciones pertinentes para evitar en lo posible el contacto del catalizador con la atmósfera ambiente toda vez que la fase MoS_x obtenida podría reaccionar con el O_2 del aire, dándose la posibilidad de la formación de especies oxidadas (21).

En las Fig. 3.4 y 3.5 se observan el diagrama de flujo seguido para la sulfuración de los precursores catalíticos y el reactor utilizado para el mismo fin, respectivamente.

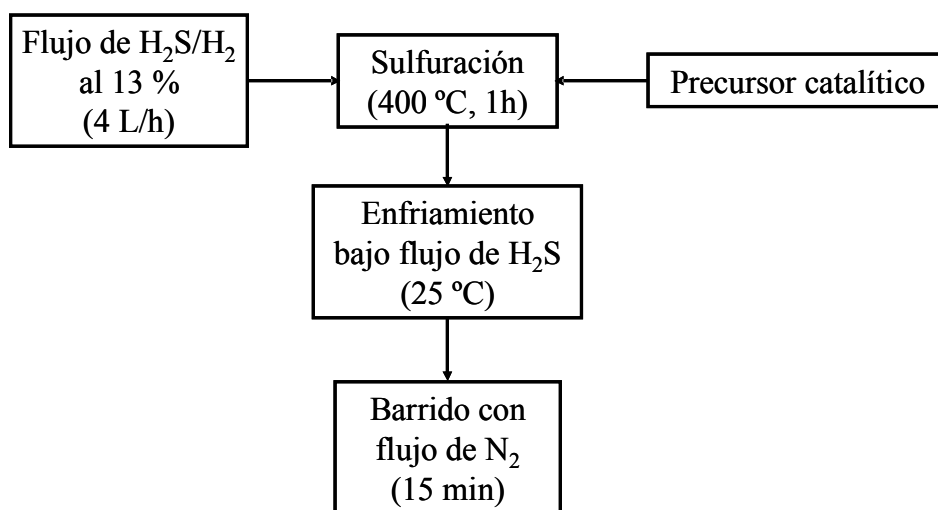


Fig. 3.4.- Diagrama de flujo de la sulfuración de los precursores impregnados.

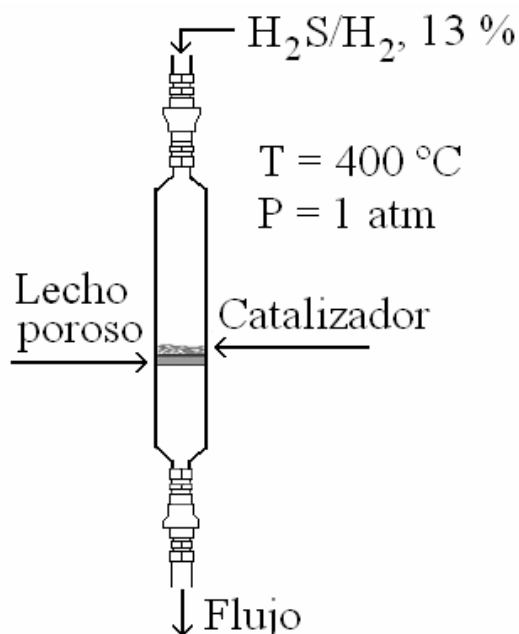


Fig. 3.5.- Reactor utilizado para la activación de los precursores $\text{Mo}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ preparados.

3.3.4.- Caracterización de Catalizadores en Fase Sulfuro

3.3.4.1.- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica analítica es ampliamente utilizada para investigar la composición química de la superficie de los sólidos. El análisis se restringe solamente a la superficie (106), de ahí su utilidad en el estudio de fases soportadas. También es posible obtener información cuantitativa para lo cual se fijan una serie de factores relacionados con la geometría del instrumento, el detector y el flujo de rayos X.

Muestras seleccionadas de catalizadores en fase sulfuro se analizaron por Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Tales estudios se realizaron con un espectrofotómetro Vacuum Generator Scientific Escalab 200R equipado con una fuente de rayos X de Mg-K_α y analizador hemisférico. De las señales experimentales se obtuvieron las componentes por medio de funciones Gaussianas-Lorentzianas (deconvolución) y un algoritmo de ajuste no lineal. Se aplicó la sustracción de Shirley de la línea base. Se utilizaron relaciones de intensidad de 2/3 y un “splitting” de 3.2 eV para ajustar los picos 3d del Mo. La composición superficial se determinó a partir de los picos integrados de Mo (3d), Zr (3d) y Ti (2p) usando sus

respectivos factores de sensibilidad experimental. Las energías de enlace fueron reproducibles en ± 0.2 eV y se mantuvo como referencia el pico localizado a 284.5 eV correspondiente al C (1s).

Las muestras pre-sulfuradas a las mismas condiciones del apartado 3.3.3 se introdujeron a una cámara bajo atmósfera de Ar y se colocaron a presión en una lámina de In (metal suave que permite retener el polvo) fijada a un porta muestras. Posteriormente, la lámina de In se transfirió a la cámara de preparación del espectrofotómetro en donde se dejó toda la noche a una presión de 10^{-9} Pa. Por último, se colocó el espécimen en la cámara de análisis.

El espectro XPS corresponde a la variación del número de electrones emitidos vs valores de energía cinética correspondientes. La función de trabajo del espectrofotómetro se calcula anticipadamente.

3.3.4.2.- Análisis Elemental por Espectroscopia de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP, por sus siglas en inglés)

Muestras selectas de materiales impregnados con molibdeno y soportados sobre óxidos mixtos ZrO_2-TiO_2 fueron caracterizadas por análisis químico con la técnica de plasma inductivamente acoplado. Para ello se empleó un espectrómetro AES-ICP (atomic emission spectroscopy-inductively coupled plasma) SPECTROFLAME-ICP modelo D (Spectro).

3.3.4.3.- Análisis Elemental por Dispersión de Energía de Rayos X (EDX)

Muestras selectas de catalizadores sulfurados fueron analizados por análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) utilizando un microscopio JEOL 2010 (200 kV) cuyo cañón está provisto de un filamento de LaB_6 monocristalino, fuente del flujo de electrones de $40 A/cm^2$. La resolución punto por punto fue de 0.196 nm y de 0.147 nm en modo de red. Los sólidos se dispersaron por ultrasonido en etanol. Posteriormente se depositó una gota de la suspensión en una rejilla de cobre malla Tyler200, recubierta de una película de carbón.

El análisis por EDX está basado en la medición de la energía de fotones X individuales emitidos por el sólido bajo el impacto de los electrones incidentes. La energía característica de un elemento es lo que se mide. Elementos como el S, Mo, Ni, O, Ti y Al presentes en la muestra pueden ser analizados para determinar la composición. La adquisición de los espectros EDX se efectuó con el microscopio antes mencionado en modo EDS con la ayuda del sistema de análisis LINK ISIS.

3.4.- Evaluación Catalítica de Materiales

3.4.1.- Pruebas de Actividad Catalítica en la Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

El DBT es una de las moléculas prueba más utilizada en la evaluación de catalizadores de hidrodesulfuración debido a que es representativa de los compuestos azufrados presentes en cortes medios derivados del petróleo. Las especies dibenzotiofénicas constituyen aproximadamente el 50-60% de la masa total de especies azufradas presentes en un gasóleo ligero primario típico, obtenido a partir de mezclas de crudos mexicanos (107).

Las condiciones de operación utilizadas, las cuales se enfocaron a simular las empleadas en unidades industriales de hidrot ratamiento de cortes medios derivados del petróleo, se presentan a continuación:

Reactor por lotes	Parr modelo 4562 M
Temperatura de reacción	320 ± 2 °C
Presión de H ₂	5.59 ± 0.03 MPa
Velocidad de agitación	~105 rad/s
Volumen de reacción	100 cm ³
Masa de DBT	~0.3 g
Disolvente	<i>n</i> -Hexadecano (99 %, Aldrich)
Masa de catalizador	~0.2 g
Tamiz (malla Tyler)	80-100
Tamaño de partícula de cat.	0.165 mm

Estas condiciones de operación se escogieron debido a que acuerdo a experiencias previas de nuestro grupo de investigación, garantizan evitar limitaciones difusionales externas y/o internas.

Se realizaron muestreos frecuentes con la finalidad de determinar los siguientes parámetros:

- i) Conversión
- ii) Constante cinética
- iii) Selectividad y rendimiento a diferentes productos. Se consideraron los siguientes compuestos: bifenil (BF), tetra- y hexa-hidrodibenzotiofenos (HDBT), ciclohexilfenilo (CHF) y biciclohexil (BCH) (108), debido a que no se observaron productos de desintegración (benceno, tolueno, etc.).

Procedimiento:

- Carga del reactor. La mezcla de reacción se conformó disolviendo el DBT en *n*-hexadecano. El catalizador se adicionó bajo atmósfera inerte de argón para evitar en lo posible la oxidación parcial del mismo.

- Reacción. Una vez cargado el reactor, se procedió a presurizar al sistema con N₂ (Grado 4.8, Praxair) para arrastrar al aire presente. Luego, se ajustó la presión de H₂ (Ultra Alta Pureza, Praxair) a 5.59 ± 0.03 MPa y la temperatura a 320 ± 2 °C. Después de alcanzadas las condiciones de trabajo, se proveyó agitación mecánica vigorosa (~ 105 rad/s) para descartar control de la velocidad de reacción por efectos de difusión interfásica (109). La evaluación de la actividad catalítica se efectuó considerando modelo de reacción de pseudo primer orden con respecto al hidrocarburo azufrado reactante y de orden cero con respecto al H₂, suposición válida toda vez que se alimentó gran exceso de este último reactivo:

$$-R_{DBT} = kC_{DBT} \quad (3.1)$$

Donde: R_{DBT} : Velocidad de desaparición del DBT (mol/ L· s)

k : Constante de velocidad de pseudo primer orden (s⁻¹)

C_{DBT} : Concentración de DBT en un instante determinado (mol/L)

La ecuación correspondiente al balance de masa para un reactor por lotes con volumen de reacción constante es:

$$-R_{DBT} = \int \frac{dC_{DBT}}{dt} \quad (3.2)$$

Donde: t : tiempo

La combinación de las ecuaciones anteriores y posterior integración de la expresión resultante conduce a:

$$k = \frac{-\ln(1-x)}{t} \quad (3.4)$$

Donde x : conversión de DBT al tiempo t

Las constantes de velocidad k se determinaron mediante una rutina de regresión lineal por mínimos cuadrados. Además, se realizó ajuste de unidades considerando el volumen de reacción y la masa de catalizador empleado (k expresada como m³/kg_{cat}·s).

Para el cálculo de la conversión es necesario obtener coeficientes de corrección que permitan determinar la concentración correcta de reactivos y productos a partir de soluciones patrón y por lo general el área bajo la curva de la señal cromatográfica de cierto producto es una función lineal del número de moles. El coeficiente de corrección para el DBT (Coef_{DBT}) fue la unidad ya que por cada mol de DBT reaccionado se forma un mol de cada uno de los productos.

La conversión del DBT (X_{DBT}) se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$X_{DBT} = \frac{\sum \text{Áreas productos}}{\sum \text{Áreas productos} + \text{Área DBT}} \quad (3.5)$$

La selectividad (S_x) se determinó de acuerdo a:

$$S_x = \frac{\text{Área producto}(x)}{\sum \text{Áreas productos}} \quad (3.6)$$

Por último, el rendimiento a cada producto (R_x) se calculó multiplicando X_{DBT} por S_x .

- Análisis de reactivos y productos. Para la identificación y cuantificación de los compuestos encontrados, las muestras tomadas se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer AutoSystem XL equipado con detector de ionización de flama y columna capilar Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone). Para la obtención de los tiempos de retención de los productos de interés, se inyectaron muestras puras de bifenil (99.5%, Aldrich), ciclohexilfenil (98%, Aldrich) y biciclohexil (99%, Aldrich). La ausencia de productos de hidrodeseintegración (benceno, tolueno, etc.) se comprobó al no detectarse las señales correspondientes, cuyos tiempos de retención se asignaron mediante el análisis de los compuestos puros.

Condiciones de análisis cromatográfico:

- Como gas acarreador se utilizó N_2 (Ultra Alta Pureza, Praxair) con flujo de 33.3 mL/min y presión de 83.426 KPa.
- La temperatura del inyector se mantuvo en 290 °C.
- La temperatura del detector se mantuvo en 290 °C.
- Los flujos para la flama de hidrógeno (Praxair, Ultra Alta Pureza) y aire (Praxair, extra seco) fueron de 45.5 mL/min y 475 mL/min, respectivamente.

Programa de calentamiento del horno del cromatógrafo:

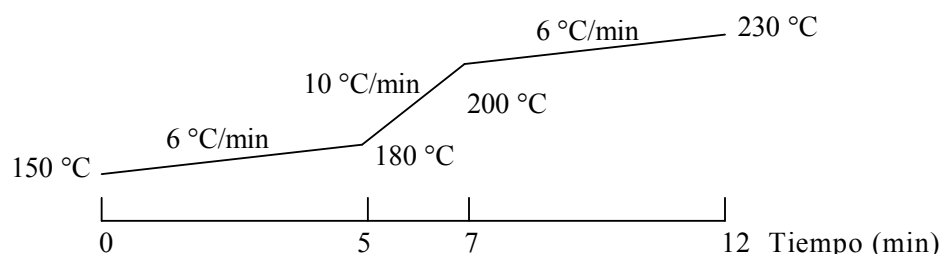


Fig. 3.6.- Programa de calentamiento del horno del cromatógrafo empleado para los análisis de efluentes de reacción (HDS de DBT).

En la Fig. 3.7 se observa un diagrama del sistema de reacción utilizado.

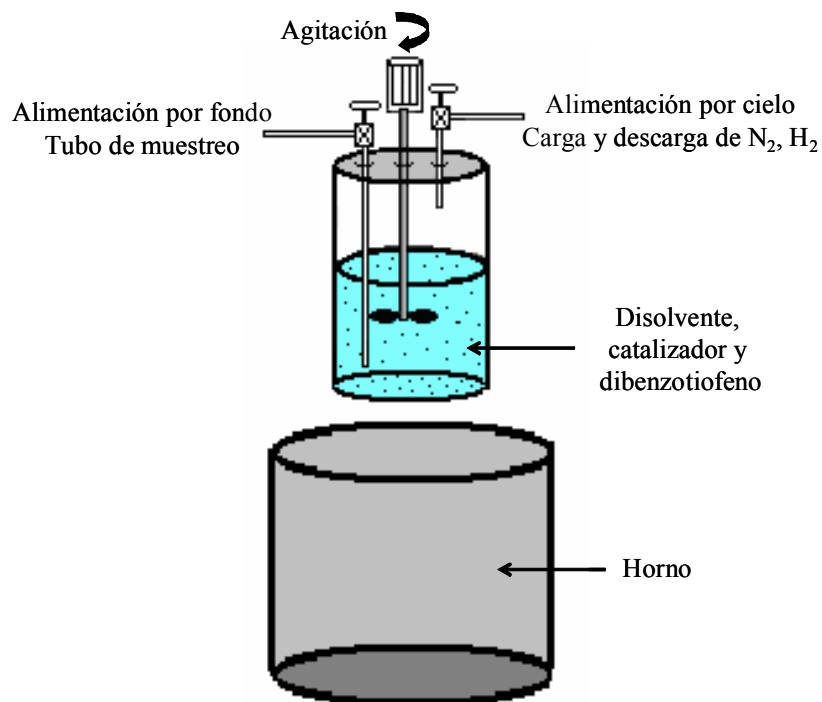


Fig. 3.7.-Diagrama del sistema de reacción por lotes empleado durante las pruebas de actividad (HDS de DBT) de los catalizadores estudiados.

Capítulo IV

4.1.- Caracterización de Soportes Preparados Vía Sol-Gel

4.1.1.- ZrO₂ y TiO₂ Sol-Gel

El propóxido de zirconio y el isopropóxido de titanio se disolvieron en isopropanol por lo que de efectuarse reacciones de alcoholisis (intercambio de grupos alcóxido) (94) entre el alcóxido de zirconio y el disolvente, se esperaría que éstas no afectasen notablemente la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación debido a la similitud entre radicales propilo e isopropilo.

4.1.1.1.- Óxido de Zirconio (Z) Sol-Gel

Para el precursor de ZrO₂ se registró durante la síntesis una modificación paulatina en la apariencia del material preparado, observándose la evolución desde una suspensión blanquecina a la conformación de una estructura gelatinosa, la cual no llegó a completarse en el periodo de 24 h permitido luego de la adición de la mezcla de hidrólisis. Durante este lapso continuaría la condensación de especies parcialmente hidrolizadas pero debido a la baja temperatura de síntesis utilizada (0 °C), estas reacciones se efectuarían lentamente, impidiendo así que la formación de un gel definido y turgente. Al ser disuelto el propóxido

de Zr en un disolvente polar y prótico como el isopropanol tomaría lugar la así llamada asociación de alcoholes a través de la cual especies monoméricas son estabilizadas por puentes de hidrógeno (94).

En la Figura 4.1 se presenta el difractograma de rayos X de ZrO₂ calcinado a 500 °C. Las bandas observadas pueden asignarse a la fase monoclinica (JCPDS-ICDD 37-1484) de este óxido, con excepción de la banda centrada en 30.2° que es típica de la fase tetragonal (110) (JCPDS-ICDD 17-0923), aunque se ha reportado (111) que los patrones de difracción de las fases cúbica y tetragonal del ZrO₂ son casi idénticos siendo la única diferencia importante las reflexiones a alto ángulo de difracción que presenta la segunda de éstas. La alta intensidad del ruido de fondo sugiere la existencia de dominios de ZrO₂ amorfo. El difractograma observado para nuestra muestra de zirconia sol-gel (mezcla de fases monoclinica-tetragonal) es muy similar al reportado por Manríquez y col. (65) para ZrO₂ sol-gel calcinado a 400 °C, en donde el óxido fue preparado a partir de *n*-butóxido de zirconio, aunque en este caso el material fue menos amorfo.

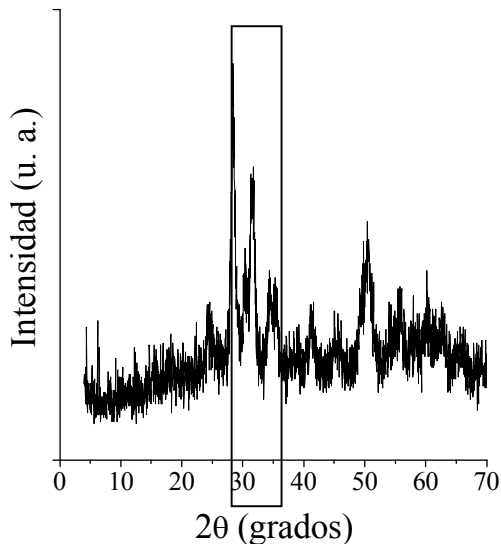


Fig. 4.1.- Difractograma de rayos X de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C.

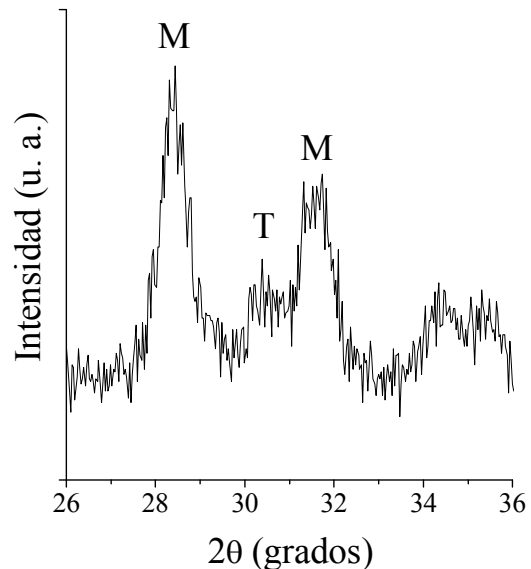


Fig. 4.2.- Sección aumentada del difractograma de rayos X de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$), $T_c=500$ °C. M: monoclinica, T:tetragonal.

Con el objetivo de determinar el grado de interacción entre los óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ calcinados a 500 °C (sólidos amorfos), se recurrió al análisis por función de distribución radial. Esta metodología proporciona información acerca del orden cristalino a corto alcance en materiales amorfos, a través del cálculo de la distribución promedio de átomos vecinos obtenida por medio de un análisis de Fourier de la información obtenida por difracción de rayos X (99).

En la Figura 4.3 se muestra la función de distribución radial de ZrO₂ sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$). La asignación de distancias interatómicas se realizó de acuerdo a los datos determinados por Hirashima y col. (112) a través del análisis de ZrO₂ mediante la técnica de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS, por sus siglas en inglés). En nuestro caso, es claro que el orden estructural se pierde paulatinamente con respecto al átomo de referencia ya que la intensidad de las señales relacionadas a distancias interatómicas específicas Zr-O o Zr-Zr decrece fuertemente a distancias mayores a 5 Å. Efectos similares de atenuación de señales encontrados durante análisis por estructura fina por absorción de rayos (EXAFS, por sus siglas en inglés) de muestras de ZrO₂ (111) han sido atribuidos a la presencia de material amorfo sin orden específico a largo alcance, a mezclas de fases o a esferas de coordinación desordenadas. A su vez, este desorden podría ser causado por baja cristalinidad, por alto número de defectos o por baja coordinación de átomos superficiales en los cristalitos (113). Lo anterior confirmaría la presencia de extensos dominios de ZrO₂ pobremente cristalino, tal como sugiere la intensidad del ruido de fondo observado en el difractograma de la Figura 4.1. La distancia Zr-O de 2.07 Å estaría relacionada con la observada a 2.09 Å para 3 de los 7 oxígenos a los que se coordina ($N=7$) el Zr en la fase monoclinica (114) o para la distancia Zr-O en la tetragonal ($N=8$, (115)). Asimismo, la distancia Zr-Zr a 3.46 Å corresponde a la distancia media entre átomos de zirconio en la fase monoclinica (3.45 Å, $N=7$) o tetragonal (3.62 Å, $N=12$).

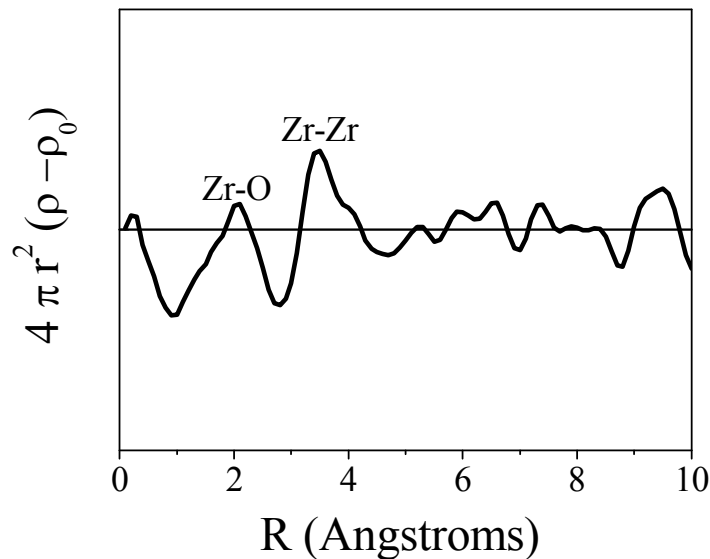


Fig. 4. 3.- Función de distribución radial de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$). $T_c=500$ °C.

Del análisis térmico se obtuvieron curvas TG (termogravimetría) y DTA (análisis térmico diferencial) (Figuras 4.4 y 4.5, respectivamente) resultado de la descomposición térmica del precursor de ZrO₂. El perfil de la curva TG, típico para este tipo de material (116), muestra que la pérdida de peso se da entre los 25 y 427 °C siendo ésta de ~25% del valor inicial del sólido. Esto concuerda con los resultados de trabajos realizados con ZrO₂ obtenido por el método sol-gel en donde se pierde 25 % del peso inicial de la muestra (116).

La mayor pérdida de peso se localiza a temperaturas entre 100 y 200 °C. Esto podría indicar la presencia de una gran cantidad de disolvente ocluido en la estructura del sólido. En esta línea, se han reportado (38) que durante la síntesis de ZrO₂ sol-gel, la condensación en medio ácido de los precursores alcóxido parcialmente hidrolizados podría conducir a la formación de porosidad cerrada en donde el disolvente se acumularía. Esto podría generar condiciones explosivas durante la calcinación de los alcogeles, probablemente debido a la presión generada por la eventual vaporización del disolvente ocluido en la matriz sólida. Cabe mencionar que este fenómeno pudo ser observado en algunas ocasiones durante la síntesis de este tipo de muestras. Las pérdidas a mayor temperatura se relacionarían a residuos orgánicos remanentes originados en grupos alcóxido no removidos durante las etapas de hidrólisis y condensación, tal como han sido reportadas para otros materiales preparados vía sol-gel (20). La baja temperatura de síntesis (~0 °C) jugaría un papel preponderante en la permanencia de grupos propóxido no reaccionados, disminuyendo la reactividad del alcóxido de zirconio.

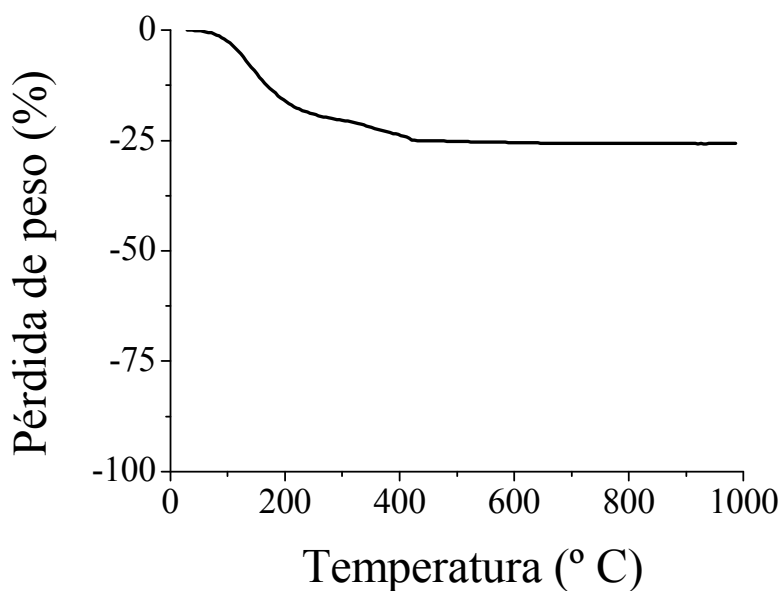


Fig. 4.4.- Análisis térmogravimétrico del precursor de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$). Muestra seca a vacío.

La curva DTA (Figura 4.5) del sólido también es típica de este precursor (116) y muestra endotermicidades centradas a ~ 150 °C confirmando la remoción de especies fisisorbidas (agua y/o disolvente ocluido). La fuerte intensidad de esta señal endotérmica soporta la idea ya mencionada de que una gran cantidad de disolvente podría estar atrapada

en la matriz del gel. Además, se presentan señales exotérmicas que podrían ser atribuidas a la ya mencionada combustión de residuos orgánicos (~277 °C) así como al inicio de la nucleación a la fase tetragonal a ~ 355 °C y cristalización más definida (probablemente con contribución de fase monoclinica) a ~ 421 °C. Este último valor de temperatura de cristalización es similar al determinado por otros autores para zirconia sol-gel (38).

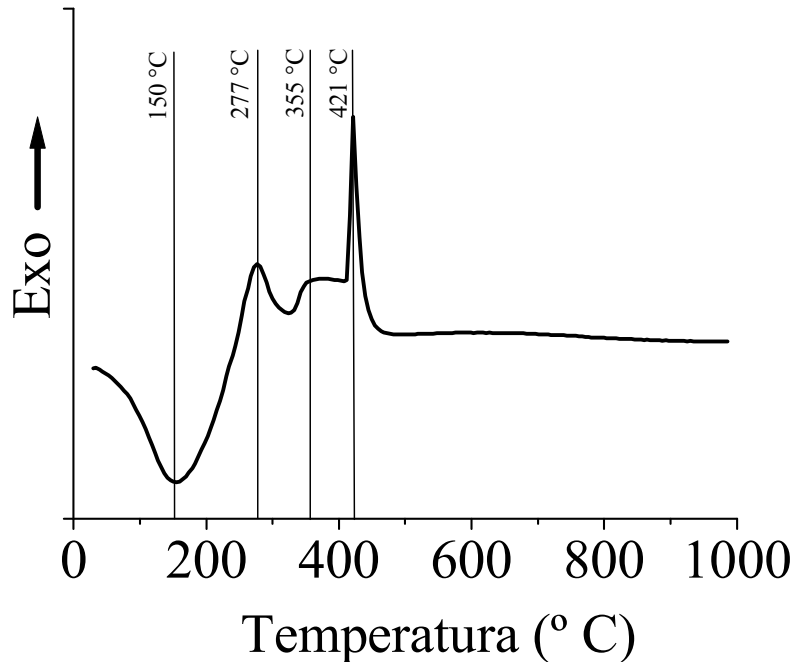


Fig. 4.5.- Análisis térmico diferencial, precursor de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$). Muestra secada a vacío.

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ es del tipo II según la clasificación de BDDT (117) presentando histéresis casi imperceptible (Fig. 4.6). El ZrO₂ adsorbe una pequeña cantidad de gas en el intervalo bajo de presión relativa, siendo la mayor contribución la región correspondiente a la condensación en mesoporos y macroporos (118). La forma de la isoterma sugiere la existencia de poros en un amplio intervalos de diámetros dado que la adsorción de N₂ toma lugar en un amplio intervalo de presión relativa (P/P_s).

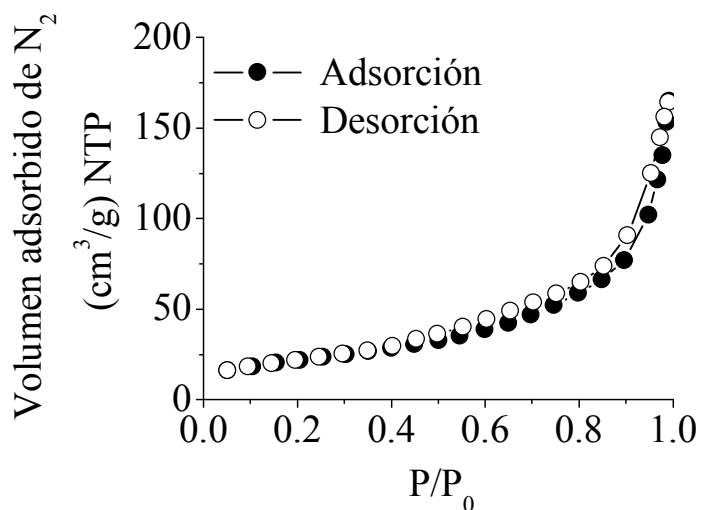


Fig. 4.6.- Isoterma de adsorción-desorción de N₂ (a T= -196 °C) de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a =0.05$) y calcinado a 500 °C.

La distribución de tamaño de poros (DTP) sugiere un material con amplia distribución de tamaños de partícula lo cual genera espacios (poros) de distintas dimensiones entre ellas, en el intervalo de 1.5 a 100 nm, Fig. 4.7. Esto podría ser el resultado de una condensación no homogénea de las especies de zirconio hidrolizadas debido al efecto de la adición de HNO₃ durante la síntesis sol-gel. Este perfil de la distribución de poros es similar al reportado (119) para aerogel de ZrO₂ calcinados a 500 °C preparados bajo condiciones en que la velocidad de las reacciones de condensación disminuyó por adición de cantidades incrementales de ácido nítrico. Por un lado, los protones liberados por el ácido aceleran las reacciones de hidrólisis al combinarse con los grupos alcóxido y convertirlos en mejores grupos salientes (94) mientras que al mismo tiempo los radicales NO₃⁻ actúan como ligandos bidentados que complejan a los iones Zr⁴⁺. Siendo estos grupos nitrato más estables que los alcóxido, el efecto final es una disminución en la velocidad de condensación (111). La explicación dada por Ward y Ko (119) para este efecto consiste en que, por protonación, los ligandos -OH enlazados a los átomos metálicos se convierten a grupos MOH₂⁺. El átomo de oxígeno pierde así su nucleofilicidad disminuyendo entonces su capacidad de efectuar las reacciones de sustitución implicadas en la condensación. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC (120), en nuestra ZrO₂ sol-gel calcinada a 500 °C se registra mínima cantidad de microporos ($D_p < 2.5$ nm), Fig. 4.7, así como considerable contribución en la región macroporosa ($D_p > 50$ nm).

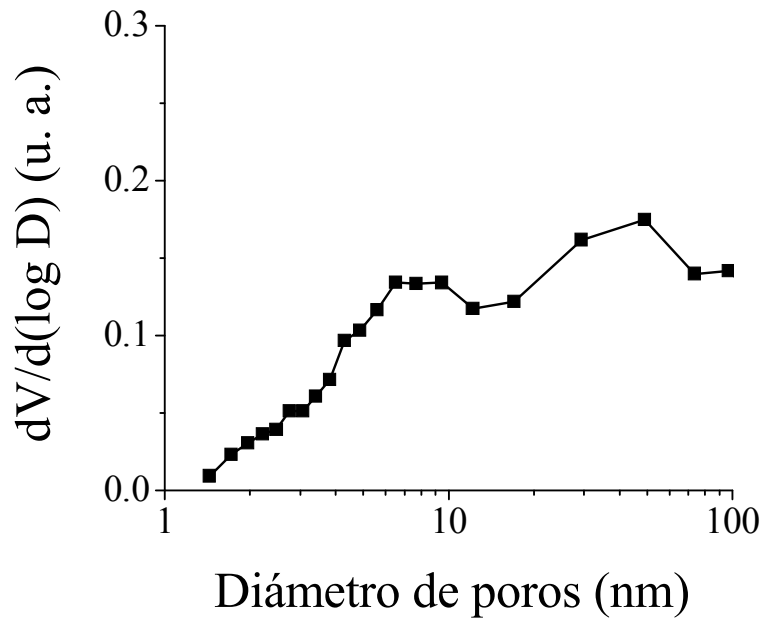


Fig. 4.7.- Distribución de poros de ZrO₂ sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C.

En la Fig. 4.8 puede observarse la banda de absorción de ZrO₂ sol-gel ($T_c=500$ °C). La principal señal se registra a alta energía a aproximadamente 230 nm. El espectro coincide con el encontrado por Busca y col. (121) para ZrO₂ con mezcla de fases monoclinica-tetragonal. Al igual que en nuestro caso, estos investigadores determinaron absorciones menores en la región entre 400–250 nm. El pico principal fue atribuido a la transición de transferencia de carga debido a la excitación de electrones desde la banda de valencia (con carácter O 2p) a la de conducción (con carácter Zr 4d). De acuerdo a la metodología descrita en el Apéndice V, la energía de brecha para la muestra de ZrO₂ sol-gel calcinada a $T_c=500$ °C se situó en 4.98 eV, valor similar al reportado en literatura (5 eV, (122)). De acuerdo a este parámetro, para este óxido se infieren propiedades cercanas a las de un aislante.

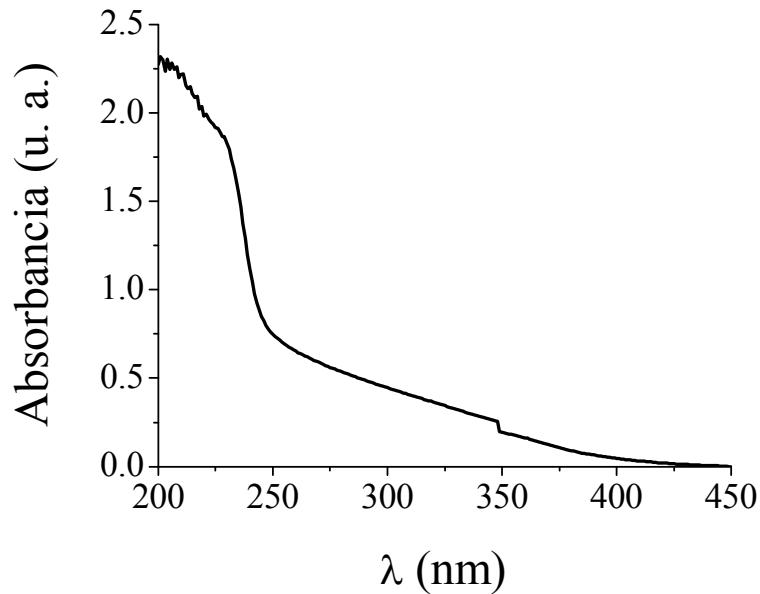


Fig. 4.8.- Espectro UV-Vis de ZrO₂ sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C.

4.1.1.2.- Óxido de Titanio (T) Sol-Gel

El precursor de TiO₂ presentó apariencia gelatinosa desde el inicio de la síntesis hasta la gelación completa al finalizar la adición de la mezcla de hidrólisis (HNO₃ + H₂O) y al término de la agitación mecánica. Luego de la maduración por 24 h (a la temperatura de síntesis, $T_s = 0$ °C) el material presentó el aspecto de un gel turgente.

El material tratado a $T_c \leq 300$ °C mostró cambios en su coloración desde castaño claro hasta un tono café oscuro, dependiendo de la severidad del tratamiento térmico. Lo anterior sugirió que parte de los grupos orgánicos (grupos isopropóxido sin reaccionar) provenientes del precursor alcóxido de titanio fueron retenidos en la matriz sólida. Este comportamiento ya ha sido reportado en otras investigaciones (39) al estudiarse preparaciones a base de TiO₂ obtenidas por métodos semejantes al empleado en este trabajo. Se ha reportado que cuando la temperatura de síntesis fue de 70 °C el fenómeno mencionado antes no se observó. Podría ser que a la baja temperatura de síntesis usada en nuestro caso ($T_s = 0$ °C) algunos grupos isopropóxido permanecieran sin reaccionar durante la hidrólisis. Más aún, parecerían capaces de resistir las reacciones de adición nucleofílica características de la condensación.

En el difractograma de la Fig. 4.9 se aprecia la fase anatasa (JCPDS-ICDD 21-1272) en el sólido calcinado a 500 °C. La intensidad de la señal de fondo del difractograma sugiere la presencia de una cantidad importante de material microcristalino.

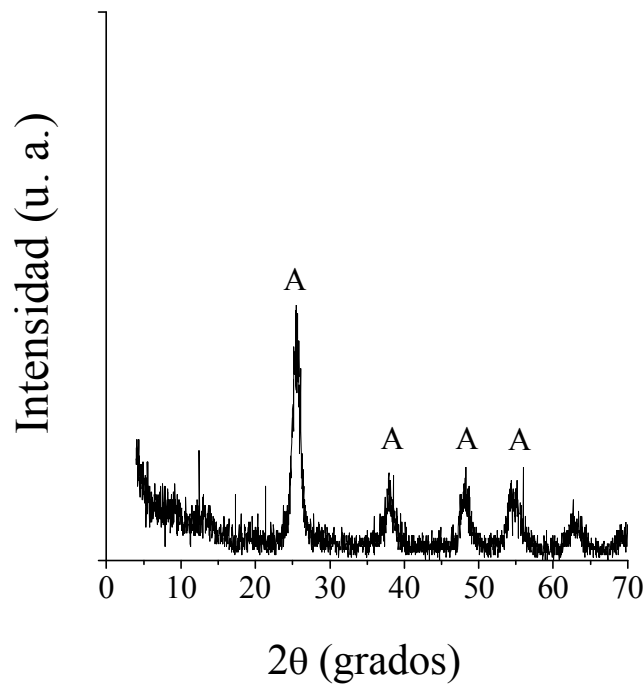


Fig. 4.9.- Difractograma de rayos X de TiO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) calcinado a 500 °C.
A: Anatasa.

En la Fig. 4.10 se muestra la función de distribución radial de TiO₂ sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C. En este caso, la asignación de señales se efectuó basándose en la información reportada por Montoya (93) para titania en fase anatasa.

Para el TiO₂ (T) calcinado a 500 °C se observa que la intensidad de los picos se mantiene conforme la distancia desde el átomo de referencia se incrementa lo cual puede considerarse como indicativo de su alta cristalinidad ya que cada uno de ellos se relaciona a distancias interatómicas definidas O-O, Ti-Ti y Ti-O características del mencionado arreglo cristalográfico.

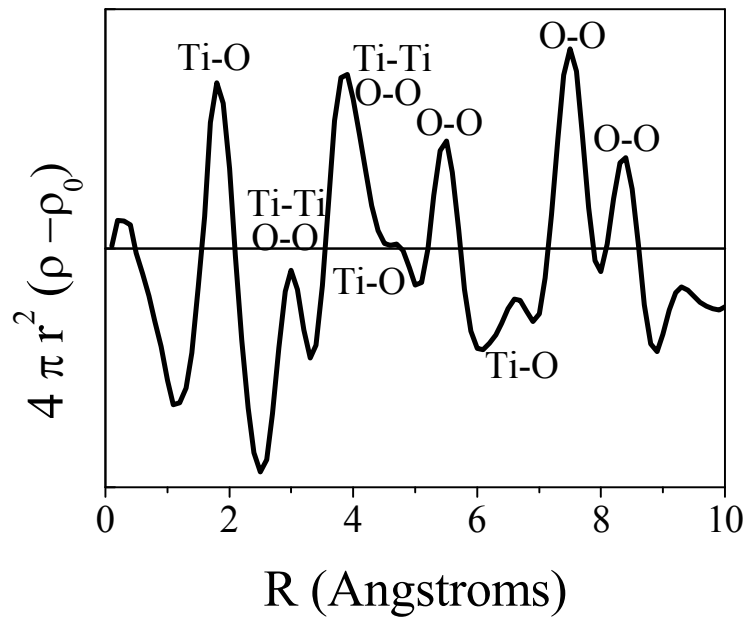


Fig. 4.10.- Función de Distribución Radial del TiO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$). $T_c = 500$ °C.

De acuerdo al análisis termogravimétrico, el precursor de TiO₂ sol-gel mostró pérdida total de ~29 % de su peso inicial relacionándose lo anterior a diversos fenómenos que se efectúan en el intervalo de temperatura de 100 °C hasta aproximadamente 427 °C.

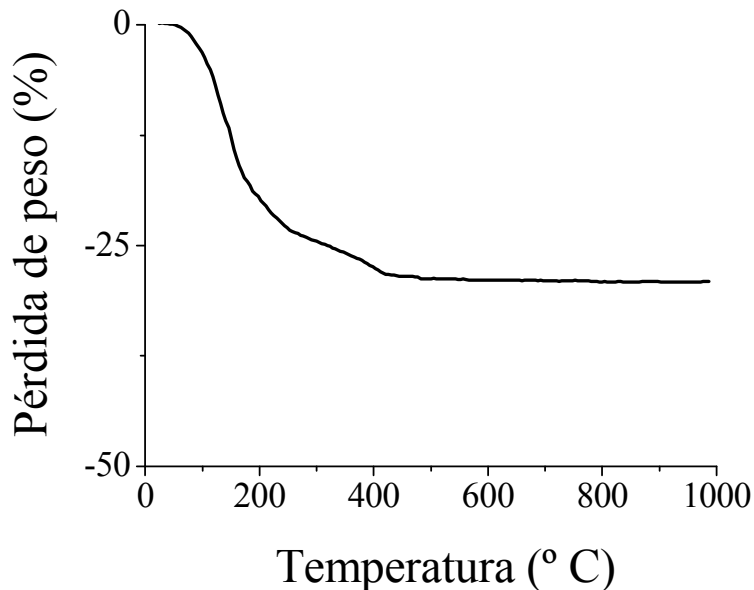


Fig. 4.11.- Análisis termogravimétrico del precursor seco de TiO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a = 0.05$). Muestra secada a vacío.

Del análisis térmico diferencial del precursor seco de TiO₂ (Fig. 4.12) se observa que los procesos de eliminación de especies fisisorbidas (disolvente y agua) y de deshidroxilación superficial y estructural producen un decremento en la temperatura de la muestra (pico endotérmico centrado en ~147 °C). La exotermicidad manifestada a ~277 °C podría atribuirse a la combustión de residuos orgánicos fuertemente retenidos mismos que se evidenciaron durante la calcinación del gel. Esta aparición de fenómenos de combustión en un amplio intervalo de temperaturas para el TiO₂ sol-gel coincide con lo reportado por Xu y Anderson (38). Se determinó otra importante exotermicidad a ~417 °C, probablemente originada en la cristalización a anatasa partiendo de un material microcristalino, tal como lo indica el difractograma de la Figura 4.9.

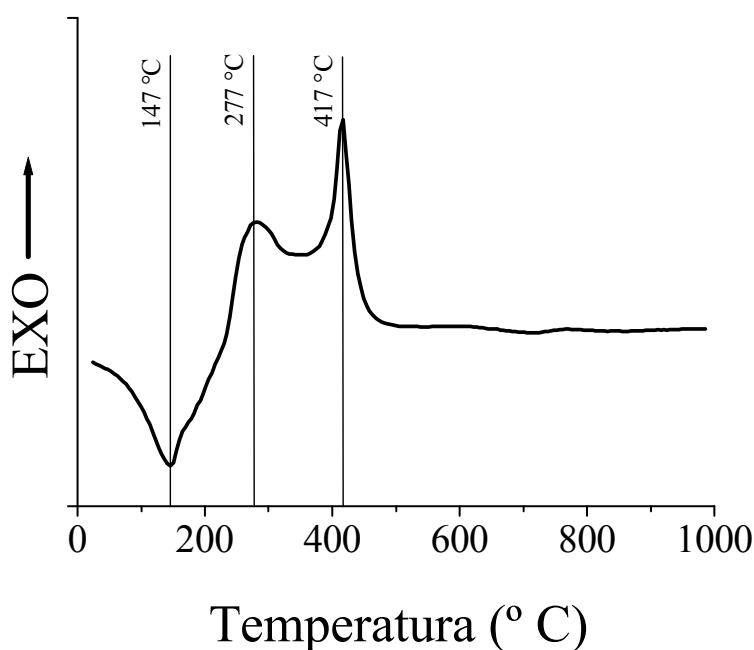


Fig. 4.12.- Análisis térmico diferencial TiO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$). Muestra seca a vacío.

Para TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C se observa una isoterma de adsorción de N₂ del tipo IV según la clasificación de BDDT (123), aparentemente con cierta contribución microporosa, Fig. 4.13. Esta isoterma de adsorción corresponde perfectamente a la determinada por Hackley y Anderson (124) para titania sol-gel preparada con HNO₃ a las mismas condiciones. La isoterma presenta histéresis tipo H2 (IUPAC). Según la clasificación de de Boer (125) la histéresis sería intermedia entre las del tipo C y E, perteneciendo a matrices sólidas con poros en rendija o a poros de sección no uniforme (botella de tinta). La distribución de tamaño de poros (DTP, Fig. 4.14) muestra un perfil que aunque amplio es unimodal con máximo (~6 nm) ubicado en la región mesoporosa (120). El perfil de la curva DTP sugiere condensación no homogénea de especies hidrolizadas.

Considerando que el HNO₃ promueve la hidrólisis de alcóxidos ésta podría efectuarse en gran extensión a pesar de la baja temperatura de síntesis. Por su configuración monomérica (126) el isopropóxido de titanio es altamente reactivo por lo que pueden generarse especies en donde la mayoría de los alcóxidos han sido removidos durante las primeras etapas del proceso. Posteriormente, se efectuaría la condensación a través de un mecanismo de oxolación (93). El mecanismo de olación (con eliminación de moléculas de agua) también sería posible dado se cumple que $N-Z > 0$ (donde $N=6$ es el número de coordinación del Ti en el correspondiente óxido y $Z=4$ su número de oxidación) (93). El producto final sería un TiO₂ hidratado (en este caso, microcristales de anatasa hidratada) (41).

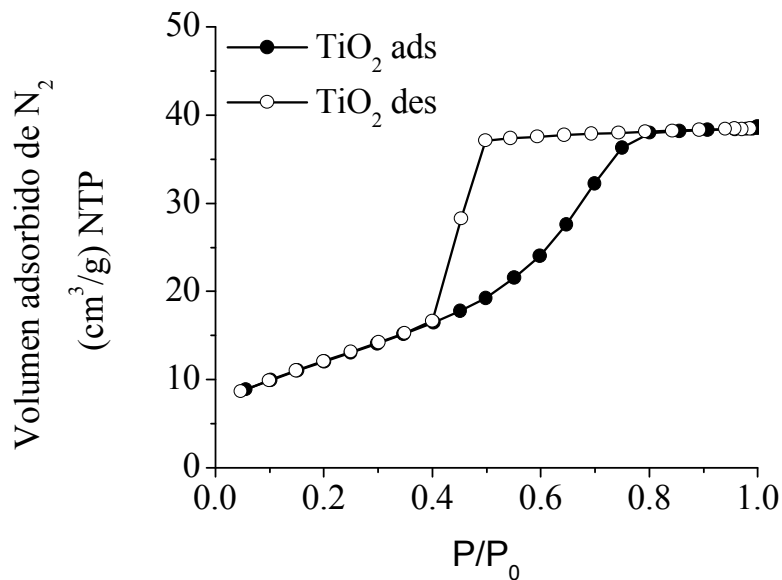


Fig. 4.13.- Isoterma de adsorción-desorción de N₂ de TiO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C.

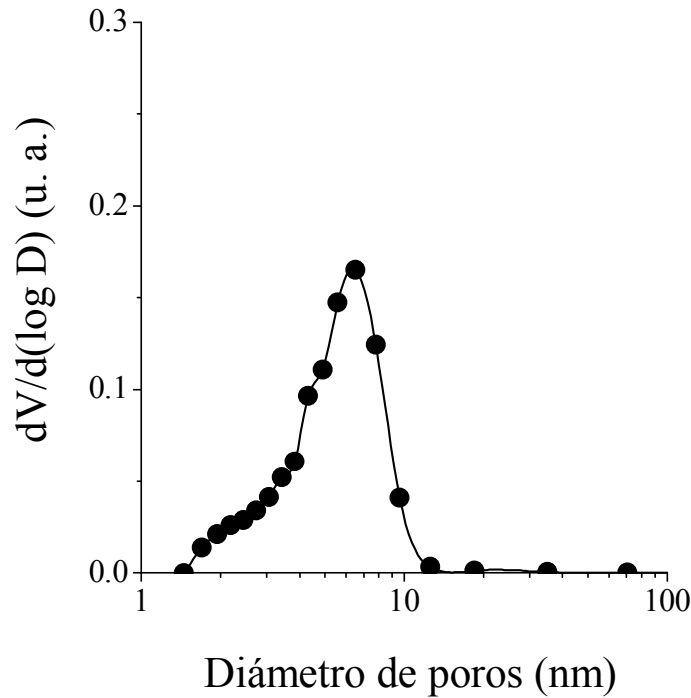


Fig. 4.14.- Distribución de poros de TiO₂ sol-gel sintetizado a 0 °C con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C.

En la Tabla 4.1 se presentan las propiedades texturales de los óxidos simples de ZrO₂ y TiO₂ sol-gel.

Tabla 4.1.- Comparación entre las propiedades texturales de ZrO₂ y TiO₂ sol-gel sintetizados con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinados a 500 °C.

Soporte	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p^1 (nm)
ZrO ₂	78	0.26	13.0
TiO ₂	45	0.06	5.3

¹: Valor máximo experimental en DTP

De acuerdo a la Tabla 4.1, el TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C posee muy pobre textura caracterizada por baja área y mínimo volumen poroso. Estos resultados coinciden con los reportados por Escobar (127) para titania preparada a través de una metodología similar en donde se encontró que al operarse a baja temperatura de síntesis ($T_s=0$ °C) se obtienen sólidos de alta S_g (~ 402 m²/g, muestra calcinada a 300 °C). No obstante, estos materiales presentan muy baja estabilidad térmica ya que sinterizan rápidamente conservando sólo aproximadamente 8% del valor anterior, luego del tratamiento térmico a

500 °C. El área específica de un sólido aumenta conforme las dimensiones de sus partículas constituyentes disminuyen. Por otra parte, la velocidad de sinterizado es aproximadamente proporcional al recíproco del tamaño de grano (124). En general, el TiO₂ en fase anatasa preparado vía sol-gel es un sólido de alta área específica constituido inicialmente por nanopartículas con gran número de puntos de contacto entre ellas en las que se situarían numerosas instauraciones de oxígeno. Debido a ello, los fenómenos de sinterizado y cambio de fase serían altamente favorecidos (39).

Durante la calcinación de nuestro TiO₂ se registraría combustión de grupos alcóxicos sin reaccionar (Fig. 4.12) que serían los responsables de la coloración parda-café oscuro que las muestras adquieren luego del tratamiento a temperaturas progresivamente mayores. La oxidación de esta materia orgánica (proceso exotérmico) proveería las condiciones termodinámicas adecuadas para el sinterizado rápido del óxido.

La Fig. 4.15 muestra el espectro Raman de TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C. Pueden apreciarse claramente señales intensas a 144, 398, 519, 640 cm⁻¹, todas ellas características de la anatasa (72). Estos picos corresponden a los 5 modos de absorción de dicha fase activos en Raman ya que dos de ellos se superponen en el situado a 519 cm⁻¹ (128). Aun siendo esta espectroscopia capaz de detectar arreglos atómicos definidos con mucho mayor sensibilidad que la difracción de rayos X no se observaron bandas correspondientes a la fase rutilo (a 240, 442 y 606 cm⁻¹, (77)) o brookita (450, 365, 320 y 245 cm⁻¹, (129)).

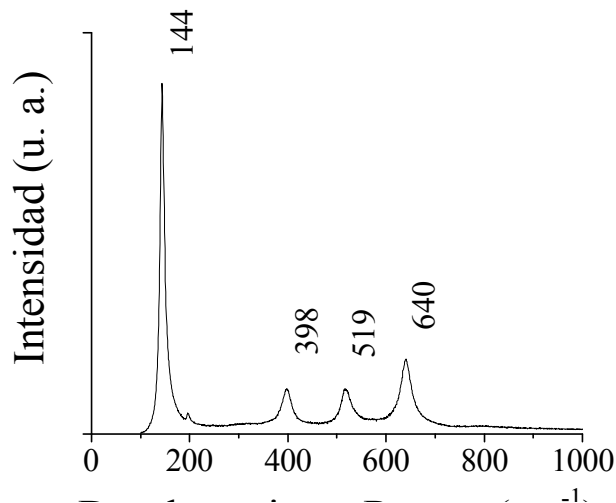


Fig. 4.15.- Espectro Raman de TiO₂ sol-gel sintetizado a 0 °C con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C.

En cuanto al espectro UV-visible del TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C (Fig. 4.16) Se observa (a ~356 nm) la absorción correspondiente a transiciones electrónicas de enlaces Ti-O-Ti en coordinación octaédrica. Se ha reportado (121) que la fase anatasa se caracteriza por una absorción que comienza cerca de 450 nm con una inflexión cerca de 370 nm acompañada de una meseta entre 330 y 230 nm. Esta señal se origina en la transición de

transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ correspondiente a la excitación de electrones desde la banda de valencia (con carácter O 2p) a la de conducción (con carácter Ti 3d) (130). La posición de esta banda con una energía de brecha de 3.11 eV (calculada a través de la metodología detallada en el Apéndice 5) caracteriza a el TiO₂ en fase anatasa como un semiconductor.

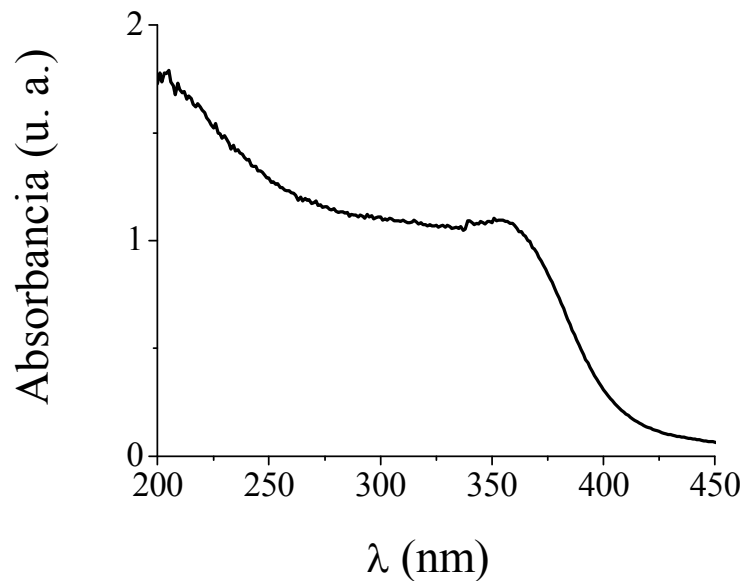


Fig. 4.16.- Espectro UV-Vis de TiO₂ sol-gel con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$, $T_s=0\text{ }^\circ\text{C}$) y calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

4.1.2.- Óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel

4.1.2.1.- Efecto de Parámetros de Síntesis Sobre las Propiedades Texturales de Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂.

4.1.2.1.1.- Efecto de la Composición

Nomenclatura utilizada: ZT_{xy}, x: % peso de ZrO₂, y: % peso de TiO₂; A, B o C representan al aditivo de síntesis (HNO₃, NH₄OH o CH₃COOH, respectivamente); h =relación H₂O/alcóxido y a =relación aditivo(A, B o C)/alcóxido. De acuerdo a lo anterior, la nomenclatura para el óxido mixto ZrO₂-TiO₂ sintetizado con HNO₃, con un contenido de 15 y 85 % en peso de zirconia y titania, respectivamente, será: ZT1585A.

En acuerdo con reportes previos (57, 129, 131), el área específica de ZrO₂-TiO₂ es función de la composición (Fig. 4.17), con un máximo para el sólido ZT4060A, (sólidos con $h = 20$,

$\alpha = 0.05$, preparados con HNO₃ y calcinados a 500 °C) con un valor de 291 m²/g. El S_g de las formulaciones mixtas llega a ser tres veces mayor que la de los óxidos simples (45 y 78 m²/g, para TiO₂ y ZrO₂, respectivamente). El incremento es especialmente notable para óxidos con contenido cercano al equimolar. Para este material, la técnica sol-gel permite obtener mayor área específica, en comparación con otras metodologías utilizadas por otros autores (15, 129). El máximo observado para el material ZT4060 coincide con el reportado por Lahousse y col. (57) y es semejante al presentado por Maity y col. (15) pero difiere del reportado por otros autores que observaron la mayor S_g para el óxido de composición equimolar (formulación similar a la muestra ZT6040) tanto en el caso de materiales preparados por coprecipitación de TiCl₄ y ZrCl₄ en medio básico (pH=9) (131), o por cohidrólisis de una mezcla de Zr(NO₃)₄ y Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (129). Esto podría deberse a que al igual que en el presente caso, Lahousse y col. (57) emplearon una metodología sol-gel con *n*-propóxidos de Ti y Zr disueltos en isopropanol como precursores, realizando la hidrólisis a temperatura baja (ambiente). A estas condiciones en donde la energía para efectuar las reacciones estaría limitada podría obtenerse una matriz mixta más homogénea ya que disminuiría la diferencia en las velocidades de hidrólisis y condensación de las especies de Ti y Zr. Luego de la condensación los componentes estarían en mayor interacción impidiendo el sinterizado rápido que durante tratamientos térmicos a alta temperatura caracteriza tanto a la titania (39) como a la zirconia (119). Se retardaría de este modo el crecimiento de cristales obteniéndose así un material binario de alta área específica. Esta propiedad es altamente deseable en soportes para catalizadores de hidrot ratamiento ya que abre la posibilidad de impregnar una mayor cantidad de fase activa (sulfuro de molibdeno). En el caso de materiales mixtos ricos en cualquiera de los óxidos simples TiO₂ o ZrO₂ su menor área específica luego de la calcinación a 500 °C se explicaría considerando que aunque la interacción entre componentes frenaría el crecimiento de partícula la influencia dominante sería la del óxido mayoritario resultando en un sinterizado más pronunciado que en el caso de las muestras de composición cercana a la equimolar. En este caso, la concentración de “dopante” (segundo óxido) no sería suficiente para disminuir la velocidad de sinterizado.

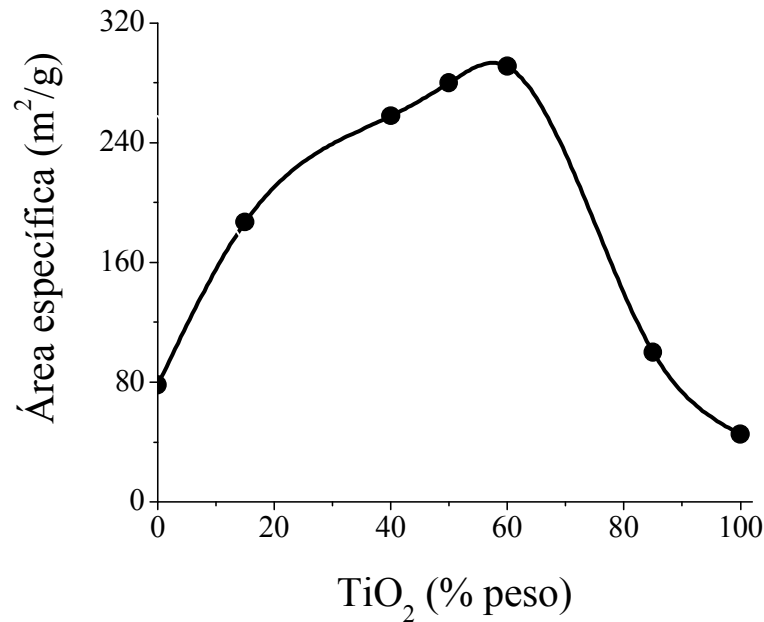


Fig. 4.17.- Efecto de la composición sobre el área específica de óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ sol-gel ($h = 20$, $a = 0.05$) calcinados a 500 °C.

El efecto de la composición sobre la estabilidad térmica de los materiales se muestra en la Fig. 4.18. En el intervalo de temperaturas de 300-500 °C, el material equimolar (ZT6040A) presenta mayor estabilidad que el sólido rico en TiO₂ (ZT1585A) ya que su pérdida de área específica es de 20% mientras que la de este último es de 60%. No obstante, la tendencia cambia luego del tratamiento a mayor severidad siendo similar el S_g de ambas muestras calcinadas a 700 °C. También se observa que el sinterizado del material equimolar es masivo luego de la calcinación a 800 °C ($S_g = 5 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_p = 0.14 \text{ m}^2/\text{g}$). Esto probablemente se deba a que el óxido mixto está constituido de partículas de menor tamaño que el material rico en TiO₂ siendo esta característica la que le imparte su mayor área específica. Sin embargo, debido a tal propiedad, estas partículas poseerían mayor energía superficial (por lo que tienden a aglomerarse durante el tratamiento a alta temperatura) lo que podría conducir a sinterizado rápido, una vez que se proporcionara la suficiente energía mediante calcinación a condiciones muy severas.

El efecto de este exceso de energía libre parece ser más importante que los debidos a las propiedades intrínsecas de los óxidos componentes. En este sentido, la temperatura de Huttig ($0.3 \times T_m$, donde T_m es la temperatura de fusión) a la cual los átomos superficiales poseen suficiente energía para vencer fuerzas cristalinas superficiales, difundir y empezar a unirse a otras partículas es de aproximadamente 633.9 y 896.4 °C, para TiO₂ y ZrO₂, respectivamente (118), mayores a aquella a la cual el crecimiento de partícula de ZT6040A empieza de manera importante ($\sim 500 \text{ °C}$).

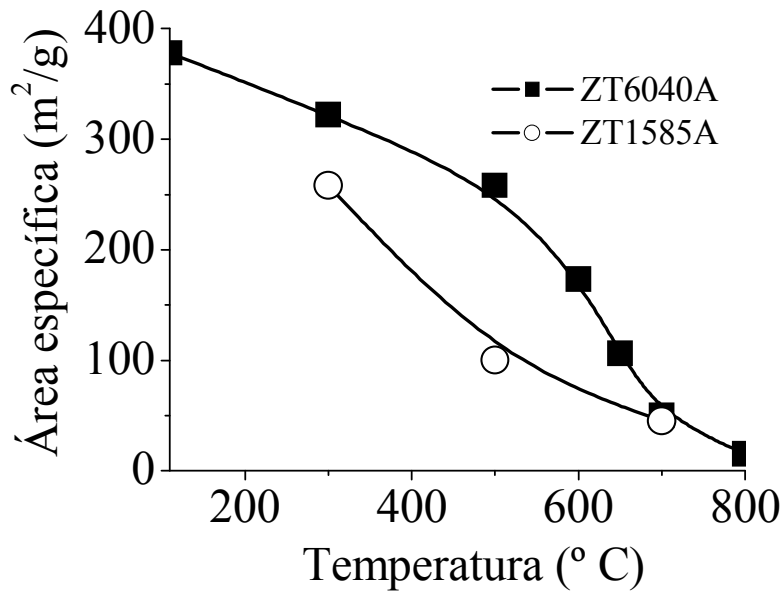


Fig. 4.18.- Efecto de la composición sobre la estabilidad térmica de ZT6040 y ZT1585 sol-gel con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$). $T_c=500$ °C.

Las isotermas de adsorción de N₂ de los materiales mixtos calcinados preparados con HNO₃ y calcinados a 500 °C se muestran en las Fig. 4.19 y 4.20. Las curvas pertenecientes al material rico en TiO₂ (ZT1585A) son muy semejantes a la propia del óxido simple correspondiente (isoterma tipo IV según la clasificación BDDT (123)) pero con mayor volumen poroso. La isoterma presenta histéresis tipo E, según clasificación de de Boer (125) sugiriendo poros en forma de botella de tinta probablemente formados por aglomeración de pequeñas partículas esféricas. Por otro lado, la forma de la de ZT4060A caracteriza a un material de mayor área en donde la histéresis de desorción se desplaza a menores presiones relativas indicando la presencia de poros de menor tamaño. El perfil de la curva es enteramente similar al reportado previamente para ZrO₂-TiO₂ sol-gel equimolar preparado a partir de *n*-propóxidos en presencia de agente complejante (132).

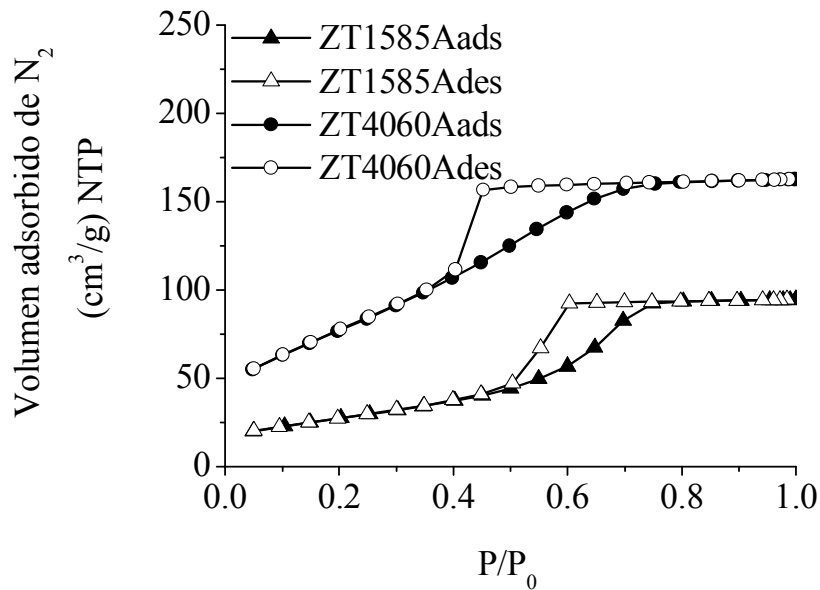


Fig. 4.19.- Isotermas de adsorción de ZT1585 y ZT4060 sol-gel con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$). $T_c = 500$ °C.

Para ZT6040A la isoterma es del tipo IV con histéresis tipo I (IUPAC) sugiriendo poros en un amplio intervalo de tamaños. El perfil de la curva es parecido al reportado (132) para TiO₂-SiO₂ sol-gel equimolar preparado a partir de tetrabutóxido de titanio y tetraetil ortosilicato. La isoterma de ZT8515A es semejante a la del material ZT4060A (Fig. 4.20) pero con menor volumen poroso.

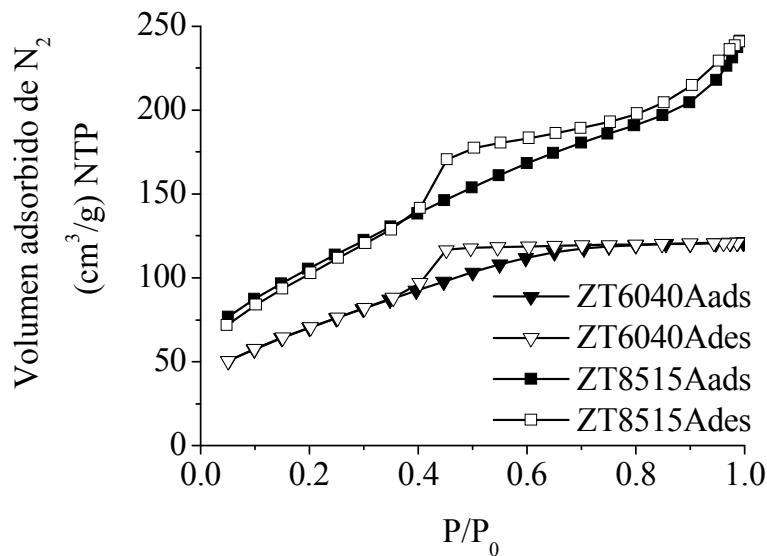


Fig. 4.20.- Isotermas de adsorción de ZT6040 y ZT8515 sol-gel con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$). $T_c = 500$ ° C.

La distribución de poros muestra un máximo en la frontera micro-mesoporosa para el material equimolar ZT6040A (Fig. 4.21) coincidiendo con lo reportado por otros autores (15, 18, 19). Esta característica es considerada como una limitante para su aplicación práctica como soporte para catalizadores de hidrotratamiento (19) debido a que el tamaño pequeño de los poros puede repercutir en su rápido taponamiento por depósitos carbonosos (19). Para ZT8515A se observa cierta contribución a diámetros correspondientes a macroporos (diámetro > 50 nm). Esto parece ser un efecto del alto contenido de ZrO_2 en esta muestra ya que se sugiere la existencia de aglomerados de partículas sólidas quizá originados en una condensación no homogénea semejante a la registrada para el óxido de circonio, en donde se observan poros en un muy amplio intervalo de tamaños (Fig. 4.7) De entre las formulaciones mixtas ZT1585A fue la que presentó poros de mayores dimensiones con un máximo en el intervalo de 5-8 nm. La presencia de ZrO_2 en concentración moderada (15% en peso) produce un incremento notable en los poros en comparación con los que presenta TiO_2 (Fig. 4.14), sin afectar su tamaño. Este tamaño de poro se sitúa dentro del intervalo reportado como óptimo para catalizadores aplicables al hidrotratamiento de cortes medios (diesel) (133). Por tanto, ZT1585A parece ser un sólido atractivo aunque debe tomarse en cuenta el inconveniente de su baja área específica (Fig. 4.17).

Se observa que conforme el contenido de ZrO_2 aumenta, el tamaño de poro de los óxidos mixtos tiende a disminuir, sugiriendo la formación de partículas sólidas de menor tamaño debido a la ya mencionada interacción entre los óxidos componentes. Una tendencia similar ha sido reportada por Mao y col. (134).

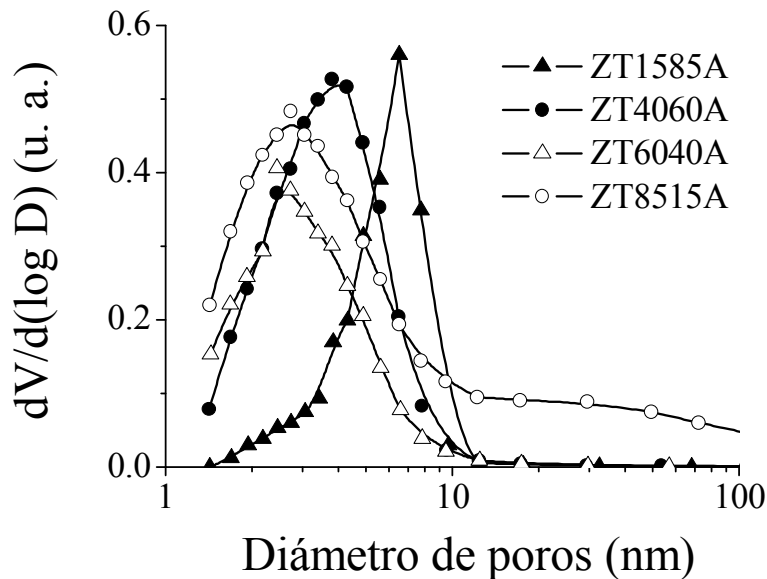


Fig. 4.21.- Efecto de la composición sobre la distribución de poros de los óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 sol-gel preparados con HNO_3 ($h = 20$, $a = 0.05$), $T_c = 500$ °C.

En la Fig. 4.22 se observan los cambios en la distribución porosa que experimenta el óxido mixto equimolar. El efecto del crecimiento de partícula por sinterizado resulta en desplazamiento paulatino en el perfil de la curva. Se observan microporos (diámetro < 2.5 nm) en las muestras calcinadas a temperatura ≤ 500 °C. Se registra un importante cambio en el perfil en el intervalo 600-700 °C, región donde también se incrementó la pérdida de área por crecimiento de partícula (Fig. 4.18).

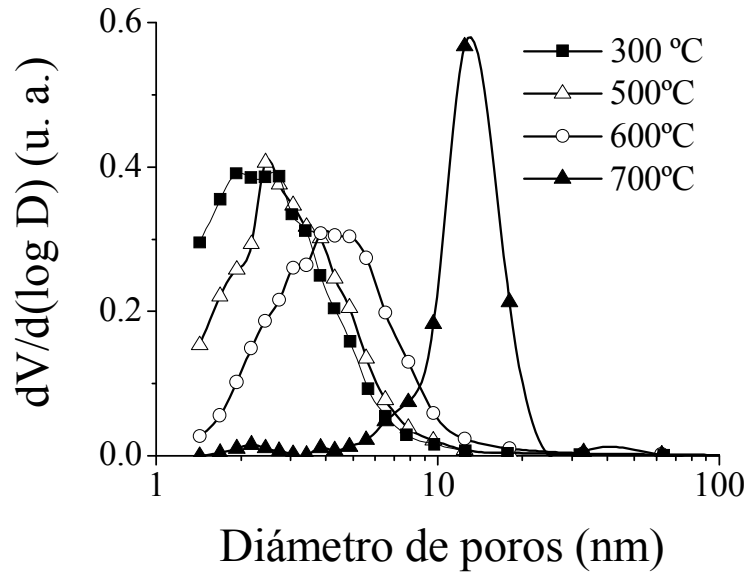


Fig. 4.22.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la distribución del óxido mixto de ZrO₂-TiO₂ equimolar ZT6040 preparado con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$).

En el caso de ZT1585A calcinado a 300 °C, se observa distribución porosa centrada en la frontera micro-mesoporosa se desplaza a la región de 5-8 nm luego el tratamiento a 500 C. El sinterizado del material se refleja en corrimiento del perfil de la curva a mayores diámetros centrándose el máximo a ~ 20 nm (sólido calcinado a 700 °C). Inclusive se observa una pequeña contribución en la región macroporosa (Fig. 4.23).

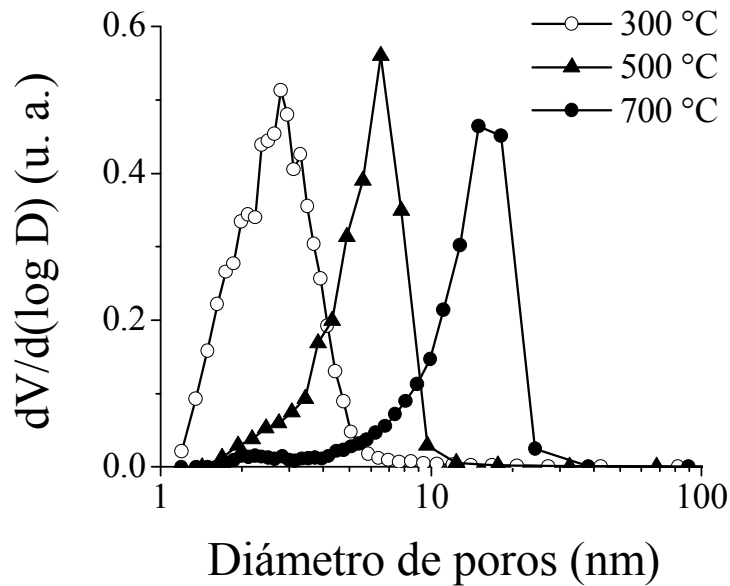


Fig. 4.23.- Efecto de la temperatura de calcinación sobre la distribución del óxido mixto ZT1585 preparado con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$).

4.1.2.1.2.- Determinación de Microporosidad en Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂

La microporosidad depende de varios factores, destacando la composición y la temperatura de calcinación del sólido. En las Figuras 4.24 y 4.25 se observan las curvas correspondientes al soporte equimolar (ZT6040A) y al ZT1585A, respectivamente, para materiales calcinados a distintas temperaturas.

Estas gráficas de espesor de la capa de N₂ adsorbido (t) vs. volumen adsorbido brindan información sobre la microporosidad de las muestras analizadas (ver Apéndice IV). Para la determinación de las gráficas de las Fig 4.24 y 4.25 se empleó la fórmula propuesta por de Boer (135) para el cálculo de t . De la primera de ellas, la curva correspondiente al óxido mixto de composición equimolar calcinado a 300 °C exhibe disminución en la pendiente a $t \sim 0.5$ nm. Esto es indicativo del máximo volumen adsorbido, no existiendo poros de mayor tamaño que los que se llenan a la presión relativa empleada para el cálculo del mencionado valor de t . Los poros presentes en la muestra calcinada a 500 °C este caso son de mayores dimensiones que los observados para el sólido tratado a 300 °C al localizarse la disminución en la pendiente para $t \sim 0.65$ nm formada a una presión relativa mayor, y por ende, relacionada a poros de mayor diámetro. El crecimiento de partícula por sinterizado (con el consecuente aumento en el tamaño de poros) resulta evidente para la muestra

calcinada a condiciones más severas, dado que no se observa disminución de la pendiente de la curva en el intervalo de t graficado. El volumen de N₂ adsorbido decrece paulatinamente conforme aumenta la temperatura de calcinación. La ordenada al origen de las rectas trazadas proporciona el volumen de gas adsorbido en microporos. Aún cuando en la Fig. 4.21 se observan poros en la frontera micro-mesoporosa para el sólido tratado a 300 °C, la “ t -plot” para este material indica que la contribución microporosa al volumen total es insignificante.

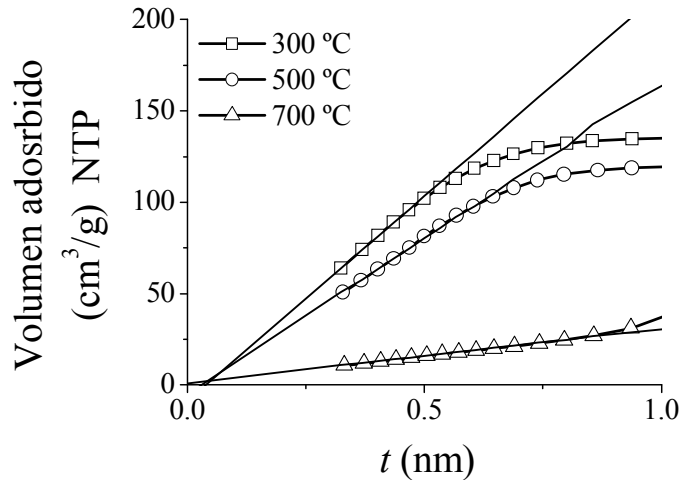


Fig. 4.24.- “ t -plot” de ZT6040 sintetizado con HNO₃, $h=20$ y $a=0.05$, calcinado a diferentes temperaturas.

En lo referente al óxido mixto rico en TiO₂ (ZT1585), Fig. 4.25, cuando la muestra se calcina a 300 °C, se registra disminución de la pendiente a un valor de t similar al cual la muestra tratada a 500 °C ya no adsorbe más N₂. Ello sugiere poros de tamaño semejante. La notable disminución en el volumen de N₂ adsorbido luego del tratamiento a 700 °C se relaciona con el colapso de la estructura porosa de los materiales, Fig. 4.18. La desviación del comportamiento lineal de la curva de volumen adsorbido para la muestra calcinada a 300 °C, caracterizada por una inflexión hacia arriba se relaciona a la condensación de N₂ en meso y macroporos (135). Al igual que en el caso de ZT6040A, la microporosidad de los sólidos tratados a diferentes condiciones es despreciable. De este modo, todo el volumen se origina en micro y mesoporos.

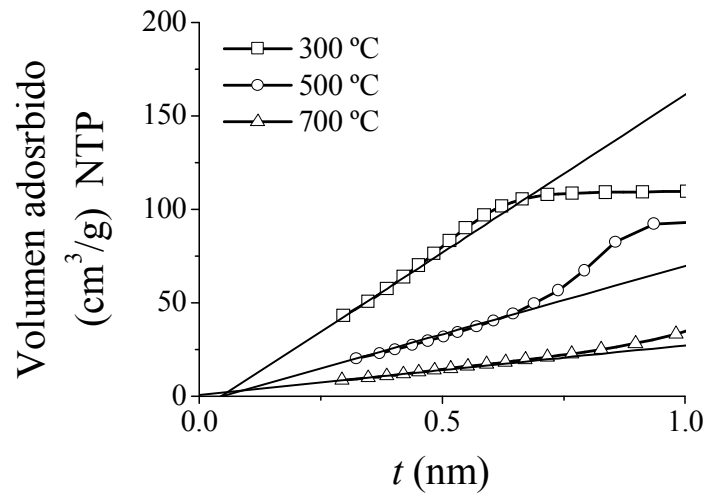


Fig. 4.25.- “t-plot” para ZT1585 sol-gel sintetizado con HNO₃, $h=20$ y $a=0.05$ calcinado a diferentes temperaturas.

4.1.2.1.3.- Efecto de la Variación de la Relación de Hidrólisis (agua/alcóxido)

En búsqueda de materiales que combinen alta área específica y diámetro de poro grande, se ensayó el aumento en la relación H₂O/alcóxido (h) de 20 a 30. De la Fig. 4. 25 se observa que el incremento en h resulta en mayor cantidad de mesoporos, desplazándose el máximo de la DTP del óxido mixto equimolar desde 2-4 nm a 3-6 nm.

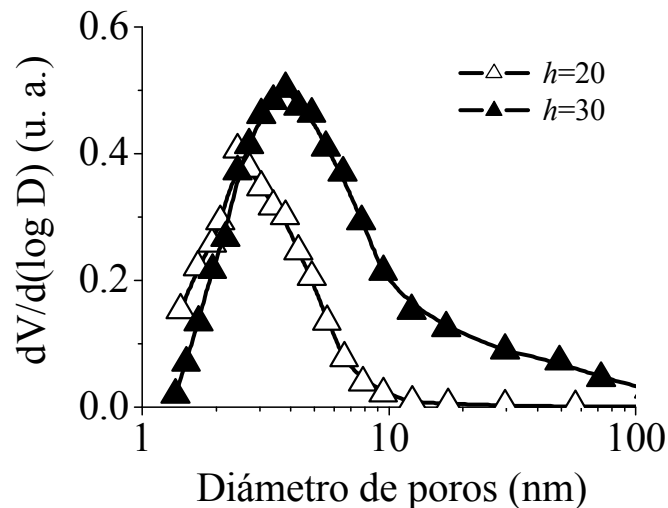


Fig. 4.26.- Efecto del incremento en la relación molar H₂O/alcóxido (h) sobre la distribución porosa del óxido equimolar preparado con HNO₃ y calcinado a 500 °C ($a=0.05$).

Aparentemente, el incremento de h promueve la formación de partículas más grandes lo cual sugiere que las reacciones de condensación se promueven, en acuerdo con lo observado por Ward y Ko (119) durante la síntesis de aerogeles de ZrO₂. Estos autores también determinaron que a mayor relación de hidrólisis la cantidad de grupos M-OH se incrementa. Estas especies reaccionan por sustitución nucleofílica durante la condensación. Los electrones del átomo de oxígeno (del M-OH) atacan al átomo metálico de otro M-OH o de un grupo M-OR (R=grupo alquilo). De este modo, se forma un enlace M-O-M, produciendo una molécula de agua o alcohol, según el caso. Para el material mixto preparado con $h=30$ debido al exceso de agua la condensación podría no ser homogénea conduciendo a la formación de partículas de tamaño no uniforme, resultando en distribución de tamaño de poro mucho más amplia que cuando se usó $h = 20$.

Aparentemente, el incremento de h promueve la formación de partículas más grandes lo cual sugiere que las reacciones de condensación se promueven, en acuerdo con lo observado por Ward y Ko (119) durante la síntesis de aerogeles de ZrO₂. Estos autores también determinaron que a mayor relación de hidrólisis la cantidad de grupos M-OH se incrementa. Estas especies reaccionan por sustitución nucleofílica durante la condensación. Los electrones del átomo de oxígeno (del M-OH) atacan al átomo metálico de otro M-OH o de un grupo M-OR (R=grupo alquilo). De este modo, se forma un enlace M-O-M, produciendo una molécula de agua o alcohol, según el caso. Para el material mixto preparado con $h=30$ debido al exceso de agua la condensación podría no ser homogénea conduciendo a la formación de partículas de tamaño no uniforme, resultando en distribución de tamaño de poro mucho más amplia que cuando se usó $h = 20$.

4.1.2.1.4.- Efecto del Aditivo de Síntesis

Siguiendo con el objetivo de obtener materiales mixtos de textura optimizada, se estudió el efecto de distintos aditivos de síntesis sobre las propiedades texturales del óxido mixto de composición equimolar ZT6040 preparado por sol-gel a ~ 0 °C. Lo anterior se basó en estudios reportado en literatura (20) en donde se muestra la gran influencia que la naturaleza de estos agentes puede ejercer sobre la textura de otros sistemas de óxidos mixtos. Los agentes utilizados fueron:

HNO₃: catalizador de hidrólisis

NH₄OH: catalizador de condensación

CH₃COOH: aditivo complejante

Para la identificación de las muestras se asignó una letra según el aditivo utilizado: A para HNO₃, B para NH₄OH y C para CH₃COOH.

Se incrementó la relación a (aditivo/alcóxido) de 0.05 a 0.2 para ver su efecto sobre la textura del material mixto final. De la Tabla 4.2, Fig. 4.17 y Fig. 4.21, se observa que este parámetro no tuvo efecto importante sobre la distribución porosa del óxido mixto estudiado. La comparación entre la influencia de aditivos de distinta naturaleza se realizó con muestras sintetizadas con $a=0.2$. La adición del catalizador de condensación produjo un material con área específica 20 % mayor que el material sintetizado con el catalizador de hidrólisis (Tabla 4.2). En el caso del sólido sintetizado con aditivo complejante el área específica fue ligeramente menor (10 %) que para la síntesis con el agente ácido. En cuanto al efecto de los distintos aditivos sobre la distribución porosa (Fig. 4.26) de los óxidos equimolares, se observa que el agente básico promueve un aumento notable en el volumen poroso (Tabla 4.2) debido a una alta proporción de poros de gran tamaño ($D_p > 10$ nm, Fig. 4.27). Efectos similares originados en el uso de aditivo alcalino (NH₄OH) se han reportado previamente para otros sistemas de óxidos mixtos (20). La utilización de CH₃COOH (agente complejante) durante la síntesis de sólidos equimolares resulta en la formación de partículas pequeñas de distribución de tamaños de poro más estrecha, reflejándose esto en el perfil de su distribución porosa.

Tabla 4.2.- Efecto del aditivo de síntesis sobre el área específica del óxido mixto ZT6040 sol-gel preparado a 0 °C ($\alpha=0.05$) y calcinado a 500 °C.

Aditivo	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)
HNO ₃	258	0.18
NH ₄ OH	322	0.36
CH ₃ COOH	230	0.20

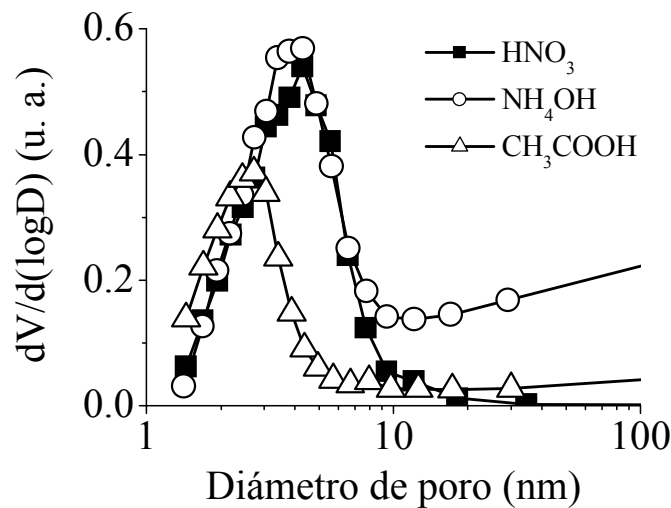


Fig. 4.27.- Efecto del aditivo de síntesis sobre la distribución de poros de ZrO₂-TiO₂ sol-gel (ZT6040) calcinado a 500 °C ($h=20$, $\alpha=0.2$).

A diferencia de lo observado para óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ preparados vía sol-gel (20), la estabilidad térmica del sistema ZrO₂-TiO₂ en el intervalo de 500 a 600 °C no mejora por la adición del agente básico en comparación a la formulación preparada con HNO₃, Fig. 4.28.

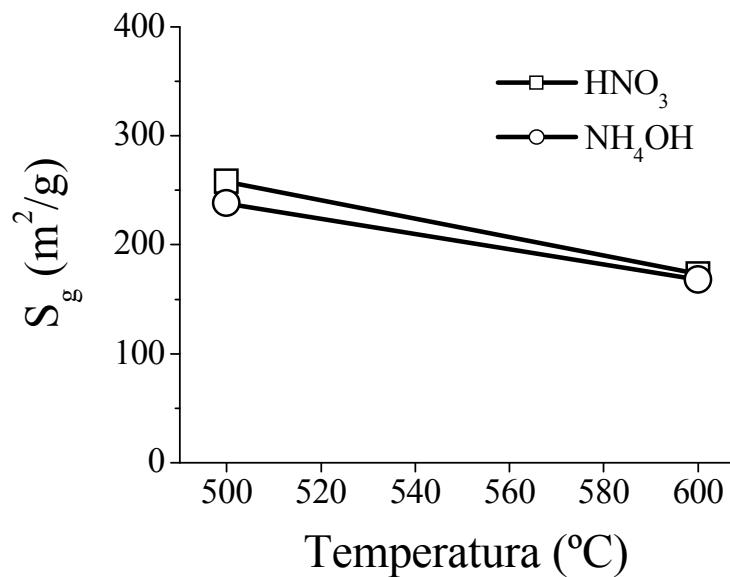


Fig. 4.28.- Efecto del aditivo de síntesis sobre la estabilidad térmica del óxido equimolar calcinado a diferentes temperaturas ($h=20$, $a=0.2$).

En la Fig. 4.29 se aprecia que el aditivo básico promueve distribución de poros bimodal para el material ZT1585. El máximo que se observa para ZT1585B en la región de poros de diámetro pequeño ($10 \text{ nm} < D_p$) es más estrecho y se desplaza a menores diámetros, en comparación con el del sólido preparado con aditivo ácido. El segundo máximo aparece en el intervalo de 20-40 nm. Estos resultados pueden explicarse considerando que mientras que el HNO₃ acelera la hidrólisis, el NH₄OH lo hace con la condensación (94). En medio alcalino, el crecimiento de las cadenas poliméricas durante esta etapa se orienta a la parte media produciéndose geles con alto grado de entrecruzamiento dando como resultado partículas voluminosas con grandes espacios interpartícula que aumentan el volumen poroso. Por otra parte, la complejación entre los acetatos y los átomos metálicos (Ti y Zr) modifica la funcionalidad de los alcóxidos precursores, definida ésta como el número de ligandos susceptibles a ser removidos durante el proceso de formación del gel (94). La alta estabilidad de los enlaces entre los ligandos acetoxi terminales y los átomos metálicos impide el crecimiento de grandes micelas, formándose cadenas cortas que resultan en partículas pequeñas y de distribución de tamaño homogénea (94). La morfología de estas partículas se reflejaría en la distribución de poros estrecha y desplazada a diámetros pequeños, tal como se observa en la Fig. 4.27 para el óxido mixto preparado con CH₃COOH.

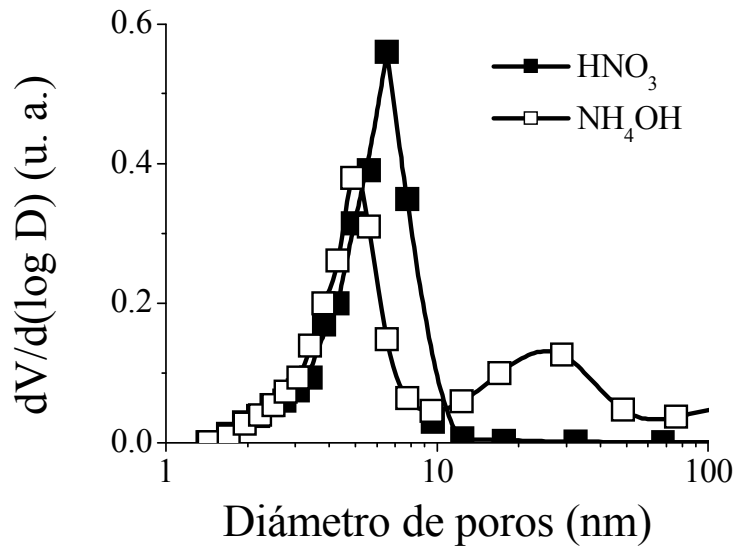


Fig. 4.29.- Efecto del aditivo de síntesis sobre la distribución de poros de ZrO₂-TiO₂ sol-gel (ZT1585) calcinado a 300 °C ($h=20$, $a=0.05$).

Los cambios en la textura de los óxidos mixtos obtenidos al variar diversos parámetros de síntesis se resume en la Tabla 4.3. Aunque el uso del agente básico promueve mayor volumen poroso para las formulaciones ricas en titania (ZT1585, Filas 12-14) su área específica prácticamente no se altera en función del aditivo empleado. Caso contrario, para el óxido equimolar (ZT6040) al utilizarse el catalizador de condensación (NH₄OH) en lugar del de hidrólisis (muestras con $a=0.2$ y $h=30$) el área específica aumenta ligeramente (~10%) en tanto que el volumen poroso se duplica (Filas 5 y 8). Asimismo, el incremento en la relación HNO₃/alcóxido de 0.05 a 0.2 provoca una pequeña disminución en el área específica de dicha formulación y un decremento importante en su V_p (Filas 4 y 5). Un inconveniente de aumentar la cantidad de agente ácido radica en que se pueden alcanzar condiciones explosivas durante la calcinación de los alcogeles, probablemente debido a la presión generada por la eventual vaporización del disolvente ocluido en la matriz sólida (38). En nuestro caso, al emplearse cantidades menores de ácido nítrico, se evitaron los problemas ya mencionados quizá debido a la formación de una matriz sólida más abierta y porosa (Filas 4 y 5, Tabla 4.3). Esto podría originarse en la relación existente entre la cantidad de ácido nítrico añadido y la velocidad de las reacciones de condensación (119). en este caso la condensación se llevaría a cabo con especies parcialmente hidrolizadas en donde podrían permanecer grupos alcóxido sin reaccionar. La eliminación de estos grupos durante la calcinación dejaría un mayor número de espacios vacíos lo que se reflejaría en mayor porosidad.

El incremento en la relación NH₄OH/alcóxido de 0.05 a 0.2 (muestras con $h=30$) resulta en un aumento de 30% en el S_g y el V_p se duplica (Filas 7 y 8). Este último valor de volumen poroso (0.56 cm³/g) es similar al valor máximo reportado (69) para este parámetro,

para sólidos de composición y área específica semejante preparados por precipitación a pH básico controlado por descomposición térmica de urea.

Tabla 4.3.- Efecto de la composición, del aditivo de síntesis (A: HNO₃, B: NH₄OH, C: CH₃COOH) y del incremento en las relaciones molares H₂O/alc. (*h*) y aditivo/alc. (*a*) sobre las propiedades texturales de ZrO₂-TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C.

Fila	Óxido	<i>a</i> (mol adit/mol alc.)	<i>h</i> (mol adit./mol alc.)	S _g (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)
1	ZA	0.05	20	78	0.26
2	ZT8515A	0.05	20	187	0.37
3	ZT6040A	0.05	20	258	0.18
4	ZT6040A	0.05	30	304	0.40
5	ZT6040A	0.20	30	272	0.26
6	ZT6040B	0.05	20	322	0.36
7	ZT6040B	0.05	30	240	0.28
8	ZT6040B	0.20	30	307	0.56
9	ZT6040C	0.20	30	230	0.20
10	ZT5050A	0.05	20	280	0.22
11	ZT4060A	0.05	20	291	0.25
12	ZT1585A	0.05	20	100	0.14
13	ZT1585B	0.05	20	97	0.20
14	ZT1585B	0.05	30	94	0.20
15	TA	0.05	20	45	0.06

4.1.2.2.- Efecto de Parámetros de Síntesis Sobre las Propiedades Estructurales de Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂.

4.1.2.2.1.- Difracción de rayos X

En la Fig. 4.30 se observa la evolución térmica del sólido equimolar, ZT6040A (*h*=20, *a*=0.05), calcinado a diferentes temperaturas. A 120 y 500 °C se observa microcristalinidad, no registrándose señales propias de ninguna fase de TiO₂ o ZrO₂. Sólo se registra una señal muy ancha, probablemente relacionada con cristalización incipiente a ZrTiO₄.

La cristalización a ZrTiO₄ (JCPDD: 7-0290), se observa en el material calcinado a 700 ° C. La transformación desde una matriz amorfa a una cristalina produce una drástica pérdida en propiedades texturales (Fig. 4.18), indicando que el aumento en las dimensiones de los cristales redonda en mayor tamaño de partículas. La intensidad del ruido de fondo sugiere presencia de cierta cantidad de microcristales.

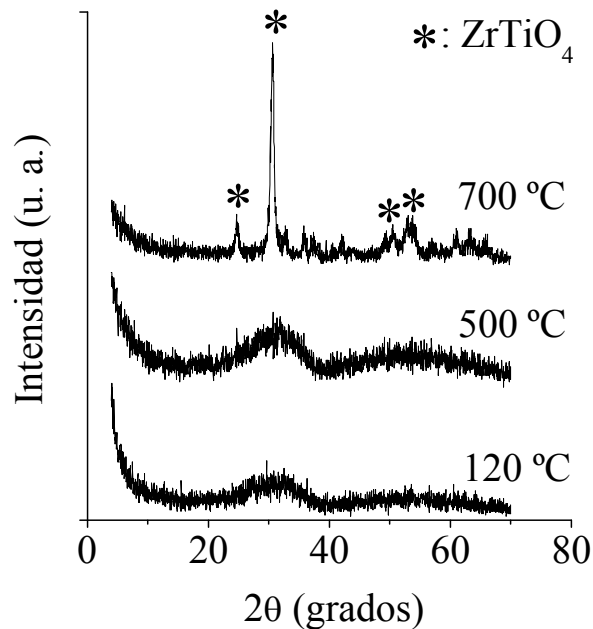


Fig. 4.30.- Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el óxido equimolar (ZT6040) preparado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$).

Por su parte, el patrón del óxido ZT1585A tratado a 120 °C muestra amorficidad para luego transformarse al correspondiente a la fase anatasa (JCPDD: 21-1272), luego de la calcinación a 500 °C, Fig. 4.31. Al incrementarse la severidad del tratamiento (700 °C) la estructura permanece sin cambios importantes. No obstante, se registra crecimiento de cristal relacionado con la presencia de señales más angostas y disminución de ruido de fondo. Este incremento en el tamaño de cristal se relaciona a la pérdida de área específica observada en la Fig. 4.18. Esto difiere de lo observado para TiO₂ sol-gel preparado a condiciones similares el cual bajo tratamientos severos se transforma a rutilo o a una mezcla anatasa-rutilo con alta proporción del último (39). Este impedimento al cambio de fase sugiere fuerte interacción entre los óxidos componentes la cual limitaría la difusión en estado sólido a través de la cual se daría el crecimiento de cristal. En la misma línea, Weissman y col. (14) consideran que la resistencia al sinterizado de los sistemas mixtos ZrO₂-TiO₂ se relaciona a la presencia de heteroenlaces Zr-O-Ti formados durante la condensación de precursores alcóxido parcialmente hidrolizados.

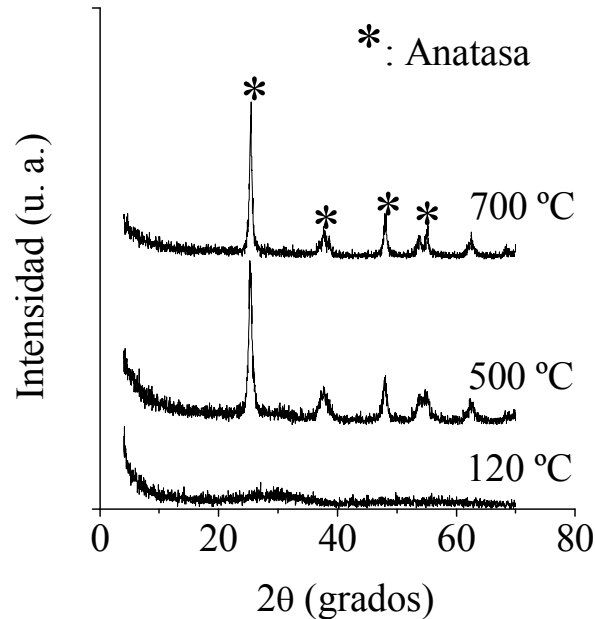


Fig. 4.31.- Evolución de fases cristalinas con la temperatura de calcinación para el óxido rico en TiO₂ (ZT1585) preparado con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$).

De los análisis por función de distribución radial de las muestras de óxidos mixtos (preparados con HNO₃, $h=20$, $a=0.05$) calcinadas a 500 °C mostrados en la Fig. 4.32, para los óxidos mixtos se aprecia que la señal a ~ 1.93 Å, característica del enlace Ti-O en la primera esfera de coordinación (93), se desplaza a 2.05, 2.06 y 2.08 Å, valor similar al del enlace Zr-O (2.09 Å) para el óxido en fase monoclinica (114) o tetragonal (115), conforme el contenido de ZrO₂ se incrementa. El pico a ~ 2.96 (Ti-Ti, (93)) desaparece mientras que se observa una señal a ~ 3.41 , 3.39, y de nuevo a 3.39 Å para ZT4060A, ZT6040A y ZT8515A, respectivamente, y que podría relacionarse a la observada a 3.45 Å para Zr-Zr en ZrO₂ monoclinica (114) o al Ti-Ti (3.08 Å) en fase anatasa (93). Para todas las muestras mixtas los picos desaparecen para distancias mayores a 4 Å, lo cual sugiere alta interacción entre los componentes al no observarse las señales correspondientes a distancias atómicas relacionadas a arreglos definidos de alguna fase de ZrO₂ o de TiO₂.

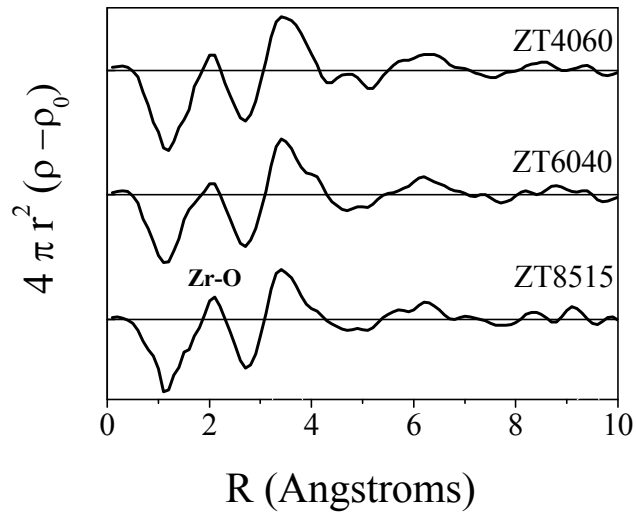
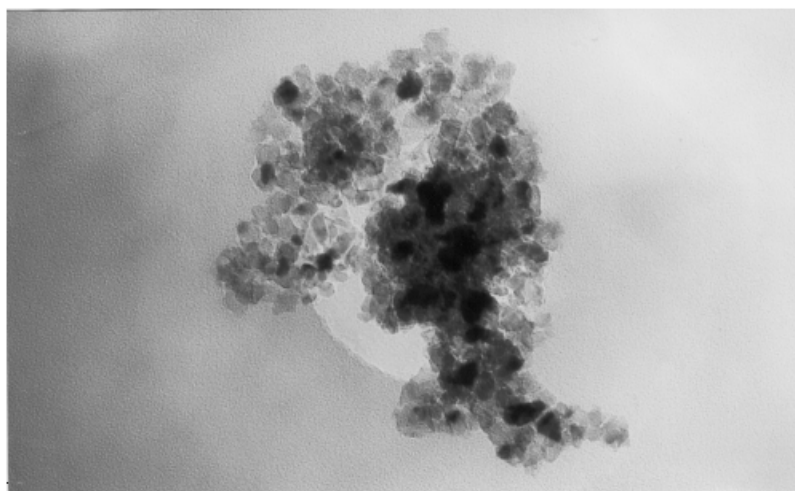


Fig. 4.32.- Función de distribución radial de óxidos mixtos de ZrO₂-TiO₂ sintetizados con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$).

4.1.2.2.2.- Efecto de la Temperatura de Calcinación Sobre la Estructura de Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂

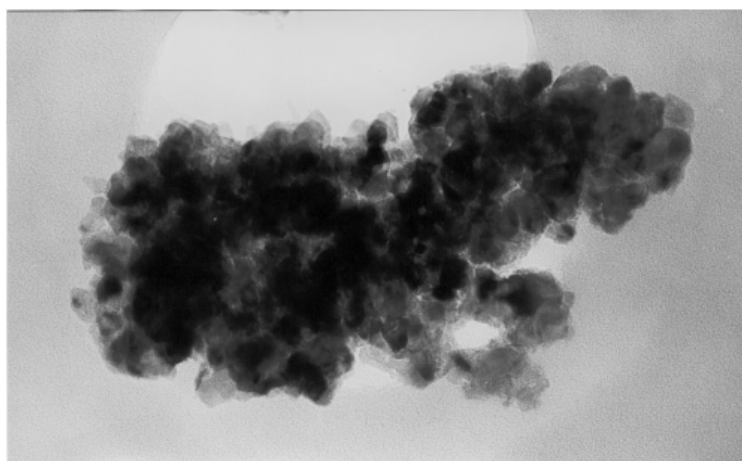
Tomando en cuenta que el óxido mixto ZT1585A presentó estructura tipo anatasa (Fig. 4.31) se efectuó un estudio más detallado de los cambios que en tal arreglo atómico se dieron como consecuencia de la incorporación de ZrO₂. En este caso, la caracterización se efectuó por microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia UV-Vis y refinamiento de estructura por método Rietveld. Estos resultados se presentan y discuten a continuación.

La morfología del óxido mixto ZT1585A calcinado a distintas temperaturas (500 y 700 °C, Fig. 4.33 y 4.34, respectivamente) correspondió a aglomerados de partículas facetadas redondeadas o poliédricas de tamaño uniforme (~16.7 nm) constituidas por cristales de anatasa (Fig. 4.31). Al incrementarse la temperatura de calcinación ocurre el sinterizado del material resultando en partículas de mayor tamaño (~25.8 nm). Este crecimiento de partículas es el responsable de la pérdida en S_g del material luego del tratamiento mencionado (Fig. 4.18).



→ 25 nm

Fig. 4.33.- Micrografía TEM de ZT1585A ($h=20$, $a=0.05$) calcinado a 500 °C.



→ 25 nm

Fig. 4.34.- Micrografía TEM de ZT1585A ($h=20$, $a=0.05$) calcinado a 700 °C.

En la Fig. 4.35 se observan los espectros UV-vis del óxido mixto ZT1585A calcinado a distintas temperaturas. En ambos casos, la posición de la banda de absorción es semejante a la observada para TiO₂ anatasa (Fig. 4.16). No obstante, el valor de la energía de brecha se modifica en ambos materiales (3.3 y 3.24 eV para muestras calcinadas a 500 y 700 °C, respectivamente) con respecto al determinado para titania tratada a la primera temperatura (3.11 eV). Considerando que la energía de brecha en un semiconductor es la diferencia energética entre las bandas de conducción y de valencia su aumento implicaría un incremento en esta última (136).

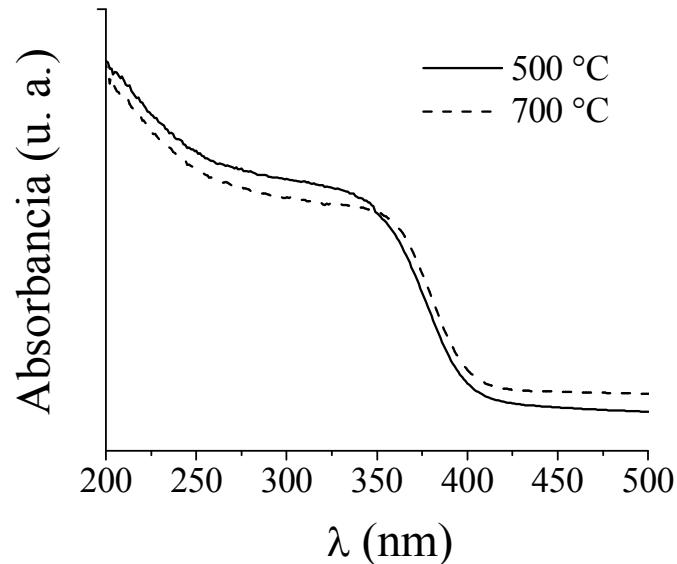


Fig. 4.35.- Espectro UV-Vis de ZT1585A sol-gel a 0 °C con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 y 700 °C.

La incorporación de Zr⁴⁺ en la estructura anatasa resultó en energía de brecha incrementada. Otros autores también han encontrado energías de brecha mayores en soluciones sólidas de titania (Ti_{1-x}Sn_xO₂) que en el óxido puro (136). De acuerdo a Chen y col. (102) esto podría deberse a la influencia del carácter aislante de la zirconia, generándose nuevos niveles de energía debido a la estrecha interacción entre los componentes. Sin embargo, a tratamiento más severo la energía de brecha disminuyó, sin llegar al correspondiente del óxido simple. Anderson y Bard (137) registraron fenómenos muy similares a los aquí observados en muestras de óxidos mixtos TiO₂/SiO₂ (75/25) sol-gel. Para titania sola calcinada a 500 °C determinaron una energía de 3.15 eV en tanto que para el óxido mixto tratado a condiciones similares aquella se incrementó a 3.4 eV, para luego disminuir a 3.3 eV al ser calcinada a 700 °C. Ellos atribuyeron el corrimiento a mayor energía a efectos cuánticos relacionados a dominios más pequeños de titania. Estas se originarían en el efecto estabilizante al sinterizado debido a la adición del segundo óxido. En nuestro caso, este efecto explicó la obtención de muestras binarias de mayor área que la propia del óxido de titanio sólo (Tablas 4.1 y 4.3). Por el contrario, cuando los componentes de un óxido mixto no interaccionan químicamente no se observa tal incremento en área

específica, tal como concluyen Anderson y Bard (137) al estudiar muestras de TiO₂-Al₂O₃ de distinta composición. Por otro lado, nuestros resultados de microscopía electrónica (Fig. 4.33 y 4.34) y DRX (Fig. 4.31) sugieren que los materiales poseen tamaño de cristal suficientemente grande como para que los mencionados efectos cuánticos, los cuales se manifiestan en cristales menores a 3 nm, pudieran presentar una influencia importante. Por tanto, la propuesta de Chen y col. (102) explicaría con mayor exactitud los fenómenos observados. La magnitud del crecimiento de cristal registrado para ZT1585A al incrementarse la temperatura de calcinación de 500 a 700 °C (de ~16.7 a ~25.8 nm, Fig. 4.33 y 4.34, respectivamente) y la estabilidad de la fase anatasa (Fig. 4.31) apoyan la idea de la estrecha interacción entre los componentes. En este sentido, para muestras TiO₂/SiO₂ (30/70) se ha reportado (137) que el segundo óxido impide la nucleación necesaria para la transformación de fase anatasa-rutilo, habiéndose registrado cristales de ~11 nm luego de la calcinación a 1000 °C, condiciones a las cuales el TiO₂ sólo mostró cristales de rutilo mayores a 100 nm.

Para determinar si la interacción química entre componentes es tan íntima como para formar una solución sólida, se realizó refinamiento de estructura por método Rietveld a partir de los difractogramas de rayos X obtenidos para las muestras calcinadas a 500 y 700 °C. En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros de red determinados (*a*, *b* y *c*) para los materiales mixtos estudiados. Los números entre paréntesis corresponden a las desviaciones estándar las cuales representan la última cifra de variación de un valor. Los datos propios del TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C (anatasa) se incluyen como referencia.

Tabla 4.4.- Parámetros de red de TiO₂ sol-gel y del óxido mixto ZT1585A (5 y 7 se refieren a la T_c=500 ó 700 °C).

Precursor	<i>a</i> = <i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)	V (Å ³)
TiO ₂ -5	0.3790(8)	0.948(2)	136.2
ZT1585A-5	0.37986(6)	0.9559(1)	137.9
ZT1585A-7	0.37981(5)	0.9580(1)	138.2

La integración del catión Zr⁴⁺, de mayor tamaño que el Ti⁴⁺ (0.079 *versus* 0.060 nm, (129)) se refleja en un aumento en el parámetro *c* de la celda unitaria, incrementándose consecuentemente su volumen. Resultados similares (expansión del parámetro *c* mucho mayor que la de *a*) fueron registrados por Daturi y col. (129) para óxidos mixtos de composición similar calcinados a 450 °C concluyendo la formación de una solución sólida. Por su parte, Hirata y col. (138) reportaron un incremento casi lineal en los parámetros *a* y *c*

en función de x (Ti_{1-x}Zr_xO₂). Debe mencionarse, sin embargo, que en este caso la solución sólida se obtuvo por tratamiento térmico a alta temperatura, partiendo de titanía en fase rutilo. Por su parte, la estructura cristalina de la anatasa contiene túneles formados por poliedros donde pueden ser introducidos cationes o aniones mayores que Ti⁴⁺ durante la síntesis de la solución sólida pero no por impregnación (101). El catión dopante (Zr⁴⁺) podría estar ocupando posiciones intersticiales (139, 140) o bien podría sustituir cationes Ti⁴⁺ (141). El intervalo de solubilidad en la red depende del tamaño del ion y de su valencia (101). De la Tabla 4.5, las distancias A₂ y A₅, características del octaedro representativo de titanía anatasa (Fig. 4.35) son las que presentan mayor variación, con respecto a los valores propios del óxido simple. La distancia interatómica A₅ es paralela al eje c , el cual presentó la mayor expansión (Tabla 4.4). Esta deformación sería consecuencia de la introducción de Zr⁴⁺ en la red de titanía. Los resultados anteriores permiten concluir que el método sol-gel empleado permite la obtención de óxidos mixtos en alto grado de interacción química. Finalmente, los tamaños de cristal determinados a partir de datos de difracción de rayos X para los óxidos calcinados a 500 y 700° C fueron de 15.9 y 29 nm, respectivamente, concordando excelentemente con los determinados por microscopía electrónica (~16.7 y ~25.8 nm).

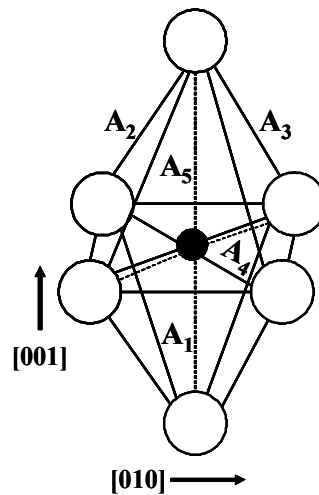


Fig. 4.35.- Octaedro característico de TiO₂ en fase anatasa (101).

Tabla 4.5.- Distancias características del octaedro representativo de la fase anatasa de TiO₂ (Fig. 4.35).

Precursor	A ₁ (nm)	A ₂ (nm)	A ₃ (nm)	A ₄ (nm)	A ₅ (nm)
TiO ₂	0.280	0.245	0.304	0.194	0.197
ZT1585A-5	0.28023(6)	0.2475(1)	0.3051(1)	0.19407(6)	0.1988(1)
ZT1585A-7	0.28041(7)	0.2476(1)	0.3057(1)	0.19414(6)	0.1992(1)

4.1.2.2.3.- Efecto de la Composición sobre la Evolución Térmica de Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂

En los análisis térmicos diferenciales de las muestras de óxidos mixtos preparadas con HNO₃, $a=0.05$ y $h=20$ (Fig. 4.36) se observan endotermicidades centradas a ~ 160 °C relacionándose a la remoción de especies fisisorbidas (agua y/o disolvente). Todas las muestras presentan señales exotérmicas tanto de combustión de residuos orgánicos como de cristalización a distintas fases. Para ZT1585A el pico correspondiente a cristalización a anatasa observado a ~ 427 °C, (Fig. 4.12) se desplaza a mayores temperaturas (~ 524 °C) por adición de un 15% en peso de ZrO₂. La señal exotérmica de baja intensidad a 421 °C sugiere cierto grado de cristalización a anatasa a estas condiciones. Mao y col. (134) asimismo observaron corrimientos de la señal de cristalización a anatasa (~ 450 °C) a mayor temperatura (~ 650 °C) en el caso de óxidos mixtos (Ti/Zr:3/1) preparados por precipitación de cloruros en medio básico. La mayor concentración de circonia en estas muestras ejerció mayor efecto estabilizante sobre la matriz mixta al registrarse un $\Delta T=200$ °C, superior a los ~ 97 °C observados en nuestro caso. Zou y col. (142) también registraron este corrimiento a alta temperatura en óxidos mixtos (Ti/Zr:3/1) preparados por precipitación de nitratos.

La cristalización también se retarda en la muestra ZT8515A por la presencia del segundo óxido (titania), efectuándose en este caso a ~ 600 °C, en lugar de ~ 421 °C como se observó en ZrO₂ sol-gel (Fig. 4.5). Daturi y col. (129) determinaron desplazamientos semejantes, registrando la correspondiente señal exotérmica a 650 °C en óxidos mixtos circonia-titania de composición similar.

En todos los óxidos mixtos la combustión exotérmica de residuos orgánicos fue menos intensa que para TiO₂. Esto podría indicar menor cantidad de grupos alcóxido sin reaccionar en las matrices mixtas, en comparación con el precursor seco de titania sola (Fig. 4.12).

Para ZT6040A, la cristalización a ZrTiO₄ (Fig. 4.30) se relaciona a una intensa exotermicidad (Fig. 4.36) registrada a ~ 700 °C (38, 142). Este fenómeno que sugiere un alto grado de interacción entre los óxidos componentes (143), coincide con la drástica pérdida de S_g la cual disminuye en $\sim 60\%$ en el intervalo de 500-700 °C (Fig. 4.17). La evolución térmica del sólido ZT4060A fue similar a la propia del equimolar por lo que no se le incluyó en la Fig. 4.36. En literatura se reportan diferentes valores para la temperatura de cristalización a ZrTiO₄ dependiendo del método de síntesis empleado. De este modo se han reportado valores de 705 °C para geles preparados por hidrólisis de alcóxidos (144), de 640 °C para óxidos obtenidos por a partir de cloruros (145) y de 500 °C para los obtenidos por mezcla de soles (146), siendo este último el menor valor registrado.

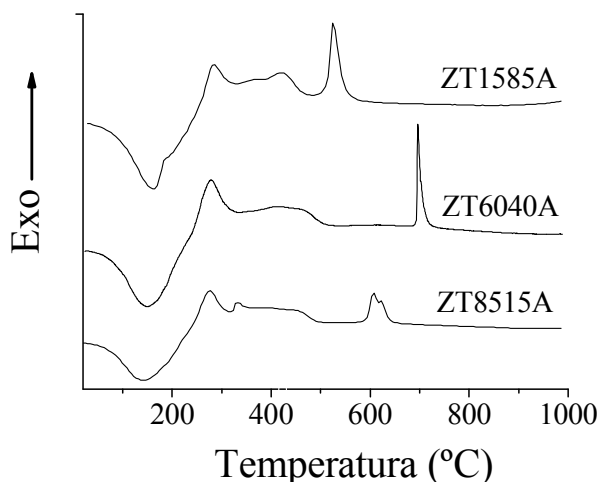


Fig. 4.36.- Análisis térmico diferencial de los óxidos simples y mixtos ZrO₂-TiO₂ sintetizados con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$).

Las curvas TG para los óxidos mixtos estudiados se muestran en la Fig. 4.37. Entre 200 y 300 °C, zona en que se manifiesta combustión de residuos orgánicos la pérdida de peso es mayor para ZT8515A (22 %). A temperaturas superiores todos los materiales mostraron comportamiento similar. Las pérdidas de peso observadas (20-22%) son menores a las reportadas para muestras de ZrO₂-TiO₂ equimolar preparadas por vía no hidrolítica a partir de cloruros o de mezclas de cloruros y alcóxidos (143). Andrianainarivelo y col. (143) consideran que estas variaciones en pérdida de peso pueden deberse principalmente a diferentes grados de condensación y a la naturaleza de los grupos OR- (alcóxido) de los precursores involucrados.

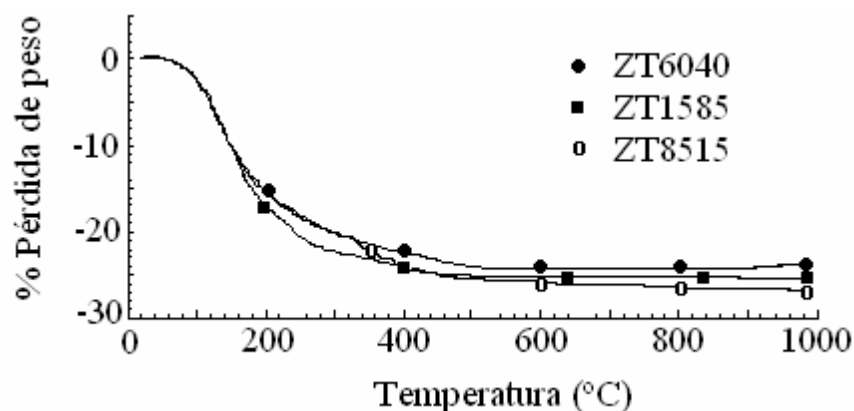


Fig. 4.37.- Análisis termogravimétrico de los óxidos mixtos de ZrO₂-TiO₂ sintetizados con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$).

Se estudió el efecto del tipo de aditivo de síntesis y de la relación molar H₂O/alcóxido (h) sobre la evolución térmica del óxido mixto equimolar. Los resultados se muestran en las Figs. 4.38 y 4.39. Aunque la intensidad de la señal exotérmica debido a la cristalización a ZrTiO₄ es menor para la muestra sintetizada con NH₄OH (implicando menor evolución de energía) para la muestra preparada con HNO₃ la temperatura de cristalización observada es ligeramente menor (~ 704 versus ~ 693 °C) sugiriendo composición más homogénea en esta última. Esto sugeriría que la estructura del óxido amorfo preparado con aditivo ácido debe ser más similar a la de la fase titanato. Considerando que la cristalización a titanato se relaciona al sinterizado masivo del material en cuestión (Fig. 4.18), nuestros sólidos poseen mayor estabilidad térmica que preparaciones de composición similar preparada por coprecipitación con urea (19), en donde la formación del ZrTiO₄ ha sido identificada a temperaturas menores.

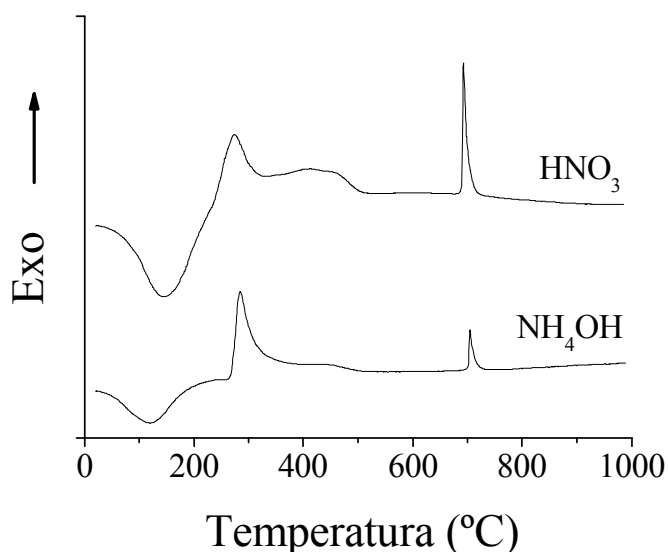


Fig. 4.38.- Análisis térmico diferencial de muestras equimolares (ZT6040) sintetizadas con diferentes aditivos ($h=20$, $a=0.05$).

El desplazamiento a menor temperatura de la señal exotérmica en cuestión al disminuir h de 30 a 20 (~ 707 versus ~ 697 °C) también es indicio de la formación de una matriz mixta de composición más homogénea (143). La señal exotérmica entre 400 y 500 °C es mucho menos intensa para la muestra preparada con $h = 30$ debido probablemente a que la mayor cantidad de agua propicia una hidrólisis más completa, eliminando una mayor cantidad de grupos alcóxido.

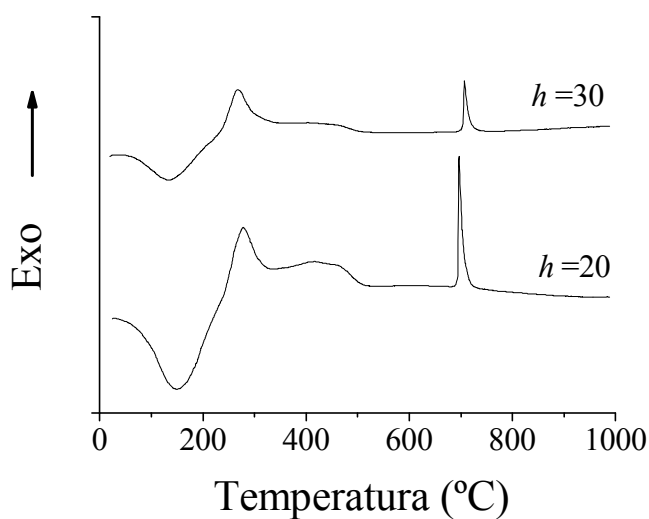


Fig. 4.39.- Análisis térmico diferencial de la muestra equimolar (ZT6040) sintetizada con HNO₃ ($h=20$ y 30 , $a=0.05$).

4.1.2.2.4.- Efecto de la Composición sobre la Microestructura de Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂

Los espectros Raman correspondientes al ZrO₂ y a los óxidos mixtos preparados con HNO₃ y calcinados a 500 °C pueden observarse en la Fig. 4.40. Para ZT1585A se observan los picos a 142, 393, 517, 634 cm⁻¹, correspondientes a la fase anatasa. Sin embargo, la intensidad de este espectro es 14 veces menor que el propio de TiO₂ sola presentado en la Fig. 4.15. Debido a la adición de Zr⁴⁺, las principales señales de la anatasa (a 144, 398, 519 y 640 cm⁻¹) se desplazan a los valores ya mencionados atribuyéndose lo anterior a un descenso en cristalinidad y la formación de una solución sólida (129, 138). Es conocido el que los picos en espectroscopia Raman son sensibles a la sustitución de iones y, más aún, que tienden a dividirse en el caso de soluciones sólidas aunque ese no fue el caso en el sólido ZT1585A. La completa amorficidad del resto de materiales binarios coincide con lo reportado por otros autores (129). El óxido de circonio presenta señales a 633, 618, 560, 539, 505, 477, 382, 347, 333, y 190 cm⁻¹, características de la fase monoclinica (129). Asimismo, la presencia de la fase tetragonal se evidencia por las señales a 147, 308 y 271 cm⁻¹(147). Esta información coincide perfectamente con lo determinado por difracción de rayos X de circonia sola calcinada a 500 °C (Fig. 4.1).

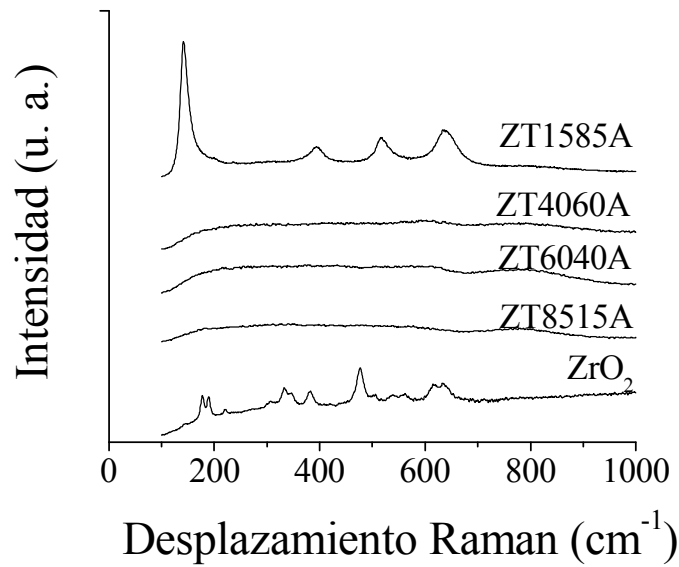


Fig. 4.40.- Espectro Raman de óxidos mixtos de TiO₂-ZrO₂ sol-gel sintetizados a 0 °C con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinados a 500 °C.

En la Fig. 4.41 se observa el espectro UV-visible para el sólido ZT74060A calcinado a 500 °C. La banda de absorción intermedia entre la de ZrO₂ (Fig. 4.8) y la de TiO₂ (Fig. 4.16) nuevamente sugiere la formación de un matriz mixta (102) en donde no se registran dominios definidos de ninguno de los óxidos componentes, en acuerdo con los datos obtenidos por espectroscopia Raman (Fig. 4.40).

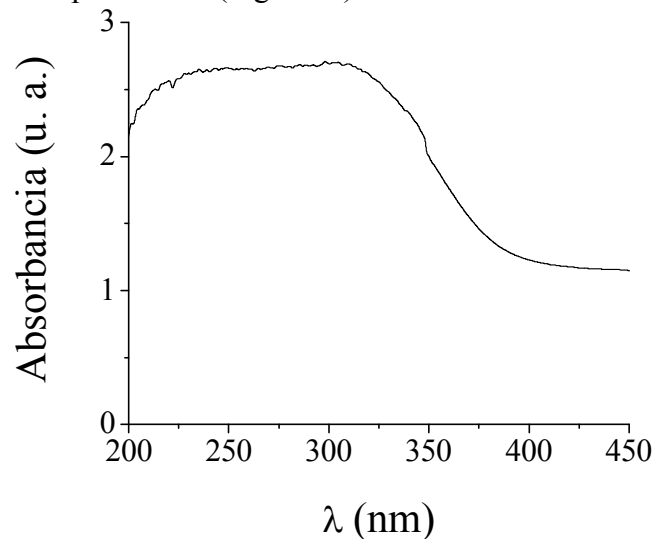


Fig. 4.41.- Espectro UV-Vis del óxido mixto ZrO₂-TiO₂ sol-gel ZT4060A preparado a 0 °C con HNO₃ ($h=20$, $a=0.05$) y calcinado a 500 °C.

4.1.2.3.- Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos a través de la caracterización mediante distintas técnicas de los óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ preparados por sol-gel a diferentes composiciones, se llega a las siguientes conclusiones:

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos son función de la composición del soporte, de la relación agua/alcóxido, tipo de aditivo de síntesis y temperatura de calcinación.

1.- Los materiales de formulación cercana a la equimolar presentan área específica muy superior a la de los correspondientes óxidos simples. Lo anterior parece deberse a la mayor resistencia al sinterizado de las matrices binarias debido al efecto estabilizante del segundo óxido. Esto resultaría de la alta interacción entre los componentes, tal como se observó por análisis térmico en donde se registró retardo en la cristalización en las matrices mixtas, con respecto a los óxidos puros.

2.- El diámetro de poros máximo (~5-8 nm) corresponde al sólido rico en titania ZT1585A. Este tamaño de poro se sitúa dentro del intervalo reportado como óptimo para catalizadores aplicables al hidrotreamiento de cortes medios (diesel). Por tanto, este sólido parece ser atractivo para su aplicación como soporte para dicho tipo de catalizadores, aunque presenta el inconveniente de su baja área específica (~100 m²/g). Para el resto de óxidos binarios conforme el contenido de ZrO₂ aumenta disminuye el tamaño de poros.

3.- Al incrementarse la relación de hidrólisis (H₂O/alcóxido) se obtienen materiales de tamaño de poro incrementando. Asimismo, el uso de catalizador de condensación (NH₄OH) en lugar de catalizador de hidrólisis (HNO₃) redundó en la creación de porosidad adicional a diámetros mayores que los encontrados para materiales preparados con aditivo ácido. Sin embargo, la magnitud de este mejoramiento en propiedades texturales no es lo suficientemente importante como para producir óxidos con una combinación optimizada de alta área específica y tamaño de poro adecuado para su aplicación como soporte para catalizadores de hidrotreamiento de cortes medios.

4.- Diferentes técnicas de caracterización (DRX, FDR, espectroscopia UV-visible, espectroscopia Raman) indican la formación de matrices mixtas en donde no se observan dominios definidos de fases de los óxidos componentes. Más aún para el óxido rico en titania ZT1585A el refinamiento por técnica Rietveld de los datos obtenidos por difracción de rayos X sugiere la formación de solución sólida en donde cationes Zr⁴⁺ estarían sustituyendo Ti⁴⁺ de la matriz de titania en fase anatasa. Este alto grado de integración de un óxido en el otro sería el responsable de la obtención de matrices binarias con propiedades distintivas diferentes a las propias de los óxidos componentes.

Partiendo de las conclusiones referentes a la síntesis de soportes, se eligieron tres de los soportes sintetizados para su evaluación en la HDS de DBT: ZT6040, ZT4060 y ZT1585 con relación agua/alcóxido=20 y HNO₃ como aditivo.

Referencias

- (1) Delmon B., *Actas del XIII Simp. Iberoam. Catal.*, Segovia, España, I (1992) 1.
- (2) Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw Hill USA (1991).
- (3) Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K., Usui K., *Catal. Lett.* **63** (1999) 27.
- (4) Manoli J. M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C., *J. Catal.* **221** (2004) 365.
- (5) Nagai M., Kiyoshi M., Omi S., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Ámsterdam (2000) p. 2873.
- (6) Oyama S. T., Wang X., Requejo F. G., Sato T., Yoshimura Y., *J. Catal.* **209** (2002) 1.
- (7) Toshiji M., Shinichi I., Hidehiko K., Akihiro M., Takeo O., Patent Abstracts of Japan 2003-135969, Chiyoda Corp. (2003).
- (8) Maity S. K., Rana M. S., Srinivas B. N., Bej S. K., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *J. Mol. Catal. A* **153** (2000) 121.
- (9) Sarbak, Z., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 309.
- (10) Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet Ch., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M., *Catal. Today* **84** (2003) 129.
- (11) Bataille F., Lemberon J. L., Pérot G., *Appl. Catal. A* **220** (2001) 191.
- (12) Grzechowiak J. R., Wereszczako-Zielinska I., Rynkowski J., Ziólek M., *Appl. Catal. A* **250** (2003) 95.
- (13) Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P., *Appl. Catal. A* **224** (2002) 271.
- (14) Weissman J. G., Ko E. I., Kaytal S., *Appl. Catal. A* **94** (1993) 45.
- (15) Maity S. K., Rana M. S., Bej S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., *Catal. Lett.* **72** (2001) 115.
- (16) Klimova T., Ramírez J., Cuevas R., González H., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2801.
- (17) Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., Breyse M., *Appl. Catal. A* **93** (1993) 163.
- (18) Lu C.-M., Lin Y.-M., Wang I., *Appl. Catal. A* **198** (2000) 223.
- (19) Daly F. P., Ando H., Schmitt J. L., Sturm E. A., *J. Catal.* **108** (1987) 401.
- (20) Escobar J., De Los Reyes J. A., Viveros T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 666.
- (21) Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag, Berlin (1996).
- (22) Ullman T. L., SAE Paper 892072, International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Baltimore, MD (1989).
- (23) Schmidt M., Dorbon M., "Premium Performance Hydrotreating with AXENS HR 400 Series Hydrotreating Catalysts", AM-02-57, NPRA Annual Meeting (2002).
- (24) Himmelblau D. M. "Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química", Prentice Hall Hispanoamericana (1997).
- (25) Asim M. Y., Yoes J. R., AM-87-59, NPRA Annual Meeting (1997).

- (26) Zoller J. R., Ketjen Catalysts Technical Seminar (1989).
- (27) Stanislaus A., Cooper B. H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1) (1994) 75.
- (28) Blanco J., Linarte R., "Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales", México (1976).
- (29) Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.
- (30) Tanabe K., Sasaki H., Hattori H., Ouchi K., Machino K., Itoh H., *Fuel Process. Technol.* **2** (1979) 253.
- (31) Nargiello M., Hertz T., Documento GP-115, Technical Library, Degussa Corporation.
- (32) Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H., K. Tanabe, *J. Catal.* **69** (1981) 434.
- (33) Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M., Viveros T., *Cat. Today* **14** (1992) 243.
- (34) Nakabayashi H., Kakuta N., Ueno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2428.
- (35) Bischoff B. L., Anderson M. A., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1772.
- (36) Montoya J. A., Viveros T., Domínguez J. M., Canales L. A., Schifter I., *Catal. Lett.* **15** (1992) 207.
- (37) López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y., Gómez R., *Mater. Chem. Phys.* **32** (1992) 141.
- (38) Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1939.
- (39) Escobar J., "Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (2001).
- (40) Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G., Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993) 29.
- (41) Cotton F. A., Wilkinson G., "Química Inorgánica Avanzada", Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- (42) Ng K. Y. S., Gulari E., *J. Catal.* **92** (1985) 340.
- (43) Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J., *Polyhedron* **5** (1986) 243.
- (44) Wachs I. E., Hardcastle F. D., in "Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)", (M. J. Phillips, Ternan M., Eds.), **3** (1988) 1449.
- (45) Quincy R. B., Houalla M., Proctor A., Hercules D. M., *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5882.
- (46) Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breysse M., Lacroix M., *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- (47) Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 199.
- (48) Tanabe K., Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 185.
- (49) Whitney E. D., *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1991.
- (50) Mazdiyasi K. S., Lynch A. T., Smith J. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 286.
- (51) Nakano Y., Iizuka T., Hattori H., Tanabe K., *J. Catal.* **57** (1979) 1.
- (52) Nag N. K., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2324.
- (53) Zaki M. I., Vielhaber B., Knözinger H., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3176.
- (54) Mauchasse C., Mozzanega H., Turlier P., Dalmon J. A., "Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)", (M. J. Phillips y Ternan M., Eds.) **2** (1988) 775.

-
- (55) Portefaix J. L., Cattenot M., Dalmon J. A., Mauchausse, "Advances in Hydrotreating Catalysts", (M. L. Ocelli, R. G. Anthony, Eds), Elsevier Science Publishers (1989) 243.
- (56) Maugé F., Duchet J. C., Lavalley J. C., Houssenbay S., Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., *Cat. Today* **10** (1991) 561.
- (57) Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J., Lavalley J. C., *J. Molec. Catal.* **99** (1993) 283.
- (58) Benesi H. A., *J. Catal.* **28** (1973) 176.
- (59) Corma A., Rodellas C., Fornes V., *J. Catal.* **88** (1984) 374.
- (60) Hathaway P. E., Davis M. E., *J. Catal.* **116** (1989) 279.
- (61) Orita H., Hayakawa T., Shimizu M., Takehira K., *Appl. Catal.* **77** (1991) 133.
- (62) Fung J., Wang I., *J. Catal.* **164** (1996) 166.
- (63) Fung J., Wang I., *App. Catal. A* **166** (1998) 327.
- (64) Wang I., Chang W. F., Shiau R. J., Wu J. C., Chung Ch. S., *J. Catal.* **83** (1983) 428.
- (65) Manríquez M. E., López T., Gómez R., Navarrete J., *J. Mol. Catal. A* **220** (2004) 229.
- (66) Guzmán J., Pérez H., Trejo J., Viveros T., *Rev. Mex. I. Q.* **1** (2002) 29.
- (67) Arata K., Akutagawa K., Tanabe K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 390.
- (68) Wu J. C., Chung C. S., Ay Ch. L., Wang I., *J. Catal.* **87** (1984) 98.
- (69) Daly F. P., *J. Catal.* **116** (1989) 600.
- (70) Topsøe N. Y., Topsøe H., Massoth F. E., *J. Catal.* **119** (1989) 252.
- (71) Inoue Sh., Muto A., Kudou H., Ono T., *Appl. Catal. A* **269** (2004) 7.
- (72) Dzwigaj S., Louis C., Breyse M., Cattenot M., Bellière V., Geantet C., Vrinat M., Blanchard P., Payen E., Inoue S., Kudo H., Yoshimura Y., *Appl. Catal. B* **41** (2003) 181.
- (73) Datye A. K., Srinivasan S., Allard L. F., Peden C. H. F., Brenner J. R., Thompson L. T., *J. Catal.* **158** (1996) 205.
- (74) Ramírez J., Cedeño L., Busca G., *J. Catal.* **184** (1999) 59.
- (75) Afanasiev P., Geantet C., Breyse M., *J. Catal.* **153** (1995) 17.
- (76) Afanasiev P., Geantet C., Breyse M., des Courières T., ACS Preprints Symp., **39** (1994) 598.
- (77) Miciukiewicz J, Mang T., Knöozinger H., *Appl. Catal. A* **122** (1995) 151.
- (78) Murali Dhar G., Srinivas B. N., Rana M. S., Kumar M., Maity S. K., *Cat. Today* **86** (2003) 45.
- (79) Tanabe K., "Catalysis Science and Technology", (2), Springer-Verlag, New York, (1981).
- (80) Nishiwaka K., Kakuta N., Ueno A. y Nakabayashi H., *J. Catal.*, **118** (1989) 498.
- (81) Topsøe N. Y. y Topsøe H., *J. Catal.* **139** (1993) 631.
- (82) Breyse M., Berhault G., Kasztelan S., Lacroix M., Maugé F. y Perot G., *Cat. Today* **66** (2001) 15.
- (83) Wang I. y Chang R. C., *J. Catal.* **117** (1989) 266.
- (84) Wang Ch., Ying Y., *Chem. Mater.* **11** (1999), 3113-3120.
- (85) Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S. y Xu R., *Chem. Mater.* **14** (2002), 1974-1980.
-

-
- (86) Metelkina O., Hüsing N., Pongratz y Schubert U., *J. Non. Cryst. Solids* **258** (2001) 64-70.
- (87) Stanislaus A., Al-dolama K. y Absi-Halabi M., *J. Mol. Catal. A* **181** (2002) 33.
- (88) Kang M., *Mater. Lett.* **59** (2005) 3122.
- (89) Liu Zh., Zhang J., Han B., Du J, Mu T., Wang Y. y Sun Zh., *Microp. Mesopor. Mater.* **81** (2005) 169.
- (90) Reddy B. M. y Khan A., *Cat. Rev. Sci. & Eng.* **47** (2005) 257.
- (91) Dicks A.L., Ensell R. L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A. y Wragg R., D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (92) Daly F. P., Ando H., Foley H. C. y Jung H. J., US Patent 5,021,385 (1991).
- (93) Montoya J. A., "Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).
- (94) Brinker C. J. y Scherer G. W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, CA (1990).
- (95) Montoya J. A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J. M., Navarrete J. y Schifter I., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994) 431.
- (96) Brunauer S., Emmet P. H. y Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- (97) Barrett E. P., Joyner L. G. y Halenda P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- (98) Lowell S. y Shields J. E., "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, Great Britain (1991).
- (99) Klug H. P. y Alexander L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley-Interscience, New York (1974).
- (100) Magini M. y Cabrini A., *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 14.
- (101) Bokhimi X., Morales A., Aguilar M., Toledo-Antonio J. A., Pedraza F., *Int. J. Hyd. Energy* **26** (2001) 1279.
- (102) Chen H. R., Shi J. L., Yu J., Wang L. Z. y Yan D. S., *Micropor. Mesopor. Mater.* **39** (2000) 171.
- (103) Weber R. S., *J. Catal.* **151** (1995) 470.
- (104) Daage M. y Chianelli R. R., *J. Catal.* **149** (1994) 414.
- (105) Xiong, G., Feng Z., Li J., Yang Q., Ying P., Xin Q. y Li C., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3581.
- (106) Venezia A. M., *Cat. Today* **77** (2003) 359.
- (107) Millán M. A., "Hidrotratamiento de Diesel con Catalizadores de CoMo Soportado. Efecto del Método de Sulfuración". Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, (2003).
- (108) Houalla M., Nag N., Sapre A. V., Broderick D. H. y Gates B. C., *AIChEJ* **24** (1978) 1015.
- (109) Sapre A. V. y Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (1981) 68.
- (110) Jouanne M., Morhange J. F., Kanehisa M. A., Haro-Poniatowski E., Fuentes G. A., Torres E. y Hernández-Tellez E., *Phys. Rev. B*, **64** (15) (2001) 155404.
- (111) Feth M. P., Bauer M., Kickelbick G., Metelkina O., Schubert U., Bertagnolli H., *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 432.
- (112) Hirashima Y., Tsuiki H., Ueno A., Tohji K., Udagawa Y., *J. Catal.* **102** (1986) 249.
- (113) Rush G. E., Chadwick A. V., Kosacki I., Anderson H. U., *J. Phys. Chem B* **104** (2000) 9597.
-

-
- (114) Smith D. K. Jr., Newkirk H. W., *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 983.
- (115) Bondars B., Heidemane G., Grabis J., Laschke K., Boysen H., Schneider J., Frey F., *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 1621.
- (116) Picquart M., López T., Gómez R., Torres E., Moreno A. y García J., *J. Thermal Anal&Calorimetry* **76** (2004) 755.
- (117) Anderson J. R., Pratt K. C., "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press Australia, (1985).
- (118) Richardson J. T., "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, New York (1989).
- (119) Ward D. A., Ko E. I., *Chem. Mater.* **5** (1993) 956.
- (120) Bosch G. P., Domínguez J. M., Zénith J., Rouffignac E., Guzmán O., Tejada J., "Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores", Series Científicas IMP, México (1986).
- (121) Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J., Busca G., *Catal. Lett.* **56** (1998) 29.
- (122) Iglesia E., Barton D. G., Soled S. L., Miseo S., Baumgartner J. E., Gates W. E., Fuentes G. A., Meitzner G., en: 11th Int. Cong. Cat., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101**, (Hightower J. W., Delgass W. N., Iglesia E., Bell A. T.), Elsevier, Amsterdam (1996) p. 533.
- (123) Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- (124) Hackley V. A., Anderson M. A., Spooner S., *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2555.
- (125) de Boer J. H., van den Heuvel A., Linsen B. G., *J. Catal.* **3** (1964) 268.
- (126) Livage J., *Mat. Sci. Forum* **152-153** (1994) 43.
- (127) Escobar J., De los Reyes J. A., Viveros T., *Av.Ing. Q.* **6** (1996) 257.
- (128) Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., *J. Raman Spectrosc.* **7** (1978) 321.
- (129) Daturi M., Cremona A., Milella F., Busca G., Vogna E., *J. Eur. Cer. Soc.* **18** (1998) 1079.
- (130) Bevan H., Dawes S. V., Ford R. A., *Spectrochim. Acta* **13** (1958) 43.
- (131) Vishwanathan V., Roh H.-S., Kim J.-W., Jun K.-W., *Catal. Lett.* **96** (2004) 23.
- (132) Miller J. M., Lakshmi L. J., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 6465.
- (133) Dicks A.L., Ensell R.L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A., Wragg R. D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (134) Mao D., Chen D., Lu G., *Appl. Catal. A* **244** (2003) 273.
- (135) de Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel A., Osinga, Th. J., *J. Colloid Sci.* **21** (1966) 405.
- (136) Lin J., Yu J. C., Lo D., Lam S. K., *J. Catal.* **183** (1999) 368-372.
- (137) Anderson C., Bard A. J., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2611.
- (138) Hirata T., Kitajima M., Nakamura K. G., Asari E., *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 349.
- (139) Bastow T. J., Murgaski L., Smith M. E., Whitfield H. J., *Matter. Lett.* **23** (1995) 117.
- (140) Cava R. J., Murphy D. W., Zahurak S., Santoro A., Roth R. S., *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 64.
- (141) Schneider M., Scharf U., Wokaun A., Baiker A., *J. Catal.* **150** (1994) 284.
- (142) Zou H., Lin Y. S., *Appl. Cat. A*, **265** (2004) 35.
-

- (143) Andrianainarivelo M., Corriu R. J. P., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 279.
- (144) Bonhomme-Courty L., Lequeux N., Mussotte S., Boch P., *J. Sol Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 371.
- (145) Navío J. A., Macías M., Sanchez-Soto P. J., *J. Mat. Sci.* **111** (1992) 1570.
- (146) Bhattacharya A. K., Mallick K. K., Hartridge A., Woodhead J.L., *Mater. Lett.* **18** (1994) 247.
- (147) Kim B. K., Hahn J. W., Han K. R., *J. Mat. Sci. Lett.* **16** (1997) 669.

4.2.- Caracterización de Precursores y Catalizadores de MoS_x Soportado

4.2.1.- Precursores Catalíticos

4.2.1.1.- Caracterización Textural y Estructural de Precursores Catalíticos

Los soportes impregnados a 2.8 ó 5.6 át._{Mo}/g_{sop.} y calcinados a 400 °C serán denominados “precursores catalíticos”. Para su nomenclatura, se usará el sufijo “M” anteponiéndolo a la clave correspondiente al óxido mixto empleado como soporte. Los óxidos binarios empleados fueron aquellos sintetizados con HNO₃ ($h = 20$, $a = 0.05$) y calcinados a 500 °C. Ya que estos soportes empleados fueron todos sintetizados con HNO₃, se omitirá la “A” al final de las claves para su simplificación.

En esta sección se presentan resultados de la caracterización textural (por fisisorción de nitrógeno) de dichos precursores catalíticos. Sólo se presentan los datos texturales correspondientes a algunas formulaciones seleccionadas que ejemplifican las tendencias observadas.

El área específica de MZ fue similar a la teórica del soporte impregnado con una fase no porosa (Tabla 4.6). Dado que los poros del soporte de zirconio comprenden diámetros grandes en un intervalo amplio de valores el taponamiento parcial de la estructura es poco probable, tal como lo evidencia la comparación de la Fig. 4.42. En este caso, el valor de diámetro de poro presentado en la Tabla 4.6 sólo representa un promedio calculado considerando morfología cilíndrica ($4 \times V_p/S_g$).

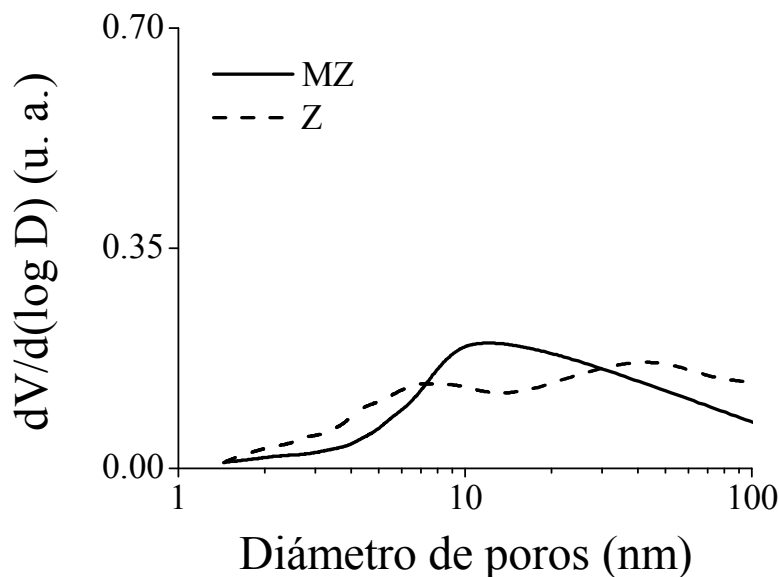


Fig. 4.42.- Distribución de diámetro de poros de ZrO₂ sol gel ($T_c=500$ °C) y Mo/ZrO₂ a un contenido de fase soportada de 2.8 átomos/nm².

Para el precursor con soporte rico en titania (MZT1585) el valor de S_g ligeramente mayor que el del soporte solo puede considerarse como dentro del error experimental de la

técnica, en tanto que su distribución porosa coincide con la del óxido mixto ZT1585, Fig. 4.43.

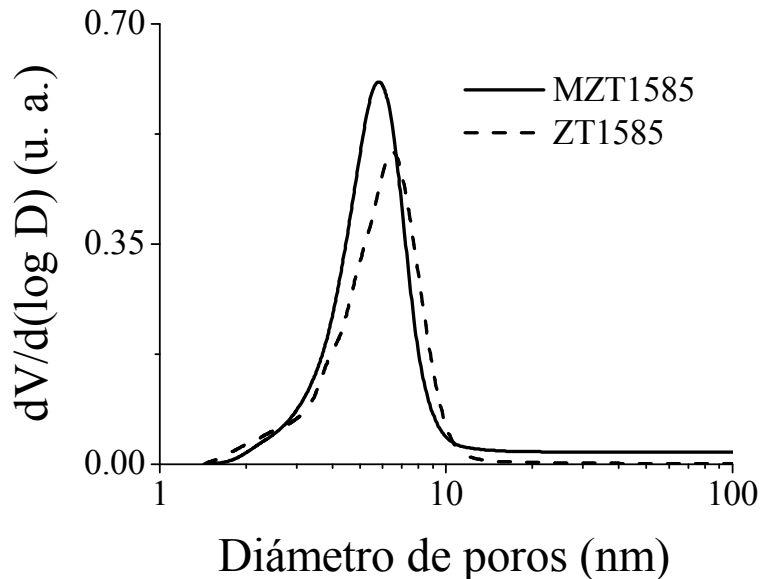


Fig. 4.43.- Distribución de diámetro de poros de ZrO₂-TiO₂ (ZT1585) sol-gel y Mo/ZT1585 a un contenido de fase soportada de 2.8 átomos/nm².

De la serie de precursores a 2.8 átomos de Mo/nm², para MZT4060 se observa la mayor pérdida textural con respecto a su soporte (Tabla 4.6). La distribución porosa (Fig. 4.44) coincide con lo anterior al mostrar corrimiento del máximo a mayor diámetro y pérdida de volumen poroso. Esto sugiere taponamiento parcial de la estructura probablemente debido al reducido tamaño de poros del soporte (2-8 nm). La obstrucción de los poros de menor tamaño por la fase soportada resultaría en una distribución porosa desplazada a poros mayores. En la Fig. 4.44 también se incluye la distribución porosa de una muestra de precursor impregnado sobre el óxido ZT4060 a una concentración de 5.6 átomos de Mo/nm². La muestra MZT4060 conserva cierta proporción de poros menores a 2 nm los cuales están ausentes en el sólido de mayor contenido de Mo (HMZT4060). Es claro que el tamaño de poros de la matriz binaria resulta muy importante en la obtención de materiales de alta dispersión que conserven alta proporción del área específica del soporte.

Tabla 4.6.- Propiedades texturales de precursores catalíticos de Mo impregnado (T_c=400 °C) sobre ZrO₂ y óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ preparados por sol-gel.

Precursor	Mo (% p)	S _g (m ² /g)	S _g ¹ (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p ² (nm)
MZT1585	4.3	114	94	0.19	6.7
MZT4060	11.5	198	241	0.19	3.8
HMZT4060	20.6	124	201	0.14	4.5
MZ	3.4	61	74	0.19	12.4

¹: Área específica teórica del soporte impregnado con una fase no porosa

²: Calculado mediante $4 \times V_p / S_g$

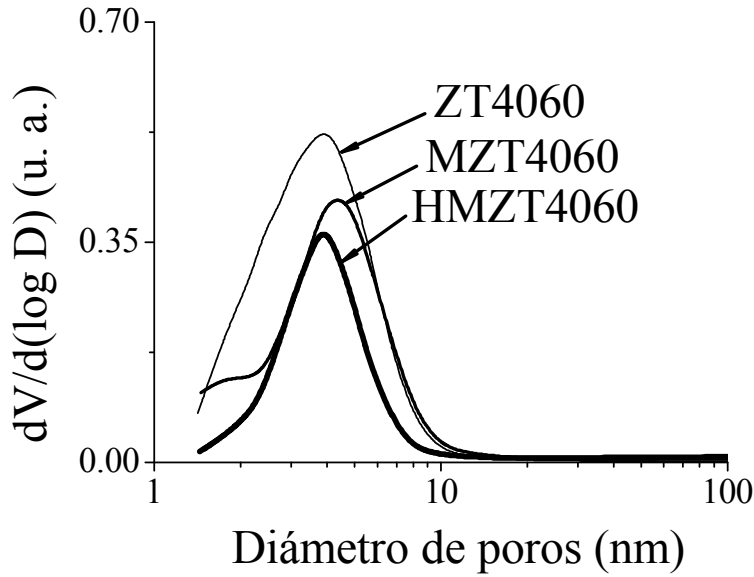


Fig. 4.44.- Distribución de diámetro de poros de ZT4060 sol gel y Mo/ZT4060 a contenido de fase soportada de 2.8 y 5.6 átomos/nm² (muestras MZT4060 y HMZT4060, respectivamente).

Para estimar la homogeneidad de la distribución del molibdeno impregnado sobre los distintos soportes se empleó el modelo propuesto por Landau y col. (148) para el cálculo del diámetro de poro teórico para materiales con poros cilíndricos impregnados con Mo (ver Apéndice VI):

$$D_p^2 = \left(1 - \frac{y_{\text{MoO}_3} / \rho_{\text{MoO}_3}}{V_{\text{Psop}} (1 - y_{\text{MoO}_3})} \right) D_{\text{Psop}}^2 \quad (4.1)$$

Donde,

- D_p = Diámetro de poro de precursor impregnado (nm)
- y_{MoO_3} = Fracción de MoO₃ en precursor impregnado
- ρ_{MoO_3} = Densidad del MoO₃ (3.6 g/cm³)
- V_{Psop} = Volumen poroso del soporte (cm³/g)
- D_{Psop} = Diámetro de poro del soporte (nm)
- * a partir de $4 \times V_{\text{Psop}} / S_g$

Los correspondientes valores determinados se muestran en la Tabla 4.7. Para MZT1585 el modelo ajusta bien al valor determinado por medio de datos de fisisorción de N₂, sugiriendo que la geometría de los poros no se desvía apreciablemente de la cilíndrica. Por otro lado, para los precursores soportados sobre ZT4060 el porcentaje de error del modelo es mucho mayor y se incrementa muy notablemente al incrementarse el contenido de Mo debido probablemente a la desaparición de los poros de tamaño más pequeño (menores de ~3 nm) susceptibles al taponamiento. Finalmente, para MZ se observa poca desviación del modelo aunque en este caso este comportamiento puede atribuirse a la baja

proporción de poros que pudieran ser cubiertos por la fase impregnada (Fig. 4.42), ya que un modelo de poros cilíndricos de tamaño uniforme difícilmente describiría la distribución porosa del soporte. Puede decirse entonces que el modelo de Landau resulta útil en estimar la distribución de la fase impregnada sólo en el caso de soportes cuyos poros sean de sección predominantemente cilíndrica y de distribución de tamaños estrecha.

Tabla 4.7.- Valores de diámetro de poro teórico (D_{pt}) para materiales impregnados con Mo, según Modelo de Landau y col. (148) y calculados mediante datos de fisisorción de N₂. Precursores catalíticos de Mo impregnado ($T_c=400$ °C) sobre ZrO₂ y óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ preparados por sol-gel.

Precursor	D_{pt} (nm)	D_{pExp} ¹ (nm)	Error %
MZT1585	6.07	5.78	3.8
MZT4060	3.37	3.84	13.9
HMZT4060	2.89	4.52	56.4
MZ	12.94	12.46	3.7

¹: Calculado mediante $4 \times V_p / S_g$

4.2.2.- Catalizadores de Mo Soportado

4.2.2.1.- Caracterización de la Fase MoS₂ Soportada

En las Fig. 4.45-4.47 se presentan difractogramas de rayos X para muestras de catalizadores en fase sulfuro soportado. En todos los casos puede observarse ausencia de reflexiones adicionales a las de los soportes empleados. En el caso del catalizador soportado sobre TiO₂ (Fig. 4.45) se observa fase anatasa de mayor cristalinidad que la correspondiente al óxido sin impregnar (Fig. 4.9).

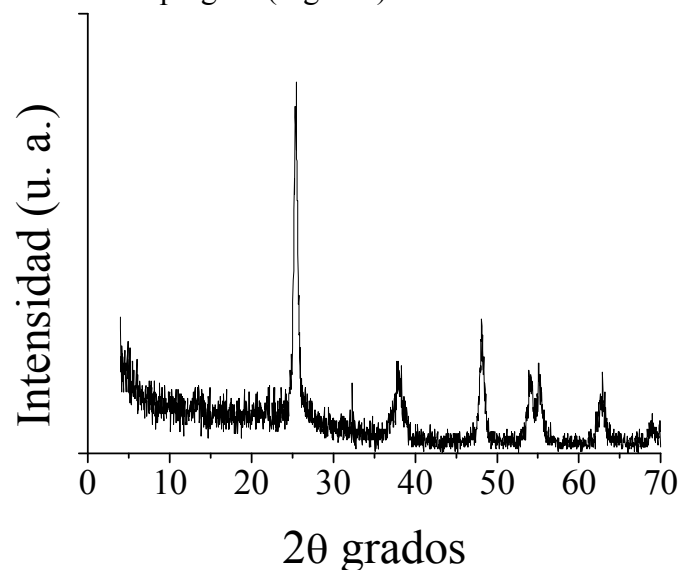


Fig. 4.45.- Difractograma de rayos X de Mo impregnado sobre TiO₂ sol-gel. Catalizador sulfurado a 400 °C.

Caso contrario, para el sólido soportado sobre ZrO₂ (Fig. 4. 46) se registra una importante amortización, con respecto al óxido de circonio (Fig. 4.1) en donde se observara mezcla de fases monoclinica-tetragonal.

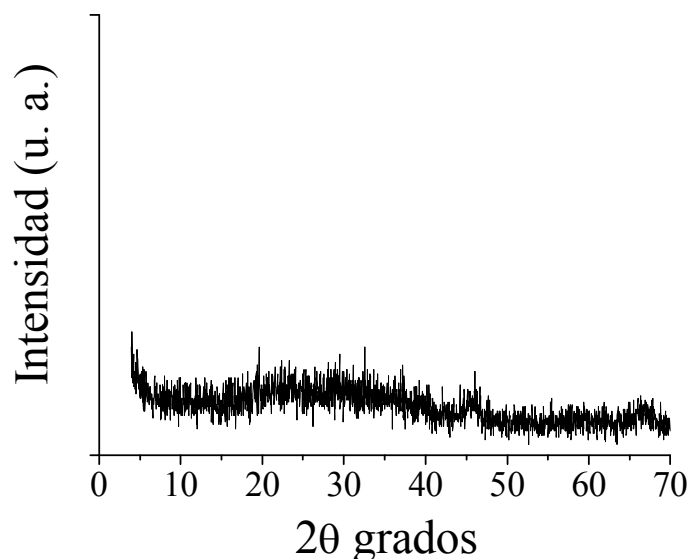


Fig. 4.46.- Diffractograma de rayos X de Mo/ZrO₂ sol-gel. Catalizador sulfurado a 400 °C.

Asimismo, para los catalizadores en fase sulfuro soportados sobre óxidos mixtos de diferente composición se sugieren procesos de amorfización, evidentes al comparar los difractogramas de la Fig. 4.47 con los de los óxidos binarios utilizados durante la preparación de estos catalizadores (Fig. 4.30 y 4.31). La presencia de mayor proporción de material amorfo o microcristalino también puede inferirse del aumento en la intensidad de la señal de fondo (“ruido”) en los difractogramas correspondientes. En el caso de catalizadores de Mo/ZrO₂ otros autores no han detectado el proceso de amorfización antes mencionado. Por ejemplo, y col. (149) mencionan que una circonia 100% monoclinica permaneció sin cambios estructurales al impregnarse hasta 12% de MoO₃. Por otro lado, Maity y col. (8) registraron transformación de fases (desde 39.5% tetragonal en el soporte hasta 44% en el material impregnado) luego de la adición de Mo. Debe tomarse en cuenta, sin embargo que en el presente trabajo los difractogramas de rayos X mostrados pertenecen a los catalizadores sulfurados y no a los precursores calcinados (que fueron los estudiados por los grupos mencionados). Esto sugiere que el proceso de amorfización del ZrO₂ podría darse durante la etapa de activación por sulfuración. Lo mismo sería válido en el caso de catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos.

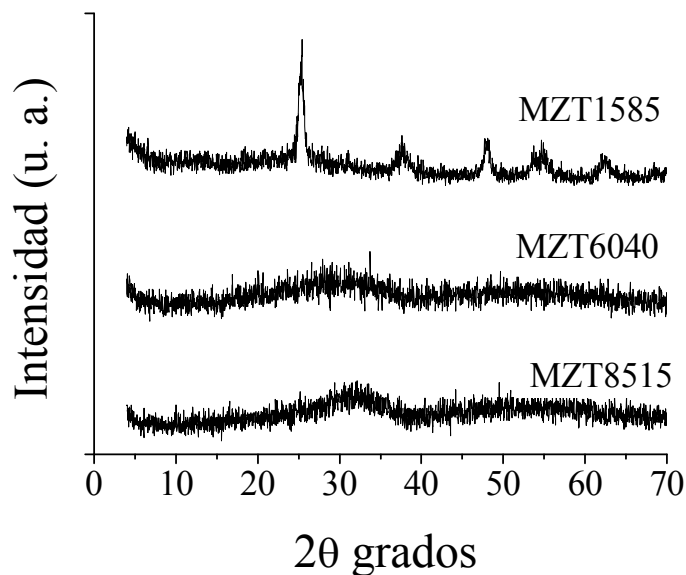


Fig. 4.47.- Difractograma de rayos X de Mo impregnado sobre óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ sol-gel de diferente composición. Catalizadores sulfurados a 400 °C.

Weissman y col. (14) estudiaron catalizadores sulfurados a base de NiMo/ZrO₂-TiO₂ luego de su evaluación en el HDT de gasóleo ligero encontrando que la matriz originalmente amorfa sufrió segregación de fases, registrándose algunas señales de difracción relacionadas con la cristalización a fases de titania o circonia, dependiendo de la composición del soporte original. Para estos autores, los materiales de menor estabilidad fueron aquellos con mayor concentración de ZrO₂, concluyéndose que los ambientes sulfurantes y reductores podrían contribuir a acelerar los procesos de sinterizado y aglomeración de las partículas constituyentes del soporte. Aunque este efecto es contrario a la amorfización de los soportes mixtos de catalizadores sulfurados observada en el presente trabajo (Fig. 4.47), puede inferirse que durante las etapas de sulfuración y/o hidrodesulfuración pueden darse importantes cambios en la estructura del soporte que podrían influir sobre el desempeño catalítico de estas formulaciones. Aunque otros autores han reportado que la cristalinidad de la fase anatasa (TiO₂) permanece inalterada luego de la impregnación de Mo, inclusive a alta concentración (150, 151), los espectros Raman obtenidos por Dzwigaj y col. (72) para Mo impregnado sobre titania de alta área específica muestran señales más intensas para los materiales impregnados en relación con el soporte solo. Ello estaría relacionado con incremento en la cristalinidad de la fase anatasa, tal como se observa al comparar los difractogramas de las Fig. 4.45 y 4.9. Por el contrario, otros investigadores reportan (14) que anatasa altamente cristalina empleada como soportes de fases NiMo permanece inalterada aun luego de ser sometidos los catalizadores a condiciones de hidrodesulfuración.

La ausencia de señales pertenecientes al sulfuro de molibdeno indica que la fase soportada se encuentra altamente dispersa formando cristalitos cuyas dimensiones son

menores a ~3 nm, límite de detección de la técnica de caracterización empleada (99). Sin embargo, no puede descartarse la presencia de cristales de MoS₂ mayores a esas dimensiones que permanecerían invisibles debido a su bajo orden a largo alcance. Los porcentajes en peso de Mo para materiales soportados sobre ZrO₂ y TiO₂ (3.4 y 2%, respectivamente, Tabla 4.8) se sitúan por debajo de los correspondientes a los reportados como propios para la monocapa de molibdeno sobre tales óxidos. En este sentido, algunos autores han calculado que 0.16 % MoO₃/m² es la cantidad máxima teórica de fase soportada que puede ser dispersada sobre circonia o titania, basándose en la metodología propuesta por van Hengstum y col. (152). Tomando en cuenta el área específica del ZrO₂ y del TiO₂ utilizados en este trabajo (78 y 45 m²/g, respectivamente) la monocapa correspondería a 8.3 para Mo/ZrO₂ y 4.8% para Mo/TiO₂.

4.3.- Actividad Hidrodesulfurante del MoS₂ Soportado

Para determinar el potencial de los óxidos simples y mixtos preparados para su aplicación como soportes para catalizadores de HDS, los materiales impregnados y activados por sulfuración fueron evaluados en la reacción modelo de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

En la Tabla 4.8 se muestran los valores de la constante cinética de pseudo primer orden para los catalizadores evaluados. MZT6040 fue el sólido con la actividad más alta por masa de catalizador. La k de pseudo primer orden para esta muestra fue aproximadamente del doble que la de MZT1585, en relación directa con los correspondientes contenidos de Mo. Aunque el contenido de Mo de MT fue ~5 veces menor al de la muestra con soporte equimolar, la actividad hidrodesulfurante del segundo fue sólo tres veces mayor sugiriendo un fuerte efecto promotor del soporte de TiO₂. Por otra parte en las muestras con alto contenido de ZrO₂ (MZ y MZT8515) se evidenció una influencia negativa de este óxido cuando su concentración en el soporte es elevada.

El dramático decremento en la actividad observado para MZ (k dos órdenes de magnitud menor que la del catalizador con soporte equimolar) podría explicarse de manera parcial por una disminución en la dispersión del MoS₂. En este contexto, Zaki y col. (53) reportan para este tipo de catalizadores que la monocapa de Mo podría no formarse durante la impregnación resultando en la formación de agregados de MoO₃, luego de la calcinación a 400 °C. Estos autores consideraron que lo anterior se debe a la débil adsorción de los paramolibdatos durante la impregnación a condiciones (pH=6) a las que el soporte tendría baja carga eléctrica positiva superficial y, por tanto, baja interacción con los aniones molibdato de la solución de impregnación. En este sentido, Pettersson y col. (153) ha reportado un valor de 6.5 para el punto isoeléctrico del ZrO₂. Damyanova y colaboradores (13) observaron que conforme el contenido de ZrO₂ se incrementa en óxidos mixtos binarios con Al₂O₃ o SiO₂ la dispersión y reducibilidad de las especies de Mo impregnado disminuye. Pratt y Col. (154) observaron por microscopía electrónica la formación de MoO₃ para muestras de 3% Mo impregnado sobre circonia. Aunque este óxido de Mo se caracteriza por ser una fase altamente estable bajo las condiciones comúnmente empleadas para la activación de catalizadores de HDT (T≤400 °C) (155), estos autores (154)

determinaron que durante la sulfuración el MoO₃ que pudiera estar presente se convierte a cristales desordenados de Mo metálico cubiertos de láminas de MoS₂.

Tabla 4.8. Constante cinética de pseudo primer orden en la HDS de DBT (k , por masa de catalizador y k^* , por masa de Mo). P= 5.59 ± 0.03 MPa, T= 320 ± 2°C, 1000 RPM (~105 rad/s) velocidad de agitación, disolvente: hexadecano.

Catalizador	Mo (% p)	$k \times 10^{-6}$ (m ³ /(kg _{cat} ·s))	$k^* \times 10^{-6}$ (m ³ /(kg _{Mo} ·s))
MZ	3.4	0.01	0.3
MZT8515	7.7	0.35	4.5
MZT6040	10.3	1.42	13.8
MZT1585	4.3	0.68	15.9
MT	2.0	0.48	24.6

En nuestro caso, los cristallitos de MoS₂ presentes en todos los catalizadores fueron lo suficientemente pequeños para no ser detectados por difracción de rayos X, sugiriendo su alta dispersión. Aunque la baja dispersión y/o baja reducibilidad de la fase soportada podría explicar parcialmente la muy baja actividad hidrodesulfurante del catalizador MZ resulta necesario buscar otra explicación.

Considerando que los catalizadores estudiados presentan diferente contenido de Mo, la constante cinética intrínseca (por masa de Mo, k^* , Tabla 4.8) resulta una mejor base de comparación. Se observa una tendencia definida mostrando el incremento en actividad hidrodesulfurante en función del contenido de TiO₂ en el soporte, siguiendo el orden:

$$MT > MZT1585 > MZT6040 > MZT8515 >> MZ$$

La de mayor actividad fue la formulación soportada en TiO₂ anatasa (MT). Existe bastante información en literatura sobre el efecto benéfico de soportes de titanía sobre las propiedades hidrodesulfurantes de catalizadores a base de MoS₂ soportado. Por ejemplo, Ramírez y col. (46) compararon materiales soportados sobre Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂ y TiO₂ encontrando que el último óxido produce catalizadores de mayor actividad intrínseca (por masa de Mo) en la HDS de tiofeno. Estos autores propusieron que la mayor dispersión del sulfuro de Mo y su orientación como placas perpendiculares a la superficie del óxido de titanio (en oposición a la morfología en placas paralelas a la superficie del sustrato de alúmina) fueron las principales causas de su mayor capacidad de remoción de S. En esta misma línea, Maity *et al.* (156) reportaron la formación de óxidos de molibdeno bien dispersos como resultado de la interacción entre los hidroxilos superficiales de la titanía y los átomos de Mo durante la impregnación. A contenidos de Mo cercanos a la monocapa (6-8 % en peso) sobre soportes de titanía no se registró MoO₃ segregado (156, 150). Más recientemente, el grupo de Ramírez y col. (157) considera que la causa de la alta actividad del MoS₂/TiO₂ radica en un efecto promotor del titanio sobre el sulfuro soportado, semejante al que ejerce el Co. El soporte de titanía (con cationes Ti⁴⁺) se reduce parcialmente a condiciones de reacción de hidrotratamiento (bajo las cuales se forma inclusive TiS₂, con carácter cuasi metálico) creándose especies Ti³⁺. El electrón en exceso

(en orbital 3d) sería fácilmente transferido a la banda de conducción (3d) del Mo dado que el orbital vacío del Mo en fase sulfuro es muy cercano al orbital d del sulfuro de Ti. Este fenómeno de enriquecimiento electrónico del MoS₂ resultaría en promoción de la formación de sitios coordinativamente insaturados (vacancias de S), reconocidos como sitios activos hidrodesulfurantes. Otros grupos han asimismo reportado la capacidad reductora del soporte de titania sobre la fase Mo soportada (156). No obstante lo anterior, Shimada (158) concluye de sus estudios por microscopía electrónica de alta resolución que la morfología del MoS₂ soportado sobre titania, con láminas perpendiculares a la superficie del óxido, sería la causa principal de su alta actividad en HDS, debido a que los cristalitos con dicha orientación contendrían vacancias de S (sitios activos) de mayor actividad intrínseca que aquellas localizadas en los bordes de placas orientadas paralelamente al soporte. La razón de lo anterior sería la menor interacción de las primeras con el sustrato. Es claro que aunque existe coincidencia en lo referente acerca de la muy alta actividad hidrodesulfurante del sulfuro de molibdeno impregnado sobre óxido de titanio, la explicación de tal hecho es todavía un tema de controversia.

La tendencia observada en el presente trabajo en cuanto a actividad intrínseca (k^* , Tabla 4.8), es diferente a la observada por Maity *et al.* (5) en la HDS de tiofeno donde los catalizadores de MoS₂ soportado sobre óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ presentaron mucho mayor actividad desulfurante que los impregnados sobre los correspondientes óxidos simples, donde la formulación con soporte binario Zr/Ti=35/65 presentó la máxima actividad hidrodesulfurante. Debe tomarse en cuenta, sin embargo, que estos catalizadores se prepararon a contenido de Mo constante (12%) por lo que la actividad siguió la tendencia del área específica de los soportes empleados. Dada la alta concentración de Mo, para los catalizadores impregnados sobre los óxidos simples (los de menor área específica) fue de esperarse la formación de aglomerados de MoO₃ de baja dispersión y sulfurabilidad lo que justificaría su baja actividad catalítica. En nuestro caso, por otro lado, se mantuvo constante la concentración de Mo por unidad de área específica de soporte (2.8 átomos/nm²) lo cual resulta una base de comparación más adecuada. Asimismo, el uso de moléculas modelo distintas podría provocar las discrepancias observadas, considerando que el comportamiento del tiofeno y del DBT en la HDS puede estar influenciado por las propiedades físicas y/o químicas de los catalizadores estudiados. Por ejemplo, Klimova *et al.* (16) encontraron que las propiedades texturales (tamaño de poro) de los catalizadores estudiados podrían afectar el desempeño de los catalizadores de MoS₂ en la HDS de DBT en tanto que el menor diámetro cinético del tiofeno evitaría problemas por control difusional. Por otro lado, Daage and Chianelli (104) proponen que el modo de adsorción de esas moléculas podría cambiar dependiendo de la geometría de los cristalitos de MoS₂ siendo este parámetro función del grado de interacción entre el soporte y la fase soportada.

El incremento en la actividad (expresada como k^* , Tabla 4.8) promovida por la adición de TiO₂ a los soportes mixtos en los catalizadores MZT podría ser parcialmente atribuido a la mejor dispersión de los cristalitos de MoS₂ en comparación con las partículas soportadas sobre ZrO₂. Si se considera que los sitios activos se localizan en los bordes de las láminas de MoS₂, podría esperarse un mayor número de sitios activos en el primer caso (159).

Los productos de la reacción estudiada fueron los mencionados en el esquema propuesto por Houalla y colaboradores (108) para la transformación de la molécula modelo a través de diferentes vías, habiendo estos autores empleado CoMo/Al₂O₃ como catalizador (Fig. 4.48). De acuerdo al esquema, podrían seguirse dos rutas diferentes: la de hidrogenación (HID) y la de desulfuración directa (DSD). En el primer caso, primero se hidrogenaría parcialmente al DBT produciéndose tetrahydro o hexahidrodibenzotiofeno (HDBT). Estos productos se desulfurarian posteriormente a ciclohexilbenceno (CHB). En lo referente a la vía DDS, se originan primariamente bifenilo (BF) y H₂S. Aunque originalmente se contempla la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del BF para producir CHB, se ha determinado que esta reacción se encuentra fuertemente inhibida (por adsorción competitiva) en tanto exista DBT sin reaccionar, observándose sólo la transformación bifenilo-ciclohexilbenceno a conversiones de DBT cercanas al 100% (160). En esta línea, Hensen y col. (161) encontraron que debido a la mencionada adsorción competitiva el BP podría inclusive no ser adsorbido sobre catalizadores de CoMo en presencia de DBT debido al mayor calor de adsorción de este último. En el caso de catalizadores de alta acidez superficial, además de los productos mostrados en el esquema de la Fig 4.48 se deben considerar productos de desintegración como benceno, tolueno y ciclohexano (162).

En el presente caso ninguno de los catalizadores promovió la formación de productos de descomposición lo que puede considerarse como indicativo de la ausencia de centros fuertemente ácidos sobre la superficie de los óxidos estudiados, en acuerdo con Lahousse y col. (57). Por el contrario, otros autores (19) encontraron que sistemas CoMo/ZrO₂-TiO₂ estudiados en la HDS de tiofeno sufren rápida desactivación por deposición de coque cuya formación estaría promovida por la acidez superficial del soporte. Estos resultados aparentemente contradictorios pueden entenderse considerando que en el último caso los óxidos mixtos fueron calcinados a una temperatura menor (350 °C) a la que se trataron los óxidos mixtos empleados como soporte en el presente trabajo (500 °C). De este modo, en el primer caso se registraría mayor grado de hidroxilación de la superficie lo cual se relacionaría a la mayor cantidad de sitios ácidos Brønsted. En esta misma línea, Lahousse y col. (57) determinaron cierta cantidad de sitios protónicos superficiales en óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ calcinados a 300 °C, la cual desapareció debido a la deshioxilación de la superficie luego de haber sido los materiales calcinados a temperatura mayor. Asimismo, Barthos y colaboradores (163) no registraron sitios ácidos protónicos en muestras de ZrO₂-TiO₂ calcinadas a alta temperatura (550 °C). Por su parte Zou y Lin (142) detectaron (por espectroscopía infrarroja) cierta cantidad de grupos hidroxilo terminales en muestras de ZrO₂-TiO₂ de diferente composición y calcinadas a 450 °C.

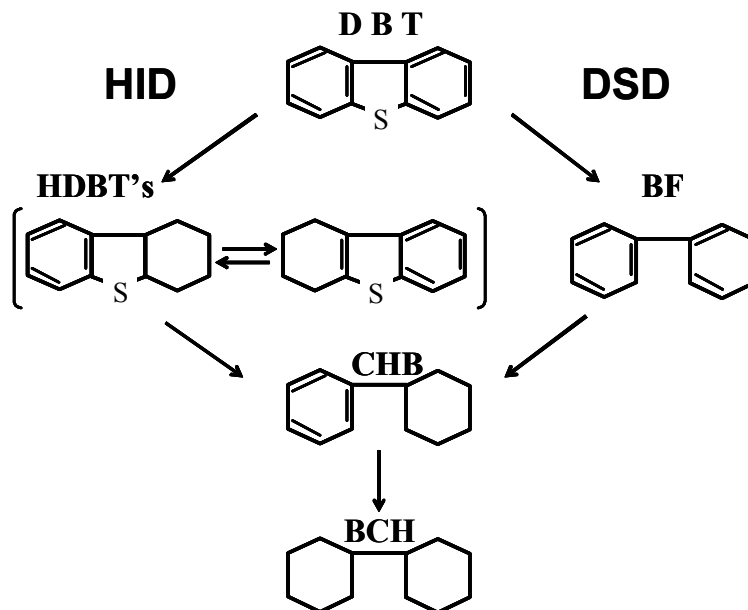


Fig. 4.48.- Rutas de reacción para la HDS de DBT sobre CoMoS/Al₂O₃ (108).

Tal como ya se mencionó previamente, la hidrogenación de bifenilo se encuentra inhibida en tanto no se alcancen conversiones muy altas de DBT. En consecuencia, en nuestro caso (conversión máxima menor a 60%) todo el CHB (y, por tanto, el BCH) deben producirse a partir de los hidrodibenzotiofenos (HDBT), Fig. 4.48. De acuerdo con Daage y Chianelli (104) y Nishimura *et al.* (164), las tendencias observadas en cuanto a selectividad en reacciones de HDS podrían ser útiles para estimar el grado de dispersión del MoS₂ en catalizadores soportados. A partir de sus estudios en la hidrogenación de 1-metil naftaleno, estos últimos autores sugieren que los sitios de mayor actividad hidrogenante para catalizadores promovidos (con Ni o Mo) serían los situados en las aristas de los cristales en mayor interacción con el soporte (“rim sites”). En contraste, las insaturaciones de azufre en las aristas de placas de MoS₂ en menor interacción con el soporte orientarían la selectividad a productos de desulfuración directa (165) o inclusive de desintegración (164). Consideran que las insaturaciones de S localizadas en las esquinas de los cristales de MoS₂ (“corner sites”) poseen mejores propiedades para la saturación de anillos aromáticos. En cualquier caso, la dispersión aumentada del sulfuro soportado resultaría en materiales de mayor capacidad hidrogenante al incrementarse la proporción de sitios activo involucrados en reacciones de saturación de aromáticos.

Para todos los catalizadores de MoS₂ soportados sobre los óxidos simples y mixtos estudiados el producto mayoritario fue el bifenilo (BF) proveniente de la ruta de desulfuración directa (108). Por otro lado, sólo en el caso del material MZT8515 se observaron pequeñas cantidades mesurables de biciclohexilo (BCH) formado por saturación del anillo aromático del ciclohexilbenceno, siendo este compuesto originado por la desulfuración directa de los hidrodibenzotiofenos. Recientemente se ha propuesto que esta última reacción se efectuaría en los mismos sitios en los que se elimina el átomo de S de la molécula de DBT para producir bifenilo (166).

Para un mejor análisis de las tendencias en selectividad se agrupó al HDBT, al CHB y al BCH como “productos de la ruta de hidrogenación (HID)”, mientras al BP se le denominó “producto de la ruta de desulfuración directa (DSD)”. En la Fig. 4.49 se presenta un gráfico de la relación de selectividad a productos de HID/selectividad a producto de DSD (a 13 % de conversión) como función del contenido de titania en el soporte para varios catalizadores. Se observa que la titania a baja concentración (~10% mol, catalizador MZT8515) aumenta fuertemente la selectividad a productos hidrogenados comparada con la promovida por MZ pero tal efecto decrece al aumentar el contenido de TiO₂.

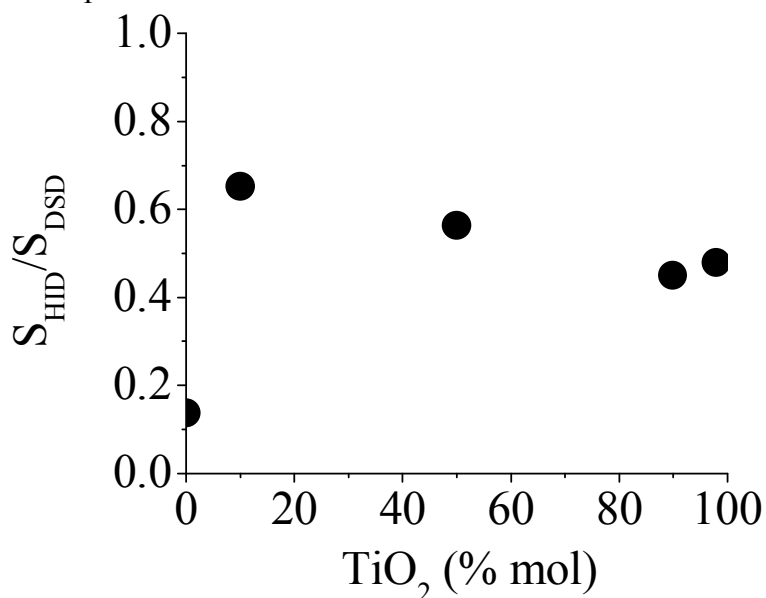


Fig. 4.49.- Relación selectividad a HID/selectividad a DSD en la HDS of DBT (a 13% conversión) sobre los catalizadores MoS₂/ZrO₂-TiO₂ preparados como función de la composición del soporte. P_H= 5.59 ± 0.03 MPa, T= 320 ± 2°C, 1000 RPM (~105 rad/s) velocidad de agitación, disolvente: hexadecano).

Lo anterior indicó sinergia sobre las propiedades hidrogenantes del MoS₂ soportado, originada por la interacción entre el ZrO₂ y el TiO₂ en los óxidos mixtos. El efecto fue más evidente a contenidos de titania bajos o moderados. Durante sus investigaciones sobre la HDS de DBT sobre catalizadores de CoMo soportado sobre óxidos mixtos ternarios de ZrO₂-TiO₂-V₂O₅, Wang y Wu (167) encontraron baja selectividad a BP pero no intentaron correlacionar este hecho a las propiedades fisicoquímicas de sus catalizadores. La posibilidad de producir catalizadores para HDS con mayor poder hidrogenante es particularmente interesante dado que la saturación de anillos aromático constituye una etapa previa que facilita el rompimiento del enlace C-S en el caso de los compuestos más refractarios a la HDS (4,6-dimetildibenzotiofeno) al permitir la formación de especies organo azufradas parcialmente hidrogenadas de menor impedimento estérico que las originales (168). La remoción de estas especies presentes en destilados medios derivados del petróleo es crítica para la producción de diesel con ultra bajo contenido de azufre (~15 ppm S).

El modelo "rim-edge" elegantemente descrito en el trabajo de Daage y Chianelli (104) relaciona la morfología del MoS_2 (cristalitos, microcristalitos y polvos amorfos no soportados) con los cambios observados en la selectividad en la HDS de DBT. Los "rim sites" (insaturaciones de azufre localizadas en las láminas superior e inferior de las partículas de MoS_2) fueron propuestos como sitios en los que el DBT puede transformarse mediante las dos vías mostradas en la Fig. 4.48 (HID y DSD) mientras que los "edge sites" se consideraron activos en reacciones que involucran el rompimiento del enlace C-S (desulfuración directa a BP y desulfuración de HDBT's a CHB). De acuerdo a lo anterior, los sitios hidrogenantes se maximizarían en catalizadores de MoS_2 soportado de alta dispersión (i. e., aquéllos que contienen cristalitos con bajo grado de apilamiento). Por otra parte, la ruta de desulfuración directa se vería favorecida en catalizadores con cristalitos compuestos por un mayor número de láminas de MoS_2 apiladas.

Basados en los modelos propuestos por Daage y Chianelli (104) y Nishimura y col. (164), pueden concebirse dos diferentes situaciones para nuestros catalizadores de MoS_2 soportado, Fig. 4.50 y 4.51. Para el catalizador con soporte de ZrO_2 (Fig. 4.50) el mayor grado de apilamiento de los cristalitos de MoS_2 (y, por tanto, la alta proporción de "edge sites") podría conducir a un incremento en la cantidad de BP proveniente de la ruta DDS favorecida en tal tipo de insaturaciones de S.

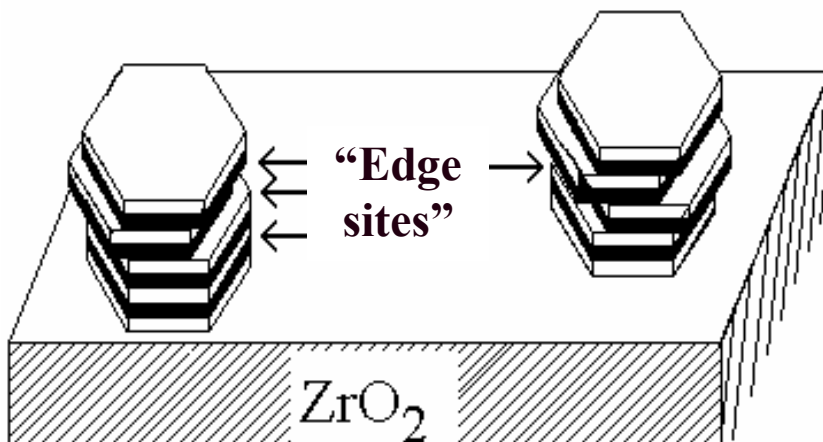


Fig. 4.50.- Modelo propuesto para el catalizador de MoS_2 soportado sobre ZrO_2 (MZ).

Por otra parte, un menor número de láminas apiladas (y así, una mayor proporción de "rim sites") en los catalizadores soportados sobre ZrO_2 - TiO_2 podría ser responsable del mejoramiento en propiedades hidrogenantes. Dado que estos materiales son muchos más activos en hidrodesulfuración que la muestra MZ, la cantidad de sitios activos (vacancias de azufre) presentes debe ser mayor por lo que los cristalitos de MoS_2 serían de menores dimensiones que en el caso anterior a causa de su dispersión incrementada.

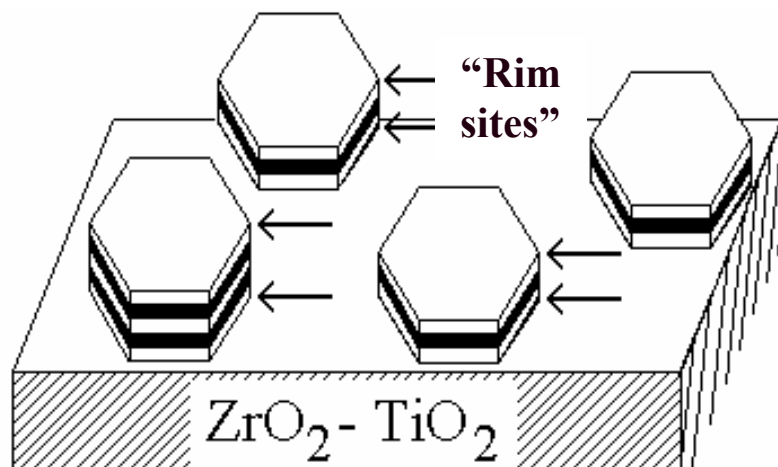


Fig. 4.51.- Modelo propuesto para el catalizador de MoS_2 soportado sobre los óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 (MZT).

La morfología propuesta para los cristalitas de MoS_2 presentes en la muestra con ZrO_2 como soporte (MZ) podría contribuir a explicar su baja actividad en la HDS de DBT, Tabla 4.7. Reinhoudt y col. (169) encontraron que el desempeño de catalizadores de MoS_2 (promovidos y no promovidos) evaluados en la HDS de DBT en fase gas y líquida podría estar determinado por el grado de apilamiento de las partículas del sulfuro. De sus investigaciones estos autores determinaron que la actividad en HDS de las partículas sulfuradas que, por el alto número de placas constituyentes, sobresalían notablemente de la superficie del soporte podría ser inhibida por adsorción competitiva con las moléculas de disolvente. Por otro lado, las partículas conformadas por un bajo número de placas apiladas y, por tanto, en alta interacción con soportes iónicos (tal como sería el caso de nuestros catalizadores con soporte de ZrO_2 - TiO_2) podrían estar "protegidas" de la adsorción de disolventes no polares como el *n*-hexadecano debido a la baja afinidad de éstas a la superficie de óxidos metálicos. De este modo, los centros activos podrían permanecer disponibles a la quimisorción de moléculas azufradas.

Es importante mencionar que algunos autores (161) han reportado que partículas de MoS_2 con alto grado de apilamiento y soportadas sobre diferentes materiales promueven tanto la descomposición del DBT tanto por la vía HID como por la DSD, en contraposición a lo observado por Daage y Chianelli (104). Los resultados de este grupo sugirieron que la transformación del DBT a través de cualquiera de la rutas mencionadas se efectúa por medio de un intermediario adsorbido planarmente, mismo que se favorecería en cristalitas con mayor número de placas apiladas. A partir de estudios de química organometálica (170), se sabe que el modo de adsorción del DBT es η^6 a través de un anillo bencénico aunque también existen evidencias de su coordinación perpendicular por medio del átomo de S (coordinación η^1 -S). Los resultados aparentemente contradictorios observados por este grupo pueden racionalizarse considerando que a diferencia del caso de Daage y Chianelli (104) del nuestro (en donde las evaluaciones catalíticas se efectuaron en fase líquida con mezcla DBT + disolvente orgánico) sus experimentos se efectuaron en fase gas. En este sentido, se ha mencionado en literatura que las tendencias en actividad encontradas para catalizadores de hidrotreamiento dependen fuertemente de factores tales como fase en que

la reacción se efectúa (169), tipo de solvente empleado (171) y molécula modelo utilizada (161, 104). Por tanto, una comparación justa sólo podría llevarse a cabo entre materiales estudiados bajo condiciones similares.

4.4. Conclusiones

En este Capítulo se efectuó una investigación prospectiva orientada a definir las formulaciones de óxidos mixtos que podrían resultar más atractivas para su aplicación como soportes de catalizadores de hidrotreatmento, para posteriormente enfocarnos a su optimización y a la caracterización detallada de los correspondientes catalizadores en secciones posteriores de este trabajo. De acuerdo a los resultados de esta sección, las propiedades texturales y superficiales de los óxidos mixtos ejercen importantes influencias sobre el comportamiento de los catalizadores de hidrodesulfuración a base de molibdeno impregnado.

En materiales con Mo impregnado a 2.8 átomos/nm², aunque los poros de aproximadamente 7 nm de diámetro del material ZT1585 permiten distribución homogénea de la fase impregnada, su baja área específica (~100 m²/g) limita de manera importante la cantidad de molibdeno que puede ser eficientemente dispersado afectando así la capacidad hidrodesulfurante del catalizador final.

Por otra parte, la alta área específica del óxido binario de composición equimolar permitiría la dispersión de una mayor cantidad de molibdeno. Sin embargo, su reducido tamaño de poros hace que una buena parte de la superficie expuesta contenida en éstos sea susceptible de perderse por taponamiento durante la impregnación de la fase depositada.

El contenido de titania resulta de fundamental importancia en cuanto al potencial de los óxidos mixtos en cuestión como soportes para catalizadores de hidrotreatmento. El área específica se maximiza a contenidos de TiO₂ cercanos al equimolar mientras que la actividad intrínseca hidrodesulfurante de los catalizadores impregnados con Mo y activados por sulfuración es función directa de la concentración de titania, aumentando conforme el óxido mixto se enriquece en este componente.

En la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (HDS de DBT), el catalizador con soporte equimolar mostró la mejor actividad catalítica por masa de catalizador debido a que su área específica incrementada (258 m²/g) permitió la dispersión de una cantidad mayor de Mo. Por otro lado, el catalizador soportado sobre titania fue superior al compararse su desempeño a un contenido dado de Mo. Los cambios en selectividad promovidos por diferentes catalizadores en función del contenido de titania en el soporte sugirieron diferencias en la morfología de los cristalitos de MoS₂ soportado. Partículas de MoS₂ de alto grado de apilamiento en el sólido soportado sobre ZrO₂ podrían ser responsables de su baja actividad y alta selectividad a bifenilo, producto de la ruta de desulfuración directa del DBT. Mientras tanto, un bajo grado de apilamiento en los cristalitos de MoS₂ en catalizadores con soporte de ZrO₂-TiO₂ podrían conducir a incremento en la selectividad a productos hidrogenados (hidroDBTs y ciclohexilbenceno).

De acuerdo a lo anterior se plantea la necesidad de realizar modificaciones a la técnica de preparación de los óxidos mixtos que debido a su área específica maximizada permiten la integración de una mayor cantidad de molibdeno produciendo catalizadores de mayor actividad hidrosulfurante, con la finalidad de lograr la obtención de matrices que incluyan poros de mayor tamaño. Esta característica contribuiría a aprovechar más eficientemente el área expuesta disponible al facilitar la impregnación de los soportes preparados. Asimismo, se desea que estas formulaciones mixtas contengan la máxima cantidad posible de titania compatible con las propiedades texturales esperadas, debido al claro efecto benéfico de este óxido. Este problema se abordará en el siguiente Capítulo.

Referencias

- (1) Delmon B., *Actas del XIII Simp. Iberoam. Catal.*, Segovia, España, I (1992) 1.
- (2) Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw Hill USA (1991).
- (3) Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K., Usui K., *Catal. Lett.* **63** (1999) 27.
- (4) Manoli J. M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C., *J. Catal.* **221** (2004) 365.
- (5) Nagai M., Kiyoshi M., Omi S., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Ámsterdam (2000) p. 2873.
- (6) Oyama S. T., Wang X., Requejo F. G., Sato T., Yoshimura Y., *J. Catal.* **209** (2002) 1.
- (7) Toshiji M., Shinichi I., Hidehiko K., Akihiro M., Takeo O., Patent Abstracts of Japan 2003-135969, Chiyoda Corp. (2003).
- (8) Maity S. K., Rana M. S., Srinivas B. N., Bej S. K., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *J. Mol. Catal. A* **153** (2000) 121.
- (9) Sarbak, Z., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 309.
- (10) Breysse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet Ch., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M., *Catal. Today* **84** (2003) 129.
- (11) Bataille F., Lemberton J. L., Pérot G., *Appl. Catal. A* **220** (2001) 191.
- (12) Grzechowiak J. R., Wereszczako-Zielinska I., Rynkowski J., Ziólek M., *Appl. Catal. A* **250** (2003) 95.
- (13) Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P., *Appl. Catal. A* **224** (2002) 271.
- (14) Weissman J. G., Ko E. I., Kaytal S., *Appl. Catal. A* **94** (1993) 45.
- (15) Maity S. K., Rana M. S., Bej S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., *Catal. Lett.* **72** (2001) 115.
- (16) Klimova T., Ramírez J., Cuevas R., González H., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2801.
- (17) Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., Breysse M., *Appl. Catal. A* **93** (1993) 163.
- (18) Lu C.-M., Lin Y.-M., Wang I., *Appl. Catal. A* **198** (2000) 223.
- (19) Daly F. P., Ando H., Schmitt J. L., Sturm E. A., *J. Catal.* **108** (1987) 401.
- (20) Escobar J., De Los Reyes J. A., Viveros T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 666.
- (21) Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag, Berlin (1996).
- (22) Ullman T. L., SAE Paper 892072, International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Baltimore, MD (1989).
- (23) Schmidt M., Dorbon M., "Premium Performance Hydrotreating with AXENS HR 400 Series Hydrotreating Catalysts", AM-02-57, NPRA Annual Meeting (2002).
- (24) Himmelblau D. M. "Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química", Prentice Hall Hispanoamericana (1997).
- (25) Asim M. Y., Yoes J. R., AM-87-59, NPRA Annual Meeting (1997).
- (26) Zoller J. R., Ketjen Catalysts Technical Seminar (1989).
- (27) Stanislaus A., Cooper B. H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1) (1994) 75.

-
- (28) Blanco J., Linarte R., "Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales", México (1976).
- (29) Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.
- (30) Tanabe K., Sasaki H., Hattori H., Ouchi K., Machino K., Itoh H., *Fuel Process. Technol.* **2** (1979) 253.
- (31) Nargiello M., Hertz T., Documento GP-115, Technical Library, Degussa Corporation.
- (32) Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H., K. Tanabe, *J. Catal.* **69** (1981) 434.
- (33) Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M., Viveros T., *Cat. Today* **14** (1992) 243.
- (34) Nakabayashi H., Kakuta N., Ueno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2428.
- (35) Bischoff B. L., Anderson M. A., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1772.
- (36) Montoya J. A., Viveros T., Domínguez J. M., Canales L. A., Schifter I., *Catal. Lett.* **15** (1992) 207.
- (37) López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y., Gómez R., *Mater. Chem. Phys.* **32** (1992) 141.
- (38) Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1939.
- (39) Escobar J., "Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (2001).
- (40) Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G., Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993) 29.
- (41) Cotton F. A., Wilkinson G., "Química Inorgánica Avanzada", Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- (42) Ng K. Y. S., Gulari E., *J. Catal.* **92** (1985) 340.
- (43) Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J., *Polyhedron* **5** (1986) 243.
- (44) Wachs I. E., Hardcastle F. D., in "Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)", (M. J. Phillips, Ternan M., Eds.), **3** (1988) 1449.
- (45) Quincy R. B., Houalla M., Proctor A., Hercules D. M., *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5882.
- (46) Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breysse M., Lacroix M., *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- (47) Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 199.
- (48) Tanabe K., Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 185.
- (49) Whitney E. D., *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1991.
- (50) Mazdiyasi K. S., Lynch A. T., Smith J. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 286.
- (51) Nakano Y., Iizuka T., Hattori H., Tanabe K., *J. Catal.* **57** (1979) 1.
- (52) Nag N. K., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2324.
- (53) Zaki M. I., Vielhaber B., Knözinger H., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3176.
- (54) Mauchasse C., Mozzanega H., Turlier P., Dalmon J. A., "Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)", (M. J. Phillips y Ternan M., Eds.) **2** (1988) 775.
- (55) Portefaix J. L., Cattenot M., Dalmon J. A., Mauchasse, "Advances in Hydrotreating Catalysts", (M. L. Ocelli, R. G. Anthony, Eds), Elsevier Science Publishers (1989) 243.
- (56) Maugé F., Duchet J. C., Lavalley J. C., Houssenbay S., Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., *Cat. Today* **10** (1991) 561.
-

-
- (57) Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J., Lavalley J. C., *J. Molec. Catal.* **99** (1993) 283.
- (58) Benesi H. A., *J. Catal.* **28** (1973) 176.
- (59) Corma A., Rodellas C., Fornes V., *J. Catal.* **88** (1984) 374.
- (60) Hathaway P. E., Davis M. E., *J. Catal.* **116** (1989) 279.
- (61) Orita H., Hayakawa T., Shimizu M., Takehira K., *Appl. Catal.* **77** (1991) 133.
- (62) Fung J., Wang I., *J. Catal.* **164** (1996) 166.
- (63) Fung J., Wang I., *App. Catal. A* **166** (1998) 327.
- (64) Wang I., Chang W. F., Shiau R. J., Wu J. C., Chung Ch. S., *J. Catal.* **83** (1983) 428.
- (65) Manríquez M. E., López T., Gómez R., Navarrete J., *J. Mol. Catal. A* **220** (2004) 229.
- (66) Guzmán J., Pérez H., Trejo J., Viveros T., *Rev. Mex. I. Q.* **1** (2002) 29.
- (67) Arata K., Akutagawa K., Tanabe K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 390.
- (68) Wu J. C., Chung C. S., Ay Ch. L., Wang I., *J. Catal.* **87** (1984) 98.
- (69) Daly F. P., *J. Catal.* **116** (1989) 600.
- (70) Topsøe N. Y., Topsøe H., Massoth F. E., *J. Catal.* **119** (1989) 252.
- (71) Inoue Sh., Muto A., Kudou H., Ono T., *Appl. Catal. A* **269** (2004) 7.
- (72) Dzwigaj S., Louis C., Breysse M., Cattenot M., Bellière V., Geantet C., Vrinat M., Blanchard P., Payen E., Inoue S., Kudo H., Yoshimura Y., *Appl. Catal. B* **41** (2003) 181.
- (73) Datye A. K., Srinivasan S., Allard L. F., Peden C. H. F., Brenner J. R., Thompson L. T., *J. Catal.* **158** (1996) 205.
- (74) Ramírez J., Cedeño L., Busca G., *J. Catal.* **184** (1999) 59.
- (75) Afanasiev P., Geantet C., Breysse M., *J. Catal.* **153** (1995) 17.
- (76) Afanasiev P., Geantet C., Breysse M., des Courières T., ACS Preprints Symp., **39** (1994) 598.
- (77) Miciukiewicz J., Mang T., Knöozinger H., *Appl. Catal. A* **122** (1995) 151.
- (78) Murali Dhar G., Srinivas B. N., Rana M. S., Kumar M., Maity S. K., *Cat. Today* **86** (2003) 45.
- (79) Tanabe K., "Catalysis Science and Technology", (2), Springer-Verlag, New York, (1981).
- (80) Nishiwaka K., Kakuta N., Ueno A. y Nakabayashi H., *J. Catal.*, **118** (1989) 498.
- (81) Topsøe N. Y. y Topsøe H., *J. Catal.* **139** (1993) 631.
- (82) Breysse M., Berhault G., Kasztelan S., Lacroix M., Maugé F. y Perot G., *Cat. Today* **66** (2001) 15.
- (83) Wang I. y Chang R. C., *J. Catal.* **117** (1989) 266.
- (84) Wang Ch., Ying Y., *Chem. Mater.* **11** (1999), 3113-3120.
- (85) Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S. y Xu R., *Chem. Mater.* **14** (2002), 1974-1980.
- (86) Metelkina O., Hüsing N., Pongratz y Schubert U., *J. Non. Cryst. Solids* **258** (2001) 64-70.
- (87) Stanislaus A., Al-dolama K. y Absi-Halabi M., *J. Mol. Catal. A* **181** (2002) 33.
- (88) Kang M., *Mater. Lett.* **59** (2005) 3122.
- (89) Liu Zh., Zhang J., Han B., Du J, Mu T., Wang Y. y Sun Zh., *Microp. Mesopor. Mater.* **81** (2005) 169.
- (90) Reddy B. M. y Khan A., *Cat. Rev. Sci.&Eng.* **47** (2005) 257.
-

-
- (91) Dicks A.L., Ensell R. L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A. y Wragg R., D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (92) Daly F. P., Ando H., Foley H. C. y Jung H. J., US Patent 5,021,385 (1991).
- (93) Montoya J. A., "Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).
- (94) Brinker C. J. y Scherer G. W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, CA (1990).
- (95) Montoya J. A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J. M., Navarrete J. y Schifter I., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994) 431.
- (96) Brunauer S., Emmet P. H. y Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- (97) Barrett E. P., Joyner L. G. y Halenda P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- (98) Lowell S. y Shields J. E., "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, Great Britain (1991).
- (99) Klug H. P., Alexander L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley-Interscience, New York (1974).
- (100) Magini M., Cabrini A., *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 14.
- (101) Bokhimi X., Morales A., Aguilar M., Toledo-Antonio J. A., Pedraza F., *Int. J. Hyd. Energy* **26** (2001) 1279.
- (102) Chen H. R., Shi J. L., Yu J., Wang L. Z., Yan D. S., *Micropor. Mesopor. Mater.* **39** (2000) 171.
- (103) Weber R. S., *J. Catal.* **151** (1995) 470.
- (104) Daage M., Chianelli R. R., *J. Catal.* **149** (1994) 414.
- (105) Xiong, G., Feng Z., Li J., Yang Q., Ying P., Xin Q. y Li C., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3581.
- (106) Venezia A. M., *Cat. Today* **77** (2003) 359.
- (107) Millán M. A., "Hidrotratamiento de Diesel con Catalizadores de CoMo Soportado. Efecto del Método de Sulfuración". Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, (2003).
- (108) Houalla M., Nag N., Sapre A. V., Broderick D. H., Gates B. C., *AIChEJ* **24** (1978) 1015.
- (109) Sapre A. V., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (1981) 68.
- (110) Jouanne M., Morhange J. F., Kanehisa M. A., Haro-Poniatowski E., Fuentes G. A., Torres E. y Hernández-Tellez E., *Phys. Rev. B*, **64** (15) (2001) 155404.
- (111) Feth M. P., Bauer M., Kickelbick G., Metelkina O., Schubert U., Bertagnolli H., *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 432.
- (112) Hirashima Y., Tsuiki H., Ueno A., Tohji K., Udagawa Y., *J. Catal.* **102** (1986) 249.
- (113) Rush G. E., Chadwick A. V., Kosacki I., Anderson H. U., *J. Phys. Chem B* **104** (2000) 9597.
- (114) Smith D. K. Jr., Newkirk H. W., *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 983.
- (115) Bondars B. Y., Heidemane G., Grabis J., Laschke K., Boysen H., Schneider J., Frey F., *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 1621.
- (116) Picquart M., López T., Gómez R., Torres E., Moreno A. y García J., *J. Thermal Anal&Calorimetry* **76** (2004) 755.
- (117) Anderson J. R., Pratt K. C., "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press Australia, (1985).

-
- (118) Richardson J. T., "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, New York (1989).
- (119) Ward D. A., Ko E. I., *Chem. Mater.* **5** (1993) 956.
- (120) Bosch G. P., Domínguez J. M., Zénith J., Rouffignac E., Guzmán O., Tejada J., "Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores", Series Científicas IMP, México (1986).
- (121) Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J., Busca G., *Catal. Lett.* **56** (1998) 29.
- (122) Iglesia E., Barton D. G., Soled S. L., Miseo S., Baumgartner J. E., Gates W. E., Fuentes G. A., Meitzner G., en: 11th Int. Cong. Cat., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101**, (Hightower J. W., Delgass W. N., Iglesia E., Bell A. T.), Elsevier, Amsterdam (1996) p. 533.
- (123) Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- (124) Hackley V. A., Anderson M. A., Spooner S., *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2555.
- (125) de Boer J. H., van den Heuvel A., Linsen B. G., *J. Catal.* **3** (1964) 268.
- (126) Livage J., *Mat. Sci. Forum* **152-153** (1994) 43.
- (127) Escobar J., De los Reyes J. A., Viveros T., *Av. Ing. Q.* **6** (1996) 257.
- (128) Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., *J. Raman Spectrosc.* **7** (1978) 321.
- (129) Daturi M., Cremona A., Milella F., Busca G., Vogna E., *J. Eur. Cer. Soc.* **18** (1998) 1079.
- (130) Bevan H., Dawes S. V., Ford R. A., *Spectrochim. Acta* **13** (1958) 43.
- (131) Vishwanathan V., Roh H.-S., Kim J.-W., Jun K.-W., *Catal. Lett.* **96** (2004) 23.
- (132) Miller J. M., Lakshmi L. J., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 6465.
- (133) Dicks A.L., Ensell R.L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A., Wragg R. D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (134) Mao D., Chen D., Lu G., *Appl. Catal. A* **244** (2003) 273.
- (135) de Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel A., Osinga, Th. J., *J. Colloid Sci.* **21** (1966) 405.
- (136) Lin J., Yu J. C., Lo D., Lam S. K., *J. Catal.* **183** (1999) 368-372.
- (137) Anderson C., Bard A. J., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2611.
- (138) Hirata T., Kitajima M., Nakamura K. G., Asari E., *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 349.
- (139) Bastow T. J., Murgaski L., Smith M. E., Whitfield H. J., *Mater. Lett.* **23** (1995) 117.
- (140) Cava R. J., Murphy D. W., Zahurak S., Santoro A., Roth R. S., *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 64.
- (141) Schneider M., Scharf U., Wokaun A., Baiker A., *J. Catal.* **150** (1994) 284.
- (142) Zou H., Lin Y. S., *Appl. Catal. A* **265** (2004) 35.
- (143) Andrianainarivelo M., Corriu R. J. P., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 279.
- (144) Bonhomme-Courty L., Lequeux N., Mussotte S., Boch P., *J. Sol Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 371.
- (145) Navío J. A., Macías M., Sanchez-Soto P. J., *J. Mat. Sci.* **111** (1992) 1570.
- (146) Bhattacharya A. K., Mallick K. K., Hartridge A., Woodhead J.L., *Mater. Lett.* **18** (1994) 247.
- (147) Kim B. K., Hahn J. W., Han K. R., *J. Mat. Sci. Lett.* **16** (1997) 669.
-

- (148) Landau M.V., Vradman L., Herskowitz M., Kolytyn Y., Gedanken A., *J. Catal.* **201** (2001) 22.
- (149) Chary K. V. R., Reddy K. R., Kishan G., Niemantsverdriet J. W., Mestl G., *J. Catal.* **226** (2004) 283.
- (150) Chary K. V. R., Reddy K. R., Kumar Ch. P., *Catal. Commun.* **2** (2001) 277.
- (151) Łanecki M., Malecka-Grycz M., Domka F., *Appl. Catal. A* **196** (2000) 293.
- (152) Van Hengstum J., Van Ommen J. G., Bosch H., Gellings P. J., *Appl. Catal.* **5** (1983) 207.
- (153) Pettersson A., Marino G., Pursiheimo A., Rosenholm J. B., *J. Colloid Interface Sci.* **228** (2000) 73.
- (154) Pratt K. C., Sanders J. V., Christov V., *J. Catal.* **124** (1990) 416.
- (155) Farag H., *Energy&Fuels* **16** (2002) 944.
- (156) Maity S. K., Rana M. S., Bej K. S., Ancheyta J., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *Appl. Catal. A* **205** (2001) 215.
- (157) Ramírez J., Macías G., Cedeño L., Gutiérrez-Alejandre A., Cuevas R., Castillo P., *Cat. Today* **98** (2004) 19.
- (158) Shimada H., *Cat. Today* **86** (2003) 17.
- (159) Sakashita Y., Araki Y., Shimada H., *Appl. Catal. A* **215** (2001) 101.
- (160) Jiménez C., “Efectos de Compuestos Azufrados en la Hidrogenación de Bifenilo Utilizando Catalizadores de Paladio-Platino Soportado en Oxido Mixto de Titania-Circonia”, Tesis Maestría I. Q., UAM-Iztapalapa, México (2005).
- (161) Hensen E. J. M., Kooyman P. J., van der Meer Y., van der Kraan A. M., de Beer V. H. J., van Veen J. A. R., van Santen R. A., *J. Catal.* **199** (2001) 224.
- (162) Lara G., Escobar J., De los Reyes J. A., Barrera M., Murrieta F., *Can. J. Chem. Eng.* **83** (2005) 685.
- (163) Barthos R., Lónyi F., Engelhardt J., Valyon J., *Top. Catal.* **10** (2000) 79.
- (164) Nishimura Y., Kameoka T., Sato T., Yoshimura Y., Shimada H., Matsubayashi N., Nishijima A., *Environmental Catalysis* (Poncelet G. *et al.*) SCI Pub., Roma, Italy (1995) 403.
- (165) Bae J. S., Lee J. J., Kim H., Moon S. H., Procc. 17th NACS Meeting, Toronto, Can. (2001) Technical Program 46.
- (166) Egorova M., Prins R., *J. Catal.* **225** (2004) 417.
- (167) Wang I., Wu J. US Patent 5,130,285 (1992).
- (168) Landau M. V., Berger D., Herskowitz M., *J. Catal.*, **159** (1996) 236.
- (169) Reinhoudt H. R., Boons C. H. M., van Langeveld A. D., van Veen J. A. R., Sie S. T., Moulijn J. A., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 25.
- (170) Angelici R. J., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (1995) 265.
- (171) Guevara A., Bacaud R., Vrinat M., *XIX Simp. Iberoam. Catal.*, Mérida, Yuc., México (2004) 3505.

Por que escogiste estos soportes que tienen área específica muy baja que te da como resultado áreas activas (metal) también pequeñas?

Capítulo V

Soportes de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Sol-Gel con Post- tratamiento Solvotérmico y Catalizadores de HDS

Capítulo V

5.1.- Soportes a Base de ZrO₂ y TiO₂ Sintetizados Vía Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico.

5.1.1- ZrO₂ y TiO₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico

De la misma manera que para los soportes sintetizados vía sol-gel sin post-tratamiento solvotérmico el propóxido de zirconio y el isopropóxido de titanio se disolvieron en isopropanol por lo que de efectuarse reacciones de alcoholisis entre el alcóxido de zirconio y el disolvente (94), se esperaría que no afectasen notablemente la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación debido a la similitud entre radicales propilo e isopropilo.

Las relaciones molares entre reactivos fueron las siguientes en todos los casos:
 $a = \text{HNO}_3 / \text{alcóxido} = 0.05$, $h = \text{H}_2\text{O} / \text{alcóxido} = 20$ y $c = \text{Isopropanol} / \text{alcóxido} = 65$.

Nomenclatura utilizada: Z=ZrO₂, T=TiO₂, 80 y 200 representan la temperatura de post-tratamiento (en °C). Así, Z200 designa al material a base de óxido de zirconio sintetizado a una temperatura de post-tratamiento solvotérmico de 200 °C.

5.1.1.1.- ZrO₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico (ZL1)

Las muestras de ZrO₂ sol-gel estudiadas en este apartado se sometieron a post-tratamiento solvotérmico a 80 ó 200 °C (por 1 día). En las Figuras 5.1 y 5.2 se presenta el difractograma de rayos X de los correspondientes materiales calcinados a 500 °C. Al igual que para el caso del óxido de zirconio sintetizado vía sol-gel sin post-tratamiento (Fig. 4.1) pueden observarse señales pertenecientes a las fases monoclinica y tetragonal (110) (JCPDS-ICDD 17-0923 y JCPDS-ICDD 37-1484, respectivamente). Aunque la proporción de esta última (pico centrado en 30.2°) en ambas muestras es mucho mayor que la observada para zirconio sol-gel sin post-tratar, tal incremento resulta especialmente notable para Z80.

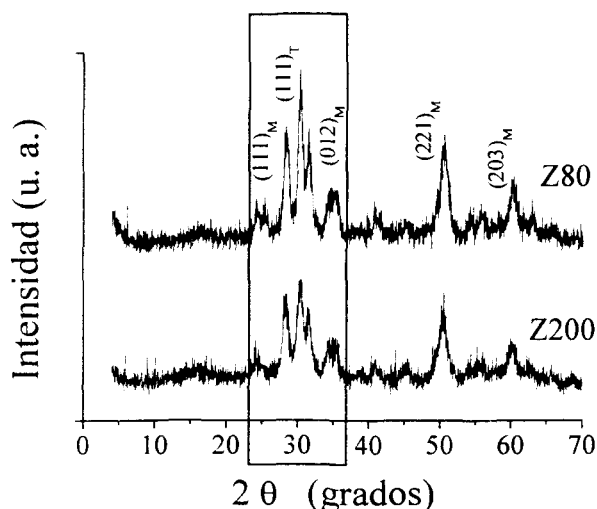


Fig. 5.1.- Difractograma de rayos X de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ con post-tratamiento solvotérmico a 80 y 200 °C, presión autógena. T_c = 500 °C.

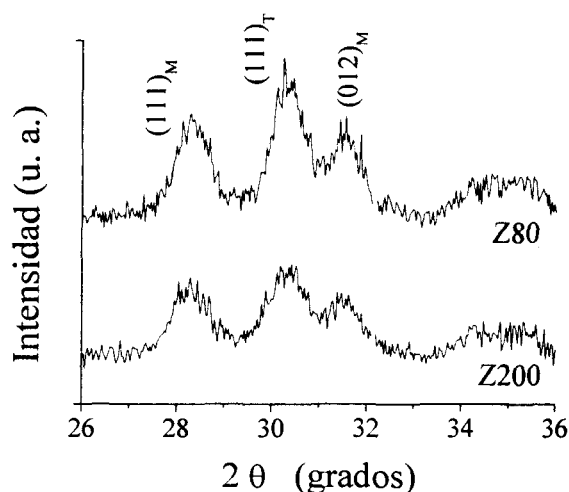


Fig. 5.2.- Sección del difractograma de rayos X de ZrO₂ sol-gel sintetizado con HNO₃ con post-tratamiento solvotérmico a 80 y 200 °C, presión autógena. T_c = 500 °C.

Considerando que la fase del óxido de zirconio termodinámicamente más estable a temperatura menor a 1200 °C es la monoclinica (172), la alta proporción de la fase tetragonal metaestable sugiere que las partículas que forman la matriz de ZrO₂ solvo-tratada a 80 °C son más pequeñas que las presentes en Z200 o en la muestra sin post-tratar (Fig. 4.1) debido a que en tal caso el mayor exceso de energía superficial se registra para la fase monoclinica haciéndola inestable con respecto a la tetragonal o cúbica (38). En otras palabras, en partículas muy pequeñas de óxido de zirconio estas fases se encuentran favorecidas. De acuerdo a lo anterior, la mayor proporción de fase tetragonal en Z80 con respecto a Z200 sugiere que las partículas de éste último son de mayor tamaño que las presentes en el primero. Considerando que los cristales en Z80 son mayores que los de la muestra solvo-tratada a mayor temperatura (inferido de la mayor intensidad de los picos de difracción del primero) las partículas de esta matriz (menores que las de Z200) podrían estar constituidas de aglomerados de menor número de cristales. Otros autores han

atribuido esta estabilización de la fase metaestable a baja temperatura a diversos efectos pudiendo mencionarse, entre otros, a la presencia de vacancias de oxígeno (173) o de impurezas aniónicas (174). En nuestro caso, esta última posibilidad podría descartarse debido a la muy alta pureza de los alcóxidos empleados como precursores. Para ZrO₂ preparada partir de tratamiento en 1,4-butanodiol (a 300 °C) de geles obtenidos a partir de *n*-propóxido se ha reportado sólo fase tetragonal estabilizada por el pequeño tamaño de los cristales presentes (~4 nm) (175).

Del análisis térmico se obtuvieron curvas TG (termogravimetría) y DTA, Fig. 5.3 y 5.4 respectivamente, resultado de la descomposición térmica de los precursores secos de ZrO₂ solvotratado a diferentes condiciones.

La curva TG de Z80 muestra un perfil muy semejante al del precursor de ZrO₂ sol-gel convencional (Fig. 4.4), aunque la pérdida de peso observada es ligeramente mayor en el presente caso (~30% vs. ~25%). Por el contrario, para el sólido solvo-tratado a condiciones más severas la pérdida de peso es mucho menor (~17 %). Este resultado es similar a lo presentado por Panpranot y col. (175) quienes registraron pérdida de ~8% durante el análisis termogravimétrico del precursor de ZrO₂ ya mencionado anteriormente y preparado a partir de *n*-propóxido y tratado a 300 °C en autoclave en presencia de 1,4-butanodiol.

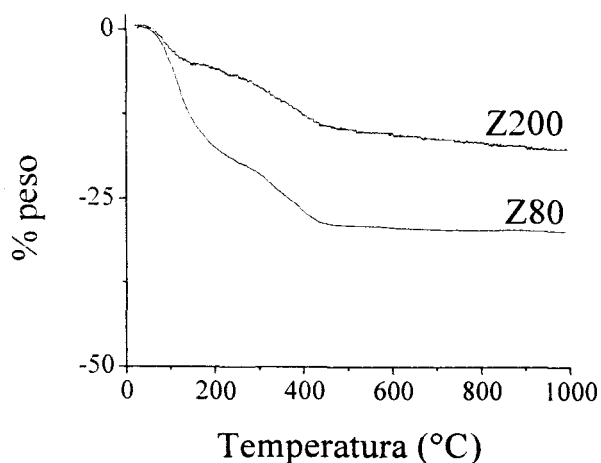


Fig. 5.3.- Análisis termogravimétrico del precursor de ZrO₂ sol-gel con post-tratamiento solvo-térmico a distintas temperaturas.

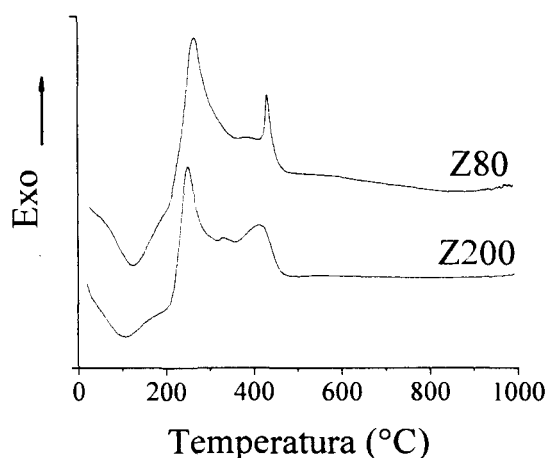


Fig. 5.4.- Análisis térmico diferencial del precursor de ZrO₂ sol-gel con post-tratamiento solvo-térmico a distintas temperaturas.

Las curvas ATD (Fig. 5.4) para Z80 y Z200 son similares a la mostrada en la Fig. 4.5 para el precursor de zirconia sol gel preparado sin solvo-tratamiento. La endoterma originada en la eliminación de agua y restos de disolvente es menos intensa para Z200, en

acuerdo con su menor pérdida de peso a temperatura menor a 200 °C. La señal exotérmica atribuible a la combustión de residuos orgánicos (a ~265 y ~250 °C, para Z80 y Z200, respectivamente) es más pequeña para el material tratado a condiciones más severas, sugiriendo menor cantidad de grupos alcóxido no reaccionados debido a que las reacciones de condensación del gel que se efectúan durante el tratamiento solvotérmico deben acelerarse a la mayor temperatura (176).

Además, se presentan señales exotérmicas probablemente atribuibles a nucleación a la fase tetragonal (a ~386 y ~330 °C, para Z80 y Z200, respectivamente) y cristalización más definida (fases tetragonal-monoclínica) a ~432 y ~412 °C, para Z80 y Z200, respectivamente. La mayor intensidad de esta señal para la muestra tratada a menor temperatura coincide con su mayor cristalinidad (Fig. 5.1 y 5.2).

Las propiedades texturales obtenidas a partir del análisis de fisisorción de nitrógeno de la zirconia solvotratada se presentan en la Tabla 5. Tanto el área específica como el volumen de poro se incrementan con la severidad del solvo-tratamiento. Z80 presenta S_g similar a la del óxido de circonio sol-gel no postratado (75 vs. 78 m²/g) mientras que su volumen poroso es 238% mayor. Este incremento en porosidad llega a ser de 280% para el caso de Z200.

Tabla 5.1.- Efecto del tratamiento solvotérmico a distintas temperaturas sobre las propiedades texturales de ZrO₂ sol-gel calcinado a 500 °C.

Soporte	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p^1 (nm)
Z80	75	0.62	32
Z200	99	0.73	29

¹Diámetro promedio de poro a partir de $4 \times (V_p/S_g)$

La isoterma de adsorción-desorción de N₂ para ZrO₂ solvo-tratado indica en ambos casos la presencia de poros de gran tamaño al observarse la mayor parte del volumen adsorbido para $P/P > 0.8$. Esto difiere del caso de la zirconia sol-gel no post-tratada (Fig. 4.6) en donde el volumen adsorbido se da en un amplio intervalo de valores de presión relativa (118). Es evidente que el volumen total adsorbido para ambos sólidos solvo-tratados es notablemente mayor que el propio de la titania sol-gel convencional. La pequeña histéresis observada sugiere poros de sección cilíndrica homogénea.

La distribución de tamaño de poros para ambos materiales presenta máximo definido a ~29 nm (Fig. 5.6). Asimismo, se registra considerable porosidad en la región macroporosa ($D_p > 50$ nm). No se registra microporosidad dado que los poros más pequeños son mayores a 10 nm. Esto difiere de lo observado para el sólido no solvo-tratado cuya distribución porosa (Fig. 4.7) no mostró máximo definido indicando en su caso la

existencia de partículas en un amplio intervalo de tamaños. Así también, la porosidad en el intervalo de diámetros mostrado es mucho mayor para las muestras solvotratadas. Puede decirse entonces que el tratamiento solvotérmico promueve el crecimiento de partículas pequeñas del óxido de circonio, uniformizando su distribución. Durante el tratamiento solvotérmico podrían promoverse las reacciones de condensación, originándose así partículas de mayor tamaño. Este efecto sería semejante al originado en el uso de aditivos básicos que funcionan como catalizadores de reacciones de entrecruzamiento (condensación) de especies parcialmente hidrolizadas (20), dando como resultado la creación de espacios inter-partícula de mayor tamaño (Fig. 4.29 y 4.29). Asimismo, este último efecto podría darse por otros fenómenos tales como Ostwald ripening y sinterizado (94).

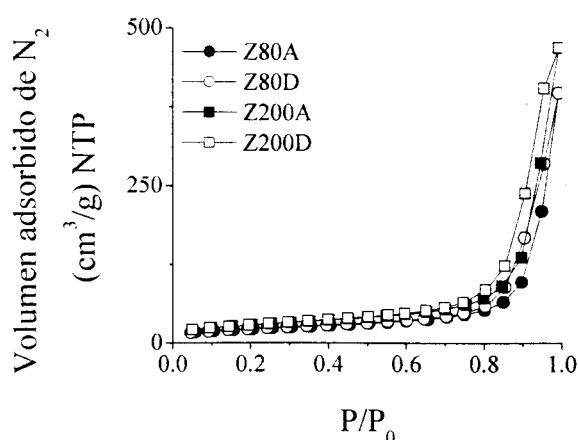


Fig. 5.5.- Isoterma de adsorción-desorción de N_2 de ZrO_2 sol-gel con post-tratamiento solvotérmico (80 ó 200 °C). $T_c = 500$ °C.

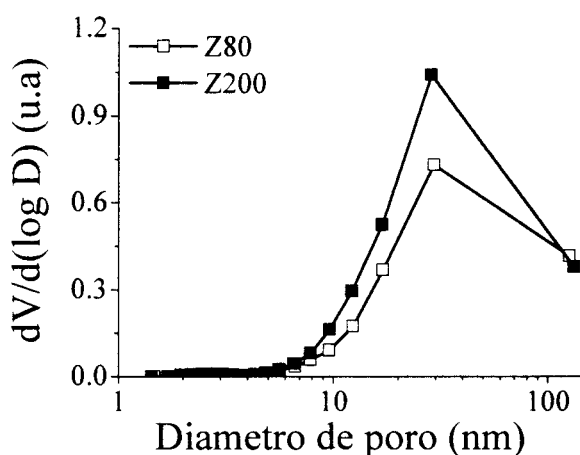


Fig. 5.6.- Distribución de poros de ZrO_2 sol-gel sintetizado con HNO_3 vía sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a 80 ó 200 °C y calcinado a 500 °C.

Por espectroscopia infrarroja (Fig. 5.7) se determinó mayor intensidad de la absorción correspondiente a grupos hidroxilo (142) (banda entre ~ 3600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1}) para la muestra Z80. Considerando su menor área específica con respecto a la de Z200 (Tabla 5.1), la densidad de grupos OH en el sólido tratado a menor temperatura debe ser mayor. Por otra parte, el pequeño corrimiento a mayor número de onda (mayor energía) de dicha señal para Z200 (3435 vs. 3431 para Z80 cm^{-1}) sugiere grupos ligeramente más básicos (177). La banda a ~ 1633 cm^{-1} corresponde a agua fisisorbida. Finalmente, las señales centradas a ~ 1638 , ~ 1334 y ~ 745 , 574 cm^{-1} , para Z80 se relacionan a la fase monoclinica (138). Para Z200 los picos anteriores son mucho menos definidos, observándose claramente la presencia de una banda ancha a ~ 1633 , ~ 745 y 580 cm^{-1} relacionada a zirconia tetragonal (138), en acuerdo con la mayor proporción de esta fase en este sólido (Fig. 5.1).

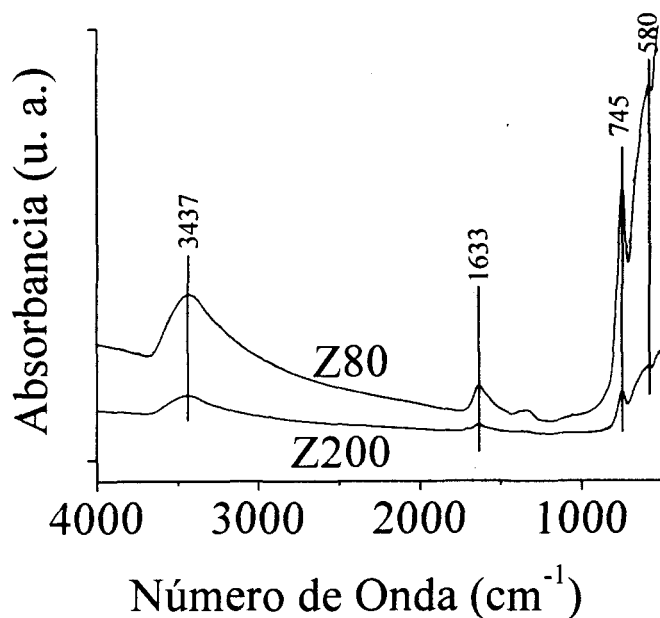


Fig. 5.7.- Espectros infrarrojos de ZrO₂ sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a diferentes temperaturas (80 y 200 °C). T_c= 500 °C.

5.1.1.2.- TiO₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico

En los difractogramas de rayos X de las Fig. 5.8 y 5.9 se observa fase anatasa (JCPDS-ICDD 21-1272) aun en el sólido sin calcinar sintetizado por método solvotérmico a 80 °C (T80). Cuando el material se calcinó a 500 °C se observó crecimiento de cristales de anatasa. Sin embargo, se registra cierta proporción de material amorfo para ambas muestras. Esto se refleja en el “ruido de fondo” que presenta la línea base de los difractogramas. La formación de anatasa en la muestra seca difiere de lo reportado por Escobar (39) para titania sol-gel sintetizada a la misma temperatura (~0 °C) pero sin post-tratamiento donde el material presentó gran amorficidad aun después de ser calcinado a 300 °C. Asimismo, este autor observó la presencia definida de anatasa (por DRX) para muestras sintetizadas a 75 °C, sólo después de calcinadas a 300 °C. Para el sólido seco se registró anatasa microcristalina. Para óxido de titanio sintetizado a tal temperatura mencionada el añejado a temperatura ambiente promovió la cristalización. Por otro lado, Wang y Ying (84), identificaron cristales de anatasa de aproximadamente 6 nm para TiO₂ preparado con post-tratamiento hidrotérmico a 80 °C (1 día) de precipitados de propóxido de titanio. No obstante, estos investigadores determinaron amorficidad para precursores preparados a relaciones H₂O/alcóxido (h) < 10 hidrotratados a 80 °C (1 día), concluyendo que en este caso se requieren de condiciones hidrotérmicas más severas para obtener cristales de anatasa. Se requirieron relaciones de hidrólisis $h \geq 50$ para obtener cristales de 6-7 nm de dicha fase, luego del post-tratamiento a las condiciones mencionadas. Ello sugiere que el tratamiento

solvotérmico es más efectivo para el crecimiento de cristales de anatasa al promover la nucleación de microcristales (84) que el post-tratado en medio acuoso.

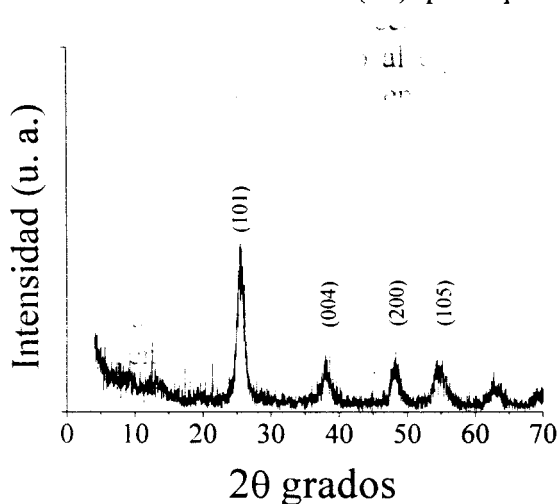


Fig. 5.8.- Diffractograma de rayos X de TiO_2 sol-gel sintetizado con post-tratamiento solvotérmico ($80\text{ }^\circ\text{C}$) y sin calcinar.

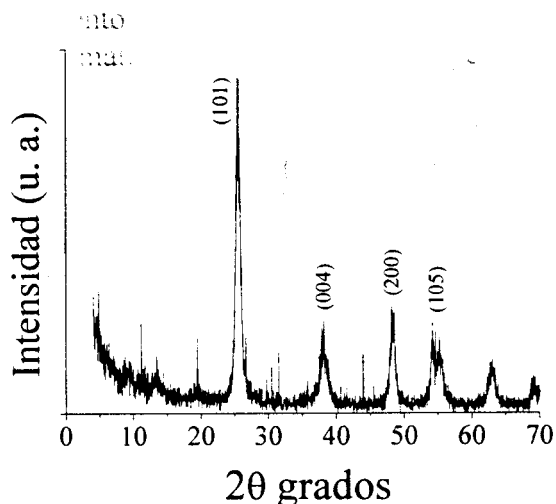


Fig. 5.9.- Diffractograma de rayos X de TiO_2 sol-gel con post-tratamiento solvotérmico ($80\text{ }^\circ\text{C}$). $T_c= 500\text{ }^\circ\text{C}$.

Yanagisawa y Ovenstone (178) consideran que bajo condiciones hidrotérmicas el agua cataliza la reacción en estado sólido de rearrreglo de dominios amorfos de TiO_2 , donde las moléculas de H_2O formarían puentes con los grupos OH superficiales de octaedros TiO_6 que compartirían sólo un vértice en común a través de dos pares de electrones libres de átomos de oxígeno. Debido al tamaño de estos puentes se formarían dos de ellos entre 2 octaedros TiO_6 para luego unirlos mediante una cara triangular. Seguiría un proceso de deshidratación eliminándose las dos moléculas de agua dejando 2 octaedros TiO_6 enlazados por oxígenos en un nuevo vértice adicional, originándose crecimiento de cristales de anatasa caracterizados por esa estructura de TiO_6 unidos a través de caras (101). Debido a que los enlaces formados por las moléculas de agua con el disolvente son por puente de hidrógeno, es posible que éste también pudiera catalizar el crecimiento de cristales de anatasa pero por un mecanismo diferente ya que, a diferencia del H_2O , las moléculas de isopropanol sólo poseen un hidrógeno enlazado al oxígeno. Debe también tomarse en cuenta que durante la síntesis se empleó una relación de hidrólisis (H_2O /alcóxido) de 20 con lo que la cantidad de agua adicionada es mucho mayor que la estequiométrica ($h=4$). Este excedente de agua estaría presente durante el tratamiento solvotérmico, probablemente ejerciendo el rol catalítico ya mencionado.

No se observaron diferencias importantes al compararse muestras de titania solvotratadas a distinta temperatura Fig. 5.10. Sin embargo, puede notarse menor tamaño de cristal para T200 al observarse picos de difracción de menos intensidad.

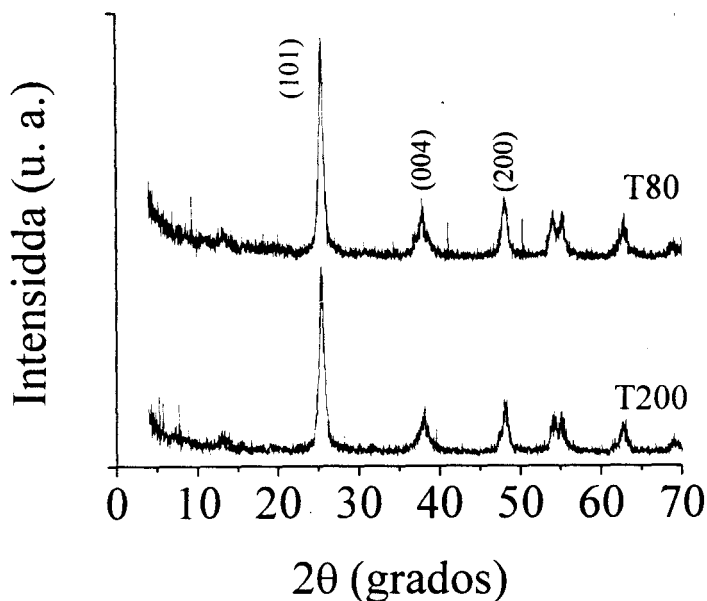


Fig. 5.10- Difractograma de rayos X de TiO_2 sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a diferentes temperaturas (80 y 200 °C). $T_c = 500$ °C.

En la Fig. 5.11 se aprecia la gráfica de pérdida de peso para titania sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a diferentes temperaturas. T200 sólo pierde 6 %, con respecto al peso inicial, desde temperatura ambiente hasta 400 °C, región correspondiente a la remoción de especies fisisorbidas y a la combustión de residuos orgánicos. Ello sugiere que los grupos orgánicos fueron prácticamente eliminados durante el solvo-tratamiento severo. El TG del sólido T80 es similar al de titania sol-gel convencional (Fig. 4.11) con pérdida de peso de 22 % hasta ~ 400 °C, siendo ambos perfiles muy semejantes al reportado por Escobar (39) para TiO_2 sol-gel preparado a condiciones similares a las del segundo material.

En las gráficas DTA (Fig. 5.12) se observan comportamientos semejantes para las muestras con post-tratamiento a distintas temperaturas. Para éstas, la señal de eliminación de agua y disolvente es mucho menos intensa que para TiO_2 sol-gel convencional (Fig. 4.12). Además, se observa corrimiento de dicha endotermicidad hacia menor temperatura ($\Delta T = -60$ °C), probablemente debido a su estructura más porosa y abierta. La señal exotérmica ancha correspondiente al quemado de residuos orgánicos observada a ~277 °C para la titania no postratada también se registra a menor temperatura para T80 y T200 (260 y 248, °C, respectivamente) debido a la razón mencionada. La señal de cristalización a la fase anatasa se localiza entre 300-440 °C y es mucho menos definida que para TiO_2 convencional (Fig. 4.12). Esto se originaría en que las matrices solvo-tratadas presentan

fase anatasa desde antes de ser calcinadas (Fig 5.8) Debido a ello la señal en cuestión se relacionaría con el crecimiento de tales cristales ya formados.

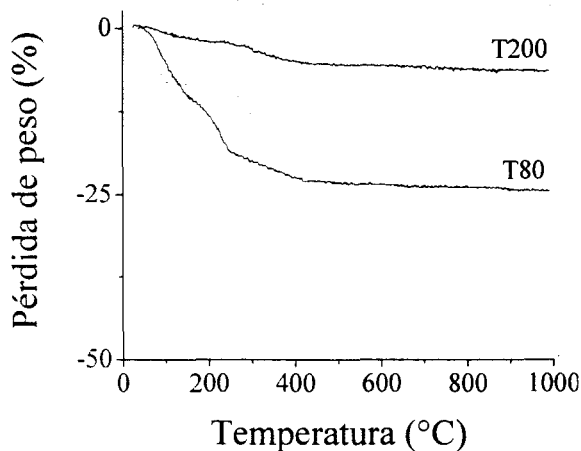


Fig. 5.11.- Análisis térmogravimétrico de TiO₂ sol-gel ($h=20$, $a=0.05$) con post-tratamiento solvotérmico a distintas temperaturas (80 y 200 °C). Muestras sin calcinar.

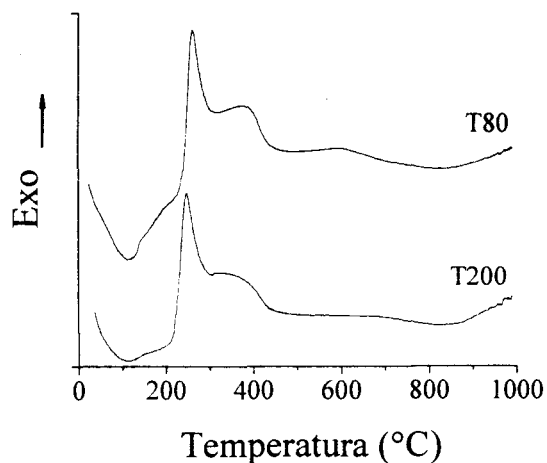


Fig. 5.12.- Análisis térmico diferencial TiO₂ sol-gel ($h=20$, $a=0.05$) con post-tratamiento solvotérmico a distintas temperaturas (80 y 200 °C). Muestras sin calcinar.

El área específica (S_g), volumen de poros (V_p) y diámetro promedio de poros (D_p) para TiO₂ solvo-tratado se muestran en la Tabla 5.2. El área específica de ambas muestras es notablemente mayor que la del óxido no post-tratado (Tabla 4.1) siendo la de T80 ~2.2 veces mayor que la de titania sol-gel convencional (100 vs. 45 m²/g). El incremento en volumen poroso es mucho mayor siendo de ~4 veces. Asimismo, el solvo-tratado a condiciones severas se refleja en poros de diámetro incrementado por un factor de 2. Estas mejoras en propiedades texturales son todavía mayores para la muestra solvo-tratada a condiciones más severas, la cual presenta área específica y volumen poroso semejantes a la del óxido de titanio de alta área producido por "pH swing" ($S_g=120$ m²/g, $V_p=0.61$ cm³/g) aunque con diámetro de poros notablemente mayor ($D_p\sim 20$ vs. 10 nm). Tal material se considera como un soporte de extraordinarias propiedades para catalizadores de Mo en fase sulfuro (72) estudiados en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno.

Las isotermas de adsorción de N₂ para los materiales solvo-tratados (Fig. 5.13) son muy semejantes entre ellas hasta presión relativa cercana a 0.85. No obstante, para T200 se registra un incremento muy importante en el volumen adsorbido a valores mayores indicando la presencia de poros de mayor tamaño que los presentes en T80. Por otro lado, la forma de los brazos histéresis es diferente siendo el de T80 mucho más pronunciado (tipo E, clasificación de de Bóer) sugiriendo la existencia de poros en forma de botella de tinta probablemente formados por aglomeración de pequeñas partículas esféricas (176).

Tabla 5.2.- Efecto del tratamiento solvotérmico a distintas temperaturas sobre las propiedades texturales de TiO₂ sol-gel calcinado a 500 °C.

Soporte	S _g (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p ¹ (nm)
T80	100	0.26	10
T200	129	0.64	20

¹Diámetro promedio de poro a partir de $4 \times (V_p/S_g)$

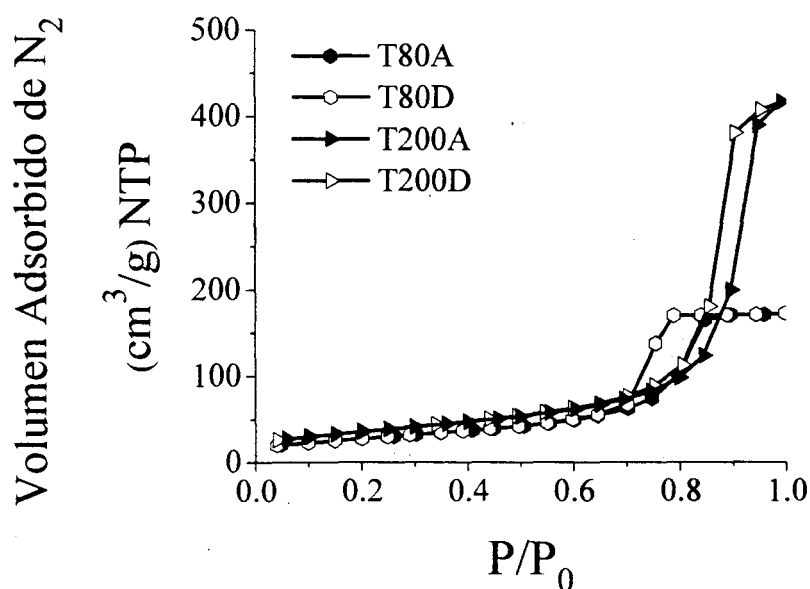


Fig. 5.13.- Isoterma de adsorción-desorción de N₂ de TiO₂ sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a diferentes temperaturas (80 y 200 °C). T_c= 500 °C.

Las distribuciones de diámetro de poros (a partir de datos de brazo de adsorción, método de Barret, Joyner y Hallenda, Fig. 5.14) muestran perfil unimodal ubicado en la región mesoporosa, con máximo en ~12 y ~29 nm para T80 y T200, respectivamente. Este efecto sugiere crecimiento de partículas durante el post-tratado a alta temperatura. Es importante mencionar que los análisis por rayos X señalan que el tamaño de cristal de anatasa para T200 es ligeramente menor que el de T80 (Fig. 5.10), sugiriendo que las partículas de mayor tamaño que formarían el primero están constituidas de conglomerados de mayor número de cristales, que aquellas presentes en la matriz T80.

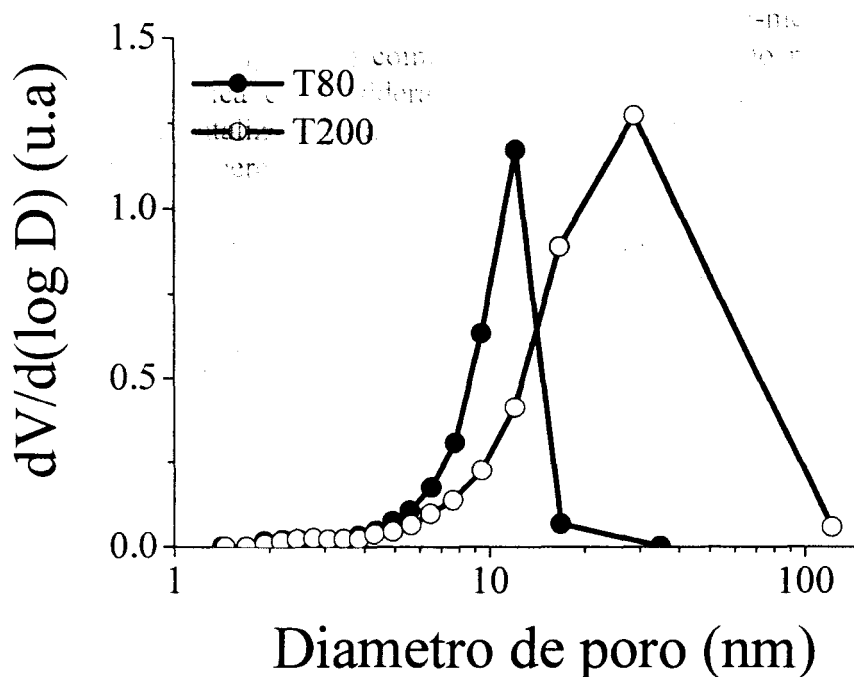


Fig. 5.14.- Distribución de poros de TiO_2 sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a diferentes temperaturas (80 y 200 °C). $T_c = 500$ °C.

Por espectroscopia infrarroja (Fig. 5.15) se determinó mayor intensidad de la absorción correspondiente a grupos hidroxilo (142) entre 3000 y 3600 cm^{-1} para T200 lo cual proveería de mayor número de sitios potenciales en los que se podría fijar molibdeno impregnado (179). La banda a ~ 1632 cm^{-1} corresponde a agua fisisorbida en tanto que las señales a menor energía corresponderían a la fase anatasa para la cual se reportan absorciones a alrededor de 450 cm^{-1} y en el intervalo de 320-285 cm^{-1} (180).

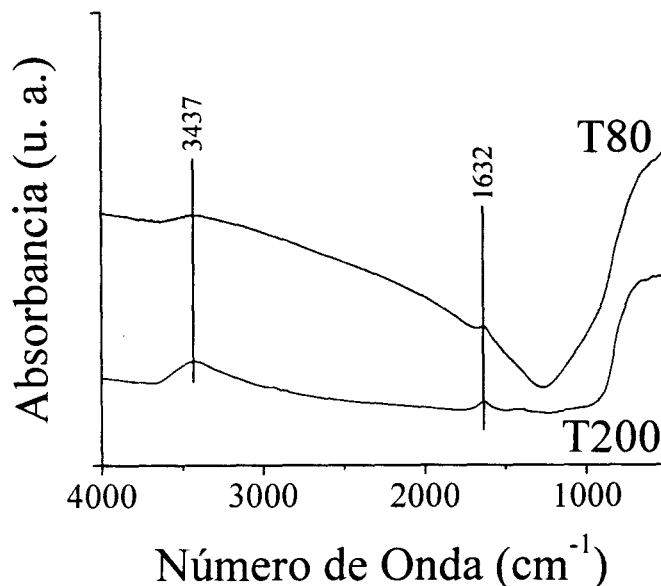


Fig. 5.15.- Espectros infrarrojos de TiO_2 sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a diferentes temperaturas (80 y 200 °C). $T_c= 500$ °C.

5.1.2.- Óxidos mixtos de ZrO_2 - TiO_2 Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico

5.1.2.1.- Propiedades Texturales de Óxidos Mixtos de ZrO_2 - TiO_2 Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico

Nomenclatura:

Nomenclatura utilizada: Z= ZrO_2 , T= TiO_2 , 80 y 240 representan la temperatura de post-tratamiento (en °C). A las claves se les añade un subíndice al final el cual representa el número de días a las que fueron sometidas al post-tratamiento solvotérmico (1 o 4 días). Así, ZT240₁ designa al material a base de zirconio-titania sintetizado a una temperatura de post-tratamiento solvo-térmico de 240 °C por 1 día.

La composición de los óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 se eligió considerando la formulación que proporcionó materiales de área específica maximizada, de acuerdo a los resultados obtenidos para sólidos preparados por vía sol-gel ($h=20$ y $a=0.05$) presentados en el Capítulo 4 (ver Fig. 4.17). Con base en tales datos, se eligió la formulación con 60% de TiO_2 y 40 % (en peso) de ZrO_2 .

El área específica (S_g), volumen de poros (V_p) y diámetro de poros (D_p) de los óxidos mixtos solvo-tratados a distintas condiciones se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3.- Efecto del tratamiento solvotérmico a distintas temperaturas sobre las propiedades texturales de ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=40/60, relación en % peso) seco (120 °C) o calcinado (500-700 °C).

Soporte	T_c^2 (°C)	S_g (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p^3 (nm)
ZT ¹	120	482	0.36	3.0
	500	290	0.25	3.5
	700	57	0.19	13.5
ZT80 ₁	120	603	1.10	7.1
	500	338	0.80	8.9
	700	69	0.55	32.0
ZT80 ₄	120	319	0.40	5.1
	500	316	0.40	5.1
	700	73	0.32	18.0
ZT240 ₁	120	96	0.46	19.3
	500	83	0.46	22.3
	700	50	0.45	36.0
ZT240 ₄	120	72	0.43	24.0
	500	70	0.44	25.0
	700	60	0.40	29.0

¹Oxido mixto convencional no solvo-tratado

²Temperatura de calcinación

³Diámetro promedio de poro a partir de $4 \times (V_p/S_g)$

Después de la calcinación, los sólidos preparados a baja temperatura de postratamiento solvotérmico (ZT80₁ y ZT80₄) mostraron valores mayores en todos los parámetros texturales, en comparación con el material añejado (ZT) a 0 °C. Por el contrario, las muestras solvo-tratadas a alta temperatura (ZT240) mostraron áreas específicas mucho más bajas. Aunque la S_g de ZT80₁ es 1.9 veces mayor que la de ZT80₄ para muestras secas a 120 °C, ambos sólidos mostraron valores similares después de la calcinación a condiciones más severas ($T_c \geq 500$ °C).

Se registró un incremento del volumen de poros en todos los materiales solvo-tratados luego de ser calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, en relación al material ZT. El V_p de ZT80₁ fue más de 3 veces mayor que el del sólido equivalente no solvotratado (Tabla 5.3).

Al prolongar el tratamiento a las mismas condiciones de presión (autógena) y temperatura, la correspondiente isoterma de adsorción de N_2 cambió notablemente para los soportes calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

ZT80₁ mostró una isoterma de adsorción tipo IV (clasificación IUPAC (181), Fig. 5.16) mientras que la muestra solvo-tratada a la misma temperatura por periodo de tiempo más prolongado adsorbió menor cantidad de N_2 , y presentó una isoterma e histéresis mucho más pronunciada (cambio desde tipo H1 para ZT80₁ a H2 para ZT80₄, clasificación IUPAC (181)) sugiriendo la existencia de poros en forma de botella de tinta. La isoterma correspondiente del óxido mixto sol-gel convencional presentó comportamiento similar a la de ZT80₄ pero con notable disminución en la cantidad de N_2 adsorbido para el llenado de poros e histéresis desplazada a valores menores de presión relativa, debido a su menor tamaño de poros (Fig. 5.16), siendo su isoterma muy parecida a la reportado por Miller y Lakshmi (132) para ZrO_2 - TiO_2 equimolar sintetizado por vía sol-gel a partir de *n*-propóxidos en presencia de 2,4-pentadiona como agente complejante. Aunque ambos tipos de histéresis mencionados caracterizan a materiales con poros cilíndricos o constituidos por agregados (no consolidados) o aglomerados (consolidados) de partículas esféricas, la H1 se da en muestras con poros uniformes en tamaño y forma en tanto que la H2 se manifiesta en materiales con poros irregulares (181). Esto implicaría importantes cambios en la morfología de las partículas presentes en los óxidos mixtos, mismos que se darían por variaciones en las condiciones de solvo-tratado.

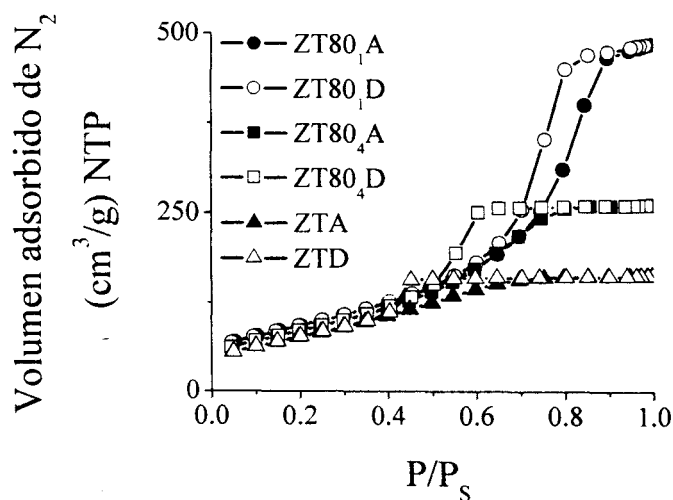


Fig. 5.16.- Isoterma de adsorción-desorción de N_2 de ZrO_2 - TiO_2 sol-gel (Zr/Ti, 30/70) con post-tratamiento solvotérmico a 80 (1 ó 4 días). $T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

Los sólidos ZT240, por su parte, presentaron el perfil típico de materiales con alto grado de sinterización donde la adsorción de N_2 sólo se registró en poros de gran tamaño (presión relativa ≥ 0.8), siendo la histéresis poco pronunciada sugiriendo poros de sección cilíndrica homogénea.

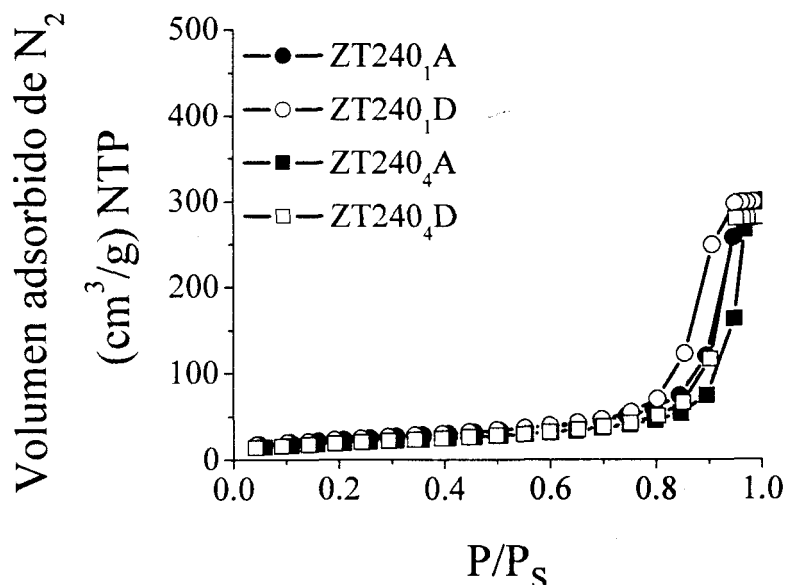


Fig. 5.17.- Isoterma de adsorción-desorción de N_2 de ZrO_2 - TiO_2 sol-gel (Zr/TiO 30/70) con post-tratamiento solvotérmico a $240\text{ }^\circ\text{C}$ (1 ó 4 días). $T_c= 500\text{ }^\circ\text{C}$.

El principal efecto del solvo-tratamiento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ fue el incremento notable en el máximo en la distribución de diámetro de poros, desde $\sim 4\text{ nm}$ para ZT a $\sim 12\text{ nm}$ para ZT80₁. El primero de estos materiales exhibió distribución de tamaño de poros centrada en la región micro-mesoporosa, similar a la reportada para ZrO_2 - TiO_2 de composición equimolar preparado por diversos métodos (132, 182). Sin embargo, al prolongarse el solvo-tratamiento (desde 1 a 4 días) se observó fuerte disminución en la porosidad y desplazamiento de la distribución porosa a menores diámetros (máximo localizado a $\sim 5\text{ nm}$, Fig. 5.18). Todos los materiales solvotratados presentaron poros en un amplio intervalo de tamaños indicando matrices formadas por partículas de diversas dimensiones.

Se determinó que el tiempo del secado (a temperatura ambiente y a vacío) también influye de manera importante sobre la porosidad y el diámetro de poros de los materiales. Al aumentar su duración, se obtuvieron óxidos mixtos de menor porosidad y diámetro de poros recorrido a diámetros más pequeños quizá por la continuación de reacciones de policondensación (183) y fenómenos de crecimiento de partículas en el disolvente aún presente (141), según el mecanismo ya mencionado en el apartado correspondiente a óxido de titanio solvo-tratado (178).

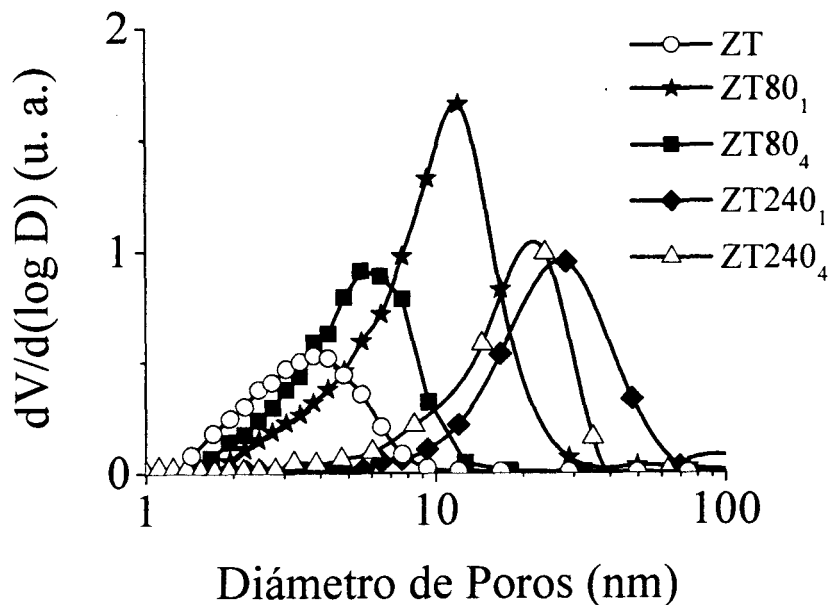


Fig. 5.18.- Efecto del tratamiento solvotérmico bajo distintas condiciones sobre la distribución de tamaño de poros de ZrO_2 - TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$, relación molar). Muestras calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Los poros de mayor diámetro se obtuvieron en muestras post-tratadas a alta temperatura (sólidos ZT240, Fig. 5.16) aunque el área específica disminuyó ~ 4 veces en comparación con la de la muestra ZT80₁ ($T_c=500\text{ }^\circ\text{C}$, Tabla 5.3). Poros aún más grandes (24 nm) se obtuvieron prolongando el tratamiento solvotérmico a alta temperatura a 4 días (240 $^\circ\text{C}$) sin pérdida adicional de área específica (Tabla 5.3). Variaciones en cuanto a las condiciones de solvotratado (temperatura y duración) permitieron controlar las propiedades texturales de óxidos binarios zirconia-titania, adecuando la porosidad y diámetro de poro a los valores considerados como óptimos para soportes de catalizadores a ser aplicados en el hidrot ratamiento de cortes medios (gasóleo ligero primario) derivados del petróleo (133).

La distribución porosa de la muestra ZT80₁ tratada a distintas temperaturas se presenta en la Fig. 5.19. La estructura porosa del material seco se conserva luego de la calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$, observándose la eliminación de los poros de menor tamaño. El sinterizado (crecimiento de partícula) del óxido mixto a temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$ se evidencia por el desplazamiento del máximo en la distribución a la región fronteriza entre meso y macroporos (181). Estos poros son mucho mayores que los propios del sólido equimolar preparado por ruta convencional calcinado a la misma temperatura (Fig. 4.22).

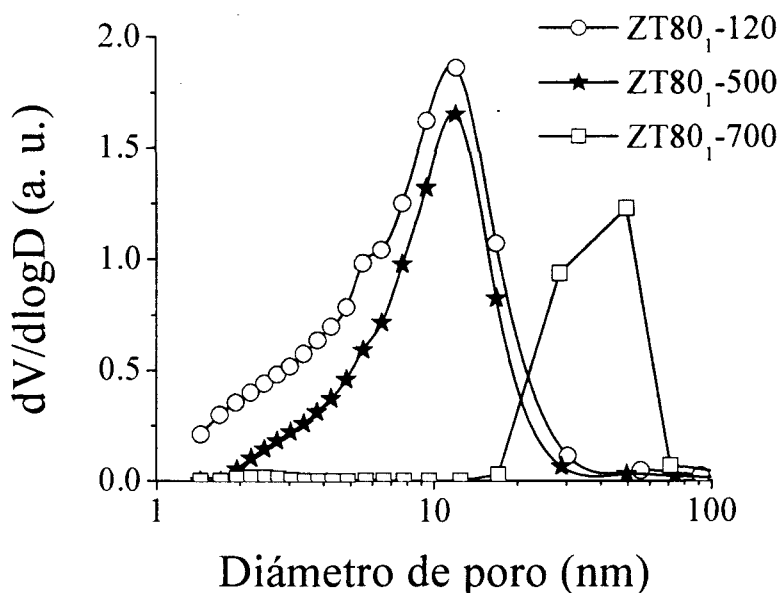


Fig. 5.19.- Efecto de la temperatura de calcinación ($^{\circ}C$) sobre la distribución de tamaño de poros de ZrO_2 - TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$) solvo-tratada a $80^{\circ}C$ por 1 día.

La evolución con la temperatura de calcinación de la distribución porosa del óxido mixto solvotratado a $240^{\circ}C$ por 4 días se observa en la Fig. 5.20. Esta matriz binaria que luego del pos-tratamiento a condiciones severas se encuentra altamente sinterizada (Tabla 5.3) presenta alta estabilidad y permanece prácticamente sin cambios luego de la calcinación inclusive a temperaturas de hasta $700^{\circ}C$.

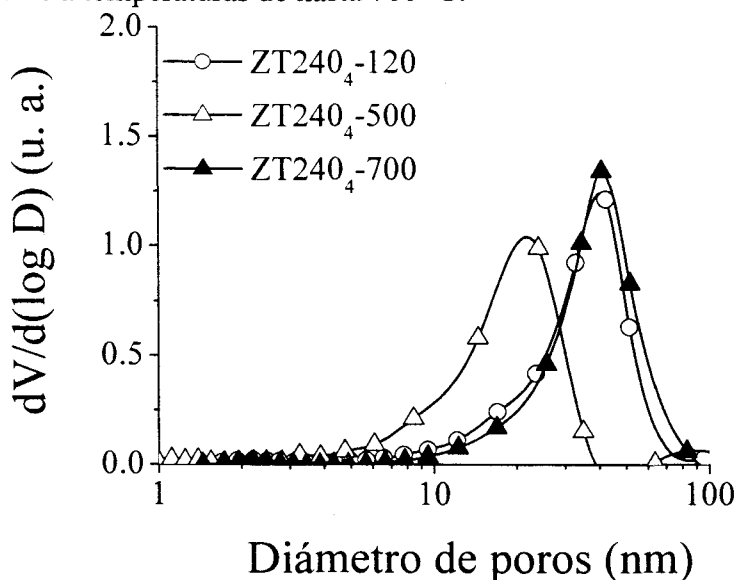


Fig. 5.20.- Efecto de la temperatura de calcinación ($^{\circ}C$) sobre la distribución de tamaño de poros de ZrO_2 - TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$) solvo-tratada a $240^{\circ}C$ por 4 días.

5.1.2.2.- Propiedades Estructurales de Óxidos Mixtos ZrO_2 - TiO_2 Sol-gel con Post-tratamiento Solvotérmico

A semejanza del comportamiento observado para los cambios estructurales del ZrO_2 - TiO_2 equimolar sometido a calcinación a distintas temperaturas (Fig. 4.30), el material ZT (30/70 ZrO_2 / TiO_2 mol/mol) primeramente amorfo (seco a 120 °C) cristalizó a $ZrTiO_4$ luego de ser tratado a 700 °C en atmósfera de aire (Fig. 5.21). Aparentemente, el exceso de TiO_2 se disolvió en la matriz del zirconato (184).

Los óxidos binarios con post-tratamiento solvotérmico a 80 °C (1 ó 4 días) presentaron patrones completamente similares al del óxido sol-gel convencional, Fig. 5.22.

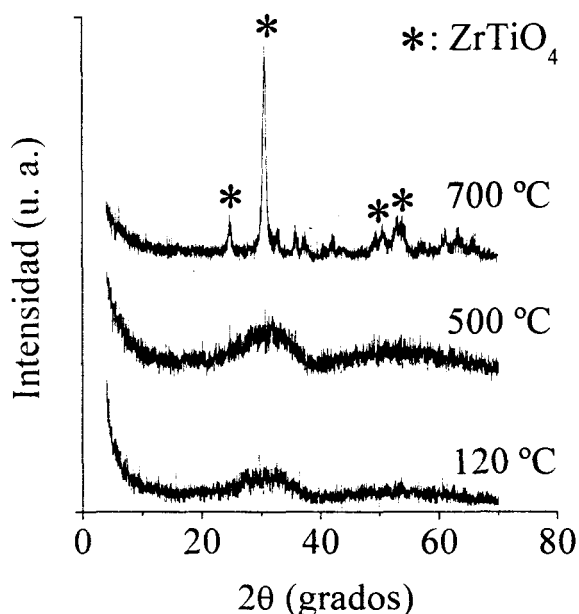


Fig. 5.21.- Evolución estructural de ZrO_2 - TiO_2 sol-gel (Zr/Ti=30/70) no solvotratado.

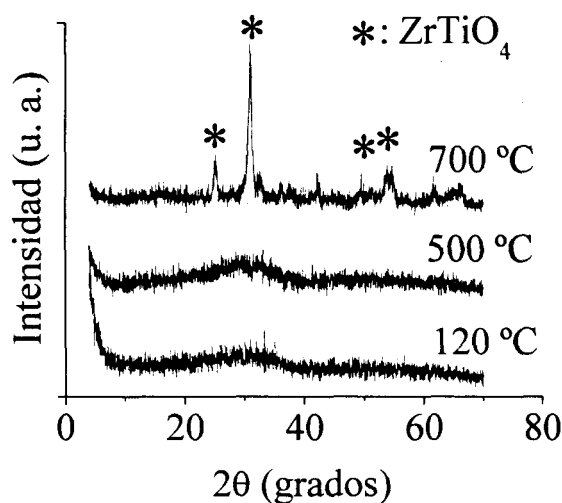


Fig. 5.22.- Evolución estructural de ZrO_2 - TiO_2 (Zr/Ti=30/70) sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a 80 °C (1 día).

Por otra parte, el sólido ZT240₁ primeramente amorfo (seco a 120 °C) cristaliza a dominios segregados de anatasa bien cristalizada y ZrO_2 en mezcla microcristalina de fases tetragonal y monoclinica (Fig. 5.23). La estructura permanece esencialmente inalterada después de la calcinación a altas temperaturas ($T_c = 700$ °C). Al incrementarse la duración del solvo-tratamiento a 4 días la mencionada segregación de la matriz mixta en sus componentes se registra desde el sólido seco, permaneciendo la estructura sin cambios importantes aun después de la calcinación a condiciones severas (Fig. 5.24). El retardo del cambio de fase de anatasa a rutilo observado para ambos óxidos podría relacionarse con la estabilización de la titania por formación de solución sólida con ZrO_2 . Asimismo, este fenómeno estabilizaría la fase tetragonal metaestable de la zirconia. La segregación de óxidos mixtos a fases simples de TiO_2 y de ZrO_2 ya ha sido reportada para ZrO_2 - TiO_2 de

composición similar, sometido a tratamiento hidrotérmico a condiciones severas (185). Para todos los óxidos mixtos estudiados en este apartado (solvo-tratados y convencional) la intensidad del ruido de fondo indica la presencia de material amorfo, inclusive para sólidos calcinados a 700 °C.

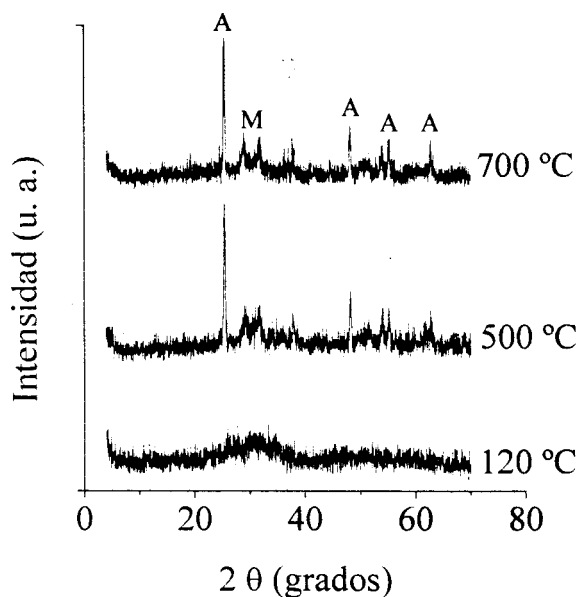


Fig. 5.23.- Evolución estructural ZrO_2 - TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$) sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a 240 °C (1 día). A: TiO_2 anatasa, M: ZrO_2 monoclinica.

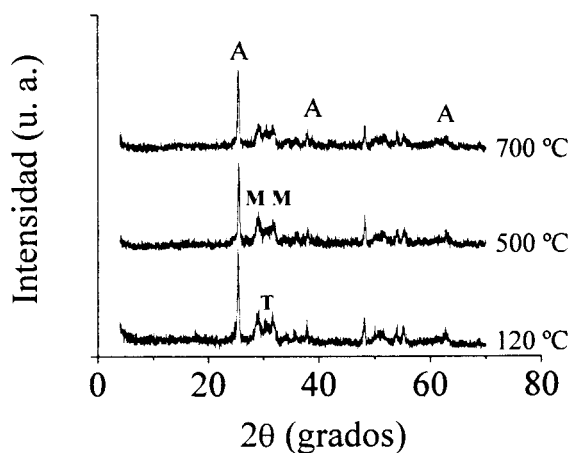


Fig. 5.24.- Evolución estructural de ZrO_2 - TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$) sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a 240 °C (4 días). A: TiO_2 anatasa, M: ZrO_2 monoclinica, T: ZrO_2 tetragonal.

A partir de los termogramas DTA para ZT, ZT80₁, ZT80₄ se observaron señales exotérmicas a ~277-487 °C que podrían ser originadas por la combustión de grupos alcóxido aún retenidos por las matrices sólidas (Fig. 5.25). Este hecho sugiere hidrólisis parcial de precursores orgánicos debido a la baja temperatura de síntesis (~ 0 °C) y a reacciones de condensación incompletas. La mayor pérdida de peso para ZT con respecto a las muestras ZT80 (Fig. 5.26) podría originarse en su menor grado de policondensación (y, por ende, mayor número de grupos orgánicos sin reaccionar) durante el añejado a baja temperatura en el licor madre (39). El comportamiento de ZT (no pos-tratado) es similar al de la muestra equimolar sol-gel convencional (Fig. 4.37).

Por otra parte, para las muestras ZT240 los picos exotérmicos atribuibles a la combustión de compuestos orgánicos prácticamente desaparecieron indicando la remoción casi total de ligandos propóxido a condiciones severas de solvo-tratado, en acuerdo con su insignificante pérdida de peso en el intervalo de temperaturas antes mencionado (Fig. 5.26). En este caso, la eliminación prácticamente total de remanentes orgánicos debido a una policondensación completa promovida por la alta temperatura de tratamiento

solvotérmico (240 °C) podría promover la formación de enlaces Metal-O-Metal, lo que facilitaría el crecimiento de cristales (85). La inflexión exotérmica a ~700, ~708, y ~702 °C para ZT, ZT80₁ y ZT80₄, respectivamente, relacionada a la cristalización a $ZrTiO_4$ (19, 184) no se observó para los sólidos ZT240, compuestos por dominios segregados de zirconio y titania (Fig. 5.23 y 5.24). Por diferentes mecanismos, el crecimiento del cristal podría estar facilitado a altas temperaturas de tratamiento solvotérmico resultando en materiales parcialmente sinterizados de área específica moderada y grandes poros.

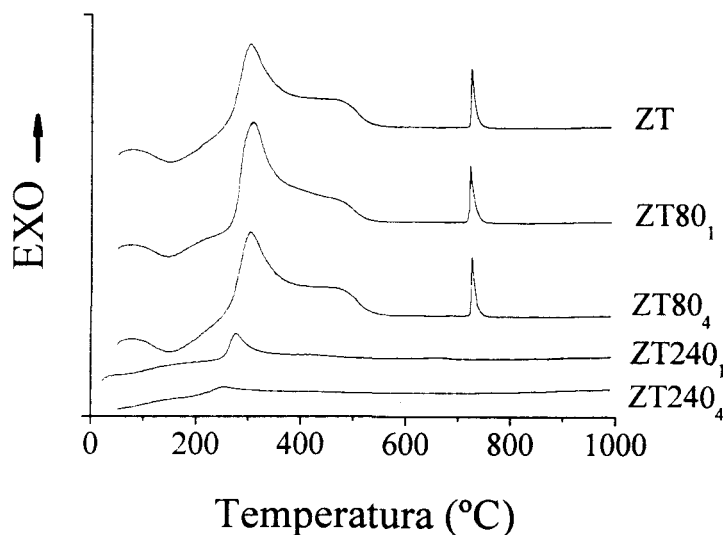


Fig. 5.25.- Análisis térmico diferencial de precursores secos de ZrO_2 - TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$ rel. molar) sol-gel con o sin solvotratamiento a distintas condiciones.

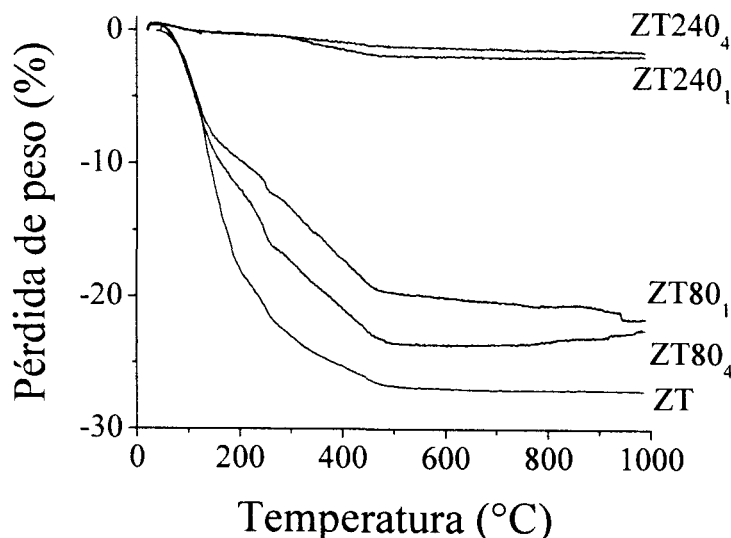


Fig. 5.26.- Análisis termogravimétrico de precursores secos de ZrO_2 - TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$ rel. molar) sol-gel con o sin solvotratamiento a distintas condiciones.

5.1.2.3.- Propiedades Ácidas Superficiales de Óxidos Mixtos de ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico.

La técnica de termo-desorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja permite distinguir entre sitios Lewis y Brønsted así como su cuantificación y estimación de su fuerza. La protonación de la piridina produce bandas a alrededor de ~1640 y 1540 cm⁻¹ en tanto que su coordinación a sitios Lewis superficiales genera absorciones cerca de 1620-1600 y 1450 cm⁻¹ (57). Asimismo, los picos a 1490 y 1576 cm⁻¹ han sido asignados (186) a piridina coordinada con contribuciones de iones piridinio para la primera de estas absorciones. Sólo se consideraron los espectros tomados a muestras termo-desorbidas a temperatura superior a 150 °C para eliminar el efecto de la piridina fisisorbida (187). Con respecto a la acidez superficial de los óxidos mixtos de ZrO₂-TiO₂ sol-gel calcinados a 500 °C, ZT no presentó sitios Brønsted (Fig. 5.27) que podrían promover reacciones de desintegración o isomerización (83). Aún más, esta muestra exhibe una cantidad insignificante de sitios ácidos Lewis capaces de retener piridina a temperaturas superiores a 300 °C (acidez media). Este hecho es opuesto a lo reportado en el pasado para ZrO₂-TiO₂ donde la acidez superficial podría crearse por la fuerte interacción entre los óxidos componentes (14, 19). Estos resultados aparentemente contradictorios podrían ser entendidos considerando que en el trabajo de Daly *et al.* (19) los soportes fueron calcinados a 350 °C donde la superficie con menor grado de deshidroxilación podría presentar cierta acidez Brønsted, tal como lo reportaron Lahousse *et al.* (57).

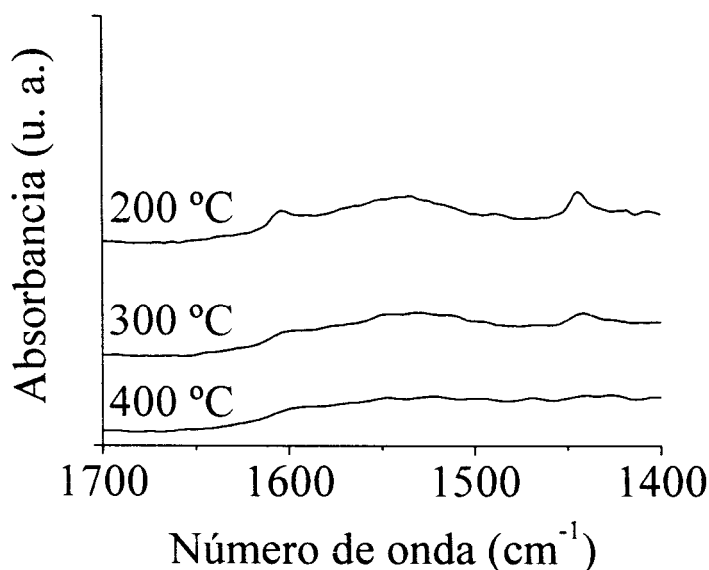


Fig. 5.27.- Espectros FTIR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 relación molar) sol-gel no solvo-tratada (T_c = 500 °C).

En la misma línea, Zou y Lin (142) identificaron sólo grupos OH terminales sobre la superficie de ZrO₂-TiO₂ solgel calcinado a 350 °C. Al calcinar a temperaturas mayores esos grupos desaparecieron. En acuerdo con nuestros resultados, Barthos *et al.* (163) no observaron acidez protónica sobre óxidos mixtos zirconio-titania calcinados a 550 °C.

Por su parte, el material solvo-tratado ZT80₁ (Fig. 5.28) se observaron bandas correspondientes a piridina coordinativamente enlazada a sitios Lewis de mucho mayor intensidad que para el caso del óxido sol-gel convencional indicando mayor número de centros coordinativamente insaturados superficiales. Al igual que en el caso anterior, estas bandas desaparecieron luego del tratamiento a 400 °C. De nuevo, no se registraron absorciones relacionadas a iones piridinio adsorbidos sobre sitios Brønsted. El incremento en la duración del tratamiento solvotérmico a 80 °C de 1 a 4 días resultó en un óxido mixto con acidez similar a la de la muestra ZT80₁ aunque la fuerza de los sitios Lewis se incrementó, observándose piridina retenida aún luego de la termodesorción a 500 °C (Fig. 5.29).

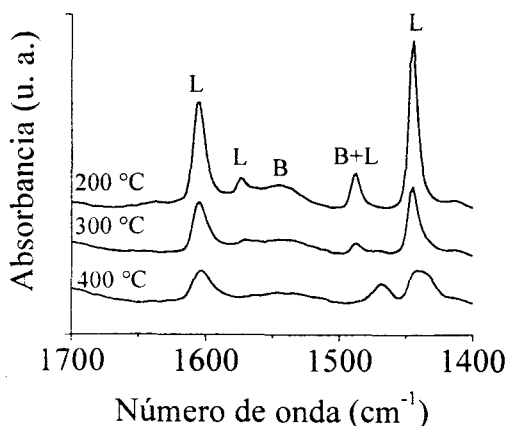


Fig. 5.28.- Espectros FTIR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 relación molar) sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a 80 °C por 1 día. T_c=500 °C.

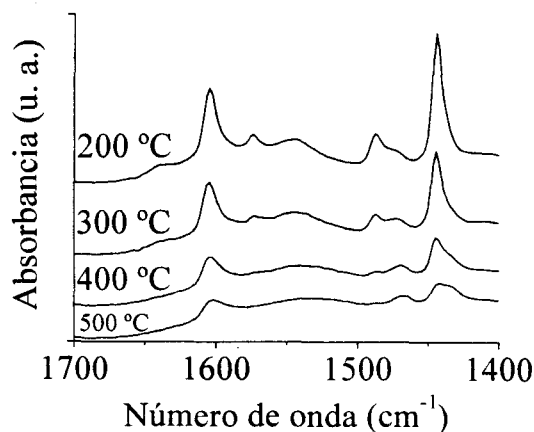


Fig. 5.29.- Espectros FTIR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 relación molar) sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a 80 °C por 4 días. (T_c=500 °C).

En contraste, al aumentar la severidad del solvo-tratado de 80 a 240 °C se produjo una matriz binaria de acidez superficial prácticamente nula (Fig. 5.30).

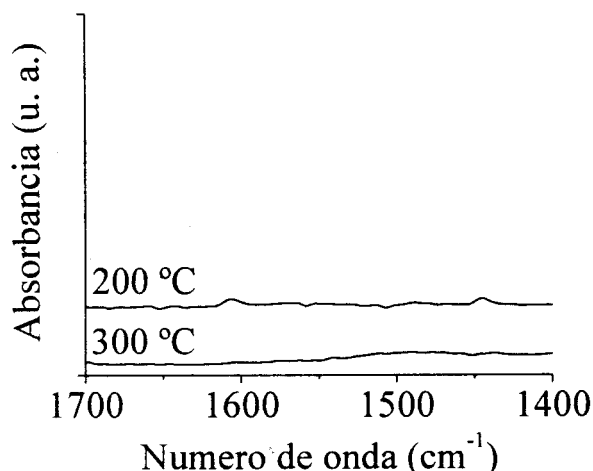


Fig. 5.30.- Espectros FTIR de piridina adsorbida a diferentes temperaturas sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 rel. molar) sol-gel con post-tratamiento solvotérmico a 240 °C (1 día). T_c=500 °C.

Por medio del uso de los correspondientes coeficientes de extinción molar para piridina adsorbida se cuantificó la densidad de sitios ácidos superficiales, Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Cuantificación de sitios ácidos Lewis superficiales (por termodesorción de piridina) sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 relación molar) con o sin solvo-tratado a distintas condiciones. Materiales calcinados a 500 °C.

Soporte	Acidez Lewis ($\times 10^{-8}$ mol _{piridina} /m ²)		
	200 °C ¹	300 °C ¹	400 °C ¹
ZT	20	9	0
ZT80 ₁	96	43	0
ZT80 ₄	98	49	24
ZT240 ₁	25	0	0

¹: Temperatura de desorción

El incremento en la densidad de sitios Lewis en ZT80₁ y ZT80₄ resulta evidente. Estos cambios en la acidez implican profundas modificaciones en las propiedades superficiales debido al post-tratamiento solvotérmico. En esta línea, Zhou y Lin (142) encontraron cambios notables en la acidez superficial de ZrO₂-TiO₂ sol-gel en función de la composición. De acuerdo con esto, podrían suponerse fuertes efectos del post-tratamiento solvotérmico sobre la composición superficial de los óxidos mixtos. El aumento en acidez superficial Lewis resulta una característica positiva ya que se ha reportado que esta propiedad contribuye al logro de una mejor dispersión en catalizadores de Mo soportado. En este sentido, Ramírez y col. (17) atribuyen la obtención de cristales de MoS₂ de menor

longitud y menor número de láminas apiladas (y, por ende, de mayor dispersión) a la mayor acidez de soportes mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 en comparación a catalizadores soportados sobre alúmina. Este efecto se reflejó en mayor actividad catalítica cuando los materiales sulfurados fueron evaluados en la hidrodesulfuración de tiofeno.

5.1.2.4.- Propiedades Electrónicas de Óxidos Mixtos ZrO_2 - TiO_2 Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico

En la Fig. 5.31 se pueden observar los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes de óxidos mixtos zirconio-titania sol-gel con y sin solvo-tratamiento y calcinados a 500 °C.

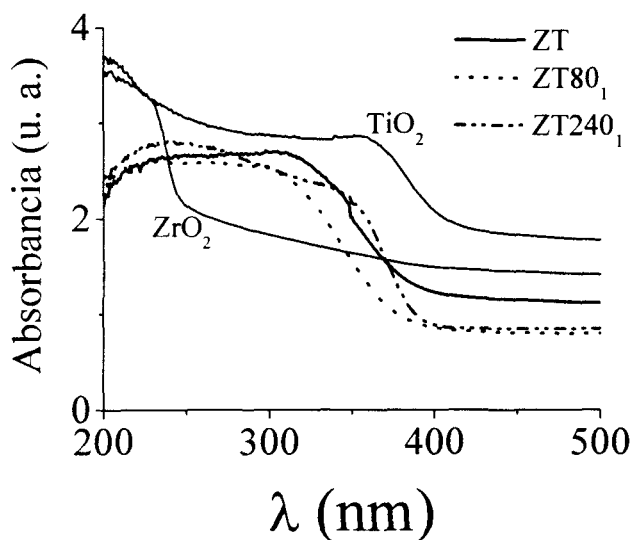


Fig. 5.31.- Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de ZrO_2 y TiO_2 sol-gel y sus correspondientes óxidos mixtos ($Zr/Ti=30/70$) con y sin solvo-tratado a distintas condiciones. $T_c=500$ °C.

Como base de comparación, se incluyen los espectros correspondientes a óxidos simples de TiO_2 y ZrO_2 sol-gel preparados a través de una técnica similar (excepto por el tratamiento solvotérmico) y previamente mostrados en las Fig. 4.8 y 4.16. El óxido de zirconio puro presentó un máximo a alta energía en el intervalo de 204-209 nm típicamente relacionado con los enlaces de $Zr-O-Zr$ (102). Esta absorción a alta energía se origina en el carácter semi-aislante del material. Por otro lado para el óxido de titanio, el máximo en absorbancia localizado en 350-360 nm podría atribuirse a Ti^{4+} en coordinación octaédrica (188). Las bandas intermedias registradas para óxidos binarios podrían interpretarse principalmente como evidencia de la existencia de matrices mixtas (102) al no registrarse las señales propias de los óxidos puros. Para la muestras con post-tratamiento solvotérmico a 80 °C (1 día) se observó desplazamiento a mayor energía de la banda de absorción. Por otro lado, el comportamiento del sólido tratado a condiciones severas por 1 día fue similar

al del óxido mixto sol-gel convencional. Esto podría sugerir diferencias importantes en las propiedades de los óxidos mixtos obtenidos a distintas condiciones solvotérmicas. Los patrones registrados prácticamente no sufrieron cambios al incrementarse la duración del solvo-tratado desde 1 a 4 días. El desplazamiento a mayor energía de la banda de absorción de ZT80₁ sugiere una mayor interacción entre los óxidos componentes, donde la matriz binaria final poseería mayor carácter aislante (debido a la fuerte interacción entre la titania y la zirconia) que el resto de óxidos mixtos analizados. Por otro lado, ZT240₁ fue el material mixto que presentó absorción más intensa a alta energía (parecida a la del ZrO₂ aunada a formación incipiente de la banda de absorción de la titania, en acuerdo con la presencia de dominios separados de tales óxidos simples (Fig. 5.23).

5.1.3.-Conclusiones

El post-tratamiento solvotérmico de los alcogeles precursores de los óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ (30-70) sintetizados a baja temperatura (0 °C) en presencia de catalizador de hidrólisis (HNO₃) resultó una metodología muy útil para la obtención de óxidos mixtos con propiedades texturales mejoradas. Aunque la formulación binaria preparada vía sol-gel convencional presenta alta área específica (~290 m²/g) el solvo-tratamiento a temperatura de 80 °C (1 día) resultó apropiado para producir soportes con área específica incrementada (~338 m²/g), elevada porosidad (0.80 cm³/g) y diámetro promedio de poros de alrededor de ~9 nm, siendo estos últimos valores aproximadamente 3 veces mayores que los propios del óxido mixto no pos-tratado. Las características antes mencionadas sitúan a este tipo de óxidos binarios como materiales con propiedades texturales idóneas para su uso como soporte para catalizadores aplicables en el hidrotreatmento de cortes medios. Al prolongarse el tratamiento solvotérmico a 4 días se registró ligera disminución de las propiedades texturales ya mencionadas aunque se incrementó la acidez Lewis superficial de los soportes lo cual podría repercutir en la obtención de catalizadores a base de MoS₂ soportado de mejor dispersión.

Los resultados de los análisis por espectroscopia UV-vis, donde se registra desplazamiento a mayor energía de la banda de absorción para materiales mixtos solvotratados a 80 °C, sugiere mayor interacción entre los óxidos componentes en esta matriz, con respecto a la del óxido binario ZrO₂-TiO₂ de similar composición preparado por método sol-gel convencional.

Al realizarse el solvo-tratamiento bajo condiciones mucho más severas (240 °C) se obtuvieron materiales con poros mucho más amplios (> 22 nm) pero mucho menor área específica (~70-80 m²g⁻¹) producto del sinterizado y segregación de la matriz mixta en sus óxidos componentes. Asimismo, este tipo de materiales sólo presentó una muy pequeña cantidad de sitios ácidos Lewis superficiales de muy baja fuerza.

De este modo, los soportes mixtos solvo-tratados a menor temperatura (80 °C) resultan muy prometedores como soportes de catalizadores de hidrotreatmento. Este punto será abordado en las siguientes secciones de este trabajo.

5.2.- Caracterización de Precursores Impregnados de Mo Soportado sobre Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico

5.2.1.- Caracterización Textural y Estructural de Precursores Catalíticos

Los espectros ultravioleta-visible de precursores impregnados con Mo (a 2.8 y 5.6 átomos/nm²) y soportados sobre el óxido mixto ZT80₁, se pueden observar en la Fig. 5.32.

Para la muestra con 2.8 átomos Mo/nm² las señales correspondientes a las oxo-especies de Mo⁶⁺ en coordinación octaédrica (~290-390 nm) y tetraédrica (~250-280 nm) (30) podrían fusionarse con la banda ancha correspondiente al soporte ZT80₁, donde el máximo se ubica entre 200 y 300 nm (Fig. 5.32). Al incrementarse el contenido de Mo la absorción se desplaza a menor energía debido probablemente a la formación de especies de mayor grado de coordinación (103) y, por ende, de menor dispersión. Asimismo, la proporción de Mo⁶⁺ octaédrico parece incrementarse en la muestra con mayor contenido de Mo.

Para las muestras soportadas sobre el óxido binario solvotratado a condiciones severas ZT240₁, el inicio de la banda de absorción de las oxo-especies de Mo⁶⁺ coincide con la del soporte a base de óxido binario segregado (anatasa + zirconia monoclinica), Fig. 5.33. Esto podría convertir a los sistemas Mo/ZT240 en semiconductores donde los cationes Mo⁶⁺ estarían en contacto electrónico uno con otro y además con cationes Ti³⁺ a través de la banda de conducción, tal como propusieran recientemente Ramírez *et al.* (74), basados en sus investigaciones con especies de Mo soportadas sobre titania.

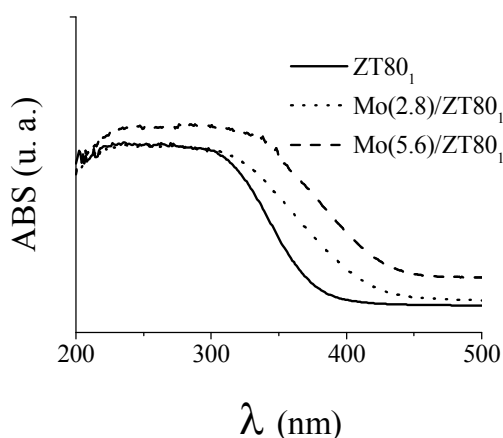


Fig. 5.32.- Espectros de reflectancia difusa (DRS) UV-vis del óxido de Mo impregnado sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 rel. molar) solvo-tratado a 80 °C (1 día) (T_c=400 °C) con distinto contenido de Mo.

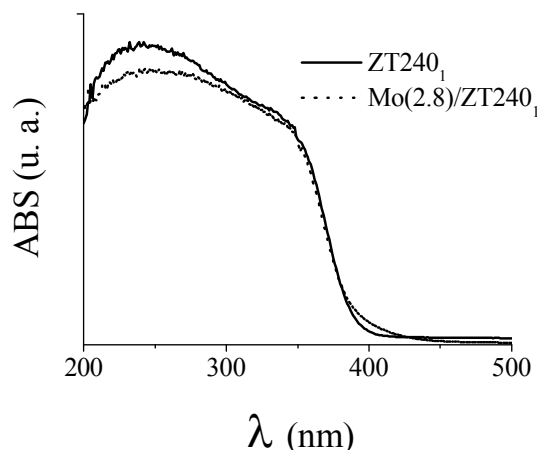


Fig. 5.33.- Espectros de reflectancia difusa (DRS) UV-vis del óxido de Mo impregnado sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 rel. molar) solvo-tratado a 240 °C (1 día) (T_c=400 °C).

Con la finalidad de determinar la capacidad dispersante de los óxidos mixtos solvo-tratados a baja temperatura, los que presentaron la mejor combinación de área específica alta (Tabla 5.3), volumen poroso elevado y diámetro de poro adecuado para la preparación de catalizadores con propiedades óptimas para la aplicación deseada (hidrodesulfuración de cortes medios) (91), se impregnó Mo a diferentes contenidos sobre el óxido mixto ZT80₁ empleándose la metodología descrita para este fin en el apartado 3.3.1 (Síntesis de Catalizadores). Las concentraciones superficiales estudiadas fueron: 2.8 3.3, 4.0 y 4.7 átomos/nm². Los sólidos así obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas instrumentales. En la Fig. 5.34 se comparan los difractogramas de rayos X del soporte ZT80₁ y del material con mayor contenido de Mo. No se observaron fases segregadas de molibdeno por lo que se infiere que el material soportado podría estar bien disperso sin presencia de cristales mayores a 3-4 nm (120) aunque la amorficidad observada también podría deberse al bajo orden a largo alcance de la fase impregnada.

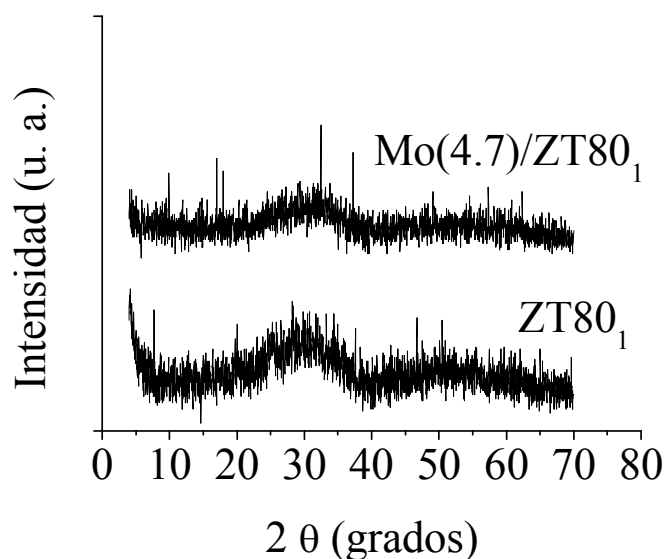


Fig. 5.34.- Patrones de difracción de rayos X de ZrO₂-TiO₂ (30-70) sol-gel calcinado a 500 °C y del correspondiente material impregnado a 4.7 átomos de Mo/nm² (T_c=400 °C).

En la Fig. 5.35 se muestran espectros UV-vis del soporte ZT80₁ (T_c=500 °C) y de los correspondientes materiales impregnados a diferentes contenidos de Mo calcinados a 400 °C. La banda de absorción del soporte, intermedia entre la de titania (semiconductor) y zirconia (aislante), coincide perfectamente con la mostrada en la Fig. 5.32. A semejanza de lo registrado en la Fig. 5.33, debido a la presencia del Mo impregnado se observó desplazamiento del inicio de la señal ya mencionada hacia menores energías. Existe por tanto traslape entre la banda del soporte con la de oxoespecies de molibdeno depositado, el cual podría presentarse en coordinación tetraédrica (~250-280 nm) u octaédrica (~290-390 nm) (189). La muestra con mayor contenido de Mo fue la que mostró dicho corrimiento en mayor magnitud sugiriendo la existencia de oxoespecies de menor dispersión (103).

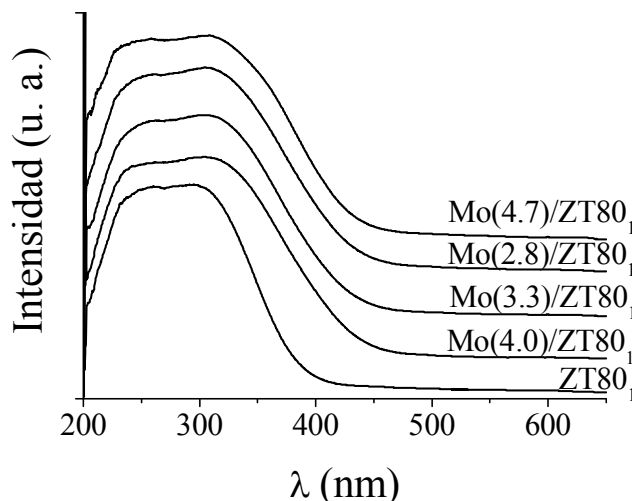


Fig. 5.35.- Espectros UV-vis de ZrO₂-TiO₂ (30-70) sol-gel calcinado a 500 °C y de los correspondientes materiales impregnados a diferentes contenidos de Mo ($T_c=400$ °C).

En la Fig. 5.36 se muestran el espectro Láser-Raman del soporte binario ZT80₁ no mostró señales atribuibles a fases de TiO₂ o ZrO₂, a semejanza del propio del óxido mixto equimolar calcinado a 500 °C, sugiriendo una matriz mixta homogénea debido a la fuerte interacción entre los óxidos componentes (14, 131). En el caso de los materiales impregnados a diferente concentración de Mo se observó una señal centrada a ~ 947 cm⁻¹ asignada a vibraciones de alargamiento de enlaces Mo=O de grupos dioxo en especies de oxomolibdato MoO_{2t} (donde t se refiere a átomos terminales de oxígeno (72). Por tanto, este pico se relacionó a especies poliméricas de molibdeno octaédrico. La ausencia de picos a ~ 820 y ~ 955 cm⁻¹ originadas en cristales de MoO₃ (72) sugiere una buena dispersión del molibdeno impregnado, aun en el sólido de mayor contenido. La banda ancha entre ~ 618 - 629 cm⁻¹ parece derivarse de la señal a ~ 637 cm⁻¹ propia de la titania en fase anatasa (129). No se observaron señales ~ 914 cm⁻¹ y ~ 830 cm⁻¹, referentes a modos de vibración de alargamiento simétrico y antisimétrico de grupos Mo=O terminales en ambiente tetraédrico (MoO₄²⁻) (190). La deposición del molibdeno en coordinación octaédrica se originaría en el pH ácido natural de las soluciones de impregnación de heptamolibdato de amonio. Estos molibdatos se encontrarían favorecidos por sobre las especies en coordinación tetraédrica que existen a pH básico (105).

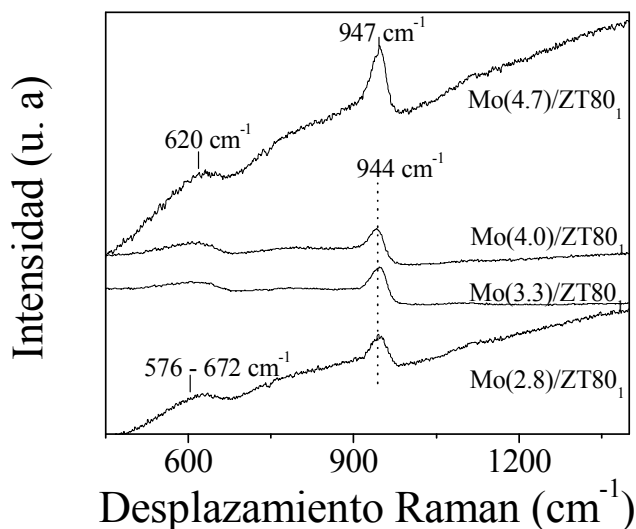


Fig. 5.36.- Espectros Láser-Raman del soporte ZT80₁ y de los correspondientes materiales impregnados Mo/ZrO₂-TiO₂ a diferentes concentraciones de fase depositada.

5.3.- Actividad en HDS de DBT de Catalizadores de Mo Impregnado Sobre Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel con Post-Tratamiento Solvotérmico

En la Tabla 5.5 se muestra una comparación entre la actividad hidrodesulfurante de catalizadores de MoS₂ a diferente concentración y soportado sobre óxidos mixtos ZrO₂-TiO₂ solvotratados a diferentes condiciones. La muestra impregnada sobre el óxido mixto ZT (sin solvo-tratado) presentó mejores propiedades catalíticas que el material con contenido similar de molibdeno y con soporte equimolar (Tabla 4.8). Este incremento en el valor de k (~34%) podría atribuirse a la mejor textura del soporte con 30% mol de zirconio. Su mayor área específica (290 vs. 258 m²/g) permite impregnar una mayor cantidad de molibdeno (a 2.8 átomo/nm²) en tanto que el incremento en el volumen poroso (~40%, Tablas 4.3 y 5.3) probablemente contribuya a la obtención de una mejor dispersión al emplearse durante su impregnación una solución menos concentrada que la empleada para la preparación del catalizador con soporte equimolar.

El incremento en actividad hidrodesulfurante observado para los catalizadores con soporte post-tratado solvotérmicamente a 80 °C (por 1) fue notable. Para Mo(2.8)/ZT80₁, la k aumentó en un factor de aproximadamente 2.6. En el caso del catalizador soportado sobre el óxido mixto pos-tratado por periodo más prolongado (4 días) y concentración de Mo similar el aumento en actividad fue aún mayor (por un factor de ~3). Esta mejora adicional no podría ser atribuido a diferencias en propiedades texturales ya que el área específica de los soportes ZT80 solvotratados por 1 ó 4 días son semejantes habiendo inclusive ventaja en volumen poroso y diámetro de poro para ZT80₁ (Tabla 5.3). Por otro lado, la mayor fuerza ácida Lewis de ZT80₄ (Tabla 5.4) podría ejercer efecto benéfico sobre la dispersión del MoS₂ soportado, tal como han reportado Ramírez y col. (17) quienes encontraron que el aumento en acidez Lewis

superficial por adición de titanía en alta concentración en soportes de alúmina influenció la formación de cristalitas de MoS₂ de menor longitud y menor número de placas apiladas (y, por ende, de mayor dispersión).

Tabla 5.5.- Constante cinética de pseudo primer orden en la HDS de DBT de catalizadores sulfurados soportados sobre ZrO₂-TiO₂ (30-70) solvo-tratada a diferentes condiciones. P= 5.59 ± 0.03 MPa, T= 320 ± 2°C, 1000 RPM (~105 rad/s) velocidad de agitación, disolvente: *n*-hexadecano.

Catalizador	Mo (% p)	$k \times 10^{-6}$ (m ³ kg ⁻¹ catS ⁻¹)
Mo(2.8)/ZT	11.4	1.90
Mo(2.8)/ZT80 ₁	13.1	4.96
Mo(5.6)/ZT80 ₁	23.2	3.27
Mo(2.8)/ZT80 ₄	12.4	6.00
Mo(5.6)/ZT80 ₄	22.0	2.65
Mo(2.8)/ZT240 ₁	3.6	Desactivación acelerada
Mo(2.8)/ZT240 ₄	3.0	Desactivación acelerada

En contraste y a pesar de su alta actividad inicial (ver pendiente de las gráficas de $-\ln(1-x)$ vs. tiempo, Fig. 5.37) los catalizadores sulfurados soportados sobre óxidos binarios ZT240 presentaron desactivación severa, misma que se evidenció al analizarse las muestras correspondientes a tiempo de reacción de 15 minutos y mayores.

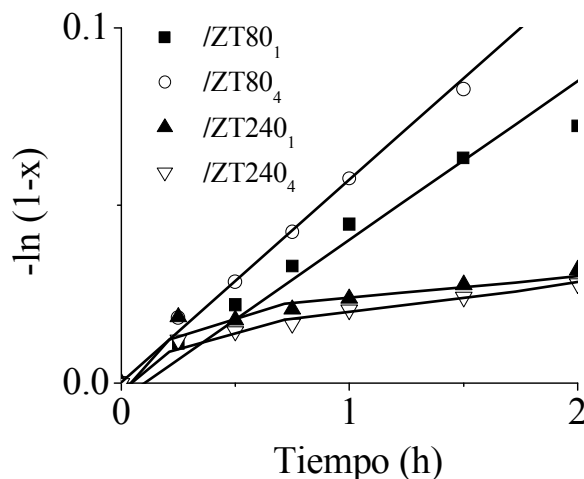


Fig. 5.37.- Gráficas para la determinación de la constante cinética de pseudo primer orden (HDS de DBT) para catalizadores de MoS₂ (2.8 Mo átomos/nm²) soportados sobre ZrO₂-TiO₂ (30/70 rel. molar) con post-tratamiento solvotérmico a diferentes condiciones. P= 5.59 ± 0.03 MPa, T= 320 ± 2 °C, 1000 RPM (~105 rad/s), solvente: *n*-hexadecano.

Para poder discernir si la dispersión de la fase sulfurada influenció el comportamiento observado se realizaron análisis por difracción de rayos X a todos los catalizadores sulfurados (/ZT, /ZT80 y /ZT240) antes de ser sometidos a la reacción de HDS de DBT. En ningún caso se registraron líneas de difracción atribuibles a MoS₂ siendo todos los difractogramas observados completamente similares a los de los correspondientes soportes (Fig 5.21 a 5.24). Lo anterior sugiere alta dispersión de la fase activa en todos los catalizadores estudiados aunque la ausencia de picos de difracción también podría atribuirse a bajo grado de ordenamiento de cristales de MoS₂ que no necesariamente serían de dimensiones tales como para ser indetectables por difracción de rayos X (límite de detección 3-4 nm (120)). Fenómenos de sinterizado bajo las condiciones de reacción de HDS de DBT podrían ser responsables de la rápida desactivación de las muestras impregnadas sobre óxidos binarios ZT240. En este sentido, Xu y col. (191) registraron fenómenos de desactivación similares a los aquí observados para catalizadores de Pt y Pd que antes de ser sometidos a reacción de hidrodesulfuración de compuestos dibenzotiofénicos fueron caracterizados (por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) evidenciándose su alta dispersión. Estos autores atribuyeron la rápida pérdida de actividad en HDS al acelerado sinterizado de las partículas soportadas, habiendo sido registrado notable crecimiento del tamaño de las mismas al caracterizar los catalizadores probados en la reacción ya mencionada. Siguiendo con la misma lógica, puede proponerse que la ausencia de sitios ácidos de fuerza media y alta inactividad sobre la superficie de los materiales ZT240 resultara en una interacción muy débil entre el óxido mixto y los cristales depositados de MoS₂, propiciándose así el sinterizado de las partículas sulfuradas. La consecuencia directa sería la desactivación catalítica acelerada.

Contrariamente a lo previamente reportado en el caso de catalizadores de hidrodesulfuración soportados sobre TiO₂ anatasa de alta área específica donde pueden dispersarse efectivamente hasta ~ 4 átomos Mo/nm² con propiedades catalíticas mejoradas (72), el incremento en la concentración de Mo impregnado sobre los soportes ZT80₁ resulta desfavorable sobre la actividad hidrodesulfurante de los correspondientes catalizadores sulfurados (Tabla 5.5), debido probablemente a la formación de aglomerados de MoS₂ de baja dispersión. Como ya se mencionó anteriormente, los análisis por DRX de tales catalizadores con alto contenido de Mo no proveen información relevante aunque no puede descartarse la existencia de partículas de MoS₂ con bajo orden a largo alcance. Otros autores (83) han determinado que la concentración óptima de Mo para catalizadores de HDS soportados sobre óxidos ternarios de ZrO₂-TiO₂-V₂O₅ es menor que para materiales soportados sobre TiO₂.

Tomando en cuenta que las diferencias en área específica entre los soportes impregnados resulta en diversos contenidos de molibdeno en los catalizadores finales, en la Fig. 5.38 se comparan valores de constante intrínseca (por masa de Mo) de pseudo primer orden para los materiales con soporte solvotratado a 80 °C. Se incluye el catalizador con soporte binario sol-gel convencional con fines comparativos, evaluados en la HDS de DBT.

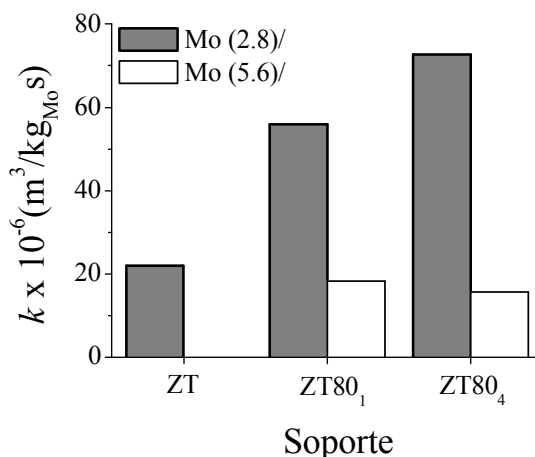


Fig. 5.38.- Constante intrínseca de pseudo primer (HDS de DBT) de catalizadores de MoS₂ soportado sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70) solvotratada a 80 °C. P= 5.59 ± 0.03 MPa, T=320 °C, 1000 RPM (~105 rad/s), solvente: *n*-hexadecano.

Para los materiales de Mo(2.8) soportado sobre los distintos soportes las tendencias son parecidas a las que se observan en la Tabla 5.5, resaltando la ventaja de utilizar los soportes solvo-tratados, especialmente en el caso de ZT80₄. Sin embargo, para catalizadores de contenido de Mo incrementado (Mo(5.6)) la baja actividad intrínseca sugiere menor dispersión de la fase depositada (y, por ende, del correspondiente sulfuro). Lo anterior se originaría en la presencia de cristales de MoS₂ de mayor tamaño que aquellos presentes en los catalizadores Mo(2.8) probablemente debido al empleo de soluciones de impregnación altamente concentradas que promoverían la deposición de cúmulos de especies de molibdeno. En este sentido, otros investigadores (72) han señalado que la dispersión de la fase depositada en precursores impregnados de alto contenido de Mo mejora al emplearse soluciones de impregnación de pH básico (por adición de NH₄OH), condiciones a las cuales se favorecen las especies tetraédricas de Mo (MoO₄²⁻) (105) de mayor solubilidad que las octaédricas. Otra estrategia empleada exitosamente para la impregnación de Mo a alto contenidos comprende la utilización de 2 etapas de impregnación consecutivas (72).

A partir de los patrones de selectividad (HDS de DBT) encontrados para los catalizadores sulfurados (a 2.8 átomos Mo/nm²) Mo/ZT, Mo/ZT80₁ y Mo/ZT80₄ (Fig. 5.39, 5.40 y 5.41) se observa la formación preferente de bifenilo, producto de desulfuración directa (ver Fig. 4.48). En esta comparación no se tomaron en cuenta los catalizadores con soporte ZT240 debido a que la baja conversión en hidrodesulfuración de DBT obtenida en estos casos complica la cuantificación cromatográfica de los productos.

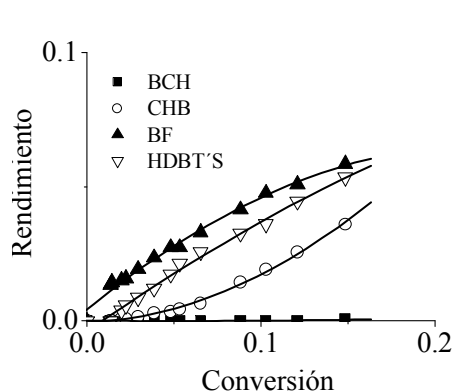


Fig. 5.39.- Selectividad a diferentes productos (HDS de DBT, a 15% de conversión) para Mo(2.8) sulfurado sobre ZrO₂-TiO₂ sol-gel convencional (Zr/Ti=40/60). P= 5.59 ± 0.03 MPa, T= 230 ± 2 °C, 1000 RPM (~105 rad/s), solvente: *n*-hexadecano.

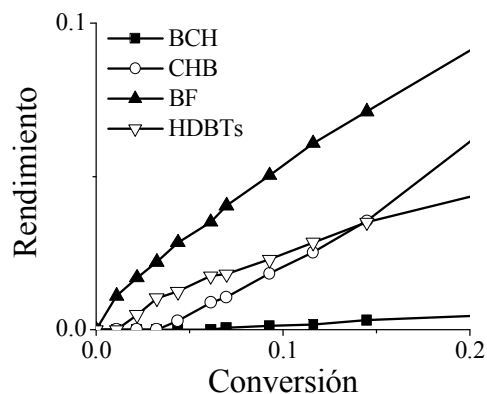


Fig. 5.40.- Selectividad a diferentes productos (HDS de DBT, a 15% de conversión) para Mo(2.8) sulfurado sobre ZrO₂-TiO₂ sol-gel (Zr/Ti=40/60) solvotratado a 80 °C (1 día). P= 5.59 ± 0.03 MPa, T= 230 ± 2 °C, 1000 RPM (~105 rad/s), solvente: *n*-hexadecano.

Aunque la desulfuración a bifenil (BF) (según diagrama de Houalla (108)) se favoreció de manera similar sobre todos los catalizadores estudiados la relación BP/HDBT's fue menor para Mo/ZT. Por otra parte, la proporción de ciclohexilbenceno (CHB) permaneció básicamente inalterada. Considerando que la hidrogenación del BP a CHB podría estar fuertemente inhibida por la adsorción competitiva del DBT bajo nuestras condiciones de reacción (161), la proporción constante de ciclohexilbenceno podría indicar que aunque la ruta HID (ver Fig. 4.48) se incrementó ligeramente para Mo/ZT la desulfuración de los HDBT's fue menor. Esta reacción se llevaría a cabo sobre los mismos sitios desulfurantes sobre los que se forma el bifenil (166).

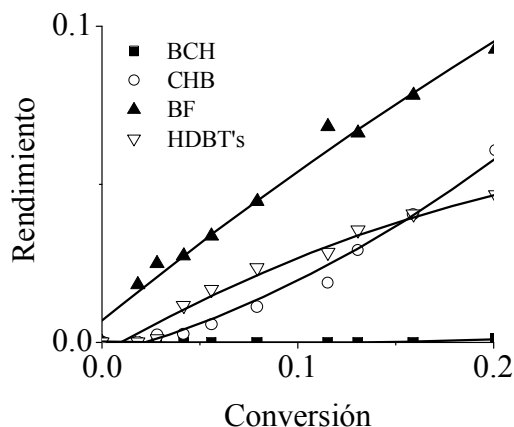


Fig. 5.41.- Selectividad a diferentes productos (HDS de DBT, a 15% de conversión) para Mo(2.8) sulfurado sobre ZrO₂-TiO₂ sol-gel (Zr/Ti=40/60) solvotratado a 80 °C (4 días). P= 5.59 ± 0.03 MPa, T= 230 ± 2 °C, 1000 RPM (~105 rad/s), solvente: *n*-hexadecano.

No se registraron efectos apreciables ni del contenido de Mo ni de la duración del tratamiento solvotérmico de los soportes ZT sobre la selectividad en HDS de los catalizadores sulfurados. Los materiales soportados sobre óxidos mixtos ZT240 no se tomaron en cuenta en las comparaciones anteriores ya que su rápida desactivación complicó la determinación precisa de su selectividad en la descomposición del DBT.

Según el modelo “rim-edge” propuesto por Daage y Chianelli (104) las pequeñas variaciones observadas en selectividad (HDS de DBT) indicarían diferencias insignificantes en el grado de apilamiento de las partículas de MoS_2 soportadas sobre los óxidos mixtos estudiados, considerando que cristalitos compuestos por un bajo número de placas apiladas podrían favorecer la ruta de hidrogenación (HID) a HDBT's (108). En tal caso, el empleo del ZrO_2 - TiO_2 solvo-tratado no ejercería un efecto importante sobre la morfología de los cristales de MoS_2 . Otros autores (192) han propuesto que la relación de selectividades a productos provenientes de las rutas DSD/HID depende también de otros factores como la distribución de los dihidrointermediarios primarios, de la disponibilidad de H_2 en los centros catalíticos sobre los cuales éstos se adsorben y de la basicidad de los aniones de S asociados a los centros catalíticos.

No se registraron efectos apreciables ni del contenido de Mo ni de la duración del tratamiento solvotérmico de los soportes ZT sobre la selectividad en HDS de los catalizadores sulfurados. Los materiales soportados sobre óxidos mixtos ZT240 no se tomaron en cuenta en las comparaciones anteriores ya que su rápida desactivación complicó la determinación precisa de su selectividad en la descomposición del DBT.

Según el modelo “rim-edge” propuesto por Daage y Chianelli (104) las pequeñas variaciones observadas en selectividad (HDS de DBT) indicarían diferencias insignificantes en el grado de apilamiento de las partículas de MoS₂ soportadas sobre los óxidos mixtos estudiados, considerando que cristalitas compuestas por un bajo número de placas apiladas podrían favorecer la ruta de hidrogenación (HID) a HDBT's (108). En tal caso, el empleo del ZrO₂-TiO₂ solvo-tratado no ejercería un efecto importante sobre la morfología de los cristales de MoS₂. Otros autores (192) han propuesto que la relación de selectividades a productos provenientes de las rutas DSD/HID depende también de otros factores como la distribución de los dihidrointermediarios primarios, de la disponibilidad de H₂ en los centros catalíticos sobre los cuales éstos se adsorben y de la basicidad de los aniones de S asociados a los centros catalíticos.

5.4.-Caracterización de Catalizadores Sulfurados a base de Mo Soportado Sobre ZrO₂-TiO₂ Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico

Se efectuaron análisis químicos de muestras selectas de materiales impregnados con Mo tanto por una técnica que caracteriza la totalidad del volumen de muestra (espectrometría de plasma inductivamente acoplado) como por otra que estudia la superficie (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X). Los resultados de tales determinaciones se incluyen en a Tabla 5.6. El contenido de molibdeno para los materiales impregnados concuerda bastante bien con el nominal (2.8 átomos Mo/nm²) depositado durante la impregnación por humedad incipiente. Asimismo, la relación global Zr/Ti en el volumen de la muestra podría considerarse dentro del error experimental. Por otra parte, se determinó que la superficie de los materiales se encuentra enriquecida en ZrO₂. Para el sólido con soporte sol-gel convencional la relación Zr/Ti superficial es ~62% mayor que la nominal (3/7), en tanto que para el material impregnado sobre óxido mixto solvotratado a 80 °C por 4 días este incremento llega hasta a ~120%, registrándose una superficie de composición casi equimolar. Caracterización adicional por dispersión de energía de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés) arrojó tendencias similares. Se han observado resultados similares durante la caracterización (por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X) de óxidos mixtos de zirconia-titania de composición equimolar preparados por diferentes métodos, habiendo sido el mayor enriquecimiento superficial en óxido de circonio para formulaciones binarias preparadas por precipitación de cloruros de Zr⁴⁺ y Ti⁴⁺ en medio básico (19). Probablemente, la mayor acidez Lewis del óxido mixto ZT80₄ (Tabla 5.4) esté relacionada a su diferente composición superficial, en referencia al soporte ZT. Probablemente, la superficie de cuasi-equimolar del primero origine mayor interacción entre los óxidos componentes, creándose sitios ácidos por mecanismos como los postulados por Tanabe (193).

Tabla 5.6. Composición de catalizadores de MoS₂ (2.8 at. Mo/nm²) soportados sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70 relación molar) solvo-tratados a 80 °C, determinada por espectrometría de plasma inductivamente acoplado, por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y por dispersión de energía de rayos X. Se incluye como referencia el material con soporte sol-gel convencional.

Catalizador	Mo ¹ (% p)	Mo ² (% p)	Zr/Ti ¹ (mol/mol)	Zr/Ti ² (mol/mol)	Zr/Ti ³ (mol/mol)	Zr/Ti ⁴ (mol/mol)
Mo/ZT	11.45	11.28	3/7	2.97/7	4.86/7	4.32/7
Mo/ZT801	13.10	11.54	3/7	2.80/7	4.16/7	-
Mo/ZT80 ₄	12.35	10.76	3/7	3.70/7	6.54/7	4.90/7

¹ Composición nominal

² Composición global (por espectrometría de plasma inductivamente acoplado)

³ Composición superficial (por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X)

⁴ Composición superficial (por dispersión de energía de rayos X)

Se caracterizó la fase sulfuro soportado sobre los óxidos binarios ZT, ZT80₁ y ZT80₄ con el objetivo de obtener información para tratar de dilucidar su comportamiento catalítico. No se consideraron las muestras impregnadas sobre óxidos mixtos solvotratados a 240 °C debido a su inestabilidad bajo condiciones de hidrodesulfuración (Fig. 5.36). En las Fig. 5.42 y 5.43 se presentan los espectros obtenidos por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para las señales Mo 3d correspondientes a los catalizadores sulfurados Mo/ZT, Mo/ZT80₁ y Mo/ZT80₄, respectivamente. Los análisis anteriores corresponden a catalizadores a una concentración de Mo de 2.8 átomos de Mo/nm². A partir de la deconvolución de las señales en sus componentes derivados de las presencia de Mo en diferentes estados de oxidación, se obtuvieron las proporciones de Mo⁶⁺ (especies oxidadas), Mo⁵⁺ (oxisulfuros intermediarios en el proceso de sulfuración) y Mo⁴⁺ (MoS₂) que se muestran en la Tabla 5.7. Para la realización de las deconvoluciones se tomaron en cuenta los siguientes criterios (194): $I_{Mo3d\ 5/2} / I_{Mo3d\ 3/2} = 1.5$, $E_{Mo3d\ 3/2} - E_{Mo3d\ 5/2} = 3.15$ eV y $FWHM_{Mo3d\ 3/2} = FWHM_{Mo3d\ 5/2}$ (donde E = energía de enlace y FWHM es el ancho del pico a la mitad de su altura, “full width at half maximum,” por sus siglas en inglés).

Aunque los espectros de los 2 primeros catalizadores pudieron ajustarse considerando la presencia de Mo en estados de oxidación Mo⁵⁺ y Mo⁴⁺ la proporción de Mo en fase sulfuro fue ligeramente mayor para el catalizador con soporte de óxido mixto sol-gel convencional. Lo anterior podría relacionarse a que la interacción Mo-soporte en el precursor impregnado Mo/ZT80₁ podría ser más fuerte que en el caso de Mo/ZT debido a la mayor acidez Lewis del soporte (Tabla 5.4). Para el catalizador soportado sobre el óxido mixto solvotratado a 80 °C por 4 días, sólido binario con una cantidad de sitios Lewis superficiales similar a la de ZT80₄ pero de mayor fuerza (Tabla 5.4), fue necesario incluir durante la deconvolución contribuciones originadas en especies de Mo⁶⁺. Se obtuvo así que aproximadamente 8% del total del Mo impregnado permaneció sin reducir resistiendo el tratamiento de sulfuración a 400 °C en atmósfera de H₂S/H₂, mientras la proporción de Mo⁵⁺ (ca. 18%) permaneció esencialmente sin cambios al compararse con los otros sólidos analizados. La existencia de tales especies de Mo que en el caso de dado (Mo⁶⁺) sugiere que en Mo/ZT80₄ se promueve interacción

Mo-soporte aún mayor que en el caso de $Mo/ZrTiO_8$, evitando que la sulfuración se lleve a cabo en mayor extensión. Este hecho indica claramente que el estado de la fase activa fue distinto en cada soporte. Además de su influencia sobre el estado de sulfuración del Mo impregnado podría ser que la mucha mayor acidez superficial de los óxidos post-tratados influenciara la dispersión de la fase sulfuro (17). No obstante, la dispersión del MoS_2 no pudo estimarse a partir de la relación de la intensidad de los picos I_{Mo}/I_{Zr} y I_{Mo}/I_{Ti} obtenidos por XPS considerando que la composición superficie de los soportes utilizados cambia tanto por efecto del tratamiento solvotérmico como por su duración (Tabla 5.6).

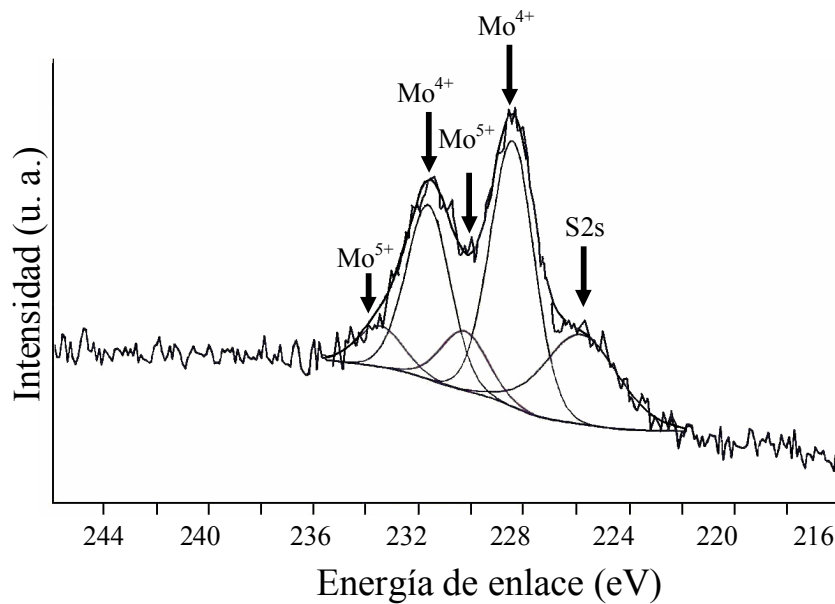


Fig. 5.42.- Espectro fotoelectrónico de rayos X (Mo 3d) del catalizador de (Mo a 2.8 átomos/nm²) sulfurado y soportado sobre el óxido mixto ZrO_2 - TiO_2 (Zr/Ti=30/70) preparado por ruta sol-gel convencional ($T_c=500$ °C).

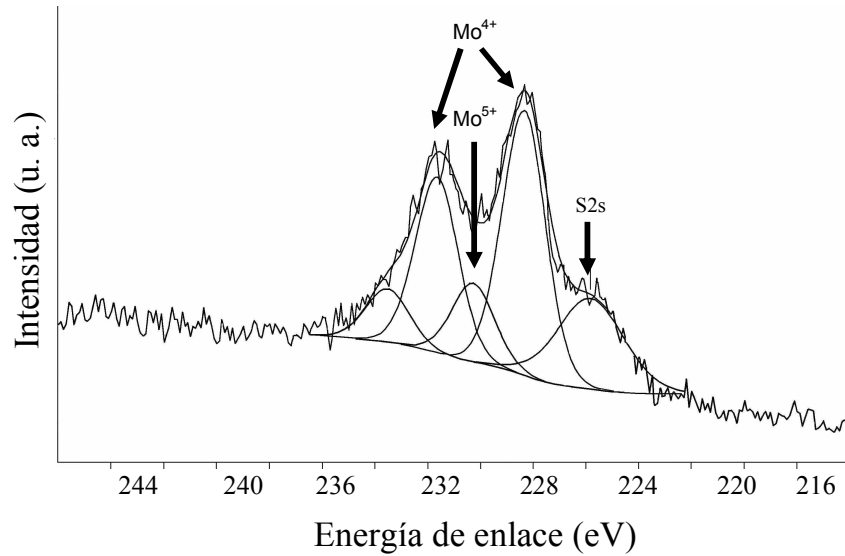


Fig. 5.43.- Espectro fotoelectrónico de rayos X (Mo 3d) del catalizador de (Mo a 2.8 átomos/ nm^2) sulfurado y soportado sobre el óxido mixto ZrO_2-TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$) sol-gel solvotratado a 80 °C por 1 día ($T_c=500$ °C).

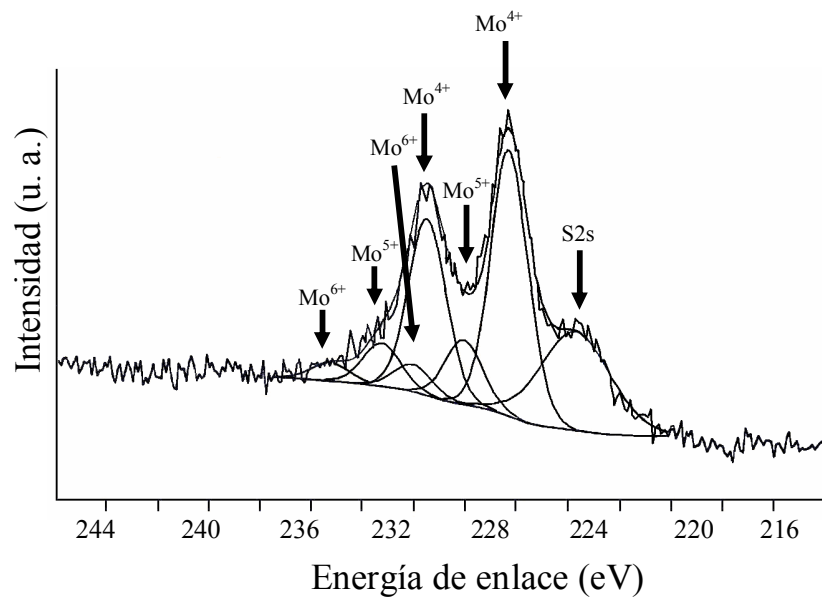


Fig. 5.44.- Espectro fotoelectrónico de rayos X (Mo 3d) del catalizador de (Mo a 2.8 átomos/ nm^2) sulfurado y soportado sobre el óxido mixto ZrO_2-TiO_2 ($Zr/Ti=30/70$) sol-gel solvotratado a 80 °C por 4 días ($T_c=500$ °C).

Tabla 5.7. Proporción de especies de Mo en diferentes estados de oxidación para catalizadores sulfurados (400 °C, H₂S/H₂) soportados sobre ZrO₂-TiO₂ (Zr/Ti=30/70) solvotratados a 80 °C por 1 ó 4 días. Se incluye como referencia el material con soporte preparado por ruta sol-gel convencional.

Catalizador	Mo ⁶⁺ (%)	Mo ⁵⁺ (%)	Mo ⁴⁺ (%)
Mo(2.8)/ZT	-	19	81
Mo(2.8)/ZT801	-	23	77
Mo(2.8)/ZT80 ₄	8	18	74

5.5.-Conclusiones

Los precursores de Mo soportados sobre óxidos binarios ZrO₂-TiO₂ sol-gel post-tratados a 80 °C presentaron alta dispersión de la fase depositada. Lo anterior se deriva de la completa amorficidad de los materiales impregnados, aún a contenidos de 4.7 átomos Mo/nm²). En este mismo sentido, la ausencia de cristales segregados de MoO₃ cristalino fue descartada de acuerdo a los análisis por espectroscopia Raman la cual indicó, en cambio, la presencia de oxomolibdatos en coordinación octaédrica para muestras con concentración de Mo superficial en el intervalo 2.8-4.7 átomos Mo/nm².

Los catalizadores sulfurados (a 2.8 átomos Mo/nm²) sobre los soportes binarios solvotratados a 80 °C (1 día) mostraron actividad hidrosulfurante (HDS de DBT) incrementada por un factor de ~2.6, en comparación al catalizador con soporte mixto sol-gel convencional. El incremento en la duración del tratamiento solvotérmico (hasta 4 días) resultó en un incremento adicional en la actividad catalítica de los correspondientes catalizadores sulfurados. No se observaron diferencias importantes en los patrones de selectividad (HDS de DBT) para los distintos catalizadores estudiados.

Los catalizadores con alto contenido de Mo (5.6 átomos/nm²) presentaron baja actividad catalítica hidrosulfurante probablemente debido a dispersión disminuida de la fase activa.

Por otra parte, los soportes solvotratados a condiciones severas (240 °C), carentes de acidez superficial Lewis, parecen promover muy baja interacción con la fase activa impregnada observándose baja estabilidad de los catalizadores sulfurados al ser sometidos a las condiciones de reacción de hidrosulfuración.

Por espectroscopia fotoelectrónica de rayos se determinaron cambios importantes en la composición superficial de las matrices mixtas provocados por el tratamiento solvotérmico a baja temperatura. El solvotratado favorece la migración parcial del ZrO₂ a la superficie del óxido binario. Mediante la técnica mencionada se observó que la sulfurabilidad de las especies oxidadas de Mo es mayor cuando se encuentran soportadas sobre el óxido mixto sol gel convencional, en comparación a precursores impregnados sobre óxidos solvotratados a 80 °C. Lo anterior parece tener relación con la mayor interacción de las especies de Mo con los soportes de mayor acidez Lewis. Por tanto, el mucho mejor desempeño en la HDS de DBT de los catalizadores impregnados sobre estos últimos, parece estar mayormente influenciado por la dispersión del MoS₂ que por la sulfurabilidad de las especies oxidadas de Mo.

- (1) Delmon B., *Actas del XIII Simp. Iberoam. Catal.*, Segovia, España, I (1992) 1.
- (2) Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw Hill USA (1991).
- (3) Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K., Usui K., *Catal. Lett.* **63** (1999) 27.
- (4) Manoli J. M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C., *J. Catal.* **221** (2004) 365.
- (5) Nagai M., Kiyoshi M., Omi S., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Ámsterdam (2000) p. 2873.
- (6) Oyama S. T., Wang X., Requejo F. G., Sato T., Yoshimura Y., *J. Catal.* **209** (2002) 1.
- (7) Toshiji M., Shinichi I., Hidehiko K., Akihiro M., Takeo O., Patent Abstracts of Japan 2003-135969, Chiyoda Corp. (2003).
- (8) Maity S. K., Rana M. S., Srinivas B. N., Bej S. K., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *J. Mol. Catal. A* **153** (2000) 121.
- (9) Sarbak, Z., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 309.
- (10) Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet Ch., Vrinat M, Pérot G., Lemaire M., *Catal. Today* **84** (2003) 129.
- (11) Bataille F., Lemberton J. L., Pérot G., *Appl. Catal. A* **220** (2001) 191.
- (12) Grzechowiak J. R., Wereszczako-Zielinska I., Rynkowski J., Ziólek M., *Appl. Catal. A* **250** (2003) 95.
- (13) Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P., *Appl. Catal. A* **224** (2002) 271.
- (14) Weissman J. G., Ko E. I., Kaytal S., *Appl. Catal. A* **94** (1993) 45.
- (15) Maity S. K., Rana M. S., Bej S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., *Catal. Lett.* **72** (2001) 115.
- (16) Klimova T., Ramírez J., Cuevas R., González H., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2801.
- (17) Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., Breyse M., *Appl. Catal. A* **93** (1993) 163.
- (18) Lu C.-M., Lin Y.-M., Wang I., *Appl. Catal. A* **198** (2000) 223.
- (19) Daly F. P., Ando H., Schmitt J. L., Sturm E. A., *J. Catal.* **108** (1987) 401.
- (20) Escobar J., De Los Reyes J. A., Viveros T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 666.
- (21) Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag, Berlin (1996).
- (22) Ullman T. L., SAE Paper 892072, International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Baltimore, MD (1989).
- (23) Schmidt M., Dorbon M., "Premium Performance Hydrotreating with AXENS HR 400 Series Hydrotreating Catalysts", AM-02-57, NPRA Annual Meeting (2002).
- (24) Himmelblau D. M. "Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química", Prentice Hall Hispanoamericana (1997).
- (25) Asim M. Y., Yoes J. R., AM-87-59, NPRA Annual Meeting (1997).
- (26) Zoller J. R., Ketjen Catalysts Technical Seminar (1989).
- (27) Stanislaus A., Cooper B. H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1) (1994) 75.
- (28) Blanco J., Linarte R., "Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales", México (1976).
- (29) Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.

- (30) Tanabe K., Sasaki H., Hattori H., Ouchi K., Machino K., Itoh H., *Fuel Process. Technol.* **2** (1979) 253.
- (31) Nargiello M., Hertz T., Documento GP-115, Technical Library, Degussa Corporation.
- (32) Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H., K. Tanabe, *J. Catal.* **69** (1981) 434.
- (33) Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M., Viveros T., *Cat. Today* **14** (1992) 243.
- (34) Nakabayashi H., Kakuta N., Ueno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2428.
- (35) Bischoff B. L., Anderson M. A., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1772.
- (36) Montoya J. A., Viveros T., Domínguez J. M., Canales L. A., Schifter I., *Catal. Lett.* **15** (1992) 207.
- (37) López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y., Gómez R., *Mater. Chem. Phys.* **32** (1992) 141.
- (38) Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1939.
- (39) Escobar J., “Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel”, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (2001).
- (40) Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G., Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993) 29.
- (41) Cotton F. A., Wilkinson G., “Química Inorgánica Avanzada”, Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- (42) Ng K. Y. S., Gulari E., *J. Catal.* **92** (1985) 340.
- (43) Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J., *Polyhedron* **5** (1986) 243.
- (44) Wachs I. E., Hardcastle F. D., in “Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)”, (M. J. Phillips, Ternan M., Eds.), **3** (1988) 1449.
- (45) Quincy R. B., Houalla M., Proctor A., Hercules D. M., *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5882.
- (46) Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breysse M., Lacroix M., *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- (47) Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 199.
- (48) Tanabe K., Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 185.
- (49) Whitney E. D., *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1991.
- (50) Mazdiyasi K. S., Lynch A. T., Smith J. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 286.
- (51) Nakano Y., Iizuka T., Hattori H., Tanabe K., *J. Catal.* **57** (1979) 1.
- (52) Nag N. K., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2324.
- (53) Zaki M. I., Vielhaber B., Knözinger H., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3176.
- (54) Mauchasse C., Mozzanega H., Turlier P., Dalmon J. A., “Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)”, (M. J. Phillips y Ternan M., Eds.) **2** (1988) 775.
- (55) Portefaix J. L., Cattenot M., Dalmon J. A., Mauchasse, “Advances in Hydrotreating Catalysts”, (M. L. Ocelli, R. G. Anthony, Eds), Elsevier Science Publishers (1989) 243.
- (56) Maugé F., Duchet J. C., Lavalley J. C., Houssenbay S., Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., *Cat. Today* **10** (1991) 561.
- (57) Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J., Lavalley J. C., *J. Molec. Catal.* **84** (1993) 283.
- (58) Benesi H. A., *J. Catal.* **28** (1973) 176.
- (59) Corma A., Rodellas C., Fornes V., *J. Catal.* **88** (1984) 374.
- (60) Hathaway P. E., Davis M. E., *J. Catal.* **116** (1989) 279.

- (61) Orita H., Hayakawa T., Shimizu M., Takehira K., *Appl. Catal.* **77** (1991) 133.
- (62) Fung J., Wang I., *J. Catal.* **164** (1996) 166.
- (63) Fung J., Wang I., *App. Catal. A* **166** (1998) 327.
- (64) Wang I., Chang W. F., Shiau R. J., Wu J. C., Chung Ch. S., *J. Catal.* **83** (1983) 428.
- (65) Manríquez M. E., López T., Gómez R., Navarrete J., *J. Mol. Catal. A* **220** (2004) 229.
- (66) Guzmán J., Pérez H., Trejo J., Viveros T., *Rev. Mex. I. Q.* **1** (2002) 29.
- (67) Arata K., Akutagawa K., Tanabe K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 390.
- (68) Wu J. C., Chung C. S., Ay Ch. L., Wang I., *J. Catal.* **87** (1984) 98.
- (69) Daly F. P., *J. Catal.* **116** (1989) 600.
- (70) Topsøe N. Y., Topsøe H., Massoth F. E., *J. Catal.* **119** (1989) 252.
- (71) Inoue Sh., Muto A., Kudou H., Ono T., *Appl. Catal. A* **269** (2004) 7.
- (72) Dzwigaj S., Louis C., Breysse M., Cattenot M., Bellière V., Geantet C., Vrinat M., Blanchard P., Payen E., Inoue S., Kudo H., Yoshimura Y., *Appl. Catal. B* **41** (2003) 181.
- (73) Datye A. K., Srinivasan S., Allard L. F., Peden C. H. F., Brenner J. R., Thompson L. T., *J. Catal.* **158** (1996) 205.
- (74) Ramírez J., Cedeño L., Busca G., *J. Catal.* **184** (1999) 59.
- (75) Afanasiev P., Geantet C., Breysse M., *J. Catal.* **153** (1995) 17.
- (76) Afanasiev P., Geantet C., Breysse M., des Courières T., ACS Preprints Symp., **39** (1994) 598.
- (77) Miciukiewicz J., Mang T., Knözinger H., *Appl. Catal. A* **122** (1995) 151.
- (78) Murali Dhar G., Srinivas B. N., Rana M. S., Kumar M., Maity S. K., *Cat. Today* **86** (2003) 45.
- (79) Tanabe K., “Catalysis Science and Technology”, (2), Springer-Verlag, New York, (1981).
- (80) Nishiwaka K., Kakuta N., Ueno A., Nakabayashi H., *J. Catal.*, **118** (1989) 498.
- (81) Topsøe N. Y., Topsøe H., *J. Catal.* **139** (1993) 631.
- (82) Breysse M., Berhault G., Kasztelan S., Lacroix M., Maugé F., Perot G., *Cat. Today* **66** (2001) 15.
- (83) Wang I., Chang R. C., *J. Catal.* **117** (1989) 266.
- (84) Wang Ch., Ying Y., *Chem. Mater.* **11** (1999), 3113.
- (85) Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu R., *Chem. Mater.* **14** (2002), 1974-1980.
- (86) Metelkina O., Hüsing N., Pongratz, Schubert U., *J. Non. Cryst. Solids* **258** (2001) 64-70.
- (87) Stanislaus A., Al-dolama K., Absi-Halabi M., *J. Mol. Catal. A* **181** (2002) 33.
- (88) Kang M., *Mater. Lett.* **59** (2005) 3122.
- (89) Liu Zh., Zhang J., Han B., Du J, Mu T., Wang Y., Sun Zh., *Microp. Mesopor. Mater.* **81** (2005) 169.
- (90) Reddy B. M., Khan A., *Cat. Rev. Sci.&Eng.* **47** (2005) 257.
- (91) Dicks A.L., Ensell R. L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A., Wragg R., D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (92) Daly F. P., Ando H., Foley H. C., Jung H. J., US Patent 5,021,385 (1991).
- (93) Montoya J. A., “Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂”, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).

- (94) Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, CA (1990).
- (95) Montoya J. A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J. M., Navarrete J., Schifter I., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994) 431.
- (96) Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- (97) Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- (98) Lowell S. y Shields J. E., "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, Great Britain (1991).
- (99) Klug H. P. y Alexander L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley-Interscience, New York (1974).
- (100) Magini M., Cabrini A., *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 14.
- (101) Bokhimi X., Morales A., Aguilar M., Toledo-Antonio J. A., Pedraza F., *Int. J. Hyd. Energy* **26** (2001) 1279.
- (102) Chen H. R., Shi J. L., Yu J., Wang L. Z., Yan D. S., *Micropor. Mesopor. Mater.* **39** (2000) 171.
- (103) Weber R. S., *J. Catal.* **151** (1995) 470.
- (104) Daage M., Chianelli R. R., *J. Catal.* **149** (1994) 414.
- (105) Xiong, G., Feng Z., Li J., Yang Q., Ying P., Xin Q., Li C., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3581.
- (106) Venezia A. M., *Cat. Today* **77** (2003) 359.
- (107) Millán M. A., "Hidrotratamiento de Diesel con Catalizadores de CoMo Soportado. Efecto del Método de Sulfuración". Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, (2003).
- (108) Houalla M., Nag N., Sapre A. V., Broderick D. H., Gates B. C., *AIChEJ* **24** (1978) 1015.
- (109) Sapre A. V., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (1981) 68.
- (110) Jouanne M., Morhange J. F., Kanehisa M. A., Haro-Poniatowski E., Fuentes G. A., Torres E., Hernández-Tellez E., *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 155404.
- (111) Feth M. P., Bauer M., Kickelbick G., Metelkina O., Schubert U., Bertagnolli H., *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 432.
- (112) Hirashima Y., Tsuiki H., Ueno A., Tohji K., Udagawa Y., *J. Catal.* **102** (1986) 249.
- (113) Rush G. E., Chadwick A. V., Kosacki I., Anderson H. U., *J. Phys. Chem B* **104** (2000) 9597.
- (114) Smith D. K. Jr., Newkirk H. W., *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 983.
- (115) Bondars B. Y., Heidemane G., Grabis J., Laschke K., Boysen H., Schneider J., Frey F., *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 1621.
- (116) Picquart M., López T., Gómez R., Torres E., Moreno A. y García J., *J. Thermal Anal&Calorimetry* **76** (2004) 755.
- (117) Anderson J. R., Pratt K. C., "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press Australia, (1985).
- (118) Richardson J. T., "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, New York (1989).
- (119) Ward D. A., Ko E. I., *Chem. Mater.* **5** (1993) 956.
- (120) Bosch G. P., Domínguez J. M., Zénith J., Rouffignac E., Guzmán O., Tejada J., "Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores", Series Científicas IMP, México (1986).
- (121) Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J., Busca G., *Catal. Lett.* **56** (1998) 29.

- (122) Iglesia E., Barton D. G., Soled S. L., Miseo S., Baumgartner J. E., Gates W. E., Fuentes G. A., Meitzner G., en: 11th Int. Cong. Cat., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101**, (Hightower J. W., Delgass W. N., Iglesia E., Bell A. T.), Elsevier, Amsterdam (1996) p. 533.
- (123) Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- (124) Hackley V. A., Anderson M. A., Spooner S., *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2555.
- (125) de Boer J. H., van den Heuvel A., Linsen B. G., *J. Catal.* **3** (1964) 268.
- (126) Livage J., *Mat. Sci. Forum* **152-153** (1994) 43.
- (127) Escobar J., De los Reyes J. A., Viveros T., *Av.Ing. Q.* **6** (1996) 257.
- (128) Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., *J. Raman Spectrosc.* **7** (1978) 321.
- (129) Daturi M., Cremona A., Milella F., Busca G., Vogna E., *J. Eur. Cer. Soc.* **18** (1998) 1079.
- (130) Bevan H., Dawes S. V., Ford R. A., *Spectrochim. Acta* **13** (1958) 43.
- (131) Vishwanathan V., Roh H.-S., Kim J.-W., Jun K.-W., *Catal. Lett.* **96** (2004) 23.
- (132) Miller J. M., Lakshmi L. J., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 6465.
- (133) Dicks A.L., Ensell R.L., Phillips T. R., Szczipura A. K., Thorley M., Williams A., Wragg R. D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (134) Mao D., Chen D., Lu G., *Appl. Catal. A* **244** (2003) 273.
- (135) de Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel A., Osinga, Th. J., *J. Colloid Sci.* **21** (1966) 405.
- (136) Lin J., Yu J. C., Lo D., Lam S. K., *J. Catal.* **183** (1999) 368-372.
- (137) Anderson C., Bard A. J., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2611.
- (138) Hirata T., Kitajima M., Nakamura K. G., Asari E., *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 349.
- (139) Bastow T. J., Murgaski L., Smith M. E., Whitfield H. J., *Mater. Lett.* **23** (1995) 117.
- (140) Cava R. J., Murphy D. W., Zahurak S., Santoro A., Roth R. S., *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 64.
- (141) Schneider M., Scharf U., Wokaun A., Baiker A., *J. Catal.* **150** (1994) 284.
- (142) Zou H., Lin Y. S., *Appl. Cat. A*, **265** (2004) 35.
- (143) Andrianainarivelo M., Corriu R. J. P., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 279.
- (144) Bonhomme-Coury L., Lequeux N., Mussotte S., Boch P., *J. Sol Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 371.
- (145) Navío J. A., Macías M., Sanchez-Soto P. J., *J. Mat. Sci.* **111** (1992) 1570.
- (146) Bhattacharya A. K., Mallick K. K., Hartridge A., Woodhead J.L., *Mater. Lett.* **18** (1994) 247.
- (147) Kim B. K., Hahn J. W., Han K. R., *J. Mat. Sci. Lett.* **16** (1997) 669.
- (148) Landau M.V., Vradman L., Herskowitz M., Koltypin Y., Gedanken A., *J. Catal.* **201** (2001) 22.
- (149) Chary K. V. R., Reddy K. R., Kishan G., Niemantsverdriet J. W., Mestl G., *J. Catal.* **226** (2004) 283.
- (150) Chary K. V. R., Reddy K. R., Kumar Ch. P., *Catal. Commun.* **2** (2001) 277.
- (151) Łanecki M., Malecka-Grycz M., Domka F., *Appl. Cat. A* **196** (2000) 293.
- (152) Van Hengstum J., Van Ommen J. G., Bosch H., Gellings P. J., *Appl. Cat.* **5** (1983) 207.
- (153) Pettersson A., Marino G., Pursiheimo A., Rosenholm J. B., *J. Colloid Interface Sci.* **228** (2000) 73.

- (154) Pratt K. C., Sanders J. V., Christov V., *J. Catal.* **124** (1990) 416.
- (155) Farag H., *Energy&Fuels* **16** (2002) 944.
- (156) Maity S. K., Rana M. S., Bej K. S., Ancheyta J., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *Appl. Catal. A.* **205** (2001) 215.
- (157) Ramírez J., Macías G., Cedeño L., Gutiérrez-Alejandre A., Cuevas R., Castillo P., *Cat. Today* **98** (2004) 19.
- (158) Shimada H., *Cat. Today* **86** (2003) 17.
- (159) Sakashita Y., Araki Y., Shimada H., *Appl. Catal. A.* **215** (2001) 101.
- (160) Jiménez C., “Efectos de Compuestos Azufrados en la Hidrogenación de Bifenilo Utilizando Catalizadores de Paladio-Platino Soportado en Oxido Mixto de Titania-Circonia”, Tesis Maestría I. Q., UAM-Iztapalapa, México (2005).
- (161) Hensen E. J. M., Kooyman P. J., van der Meer Y., van der Kraan A. M., de Beer V. H. J., van Veen J. A. R., van Santen R. A., *J. Catal.* **199** (2001) 224.
- (162) Lara G., Escobar J., De los Reyes J. A., Barrera M., Murrieta F., *Can. J. Chem. Eng.* **83** (2005) 685.
- (163) Barthos R., Lónyi F., Engelhardt J., Valyon J., *Top. Catal.* **10** (2000) 79.
- (164) Nishimura Y., Kameoka T., Sato T., Yoshimura Y., Shimada H., Matsubayashi N., Nishijima A., *Environmental Catalysis* (Poncelet G. *et al.*) SCI Pub., Roma, Italy (1995) 403.
- (165) Bae J. S., Lee J. J., Kim H., Moon S. H., Procc. 17th NACS Meeting, Toronto, Can. (2001) Technical Program 46.
- (166) Egorova M., Prins R., *J. Catal.* **225** (2004) 417.
- (167) Wang I., Wu J. US Patent 5,130,285 (1992).
- (168) Landau M. V., Berger D., Herskowitz M., *J. Catal.*, **159** (1996) 236.
- (169) Reinhoudt H. R., Boons C. H. M., van Langeveld A. D., van Veen J. A. R., Sie S. T., Moulijn J. A., *Appl. Catal. A.* **207** (2001) 25.
- (170) Angelici R. J., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (1995) 265.
- (171) Guevara A., Bacaud R., Vrinat M., *XIX Simp. Iberoam. Catál.*, Mérida, Yuc., México (2004) 3505.
- (172) Málek J., Benes L., *Powder Diffraction* **12** (1997) 96.
- (173) Livage J., Doi K., Mazières C., *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 349.
- (174) Cyprés R., Wollast R., Raucq J., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **40** (1963) 527.
- (175) Panpranot J., Taochaiyaphum N., Jongsomjit B., Prasertdam P., *Catal. Communications* **7** (2006) 192.
- (176) Barrera M., Viniegra M., Escobar J., Vrinat M., De Los Reyes J. A., Murrieta F., García J., *Catal. Today* **98** (2004) 131.
- (177) Yue Y., Zhao X., Hua W., Gao Z., *Appl. Catal. B* **46** (2003) 561.
- (178) Yanagisawa K., Ovenstone J., *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 7781.
- (179) Sun M., Nicosia D., Prins R., *Cat. Today* **86** (2003) 173.
- (180) Busca G., Ramis G., Gallardo J. M. Gallardo, Sanchez V., Piaggio P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 3181.
- (181) Leofanti P., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., *Cat. Today* **41** (1998) 207.
- (182) Bacaud R., Letourneur D., Lecomte J. J., Vrinat M., *XVI Simp. Iberoam. Catál.*, Cartagena, Col., **1** (1998) 67.
- (183) Hench L.L., West J. K., *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- (184) Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2093.
- (185) McHale A. E., Roth R. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 827.
- (186) Barzetti T., Selli E., Moscotti D., Forni L., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 1401.

- (187) Berteau P., Delmon B., Dallons J. L., Van Gysel A., *Appl. Catal.* **70** (1991) 307.
- (188) Kosuge K., Singh P. S., *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 3563.
- (189) Mosqueira L., Fuentes G. A., *Mol. Phys.* **100** (2002) 3055.
- (190) Bergwerff J. A., Visser T., Leliveld B. R. G., Rossenaar B. D., de Jong K. P., Weckhuysen B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 14548.
- (191) Xu X., Waller P., Crezee E., Shan Z., Kapteijn F., Moulijn J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **143** (2002) 1019.
- (192) Mijoin J., Pérot G., Bataille F., Lemberon J. L., Breysse M., Kasztelan S., *Catal. Lett.* **71** (2001) 139.
- (193) Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **51**, “New Solid Acids and Bases”, Elsevier, Amsterdam (1989).
- (194) Beccat P., Da Silva P., Huiban Y., Kasztelan S. *Oil&Gas Sci. &Tech. Rev. IFP* **54** (4) (1999) 487.
- (195)

Capítulo VI

Conclusiones Generales

En este Capítulo se resumen las conclusiones alcanzadas durante el desarrollo de las distintas etapas de ese trabajo.

Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂ Preparados Vía Sol-Gel Convencional:

Las propiedades texturales de los óxidos mixtos son función de la composición. Los materiales de formulación cercana a la equimolar presentan área específica muy superior a la de los correspondientes óxidos simples. Lo anterior parece deberse a la mayor resistencia al sinterizado de las matrices binarias debido al efecto estabilizante del segundo óxido. Esto resultaría de la alta interacción entre los componentes, tal como se observó por análisis térmico en donde se registró retardo en la cristalización en las matrices mixtas, con respecto a los óxidos puros.

El diámetro de poros máximo (~5-8 nm) para sólidos preparados con HNO₃ como aditivo corresponde al sólido rico en titania de composición 15 % de ZrO₂ y 85 % de TiO₂ (muestra ZT1585, ambos porcentajes en peso). Este tamaño de poro se sitúa dentro del intervalo reportado como óptimo para catalizadores aplicables al hidrot ratamiento de cortes medios (diesel). Por tanto, este sólido parece ser atractivo para su aplicación como soporte para dicho tipo de catalizadores, aunque presenta el inconveniente de su baja área específica (~100 m²/g). Para el resto de óxidos binarios conforme el contenido de ZrO₂ aumenta disminuye el tamaño de poros.

Al incrementarse la relación de hidrólisis (H₂O/alcóxido) se obtienen materiales de tamaño de poro mayor. Asimismo, el uso de catalizador de condensación (NH₄OH) en lugar de catalizador de hidrólisis (HNO₃) redonda en la creación de porosidad adicional a diámetros mayores que los encontrados para materiales preparados con aditivo ácido. Sin

embargo, la magnitud de este mejoramiento en propiedades texturales no es lo suficientemente importante como para producir óxidos con una combinación optimizada de alta área específica y tamaño de poro adecuado para su aplicación como soporte para catalizadores de hidrotreatmento de cortes medio. No obstante lo anterior, los materiales mixtos preparados fueron impregnados con Mo, activados y evaluados en la reacción prueba de hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno para dilucidar cuál de las formulaciones sintetizadas a diferente composición produce catalizadores sulfurados de mayor actividad desulfurante, para enfocar el estudio de optimización de propiedades texturales en tal soporte.

Diferentes técnicas de caracterización (DRX, FDR, espectroscopia UV-visible, espectroscopia Raman) indican la formación de matrices mixtas en donde no se observan dominios definidos de fases de los óxidos componentes. Más aún para el óxido rico en titania ZT1585 preparado con HNO_3 el refinamiento por técnica Rietveld de los datos obtenidos por difracción de rayos X sugiere la formación de solución sólida en donde cationes Zr^{4+} estarían sustituyendo Ti^{4+} de la matriz de titania en fase anatasa. Este alto grado de integración de un óxido en el otro sería el responsable de la obtención de matrices binarias con propiedades distintivas diferentes a las propias de los óxidos componentes.

Catalizadores de Sulfuro de Mo Soportados Sobre Óxidos Mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Preparados Vía Sol-Gel Convencional:

Las propiedades texturales y superficiales de los óxidos mixtos ejercen importantes influencias sobre el comportamiento de los catalizadores de hidrodeshulfuración a base de molibdeno impregnado. En materiales con Mo impregnado a 2.8 átomos/ nm^2 , aunque los poros de aproximadamente 7 nm de diámetro del material ZT1585 permiten distribución homogénea de la fase impregnada, su baja área específica ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) limita de manera importante la cantidad de molibdeno que puede ser eficientemente dispersado afectando así la capacidad hidrodeshulfurante del catalizador final. Por otra parte, la alta área específica de los óxidos binarios de composición equimolar permitiría la dispersión de una mayor cantidad de molibdeno. Sin embargo, su reducido tamaño de poros hace que una buena parte de la superficie expuesta contenida en éstos sea susceptible de perderse por taponamiento durante la impregnación de la fase depositada.

El contenido de titania resulta de fundamental importancia en cuanto al potencial de los óxidos mixtos en cuestión como soportes para catalizadores de hidrotreatmento. El área específica se maximiza a contenidos de TiO_2 cercanos al equimolar mientras que la actividad intrínseca hidrodeshulfurante de los catalizadores impregnados con Mo y activados por sulfuración es función directa de la concentración de titania, aumentando conforme el óxido mixto se enriquece en este componente.

En la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno (HDS de DBT), el catalizador con soporte equimolar mostró la mejor actividad catalítica por masa de catalizador debido a

que su área específica incrementada ($258 \text{ m}^2/\text{g}$) permitió la dispersión de una cantidad mayor de Mo. Por otro lado, el catalizador soportado sobre titania fue superior al comparar su desempeño a un contenido dado de Mo. Los cambios en selectividad promovidos por diferentes catalizadores en función del contenido de titania en el soporte sugirieron diferencias en la morfología de los cristalitas de MoS_2 soportado. Partículas de MoS_2 de alto grado de apilamiento en el sólido soportado sobre ZrO_2 podrían ser responsables de su baja actividad y alta selectividad a bifenilo, producto de la ruta de desulfuración directa del DBT. Mientras tanto, un bajo grado de apilamiento en los cristalitas de MoS_2 en catalizadores con soporte de $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ podrían conducir a incremento en la selectividad a productos hidrogenados (hidroDBTs y ciclohexilbenceno).

Existe la necesidad de realizar modificaciones a la técnica de preparación de los óxidos mixtos que debido a su área específica maximizada permiten la integración de una mayor cantidad de molibdeno produciendo catalizadores de mayor actividad hidrodesulfurante, con la finalidad de lograr la obtención de matrices que incluyan poros de mayor tamaño. Esta característica contribuiría a aprovechar más eficientemente el área expuesta disponible al facilitar la impregnación de los soportes preparados. Asimismo, se desea que estas formulaciones mixtas contengan la máxima cantidad posible de titania compatible con las propiedades texturales esperadas, debido al claro efecto benéfico de este óxido.

Óxidos Mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Preparados Vía Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico:

El post-tratamiento solvotérmico de los alcogeles precursores de los óxidos mixtos $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ (30-70) sintetizados a baja temperatura ($0 \text{ }^\circ\text{C}$) en presencia de catalizador de hidrólisis (HNO_3) resultó una metodología muy útil para la obtención de óxidos mixtos con propiedades texturales mejoradas. Aunque la formulación binaria preparada vía sol-gel convencional presenta alta área específica ($\sim 290 \text{ m}^2/\text{g}$) el solvo-tratamiento a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 día) resultó apropiado para producir soportes con área específica incrementada ($\sim 338 \text{ m}^2/\text{g}$), elevada porosidad ($0.80 \text{ cm}^3/\text{g}$) y diámetro promedio de poros de alrededor de $\sim 9 \text{ nm}$, siendo estos últimos valores aproximadamente 3 veces mayores que los propios del óxido mixto no pos-tratado. Las características antes mencionadas sitúan a este tipo de óxidos binarios como materiales con propiedades texturales idóneas para su uso como soporte para catalizadores aplicables en el hidrotreatmento de cortes medios. Al prolongarse el tratamiento solvotérmico a 4 días se registró ligera disminución de las propiedades texturales ya mencionadas aunque se incrementó la acidez Lewis superficial de los soportes lo cual podría repercutir en la obtención de catalizadores a base de MoS_2 soportado de mejor dispersión.

Los resultados de los análisis por espectroscopía UV-vis, donde se registra desplazamiento a mayor energía de la banda de absorción para materiales mixtos solvotratados a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, sugiere mayor interacción entre los óxidos componentes en esta matriz, con respecto a la del óxido binario $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ de similar composición preparado por método sol-gel convencional.

Al realizarse el solvo-tratamiento bajo condiciones mucho más severas (240 °C) se obtuvieron materiales con poros mucho más amplios (> 22 nm) pero mucho menor área específica (~70-80 m²g⁻¹) producto del sinterizado y segregación de la matriz mixta en sus óxidos componentes. Asimismo, este tipo de materiales sólo presentó una muy pequeña cantidad de sitios ácidos Lewis superficiales de muy baja fuerza.

De este modo, los soportes mixtos solvo-tratados a menor temperatura (80 °C) resultan muy prometedores como soportes de catalizadores de hidrotratamiento.

Catalizadores de Sulfuro de Mo Soportados Sobre Óxidos Mixtos ZrO₂-TiO₂ Preparados Vía Sol-Gel con Post-tratamiento Solvotérmico:

Los precursores de Mo soportados sobre óxidos binarios ZrO₂-TiO₂ sol-gel post-tratados a 80 °C presentaron alta dispersión de la fase depositada. Lo anterior se deriva de la completa amorficidad de los materiales impregnados, aún a contenidos de 4.7 átomos Mo/nm²). En este mismo sentido, la ausencia de cristales segregados de MoO₃ cristalino fue descartada de acuerdo a los análisis por espectroscopia Raman la cual indicó, en cambio, la presencia de oxomolibdatos en coordinación octaédrica para muestras con concentración de Mo superficial en el intervalo 2.8-4.7 átomos Mo/nm².

Los catalizadores sulfurados (a 2.8 átomos Mo/nm²) sobre los soportes binarios solvotratados a 80 °C (1 día) mostraron actividad hidrodesulfurante (HDS de DBT) incrementada por un factor de ~2.6, en comparación al catalizador con soporte mixto sol-gel convencional. El incremento en la duración del tratamiento solvotérmico (hasta 4 días) resultó en un incremento adicional en la actividad catalítica de los correspondientes catalizadores sulfurados. No se observaron diferencias importantes en los patrones de selectividad (HDS de DBT) para los distintos catalizadores estudiados. Los catalizadores con alto contenido de Mo (5.6 átomos/nm²) presentaron baja actividad catalítica hidrodesulfurante probablemente debido a dispersión disminuida de la fase activa.

Por otra parte, los soportes solvotratados a condiciones severas (240 °C), carentes de acidez superficial Lewis, parecen promover muy baja interacción con la fase activa impregnada observándose baja estabilidad de los catalizadores sulfurados al ser sometidos a las condiciones de reacción de hidrodesulfuración.

Por espectroscopia fotoelectrónica de rayos se determinaron cambios importantes en la composición superficial de las matrices mixtas provocados por el tratamiento solvotérmico a baja temperatura. El solvotratado favorece la migración parcial del ZrO₂ a la superficie del óxido binario. Mediante la técnica mencionada se observó que la sulfurabilidad de las especies oxidadas de Mo es mayor cuando se encuentran soportadas sobre el óxido mixto sol gel convencional, en comparación a precursores impregnados sobre óxidos solvotratados a 80 °C. Lo anterior parece tener relación con la mayor interacción de las especies de Mo con los soportes de mayor acidez Lewis. Por tanto, el mucho mejor desempeño en la HDS de DBT de los catalizadores impregnados sobre estos últimos, parece estar mayormente influenciado por la dispersión del MoS₂ que por la sulfurabilidad de las especies oxidadas de Mo.

Capítulo VII

- (1) Delmon B., *Actas del XIII Simp. Iberoam. Catal.*, Segovia, España, I (1992) 1.
- (2) Satterfield C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw Hill USA (1991).
- (3) Fujikawa T., Tsuji K., Mizuguchi H., Godo H., Idei K., Usui K., *Catal. Lett.* **63** (1999) 27.
- (4) Manoli J. M., Da Costa P., Brun M., Vrinat M., Maugé F., Potvin C., *J. Catal.* **221** (2004) 365.
- (5) Nagai M., Kiyoshi M., Omi S., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Ámsterdam (2000) p. 2873.
- (6) Oyama S. T., Wang X., Requejo F. G., Sato T., Yoshimura Y., *J. Catal.* **209** (2002) 1.
- (7) Toshiji M., Shinichi I., Hidehiko K., Akihiro M., Takeo O., Patent Abstracts of Japan 2003-135969, Chiyoda Corp. (2003).
- (8) Maity S. K., Rana M. S., Srinivas B. N., Bej S. K., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *J. Mol. Catal. A* **153** (2000) 121.
- (9) Sarbak, Z., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 309.
- (10) Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet Ch., Vrinat M., Pérot G., Lemaire M., *Catal. Today* **84** (2003) 129.
- (11) Bataille F., Lemberon J. L., Pérot G., *Appl. Catal. A* **220** (2001) 191.
- (12) Grzechowiak J. R., Wereszczako-Zielinska I., Rynkowski J., Ziólek M., *Appl. Catal. A* **250** (2003) 95.
- (13) Damyanova S., Petrov L., Centeno M. A., Grange P., *Appl. Catal. A* **224** (2002) 271.
- (14) Weissman J. G., Ko E. I., Kaytal S., *Appl. Catal. A* **94** (1993) 45.
- (15) Maity S. K., Rana M. S., Bej S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., *Catal. Lett.* **72** (2001) 115.
- (16) Klimova T., Ramírez J., Cuevas R., González H., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G. (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Cat.* **130C**, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2801.
- (17) Ramírez J., Ruiz Ramírez L., Cedeño L., Harle V., Vrinat M., Breyse M., *Appl. Catal. A* **93** (1993) 163.
- (18) Lu C.-M., Lin Y.-M., Wang I., *Appl. Catal. A* **198** (2000) 223.
- (19) Daly F. P., Ando H., Schmitt J. L., Sturm E. A., *J. Catal.* **108** (1987) 401.
- (20) Escobar J., De Los Reyes J. A., Viveros T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 666.
- (21) Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E., "Hydrotreating Catalysis", Springer-Verlag, Berlin (1996).
- (22) Ullman T. L., SAE Paper 892072, International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Baltimore, MD (1989).
- (23) Schmidt M., Dorbon M., "Premium Performance Hydrotreating with AXENS HR 400 Series Hydrotreating Catalysts", AM-02-57, NPRA Annual Meeting (2002).
- (24) Himmelblau D. M. "Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química", Prentice Hall Hispanoamericana (1997).
- (25) Asim M. Y., Yoes J. R., AM-87-59, NPRA Annual Meeting (1997).

-
- (26) Zoller J. R., Ketjen Catalysts Technical Seminar (1989).
- (27) Stanislaus A., Cooper B. H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36** (1) (1994) 75.
- (28) Blanco J., Linarte R., “Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales”, México (1976).
- (29) Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 170.
- (30) Tanabe K., Sasaki H., Hattori H., Ouchi K., Machino K., Itoh H., *Fuel Process. Technol.* **2** (1979) 253.
- (31) Nargiello M., Hertz T., Documento GP-115, Technical Library, Degussa Corporation.
- (32) Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H., K. Tanabe, *J. Catal.* **69** (1981) 434.
- (33) Rodríguez O., González F., Bosch P., Portilla M., Viveros T., *Cat. Today* **14** (1992) 243.
- (34) Nakabayashi H., Kakuta N., Ueno A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64** (1991) 2428.
- (35) Bischoff B. L., Anderson M. A., *Chem. Mater.* **7** (1995) 1772.
- (36) Montoya J. A., Viveros T., Domínguez J. M., Canales L. A., Schifter I., *Catal. Lett.* **15** (1992) 207.
- (37) López T., Sánchez E., Bosch P., Meas Y., Gómez R., *Mater. Chem. Phys.* **32** (1992) 141.
- (38) Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 1939.
- (39) Escobar J., “Síntesis, Caracterización y Propiedades Catalíticas Hidrogenantes de Sistemas a Base de Ni Soportado en Al₂O₃-TiO₂ Sol-Gel”, Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (2001).
- (40) Arunarkavalli T., Kulkarni G. U., Sankar G., Rao C. N. R., *Catal. Lett.* **17** (1993) 29.
- (41) Cotton F. A., Wilkinson G., “Química Inorgánica Avanzada”, Limusa-Wiley, S. A., México (1973).
- (42) Ng K. Y. S., Gulari E., *J. Catal.* **92** (1985) 340.
- (43) Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J., *Polyhedron* **5** (1986) 243.
- (44) Wachs I. E., Hardcastle F. D., in “Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)”, (M. J. Phillips, Ternan M., Eds.), **3** (1988) 1449.
- (45) Quincy R. B., Houalla M., Proctor A., Hercules D. M., *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 5882.
- (46) Ramírez J., Fuentes S., Díaz G., Vrinat M., Breyse M., Lacroix M., *Appl. Catal.* **52** (1989) 211.
- (47) Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 199.
- (48) Tanabe K., Yamaguchi T., *Cat. Today* **20** (1994) 185.
- (49) Whitney E. D., *Trans. Faraday Soc.* **61** (1965) 1991.
- (50) Mazdiyasi K. S., Lynch A. T., Smith J. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 286.
- (51) Nakano Y., Iizuka T., Hattori H., Tanabe K., *J. Catal.* **57** (1979) 1.
- (52) Nag N. K., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 2324.
- (53) Zaki M. I., Vielhaber B., Knözinger H., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3176.
- (54) Mauchasse C., Mozzanega H., Turlier P., Dalmon J. A., “Proc. 9th Inter. Congr. Catal. (Calgary)”, (M. J. Phillips y Ternan M., Eds.) **2** (1988) 775.
-

-
- (55) Portefaix J. L., Cattenot M., Dalmon J. A., Mauchausse, "Advances in Hydrotreating Catalysts", (M. L. Ocelli, R. G. Anthony, Eds), Elsevier Science Publishers (1989) 243.
- (56) Maugé F., Duchet J. C., Lavalley J. C., Houssenbay S., Payen E., Grimblot J., Kasztelan S., *Cat. Today* **10** (1991) 561.
- (57) Lahousse C., Aboulayt A., Maugé F., Bachelier J., Lavalley J. C., *J. Molec. Catal.* **84** (1993) 283.
- (58) Benesi H. A., *J. Catal.* **28** (1973) 176.
- (59) Corma A., Rodellas C., Fornes V., *J. Catal.* **88** (1984) 374.
- (60) Hathaway P. E., Davis M. E., *J. Catal.* **116** (1989) 279.
- (61) Orita H., Hayakawa T., Shimizu M., Takehira K., *Appl. Catal.* **77** (1991) 133.
- (62) Fung J., Wang I., *J. Catal.* **164** (1996) 166.
- (63) Fung J., Wang I., *App. Catal. A* **166** (1998) 327.
- (64) Wang I., Chang W. F., Shiau R. J., Wu J. C., Chung Ch. S., *J. Catal.* **83** (1983) 428.
- (65) Manríquez M. E., López T., Gómez R., Navarrete J., *J. Mol. Catal. A* **220** (2004) 229.
- (66) Guzmán J., Pérez H., Trejo J., Viveros T., *Rev. Mex. I. Q.* **1** (2002) 29.
- (67) Arata K., Akutagawa K., Tanabe K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 390.
- (68) Wu J. C., Chung C. S., Ay Ch. L., Wang I., *J. Catal.* **87** (1984) 98.
- (69) Daly F. P., *J. Catal.* **116** (1989) 600.
- (70) Topsøe N. Y., Topsøe H., Massoth F. E., *J. Catal.* **119** (1989) 252.
- (71) Inoue Sh., Muto A., Kudou H., Ono T., *Appl. Catal. A* **269** (2004) 7.
- (72) Dzwigaj S., Louis C., Breyse M., Cattenot M., Bellière V., Geantet C., Vrinat M., Blanchard P., Payen E., Inoue S., Kudo H., Yoshimura Y., *Appl. Catal. B* **41** (2003) 181.
- (73) Datye A. K., Srinivasan S., Allard L. F., Peden C. H. F., Brenner J. R., Thompson L. T., *J. Catal.* **158** (1996) 205.
- (74) Ramírez J., Cedeño L., Busca G., *J. Catal.* **184** (1999) 59.
- (75) Afanasiev P., Geantet C., Breyse M., *J. Catal.* **153** (1995) 17.
- (76) Afanasiev P., Geantet C., Breyse M., des Courières T., ACS Preprints Symp., **39** (1994) 598.
- (77) Miciukiewicz J, Mang T., Knözinger H., *Appl. Catal. A* **122** (1995) 151.
- (78) Murali Dhar G., Srinivas B. N., Rana M. S., Kumar M., Maity S. K., *Cat. Today* **86** (2003) 45.
- (79) Tanabe K., "Catalysis Science and Technology", (2), Springer-Verlag, New York, (1981).
- (80) Nishiwaka K., Kakuta N., Ueno A., Nakabayashi H., *J. Catal.*, **118** (1989) 498.
- (81) Topsøe N. Y., Topsøe H., *J. Catal.* **139** (1993) 631.
- (82) Breyse M., Berhaut G., Kasztelan S., Lacroix M., Maugé F., Perot G., *Cat. Today* **66** (2001) 15.
- (83) Wang I., Chang R. C., *J. Catal.* **117** (1989) 266.
- (84) Wang Ch., Ying Y., *Chem. Mater.* **11** (1999), 3113.
- (85) Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S., Xu R., *Chem. Mater.* **14** (2002), 1974-1980.
-

-
- (86) Metelkina O., Hüsing N., Pongratz, Schubert U., *J. Non. Cryst. Solids* **258** (2001) 64-70.
- (87) Stanislaus A., Al-dolama K., Absi-Halabi M., *J. Mol. Catal. A* **181** (2002) 33.
- (88) Kang M., *Mater. Lett.* **59** (2005) 3122.
- (89) Liu Zh., Zhang J., Han B., Du J, Mu T., Wang Y., Sun Zh., *Microp. Mesopor. Mater.* **81** (2005) 169.
- (90) Reddy B. M., Khan A., *Cat. Rev. Sci. & Eng.* **47** (2005) 257.
- (91) Dicks A.L., Ensell R. L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A., Wragg R., D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (92) Daly F. P., Ando H., Foley H. C., Jung H. J., US Patent 5,021,385 (1991).
- (93) Montoya J. A., "Propiedades Estructurales, Texturales y Ácido-Base de Óxidos Metálicos Mixtos de Al₂O₃-TiO₂", Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México (1996).
- (94) Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, CA (1990).
- (95) Montoya J. A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J. M., Navarrete J., Schifter I., *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2** (1994) 431.
- (96) Brunauer S., Emmet P. H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- (97) Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. H., *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- (98) Lowell S. y Shields J. E., "Powder Surface Area and Porosity", Chapman & Hall, Great Britain (1991).
- (99) Klug H. P. y Alexander L. E., "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley-Interscience, New York (1974).
- (100) Magini M., Cabrini A., *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 14.
- (101) Bokhimi X., Morales A., Aguilar M., Toledo-Antonio J. A., Pedraza F., *Int. J. Hyd. Energy* **26** (2001) 1279.
- (102) Chen H. R., Shi J. L., Yu J., Wang L. Z., Yan D. S., *Micropor. Mesopor. Mater.* **39** (2000) 171.
- (103) Weber R. S., *J. Catal.* **151** (1995) 470.
- (104) Daage M., Chianelli R. R., *J. Catal.* **149** (1994) 414.
- (105) Xiong, G., Feng Z., Li J., Yang Q., Ying P., Xin Q., Li C., *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3581.
- (106) Venezia A. M., *Cat. Today* **77** (2003) 359.
- (107) Millán M. A., "Hidrotratamiento de Diesel con Catalizadores de CoMo Soportado. Efecto del Método de Sulfuración". Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, (2003).
- (108) Houalla M., Nag N., Sapre A. V., Broderick D. H., Gates B. C., *AIChEJ* **24** (1978) 1015.
- (109) Sapre A. V., Gates B. C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20** (1981) 68.
- (110) Jouanne M., Morhange J. F., Kanehisa M. A., Haro-Poniatowski E., Fuentes G. A., Torres E., Hernández-Tellez E., *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 155404.
- (111) Feth M. P., Bauer M., Kickelbick G., Metelkina O., Schubert U., Bertagnolli H., *J. Non-Cryst. Solids* **351** (2005) 432.
- (112) Hirashima Y., Tsuiki H., Ueno A., Tohji K., Udagawa Y., *J. Catal.* **102** (1986) 249.
-

-
- (113) Rush G. E., Chadwick A. V., Kosacki I., Anderson H. U., *J. Phys. Chem B* **104** (2000) 9597.
- (114) Smith D. K. Jr., Newkirk H. W., *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 983.
- (115) Bondars B. Y., Heidemane G., Grabis J., Laschke K., Boysen H., Schneider J., Frey F., *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 1621.
- (116) Picquart M., López T., Gómez R., Torres E., Moreno A. y García J., *J. Thermal Anal&Calorimetry* **76** (2004) 755.
- (117) Anderson J. R., Pratt K. C., "Introduction to Characterization and Testing of Catalysts", Academic Press Australia, (1985).
- (118) Richardson J. T., "Principles of Catalyst Development", Plenum Press, New York (1989).
- (119) Ward D. A., Ko E. I., *Chem. Mater.* **5** (1993) 956.
- (120) Bosch G. P., Domínguez J. M., Zénith J., Rouffignac E., Guzmán O., Tejeda J., "Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores", Series Científicas IMP, México (1986).
- (121) Gutiérrez-Alejandre A., Ramírez J., Busca G., *Catal. Lett.* **56** (1998) 29.
- (122) Iglesia E., Barton D. G., Soled S. L., Miseo S., Baumgartner J. E., Gates W. E., Fuentes G. A., Meitzner G., en: 11th Int. Cong. Cat., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101**, (Hightower J. W., Delgass W. N., Iglesia E., Bell A. T.), Elsevier, Amsterdam (1996) p. 533.
- (123) Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- (124) Hackley V. A., Anderson M. A., Spooner S., *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2555.
- (125) de Boer J. H., van den Heuvel A., Linsen B. G., *J. Catal.* **3** (1964) 268.
- (126) Livage J., *Mat. Sci. Forum* **152-153** (1994) 43.
- (127) Escobar J., De los Reyes J. A., Viveros T., *Av.Ing. Q.* **6** (1996) 257.
- (128) Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., *J. Raman Spectrosc.* **7** (1978) 321.
- (129) Daturi M., Cremona A., Milella F., Busca G., Vogna E., *J. Eur. Cer. Soc.* **18** (1998) 1079.
- (130) Bevan H., Dawes S. V., Ford R. A., *Spectrochim. Acta* **13** (1958) 43.
- (131) Vishwanathan V., Roh H.-S., Kim J.-W., Jun K.-W., *Catal. Lett.* **96** (2004) 23.
- (132) Miller J. M., Lakshmi L. J., *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 6465.
- (133) Dicks A.L., Ensell R.L., Phillips T. R., Szczepura A. K., Thorley M., Williams A., Wragg R. D., *J. Catal.* **72** (1981) 266.
- (134) Mao D., Chen D., Lu G., *Appl. Catal. A* **244** (2003) 273.
- (135) de Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel A., Osinga, Th. J., *J. Colloid Sci.* **21** (1966) 405.
- (136) Lin J., Yu J. C., Lo D., Lam S. K., *J. Catal.* **183** (1999) 368-372.
- (137) Anderson C., Bard A. J., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 2611.
- (138) Hirata T., Kitajima M., Nakamura K. G., Asari E., *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 349.
- (139) Bastow T. J., Murgaski L., Smith M. E., Whitfield H. J., *Matter. Lett.* **23** (1995) 117.
- (140) Cava R. J., Murphy D. W., Zahurak S., Santoro A., Roth R. S., *J. Solid State Chem.* **53** (1984) 64.
- (141) Schneider M., Scharf U., Wokaun A., Baiker A., *J. Catal.* **150** (1994) 284.
-

- (142) Zou H., Lin Y. S., *Appl. Catal. A*, **265** (2004) 35.
- (143) Andrianainarivelo M., Corriu R. J. P., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 279.
- (144) Bonhomme-Courty L., Lequeux N., Mussotte S., Boch P., *J. Sol Gel Sci. Technol.* **2** (1994) 371.
- (145) Navío J. A., Macías M., Sanchez-Soto P. J., *J. Mat. Sci.* **111** (1992) 1570.
- (146) Bhattacharya A. K., Mallick K. K., Hartridge A., Woodhead J.L., *Mater. Lett.* **18** (1994) 247.
- (147) Kim B. K., Hahn J. W., Han K. R., *J. Mat. Sci. Lett.* **16** (1997) 669.
- (148) Landau M.V., Vradman L., Herskowitz M., Koltypin Y., Gedanken A., *J. Catal.* **201** (2001) 22.
- (149) Chary K. V. R., Reddy K. R., Kishan G., Niemantsverdriet J. W., Mestl G., *J. Catal.* **226** (2004) 283.
- (150) Chary K. V. R., Reddy K. R., Kumar Ch. P., *Catal. Commun.* **2** (2001) 277.
- (151) Łanecki M., Malecka-Grycz M., Domka F., *Appl. Catal. A* **196** (2000) 293.
- (152) Van Hengstum J., Van Ommen J. G., Bosch H., Gellings P. J., *Appl. Catal.* **5** (1983) 207.
- (153) Pettersson A., Marino G., Pursiheimo A., Rosenholm J. B., *J. Colloid Interface Sci.* **228** (2000) 73.
- (154) Pratt K. C., Sanders J. V., Christov V., *J. Catal.* **124** (1990) 416.
- (155) Farag H., *Energy&Fuels* **16** (2002) 944.
- (156) Maity S. K., Rana M. S., Bej K. S., Ancheyta J., Murali Dhar G., Prasada Rao T. S. R., *Appl. Catal. A* **205** (2001) 215.
- (157) Ramírez J., Macías G., Cedeño L., Gutiérrez-Alejandre A., Cuevas R., Castillo P., *Cat. Today* **98** (2004) 19.
- (158) Shimada H., *Cat. Today* **86** (2003) 17.
- (159) Sakashita Y., Araki Y., Shimada H., *Appl. Catal. A* **215** (2001) 101.
- (160) Jiménez C., “Efectos de Compuestos Azufrados en la Hidrogenación de Bifenilo Utilizando Catalizadores de Paladio-Platino Soportado en Oxido Mixto de Titania-Circonia”, Tesis Maestría I. Q., UAM-Iztapalapa, México (2005).
- (161) Hensen E. J. M., Kooyman P. J., van der Meer Y., van der Kraan A. M., de Beer V. H. J., van Veen J. A. R., van Santen R. A., *J. Catal.* **199** (2001) 224.
- (162) Lara G., Escobar J., De los Reyes J. A., Barrera M., Murrieta F., *Can. J. Chem. Eng.* **83** (2005) 685.
- (163) Barthos R., Lónyi F., Engelhardt J., Valyon J., *Top. Catal.* **10** (2000) 79.
- (164) Nishimura Y., Kameoka T., Sato T., Yoshimura Y., Shimada H., Matsubayashi N., Nishijima A., *Environmental Catalysis* (Poncelet G. et al.) SCI Pub., Roma, Italy (1995) 403.
- (165) Bae J. S., Lee J. J., Kim H., Moon S. H., Procc. 17th NACS Meeting, Toronto, Can. (2001) Technical Program 46.
- (166) Egorova M., Prins R., *J. Catal.* **225** (2004) 417.
- (167) Wang I., Wu J. US Patent 5,130,285 (1992).
- (168) Landau M. V., Berger D., Herskowitz M., *J. Catal.*, **159** (1996) 236.
- (169) Reinhoudt H. R., Boons C. H. M., van Langeveld A. D., van Veen J. A. R., Sie S. T., Moulijn J. A., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 25.
- (170) Angelici R. J., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (1995) 265.

-
- (171) Guevara A., Bacaud R., Vrinat M., *XIX Simp. Iberoam. Catal.*, Mérida, Yuc., México (2004) 3505.
- (172) Málek J., Benes L., *Powder Diffraction* **12** (1997) 96.
- (173) Livage J., Doi K., Mazières C., *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968) 349.
- (174) Cyprés R., Wollast R., Raucq J., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **40** (1963) 527.
- (175) Panpranot J., Taochaiyaphum N., Jongsomjit B., Praserttham P., *Catal. Communications* **7** (2006) 192.
- (176) Barrera M., Viniegra M., Escobar J., Vrinat M., De Los Reyes J. A, Murrieta F., García J., *Catal. Today* **98** (2004) 131.
- (177) Yue Y., Zhao X., Hua W., Gao Z., *Appl. Catal. B* **46** (2003) 561.
- (178) Yanagisawa K., Ovenstone J., *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 7781.
- (179) Sun M., Nicosia D., Prins R., *Cat. Today* **86** (2003) 173.
- (180) Busca G., Ramis G., Gallardo J. M. Gallardo, Sanchez V., Piaggio P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 3181.
- (181) Leofanti P., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., *Cat. Today* **41** (1998) 207.
- (182) Bacaud R., Letourneur D., Lecomte J. J., Vrinat M., XVI Simp. Iberoam. Catal., Cartagena, Col., 1 (1998) 67.
- (183) Hench L.L., West J. K., *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
- (184) Xu Q., Anderson M. A., *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2093.
- (185) McHale A. E., Roth R. S., *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 827.
- (186) Barzetti T., Selli E., Moscotti D., Forni L., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 1401.
- (187) Berteau P., Delmon B., Dallons J. L., Van Gysel A., *Appl. Catal.* **70** (1991) 307.
- (188) Kosuge K., Singh P. S., *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 3563.
- (189) Mosqueira L., Fuentes G. A., *Mol. Phys.* **100** (2002) 3055.
- (190) Bergwerff J. A., Visser T., Leliveld B. R. G., Rossenaar B. D., de Jong K. P., Weckhuysen B. M., *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 14548.
- (191) Xu X., Waller P., Crezee E., Shan Z., Kapteijn F., Moulijn J.A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **143** (2002) 1019.
- (192) Mijoin J., Pérot G., Bataille F., Lemberon J. L., Breysse M., Kasztelan S., *Catal. Lett.* **71** (2001) 139.
- (193) Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **51**, "New Solid Acids and Bases", Elsevier, Amsterdam (1989).
- (194) Beccat P., Da Silva P., Huiban Y., Kasztelan S. *Oil&Gas Sci. &Tech. Rev. IFP* **54** (4) (1999) 487.

Capítulo VIII

Apéndices

Apéndice 1

Generalidades Sobre la Técnica Sol-Gel

La química sol-gel se basa en reacciones de polimerización inorgánica bajo las cuales una solución de precursores moleculares se transforma progresivamente en una red tridimensional. A través de su uso es posible la obtención de materiales con distintos estados de agregación tales como polvos, fibras, películas o monolitos. Dichos materiales poseen un amplísimo potencial de aplicaciones tecnológicas, destacando la fabricación de vidrios de especialidad, de cerámicos y de sólidos con aplicaciones en catálisis.

Considerando que los disolventes utilizados son generalmente líquidos de baja viscosidad, es posible la obtención de alto grado de homogeneidad a escala molecular en los óxidos finales. Por otro lado, la utilización de precursores sintéticos garantiza muy alta pureza en las preparaciones ya que no existen las restricciones causadas por la posible presencia de contaminantes contenidos en materias primas naturales. No obstante, durante la utilización de este método ocurren fenómenos cuyos efectos pueden ser o no benéficos, dependiendo de la aplicación particular que se desee dar al producto. Dentro de las principales desventajas de esta vía pueden citarse el encogimiento de la estructura polimérica inorgánica (proceso relacionado con la gelación y secado del gel), la necesidad de remover remanentes orgánicos indeseados (tales como restos de disolvente), el alto costo de las materias primas y la duración del proceso completo de síntesis (1). En la actualidad, el conocimiento detallado de los complejos fenómenos que están involucrados en la

evolución de un sol hasta la formación de un gel partiendo de una solución de alcóxidos metálicos no es completo. En los siguientes párrafos se revisarán los aspectos fundamentales de esta metodología, tomando como referencia el actual estado del arte. Se pondrá énfasis en la descripción de cada una de las etapas de que consta la síntesis así como en los aspectos físicos y químicos involucrados en las mismas.

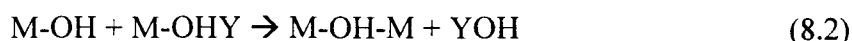
Comenzaremos esta revisión con algunas definiciones pertinentes al tema a tratar. La palabra sol define a una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Los coloides están constituidos por partículas sólidas con diámetros comprendidos entre 1 y 100 nm (2). Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que una micra. Las etapas de reacción que toman lugar durante la síntesis sol-gel pueden dividirse en hidrólisis y condensación. Para la hidrólisis de grupos alcóxido, el esquema general puede ser representado de la siguiente manera:



En donde M: átomo metálico
OR: radical alcóxido

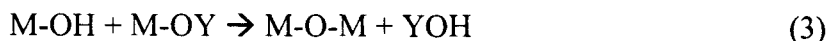
Tan pronto como aparecen los grupos metal-hidroxilo se inicia el proceso de policondensación. Dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis la policondensación puede efectuarse de 2 maneras, a saber, vía olación y vía oxolación:

- a) Olación (formación de puentes hidroxilo a través de la eliminación de moléculas de agua o disolvente).



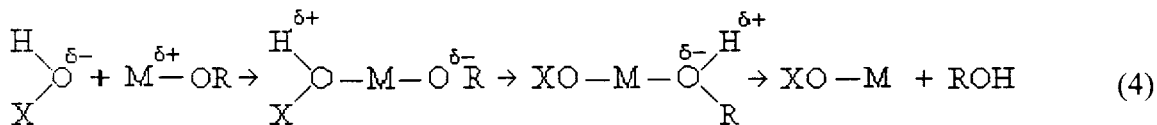
En donde Y: átomo de hidrógeno o grupo alquilo

- b) Oxolación (formación de puentes de oxígeno por medio de la eliminación de agua o disolvente):



La estructura y morfología de la red polimérica será resultado de la contribución relativa de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Todas las reacciones mencionadas pueden ser descritas mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica $\text{S}_{\text{N}2}$:



en donde X: H (hidrólisis), M (condensación) o L (complejación)

- En la segunda etapa de la reacción se efectúa adición nucleofílica de un grupo hidroxilo, cargado negativamente ($\text{OH}^{\delta-}$), al átomo metálico cargado positivamente ($\text{M}^{\delta+}$). Se forma un estado de transición en el cual este último incrementa su coordinación (3).
- Posteriormente, se registra transferencia, dentro del estado de transición, de un protón hacia el grupo OR cargado negativamente.
- Finalmente, el ligando alcóxido protonado (ROH, alcohol) se separa.

La versatilidad de la técnica sol-gel se basa en la posibilidad de manipular a conveniencia el gran número de factores que influyen sobre su realización. Dentro de éstos destacan la naturaleza del átomo metálico, la modificación estructural de los alcóxidos precursores, las variaciones tanto en la relación de hidrólisis como en el tipo de catalizador de síntesis y la naturaleza del disolvente y de los aditivos químicos empleados (4). A continuación se comentan algunos aspectos de interés sobre cada uno de los puntos mencionados.

Naturaleza del Átomo Metálico

La reactividad de los alcóxidos de diferentes metales hacia las reacciones nucleofílicas se incrementa cuando el grado de insaturación (expresado como N-Z, donde N representa al número de coordinación del átomo metálico en el óxido y Z es su número de oxidación) y la carga parcial (δ^+) aumentan.

Modificación de la Estructura Molecular de los Alcóxidos Precursores

La esfera de coordinación del átomo central usualmente no se encuentra satisfecha en los alcóxidos de metales de transición. Una expansión de la misma puede ocurrir mediante la aceptación (a través de orbitales "d" vacíos) de pares electrónicos donados por átomos de oxígeno y nitrógeno de ligandos nucleofílicos. Un ejemplo de este fenómeno puede observarse en la formación de puentes en el caso de ciertos alcóxidos metálicos puros o cuando éstos son disueltos en disolventes no polares. La formación de tales oligómeros dependerá de las características del átomo metálico (principalmente de su tamaño) y del tipo de grupos alcóxido involucrados (impedimento estérico). La oligomerización provee un buen método de control para lograr la separación de las etapas de nucleación y crecimiento de cadenas.

Variación en la Relación de Hidrólisis

La relación de hidrólisis se define como la razón de moles de agua a moles de metal empleadas durante la síntesis ($h = H_2O/M$). Este parámetro es de fácil control pero de fundamental importancia en el proceso sol-gel dado que permite tanto el control del tamaño medio de las especies macromoleculares formadas como de su textura, estructura y propiedades físicas. Pueden darse tres situaciones específicas:

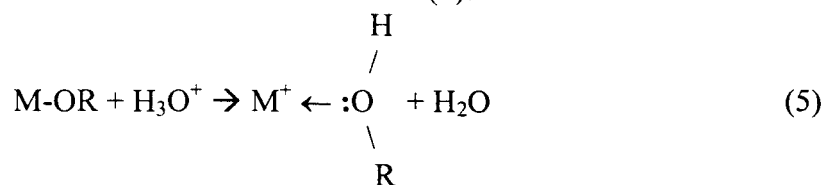
- (i) $h < 1$. La condensación se encuentra regida principalmente por las reacciones de oxolación con formación de puentes alcóxido (con eliminación preferencial de moléculas de disolvente) y, en algunos casos, por las reacciones de olación. Los procesos de gelación y precipitación no pueden efectuarse debido a que la hidrólisis es muy lenta. Por lo tanto, el producto final consistirá de estructuras moleculares de oxo-alcóxidos.
- (ii) $1 < h < n$ (n : número de grupos alcóxido unidos al átomo metálico central). Bajo estas condiciones se obtienen geles poliméricos. Además, se efectúa la formación de polímeros producidos por reacciones de olación.
- (iii) $h > n$. Los productos obtenidos en este caso comprenden polímeros con gran entrecruzamiento, geles particulados y precipitados.

Efecto del Aditivo de Síntesis

Una manera de controlar químicamente el proceso sol-gel es a través del uso de diferentes aditivos de síntesis los cuales pueden ser clasificados, con base en el efecto que producen, como catalizadores de hidrólisis, catalizadores de condensación o agentes complejantes. La adición de ácidos inorgánicos favorece al mecanismo sol-gel al darse la protonación de ligandos alcóxido los cuales se transforman en mejores grupos salientes. Por otro lado, los catalizadores básicos aumentan la afinidad nucleofílica de las moléculas entrantes. La velocidad de las reacciones de hidrólisis se incrementa bajo condiciones ácidas, en tanto que las de condensación se aceleran en presencia de catalizadores básicos (5). A continuación se mencionarán los mecanismos de reacción provistos por cada uno de ellos y el cómo alteran las modificaciones efectuadas al desarrollo del proceso sol-gel.

Catalizador de Hidrólisis

En el método sol-gel, el efecto de un catalizador ácido consiste en la protonación de los grupos alcóxido con carga negativa, produciéndose mejores grupos salientes al evitarse la etapa de transferencia protónica en el estado de transición (6):

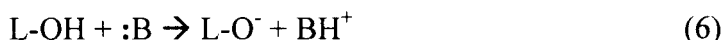


en donde M representa un átomo metálico y R es un grupo alquilo. De esta manera, las reacciones de hidrólisis se aceleran. La facilidad con que son protonados los diferentes

ligandos determina el mecanismo de condensación. Tomando en cuenta que la magnitud de la carga parcial negativa de un sitio se incrementa con el número de grupos alcóxido que contiene (5), la condensación se encuentra dirigida de manera preferencial hacia los extremos de las cadenas inorgánicas. Como resultado, se obtienen polímeros extendidos poco ramificados (6).

Catalizador de Condensación

Bajo condiciones alcalinas la eliminación de un protón de los ligandos hidroxilo toma lugar tal como se representa en el siguiente esquema (6):

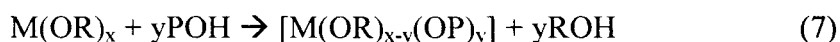


En donde L = M o H y B representa a OH⁻ o NH₃.

En este caso, la condensación se dirige hacia la parte media de las cadenas inorgánicas crecientes en lugar de hacia los extremos. El hecho anterior resulta en la obtención de una estructura con alto grado de entrecruzamiento. Otro importante efecto observado durante la adición de catalizadores básicos es el reportado por Bradley (7) quien menciona que bajo condiciones básicas la velocidad de las reacciones de hidrólisis disminuye, en comparación a la observada en medios neutros o ácidos.

Aditivo Complejante

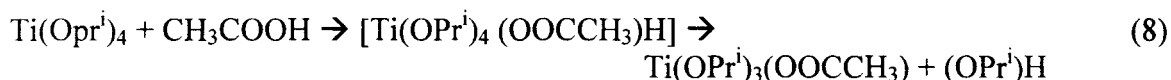
La sustitución parcial de los grupos alcóxido de los precursores originales por grupos acetato ha sido reportada por Doeuff *et al.* (8). La reacción de complejación exotérmica que se efectúa puede ser representada por medio del esquema:



En donde P representa al grupo CH₃CO. Esta modificación química genera cambios en la estructura, reactividad y funcionalidad del precursor (5). Los grupos acetato pueden actuar como ligandos tanto quelantes como de puenteo, cambiando el estado de coordinación de los átomos metálicos y produciéndose entonces especies oligoméricas (diméricas o triméricas). En función de la concentración relativa H₂O/CH₃COOH el tiempo de gelación de los soles puede incrementarse debido a la presencia de nuevos precursores menos reactivos. Debido a ello, puede evitarse la formación de precipitados producto de la alta velocidad de hidrólisis de los alcóxidos originales (8). Sanchez *et al.* (9) han demostrado que los grupos alcóxido son removidos durante la etapa de hidrólisis en tanto que los acetatos bidentados permanecen unidos a los átomos metálicos hasta el comienzo de las reacciones de condensación, llevándose a cabo el proceso de gelación de manera muy lenta. Esta resistencia de los grupos acetato a ser removidos disminuiría la funcionalidad del precursor orientando el proceso a un crecimiento lineal (anisotrópico) de las cadenas poliméricas (10). Livage (11) ha propuesto que los grupos complejantes previenen el crecimiento de cadenas de gran longitud actuando como grupos terminales inhibidores de la polimerización. Se favorece la formación de una gran variedad de especies, siendo éstas

de menor tamaño que las que se formarían mediante la hidrólisis y condensación de los alcóxidos originales.

La adición de un agente complejante típico, el ácido acético, durante la síntesis sol-gel a partir de alcóxidos de titanio tiene el efecto de incrementar grandemente el tiempo de gelación (8). Los grupos acetato se comportan como ligandos nucleofílicos y reaccionan directamente con los átomos metálicos presentes (12). El esquema seguido se representa a continuación:



Los grupos acetatos forman puentes por medio de ligandos bidentados entre las moléculas modificadas de alcóxido. El número de coordinación del Ti se incrementa de 4 a 6, formándose especies oligoméricas del tipo $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{OOCCH}_3)]_n$ con $n=2$ ó 3, Figura 1.

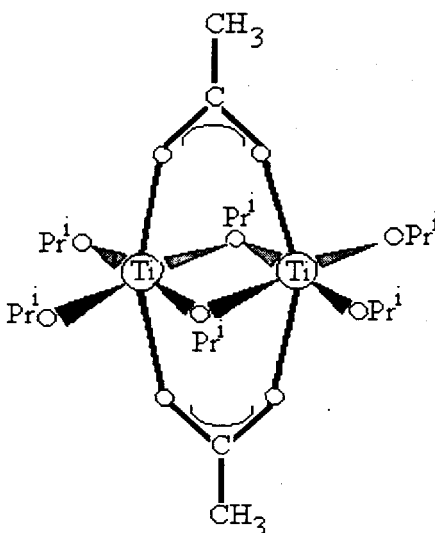


Fig. 1.- Estructura del oligómero $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{OOCCH}_3)]_2$.

Efecto del Tipo de Disolvente

Los disolventes comúnmente empleados durante la síntesis sol-gel son los alcoholes que contienen al mismo grupo alquilo que los alcóxidos a disolver. En algunos casos, la esfera de coordinación de los átomos metálicos se incrementa debido a un proceso de adición de moléculas de disolvente. Los alcóxidos metálicos entonces se comportan como ácidos de Lewis y reaccionan con bases de Lewis, lo cual conduce a la formación de solvatos. La estabilidad de tales especies se incrementa con la carga positiva del metal central y con su tendencia a adquirir un número de coordinación mayor (13). Así también, pueden obtenerse precursores orgánicos modificados a través del uso de diferentes

disolventes. Las reacciones de alcoholólisis (intercambio de grupos alcóxido entre el alcóxido disuelto y alcoholes con diferente grupo alquilo) también son frecuentes (6). Tales modificaciones pueden afectar severamente la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación. Por lo tanto, resulta posible controlar el tiempo de gelación de acuerdo al alcohol empleado como disolvente (6). Lo que es más, dichas modificaciones pueden ejercer otras importantes influencias sobre el proceso global afectando inclusive a la morfología y porosidad de los óxidos finales (14).

Etapas de la Síntesis Sol-Gel

En general, las etapas comprendidas durante la síntesis sol-gel incluyen al mezclado de los precursores, la formación del gel, su maduración o añejamiento, el secado del gel, su deshidratación o estabilización química (calcinación) y la densificación del mismo (importante sobre todo para aplicaciones cerámicas). Existe una gran variedad de interesantes fenómenos fisicoquímicos que se manifiestan en cada uno de estos procesos por lo que en los siguientes párrafos éstos serán descritos con mayor detenimiento. El análisis se efectuará en acuerdo a la información reportada en la excelente revisión realizada por Hench y West (15).

Mezclado de los Precursores

Esta etapa comprende desde la disolución de los alcóxidos en el disolvente elegido hasta la obtención de un sol compuesto de partículas coloidales submicrónicas. El tamaño de éstas y su entrecruzamiento depende básicamente del pH de operación y de la relación de hidrólisis (h).

Formación del Gel

Con el transcurso del tiempo las partículas coloidales presentes en el sol se unen hasta conformar una estructura tridimensional. En el momento de la gelación, la viscosidad se incrementa repentinamente debido al crecimiento de las partículas. El sol se transforma en un gel en el momento en el que puede soportar elásticamente un esfuerzo aplicado. No existe energía de activación medible durante el proceso de transformación desde un fluido viscoso a un gel elástico debido a que el cambio se va dando de manera gradual, conforme se van produciendo interconexiones. La estructura propia del gel puede sufrir modificaciones con el transcurso del tiempo a causa de factores tales como temperatura, pH, tipo de disolvente o por remoción del mismo.

Maduración

Esta etapa involucra el mantener al gel completamente inmerso en el disolvente inmediatamente después de su formación. Este periodo puede prolongarse por horas o días, dependiendo de las características particulares de la síntesis. Durante la maduración, las reacciones de policondensación continúan registrándose además de los fenómenos de solubilización y reprecipitación de la red polimérica con decremento en la porosidad de la estructura por taponamiento de los poros más pequeños, con la consecuente disminución en

al área específica del gel. A causa de lo anterior, la resistencia mecánica del mismo aumenta conforme se prolonga el periodo de maduración.

Secado del Gel

Esta etapa se caracteriza por la remoción del disolvente ocluido dentro de la red tridimensional que conforma al gel. Pueden desarrollarse grandes esfuerzos capilares cuando los poros presentes son pequeños (<20 nm). Tales tensiones pueden destruir la estructura del gel a menos que el proceso de secado se controle de manera muy cuidadosa ya sea por disminución de la tensión superficial del líquido (a través del uso de surfactantes), por eliminación de los poros más pequeños, por evaporación supercrítica (inexistencia de la interfase líquido-gas) o por la obtención de redes de poros de distribución unimodal. En los casos particulares en que el líquido contenido en los poros es eliminado mediante secado a condiciones supercríticas la estructura del gel permanece intacta y se obtiene un “aerogel” de muy baja densidad. Por otra parte, cuando el disolvente es evaporado por calentamiento a presión atmosférica se colapsa la estructura del gel y el material obtenido se denomina “xerogel”. Un gel se define como seco cuando el agua y disolvente físicamente adsorbidos han sido completamente eliminados.

Estabilización del Gel

Un gel seco contiene aún alta concentración de grupos hidroxilos superficiales quimisorbidos. El tratamiento a alta temperatura (773-1073 K) provoca la desorción de tales especies y disminuye la sensibilidad del gel a la rehidratación produciéndose entonces un “gel estabilizado”. Asimismo, este proceso térmico involucra fenómenos de pérdida de área superficial (sinterizado) e imparte al material estabilidad suficiente como para que permanezca sin cambios texturales apreciables, para ciertas condiciones dadas de trabajo.

Densificación del Gel

Se conoce como densificación al tratamiento a muy alta temperatura a que es sometido el gel, mismo que es aplicado con la finalidad de reducir el número de poros existentes y su interconectividad. Debido a un proceso de sinterizado, la densidad de la estructura aumenta y la fracción de espacios vacíos disminuye drásticamente. El gel poroso original es entonces transformado a un vidrio denso. Generalmente, para poder efectuar un proceso de densificación completa es necesario llevar a cabo tratamientos a temperaturas de hasta 1523-1773 K. La temperatura de densificación es función de las propiedades texturales del gel, disminuyendo conforme decrece el diámetro de poros y aumenta el área específica.

Referencias Bibliográficas

- 1.- Mackenzie J. D., *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 162.
- 2.- Davis J. T., Rideal E. K., "Interfacial Phenomena", Academic Press, New York (1963).
- 3.- Brinker C. J., *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 31.
- 4.- Sanchez C., Livage J., *New J. Chem.* **14** (1990) 513.
- 5.- Livage J., Henry M., Sanchez C., *Prog. Solid State Chem.* **18** (1988) 259.
- 6.- Brinker C. J., Scherer G. W., "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, CA (1990).
- 7.- Bradley D. C., *Adv. Chem. Ser.* **23** (1959) 10.
- 8.- Doeuff S., Henry M., Sanchez C., Livage J., *J. Non-Cryst. Solids* **89** (1987) 206.
- 9.- Sanchez C., Babonneau F., Doeuff S., Leautic A., "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", (J. D. Mackenzie y D. R. Ulrich, eds.) Wiley, New York, (1988) 77.
- 10.- Sanchez C., Nabavi M., Doeuff S., Livage J., "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", (Uhlmann D. R. y Ulrich D. R., eds.), Proceedings of the IVth International Conference, Tucson, 1989.
- 11.- Livage J., *Mat. Sci. Forum* **152-153** (1994) 43.
- 12.- Livage J., Henry M., "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", (Mackenzie J. D. y Hench L. L., eds.), Wiley, New York (1988) 183.
- 13.- Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F., *J. Non-Cryst. Solids* **100** (1988) 650.
- 14.- Haruta M., Delmon B., *J. Chim. Phys.* **83** (1986) 859.
- 15.- Hench L. L., West J. K. *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.

Apéndice 2

Cálculos para la Síntesis de Óxidos Mixtos de ZrO₂-TiO₂ por Vía Sol-Gel

A manera de ejemplo, a continuación se muestran los cálculos para la síntesis del óxido mixto de composición 60% masa de TiO₂ y 40 % masa de ZrO₂.

Tabla 1.- Compuestos involucrados en la síntesis del óxido mixto de ZrO₂-TiO₂ (40/60 m/m).

Compuesto	Peso molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Volumen calculado ¹ (ml)
TiO ₂	79.9		
ZrO ₂	123.2		
Tetraisopropóxido de Ti (TIP)	284.3	0.955	11.18
Propóxido de Zr (PZr)	327.6	1.044	7.28
Isopropanol	60.1	0.785	267.63
H ₂ O	18.0	1.000	19.40
HNO ₃	63.0	1.410	0.18

¹cálculos abajo descritos

Relaciones molares a utilizar:

Isopropanol/alcóxido = $a = 65$

Agua/alcóxido = $h = 20$

HNO₃/alcóxido = $c = 0.05$

Base de cálculo = 100 g

$m_{TiO_2} = 60$ g

$m_{ZrO_2} = 40$ g

Cálculo del número de moles:

$$n_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{PM_{TiO_2}} = 0.7509 \text{ mol}_{TiO_2}$$

$$n_{ZrO_2} = \frac{m_{ZrO_2}}{PM_{ZrO_2}} = 0.3246 \text{ mol}_{ZrO_2}$$

$$n_T = 1.075522 \text{ moles}$$

Fracción mol:

$$F_{TiO_2} = \frac{n_{TiO_2}}{n_T} = 0.698172$$

$$F_{ZrO_2} = 0.301806$$

Cálculo del peso molecular promedio:

$$PM_{prom} = (0.6981)(79.9 \text{ g/mol}) + (0.3018)(123.22 \text{ g/mol}) = 92.9726 \text{ g/mol}$$

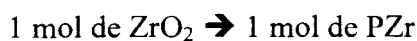
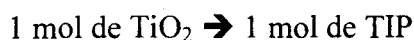
Para sintetizar 5g de soporte mixto:

$$n_{\text{Tóxico mixto}} = \frac{m}{PM_{prom}} = \frac{5 \text{ g}}{92.9726 \text{ g/mol}} = 0.05378 \text{ moles}$$

$$n_{TiO_2} = (F_{TiO_2})(n_{Tóxico\ mixto}) = (0.6981)(0.05378\ moles) = 0.03755\ moles$$

$$n_{ZrO_2} = (F_{ZrO_2})(n_{Tóxico\ mixto}) = (0.3018)(0.05378\ moles) = 0.016235\ moles$$

Relación estequiométrica:



Para obtener el volumen de TIP se tiene:

$$m_{TIP} = (n_{TiO_2})(PM_{TIP}) = (0.03755\ moles)(284.26\ g/mol) = 10.674\ g$$

$$V_{TIP} = \frac{m_{TIP}}{\rho_{TIP}} = \frac{10.674\ g}{0.955\ g/ml} = 11.177\ ml$$

Para obtener el volumen de PZr se tiene:

$$m_{PZr} = (n_{ZrO_2})(PM_{PZr}) = (0.01623\ moles)(327.58\ g/mol) = 5.3166\ g$$

$$V_{PZr} = \frac{m_{PZr}}{\rho_{PZr}} = \frac{5.3166\ g}{1.044\ g/ml} = 5.09255\ ml$$

El reactivo tiene una pureza del 70 %, por lo tanto; $V_{PZr} = 7.28\ ml$

Cálculo del volumen de isopropanol requerido como disolvente:

Se parte de la relación molar alcohol/alcóxidos, $a = 65$.

Como $n_{Tóxico\ mixto} = n_{Talcóxidos}$ (debido a la relación estequiométrica mencionada en la página anterior):

$$n_{ROH} = (a)(n_{Tóxico\ mixto}) = (65)(0.05378) = 3.4957\ moles$$

$$m_{ROH} = (n_{ROH})(PM_{ROH}) = (3.4957\ moles)(60.1\ g/mol) = 210.092\ g$$

$$V_{ROH} = \frac{m_{ROH}}{\rho_{ROH}} = \frac{210.092 \text{ g}}{0.785 \text{ g/ml}} = 267.63 \text{ ml}$$

De modo semejante y con las relaciones molares correspondientes se calculan los volúmenes de agua y de HNO₃ requeridos y mostrados en la Tabla 8.1.

En la tabla siguiente se presentan las equivalencias entre el porcentaje en peso y mol de la composición de los soportes.

% peso	% mol
T	T
ZT1585	ZT1090
ZT4060	ZT3070
ZT6040	ZT5050
ZT8515	ZT9010
Z	Z

Apéndice 3

Impregnación de Mo Sobre Soportes ZrO_2 - TiO_2

En este apartado se muestran los cálculos realizados para la impregnación de los soportes por el método de humedad incipiente. Para este propósito se utilizan tanto el área específica como el volumen de poros del soporte.

A manera de ejemplo, se tomarán los datos de textura del soporte ZTSL1 sintetizado por el método sol-gel con post-tratamiento solvotérmico por 1 día a 80 °C.

Sal precursora (HMA)	$[(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O]$
Concentración nominal de Mo	2.8 át./nm ²
Área específica del soporte	338 m ² /g
Volumen de poro del soporte	0.8 cm ³ /g
Peso atómico del Mo	95.94 g/mol
Peso molecular del HMA	1235.86 g/mol

Conversión de át._{Mo}/nm² a át._{Mo}/m²:

$$\left(\frac{2.8 \text{ átomos}}{\text{nm}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ nm}^2}{(1 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \right) = 2.8 \times 10^{18} \text{ át.}_{\text{Mo}}/\text{m}^2$$

Cálculo de la cantidad requerida de molibdeno:

$$\left(\frac{2.8 \times 10^{18} \text{ át.}_{\text{Mo}}}{\text{m}^2} \right) \left(\frac{338 \text{ m}^2}{\text{g}_{\text{soporte}}} \right) = \left(\frac{9.464 \times 10^{20} \text{ át.}_{\text{Mo}}}{\text{g}_{\text{soporte}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{Mo}}}{6.023 \times 10^{23} \text{ át.}_{\text{Mo}}} \right) = \frac{1.5713 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Mo}}}{\text{g}_{\text{soporte}}}$$

De la ecuación anterior se obtienen los moles de Mo por gramo de soporte.

Al multiplicar por el peso atómico del Mo, se obtiene:

$$\left(\frac{1.5713 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Mo}}}{\text{g}_{\text{soporte}}} \right) \left(\frac{95.94 \text{ g}_{\text{Mo}}}{\text{mol}_{\text{Mo}}} \right) = 0.151 \text{ g}_{\text{Mo}}/\text{g}_{\text{soporte}}$$

Para la obtención de la cantidad de heptamolibdato de amonio a utilizar para un gramo de soporte se multiplica el valor anterior por el factor gravimétrico correspondiente:

$$(0.151 \text{ g}_{\text{Mo}}) \left(\frac{1235.8 \text{ g/mol}_{\text{HMA}}}{7 \times 95.94 \text{ g/mol}_{\text{Mo}}} \right) = 0.2778 \text{ g}_{\text{HMA}}/\text{g}_{\text{soporte}}$$

Siguiendo el método de humedad incipiente, la cantidad calculada de la sal precursora (HMA) se diluye en un volumen de agua desionizada igual al de los poros del soporte ($0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ en este ejemplo) en el crisol en donde se calcinará el material impregnado (precursor catalítico).

Por otra parte, el soporte ya calcinado se seca a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas con el fin de remover el agua que pudiera haberse adsorbido del medio ambiente y poder disponer de la totalidad del volumen poroso. El material seco se coloca en el crisol donde se llevó a cabo la disolución de la sal y se incorpora a la solución de HMA con una espátula hasta lograr que el sólido se humedezca perfectamente.

Posteriormente, se deja madurar durante 24 horas a temperatura ambiente para promover la difusión de la fase impregnada hacia el interior de la matriz porosa. Por último, se seca a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h y se calcina a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h.

Apéndice 4

Método de Análisis de Microporosidad

La técnica de comparación de una isoterma de adsorción de N₂ de un material microporoso con una isoterma tipo II estándar fue propuesta por de Boer y col. (1, 2) para la determinación del volumen microporoso y área específica, basado en la curva del espesor estadístico (t) *versus* la presión relativa p/p_0 . La curva t se obtiene a partir de la ecuación de de Boer:

$$t(A) = \left(\frac{13.99}{\log p_0/p + 0.034} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Para el cálculo de t a partir de la ecuación (9) se asume arreglo hexagonal compacto, que corresponde al espesor de la monocapa de nitrógeno cuyo valor es de 3.54 Å. El espesor estadístico calculado a diferentes valores de presión relativa se utiliza para graficar la isoterma ahora con valores de t , es decir, volumen de gas adsorbido *versus* t .

En la determinación del volumen microporoso por el método de de Boer pueden presentarse los siguientes casos:

Primero. Si la isoterma es idéntica en forma a la de una muestra no porosa (tipo II) la gráfica de t será una línea recta pasando por el origen y su pendiente es una medida del área específica de acuerdo a la ecuación 10:

$$S_g = \frac{V_A}{t} \times 10^4 \quad (10)$$

donde S_g es el área específica total y V_A es el volumen del líquido adsorbido.

La gráfica de t se interpreta de la misma manera cuando se tiene una isoterma tipo IV indicativa de la presencia de mesoporos (2-50 nm) y, por lo consiguiente, no se nota la existencia de microporos.

Segundo. Cuando un material microporoso (< 2 nm) se mezcla con una muestra no porosa, la isoterma de adsorción mostrará un incremento a bajas presiones, la gráfica de t será lineal y al extrapolarla hasta el eje de adsorción mostrará una intersección positiva equivalente al volumen microporoso (Fig. 3). La pendiente de esa línea recta es proporcional al área específica externa una vez que los microporos han sido llenados por condensación capilar.

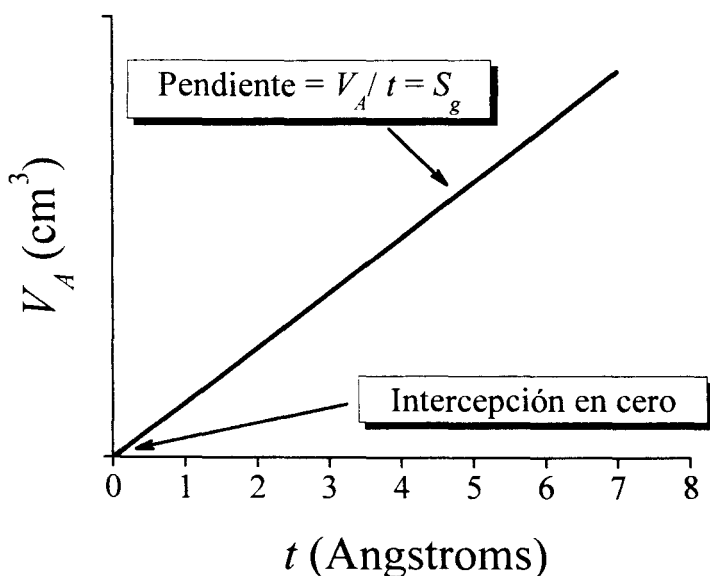


Fig. 2.- Gráfica de t con presencia de mesoporos únicamente.

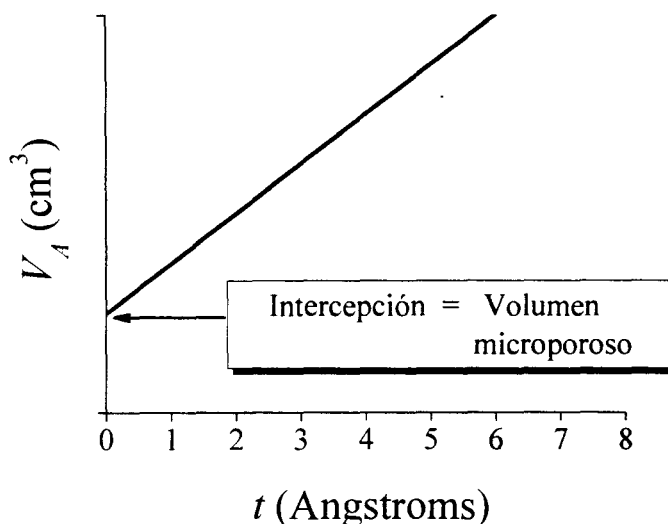


Fig. 8.3.- Gráfica de t con presencia de microporos

Si un material microporoso se añade a uno mesoporoso, la isoterma de adsorción resultante podría mostrar condensación capilar dentro de los microporos a bajas presiones relativas. La gráfica de t (Fig. 4) es ilustrativa de microporos en presencia de macroporos. La pendiente inicial de la curva V_A-t corresponde a pequeños valores de t la cual representa una película adsorbida dentro de los poros más grandes y llenado completo de los poros más pequeños. Aquellos microporos de menor diámetro que la molécula de adsorbato no pueden contribuir al consumo de gas. Por lo tanto, a partir de la pendiente inicial de la curva V_A-t el área específica de la muestra se puede obtener usando la ecuación (8.10). El área calculada de esta forma debe estar en acuerdo con la calculada a partir del método BET para materiales porosos. El área específica de los poros amplios se obtiene de manera similar a partir de la pendiente (B) de la siguiente porción lineal de la gráfica de t .

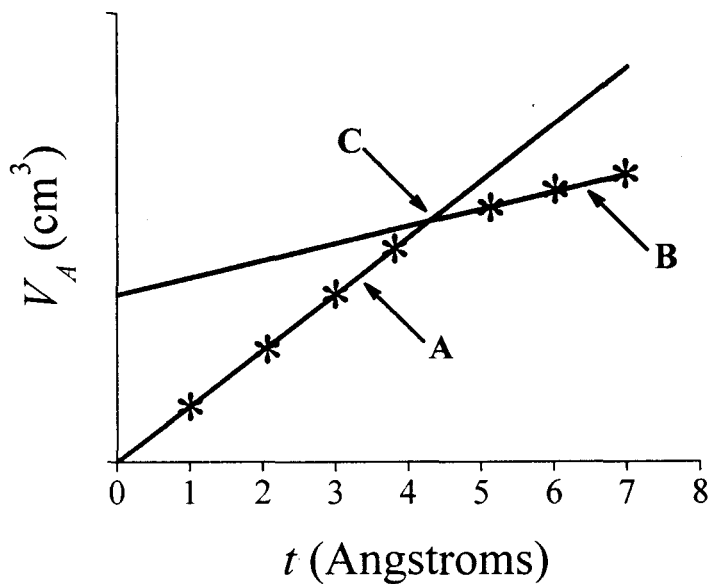


Fig. 4.- Gráfica de t con presencia de micro y mesoporos.

La contribución de los microporos al área específica se determina según la ecuación 8.11 de la siguiente manera:

$$\text{Pendiente (A)} - \text{Pendiente (B)} \quad (11)$$

Referencias

- (1) de Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel, A., Osinga, T. V., *J. Colloid Inter. Sci.* **21** (1966) 405.
- (2) Lowell S. y Shields J. E., "Powder Surface Area and Porosity", Ed. Chapman & Hall, Tercera Edición.

Apéndice 5

Determinación de la energía de brecha

El procedimiento para la determinación de la energía de brecha se tomó del trabajo de Weber (1) y de bibliografía referenciada en tal artículo. La metodología propuesta por este investigador se detalla a continuación.

Estudios recientes de varios grupos de investigadores (1-3) resultaron en la caracterización de tamaño promedio de partícula de dominios de óxidos o sulfuros de metales de transición por medio de un análisis de la energía de brecha, E_g , determinada a partir de la posición de la banda de baja energía que aparece en el espectro UV-Vis de tales materiales. La caracterización depende de la relación entre E_g y el tamaño del dominio de un aislante o semiconductor (4). En el caso de una partícula en una caja, donde la separación entre los niveles de energía decrece con el incremento del tamaño de la caja, la energía de brecha de un sistema real decrece cuando aumenta el tamaño del dominio. Se ha desarrollado una función analítica para partículas entre 100 y 2 nm (11).

Los análisis de espectros de polioxoespecies de molibdeno produjeron una correlación entre las energías de brecha y el número promedio de cationes de Mo adyacentes en pequeños aglomerados de óxido (≤ 1 nm). Esta relación agregados-

energía parece ser muy poco dependiente de la naturaleza del catión de compensación de carga y de la presencia de un soporte. Cuando se aplica a espectros de especies de óxido de Mo soportado sobre sílica o alúmina, la correlación indica que el tamaño promedio de los dominios de Mo aumenta con el incremento en el contenido de metal. Sin embargo, se ha visto un gran intervalo de tamaños de agregados aun en muestras con contenido de Mo substancialmente menor a la monocapa.

Espectros de reflectancia difusa publicados en diferentes fuentes (1) fueron foto-aumentados y digitalizados cuidadosamente. La fidelidad de la digitalización fue asegurada repitiendo varias veces las mediciones; la precisión se confirmó comparando las posiciones de los picos con las reportadas en los artículos y se estimó que fue de $\pm 2\%$ (± 0.05 eV). Si bien la posición de los picos es la típica forma de señalar los espectros electrónicos de muestras de catalizadores, esta medición sufre limitaciones que están influenciadas por la estructura de los estados vibracionales de la muestra. De entre las suposiciones de la teoría convencional (5), la energía de brecha de un material aislante o semiconductor está mejor representada por la energía asociada al borde de absorción. Las posiciones de los bordes de absorción (Fig. 1) se determinan por el modo clásico de las transiciones permitidas localizando la intersección de una línea recta que pasa sobre la elevación a baja energía en las gráficas de $[F(R_\infty) \times hv]^2$ versus hv donde R_∞ es la función de Kubelka-Munk para una muestra de espesor infinito y hv es la energía del fotón incidente. En el caso presentado en seguida, la posición del borde fue imperceptible (± 0.02 eV) a cualquier selección de la región fijada, aún para los espectros en los cuales el ascenso puede ser ligeramente lineal.

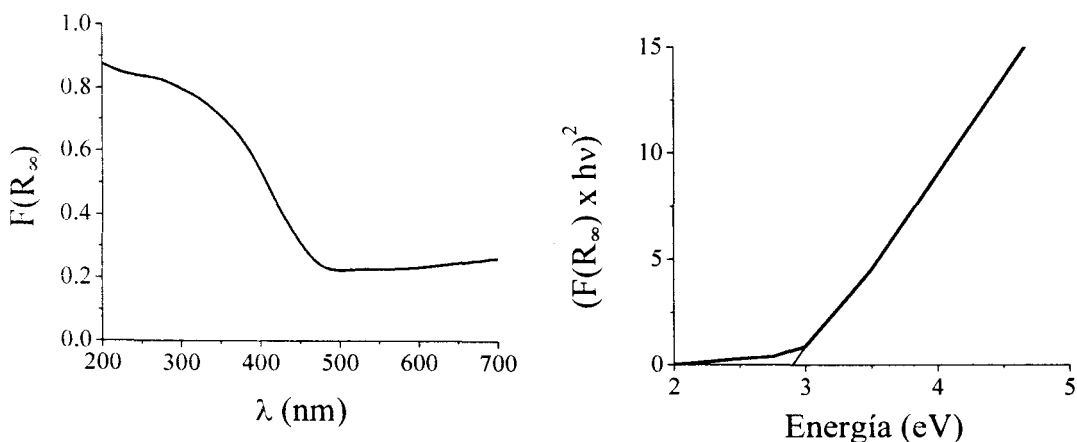


Figura 1.- Transformación de un espectro para la obtención de la energía de brecha. Izquierda: espectro de reflectancia difusa de $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ soportado en sílica (6). Derecha: regresión por mínimos cuadrados de una línea de baja energía del espectro transformado (la línea interseca en 2.72 eV).

La metodología antes descrita fue empleada para el cálculo de la energía de brecha a partir de los espectros UV-visible de muestras selectas de óxidos mixtos.

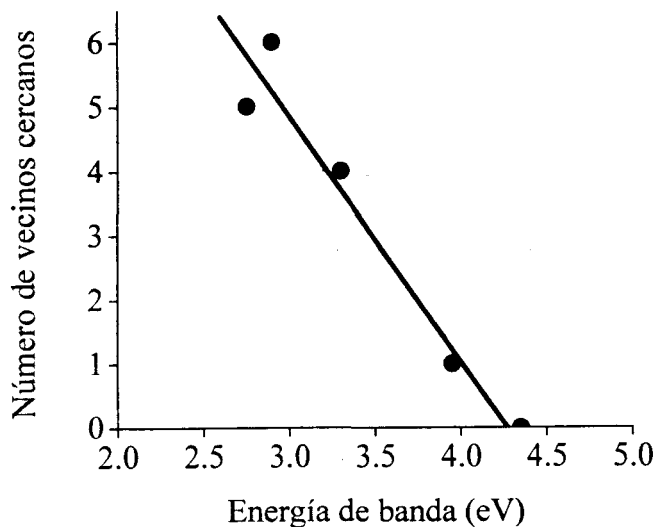


Figura 2.- Correlación entre la energía de brecha y el tamaño de los dominios de molibdeno, calculado como el número promedio de los vecinos más cercanos para los compuestos de molibdeno.

Referencias

- 1.- Chestnoy N., Hull R., Brus L. E., *J. Chem. Phys.* **85**, 2237 (1986).
- 2.- Anpo M., Shima T., Kodama S., Kubokawa Y., *J. Chem. Phys.* **91**, 4305 (1987).
- 3.- Yoneyama H., Haga S., Yamanaka S., *J. Chem. Phys.* **93**, 4833 (1989).
- 4.- Krueger J. S., Lai C., Li Z., Mayer J. E., Mallouk T. E., "Inclusion Phenomena and Molecular Recognition" (J. Atwood, Ed.) p. 365, New York, 1990.
- 5.- Kim Y. I., Riley R. L., Huq M. J., Salim S., Le A. N., Mallouk T. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **233**, 145 (1991).
- 6.- Hoener C. F., Allan K. A., Bard A. J., Campion A., Fox M. A., Mallouk T. E., Webber S. E., White J. M., *J. Chem. Phys.* **96**, 3812 (1992).

Apéndice 6

Determinación del Diámetro de Poro Teórico: Distribución Homogénea del MoO₃ en Precursores Impregnados.

Para determinar el valor teórico del diámetro de poro promedio es necesario considerar un modelo de poro cilíndrico y la formación de una capa de espesor homogéneo de MoO₃ sobre las paredes porosas del soporte (ver Figura 8.5) (1).

Se tiene que:

$$y_{\text{sop}} + y_{\text{MoO}_3} = 1 \quad (1)$$

donde y_{sop} = Fracción soporte

y_{MoO_3} = Fracción de óxido de Mo impregnado

A partir de las consideraciones anteriores se obtiene la siguiente ecuación para el volumen de poro del soporte (V_{Psop}):

$$V_{\text{Psop}}(y_{\text{sop}}) = (\pi/4)LD_{\text{Psop}}^2 \quad (2)$$

$$V_{\text{Psop}}(1 - y_{\text{MoO}_3}) = (\pi/4)LD_{\text{Psop}}^2 \quad (3)$$

Donde:
 V_{psop} = Volumen de poros del soporte (cm^3/g)
 D_{Psop} = Diámetro de poros del soporte (nm)
 L = Longitud del poro (nm)

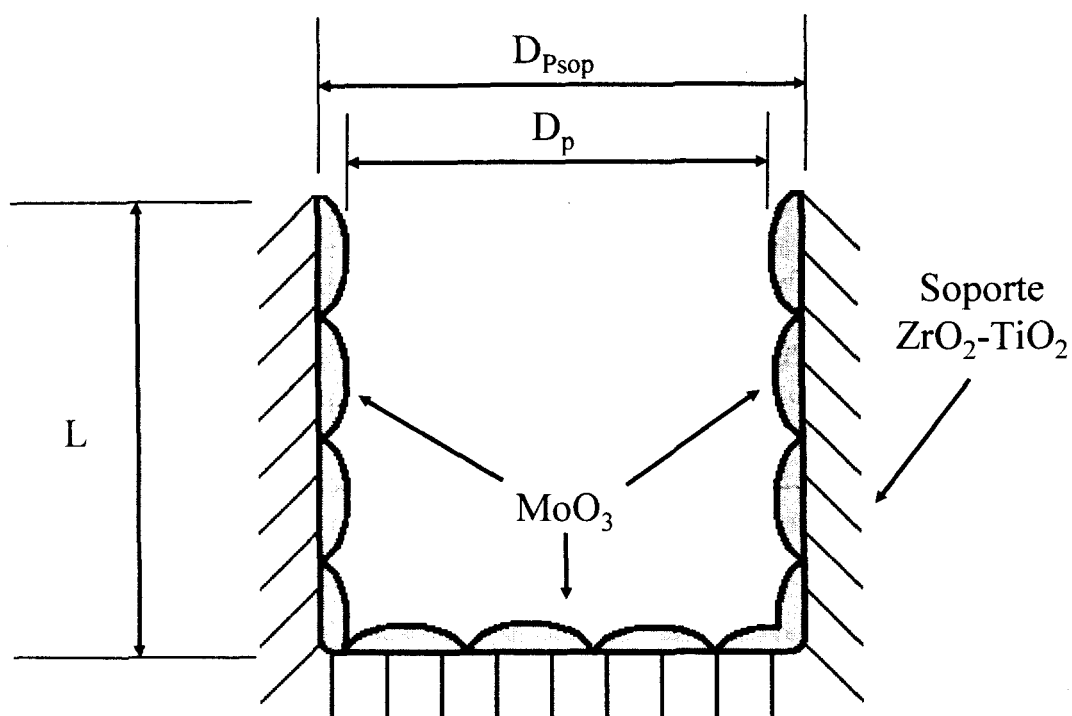


Figura 8.5.- Representación esquemática de un poro cilíndrico del soporte $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ y del correspondiente MoO_3 impregnado.

Para el volumen de poro del soporte impregnado:

$$(\pi/4)LD_p^2 = -\frac{y_{\text{MoO}_3}}{\rho_{\text{MoO}_3}} + (\pi/4)LD_{\text{psop}}^2 \quad (4)$$

Donde:

D_p = Diámetro de poros del precursor impregnado (nm)

ρ_{MoO_3} = Densidad del MoO_3 (3.6 g/cm^3)

La ecuación 8.15 se divide entre 8.14 y se obtiene:

$$\frac{(\pi/4)LD_p^2}{(\pi/4)LD_{\text{Psop}}^2} = -\frac{\frac{y_{\text{MoO}_3}}{\rho_{\text{MoO}_3}}}{V_{\text{Psop}}(1-y_{\text{MoO}_3})} + 1 \quad (5)$$

Reordenando se obtiene:

$$D_p^2 = \left(1 - \frac{y_{\text{MoO}_3}/\rho_{\text{MoO}_3}}{V_{\text{Psop}}(1-y_{\text{MoO}_3})}\right) D_{\text{Psop}}^2 \quad (6)$$

Para obtener el D_{Psop} se tiene que (modelo de poros cilíndricos):

$$\frac{V_{\text{Psop}}}{S_g} = \frac{(\pi/4)LD_{\text{Psop}}^2}{\pi LD_{\text{Psop}} + (\pi/4)D_{\text{Psop}}^2} \quad (7)$$

Donde:

S_g = Área específica del soporte (m^2/g)

Despreciando el segundo término del denominador:

$$(\pi/4)D_{\text{Psop}}^2 \approx 0 \quad (8)$$

y reordenando la ecuación se tiene que:

$$\frac{V_{\text{Psop}}}{S_g} = \frac{D_{\text{Psop}}}{4} \quad (9)$$

Donde se obtiene:

$$D_{\text{Psop}} = \frac{4V_{\text{Psop}}}{S_g} \quad (10)$$

Definidas las ecuaciones anteriores, a modo de ejemplo se determina el valor del diámetro de poros promedio teórico (D_{Pt}) del precursor impregnado (MZT4060) utilizando los datos de propiedades texturales del soporte ZT4060 y sustituyéndolos en la ecuación (8.17):

$$D_{Pt} = 3.37 \text{ nm}$$

En seguida se determina el valor experimental del diámetro de poros promedio (D_{pExp}) de MZT4060 por medio de la ecuación (8.20), sustituyendo los valores de V_p y S_g de donde se obtiene:

$$D_{pExp} = 3.84 \text{ nm}$$

Por último, se calcula el error experimental asociado de la siguiente manera:

$$\% \text{ error} = \frac{D_{pt} - D_{pExp}}{D_{pt}} \times 100 \quad (11)$$

$$\% \text{ error} = 13.9$$

Se procedió de la misma manera con todos los precursores impregnados y calcinados.

Opcionalmente, D_{psop} puede ser el valor experimental determinado a partir de la PSD pero solamente si ésta es muy simétrica y comprende poros cilíndricos. Para poros en forma de “cuello de botella” este método no es válido.

Referencia

- (1) Landau M. V., Vradman L., Herskowitz M., Koltypin Y. y Gedanken A., *J. Catal.*, **201** (2201) 22.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00021

SINTESIS Y CARACTERIZACION
DE SOPORTES DE ZrO2-TiO2
PARA CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 27 del mes de noviembre del año 2006 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO
- DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO
- DR. SERGIO RAMIREZ AMADOR
- DR. VICTOR FLORENCIO SANTES HERNANDEZ
- DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ

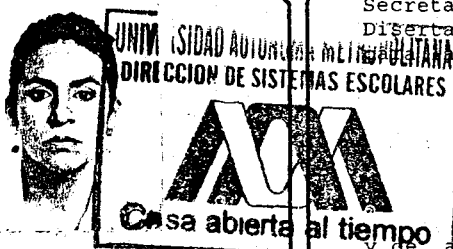
Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUIMICA)
DE: MARIA CONCEPCION BARRERA DOMINGUEZ

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

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



MARIA CONCEPCION BARRERA DOMINGUEZ
FIRMA DE LA ALUMNA

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BANUELOS

PRESIDENTE

DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

VOCAL

DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

VOCAL

DR. SERGIO RAMIREZ AMADOR

VOCAL

DR. VICTOR FLORENCIO SANTES HERNANDEZ

SECRETARIA

DRA. MARGARITA VINIEGRA RAMIREZ