

PROPIEDADES ACIDAS DE OXIDOS

MIXTOS ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$)

PREPARADOS POR EL METODO

SOL-GEL

*434 T.
L. 11-1
M. 11-11-1996*

JUAN NAVARRETE BOLAÑOZ

CBI - CIENCIAS - 11-11-1996

TESIS DOCTORAL

1996

DEDICATORIA:

DEDICO ESTA TESIS PRINCIPALMENTE A MI ESPOSA E HIJO:

**SILVIA MARTINEZ VELAZQUEZ
JUAN FCO. NAVARRETE M.**

A TODA MI FAMILIA

AGRADECIMIENTOS:

**AGRADEZCO AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO EL APOYO
BRINDADO EN EL DESARROLLO DE ESTA TESIS.**

A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

A MI ASESORA POR SU AYUDA Y EJEMPLO:

DRA. TESSY MARIA LOPEZ GOERNE

UN ESPECIAL RECONOCIMIENTO A LOS DOCTORES:

**FRANCOISE FIGUERAS (CNRS-FRANCIA)
RICARDO GOMEZ ROMERO
ISSAC SHIFTER SECORA.**

**A TODOS MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS DEL IMP QUIENES SON
RESPONSABLES , EN GRAN PARTE, DEL PRESENTE DOCUMENTO.**

**AGRADEZCO TAMBIEN AL PROYECTO PCP No 5 (IMP-UAMI-FRANCIA) Y
AL PROYECTO FIES 95-01-III EL SOPORTE FINANCIERO OTORGADO.**

**LA PRESENTE TESIS FUE REALIZADA EN EL INSTITUTO MEXICANO
DEL PETROLEO, GERENCIA DE CATALIZADORES, CON APOYO DEL
PROYECTO PCP No 5 DE CONACYT Y DEL PROYECTO FIES 95-01-III
(IMP-UAMI)**

INDICE

1.-OBJETIVO. -----	2
2.-INTRODUCCION. -----	4
2.1.- Soluciones sólidas.	4
2.2.- Sólidos superácidos.	13
2.3.- Catálisis.	20
2.4.- Bibliografía.	22
3.- ANTECEDENTES. -----	23
3.1.- Metodología sol-gel.	23
3.2.- Hidrólisis.	25
3.3.- Condensación.	26
3.4.- Secado y estabilización del sólido.	31
3.5.- Bibliografía.	37
4.-EXPERIMENTAL. -----	38
4.1.- Preparación de muestras.	38
4.2.- UV-VIS.	42
4.3.- Espectroscopia Infrarroja (FTIR).	43
4.4.- Metodología Hammett (Fuerza ácida).	44
4.5.- Termodesorción de Amoniac.	45
5.-SISTEMA TiO₂-SiO₂. -----	48
5.1.- UV-VIS	48
5.2.- FTIR.	53
5.3.- Intercambio isotópico con benceno.	63
5.4.- Adsorción de piridina.	65
5.5.- Análisis textural.	74
5.6.- Discusión.	83
5.7.- Conclusiones	87
5.8.- Bibliografía.	88
6.- SISTEMA ZrO₂-SiO₂. -----	89
6.1.- Resultados.	89
6.2.- Análisis térmico.	90
6.3.- FTIR.	95
6.4.- Adsorción de piridina (Muestras no sulfatadas).	100
6.5.- Adsorción de piridina (Muestras sulfatadas).	107
6.6.- Acidez total (Adsorción de amoniac).	117
6.7.- Propiedades texturales.	117
6.8.- Actividad catalítica. Deshidratación de isopropanol	121
6.9.- Actividad catalítica. Isomerización de n-hexano.	122
6.10.- Discusión.	123
6.11.- Conclusiones.	127
6.12.- Bibliografía.	129

CAPITULO 1

OBJETIVO

CAPITULO 1

1.1 .-OBJETIVO.

Los materiales han sido una parte esencial del crecimiento, prosperidad, seguridad y calidad de vida del genero humano desde los comienzos de la historia, sin embargo, solo en los últimos 25 años y particularmente a partir de la década pasada, han tomado forma y obtenido reconocimiento los fundamentos de la llamada ciencia de los materiales.

Sin nuevos materiales o mejoras en los ya conocidos y su eficiente producción, nuestro mundo actual de aparatos modernos, máquinas, computadoras, automóviles, aeronaves etc. no podría existir. Es por esto que científicos dedicados a esta rama de la ciencia continúan en el umbral de esta y otras áreas del conocimiento con el fin de lograr nuevos niveles en el entendimiento y control de las unidades básicas de construcción de los materiales: átomos, moléculas, cristales y arreglos amorfos no cristalinos.

Cuando un material esta siendo creado y/o modificado, las propiedades o fenómenos que exhibe están asociados e íntimamente relacionados a su composición y estructura en todos los niveles, incluyendo los átomos presentes, es decir, como se encuentran arreglados y sí la estructura es producto del procedimiento de síntesis.

La Síntesis de los materiales, su composición y estructura, las propiedades y comportamiento de los mismos se encuentran ampliamente interconectados y en su conjunto definen la ciencia de los materiales.

Dentro del campo de los materiales, pueden ser localizados sólidos con características especiales que afectan muy diversos procesos relacionados con los fenómenos químicos y que son conocidos como catalizadores. Estos modifican las velocidades de reacción y pueden llegar a ser ampliamente selectivos cuando diferentes productos pueden ser obtenidos.

La mayoría de los productos químicos industriales son producidos con catalizadores de manera que el desarrollo de materiales corre de la mano con la mejora o invención de los mismos. De acuerdo a estimados en términos monetarios, los productos de la industria de catalizadores alcanzan valores del 18% de la industria mundial total.

Si bien no hay una regla confiable para elegir un catalizador apropiado para un proceso dado puesto que todavía es ampliamente usado el método de prueba y error, debe ser mencionado que la teoría de la catálisis aún se encuentra en un “estado del arte” igual a la teoría de la reactividad y considerables progresos deben ser logrados en el entendimiento de la catálisis. El entendimiento de los fenómenos catalíticos beneficiará grandemente el desarrollo rápido de nuevas técnicas de investigación en la ciencia de superficies.

Por otra parte, óxidos de circonio y titanio han atraído la atención para su uso potencial como catalizadores o soportes de los mismos, sin embargo, persisten diversos problemas relacionados con las propiedades texturales de ellos así como su estabilidad a los cambios de las fases cristalinas en varias de sus composiciones. Estos óxidos cuando son sulfatados generan materiales con propiedades ácidas extraordinarias que los pueden colocar dentro del rango de los superácidos sólidos. Un gran número de reacciones llevadas a cabo en procesos industriales necesitan de catalizadores de alta acidez.

Por ejemplo, la reacción de alquilación en la industria petroquímica, donde olefinas de bajo peso molecular reaccionan con isobutileno para dar productos de alto valor en la formulación de gasolinas de alto índice de octano, utilizan normalmente mezclas de ácido sulfúrico concentrado y ácido fluorhídrico, dificultando y encareciendo el proceso puesto que procedimientos de separación deben ser implementados, además de deteriorar el medio ambiente por los desechos altamente tóxicos que deben ser descargados en las inmediaciones de la planta. En estos casos, la catálisis heterogénea a base de sólidos ácidos sería una alternativa más limpia y económica.

El objetivo de este trabajo se encuentra centrado en el aprovechamiento de las propiedades individuales de los óxidos de circonio y titanio que aunadas a las características texturales de matrices a base de sílice, generen materiales con propiedades fisicoquímicas superficiales con potencial aprovechamiento en el campo de la catálisis heterogénea. Así mismo, obtener sólidos superácidos mediante el dopaje superficial con iones sulfato (SO_4^{2-}) y explorar la interacción de estos iones con los sólidos, de manera que nos sea posible entender los mecanismos asociados a la generación de sitios tanto en número (acidez extrínseca) como en fuerza (acidez intrínseca).

CAPITULO 2

INTRODUCCION

2.1 SOLUCIONES SOLIDAS DE OXIDOS MIXTOS

Sistemas binarios de óxidos diluidos, en los cuales, el óxido de un metal de transición es contenido en la matriz del óxido de otro metal ha sido objeto de estudios en relación a los efectos de los cambios de simetría de los elementos metálicos superficiales sobre la actividad catalítica y las propiedades adsorptivas de la mezcla.

Una mezcla homogénea a nivel molecular de diversos óxidos da lugar a la formación de soluciones sólidas. Es de gran importancia para la adsorción y la catálisis que los cationes se encuentren segregados o distribuidos ordenadamente en el volumen másico total del sólido.

Sí un material cristaliza en la presencia de átomos extraños, éstos pueden ser expulsados sí incrementan notablemente la energía interna de la fase huésped, pero si por el contrario ayudan a disminuir ésta energía interna, serán admitidos y distribuidos formando una nueva fase. en los casos intermedios, los átomos extraños serán distribuidos aleatoriamente en la red del sólido en formación.

Dos principales formas de agregación pueden ser visualizadas:

i).- Una de ellas es aquella en la cual los átomos extraños ocupan espacios normalmente ocupados por los átomos del óxido huésped. A ésta se le llama solución sólida sustitucional.

ii).- La segunda es aquella en la que los átomos ajenos ocupan las vacancias formadas por los intersticios de la red del óxido principal y se le llama solución sólida intersticial.

Varios factores determinan la extensión del grado de substitución que puede ser esperada cuando se prepara una solución sólida:

a.-) El factor más importante que afecta la solubilidad en los sólidos es aquel que esta relacionado a la voluminosidad de los átomos involucrados, estableciéndose que cuando la relación de los radios iónicos de ellos es mayor del 15% , esta se ve fuertemente impedida de manera que los iones más grandes se ven a menudo restringidos

a colocarse en la superficie , asumir diferentes estados de oxidación o bien formar compuestos químicos.

b.-) La afinidad electrónica y la valencia son los factores que siguen al anterior en importancia para la determinación de las soluciones sólidas.

c.-) Las estructuras de las fases cristalinas de los materiales individuales deben ser isomórficas, pues de otra manera en las nuevas fases formadas se elevarían las tensiones en la red del sólido hasta que el colapso fuera inevitable llevando esto a la segregación de fases energéticamente mas estables.

Los iones mas grandes en una solución son a menudo obligados a colocarse en las capas mas superficiales, sufriendo éstos fuertes distorsiones en la simetría, sobre todo en las aristas cristalinas. Si el ion superficial es un metal de transición, éste sufre una reducción en la simetría (por disminución del número de coordinación) el cual es acompañado por el decremento de la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE) (2.13). Como resultado de esto, el átomo metálico superficial intenta una pequeña inmersión hacia la masa del material en busca de un relajamiento energético. Consecuentemente, éstos iones superficiales en particular se espera que traten de elevar su número de coordinación a la primera oportunidad, dando lugar a la existencia de sitios activos durante los diversos fenómenos de adsorción-desorción y la activación de moléculas en reacciones químicas catalizadas por estos.

La adición y copolimerización de pequeñas cantidades de titania o zirconia (dopado), en la red de la sílice confiere a éstos sistemas alta estabilidad, bajo coeficiente de expansión térmica en un amplio rango de temperatura (2.1,2.2) así como comportamiento suigeneris en propiedades tales como índice de refracción, viscosidad y densidad (2.3,2.4) de manera que ésta última es menor que la de la sílice sola a pesar de que los pesos atómicos tanto del Zr como del Ti es mayor que el del silicio lo que sugiere una estructura más abierta aumentando el ángulo promedio de los enlaces siloxano (Si-O-Si), en función de la cantidad de Ti presente.

Es bien conocido que los átomos de silicio en la sílice presenta coordinación tetraédrica tanto en su forma cristalina como amorfa, donde cada oxígeno se encuentra unido a dos átomos de silicio en una red continua tridimensional con una separación

promedio de 1.62 Å, pero una distribución angular completamente desordenada (entre 120-180°) con una media alrededor de 144°.

En su forma cristalina, la titania presenta los átomos de oxígeno y titanio tetra y hexacoordinados (2.5,2.6). Composiciones de 10 y 12 % de titania se encuentran muy cerca del punto eutéctico del diagrama de fases del sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, aunque estadísticamente en la red de sílice, los tetraedros más grandes del titanio (radio iónico Ti^{4+} 0.689Å, Si^{4+} 0.41Å) sólo se pueden acomodar alrededor de 15-16 %, esto es el límite superior de la región metaestable, mientras que la región estable se encuentra en el rango de 0-11% (3.18).

La probabilidad de encontrar átomos de titanio como vecinos inmediatos en una solución sólida es muy pequeña, (regla de Dempsey), por lo que los átomos de O y Ti adoptan coordinaciones de 2 y 4 respectivamente. Las consideraciones anteriores son estadísticas y asumen una dispersión homogénea de la titania en la red de la sílice, sin embargo, efectos de agregación y formación de microcristalitos alteran drásticamente éste esquema.

Muestras obtenidas por el método sol-gel, altamente homogéneas, con tamaños de cristalito muy pequeño presentan solo iones Ti^{4+} tetracoordinados a cualquier concentración, confirmando la sugerencia de Evans de una completa disolución del TiO_2 en la red de sílice dentro de las regiones estables y metaestables (2.7).

Melpoder et al. (2.8), analizan el comportamiento y estabilidad de las transformaciones de fase en películas de titania-sílice preparadas por el método sol-gel, encontrando que las muestras analizadas son más resistentes a los cambios de fase durante los tratamientos térmicos. Muestras de sílice preparadas por el método sol-gel resulta amorfa aún cuando han sido calentadas hasta los 1050 C, mientras que muestras con alto contenido de Ti (80, 60 %) presentan la transición de la fase amorfa a la fase cristalina a 500 C. Los materiales con bajo contenido de titanio (por debajo del 40 %), son estables a la transición de la fase cristalina hasta los 900 C, manteniendo la estructura amorfa en un amplio rango de temperatura.

Nuevos intentos han sido realizados en la síntesis de óxidos con especies octaédricas y tetraédricas interconectadas, que den origen a nuevas estructuras

topológicas en sistemas MO_2 - SiO_2 logrando obtener tamices moleculares con octaedros y tetraedros interconectados con características cristalinas tridimensionales, microporosas que pueden dar origen a nuevas y diversas composiciones con potenciales aplicaciones a la ciencia catalítica (2.9).

Sin embargo, es generalizada la opinión que éstos materiales sufren sinterización durante la cristalización y que el sistema binario con 8-12% de titania muestra una segunda fase amorfa en forma de gotas con tamaño entre 10-20 nm, los cuales cristalizan hacia rutilo en un intervalo de temperatura de 1200-1400 C, mientras que Nordberg y Schultz demuestran que sistemas binarios preparados por hidrólisis a la flama presentan zonas ricas en especies TiO_2 en fases separadas aún en los rangos de concentración antes señalados.

Titania y circonia han atraído la atención de un gran número de investigadores como soportes interesantes en sistemas catalíticos a base de Pt y Pd debido a la fuerte interacción entre el soporte y los metales. La titania por si misma es reconocida por sus propiedades ácidas aunque puede presentar características básicas cuando se somete a reducción en atmósferas de hidrógeno (2.10). TiO_2 preparada por la hidrólisis amoniacal de tetracloruro de Ti presenta una fuerza ácida máxima con $H_0 = -3$ y áreas máximas de $44 \text{ m}^2/\text{g}$ después de ser calcinada a 500 C. La hidrólisis del oxicluro de Zr en medio amoniacal da como producto el hidróxido de Zr que al ser calcinado a 500 C en aire ofrece un H_0 máximo de +1.3 y áreas superficiales que decrecen con los tratamientos térmicos ($64.5 \text{ m}^2/\text{g}$ para muestras calcinadas a 500 C).

La circonia por su parte, presenta características anfóteras comportándose ya como un ácido o una base débil ofreciendo aplicaciones en catalizadores bifuncionales.

Las interacciones ácido-base son de las más importantes en nuestro entendimiento de la química. Los conceptos de acidez - basicidad y la amplia gama de aplicaciones en las interacciones nucleófilo-electrófilo representan el punto medular de lo que es considerada la química heterolítica (de los iones).

Debe ser apuntado sin embargo, que diferencias fundamentales entre la química en fase gaseosa y la del estado condensado han impedido nuestro entendimiento y la

aplicación lógica de los conceptos generales que permitan visualizar nuevos campos en la química del estado sólido.

Los conceptos de la acidez fueron desarrollados en principio para la química en solución y son generalmente primero relacionados con la química de los sistemas acuosos. Los ácidos minerales fuertes tales como los ácidos H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc. han sido desde siempre considerados los ácidos por excelencia aunque sólo cubren un rango limitado de acidez. Se ha asumido que los estudios en fase gaseosa sobre el protón libre y sus reacciones tienen poco que ofrecer a nuestro entendimiento sobre la química de las fases condensadas.

Empero, desde la década de los 60's el desarrollo de **sólidos superácidos** abrió nuevos horizontes en el campo de la química del estado sólido y ayudó a la reducción de la brecha, aunque no fue eliminada, entre la fase condensada y la gaseosa.

Los superácidos fueron definidos arbitrariamente como aquellos ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico al 100% en el caso de la acidez tipo Brønsted (Gillespie et al) (2.11) o AlCl_3 en el caso de acidez tipo Lewis (Olah et al, 2.12) y la escala logarítmica de acidez Hammett (H_0) fue expandida de -12 (ácido sulfúrico al 100%) a -25 en el caso de algunos ácidos llamados mágicos. Tabla 2.1.

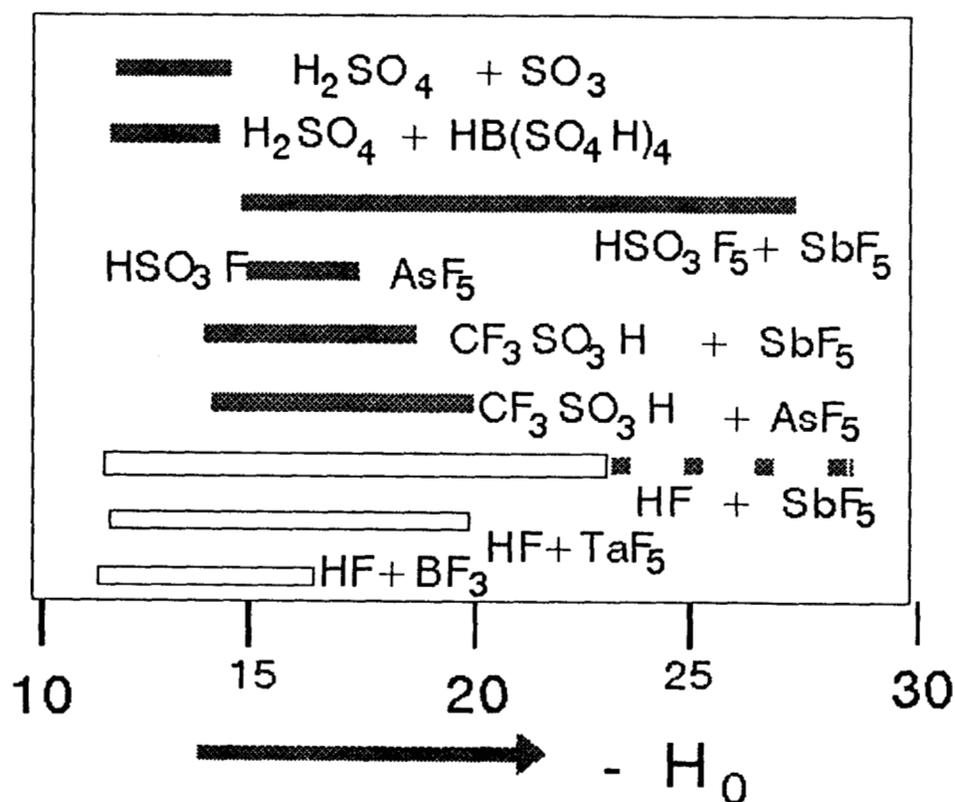
En el estado condensado, el protón está siempre solvatado, así por ejemplo en un sistema superácido a base de HF y $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}$, cationes protonados están presentes en conjunción con sus contraiones. En este sistema los aniones están generalmente asociados en forma oligomérica por puentes de flúor, lo que ayuda a deslocalizar la carga negativa mejorando la habilidad donadora del sistema, es decir, se vuelve más ácida bajo el concepto de Brønsted.

Las soluciones sólidas dan lugar a sitios ácidos cuyo número y fuerza es mayor que en aquellos materiales formados por óxidos individuales.

Varios modelos intentan explicar los mecanismos de la generación de sitios ácidos en las soluciones sólidas de óxidos. Los iones colocados en los bordes de los agregados en los sólidos extendidos reducen su número de coordinación, dando como resultado del relajamiento, que el ión superficial tienda a incorporarse en la red del sólido, ocasionando distorsiones y defectos en los bordes.

La reducción de la simetría por la disminución del número de coordinación, es acompañada por un decremento de la energía de estabilización del campo cristalino (CFSE), con la consecuente característica de los átomos superficiales, de aprovechar cualquier oportunidad para elevar su número de coordinación mediante procesos de adsorción (2.13).

TABLA 2.1- Algunos sistemas superácidos y la escala de acidez Hammett (H_0).



Por ejemplo, cuando en una solución sólida de dos óxidos donde uno de los cationes es un metal de transición, (Ti, Zr, etc.) y el otro no lo es (Si, Al, etc.), el incremento de la acidez puede ser visualizada a través de los rearrreglos de la estructura superficial que provoca los cambios en la CFSE del metal de transición.

En este modelo, el principio de electroneutralidad requiere que el mismo número de cationes se encuentren cubiertos y no cubiertos por aniones O^{2-} , estando los primeros distribuidos al azar. Debido a la CFSE, los iones metálicos se rearrreglan de tal manera que quedan más apantallados por los iones oxígeno, decreciendo al mismo tiempo el apantallamiento de los iones no metálicos. Si la relación carga/radio de los cationes de transición es grande los iones adquieren la habilidad de coordinarse con moléculas donadoras de electrones, es decir se incrementa su acidez tipo Lewis.

De acuerdo con Tanabe et al. (2.14) la acidez es generada por exceso de carga positiva o negativa en el modelo estructural del óxido binario cuando se analizan a la luz de dos postulados:

a) El número de coordinación de los elementos generadores de los óxidos se mantiene aún en la solución, y,

b) El número de coordinación del elemento negativo del óxido (en este caso oxígeno) que se encuentra en mayor cantidad se mantiene para todos los oxígenos del sólido.

De acuerdo con lo anterior cuando se tiene una solución sólida donde el óxido presente en mayor cantidad es la sílice, con simetría T_h para el silicio y O_h para el titanio, la diferencia de cargas es $-1/3$ por enlace, que multiplicado por 6 (número de coordinación 6 del Ti) da un exceso de carga igual a -2.

En este caso se predice la aparición de sitios Brønsted pues deben de considerarse dos protones asociados con dos oxígenos para mantener la electroneutralidad del material.

En el caso contrario, cuando la especie presente en mayor cantidad es la titania entonces se tiene un exceso de carga de $+1/3$ que multiplicado por 4 (número de

coordinación del silicio) es igual a $+4/3$ sugiriendo la existencia de sitios Lewis (sitios electroaceptores). Las conclusiones anteriormente expuestas también pueden ser aplicadas al sistema circonia-silice.

Por otro lado, Seiyama et al. (2.15) han propuesto un modelo para explicar y predecir la generación de sitios ácidos en óxidos metálicos binarios, asumiendo que la acidez se genera en las fronteras de contacto entre las diferentes clases de óxidos. En los puntos de contacto de las diferentes especies, átomos de oxígeno comparten enlaces entre los diferentes cationes que conforman el todo del sólido, provocando un desbalance de carga en ese punto.

El tipo y magnitud de la densidad de carga generado da lugar al comportamiento como sitio Brønsted o Lewis, tomando para esto el mismo criterio que la hipótesis de Tanabe. El argumento anterior depende fuertemente de los métodos de preparación de manera que este solo puede ser aplicado a sistemas de óxidos cuya mezcla no es adecuada, es decir sólidos que presentan segregación de fases.

Tanabe et al (2.16) también han considerado la acidez intrínseca del material, caracterizada por la fuerza de los sitios ácidos. La fuerza de los sitios es aun medida bajo el concepto de Hammett, que fuera establecido a principio de siglo y el valor se conoce como índice de Hammett (H_0).

Este concepto se presenta mas amplio en párrafos siguientes. Esta fuerza ácida en los óxidos binarios ha sido correlacionada por Tanabe con las electronegatividades promediadas algebraicamente de los cationes presentes en el sólido, encontrándose que un gran número de sistemas binarios presentan comportamientos esperados y demostrando que la electronegatividad controla la fuerza ácida.(Tabla 2.2).

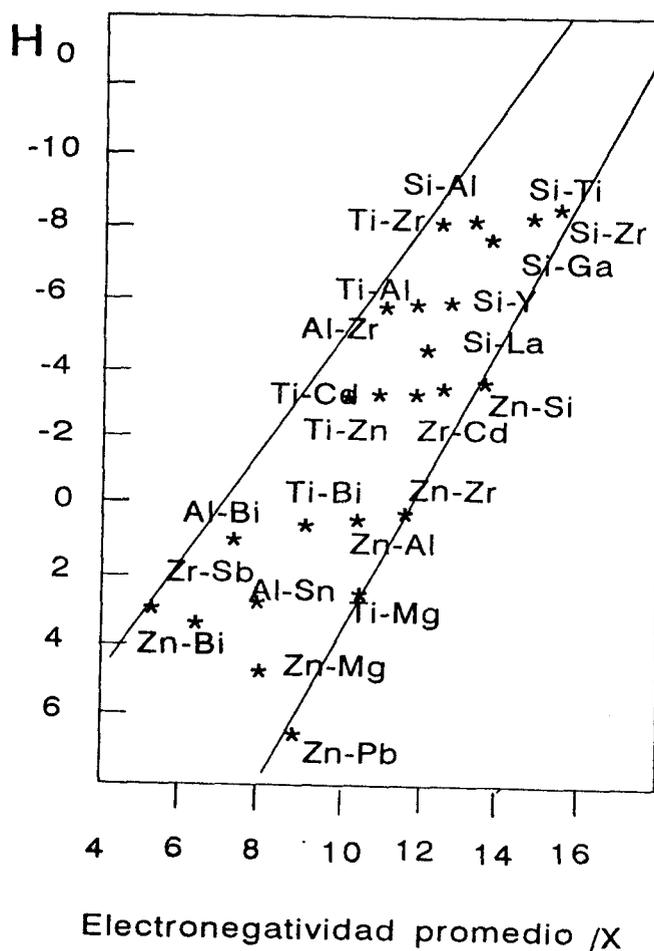
Los ácidos sólidos han sido usados ampliamente como catalizadores o soportes en diversos sistemas catalíticos en la industria química y en particular en el campo de la transformación del petróleo.

Muchas clases de sólidos ácidos han sido sintetizados y probadas sus propiedades ácidas en superficies catalíticas, la estructura de sus sitios ácidos y su acción catalítica durante los últimos años, en particular, óxidos mixtos como los aluminosilicatos (zeolitas) han tenido gran éxito, pues exhiben una gran acidez (tanto en fuerza como en

número de sitios) y han sido ampliamente usados en una gran variedad de reacciones orgánicas. Algunas zeolitas han mostrado una fuerza ácida tal que pueden ser colocadas entre los sólidos llamados superácidos ($H_0 \leq -12.5$).

La preparación y uso de sólidos ácidos fuertes ha sido objeto de una gran actividad en la investigación en catálisis y han sido probadas en reacciones como la isomerización, cracking, hidrocracking, deshidratación, alquilación, acylación, la conversión de metanol en gasolina, etc.

TABLA 2.2- Correlación entre la fuerza de la acidez y el promedio de electronegatividades en algunos sistemas de óxidos binarios.



Debido a las enormes ventajas reportadas para el uso de catalizadores ácidos sólidos que reemplacen a los catalizadores homogéneos líquidos utilizados en la industria química se espera que lleven a una mejor separación en la mezcla de reacción, que permitan la operación continua de las plantas, así como la regeneración y reutilización del material catalítico y que en fin permita que las descargas de los ácidos líquidos productos de los catalizadores de deshecho sean evitadas así como una gran cantidad de problemas ambientales.

2.2 SOLIDOS SUPERACIDOS

La descripción detallada de las propiedades ácidas y básicas de las superficies de los sólidos requiere de la determinación de la fuerza y de la naturaleza de los sitios. Si bien estas propiedades en los sólidos no están apropiadamente definidas por la termodinámica, las funciones de acidez y basicidad superficial son claramente evaluables en sentido relativo ya que los valores absolutos, siendo altamente útiles, adolecen de problemas para la determinación con la precisión deseada.

La fuerza del ácido sólido puede ser definida como la habilidad de la superficie para convertir una base neutra adsorbida en su ácido conjugado. Esta definición es indistinta si la reacción se lleva a cabo por la transferencia de protones (acidez tipo Brönsted) de la superficie al adsorbato, o bien por la coordinación de pares de electrones de la base hacia el sólido (sitios tipo Lewis). La acidez en estos casos es una medida de la fuerza y se expresa como la “función de acidez de HAMMETT (H_o)”.

La cantidad de sitios en un sólido es comúnmente expresada como el número de milimoles de sitios ácidos por unidad de peso ó unidad de área superficial del sólido y es obtenida por la cantidad de base que reacciona con el sólido ácido.

Siguiendo la definición de Gillespie, cualquier ácido puede ser llamado superácido cuando su fuerza ácida es mayor que la del ácido sulfúrico al 100% de pureza, con valor de $H_o \leq -12$. Catalizadores ácidos sólidos generalmente no muestran una acidez intrínseca comparable a los superácidos líquidos, pero a altas temperaturas

pueden ser usados para lograr alta actividad catalítica a diferencia de los líquidos inestables.

Compuestos orgánicos nuevos, cuya obtención no ha sido posible con sistemas ácidos convencionales pueden ahora ser preparados con sólidos de alta acidez que incluyen la obtención y síntesis de hidrocarburos económicamente importantes, pues la habilidad de estos de activar aún moléculas tan estables como el metano pueden abrir nuevos campos en la química. La excepcional actividad de los superácidos líquidos y su aplicación en la química de los hidrocarburos llevó irremediablemente a despertar el interés por obtener sólidos superácidos.

Para lograr catalizadores superácidos es necesario primero la obtención de soportes superácidos.

Los primeros esfuerzos fueron realizados en el sentido de fijar física o químicamente ácidos fuertes o superácidos per se a la superficies de soportes inorgánicos estables, utilizándose generalmente, óxidos metálicos.

Hasta ahora tres tipos de sólidos han sido desarrollados:

a).- Ácidos montados, donde diversas especies ácidas tratan de ser estabilizadas en soportes de óxidos inorgánicos. Por ejemplo, sistemas a base de BF_3 con o sin HF son difíciles de fijar debido a su alta volatilidad. Sin embargo sustancias como los pentafluoruros de antimonio, vanadio y talio con menor presión de vapor fueron adsorbidas con cierto éxito (2.17).

Mezclas extremadamente reactivas de HF-SbF_5 y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SbF}_5$ han sido unidas a alúmina fluorada, grafito, zeolitas y silico-aluminatos, carbón activado y algunos polímeros orgánicos.

Se han reportado buenos resultados, puesto que con estos sistemas han logrado isomerizar alcanos lineales tales como n-hexano y n-heptano a temperaturas bajas (70 C) mientras que sistemas similares han sido efectivos como catalizadores de alquilación donde alcanos y alquenos dan como productos gasolinas de alto número de octano.

b).- Ácidos combinados fueron obtenidos cuando se combinaron haluros metálicos con sales metálicas. En general, esta categoría incluye principalmente los sistemas combinados de haluros de aluminio con sales metálicas tales como cloruro de

cobre y sulfato de cobre (2.18, 2.19) y con resinas de ácido sulfónico (2.20,2.21) que son generalmente usados para la isomerización de alcanos.

c).- Óxidos metálicos promovidos por el dopaje superficial con diversos aniones, entre ellos sobresalen la adición de grupos sulfatos. Recientemente un nuevo tipo de sólidos ácidos han sido preparados utilizando iones sulfato como promotores de la acidez en óxidos metálicos, tales como $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ etc. y han sido probados en reacciones catalizadas por ácidos, como son la isomerización de butano a isobutano, la acilación de derivados del benceno por cloruros de acilo. El ión sulfato puede ser introducido al sistema como H_2SO_4 , NH_4SO_4 y SO_2 .

Ha sido mencionado que la formación de enlaces S=O en los complejos formados entre la especie con azufre y los óxidos son necesarios para la generación de acidez.

Los sistemas anteriormente señalados han alcanzado la característica de superacidez con valores de H_0 entre -13.16 y -12.70. Los análisis de difracción de rayos X mostraron que los óxidos anteriores (ZrO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3) calcinados a 625 y 725 C respectivamente están constituidos por mezclas de óxidos cristalinos y fases sulfatadas (2.22).

La principal objeción para la utilización a nivel industrial de estos catalizadores es su vida media relativamente corta, pues aunque presentan una elevada conversión al inicio de la reacción, los catalizadores se desactivan en corto tiempo, ya sea por la pérdida de las especies promotoras, la formación de hidrocarburos pesados en la superficie del catalizador o bien por el envenenamiento con azufre pues el ión sulfato es fácilmente reducido durante las reacciones químicas

Ha sido reportado recientemente que la adición de Pt al superácido formado por circonia sulfatada mejora dramáticamente tanto la actividad como la vida del catalizador en reacciones de isomerización de n-pentano (2.23).

Es conocido que la presencia de azufre cambia las propiedades de algunos catalizadores (2.24). Así por ejemplo, la adición de ácido sulfídrico se usa en la obtención de ácido acético, la hidrogenación de algunos destilados pesados (2.25) y en la desalquilación de cumeno sobre zeolita Y.

La acción promotora del SO_2 fue también observada en zeolita intercambiadas con cationes para la isomerización del doble enlace en olefinas y la deshidratación de 2-propanol (2.26), mientras que la adición del ión sulfato mejoró la conversión de reacciones de reducción de NO_x con amoníaco o hidrógeno demostrando que el efecto positivo en la actividad de esta reacción se debió al aumento en la acidez superficial del material .

Tanabe et al. estudiaron en detalle una gran variedad de sulfatos metálicos, mostrando la mayoría de estos el máximo de actividad cuando son calcinados por debajo de los 500 C (2.27,2.28).

El sulfato de hierro en particular presenta una nula actividad cuando ha sido calcinado a 700 C. Sin embargo la producción de superacidez ha sido mas ampliamente desarrollada cuando especies que contienen azufre son adicionadas al sólido.

Oxidos de azufre (SO_2 , SO_3) y H_2S han sido probados pero Jang et al (2.29) han asegurado que se necesita del azufre en su máximo estado de oxidación para generar acidez.

Si bien Morrow y colaboradores sugieren estructuras tipo sulfito (2.30), análisis espectrales de óxidos promovidos con grupos sulfato a varias condiciones revelan que enlaces $\text{S}=\text{O}$ son las especies catalíticamente activas, donde la interacción del sulfato tipo orgánico con los cationes metálicos que actúan como sitios Lewis.

Diversos modelos han sido propuestos para explicar la interacción del ión sulfato con la superficie de los soportes con el fin de entender los mecanismos que generan el incremento de la acidez en sistemas modificados por esta especie.

Estudios **ab-initio** de mecánica cuántica sobre circonia sulfatada (Babou et al, 2.31) llevan a la conclusión de que el ión sulfato genera superacidez primordialmente en sitios tipo Brønsted, para lo cual, es necesaria la presencia de agua residual en el material analizado, encontrándose además, que las especies generadas por ácido sulfúrico son más estables y están fuertemente enlazadas a los átomos de oxígeno de la red del sólido.

Los estudios por FTIR sobre titanía y circonia sulfatadas indican la existencia de dobles enlaces imperfectos entre oxígeno y azufre, llegando a la formación de enlaces

covalentes formales cuando las moléculas de agua presentes o cualquier otra base, son evacuadas del sistema (2.32). Figura 2.1a.

Sin embargo, Bensitel et al. (2.33), han reportado que los iones sulfato tienen más probabilidad de presentarse como especies tripuenteadas ancladas sobre cationes vicinales con un grupo sulfurilo aislado. Cuando la banda asignada a la vibración de alargamiento de estos grupos se encuentra por arriba de los 1400 cm^{-1} se debe a la presencia de dímeros del sulfato mientras que cuando la señal está por debajo de esa frecuencia en el espectro de infrarrojo, se debe a iones sulfato aislados. Figura 2.1b.

Kuztov et al. (2.34) encuentran que las propiedades ácidas del dióxido de circonio modificado con sulfatos, dan lugar a la formación de una especie de ión bisulfato $[\text{HSO}_4]$, formado por la interacción del grupo OH terminal unido al Zr y el ión sulfato.

Los protones de los sitios Brønsted generados son los hidrógenos de los hidroxilos enlazados con los oxígenos básicos del ión sulfato vecino o de la red del óxido, provocando el ensanchamiento de las bandas en el espectro infrarrojo. Figura 2.1c.

A. Corma y sus colaboradores (2.35) proponen al ión sulfato anclado en cationes vecinos de la red del sólido, generándose la acidez por el efecto inductivo de la especie dopante sobre moléculas de agua que hidratan estos cationes, provocando la aparición de sitios Brønsted y Lewis con fuerza suficiente para ser colocados en el rango de los superácidos, pues los análisis de TPD de amoníaco presentan señales a temperaturas superiores a los 600 C . Figura 2.1d.

De esta manera el precursor necesario en la sulfatación realmente no juega un papel importante en las propiedades ácidas finales puesto que durante los procedimientos térmicos en presencia de aire, el azufre adquirirá esta estructura (Figuras 2.1), sugiriendo además que se coloca en las aristas y esquinas de los óxidos metálicos.

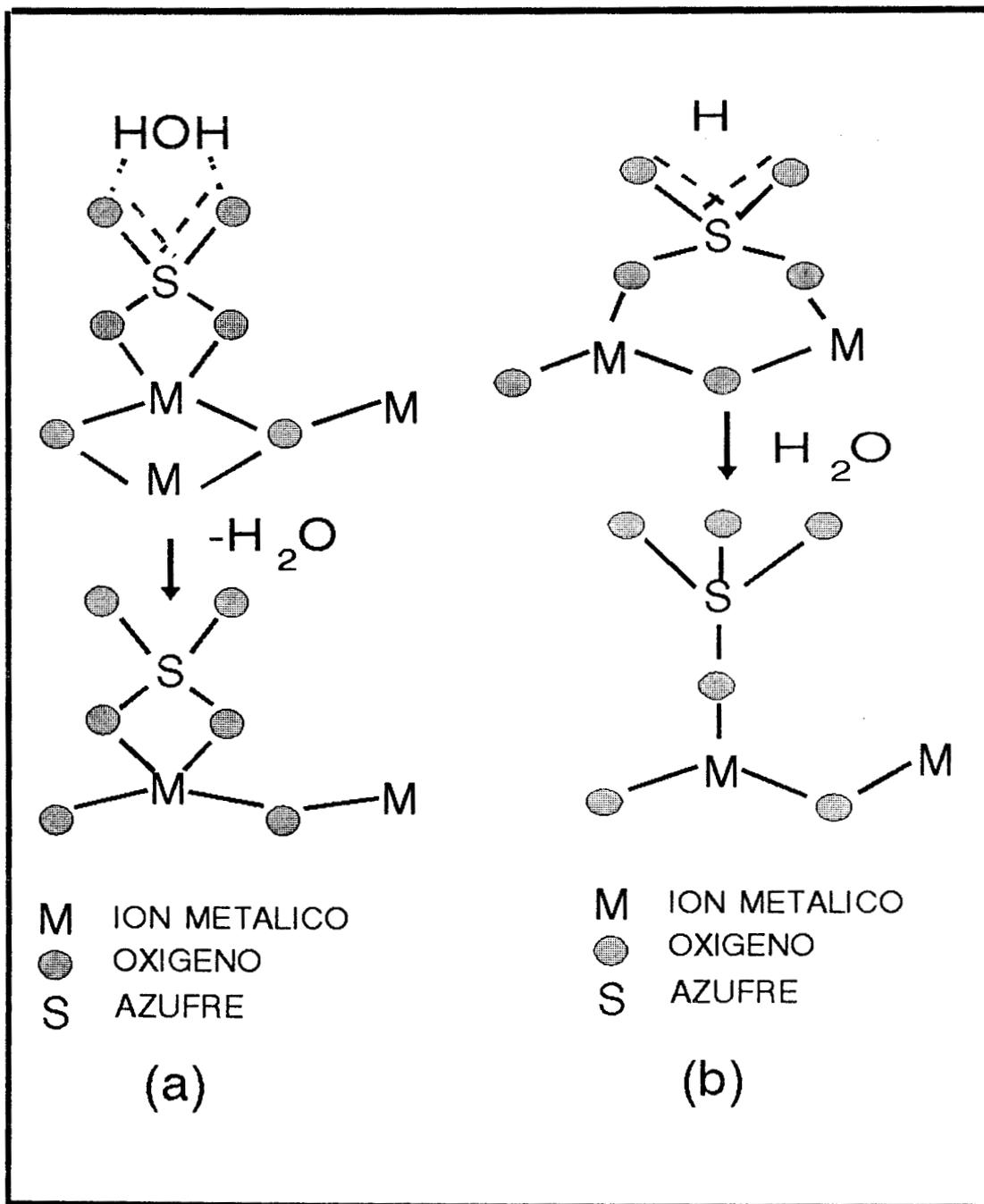
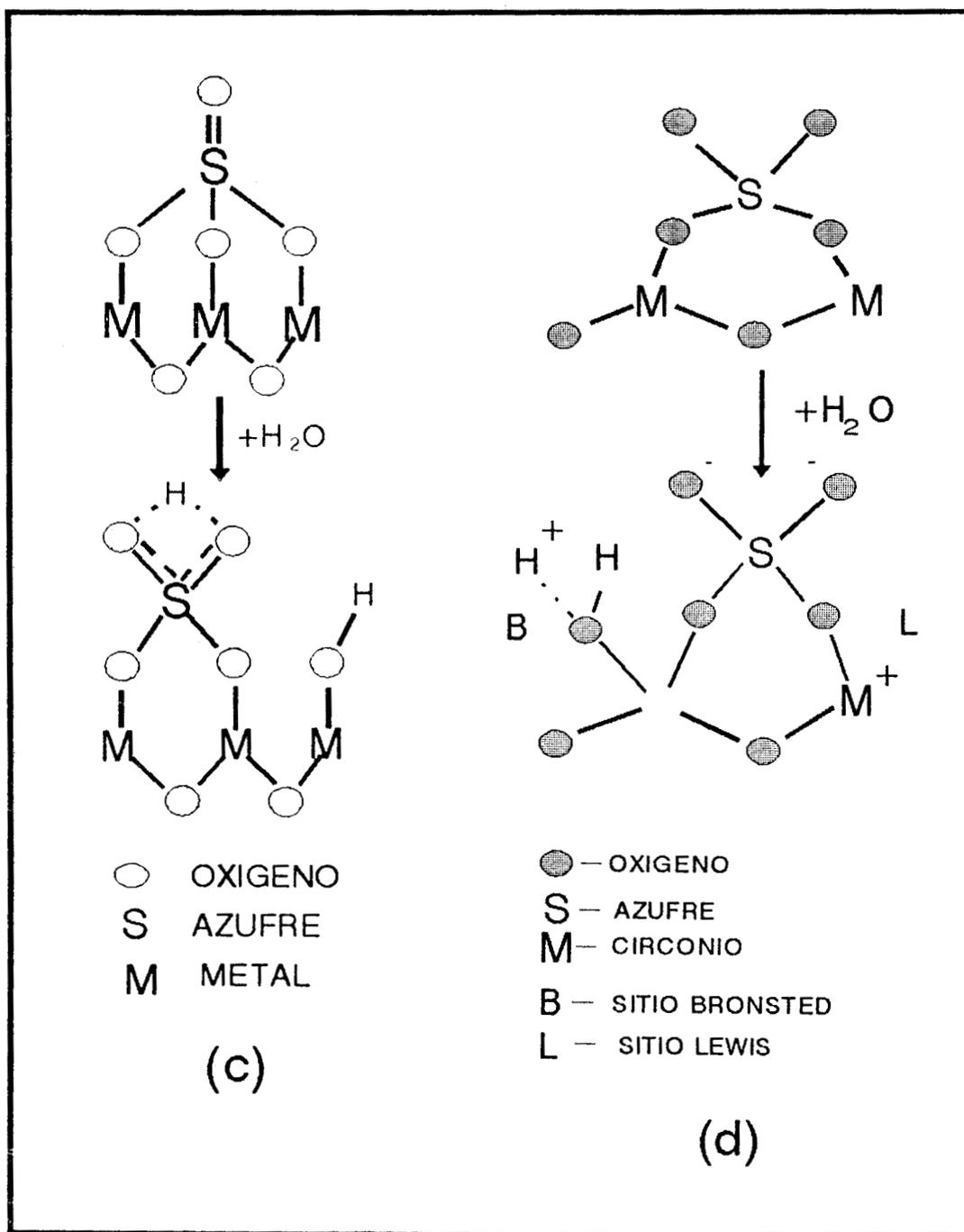


Figura 2.1.-Modelos para la interacción del ion sulfato con óxidos metálicos : a) Modelo de Tanabe (2.32), b) Modelo de Bensitel (2.33).



Figuras 2.1 - Modelos para la interacción superficial de los iones Sulfato con óxidos metálicos. c) Modelo de Kuztov (2.34) y d) Modelo de Corma (2.35).

CATALISIS.

Ha sido ya mencionado que los ácidos sólidos y las bases son ampliamente utilizados como catalizadores “per se” o bien participando en sistemas catalíticos como soportes, en una gran variedad de reacciones en las interfaces sólido-gas y líquido-sólido. Con el fin de entender los mecanismos de su acción catalítica y selectividad es necesario un mejor conocimiento de los fenómenos que originan la acidez y superacidez, las interacciones que se generan entre los sólidos y los agentes dopantes y de estos con los metales soportados.

Durante la última década, el número de estudios sobre los sólidos superácidos y su aplicación a la catálisis han ido en aumento pero su uso es todavía limitado. Sin embargo diversas reacciones de interés industrial y sobre todo de una amplia aplicación en los procesos de refinación del petróleo, han sido el blanco de estas investigaciones, que involucran además de las ya anteriormente mencionadas otras diversas reacciones. Tabla 2.3.

La investigación de óxidos metálicos promovidos por grupos sulfato es un buen tema que implica la preparación, su modelo estructural y su función. La estabilidad de los promotores a los tratamientos térmicos, a los ambientes altamente reductores, a la presencia de agua como subproducto de reacción ya sea como reactivo o bien producto del fenómeno de self-steaming, son aún detalles por resolver en estos sistemas.

Los sistemas metálicos que muestran alta acidez con la promoción del azufre prácticamente puede reducirse a pocos óxidos entre los más frecuentemente citados están los de Si, Al, Ti, Zr, y el óxido férrico, de aquí que la distribución de los sitios ácidos puede verse altamente impedida por las bajas áreas específicas que normalmente presentan estos materiales, de manera que el estudio en materiales con altas áreas es muy recomendable.

La preparación de soluciones sólidas en las cuales uno de los componentes es un sólido de alta área que sirva como medio dispersante de otro componente catalíticamente activo es el principal motivo del presente trabajo.

TABLA 2.3.- Ejemplos de algunas reacciones importantes en la industria del petróleo.

REACCION	REACTIVOS	PRODUCTO
Cracking	propano	C + C ₂
	pentano	isobutano
	ciclopentano	isobutano
Isomerización	butano	isobutano
	pentano	isopentano
Alquilación	isobutano + olefinas	prod. alquilados
	metano + etileno	hidrocarburos C ₃ -C ₇
Acilación	tolueno con diferentes	o,m,p-metilbezofenona
	reactivos da una gran	metilacetofenonas
	variedad de productos	cloruros de o-cl-benzoilo
Esterificación	alcoholes + ácidos	esteres
	Ac. ftálico y tereftálico	tereftalatos
	etanol + ac. acrílico	acrilatos
Polimerización	etil, metil, vinileteres	poliéteres
Oligomerización	1-octeno, pineno	dímeros, trímeros
Oxidación	etileno + agua	acetaldehído + acetona
	ciclohexanol	ciclohexanona

BIBLIOGRAFIA 2

- 2.1- V.R.Jose and S.Urnes. Phys.Chem.Glasses 13 122 (1972).
- 2.2- M.Mizuno, M.Mizono and H.Fujii, Chem. Lett. 2197 (1987).
- 2.3- L.A.Bruce. Appl. Catal. 4 353 (1982).
- 2.4- K.E.Smith. Mater. Res. 22 1125 (1987).
- 2.5- H.R.Chandrasekhar and M. Chandrasekar. J. of Non-Cryst. Solids, 40 567 (1980).
- 2.6- F.A.Grant. Rev. Mod. Phys. 32 656 (1959).
- 2.7- M.Emili, L.Incoccia and S.Mobilio J. of Non-Cryst. Solids, 41 201 (1980).
- 2.8- S.M.Melpoder, A.W.West, C.L.Barnes and T.N.Blanton, J. of Materials Sci. 26 3585 (1991).
- 2.9- D.M.Chapman and A.L.Roe, Zeolites 10 (1990).
- 2.10- T.Tanaka, H.Kumagai, H. Hattori, M.Kudo and S.Hasegawa. J.of Catal. 127
- 2.11- R.J.Gillespie, Accts. Chem. Res. 1 202 (1968).
- 2.12- G.A. Olah, G.K.Suryaprakash and J.Sommer. SUPERACIDS, Wiley & Sons, Nueva York (1985).
- 2.13- Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides. V.F. Kiselev and O.V. Krilov, Springer-Verlag Vol. 9 Capitulo 3, Berlin-Nueva york (1989).
- 2.14- K.Tanabe, M.Misono, Y.Ono and H.Hattori, NEW SOLID ACIDS AND BASES. Their catalytic properties. Elsevier-Kodansha, Tokio (1989).
- 2.15- T.Seiyama. Metal Oxides and their Catalytic Actions, Ed. Kodansha, Tokio (1978).
- 2.16- K.Tanabe, Catalysis: Science and Technology.(Anderson and Boudart Eds.) 2 Springer-Verlag (1981).
- 2.17- Olah G.A., Prakash G.K.S. and Sommer J., Science 206 13 (1979).
- 2.18- Y.Ono, S.Sakuma, T.Tanabe and N.Kitajima, Chem. Lett. 1061 (1978).
- 2.19- Y.Ono, T.Tanabe and N.Kitajima, J. Catal. 56 47 (1979).
- 2.20- V.L.Magnotta, B.C.Gates and G.C.A. Schuit, J. Chem. Soc. Chem. Com. 342 (1979).
- 2.21- V.L.Magnotta and B.C.Gates, J. Catal. 46 266 (1977).
- 2.22- Arata K. Hino M. and Yamagata M., Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 294 (1990).
- 2.23- J. Salmones, R.Licon, J.Navarrete, P.Salas and J.Morales, Cat. Lett. 36 135 (1996).
- 2.24- Madori R.J. and Shaw H., Catal. Rev. Sci. Eng. 15 69 (1977).
- 2.25- Ymada M., Obara T. Shindo T. Yan J. and Amano A., Fuel, 67 298 (1988).
- 2.26- Ishinaga Y. Otzuka K. and Morikawa A. Bull. Chem. Soc. Jpn. 52 933 (1979).
- 2.27- Tanabe K. and Takeshita T. Adv. Catal. 17 315 (1967).
- 2.28- Takeshita T. Ohnishi M. and Tanabe K., Catal. Rav. Sci. eng. 8 29 (1973).
- 2.29- J.R.Sohn and H.J.Jang, J. of Catal. 136 267 (1992).
- 2.30- O.Saur, M.Bensitel, A.B.M.Saad, J.C.Lavalley and B.A.Morrow, J. of Catal. 99 104 (1986).
- 2.31- F.Babou, B.Bigot and P.Sautet. J. Phys. Chem. 97 11501 (1993).
- 2.32- T.Yamaguchi, T.jin and K.Tanabe. J. Phys. Chem. 90 3148 (1986).
- 2.33- M.Bensitel, D.Saur, J.C.Lavalley and B.A.Morrow. Mater. Chem. Phys. 19 147 (1988).
- 2.34- L.M.Kuztov, V.B.Kazansky, F.Figueras and D.Tichit. J.of Catal., 143 150 (1994).
- 2.35- A.Corma, A.Martinez and C.Martinez. J. of Catal. 149 52 (1994).

CAPITULO 3
ANTECEDENTES

CAPITULO 3

ANTECEDENTES

3.1-METODOLOGIA SOL-GEL.

Recientes métodos de síntesis y caracterización de sólidos han llevado a un enorme progreso en el conocimiento de las propiedades estructurales y fisico-químicas de los materiales, lográndose obtener nuevos compuestos o mejorando las propiedades de los ya existentes.

En los últimos años se han utilizado, con gran éxito, técnicas de síntesis química a bajas temperaturas para preparar materiales de óxidos, los cuales, permiten el control de las propiedades físicas y químicas desde el inicio de la reacción, guiando la polimerización de los mismos mediante la variación de los parámetros de síntesis. Los óxidos metálicos (sólidos extendidos), pueden visualizarse como materiales donde los enlaces interatómicos (covalentes y/o iónicos), conectan un átomo con el siguiente en una red continua que abarca todo el sólido, con diferentes grados de entrecruzamiento (crosslinking) entre las cadenas poliméricas que confieren al material propiedades mecánicas y químicas especiales.

De los métodos químicos el más estudiado hasta ahora es el método sol-gel. Los soles pueden describirse como sistemas dispersos de dos fases donde el medio dispersante es líquido y la fase dispersa un coloide, el cual está compuesto por partículas entre 10 y 1000 nm, donde las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son atribuidas a fuerzas de corto alcance tales como fuerzas de Van der Waals.

Este sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un gel, el cual puede ser visualizado como un sistema reticular polimérico formado por la policondensación química del sol que rodea y soporta una fase líquida continua.

La gelificación se refiere a la solidificación de la solución coloidal que cambia del estado líquido (sol) a un estado semisólido (gel), dando lugar este procedimiento al

proceso "sol-gel." La evolución estructural durante las transiciones del sol→gel y del gel→sólido necesita ser entendido antes que este proceso se considere realmente establecido.

Diversas metodologías y precursores dan origen a procesos llamados "sol-gel", siendo los mas importantes:

- a) El método coloidal
- b) La hidrólisis y polimerización de alcóxidos.

La hidrólisis y polimerización de alcóxidos ha resultado ser uno de los más versátiles y es ampliamente utilizado en la síntesis de óxidos metálicos, debido a la gran reactividad de estos hacia agentes nucleofílicos como el agua. Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales presentan un radical orgánico (básicamente un alcohol que ha perdido el protón del grupo OH dejando una valencia libre para unirse al átomo metálico) unido al catión, con la formula general $M-(OR)_n$.

Las principales etapas del proceso inician con la hidrólisis y condensación para formar el gel del o los alcóxidos involucrados en los sistemas a sintetizar. La obtención de vidrios, cerámicos y materiales silíceos amorfos útiles como soportes en catálisis ha sido ampliamente estudiado (3.1-3.5), sin embargo, la obtención de soluciones sólidas de óxidos mixtos mediante este procedimiento presenta dificultades a superar sobre todo aquellos en los cuales la diferencia enorme entre las velocidades de hidrólisis de los alcóxidos cuyos iones centrales son mas electropositivos que el silicio.

La alta reactividad química es debida : i) La baja electronegatividad del metal en comparación con el silicio, ii) La habilidad de estos iones (metales de transición) para exhibir varios estados de coordinación y iii) A la alta polarización de la carga provocada por el grupo alcoxi.

Así, los alcóxidos de titanio y circonio utilizados en la preparación de soportes con matrices de sílice como base, donde se puedan aprovechar las propiedades de la sílice así como las del segundo metal incorporado (Zr o Ti) y sean capaces de catalizar reacciones de interés en las diferentes ramas de la investigación y la industria.

Se han obtenido por el método sol-gel materiales a base de sílice de alta área específica, excelente dispersión, gran homogeneidad y porosidad uniforme, aunados a una alta pureza (3.6- 3.8).

Titanias preparadas por este método despliegan propiedades interesantes tanto eléctricas, mecánicas y químicas pero con bajas áreas específicas y distribuciones de poro no uniformes, a la vez que este óxido presenta en los sistemas catalíticos de los cuales forma parte, una gran interacción metal-soporte (SIMSI) (3.9).

Ha sido comprobado por Tanabe et al. (3.10) que la mezcla de óxidos modifica ampliamente las propiedades ácido-base superficiales y la distribución de los diferentes tipos de sitios (Brönsted y Lewis), viéndose incrementada la acidez total y el número de sitios Brönsted, cuando se les compara con los óxidos simples.

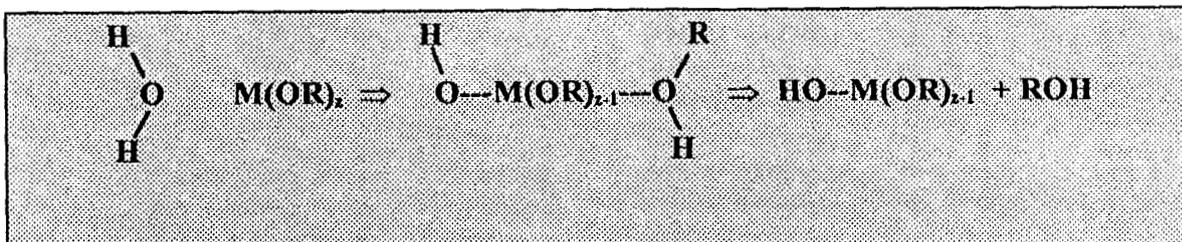
Tomando en cuenta las propiedades de los óxidos individuales, es deseable que una combinación de ellos produzcan materiales con propiedades mejoradas que ofrezcan nuevas posibilidades para su aplicación en el vasto campo de los materiales.

Debido a esto, procesos de síntesis controlados desde los primeros estados de gelificación se cree que permitan extender las propiedades individuales a sistemas de óxidos multicomponentes, donde las características fisico-químicas de los componentes individuales se conserven y/o mejoren, con el propósito de obtener materiales susceptibles de ser utilizados en diferentes procesos catalíticos.

La reactividad de los alcóxidos de titanio y circonio es mucho mayor que la del silicio, de manera que reacciones no controladas pueden llevar a la obtención de materiales no homogéneos.

3.2 HIDRÓLISIS Y CONDENSACIÓN

La hidrólisis y condensación son las etapas iniciales de la formación de redes de óxidos a partir de alcóxidos metálicos. Los grupos alcoxi (OR) altamente electronegativos, vuelven al ión metálico muy susceptible del ataque nucleofílico de las moléculas de agua llevando finalmente a la formación de hidróxidos u óxidos metálicos hidratados. El primer paso, es la adición de agua ó una mezcla alcohol-agua para la consiguiente formación de un grupo hidroxilo $\{OH-M(OR)_z\}$ muy reactivo:



La adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico, más electropositivo, lleva a un estado de transición donde la coordinación de este se incrementa en una unidad, mientras que el siguiente paso consiste en la transferencia interna de un protón hasta uno de los radicales alcoxi, seguido de la salida del mejor grupo saliente que será el de más alta carga positiva del estado de transición.

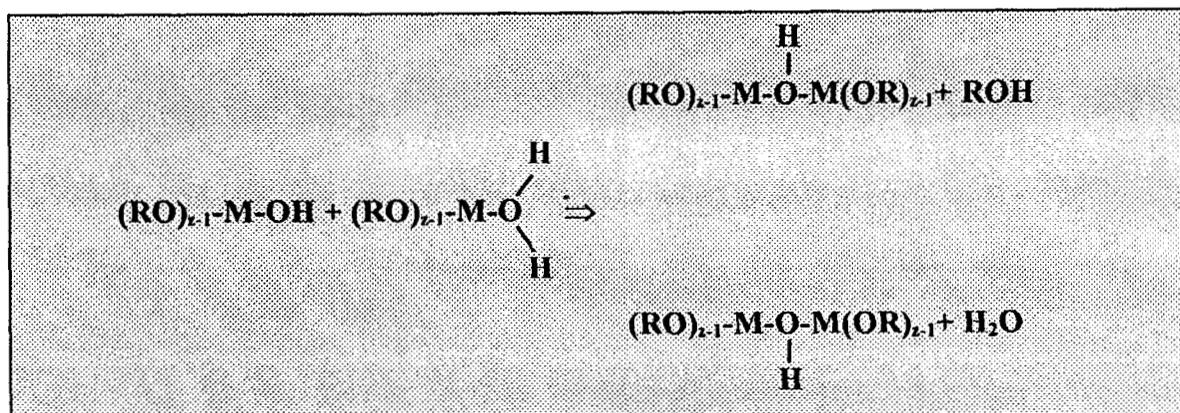
El mecanismo anterior es de sustitución nucleofílica donde los fenómenos de distribución de la carga rigen la termodinámica de la reacción, la cual se ve altamente favorecida cuando:

- a).- El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo central son grandes.
- b).- La nucleofugacidad de la molécula saliente es alta.
- c).- La insaturación en la coordinación en el alcóxido metálico, dada por la diferencia entre el número de coordinación n del metal en el alcóxido y su estado de oxidación z ($n-z$). Entre más grande sea la diferencia ($n-z$), más baja será la energía de activación asociado al ataque nucleofílico.
- d).- La habilidad del protón para ser transferido en el intermediario. Entre más ácido sea el H^+ será también más baja la energía de activación asociada a la transferencia.

3.3-CONDENSACION.

La condensación es también un mecanismo complejo y puede ocurrir tan pronto como grupos hidroxilo (-OH) hayan sido substituidos en el precursor metalorgánico.

coordinación del átomo central no esta satisfecha ($n-z \neq 0$). En este caso los puentes hidroxilo pueden ser formados a través de la eliminación de agua ó alcohol dependiendo de la concentración de estos en el medio.



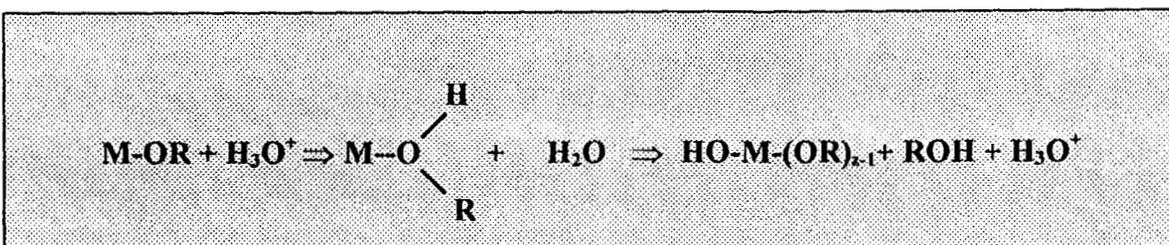
La olación y oxolación ocurren en un amplio rango de pH, y preferencialmente cuando intervienen precursores acuo-hidroxo ya que dan lugar a la eliminación de agua que es un muy buen grupo saliente.

Estas reacciones pueden estar involucradas en la transformación de un precursor molecular de la red de un óxido. La estructura y morfología de los óxidos resultantes depende fuertemente de la contribución relativa de cada reacción, pero los procedimientos pueden ser optimizados por diversos factores experimentales como pueden ser la naturaleza de los alcóxidos precursores, relación agua/alcóxido, catalizador (pH), temperatura de reacción, concentración de los reactivos, disolvente y durante la etapa de post-gelificación los tratamientos de secado y estabilización del gel.

Uno de los principales agentes que tienen una gran influencia en las diferentes etapas de la obtención de óxidos a partir de alcóxidos metálicos vía la hidrólisis y condensación de los mismos, es el pH de reacción, pues está directamente involucrado en los mecanismos de reacción, de manera que medios ácidos favorecen las etapas de

hidrólisis mientras que medios básicos lo hacen con las etapas de condensación, es decir que modificando el pH del medio de reacción se puede controlar la transición sol→gel. En general, para este propósito se utilizan ácidos como HCl, HNO₃ y bases tales como NH₄OH.

El mecanismo en medio ácido se lleva a cabo por la protonación del átomo más electronegativo del radical alcoxi, transformándolo en un muy buen grupo saliente, seguido del ataque nucleofílico de una molécula de agua para formar el ligando hidroxilo del metal central y regenerar la especie ácida (ion hidronio,).



Grupos -OH permanecen al final de las cadenas, como hidroxilos terminales, después de la gelificación y de las etapas de secado y estabilizado del material.

Condiciones de reacción altamente ácidas y el manejo adecuado de la relación agua/alcóxido, así como la cantidad total de disolvente, permiten el control de la gelificación aun en aquellos sistemas que involucran alcóxidos muy reactivos.

Ha sido demostrado por Livage et al. (3.11) que además del pH, otras formas de controlar la reactividad es modificando la naturaleza química de los precursores, aumentando la esfera de coordinación de los metales con deficiencia del número de coordinación, intercambiando grupos alcoxi, utilizando agentes quelantes que aumenten el impedimento estérico y que modifiquen la reactividad de los precursores.

El ataque hidrolítico en medio básico produce substituyentes hidroxilo con protones lábiles, cuya acidez aumenta conforme se incrementa el carácter electropositivo del ion central, de manera que la etapa de condensación permite a la base abstraer el protón y se forma especie M-O⁻ altamente reactiva (nucleofílica), llevando a cabo reacciones de condensación por medio de enlaces metaloxolanos.



El tiempo de gelificación (T_g), es el tiempo de la transición sol-gel y es una propiedad importante en la definición de un proceso particular, siendo las medidas de viscosidad el parámetro más cuantitativo para su determinación.

Generalmente se toma de manera cualitativa y se determina cuando el medio de agitación no es capaz de mover la masa en contacto. El tiempo de gelificación no es una propiedad intrínseca del sol ya que depende de una gran cantidad de variables durante al síntesis, sin embargo ésta puede ocurrir a diferentes extensiones del grado de completitud de la reacción y se considera una medida importante cuando la optimización del procedimiento es la meta a alcanzar.

Las reacciones químicas que causan la gelificación continúan aún después de que la esta ha determinado, produciendo endurecimiento y contracción de la red mediante procesos recurrentes de disoluciones y reprecipitaciones locales que pueden ensanchar la estructura porosa.

En la postgelificación existen cambios importantes y tienen un profundo efecto en los subsecuentes procesos que llevan a la obtención de materiales con características bajo diseño. Esta etapa es conocida como etapa de maduración o envejecimiento y generalmente se lleva a cabo dejando el sistema en un recipiente cerrado herméticamente durante algún tiempo ya sea a temperatura ambiente o con tratamientos térmicos.

Los materiales con propiedades catalíticas potenciales generalmente no necesitan de este tratamiento por lo que son sometidos inmediatamente a secado térmico y la posterior estabilización del material mediante la calcinación.

3.4- SECADO Y ESTABILIZACIÓN DEL SOLIDO.

Durante el secado la fase líquida es removida de la red polimérica del gel. Un gel se considera seco cuando el disolvente, generalmente un alcohol (el cual sirve como medio homogeneizante en el medio de reacción permitiendo la interacción de los alcóxidos) y el agua, los productos de esterificación y aún el exceso de agua son removidos.

Durante esta etapa, el aumento de la tensión capilar cuando los poros son pequeños, puede llevar a un colapso del gel si el proceso de secado no es controlado ya sea adicionando un tensoactivo, por el procedimiento llamado evaporación supercrítica o bien siguiendo procedimientos de secado relativamente largos y graduales.

Un gel seco contiene gran cantidad de agua fisisorbida, agua estructural y grupos hidroxilo superficiales. Si el secado es llevado a cabo por evaporación el producto final es llamado "xerogel" mientras que se le llama "aerogel", cuando el secado sigue el procedimiento llamado de extracción supercrítica. en todo caso se tienen áreas específicas muy grandes, entre los 500-900 m²/g y mayores de 900 m²/g respectivamente (3.12).

Durante la pérdida de las especies mencionadas el gel se contrae y la evolución estructural es consecuencia de esta etapa. Es necesario señalar que esta transición permite dirigir el material final hacia un fin específico pudiéndose obtener monolitos, polvos, fibras, películas cerámicas etc.

Hay evidencias de que las reacciones de condensación son responsables del encogimiento que sufren los materiales. El grado de contracción es proporcional a la pérdida de peso del gel durante los tratamientos térmicos que siguen a la gelificación.

Durante la calcinación, la remoción de agua fisisorbida por debajo de los 200 C es un fenómeno reversible. A temperaturas mayores, la pérdida de agua es acompañada de la deshidroxilación del material, significando en algunos casos la pérdida irreversible de grupos OH terminales y la generación de nuevos enlaces M-O-M (3.13). Figura 3.1.

La remoción de la materia orgánica (alcóxidos residuales, alcoholes pesados y éteres producto de reacciones colaterales durante el procedimiento de síntesis), es llevada a

cabo por un paso inicial de carbonización evidenciado por una señal endotérmica cerca de los 200 C seguido por señales endotérmicas de deshidroxilación a más altas temperaturas.

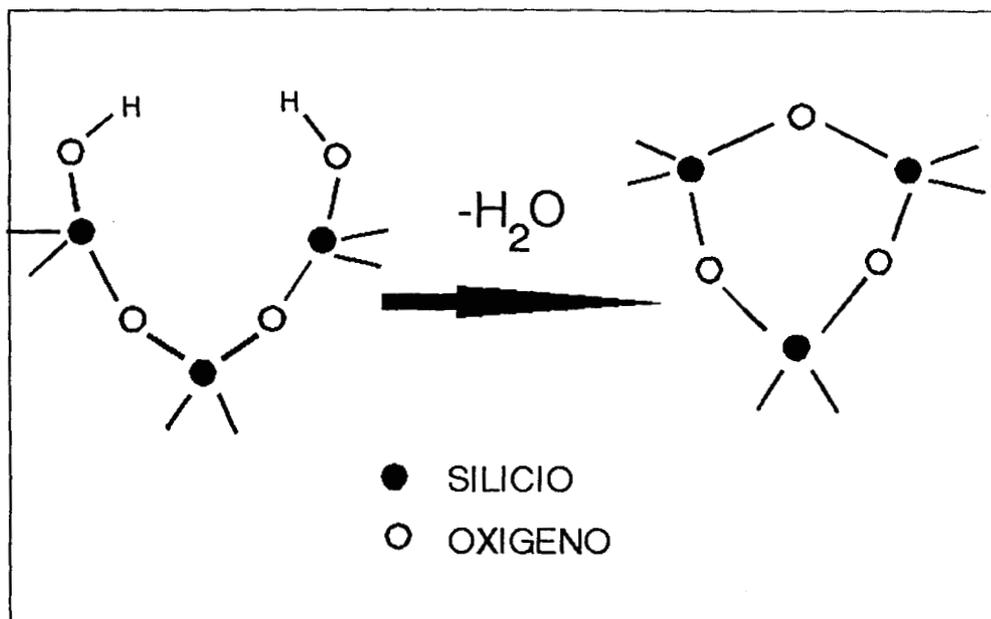


Figura 3.1- Mecanismo de la deshidratación por pérdida de grupos OHs.

El gel toma color ámbar oscuro durante el primer paso y se torna de nuevo cristalino por arriba de los 400°C (3.14). La consolidación del material por los tratamientos térmicos es llevada cabo por reacciones de condensación continuas y fenómenos de relajación estructural que contribuyen a la densificación reticular del sólido.

La relajación estructural se define como un proceso por el cual el exceso de volumen libre es removido y ocurre por movimientos difusionales en la red, dando como resultado un fenómeno de contracción irreversible que no esta asociado a la pérdida de peso.

La condensación continúa con el incremento de temperatura y se hace evidente en los análisis de los espectros de infrarrojo tomados durante la calcinación "in situ", pues se observa un decremento en la intensidad de las bandas asignadas a vibraciones de

alargamiento de especies silanoles (Si-OH) a 970 cm^{-1} y un desplazamiento de las señales situadas a 1080 hacia mayores energías, 1105 cm^{-1} asignadas a la vibración de alargamiento asimétrico de los enlaces Si-O en los tetraedros de la sílice. Figura 3.2 (3.15).

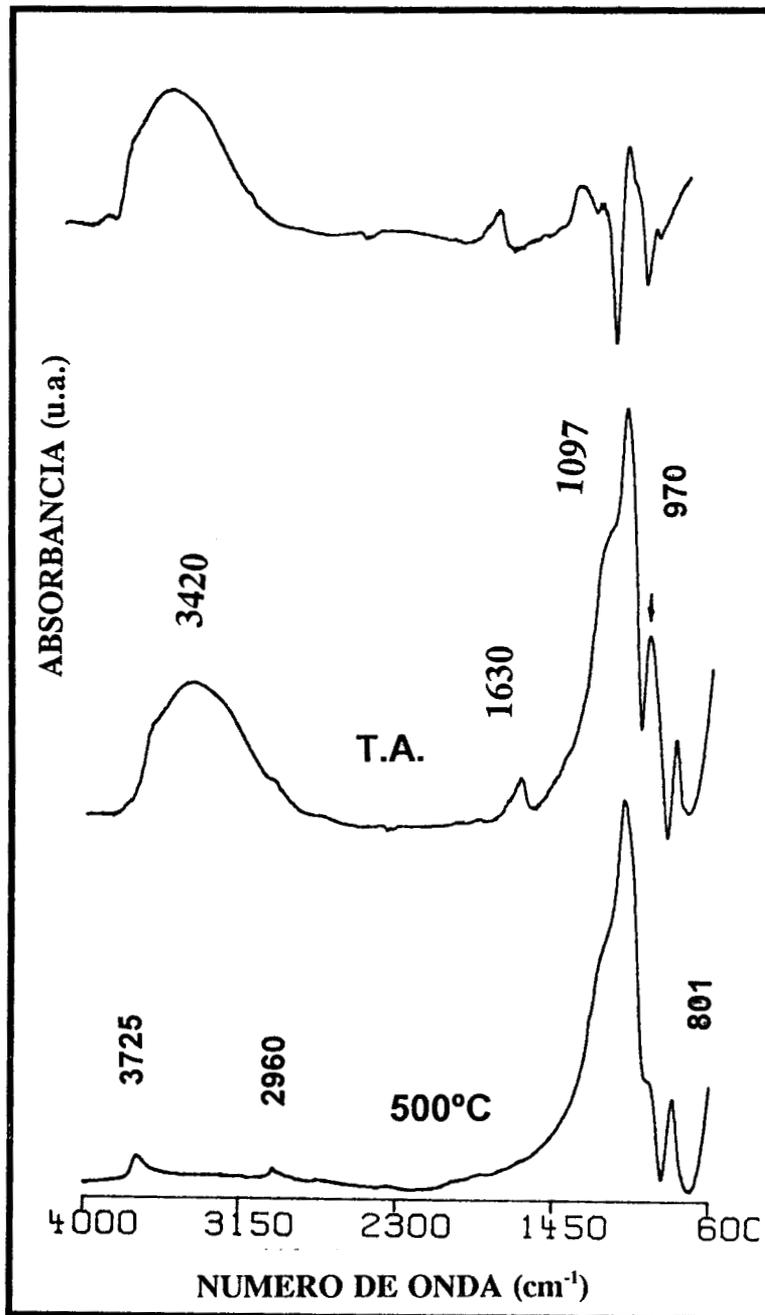


Figura 3.2.-Espectros FTIR de la calcinación de SiO_2 sol-gel “in situ”.

Lo anterior se interpreta como un reforzamiento reticular por formación de enlaces que aumentan el índice de entrecruzamiento de los materiales y relacionada a un aumento en la densidad del sólido, la microdureza y el índice de refracción. Figura 3.3.

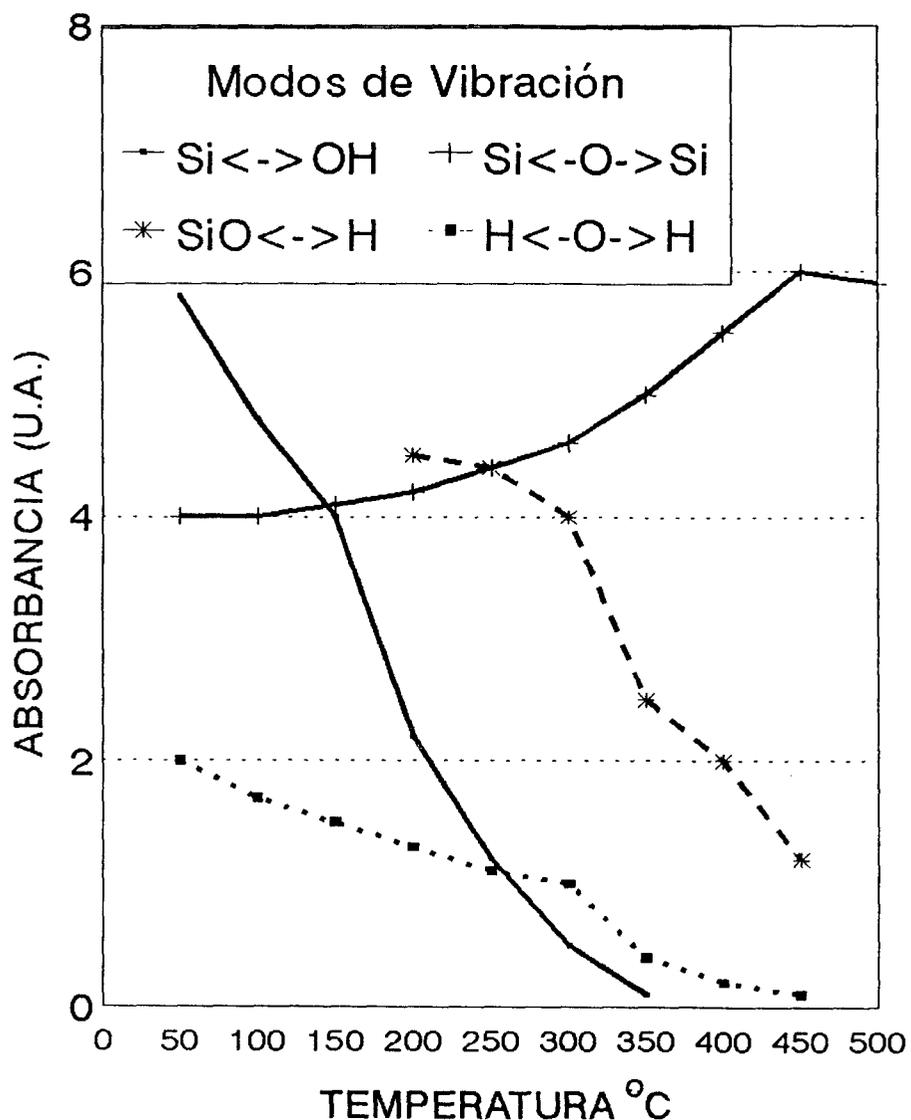


Figura 3.3.- Evolución de diferentes enlaces durante la calcinación. FTIR .

Los grupos hidroxilo superficiales son de gran importancia en las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados puesto que son generadores de nuevos enlaces durante la evolución de las estructuras, además de que están fuertemente involucrados en la generación de sitios ácidos (Brönsted y/o Lewis) y/o básicos que les

permite “per se” comportarse como catalizadores en diferentes reacciones químicas. Son substancialmente importantes en la interacción del material con los metales soportados utilizados en la ciencia catalítica y tienen gran influencia en la dispersión metálica.

Métodos de síntesis que proporcionen superficies altamente hidroxiladas despiertan el interés en diversos grupos de investigadores. El estudio de los mecanismos de deshidroxilación ha sido reportado en diversos materiales a base de sílice (3.16), encontrándose que diversos grupos OHs están presentes (tabla 1).

Las frecuencias de vibración han sido establecidas para varios de ellos por FTIR :

TABLA 3.1- Frecuencias de vibración de grupos Hidroxilo superficiales (silanoles terminales) en sílice.

frecuencia	tipo de vibración	grupo Hidroxilo
3750 cm^{-1}	alargamiento	SiO--H aislados vicinales
3660 cm^{-1}	alargamiento	SiO--H silanoles con puentes de H mutuos
3540 cm^{-1}	alargamiento	SiO—H silanoles con puentes H-agua
3500-3400 cm^{-1}	alargamiento	O—H de agua molecular
1620 cm^{-1}	deformación	O—H de agua molecular

Sistemas titania-sílice han sido sintetizados por el proceso sol-gel, sobre todo para la fabricación de vidrios de bajo coeficiente de expansión y bajo índice de refracción. (3.17). De acuerdo a Evans (3.18) la adición de titania ala red de la sílice ocurre por un fenómeno de substitución continua de los tetraedros de la sílice por titanio tetraédrico hasta rangos del 11.5% en peso de titania. Sandstrom et al (3.19) encontraron titanio coordinado octaédricamente en materiales que contienen entre el 3.4 y el 9 % mientras que Emili et al (3.20) en un amplio tango de concentraciones, encuentran solo materiales amorfos cuando la a temperatura es elevada hasta 700°C, detectando la presencia de anatasa solamente alrededor de los 1200°C.

Experimentos de XANES y EXAFS llevados a cabo por Greigor et al. (3.21) en muestras preparadas por pirólisis a la flama, muestran también los dos tipos de Ti (Oh y Th).

Los resultados sobre vidrios de titanio preparados por sol-gel indican que el Ti es estabilizado cinéticamente en la coordinación Oh y que solamente a altas temperaturas, donde se incrementa la movilidad de los iones dopantes, es termodinámicamente favorecida la distribución Oh y Th. Durante la síntesis por el proceso sol-gel la parte cinética predomina sobre la termodinámica a lo largo del fenómeno.

La circonia tiene un uso extenso en diferentes reacciones, ya sea como fase activa o bien utilizada como soporte en diversos sistemas catalíticos.

Dentro del campo de los sólidos superácidos, sistemas $ZrO_2-SO_4^{2-}$ han sido ampliamente estudiados, pero los problemas texturales propios del material permanecen sin resolver (3.22-3.27).

BIBLIOGRAFIA 3

- 3.1- B.Rebenstorf and S.L.T.Anderson. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86 15 2783 (1990).
- 3.2- I.Ondenbrand, P.L.T.Gabrielsson, J.G.M.Brandin and L.A.H. Andersson. Appl. Catal. 78 109 (1991).
- 3.3- T.M.Salama, H.Hattori, H.Kita, K.Ebitami and T.Tanaka. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89 [12] 2067 (1993).
- 3.4- B.E.Handy, A.Baiker, M.Schraml-Marth and A.Wokaum. J. of Catal. 133 4 (1992).
- 3.5- P.J.Kumbhar Appl. Catal. 96 241 (1994).
- 3.6- D.Avnir, V.R.Kaufman and R.Reisfeld. J.of Non-Cryst. Solids 74 395 (1985).
- 3.7- C.P.Sherer and C.G.Pantano. J. of Non-Cryst. Solids 82 246 (1986).
- 3.8- W.T.Mineham and G.L.Messing. J. of Non-Cryst. Solids, 121 375 (1990).
- 3.9- J.P.S.Badyal, R.M.Lambert, K.Harrison, C.C.A.Ryley and J.C.Frost J. of Catal. 129 486 (1991).
- 3.10- K.Tanabe, M.Mizono, Y.Ono and H.Hattori NEW SOLID ACIDS AND BASES. Their catalitic properties. Elsevier- Kodansha, Tokio (1989).
- 3.11- C.Sanchez, J.Livage, M.Henry and F.Babonneau. J. of Non-Cryst. Solids, 100 65 (1988).
- 3.12- T.López, A.López-Gaona and R.Gomez. J. of Non-Cryst. Solids, 108 45 (1989).
- 3.13- C.J.Brinker and G.W.Sherer, SOL-GEL SCIENCE Academic Press. (1990).
- 3.14- D.W.Sindorf and G.E.Maciell. J. Am. Chem. Soc. 105 1487 (1983).
- 3.15- Orcel G.F. Ph D. Thesis, University of Florida (1987).
- 3.16- T.López, M.Moran, J.Navarrete, L.Herrera and R.Gómez. J. of Non-Cryst. Solids. 147-148 753 (1992).
- 3.17- V.R. Jose and S. Urnes. Phys. Chem. Glasses 13 22 (1972).
- 3.18- Evans D.L. J.of Non-Cryst. Solids 52 115 (1982).
- 3.19- Sandstrom D.R. and Lytle F.W. J.of Non-Cryst. Solids 41 201 (1980).
- 3.20- M.Emily, L.Incoccia and S.Mobilio. J.of Non-Cryst. Solids. 74 129 (1985).
- 3.21- B.Greigor, F.W.Lytle, D.R.Sandstrom, J.Wong and P.Schultz. J.of Non-Cryst. Solids. 55 27- (1983).
- 3.22- C.Guo, S.Yao, J.Cao and Z.Quian. Appl. Catal. 107 229 (1994).
- 3.23- F.Garin, D.Adriamasinoro, A.Abdulsamad and J.Sommer. J. of Catal. 131 199 (1991).
- 3.24- P.D.L.Mercera, J.G.Van Ommen, E.B.M.Doesburg, A.J.Burggraaf and J.R.H.Roos, Appl. Catal. 78 79 (1991).
- 3.25- A.J.Lecloux, E. Francoise, A.Moshine, F.Noville and J.P.Pirard. J. of Non-Cryst. Solids, 147-148 389 (1991).
- 3.26- G.M.Pajonk and A.El Tanany, React. Kinet. Catal. Lett. 47 [2] 167 (1992).
- 3.27- D.A.Ward and E.I.Ko, Chem. Mater. 5 7 (1993).

CAPITULO 4
PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO 4

EXPERIMENTAL

4.1-PREPARACION DE MUESTRAS.

Tres series de sólidos con relación de 1.7, 4 y 6.7 % en peso de TiO_2 o de ZrO_2 en SiO_2 fueron preparados en diferentes medios de reacción, dependiendo del catalizador utilizado para hidrólisis de los alcóxidos. Una de las series corresponde a materiales sintetizados en medio ácido a pH 2, otra de ellas fue preparada a pH 9, mientras que en el caso de la mezcla TiO_2 - SiO_2 también se preparó una tercera serie donde se utilizó como agente sulfatante y catalizador al H_2SO_4 concentrado. A estos últimos se les llamó materiales sulfatados “in situ”.

4.2.- MATERIALES TiO_2 - SiO_2 .

Los materiales sintetizados en medio ácido fueron preparados utilizando HCl concentrado para ajustar el pH de la reacción (pH 2).

A la mezcla de etanol, agua y HCl se le agregan a gota continua el TEOS (tetraetilortosilicato). Después de la adición del TEOS se deja durante 2 horas a reflujo para prehidrolizar el tetraetilortosilicato. Cuando el olor del TEOS ha desaparecido la temperatura se baja con agua de hielo por debajo de 20°C iniciándose la adición del tetraisopropóxido de Ti (TIPT) diluido en etanol (relación 1:20 v/v) con agitación mecánica continua. La mezcla, inicialmente transparente e incolora, se torna desde las primeras gotas del TIPT amarilla cristalina llegando a tomar una coloración naranja, cristalina intensa la cual casi desaparece cuando la gelificación se ha efectuado.

Después de terminada la adición del TIPT, la reacción es llevada a temperatura de reflujo ($\cong 76^\circ\text{C}$) hasta completar la gelificación. El tiempo de gelificación es variable y depende de la cantidad de alcóxido del componente que se encuentra en menor concentración. Para el experimento con 1.7% en peso de TIPT se requirió de 18 horas

para la formación del gel, 8 horas para la concentración de 4% y solamente dos horas para aquel material con el 6.7% en peso.

El gel así obtenido es secado a temperatura de 60°C en estufa de vacío por 24 horas. Los sólidos son calcinados a 450°C en flujo de aire con velocidad de calentamiento de 2°C/min.

En los materiales preparados en medio básico (pH 9 ajustado con NH_4OH) en las mismas concentraciones que las muestras anteriores, durante la adición del TIPT se observa que la mezcla de reacción toma coloración lechosa blanquecina muy homogénea permaneciendo así hasta que termina la adición del alcóxido de titanio, formándose una suspensión fina homogénea lechosa.

Las muestras sintetizadas utilizando H_2SO_4 concentrado como catalizador durante la hidrólisis y además como agente sulfatante, donde el ácido concentrado (2 ml), es adicionado en la mezcla de reacción desde el principio de la misma y siguiendo la metodología de los materiales obtenidos con HCl. Se lleva a cabo de la siguiente manera :

La prehidrólisis del TEOS durante 2 horas a reflujo, agregando después a temperatura de 20°C el TIPT en solución con la relación 1:20 v/v del alcóxido y el disolvente.

La mezcla de reacción toma coloración naranja intenso conforme va incrementándose la cantidad de Ti en el reactor. Después de alrededor de 18 horas a temperatura de reflujo, se obtiene un gel cristalino, con ligero color amarillento que durante el proceso de secado da lugar a un sólido blanco.

Los materiales fueron preparados a las diferentes concentraciones (1.7, 4.0 y 6.7 % en peso) utilizando una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$ de 8 y como disolvente etanol en relación alcohol/agua de 2 v/v.

Las muestras obtenidas en medio básico, son sulfatadas por impregnación en H_2SO_4 1N con 5ml de la solución /gramo del sólido. La muestra se coloca en un vaso de precipitado, se le agregan 50 ml de agua bidestilada y se adiciona lentamente con bureta

el ácido sulfúrico mientras se mantiene agitación magnética constante. Se coloca una campana de vidrio sobre el vaso y se lleva a sequedad a 50°C con agitación continua, obteniéndose un sólido homogéneo.

La muestra se calcina en flujo de aire con velocidad de 2°C/min. Durante la calcinación, el H₂SO₄ que no ha quedado adsorbido sobre el sólido es expulsado del material, condensando a la salida del reactor.

Cuando las muestras sintetizadas en medio ácido fueron sulfatadas con H₂SO₄ en solución acuosa, se formó una masa viscosa de color oscuro, de la cual ya no fue posible recuperar el sólido sulfatado. El proceso de sulfatación de estas últimas se llevó a cabo bajo el protocolo ya establecido, utilizando una solución 1N de (NH₄)₂SO₄. Los tratamientos posteriores de secado y calcinación fueron similares a los sulfatados con ácido sulfúrico.

En todos los casos, durante la calcinación, sublimaron a la salida del reactor cristales de la sal de amonio.

Los diversos mecanismos de hidrólisis y condensación que gobiernan la estructura final del sólido dependen en gran parte del pH del medio de reacción, pues mientras que el pH ácido favorece la reacción de hidrólisis, el pH básico desplaza el equilibrio hacia la condensación permitiendo también la agregación tridimensional, aumentando el grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, dando al material mayor estabilidad.

Lo anterior aunado a la etapa de maduración y peptización que permiten redisoluciones y recondensaciones de las redes poliméricas dan como resultado un material más estable ante la acción de ácidos o bases fuertes.

Por otro lado, la atmósfera de calcinación debe ser oxidante para obtener polvos más blancos, ayudando a la oxidación total de la materia orgánica remanente en el sólido y para obtener propiedades ácidas mejoradas pues ha sido establecido por (2.29) que el

azufre proporciona un aumento en la acidez siempre que éste se encuentre en su máximo estado de oxidación.

En aquellas muestras preparadas en medio básico, secadas a 70°C y sulfatadas por el procedimiento arriba descrito, la acidez se incrementa en comparación con aquellas dopadas con el ion sulfato después de ser calcinadas. Los grupos OHs estructurales deben jugar un papel importante en la fijación del anión y también estar involucrados en los mecanismos de generación de sitios de mayor fuerza ácida.

Todos los materiales, sulfatados o no, deben ser calcinados con bajas velocidades de calentamiento para evitar que el efecto de “self-steaming” provoque coloraciones negruzcas en los productos sólidos.

A pesar de que los mecanismos de agregación en medio básico son totalmente diferentes a pH alto, donde las partículas tienden a adoptar formas esferoidales de apariencia granulosa-esponjosa, con mesoporos y áreas superficiales bajas, algunos de los materiales así obtenidos adolecieron del efecto ya citado. Entre menor sea el tamaño de las partículas sometidas a los tratamientos térmicos, mas difícilmente tomarán coloraciones indeseadas.

Los alcóxidos metálicos son en general especies químicas muy reactivas, debido a que el grupo alcoxi (muy electronegativo), hace al metal susceptible del ataque nucleofílico espontáneo. Durante la síntesis de los sólidos anteriores con TiO₂ el modo de lograr la solución de este último en la matriz de sílice fue el control de la gelificación mediante la prehidrólisis del TEOS (velocidad de hidrólisis muy lenta en comparación del tetraisopropóxido de Ti) y la adición del alcóxido más reactivo a temperatura por debajo de los 20°C para prevenir la precipitación y por ende de fases segregadas de TiO₂. Otra forma de bajar la reactividad de los compuestos precursores en la síntesis química de soluciones sólidas es protegiendo el átomo central del alcóxido del ataque de las especies nucleófilas mediante cambios en la coordinación del metal, o bien utilizando compuestos menos activos como fuente del catión.

4.3.-MATERIALES ZrO₂-SiO₂

En el caso de la síntesis del sistema ZrO_2-SiO_2 , se utilizó acetato de Zr, pues es bien sabido (Sánchez et al.) que cuando a un sistema de reacción formado por alcóxidos se le agrega ácido acético se evita la precipitación y se alarga el tiempo de gelificación permitiendo obtener verdaderos geles.

Materiales a base de circonia-sílice en diferentes concentraciones 1.3, 4 y 6.7% en peso, fueron preparados utilizando como fuente de los cationes TEOS (Aldrich, 99.9%) acetato de circonio (Baker, 99.9%) en medio ácido (HCl Baker 36%), agua deionizada y etanol absoluto. Una mezcla de 36.8 ml de TEOS, 10 ml de HCl y 50 ml de etanol fueron puestos a reflujar en agitación homogénea agregándose a continuación una solución acuosa de 0.293 g del acetato (relación molar agua/alcóxido = 8) gota a gota. Después de 5 horas, la gelificación es completa obteniéndose un gel transparente, el cual es secado a $60^\circ C$ por 24 hrs.

Las diferentes muestras a las concentraciones ya mencionadas fueron preparadas de manera similar ajustando las cantidades de los precursores y manteniendo una relación molar agua/TEOS = 8. De igual manera los sólidos obtenidos en medio básico fueron preparados ajustando el pH a 9 con hidróxido de amonio (Baker al 33%). los geles así preparados fueron secados de igual manera que los preparados en medio ácido. Las muestras fueron sulfatadas permitiendo el contacto con una solución de ácido sulfúrico a razón de 5 ml de H_2SO_4 1N por cada gramo del material, filtradas, secadas ($60^\circ C$) y calcinadas ($600^\circ C$) en flujo de aire extraseco.

4.4-ESPECTROSCOPIA UV-VIS. (REFLECTANCIA DIFUSA).- Los análisis espectroscópicos durante el proceso de gelificación de los soles fueron realizados en celdas de cuarzo, utilizando como referencia una mezcla agua-alcohol-ácido ó base en las mismas proporciones que la mezcla de reacción, en un espectrofotómetro CARY-17-D de VARIAN con esfera de integración acoplada. Los sólidos fueron analizados sin tratamiento alguno utilizando placas de sulfato de bario para obtener la línea base.

4.5.-ESPECTROSCOPIA FTIR.- Muestras frescas fueron analizadas en el medio infrarrojo llevando a cabo la calcinación “in situ” hasta 500°C en vacío, con el propósito de investigar el comportamiento de las bandas estructurales de los sólidos.

Las muestras secadas a 60°C por 24 horas fueron diluidas en KBr (\cong 2% en peso) y pastilladas aplicando alrededor de 5 toneladas de presión. La pastilla se monta en una celda de vidrio pyrex acoplada a una línea de vacío, equipada con ventanas de CsI y termopares para controlar la temperatura. Los espectros son tomados a diferentes temperaturas desde temperatura ambiente (25°C), hasta 500°C.

ADSORCION DE PIRIDINA.

Los análisis para la determinación de sitios ácidos Brønsted y/o Lewis fueron hechos por adsorción-desorción de piridina en muestras calcinadas con y sin iones sulfato, autoportadas, cuyo peso es alrededor de 0.015g.

Las muestras así preparadas son montadas en un portamuestras de acero inoxidable y colocadas en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF_2 acoplada a una línea de vacío. Un pretratamiento es necesario en las muestras para desorber el agua que hidrata la muestra.

Tomando en cuenta que en condiciones de presión de 1×10^{-6} a 200°C el agua físisorbida ha sido evacuada, mientras que el agua quimisorbida puede ser eyectada antes de los 400°C, en general, los tratamientos se llevan a cabo a 400°C y el tiempo de tratamiento depende de la evolución de la banda ancha e intensa observada a 3400 cm^{-1} , la cual al ser removida permite observar en el espectro IR los grupos OHs estructurales del material.

Después del tratamiento, la adsorción de piridina es llevada a cabo a temperatura ambiente desde un saturador, por arrastre con N_2 , a razón de 2 l por hora durante 30 minutos. El exceso es extraído aplicando vacío por 30 minutos para a continuación efectuar la termodesorción hasta los 500°C. La región del espectro entre $1700\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ (vibración del anillo aromático de la piridina) es analizado. La absorbancia integrada de las bandas es graficada contra la temperatura.

ADSORCION DE BENCENO DEUTERADO (C₆D₆).

Las muestras preparadas como pastillas autosoportadas, colocadas en la celda de vidrio y tratadas como ya ha sido señalado anteriormente, son puestas en una atmósfera de deuterobenceno a temperatura ambiente (un capilar de vidrio es roto en el momento adecuado) y los espectros son obtenidos a diferentes temperaturas analizándose principalmente la región por arriba de 3000 cm⁻¹ donde vibran los enlaces O-H, las vibraciones de alargamiento C-H, y sus respectivas vibraciones asignadas a estos grupos donde átomos de hidrógeno han sido substituidos por deuterio (3000-2000 cm⁻¹).

4.6.-DETERMINACION DE FUERZA ÁCIDA POR EL MÉTODO HAMMET.

Este método permite determinar la fuerza ácida superficial de materiales sólidos utilizando bases débiles como indicadores, cuyo vire de color relaciona el pK_a de los mismos con la función H₀ de acuerdo a la siguiente ecuación: $H_0 = pK_a + \log [B]/[BH^+]$ donde el cociente representa las concentraciones de la base neutra (indicador B) y su ácido conjugado (BH⁺).

La ecuación anterior es válida para aquellas muestra que presentan sitios tipo Brönsted y una transferencia protónica se lleva a cabo. Cuando en la reacción intervienen pares electrónicos (sitios tipo Lewis) y se lleva cabo un ataque nucleofílico desde el adsorbato hacia la superficie del material, entonces se tiene la siguiente relación: $H_0 = pK_a + \log [B]/[BA]$.

PROCEDIMIENTO.

Dos gramos de la muestra son molidos en mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo, el cual es distribuido en viales con sello hermético en partes iguales. Los viales son colocados en una línea de vacío y llevados a 200°C por 3 horas para evacuar la humedad de la muestra.

Al finalizar el tratamiento, se lleva el sistema a temperatura ambiente y se quita el vacío con nitrógeno extraseco (Infra) para inyectar a cada vial 2-3 ml de benceno

(previamente secado y mantenido en condiciones anhidras) adicionando a cada vial 2-3 gotas del indicador adecuado.

Los viales son dejados en agitación homogénea durante dos horas para permitir la evolución del color. Se observan los cambios de coloración desarrollados anotándose los indicadores que han reaccionado. Se utilizan indicadores, y benceno de ALDRICH CHEMICAL.

4.7.-TERMODESORCION PROGRAMADA DE AMONIACO.-

La desorción térmica de moléculas básicas de la superficie de los materiales ha sido un método simple, ampliamente usado para medir la acidez total de los materiales. El experimento consiste de la adsorción de la molécula prueba en el sólido de interés mientras se barre la superficie con un flujo de gas inerte aplicando una rampa de temperatura lineal y un detector que mide la cantidad de base desorbida durante el proceso.

La medición cuantitativa de la cantidad de base desorbida y la temperatura a la cual ocurre la desorción da información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas del material.

La temperatura máxima de la banda de desorción esta relacionada a la fuerza de los sitios (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva indica la cantidad de sitios presentes. (acidez extrínseca).

La molécula prueba más usada en los experimentos de TPD es el amoniaco. Debido a sus características (base fuerte, tamaño pequeño etc.) es capaz de reaccionar con todo tipo de sitios (fuertes y débiles) y aún aquellos de alto impedimento estérico. Los análisis fueron efectuados en un equipo ALTAMIRA AMI-3 con detector de conductividad térmica y utilizando una mezcla calibrada de NH_3 /Helio al 20 % (v/v) LINDE y como gas de arrastre He (UHP LINDE).

En algunas ocasiones es necesario utilizar otro tipo de detectores en los análisis por termodesorción programada de amoniaco puesto que los detectores de

conductividad térmica no son capaces de discernir entre la diferente naturaleza de las moléculas desorbidas lo cual lleva a resultados erróneos.

Otra alternativa en los estudios por TPD es utilizar una celda con una sustancia ácida normalizada, capaz de atrapar eficientemente el amoníaco desorbido y mediante mediciones de conductimetría determinar la cantidad de amoníaco atrapado. En algunas ocasiones, el alto grado de hidroxilación de los materiales bajo análisis y su presencia aún después de ser estabilizados mediante los procedimientos térmicos adecuados, pueden generar señales espurias durante la determinación de la acidez total debida ala deshidroxilación a altas temperaturas.

4.8.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).-Los análisis de difracción de rayos fueron llevados a cabo con un equipo SIEMENS D500, controlado por un sistema DIFFRAC/AT, utilizando la radiación $K_{\alpha 1}$ del Cu y monocromador de grafito.

4.9.- ANALISIS TERMICO.-Los análisis DTA-TGA fueron obtenidos en un equipo Shimadzu DT-30. Las muestras frescas se colocaron en portamuestras de Pt llevándose a cabo un barrido de temperatura ambiente a 1000°C en flujo de N_2 seco (10 ml/s) a una velocidad de 20°C/min.

TABLA 4.1.-Nomenclatura de las muestras del sistema circonia-silíce (% en peso de ZrO₂) preparadas bajo diversas condiciones.

MUESTRA	ZrO ₂	pH	CLAVE	SULFATADA	CLAVE
1	1.7%	3	ZS-pH3-1.7	H ₂ SO ₄ 1N	ZS-pH3-1.7SO ₄
2	4.0%	3	ZS-pH3-4	H ₂ SO ₄ 1N	ZS-pH3-4SO ₄
3	6.7%	3	ZS-pH3-6.7	H ₂ SO ₄ 1N	ZS-pH3-6.7SO ₄
4	1.7%	9	ZS-pH9-1.7	H ₂ SO ₄ 1N	ZS-pH9-1.7SO ₄
5	4.0%	9	ZS-pH9-4	H ₂ SO ₄ 1N	ZS-pH9-4SO ₄
6	6.7%	9	ZS-pH9 6.7	H ₂ SO ₄ 1N	ZS-pH9 6.7SO ₄

TABLA 4.2.-Nomenclatura de las muestras del sistema titania-silíce (% peso de TiO₂) preparadas bajo diversas condiciones de síntesis.

MUESTRA	TiO ₂	pH	CLAVE	SULFATADA	CLAVE
1	1.7%	2	TS-pH3-1.7	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1N	TS-pH3-1.7SO ₄
2	4.0%	2	TS-pH3-4	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1N	TS-pH3-4SO ₄
3	6.7%	2	TS-pH3-6.7	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1N	TS-pH3-6.7SO ₄
4	1.7%	9	TS-pH9-1.7	H ₂ SO ₄ 1N	TS-pH9-1.7SO ₄
5	4.0%	9	TS-pH9-4	H ₂ SO ₄ 1N	TS-pH9-4SO ₄
6	6.7%	9	TS-pH9 6.7	H ₂ SO ₄ 1N	TS-pH9 6.7SO ₄
7	1.7%	SULFATADAS CON H ₂ SO ₄ CONC. IN SITU			TS-1.3 S
8	4.0%	SULFATADAS CON H ₂ SO ₄ CONC. IN SITU			TS-4.0-S
9	6.7%	SULFATADAS CON H ₂ SO ₄ CONC. IN SITU			TS-6.7-S

CAPITULO 5

SISTEMA $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$



CAPITULO 5

5.1.-SISTEMA $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

ESPECTROSCOPIA UV-VIS (REFLECTANCIA DIFUSA)

Las Figuras 5.1 y 5.2 muestran la evolución del proceso sol-gel. Los espectros fueron obtenidos durante el procedimiento sol-gel desde la mezcla de reacción inicial (prehidrólisis del TEOS). Se observa en todos los casos sólo una banda de gran intensidad a 280 nm que permanece aún cuando la hidrólisis ha concluido.

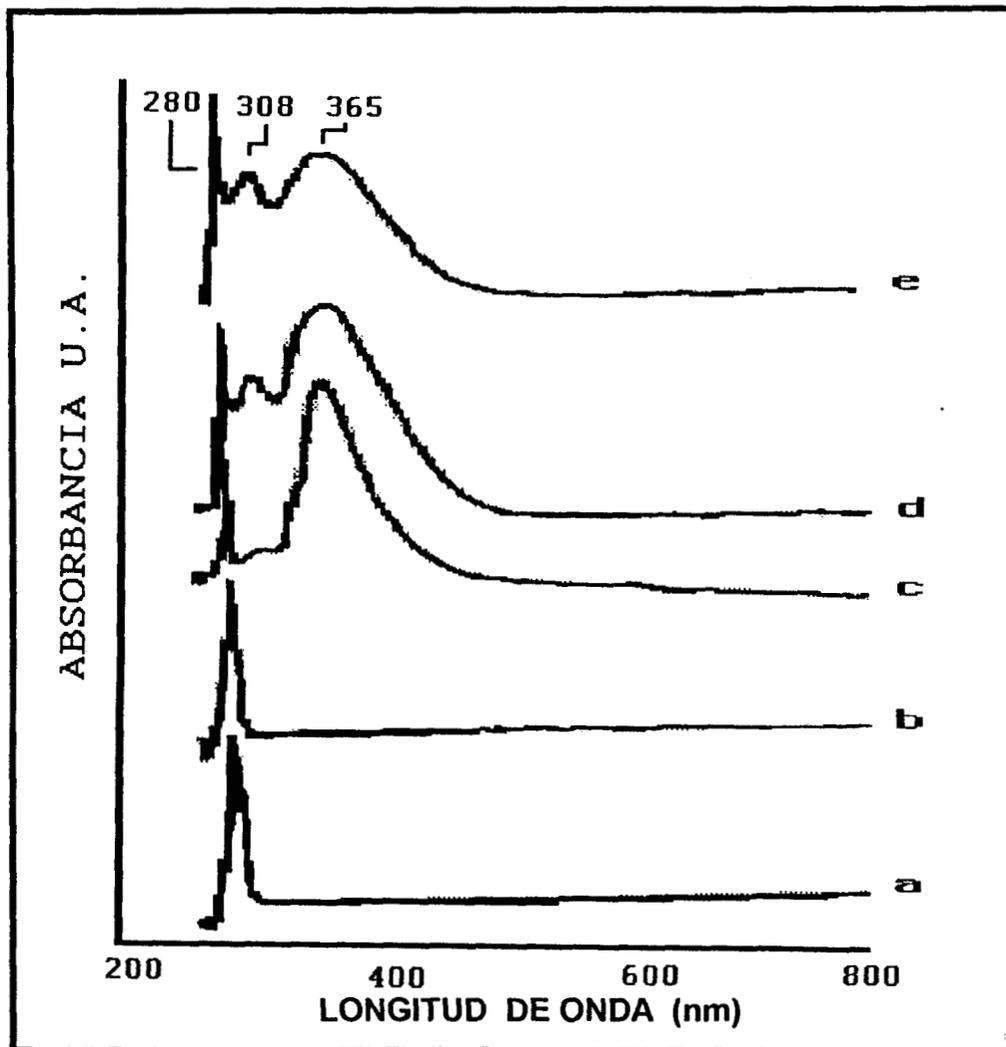


Figura 5.1.- Espectros UV-VIS R.D. de la mezcla de reacción del sistema $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. a) TEOS después de 3 h de reacción, b) TEOS + TIPT, c) TEOS+TIPT a las 4 h de reacción, d) Mezcla después de 5 h y e) TEOS+TIPT a las 5.5 h.

Esta banda ha sido atribuida a la transferencia de carga entre el silicio y los átomos de oxígeno cercanos en los tetraedros de la sílice (5.1). Durante la adición del TISOP (tetraisopropóxido de titanio), una coloración intensa del sol es generada en la mezcla de la reacción (naranja intenso que depende de la temperatura de adición y del pH del medio). A la par de esta coloración, los espectros de UV-Vis, presentan una banda de gran intensidad a 365 nm, debida a la generación de las especies O-Si-O-Ti(OH)_x.

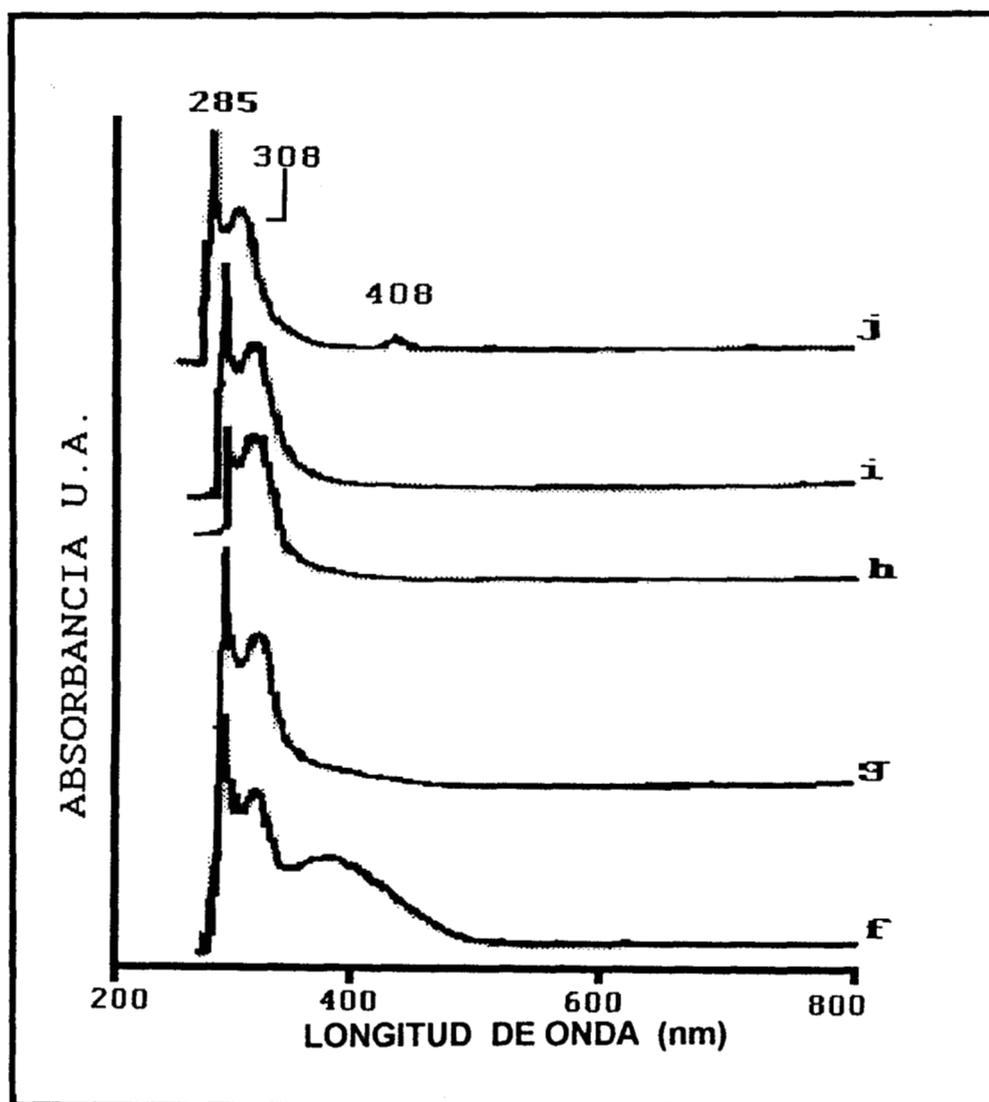


Figura 5.2.- Espectros UV-VIS R.D. del sistema de reacción TiO₂-SiO₂. f) TEOS+TIPT después de 6 h de la adición, g) 7 h de reacción, h) 10 h, i) 12 horas y j) 16 horas cuando la gelificación esta completa.

Tanto la coloración del sol como la banda a 365 nm desaparecen conforme avanza la reacción de condensación de manera que en el punto de gelificación, la banda ha desaparecido por completo obteniéndose un gel cristalino transparente con una débil tonalidad amarillenta. Una nueva banda se hace presente en el espectro a 308 nm. Esta banda incrementa su intensidad conforme desaparece la coloración del sol, de manera que alcanza el máximo cuando la coloración alcanza el mínimo y se asigna a los cambios en la esfera de coordinación del titanio. Los grupos hidroxilo producto de la rápida hidrólisis del titanio saturan la esfera de coordinación del titanio y este adopta una simetría octaédrica, en contraste con el alcóxido donde el radical alcoxi (isopropóxido) con alto impedimento estérico lo obliga a permanecer en simetría tetraédrica (5.2).

Una banda adicional se observa a 408 nm, la cual aparece cuando la concentración de grupos -OH aumenta en el sol. Este comportamiento está asociado a los cambios del catión. Cuando el titanio es incorporado a la red de la sílice, altera su esfera de coordinación de 6→4, y permanece en esa forma hasta que la condensación ha finalizado. Figura 5.3.

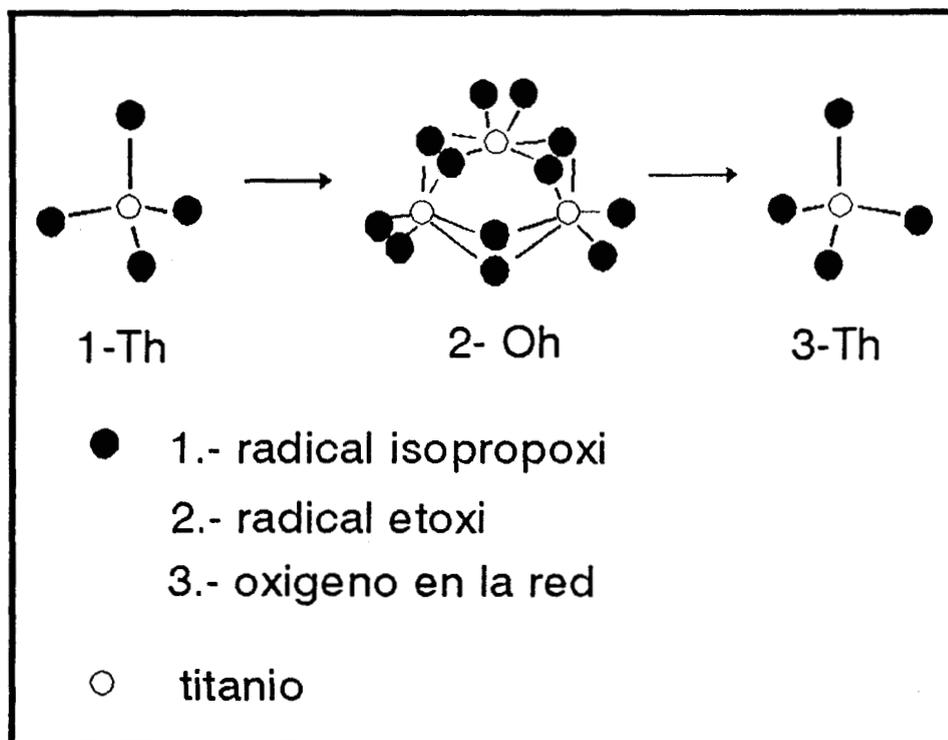


Figura 5.3.- Diferentes simetrías del titanio.

- Las muestras frescas y las calcinadas fueron estudiadas: Las bandas intensas desarrolladas durante las etapas de la hidrólisis y condensación (285 y 310 nm) se funden en una sola banda ancha de gran absorbancia situada entre 310 y 320 nm (figura 5.4). Este resultado puede ser interpretado como la mezcla íntima de las dos fases presentes que ha formado una solución sólida.

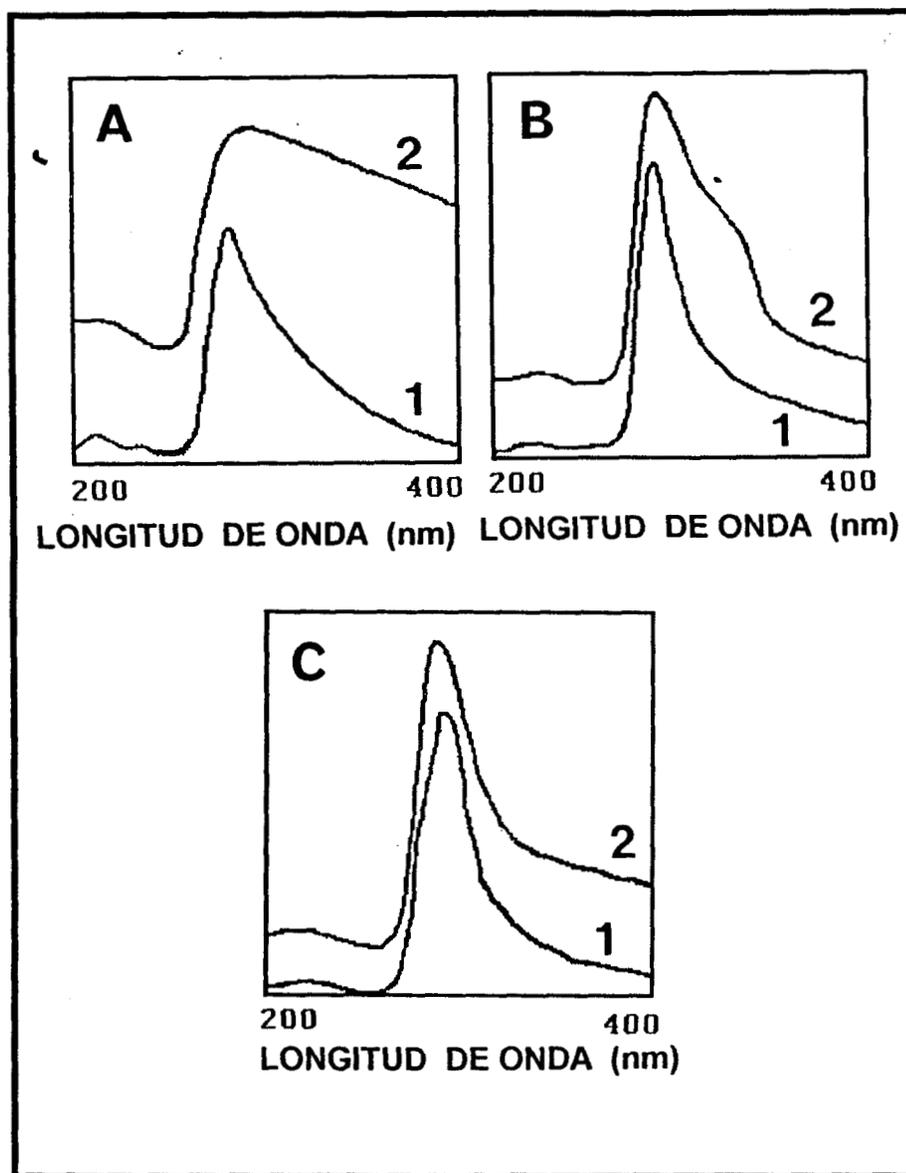


Figura 5.4.-Espectros UV-VIS de 200-400 nm de muestras frescas (1) y calcinadas en aire a 450°C (2). A) Muestras preparadas a pH 2 al 1.7% de TiO₂, B) Muestras al 4% y C) muestras sintetizadas con el 6.7% de titania.

Esta banda se desplaza hacia la región de baja energía y se ensancha cuando la muestra es calcinada a 450°C. Este efecto no depende del pH de la síntesis ni de los tratamientos térmicos pero si de la concentración del ión titanio dentro de la red del material. El desplazamiento de esta banda puede ser explicado en función del número de iones substituyentes de átomos de Ti en la red durante los procesos de postgelificación y los cambios en esta señal deben ser atribuidos a los defectos provocados en la red de la sílice por la segregación de átomos de Ti

La composición elemental de los geles es muy cercana a la composición nominal de las soluciones precursoras (tabla 5.1). Todos los geles fueron sulfatados y calcinados a 450°C presentando una gran cantidad de azufre, independientemente del método de sulfatación usado. La cantidad de azufre retenida no varía grandemente utilizando uno u otro precursor. (ac. sulfúrico o sulfato de amonio).

**TABLA 5.1-Análisis químico de las muestras
TiO₂-SiO sulfatadas.**

MUESTRAS	Perdida en peso a 1000° C	% DE AZUFRE	% DE TITANIO
TSpH9-1.7SO ₄	22.9	3.28	0.64
TSpH9-4SO ₄	19.2	2.18	2.61
TSpH9-6.7SO ₄	16.4	1.24	3.44
TSpH3-1.7SO ₄	14.3	1.41	0.68
TSpH3-4SO ₄	26.7	5.01	1.8
TSpH3-6.7SO ₄	16.7	3	3.1
TSpH3-1.7S *	28.6	2.44	0.59
TSpH3-4S*	26.9	2.37	1.85
TSpH3-6.7S*	31.7	3.58	2.9

***Muestras sulfatadas "in situ" durante la síntesis
En todos los casos el % es en peso.**

Debe ser mencionado que independientemente del agente sulfatante utilizado tanto en las muestras sintetizadas en medio ácido o básico, durante la calcinación de las muestras se observa la eliminación del exceso de H₂SO₄ o sulfato de amonio no retenido en el material. La cantidad de azufre varía en función del contenido de titanio en las

muestras sulfatadas con ácido sulfúrico, probablemente debido a que el mecanismo de anclaje del ión sulfato necesita de grupos hidroxilos terminales. Las muestras sulfatadas con sulfato de amonio no siguen esta tendencia y probablemente deben colocarse en los poros del material.

La sulfatación "in situ" con ácido sulfúrico proporciona muestras con contenido similar de iones sulfato. Son también estas muestras las que tienen mayor acidez (tanto en número como en fuerza). Aparentemente, en este caso, los iones sulfato son capaces de comportarse como especies substituyentes en la estructura reticular del sólido y que migra a la superficie durante la estabilización térmica del material.

5.2-ESTUDIO ESPECTROSCOPICO POR FTIR.

Los espectros de infrarrojo de las muestras frescas y calcinadas son reportados. La banda más intensa del espectro, asignada a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O en los tetraedros internos de la sílice, sufre un corrimiento hacia menores números de onda conforme aumenta la cantidad de titanio en los materiales.

El dióxido de silicio puro, obtenido por vía sol-gel a partir de tetraetilortosilicato (TEOS), presenta el máximo de la banda más intensa del espectro a 1094 cm^{-1} con un hombro ancho a 1190 cm^{-1} asignados a las vibraciones asimétricas y simétricas de los enlaces siloxano (O-Si-O), mientras que el máximo de intensidad en los espectros de las muestras con titanio se presenta entre 1082 cm^{-1} y 1078 cm^{-1} en las muestras con 1.7 y 6.7% de titanio respectivamente.

Schraml-Marth et al. (5.3) han atribuido estos desplazamientos a la substitución de átomos de silicio por iones Ti^{4+} con coordinación tetraédrica dentro de la red, ocasionando la distorsión de los tetraedros de sílice y un debilitamiento en la estructura reticular del sólido. La banda con intensidad variable entre $935\text{-}947\text{ cm}^{-1}$ puede ser asignada a puentes Si-O-Ti. Independientemente, los grupos de trabajo de Mizuno Schraml-Marth y M. Aizawa (5.3-5.5) han preparado mezclas en todos los rangos de concentración de estos óxidos y reportan que en las muestras con alto contenido de Ti se observa una evolución en la intensidad de esta banda que verifica la asignación de la señal a esta frecuencia.

La frecuencia de vibración y su intensidad están relacionadas con el grado de incorporación de los iones de titanio tetraédrico en la sílice. La sílice pura, amorfa presenta diversos grados de hidroxilación superficial de acuerdo al método de preparación del material y a su historia térmica. Normalmente la banda asociada con los enlaces Si-O de los grupos silanoles se encuentra situada a 980 cm^{-1} y se debe a la vibración de alargamiento del enlace Si-OH (5.6, 5.7). Esta banda es muy sensible a los tratamientos térmicos pero todavía es observada a los $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El trabajo reportado por J.R.Sohn y H.J.Jang (5.8), quienes presentan una correlación entre esta señal, su desplazamiento hacia menores frecuencias, la acidez y la actividad catalítica de reacciones test propias para materiales sólidos, en una serie de catalizadores que recorre todo el rango de concentraciones del sistema titania-sílice, sugieren que esta banda debe ser asignada a vibraciones de alargamiento de los enlaces Si-OH, cuyo desplazamiento es provocado por la presencia de los iones titanio que polarizan el enlace, vuelven lábil el protón y generan mayor acidez tipo Brönsted. (Tabla 5.2). La figura 5.5 presenta las dos diferentes formas de vibración: 1) vibración del enlace del grupo silanol y 2) vibración del puente titanosiloxano.

TABLA 5.2 -Catalizadores $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, algunas de sus propiedades fisico-química y su actividad catalítica en dos reacciones test. (tomada de la referencia 5.8).

Catalizador	Area superficial m^2/g	Acidez $\mu\text{eq}/\text{m}^2$	Frecuencia (cm^{-1})	Actividad Catalítica **	
				Dealquilación de Cumeno	Deshidratación de 2-propanol
SiO_2	361.9	0	974	0	0
10- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	550.7	0.58	968	57	400
17- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	518.6	0.73	964	65	503
23- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	487.0	0.81	962	73	587
37- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	485.9	1.24	960	93	652
53- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	372.7	2.15	956	182	821
73- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	338.5	3.55	939	449	1503
87- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	156.1	3.20	925	436	653
92- $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	134.5	2.97	---	379	364
TiO_2	96.6	1.31	---	114	83

** Actividad catalítica $\times 10^{-3}\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$

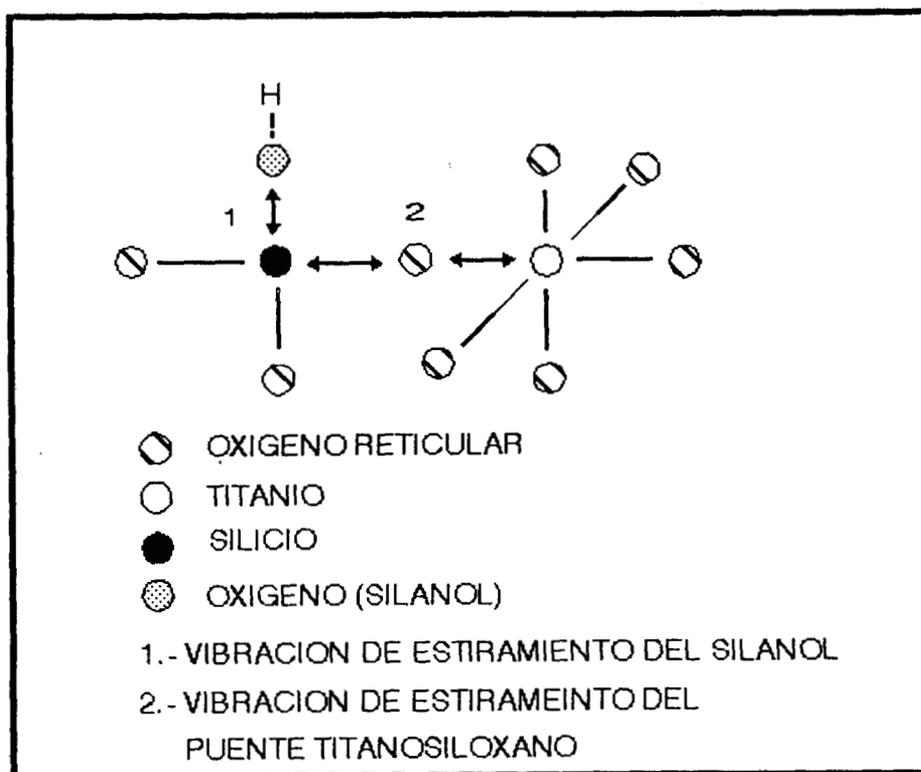


Figura 5.5 .-Modos de vibración del grupo hidroxilo y el puente titanio-oxígeno-silicio en titanosilicatos.

Una banda de mediana intensidad puede ser observada en todos los espectros a 800 cm^{-1} generada por las vibraciones simétricas de los puentes Si-O-Si en los materiales silíceos, mientras que una banda de mediana intensidad se manifiesta a 430 cm^{-1} y es asignada por Brinker (5.6) a modos simétricos de vibración de los anillos de la sílice. En estos, los oxígenos de los puentes de los siloxanos sufren desplazamientos y sus vibraciones están relacionadas a la red, provocando ensanchamiento de las bandas durante los calentamientos y corresponden a varias distribuciones de los enlaces Si-O-Si y los ángulos O-Si-O respectivamente.

Con respecto a la influencia de la prehidrólisis, valores similares fueron obtenidos con ambas preparaciones a las mismas cantidades de Ti. La posición de esta banda no es afectada por el pH de gelificación. Un corrimiento de la banda puede ser observado como una función del contenido de titanio. Recientemente Camblor et al. (5.9) asignaron esta señal a la vibración de alargamiento de un grupo Si-O⁻ donde H⁺, (C₂H₅)₄N⁺ o Na⁺ pueden actuar como contracción. En el presente caso, ya que esta banda se ha

desplazado y ha aumentado su intensidad después de la adición de Ti, se considera más adecuado asignarla a vibraciones de enlaces titanosiloxanos (Si-O-Ti).

Los espectros en la región de los grupos oxihidrilos, reportados en la Figura 5.6 para catalizadores calcinados a 450° C, presentan un pico a 3725 cm^{-1} y un hombro intenso entre 3690 y 3600 cm^{-1} que se ensancha hacia menores números de onda previamente asignados a vibraciones de alargamiento de los enlaces O-H unidos a Si y Ti respectivamente (5.10, 5.11).

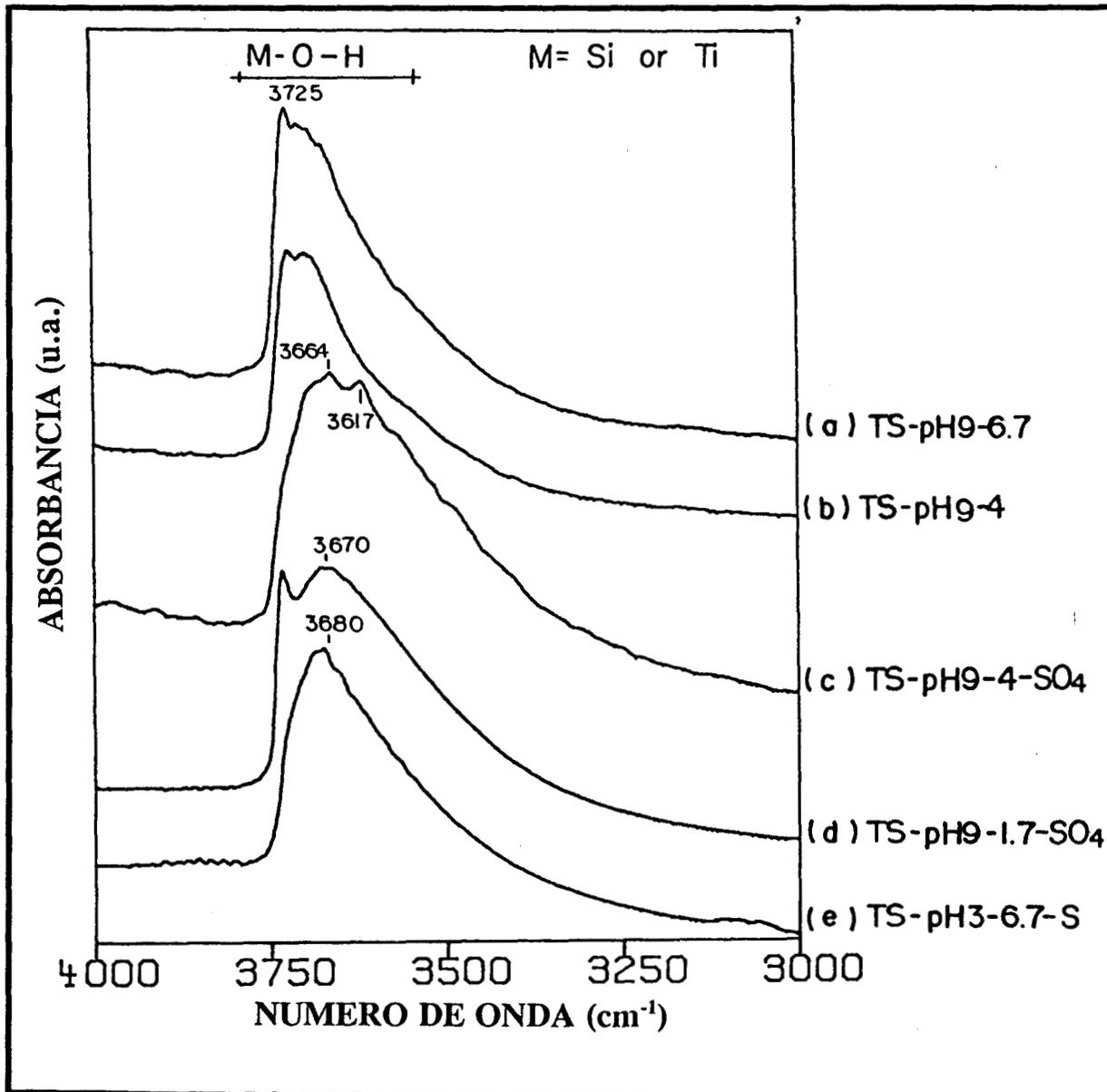


Figura 5.6 .- Espectros FTIR en la zona de los grupos hidroxilo.

En esta misma Figura, puede ser notado que en las muestras con mayor contenido de Ti y además sulfatadas (TS-pH9-4.SO₄, y TS-pH 3-6.7-S), los OHs de mayor energía asignados a la sílice sufren desplazamientos a menor frecuencia, probablemente por la interacción de los mismos con los iones sulfato debilitando los enlaces O-H. Esto se refleja en el comportamiento ácido de los materiales, principalmente en el incremento de sitios tipo Brönsted.

La adición de vapor de D₂O a temperatura ambiente en muestras no sulfatadas, por arrastre de nitrógeno, provoca un intercambio D→H manifestándose por la aparición de una banda a 2740 cm⁻¹, asignada a una vibración de alargamiento de los enlaces O-D (Figura 5.7). Tomando en cuenta la relación de intercambio isotópico reportado por Kazanski (5.12) para los grupos silanoles (SiO-H) y especies puentes en zeolitas, estas especies O-D formadas corresponden a enlaces O-H vibrando a 3740 cm⁻¹, esto es, silanoles (SiO-H) perturbados por iones titanio vecinos como ha sido apuntado por Mizuno et al.(5.4).

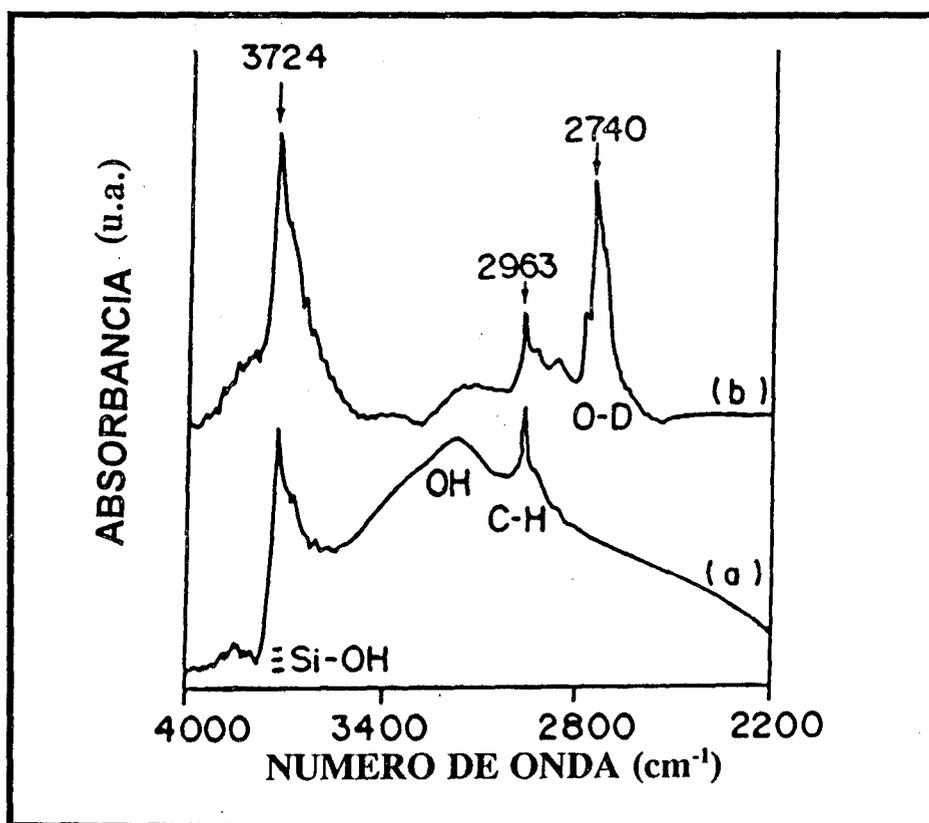


Figura 5.7.-Espectros FTIR. a) normal, b) intercambiada con deuterio.

Los espectros de las muestras preparadas a diferentes pHs y concentraciones son mostrados en la Figura 5.8a presentando los enlaces siloxanos (1082 cm^{-1}) y el corrimiento de estos por la presencia del titanio que forma puentes titanosiloxanos.

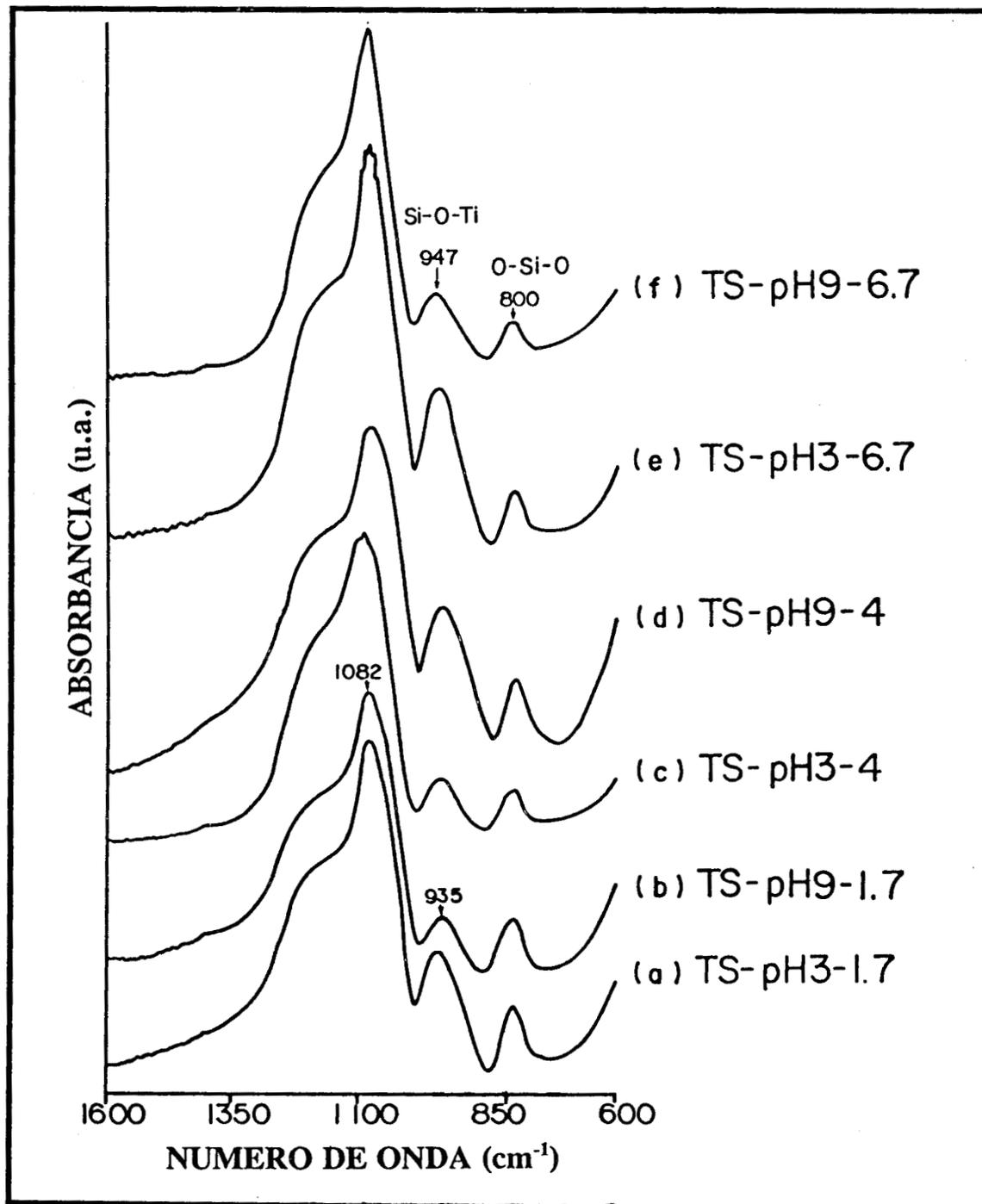


Figura 5.8a.- Espectros FTIR. Muestras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en diferentes concentraciones.

El espectro de la muestra gelificada a pH 9, que contiene 6.7 % de Ti y sulfatada con ácido sulfúrico, presenta una pequeña señal a 1393 cm^{-1} atribuida a iones sulfato aislados que poseen un alto carácter covalente (5.13 - 5.15).

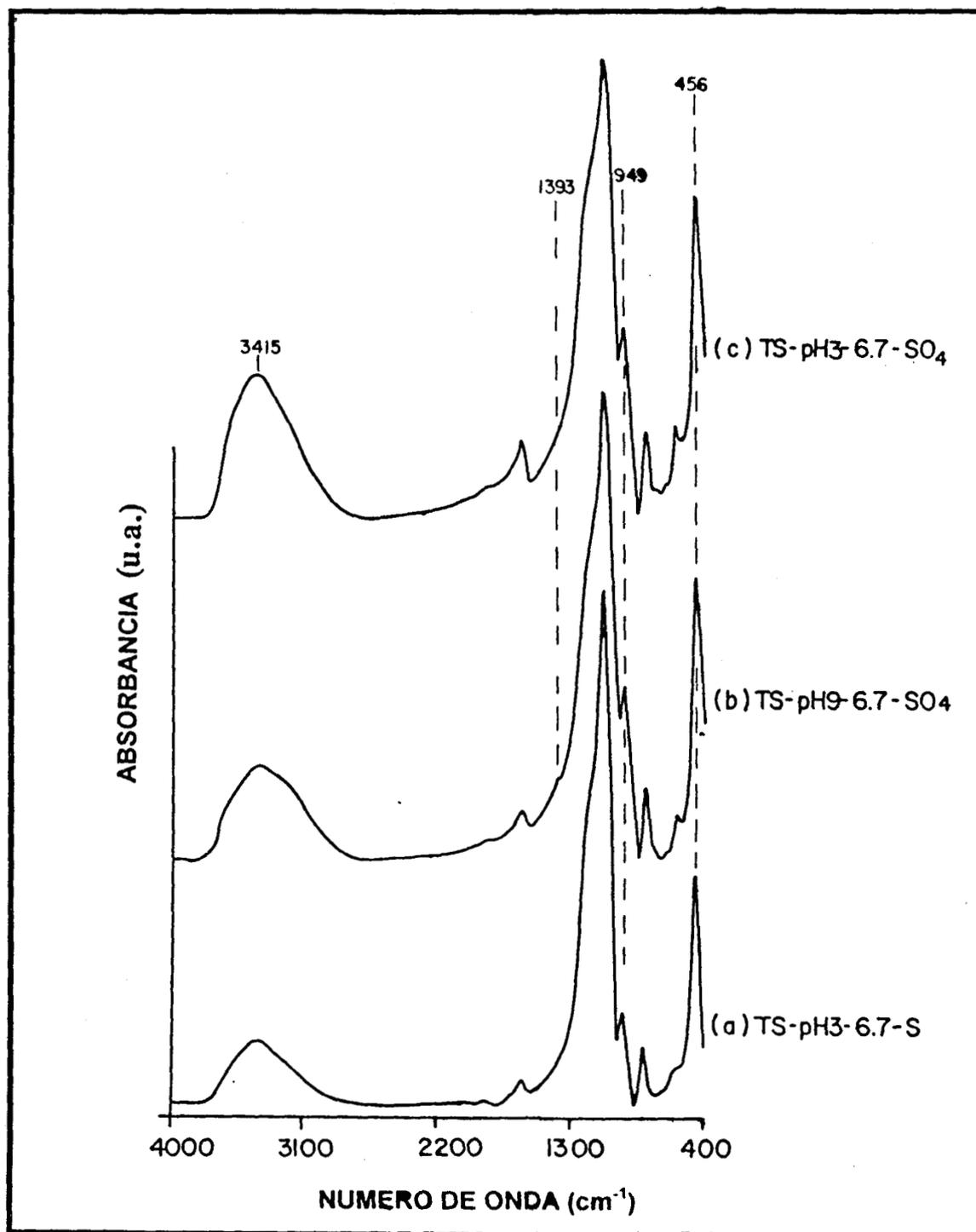


Figura 5.8b.-Espectros FTIR de muestras $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ al 6.7% sulfatadas.

Después de la sulfatación, la banda a 951 cm^{-1} (vibración Si-O-Ti) es retenida en las tres series de muestras pero sufre disminución en la intensidad como puede ser apreciado en las muestras calcinadas en flujo de aire (Figura 5.9). La intensidad de estas señales es mayor cuando el material es calcinado en flujo de aire, que cuando la calcinación es llevada a cabo en condiciones estáticas y vacío, donde es probable que ocurra la hidrólisis de los enlaces titanosiloxano por auto-evaporación (self-steaming) y por consiguiente un empobrecimiento de iones Ti^{4+} .

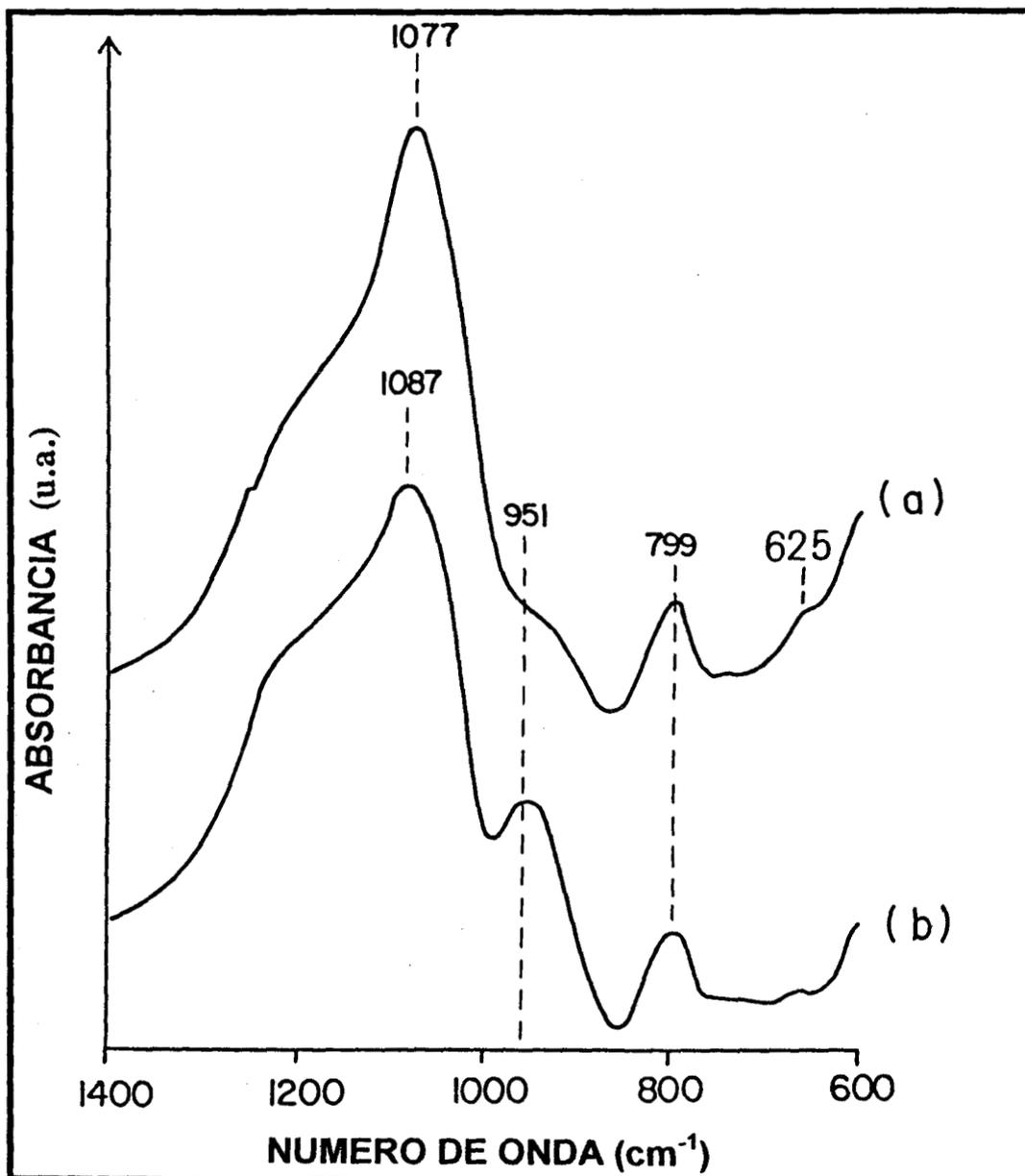


Figura 5.9.- Espectros FTIR de una muestra de Titanosilicato: a) Calcinada en vacío y b).- Calcinada en flujo de aire.

En los demás sólidos de esta serie con concentraciones de 1.7 y 4% sintetizados a pH 9, las vibraciones asociadas a la presencia de los grupos sulfato en el espectro de infrarrojo, fueron investigadas mediante la substracción del espectro de la muestra original menos el espectro de la muestra sulfatada. La vibración del enlace S=O a 1393 cm^{-1} puede ser fácilmente observada. (Figura 5.10). Todos estos análisis por FTIR fueron llevados a cabo utilizando KBr como diluyente. Las muestras autoportadas utilizadas para la adsorción de piridina presentan claramente la banda característica de los iones sulfato, sobre todo cuando las muestras son activadas térmicamente.

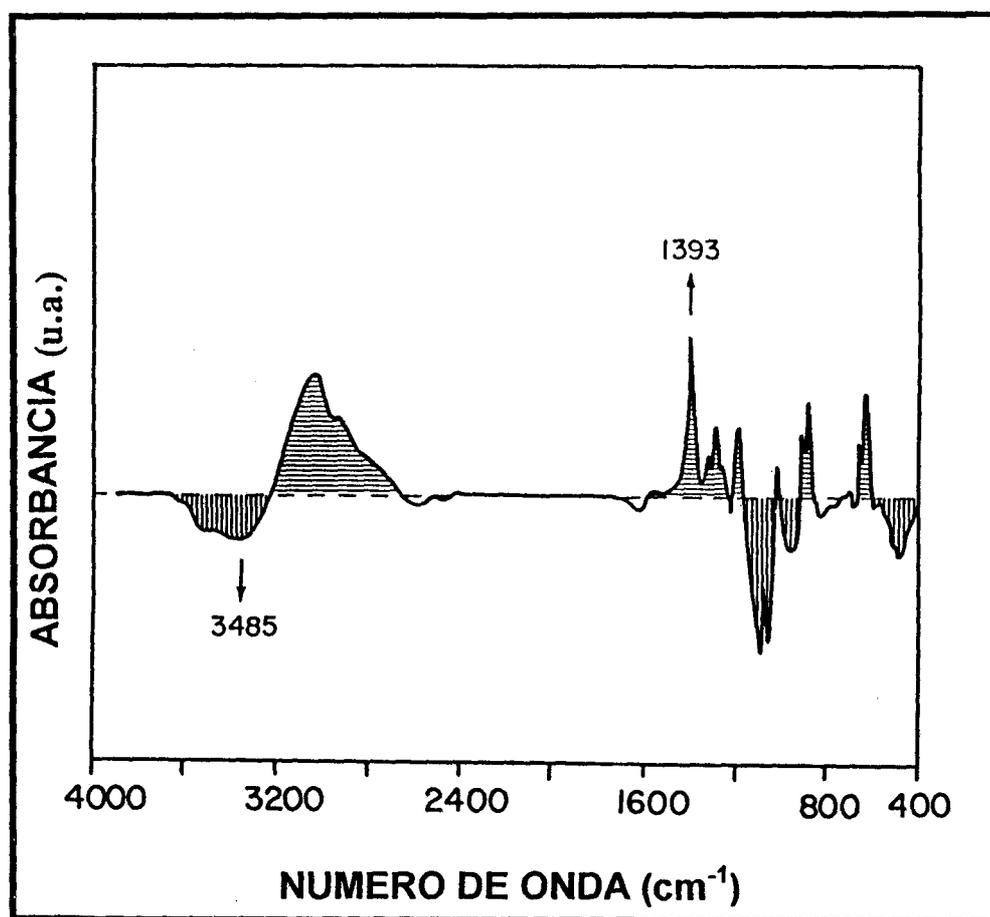


Figura 5.10.- Espectro FTIR que presenta la diferencia entre muestras con y sin iones sulfato.

La sulfatación de las muestras es hecha a expensas del hidrógeno unido a grupos hidroxilo que vibran en la región de 3480-3600 cm^{-1} . Un intercambio de estos OH por iones bisulfato (HSO_4^-) confirman estos resultados. Muestras preparadas por sulfatación

“in situ” y calcinadas a 450 C, presentan un desplazamiento de la banda que absorbe a 935 cm^{-1} hasta los 951 cm^{-1} .

FORMACION DE ENLACES DE HIDROGENO.- En este estudio, se utiliza una molécula test débilmente básica. El benceno, cuya basicidad se debe a la alta densidad electrónica del anillo aromático, ha sido usado por varios autores, como sugieren Kustov et al. (5.16). Los puentes de hidrógeno formados por interacción de protones ácidos con la alta densidad de carga negativa del anillo aromático (con características nucleofílica), causan un desplazamiento hacia menores energías en la frecuencia de vibración de los hidroxilos involucrados.

En el presente estudio se ha utilizado hexadeuterobenceno (C_6D_6) como la base y que además sirve también como reactivo de deutерación como se reporta en este trabajo.

Los desplazamientos observados para las diferentes muestras son comparados con aquellos reportados para catalizadores ácidos en la tabla 5.3

TABLA 5.4 - Frecuencias de estiramiento de varios tipos de hidroxilos y los corrimientos generados por su interacción con benceno.

TIPOS de GRUPOS OH_s	$\nu(\text{OH})$	$\Delta\nu(\text{OH})$
SiOH en SiO_2	3750 cm^{-1}	120-140*
ZrOH en ZrO_2 sulfatada	3640 “	200*
Si(OH)Al en zeolita HY	3640 “	280-320*
TiOH en TiO_2	-----	-----
TS-pH3-1.7% S “in situ”	3689 “	220**
TS-pH3-4% S “in situ”	3674 “	250**
TS-pH3-6.7% S “in situ”	3678 “	306**
TS-pH9-6.7% SO_4	3667 “	52**
TS-pH3-6.7% SO_4	3660 “	140**

* Datos reportados en la referencia 5.16

**Este trabajo.

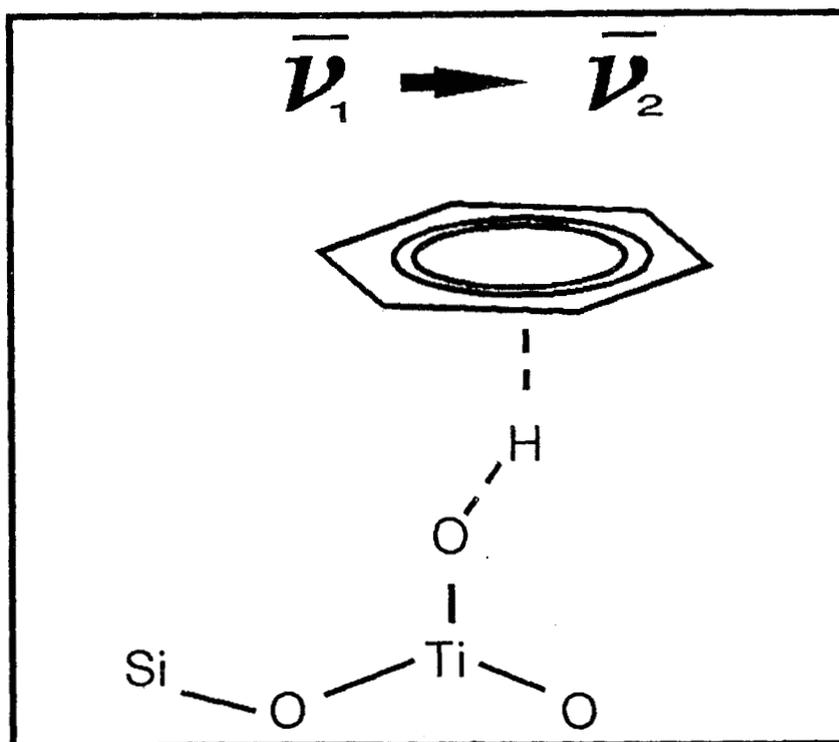


Figura 5.11.- Interacción de la molécula de benceno con sitios Brønsted

5.3-INTERCAMBIO ISOTÓPICO CON BENCENO.- La movilidad de los protones ha sido estudiada por intercambio isotópico con benceno. La protonación del benceno, inicialmente hexadeuterado, da como resultado la aparición de una señal a 3065 cm^{-1} típica de la vibración de alargamiento de los enlaces C-H del anillo bencénico.

En la región $2500\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ se observa una señal atribuida a grupos hidroxilo que han intercambiado el protón por su isótopo estable (deuterio).

Este intercambio tiene como consecuencia, la disminución respectiva de las bandas que se asignan a las vibraciones C-D y O-H (figura 5.12). Los grupos hidroxilo deuterados interaccionan vía puentes de hidrógeno y/o deuterio, con el anillo aromático del benceno de manera que sus bandas de absorción sufren un corrimiento hacia menores energías debidas al debilitamiento del enlace entre el oxígeno y el protón (deuteron). La temperatura a la cual ocurre este intercambio hidrógeno-deuterio, puede ser tomada como una medida de la fuerza ácida del sólido.

Significativas diferencias se presentan entre las diferentes muestras: Como regla general, las muestras originales son no ácidas bajo este criterio y muestran alta acidez (intercambio de OH por OD a 300° C) después de la sulfatación.

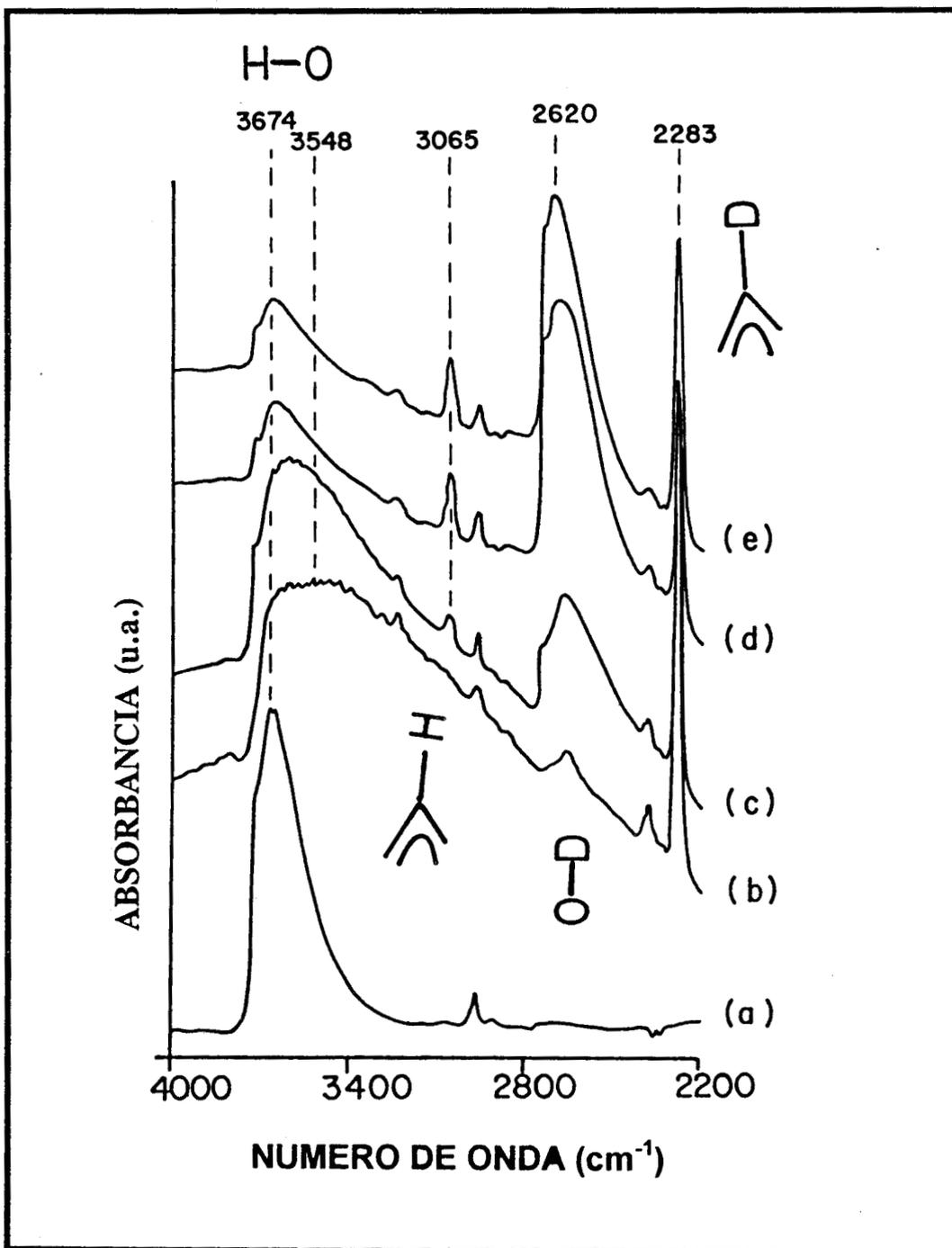


Figura 5.12.-Espectros FTIR de la muestra TiO₂-SiO₂-pH₂-4S a) antes del intercambio, b) intercambio con Deuterio a temperatura ambiente, c) 100°C, d) 200°C y e) espectro tomado a 300°C.

El gel preparado en presencia de iones sulfato muestra un comportamiento particular, ya que el intercambio de protones comienza a temperatura ambiente en la muestra TS-pH3-4-S (Figura 5.12) y a 300 °C en aquella con mayor contenido de titanio. Este comportamiento sugiere que la alta acidez está relacionada a los iones Ti^{4+} incorporados en la red de sílice.

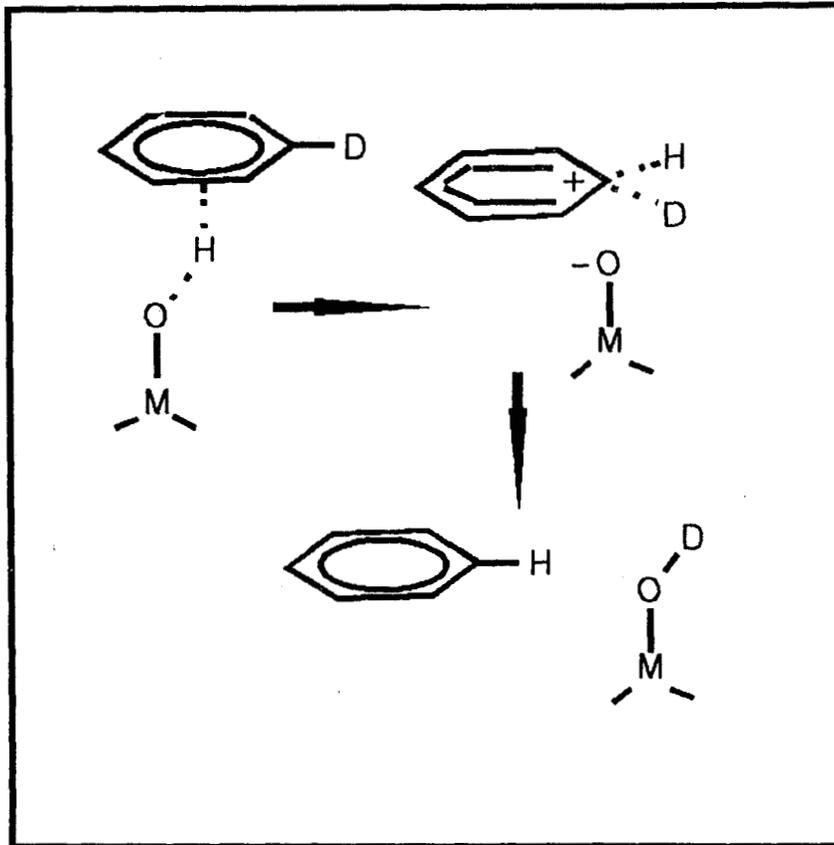


Figura 5.13.- Mecanismo del intercambio deuterio-hidrógeno en la interacción de sitios Brønsted y benceno deuterado.

5.4-ADSORCION DE PIRIDINA.

MUESTRAS NO SULFATADAS.

Si bien la piridina no es una base tan fuerte como el amoníaco (más comúnmente utilizado para medir la acidez total de materiales sólidos), la piridina es particularmente útil para distinguir los tipos de sitios presentes en la superficie de los mismos.

Las muestras constituidas por TiO_2-SiO_2 no sulfatadas, sintetizadas en medio ácido y básico, son analizadas encontrándose diferencias significativas entre ellas.

Los sólidos preparados en medio ácido con diferentes cantidades de titanio presentan las bandas más intensas en la región del espectro que se asigna a sitios que coordinan piridina (grupos hidroxilo no ácidos y verdaderos sitios Lewis) a 1445 cm^{-1} . Esta banda decae en intensidad rápidamente antes de los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, (piridina fisisorbida) permaneciendo por encima de esta temperatura la piridina quimisorbida (sitios Lewis verdaderos). En los espectros la banda aparece ahora alrededor de los 1450 cm^{-1} .

Una señal a mayor energía centrada a 1490 cm^{-1} esa relacionada a modos de vibración del anillo piridínico que involucra los dos tipos de sitios, contribuyendo en mayor grado la interacción tipo Brønsted. Esta señal solo está presente cuando la interacción adsorbato-adsorbente forma un enlace formal.

Una pequeña señal a 1545 cm^{-1} indica en estos espectros la presencia (aunque en pequeño número) de sitios Brønsted, asignado esta banda a la formación de iones piridinio por la transferencia de protones desde los grupos oxihidrilos ácidos del material a la base orgánica.

Hacia mayores números de onda, se encuentra una banda intensa a 1596 cm^{-1} con un pequeño hombro a 1576 cm^{-1} que desaparece rápidamente durante las primeras etapas de la termodesorción y se encuentra asignada a sitios Lewis débiles mientras que el doblete que se encuentra por encima de los 1600 cm^{-1} está relacionado con la presencia de sitios Lewis fuertes y sitios Brønsted (5.17).

En general todas las bandas desaparecen antes de los 500°C y puede ser observado que existe una correlación entre la intensidad de las señales y el incremento de titanio en las muestras. Figuras 5.14 A,B y C.

Los espectros de las muestras preparadas en medio básico (NH_4OH) y a las mismas concentraciones de las anteriormente discutidas, presentan las mismas bandas ya comentadas y con el mismo comportamiento en cuanto a la intensidad y las concentraciones nominales de los sólidos, a excepción de la señal a 1545 cm^{-1} indicando que no hay sitios Brønsted presentes. Debe ser señalado que óxidos preparados por el procedimiento sol-gel en medio ácido son particularmente ricos en grupos OH , terminales en comparación con los mismos sistemas preparados a pHs básicos, de manera que el comportamiento anterior debe ser esperado. Figuras 5.14 D,E y F.

Los espectros de esta figura presentan bandas intensas pero se atribuyen, por su comportamiento, a especies piridínicas adsorbidas débilmente a la fase adsorbente.

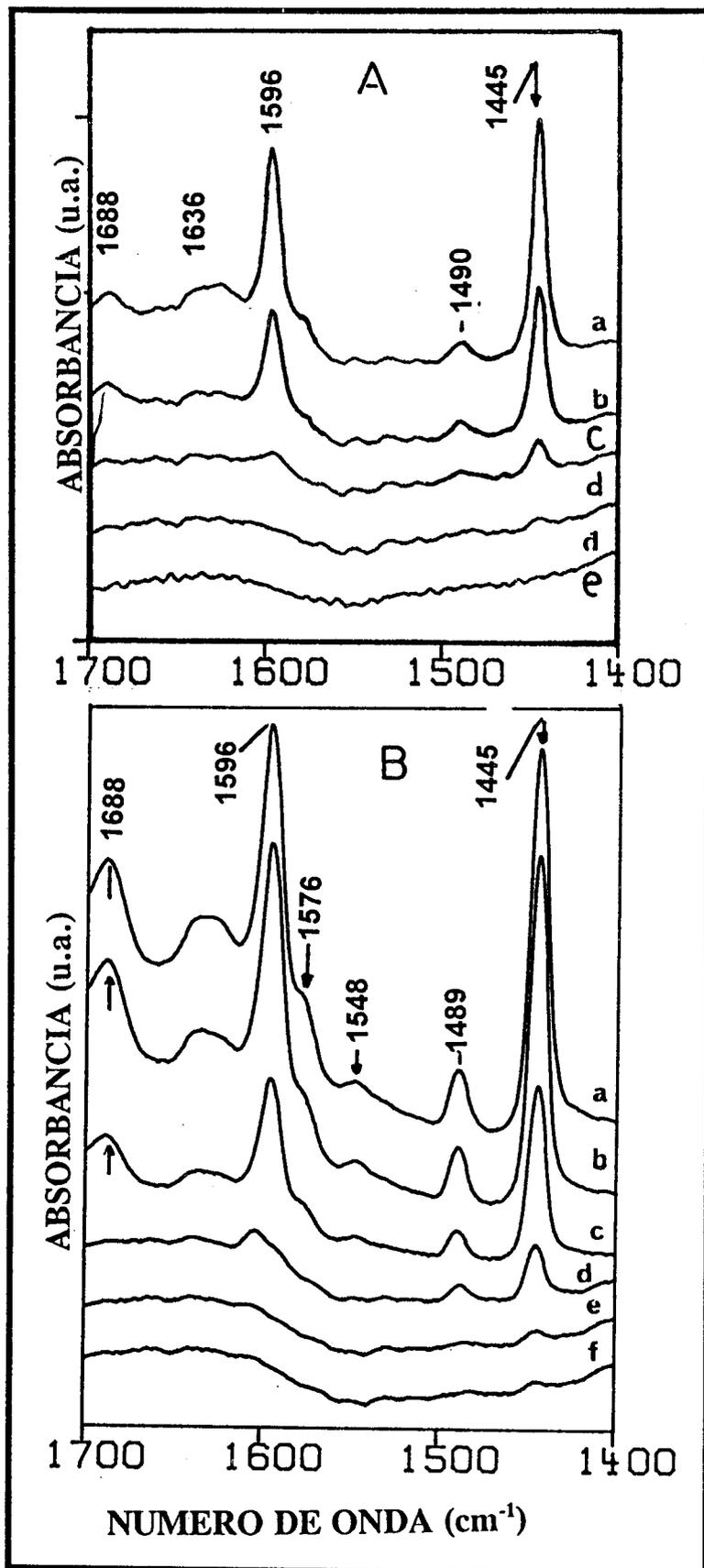


Figura 5.14.- Adsorción de piridina en las muestras:

A -TS-pH2-1.7%.

- a) 30°C
- b) 100°C
- c) 200°C,
- d) 300°C
- e) 400°C
- f) 500°C

B-TS-pH2-4%

- a) 30°C
- b) 100°C
- c) 200°C,
- d) 300°C
- e) 400°C
- f) 500°C

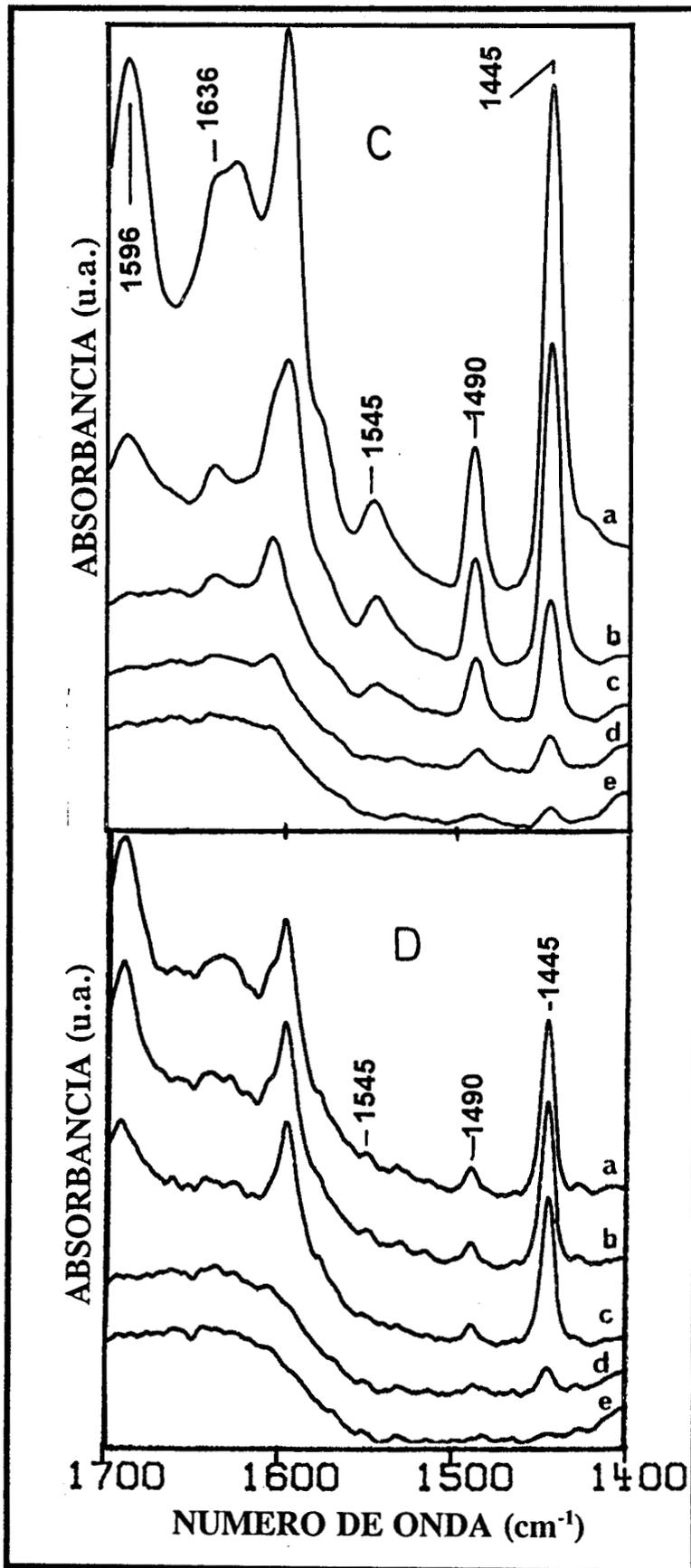


Figura 5.14.- Adsorción de piridina en las muestras:

C-TS-pH2-6.7%.

D-TS-pH9-1.7%

a) 30°C

b) 100°C

c) 200°C,

d) 300°C

e) 400°C

f) 500°C

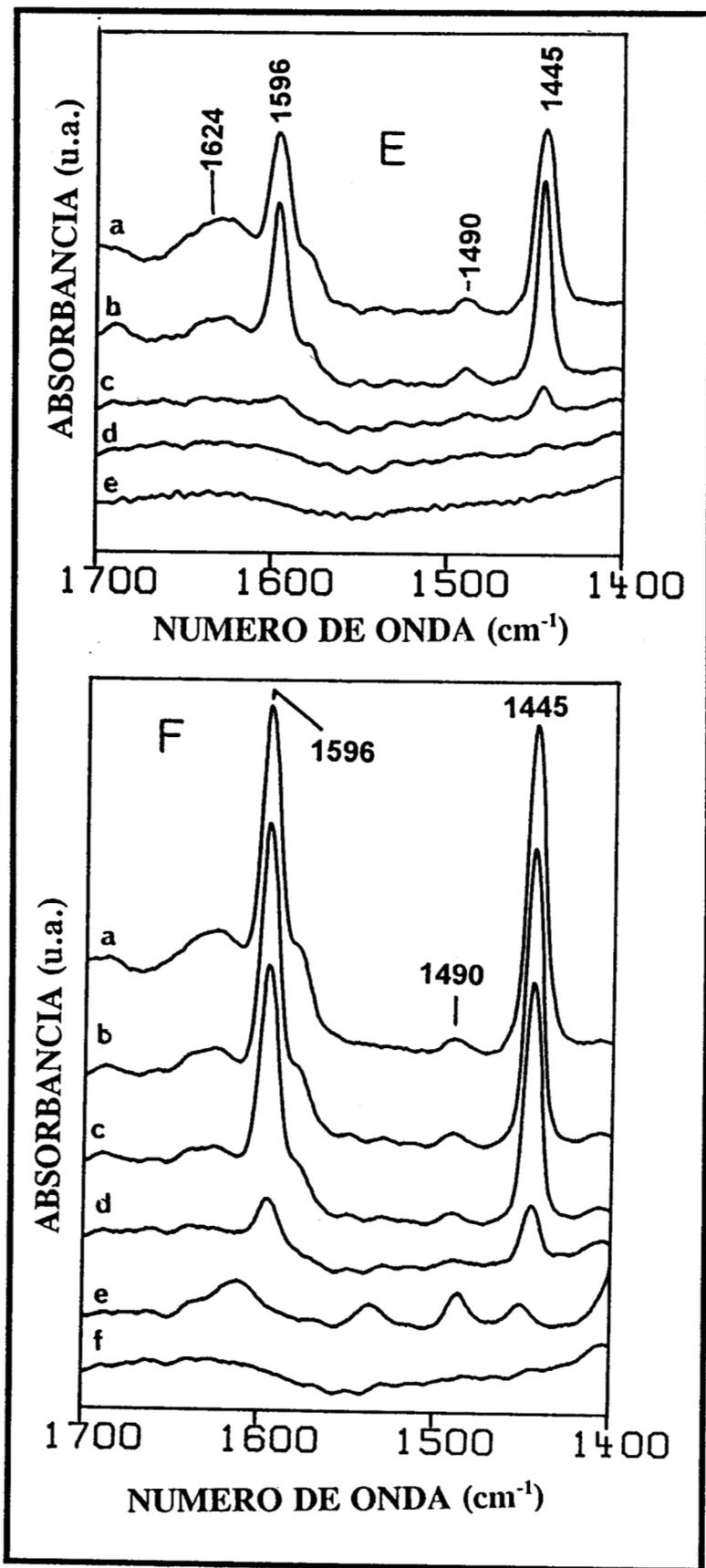


Figura 5.14.- Adsorción

de piridina en las

muestras:

E-TS-pH9-4%.

F-TS-pH9-6.7%

a) 30°C

b) 100°C

c) 200°C,

d) 300°C

e) 400°C

f) 500°C

ADSORCION DE PIRIDINA EN MUESTRAS SULFATADAS.

Después de la sulfatación, las muestras presentan un cambio muy interesante, puesto que aquellas preparadas a pH 2 (HCl), pierden la acidez cuando son sulfatadas con sulfato de amonio 1N, decayendo fuertemente esta característica al aumentar el contenido de titanio. La muestra TS-6.7- pH 3 sulfatada no adsorbe piridina, siendo la más ácida antes de la sulfatación.

Como ya ha sido comentado, las muestras TS-pH2 en las concentraciones preparadas (1.7, 4, y 6.7 %) sufren descomposición irreversible cuando son colocadas en ácido sulfúrico 1N, tomándose por esto la alternativa de sulfatar con NH_4SO_4 1N.

Las muestras preparadas en medio básico y posteriormente sulfatadas con ácido sulfúrico, incrementan de manera inesperada su acidez presentando sitios ácidos superficiales de ambos tipos (Brønsted y Lewis), aumentando así mismo su estabilidad térmica, es decir que aumenta la fuerza de estos sitios cuyas señales permanecen por encima de los 500°C . Figura 5.15 . En esta se observa que la banda asignada a sitios Lewis (1545 cm^{-1}) permanece durante la termodesorción.

Grupos hidroxilo presentes en el material (alrededor de los $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) inicialmente, han desaparecido por la pérdida del protón, apareciendo una banda ancha con múltiples picos, característica de las sales cuaternarias de amonio alrededor de 3000 cm^{-1} . Figura 5.16. La transferencia del protón da como resultado la formación de iones piridinio, debido a la presencia de sitios Brønsted, cuya señal aparece a 1545 cm^{-1} .

La sulfatación "in situ" produce materiales completamente diferentes en cuanto a las propiedades ácidas de los sólidos, exhibiendo una banda muy intensa de iones piridinio, muy estables a 1545 cm^{-1} , pues la señal permanece aún por encima de los 500°C durante los procesos térmicos a que estos materiales son sometidos. (Figura 5.17).

Puede ser observado que la relación de sitios Lewis/Brønsted es controlada por el contenido de titanio del material y decrece cuando este contenido es alto. La muestra con 1.7% en peso de titanio muestra una gran acidez Brønsted comparable a la de las zeolitas tipo ZSM-5 de alto contenido de aluminio.

Es notable el hecho de que la sulfatación "in situ" y la llevada a cabo después de la gelificación de como resultado diferencias notables en la distribución del tipo de sitios ácidos.

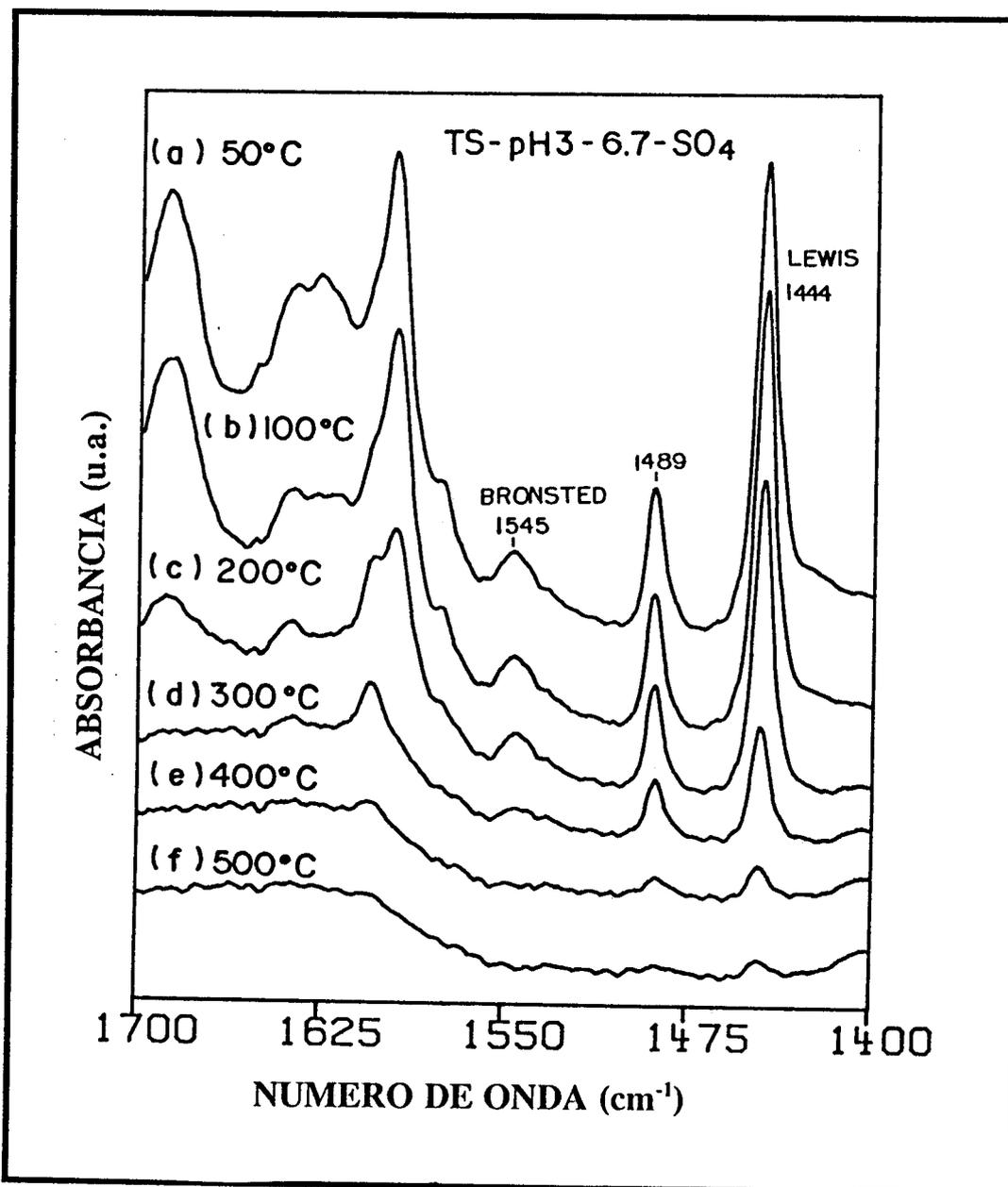


Figura 5.15.-Espectros FTIR de adsorción de piridina.

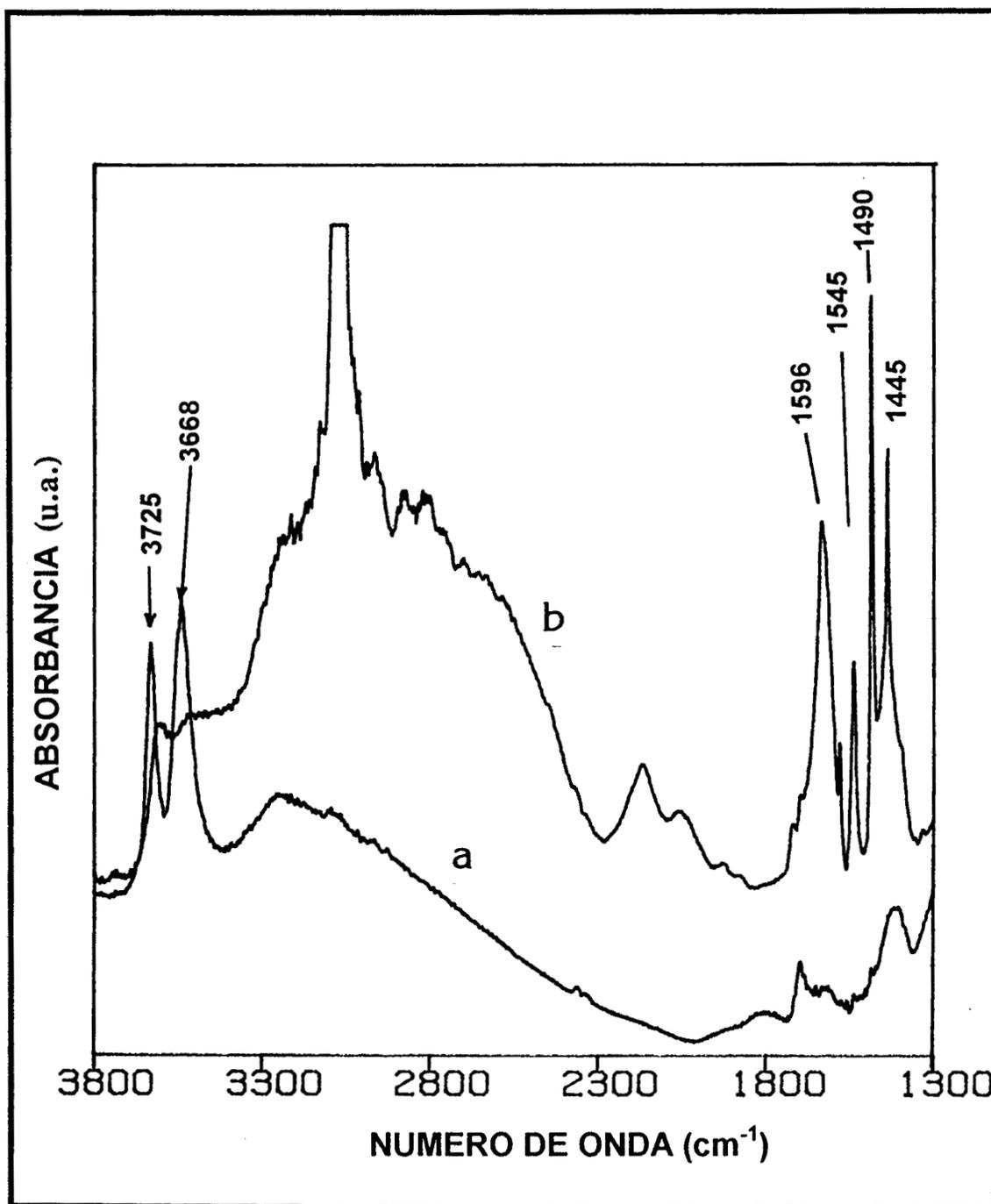


Figura 5.16.- Espectros FTIR que muestran la adsorción de piridina sobre sitios Brønsted y Lewis.

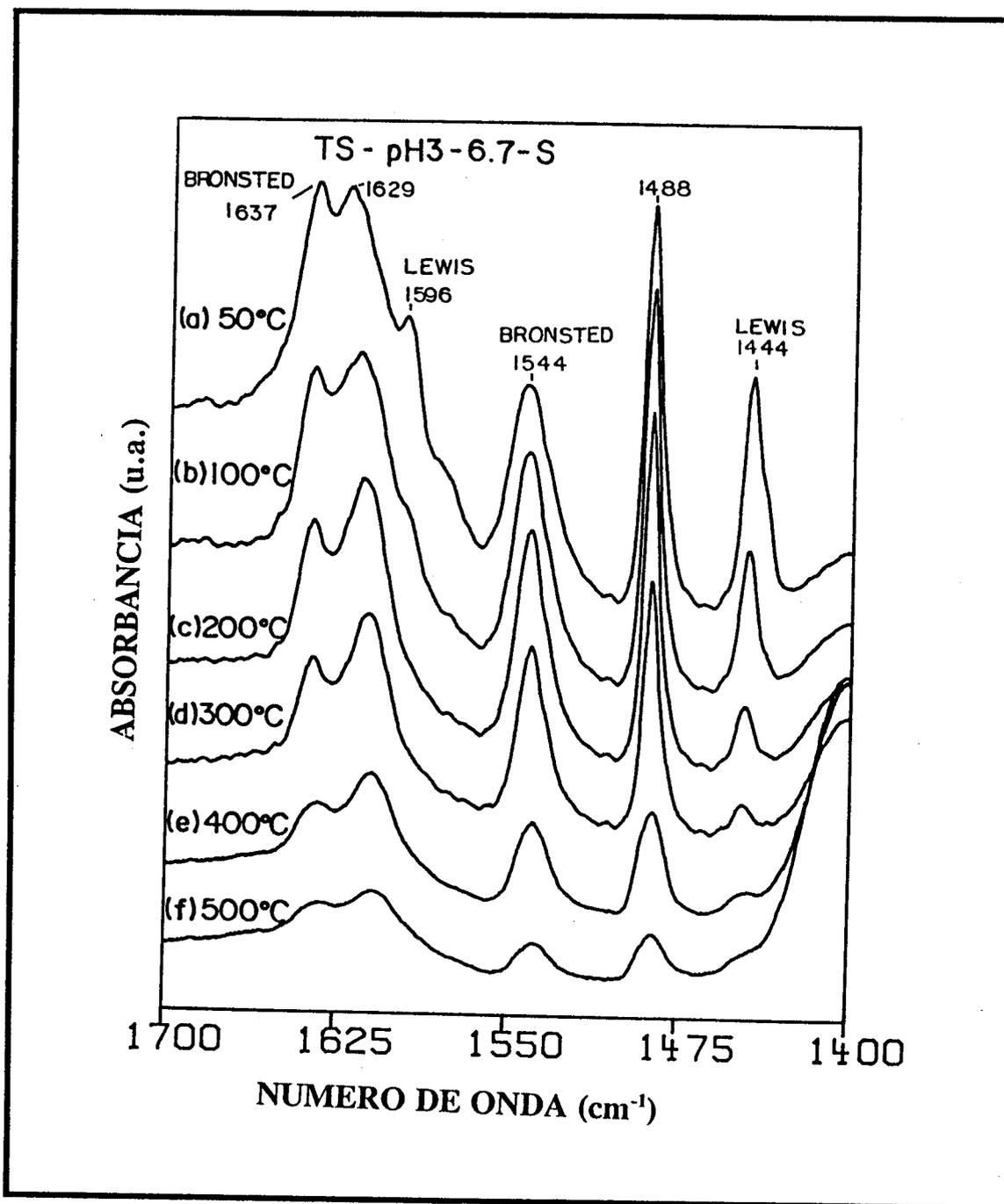


Figura 5.17.- Espectros FTIR de la adsorción de piridina en óxidos mixtos sulfatados.

5.6-ANALISIS TEXTURAL.

La isotermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas es una de las herramientas más importantes y de las más utilizadas en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales.

Los datos de adsorción del gas son generados, midiendo en el equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa (P/P_0), donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y p_0 la presión saturada en el equilibrio. La forma de la gráfica V_{ads} o V_{des} versus P/P_0 varia en la forma (pendientes) y el tamaño dependiendo de los poros y los tipos de agregación de las muestras.

Si bien la literatura dedicada a esta materia ha registrado infinidad de isotermas de adsorción en una amplia variedad de sólidos, la mayoría de estas isotermas puede ser agrupada en cinco clases y han sido clasificadas como tipo I, II, III, IV y V. Esta clasificación fue originalmente propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) aunque más comúnmente es llamada Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Algunas de las isotermas presentan diferencias entre la trayectoria de adsorción y desorción dando lugar a la formación de los llamados rizados de histéresis que representan las cantidades obtenidas o por la adición o desorción progresiva en el sistema. De acuerdo a Ramsay (5.25) las fuerzas de tensión superficial creadas en un gel durante la remoción del disolvente puede provocar en el sólido ampliar la estructura interna o colapsarla al aumentar la coordinación de las partículas.

La porosidad vista como la relación del volumen de los poros abiertos con el volumen total del sólido, es desarrollada debido al aumento del entrecruzamiento y la formación de cuellos de botella cuando la estructura reticular del gel llega a ser lo suficientemente endurecida que resiste las fuerzas compresivas de la tensión superficial.

Los sistemas porosos en los sólidos son de distintas clases. Los poros individuales pueden variar grandemente en tamaño y forma dentro de un sólido dado y entre un material y otro. Una característica importante de los poros es su amplitud o ancho del poro. Ha sido propuesto por Duvinin y oficialmente aceptado por la IUPAC, una clasificación de ellos y presentado de la siguiente forma:

i)	Microporos	Aquellos de menos de 20 Å
ii)	Mesoporos	Los poros entre 20 y 500 Å
iii)	Macroporos	poros mayores de 500 Å.

En los microporos, el potencial de interacción es significativamente más alto que en los poros anchos debido a la proximidad de las paredes y la cantidad de adsorbato adsorbida a una presión dada.

En los mesoporos, la condensación capilar con su característico rizo de histéresis tiene lugar, mientras que en el rango de los macroporos, los poros son tan amplios que es imposible mapear la isoterma en detalle debido a que la presión relativa toma valores cercanos a la unidad.

El análisis textural de las muestras constituidas de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en diferentes concentraciones y sulfatadas, es realizado por el método BET.

La sílice obtenida por el método sol-gel en medio ácido presenta generalmente isotermas tipo I, sin rizo de histéresis, con alta área específica y microporosidad con diámetro de poro de alrededor de los 10 Å (5.26), mientras que la titania preparada por el mismo método presenta mesoporos pero con áreas específicas de alrededor de 70 m^2/g .

Las isotermas tipo I son originadas por materiales microporosos donde el campo de potencial del adsorbato con las paredes vecinas se superpone con la energía de activación dando como resultado la distorsión de la isoterma, especialmente a bajas presiones relativas con una meseta casi horizontal generada por el rápido llenado de los poros a presiones relativamente bajas.

Las muestras preparadas por sulfatación “in situ” con ácido sulfúrico como catalizador, presentan isotermas combinadas de los tipos I y II, muy similares entre sí aunque la muestra TS-pH2-6.7S, que es la de mayor contenido de titanio, no cierra el

rizo de histéresis indicando la estructura de los poros ha comenzado a colapsar. Figuras 5.18 g, 5.18 h y 5.18i. Las áreas específicas de estas muestras presentan valores muy similares (Tabla 5.5) mientras que el tamaño de los poros también presenta similitud entre las muestras con la menor cantidad de titanio. La Figura 5.19a indica que la distribución del tamaño de poro es muy uniforme (monomodal) y se encuentra en el orden de los 40-60 Å. Las muestras con concentraciones de titanio en sílice, (1.7, 4, y 6.7% en peso), presentan isothermas de adsorción de nitrógeno tipo II Figura 5.18b.

En general puede decirse que esta isoterma sigue la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller) y esta basado en un modelo cinético del proceso de adsorción desarrollado anteriormente por Langmuir, en el cual, la superficie del sólido es visto como un continuo de sitios de adsorción.

Un estado de equilibrio dinámico ha sido postulado para este modelo donde la velocidad de las moléculas que se adsorben desde la fase gaseosa es igual a la velocidad a la cual las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. Este modelo toma en cuenta la adsorción en forma de multicapas.

La Tabla 5.5 presenta los valores de las áreas específicas para estos materiales. Los valores indican un aumento significativo del área con el contenido de titanio en las muestras preparadas en medio básico y sulfatadas con ácido sulfúrico 1N. Aparentemente la presencia del titanio en la red modifica los mecanismos de agregación durante las etapas de gelificación. Los sólidos TS-pH9-1.7 y 6.7 sulfatados presentan isothermas combinadas de los tipos tipo II y III mientras que la muestra con 4% de titanio presenta la isoterma típica III Figuras 18d, e y f respectivamente. Los rizados de histéresis son finos y alargados tipo A para poros cilíndricos abiertos por los extremos.

La distribución del tamaño de poro no es tan uniforme y lo mismo presenta mesoporos que macroporos. Figura 5.19b.

Las muestras preparadas en medio ácido (pH 2) y sulfatadas con sulfato de amonio tienen un comportamiento muy particular. Las isothermas de estos materiales tienen comportamiento irregular pues ninguna de las isothermas presenta trazo a altas presiones relativas, apareciendo además rizados deformes que no cierran e indican

cavidades muy amplias en la red del sólido Figura 5.18a,b y c. La distribución de tamaño de poro es muy irregular (Figura 5.19c) mientras que las áreas específicas presentan solo unos cuantos metros cuadrados por gramo (tabla 5.5). Esto es evidencia que la estructura reticular del sólido ha colapsado.

Normalmente las sílices preparadas en medio ácido con HCl son microporosas y sus isotermas de adsorción no pasan por el origen lo que supone la existencia de poros aún más pequeños. La presencia del titanio en la red da como resultado el ensanchamiento de los poros a costa del área específica, aunque aún esta continua siendo alta.

Tabla 5.5 Areas de las muestras de titania-sílice sulfatadas y diámetro de poro,sulfatadas in situ (S), con ácido sulfurico 1N(*) y con sulfato de amonio 1N ()**

MUESTRAS	AREA (m ² /g)	φ PORO (Å)	Vol. PORO (cc/g)
TS-pH 3- 1.7-S	385	35	0.371
TS-pH 3- 4.0-S	386	21	0.338
TS-pH 3- 6.7-S	360	50	0.313
TS-pH 9 -1.7-SO ₄ *	48	100	0.075
TS-pH 9 -4.0-SO ₄ *	239	125	1.140
TS-pH 9 -6.7-SO ₄ *	326	60	0.589
TS-pH 3 -1.7-SO ₄ **	1.2	multimodal	0.028
TS-pH 3 -4.0-SO ₄ **	7.6	multimodal	0.002
TS-pH 3 -6.7-SO ₄ **	2.1	multimodal	0.003

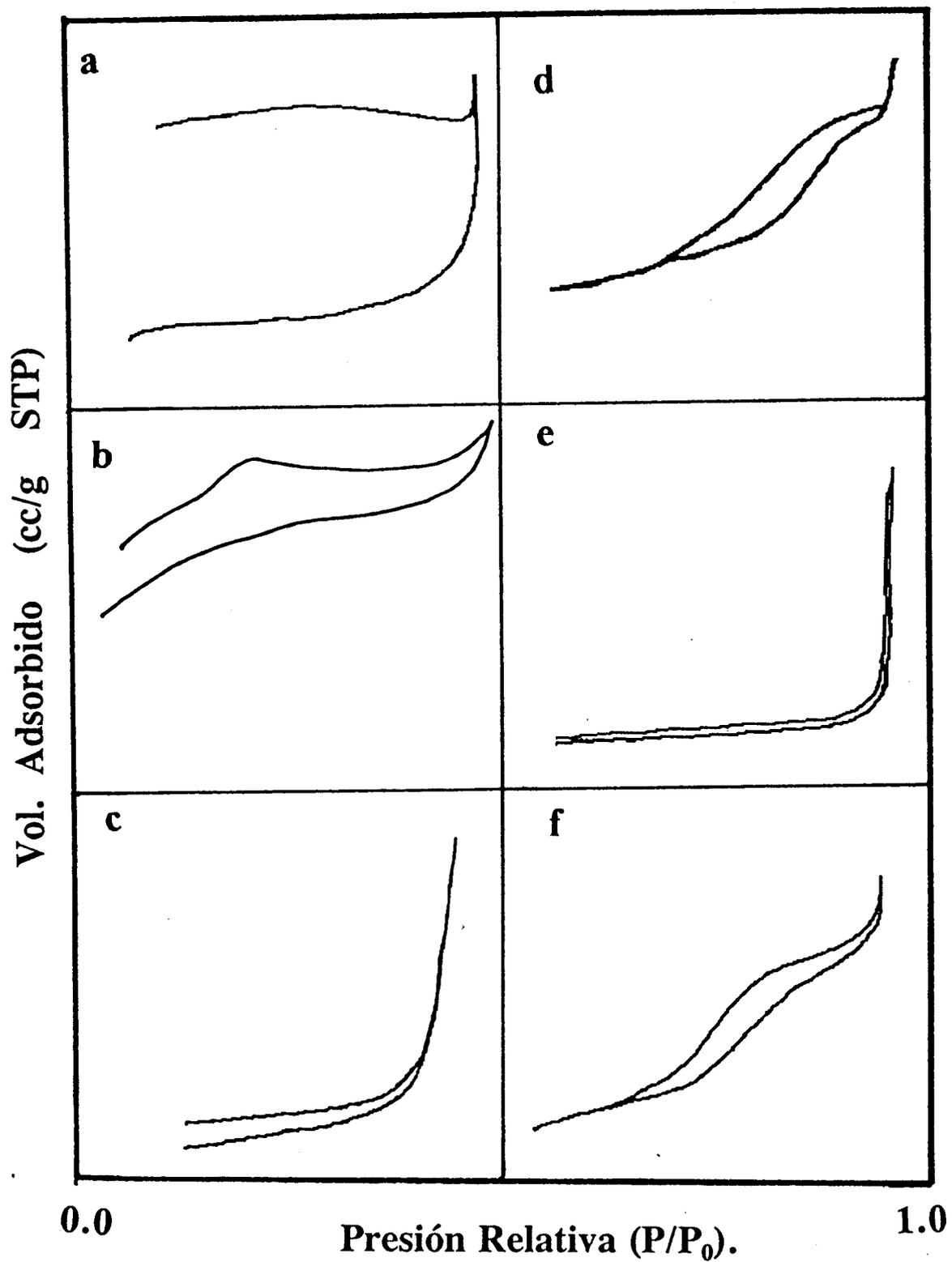


Figura 5.18.- Isothermas de adsorción de N₂. a) TS-pH2-1.7SO₄, b) TS-pH2-4SO₄, c) TS-pH2-6.7SO₄, d) TS-pH9-1.7SO₄, e) TS-pH9-4SO₄ y f) TS- pH 9-6.7SO₄.

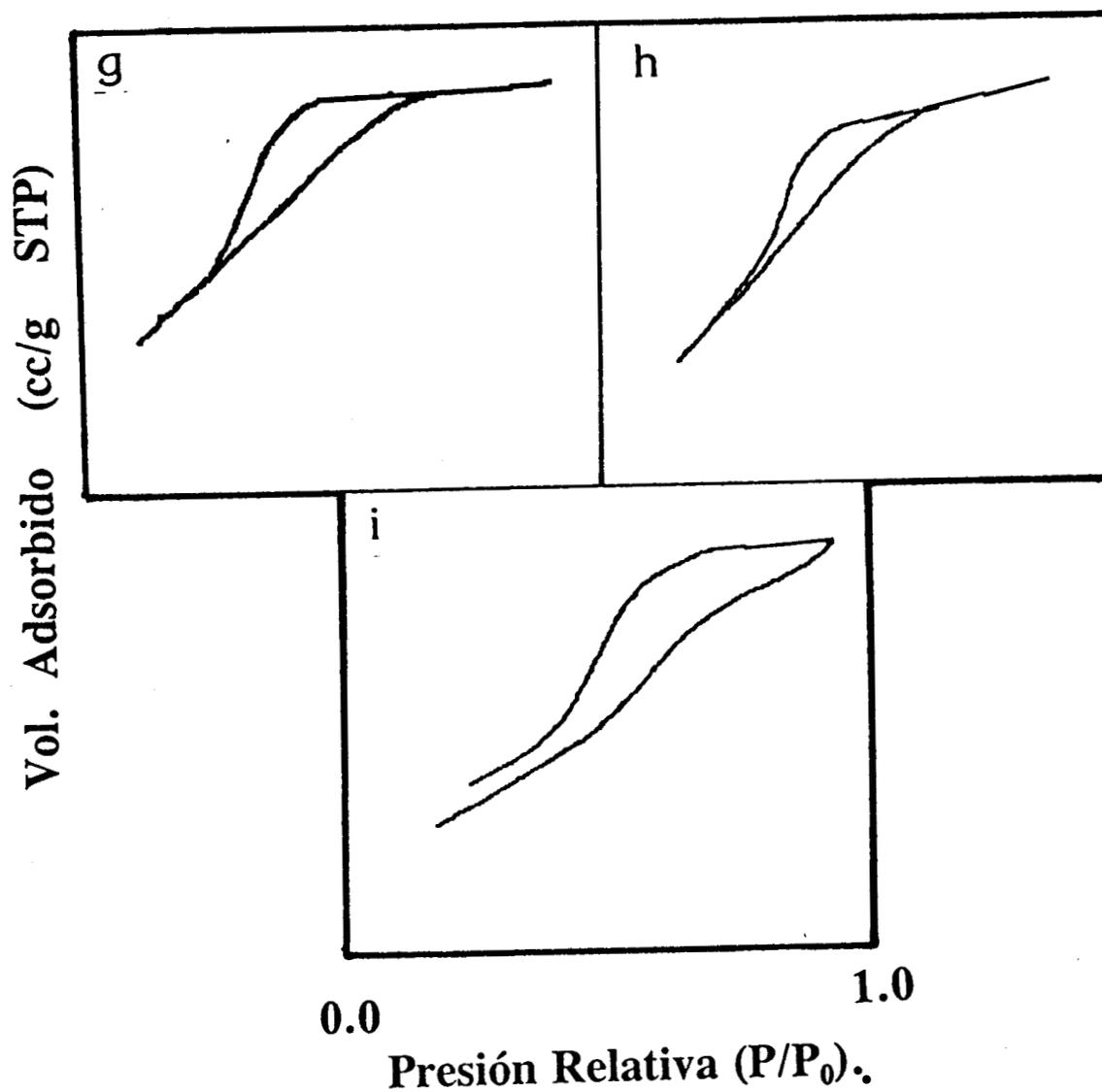


Figura 5.18.- Isothermas de adsorción de N_2 en muestras de titania-silice sulfatadas "in situ". g) TS-pH2-1.7S, h) TS-pH2.4S y i) TS-pH2-6.7S.

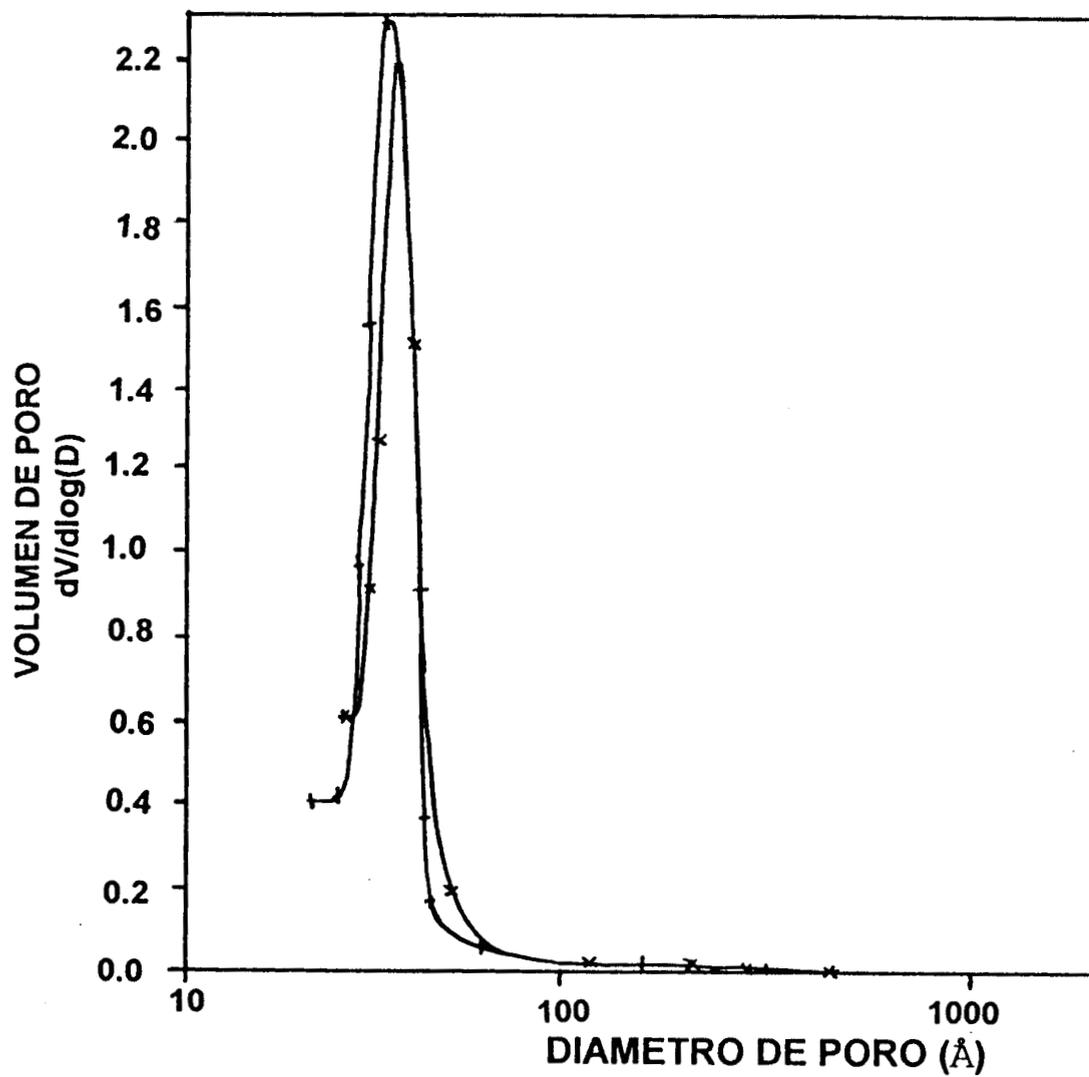


Figura 5.19a.- Distribución de tamaño de poro en muestra de Titania-sílice sulfatadas "in situ". +++ TS-pH2-1.7S y *** TS-pH24S

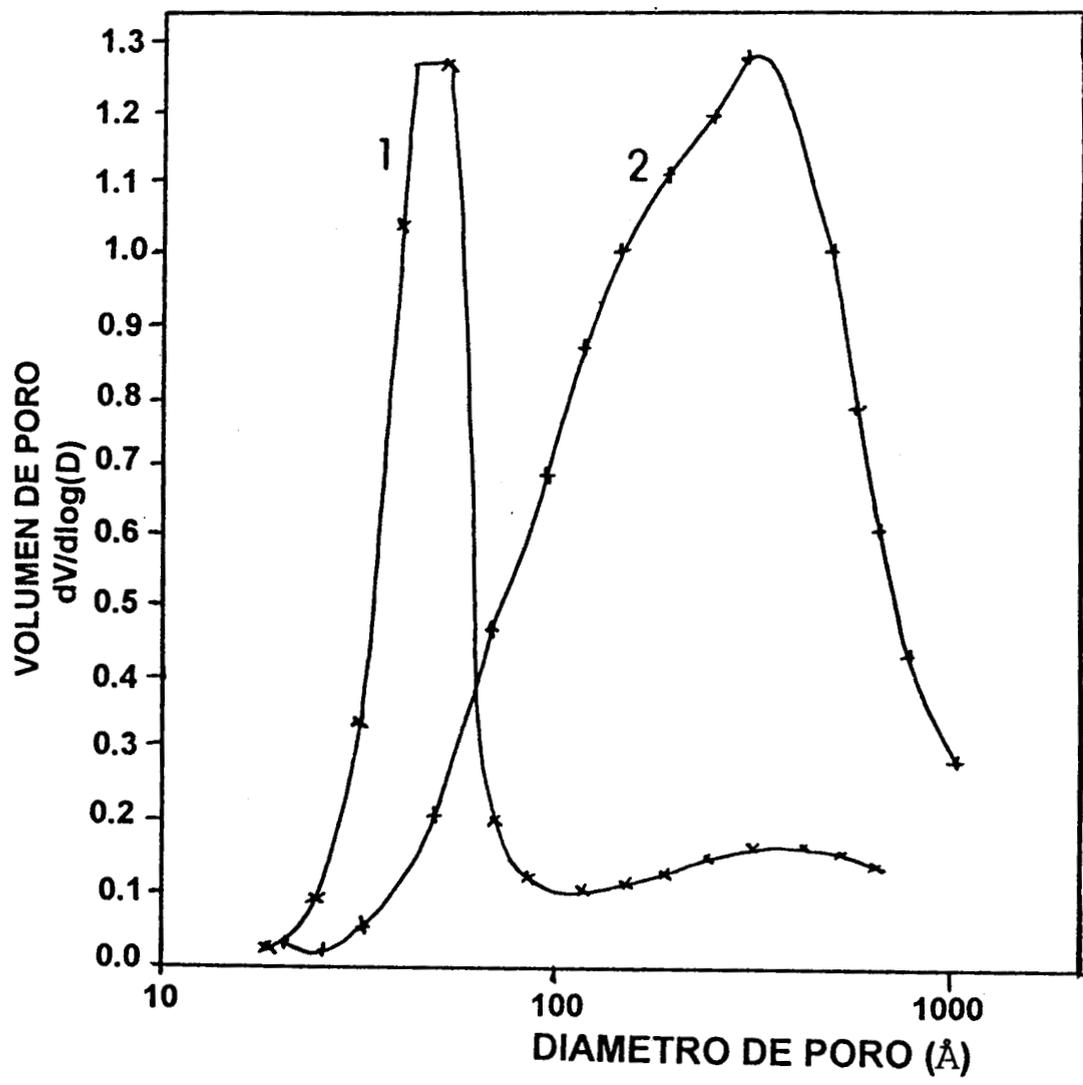


Figura 5.19b.- Distribución de tamaño de poro de óxidos TiO_2-SiO_2 sulfatados.
 1) TS-pH9-1.7SO₄ y 2) TS-pH9-6.7SO₄

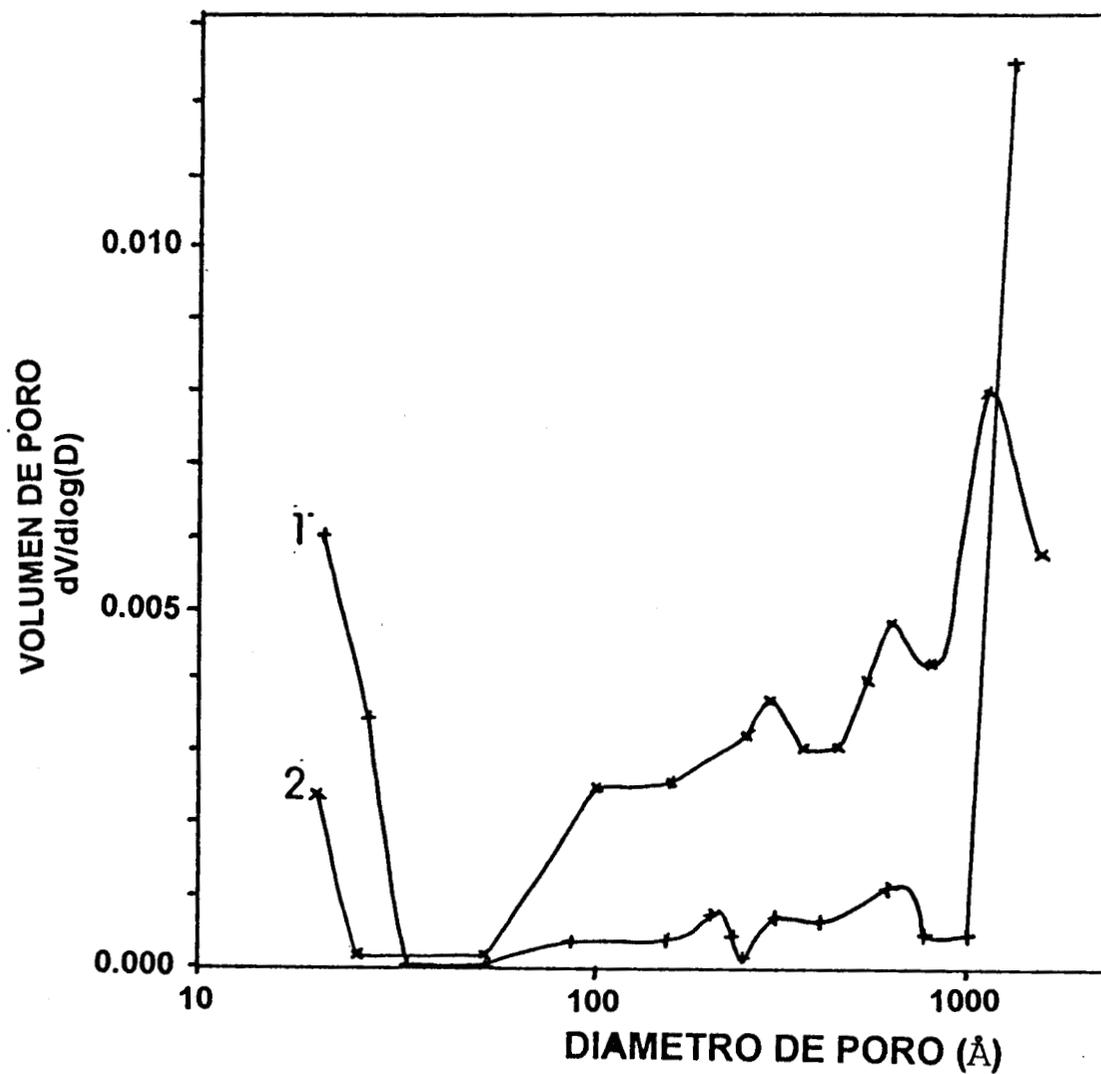


Figura 5.19c.- Distribución de tamaño de poro de óxidos mixtos de TiO_2-SiO_2 sulfatados. 1) $TS-pH2-1.7SO_4$ y 2) $TS-pH2-6.7SO_4$

5.5-DISCUSSION

Liu y Davis (5.18) reportaron recientemente la caracterización de geles compuestos de titania y sílice ricas en silicio, preparadas por hidrólisis controlada de alcóxidos metálicos, como en este trabajo, utilizando diversas técnicas de caracterización que incluyeron EXAFS, XANES, RAMAN, UV y FTIR. De estudios por rayos x concluyeron que en la mayoría de los sólidos diluidos ($Ti/Si = 1:8$), alrededor del 70% de los iones titanio estaban en sitios tetraédricos. Microdominios de óxido de titanio con tamaño de menos de unos cuantos nanómetros fueron detectados de los cambios en los espectros de UV.

Estos fueron descritos como un octaedro TiO_6 unido a estructuras tetraédricas de especies TiO_4 , que formando un cristalito se unen a átomos de silicio. Para estos geles de óxidos mixtos homogéneos ha sido reportado poca acidez tipo Lewis como ha sido encontrada en titano-silicalitas (5.19 Bondar et al.). Lo anterior concuerda con los análisis del presente trabajo para muestras originales no sulfatadas sugiriendo ambos resultados que el modelo de Kung es adecuado.

Debe señalarse sin embargo que cambios significativos en la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos se esperan como una función del procedimiento de síntesis. Métodos de precipitación a partir de silicatos de sodio llevan a la obtención de sólidos heterogéneos que presentan fases separadas de titania y sílice, o dejando iones residuales en la superficie del catalizador después de los lavados que afectan la acidez superficial (5.20).

Como ha sido ejemplificado aquí, los métodos de activación térmica son capaces de provocar reacciones de hidrólisis de titanosiloxanos, llevando a la pérdida de iones Ti^{4+} y que reflejan cambios en la acidez superficial. Estos óxidos mixtos pueden ser sulfatados, como muestra el análisis elemental en la Tabla 5.1, que aunado a la señal en el mediano IR a 1393 cm^{-1} cuando se les permite estar en contacto íntimo con soluciones de ácido sulfúrico o sulfato de amonio

La fijación de los iones sulfato se lleva a cabo a expensas de los grupos hidroxilo lo que sugiere un mecanismo por intercambio de aniones entre estas dos especies siguiendo un modelo sugerido por Kuztov (5.16), Figura 5.20.

Estos hidroxilos juegan un papel importante en las propiedades superficiales de estos sólidos. Por ejemplo son responsables de la interacción con moléculas prueba o bien intervienen directamente en los mecanismos de fijación de metales cuando estos materiales se utilizan como soportes. También son responsables de la generación de sitios ácidos o básicos en los materiales y como ha sido demostrado en este trabajo, son los responsables, en gran medida, de la generación de sitios Brönsted fuertes.

De esta manera, los grupos sulfato que recubren los materiales sulfatados dan lugar principalmente a un aumento en la acidez tipo Brönsted. Cuando las muestras preparadas en medio básico son sometidas a un procedimiento de sulfatación, según el método establecido anteriormente, antes de la calcinación, los materiales resultantes dan una acidez total (medida por TPD de amoníaco) mucho mayor que las muestras sulfatadas después de que se ha estabilizado térmicamente el material.

Así por ejemplo, la muestra TS-pH9-4%-SO₄ adsorbe 2919 μmol/g mientras que la misma muestra sulfatada después de la calcinación a 500° solo adsorbe 1829 μmol/g. De cualquier manera esta acidez es igual o superior que zeolitas ZSM-5 de gran acidez con alta relación Al/Si.

Oxidos mixtos sulfatados obtenidos por la precipitación de silicato de Na y cloruro de titanio en agua, han sido reportados recientemente por Shon y Jang (5.21) y sus resultados muestran una alta acidez, comparable a la titania sulfatada, sobre todo en la muestra compuesta con un 73% de Titania.

Los sólidos preparados por esta ruta de precipitación pueden ser representados como catalizadores de titania totalmente dispersa en sílice. En nuestro caso, la alta acidez es observada a bajas concentraciones de titanio, donde muy probablemente, casi todo el titanio este en la red de la sílice provocando una baja coordinación de este ión.

Los análisis elementales de los geles preparados en medio básico y la banda presente en los espectros de FTIR a 1393 cm⁻¹ prueban la presencia de azufre como sucede con las muestras gelificadas en medio ácido.

La extracción parcial del titanio da como resultado más probable la formación de una fase dispersa de TiO₂ soportada por la sílice. Estos tipos de sólidos (pH 9) tienen

acidez tipo Lewis con sitios relativamente fuertes, con poca acidez tipo Brønsted para titania sulfatada como ha sido reportado previamente por Wang et al (5.22).

La originalidad de las muestras sulfatadas “in situ” puede ser atribuida a una mayor accesibilidad a los cationes de Ti^{4+} . En este caso puede especularse que los aniones sulfato, a los cuales se les reconoce como agentes quelantes, bloquean el proceso de polimerización e incrementan la accesibilidad de los iones de titanio, resultando entonces en un mayor número de sitios ácidos Brønsted. Es también interesante observar que los sólidos con fuerza ácida grande son aquellos que muestran ambos tipos de sitios Lewis y Brønsted, como es bien conocido para el caso de las zeolitas.

Ha sido propuesto (5.23) en ese caso que la interacción de los dos tipos de sitios podrían incrementar la fuerza de la acidez.

Desde luego que el método de preparación juega un papel importante en la generación de acidez superficial en los materiales sólidos. Ha sido reportada (5.24) una fuerza ácida con H_0 de -3 para muestras de titania obtenida por precipitación del haluro de titanio. Siguiendo la misma metodología se han obtenido valores de H_0 igual a -4.4 para titania pura calcinada a $500^\circ C$ obtenida por el método sol-gel, a partir de tetraisopropóxido de titanio en medio ácido (HNO_3).

De la misma manera, muestras de óxidos mixtos sulfatados “in situ” y calcinados a $500^\circ C$ han dado resultados de H_0 en el rango de los materiales superácidos. (TS-pH3-4.0S = -14.3 y TS-pH3-6.7S = -13.5). Coincidentemente estos valores de H_0 concuerdan con aquellas muestras que presentan una gran distribución de sitios Brønsted y Lewis que además son estables por arriba de los $500^\circ C$ como lo muestran los análisis de FTIR por adsorción de piridina.

5.7.-CONCLUSIONES.

Se establecieron las condiciones de síntesis para obtener óxidos mixtos binarios donde óxido de titanio se encuentra altamente dispersa en una matriz de sílice, generando propiedades texturales y químicas características que los hacen susceptibles de aplicaciones potenciales en catálisis.

De acuerdo a los resultados obtenidos la prehidrólisis del tetraetilortosilicato y la posterior adición del alcóxido de titanio a bajas temperaturas permite obtener soluciones sólidas homogéneas de óxidos de titanio y silicio en un rango de 1.7-6.7 % en peso. La presencia de un gran número de hidroxilos fuertemente unidos a la red de los óxidos mixtos proporcionan protones que son capaces de reaccionar como sitios Brönsted proporcionando a los materiales una característica muy importante en las propiedades superficiales de los sólidos. La redispersión de los materiales preparados a pH 9 proporciona a los sólidos alta resistencia química y mecánica que permite la sulfatación con H_2SO_4 1N.

La sulfatación "in situ" proporciona materiales altamente ácidos, tanto en fuerza como en número de sitios, siendo estos predominantemente sitios tipo Brönsted. Estos materiales también pueden ser considerados dentro del rango de los materiales superácidos con H_0 del orden de -14.3. La fuerza ácida exhibida por estos sólidos permite el intercambio isotópico deuterio \leftrightarrow hidrógeno, desde temperatura ambiente, entre el benceno hexadeuterado y los protones ácidos de los grupos OH presentes en los materiales. Lo anterior proporciona un criterio más para la clasificación de la fuerza ácida en la ciencia de los materiales.

Las condiciones de síntesis establecidas permiten dirigir la distribución de sitios Brönsted o Lewis de acuerdo a las necesidades y usos requeridos. Así mismo, las muestras obtenidas a pH 2 sulfatadas "in situ" presentan áreas específicas relativamente altas y mesoporosidad monomodal, mientras que las muestras preparadas a pH 9 y sulfatadas tienen áreas que aumentan con el contenido de titanio, pero sin alcanzar el valor de las anteriores, presentan tamaño de poro irregular (mesoporos). Los sólidos preparados a pH 2 sufren colapso de la red al ser sulfatados.

BIBLIOGRAFIA 5

- 5.1- T.López, P.Bosch, J.Navarrete, M.Asozoza and R.Gómez. *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.* 1 193 (1994).
- 5.2- D.C.Bradley, R.C.Mehrotra and D.P.Gaur. *Metal Alkoxides*, Academic Press. (1978).
- 5.3- M.Scraml-Marth, K.L.Walther and A.Wokaum. *J.of Non-Cryst. Solids* 143 93 (1992).
- 5.4- Mizuno M., Yamato M., Tanaka M. and Misono M. *J. Catal.* 132 560 (1991).
- 5.5- M.Aizawa, Y.Nosaka and N.Fujii. *J.of Non-Cryst. Solids.* 128 77 (1991).
- 5.6- C.J.Brinker and G.W.Scherer *SOL-GEL SCIENCE* Academic press, Inc.
- 5.7- T.López, R.Gómez, J.Navarrete and R.D.Gonzalez *J. of Mat. Synthesis and Process.* 2 [5 (1994).
- 5.8- J.R.Sohn and H.J.Jang. *J. of Catal.* 136 267 (1992).
- 5.9- Camblor M.A., Corma A. and Perez-Pariente J. *J.of Chem. Soc. Chem. commun.* 1557 (1993).
- 5.10- Ondenbrand C.B.I., Anderson S.L.T., Anderso L.A.H., Brandin J.G.M. and Busca G. *J.of Catal.* 125 541 (1989).
- 5.11- Busca G., Sausey H., Saur O., Lavalley J.C. and Lorenzelli V. *Appl. Catal.* 14 245 (1985).
- 5.12- Kazansky V.B., Gritsov A.M., Andreev V.M. and Shidomirov G.M. *J. Mol. Catal.* 72 149 (1989).
- 5.13- Yamaguchi T., Jin and Tanabe K. *J. Phys. Chem.* 90 3148 (1986).
- 5.14- Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C. and Morrow B.A. *Mater. Chem. Phys.* 19 147 (1988).
- 5.15- Morterra C., Cerrato G., Pinna F. Signoretto M. and Strukul G. *J. of Catal.* 149 181 (1994).
- 5.16- Kuztov L.M., Kazansky V.B., Figueras F. and Tichit D. *J.of Catal.* 150 143 (1994).
- 5.17- Ward J. *Catalysis by Zeolites* (J.A.Rabo Ed.) Monografia 171 ACS (1976).
- 5.18- Liu Z. and Davis R.J. *J. Phys. Chem.* 1253 (1994).
- 5.19- L.A.Bondar, L.M.Kuztov, I.P.Boletzky and V.B.Kazansky. *React. Kinet. Lett.* 50 191 (1993).
- 5.20- Ondebrand C.U., Brandin J.G.M. and Busca G. *J. of Catal.* 135 505 (1992).
- 5.21- J.R.Sohn and H.J.Jang. *J. of Catal.* 136 267 (1992).
- 5.22- Wang G.W., Hattori H., and Tanabe K. *Chem. Lett.* 277 (1983).
- 5.23- Mírodatos C. and Barthomeuf D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 39(1981).
- 5.24- J.R.Sohn and H.J.Jang. *J. of Catal.* 132 563 (1991)
- 5.25- J.D.F Ramsay and R.G.Avery. *Br. Ceram. Proc.* 38 275 (1986).
- 5.26- T.López, M.Moran, J.Navarrete L.Herrera and R.Gómez. *J. of Non-Cryst. Solids* 147-148 753 (1992).

CAPITULO 6

SISTEMA $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

CAPITULO 6

SISTEMA ZrO_2-SiO_2

6.1-RESULTADOS.

Diferentes muestras de circonia-sílice fueron preparadas con concentraciones de Zr variable dentro de la sílice y en medio ácido y básico (pH-3 y 9). Todas las muestras son amorfas como se ve en los patrones de difracción de rayos X (figura 6.1). Salmones et al. (6.1) han demostrado, recientemente, que diversos catalizadores preparados por sol-gel y utilizando como soporte materiales sulfatados a base de circonia-sílice, pueden permanecer como soluciones sólidas de estos óxidos cuando las concentraciones del ZrO_2 no va más allá del 10% en peso. Si bien es cierto que la relación de radios de ambos cationes sobrepasan el 15% indicado por la regla de Kingery (6.2) para la formación de soluciones sólidas substitucionales, hay evidencias de que los iones sulfato son capaces de estabilizar los materiales a la segregación y las transiciones de fase.

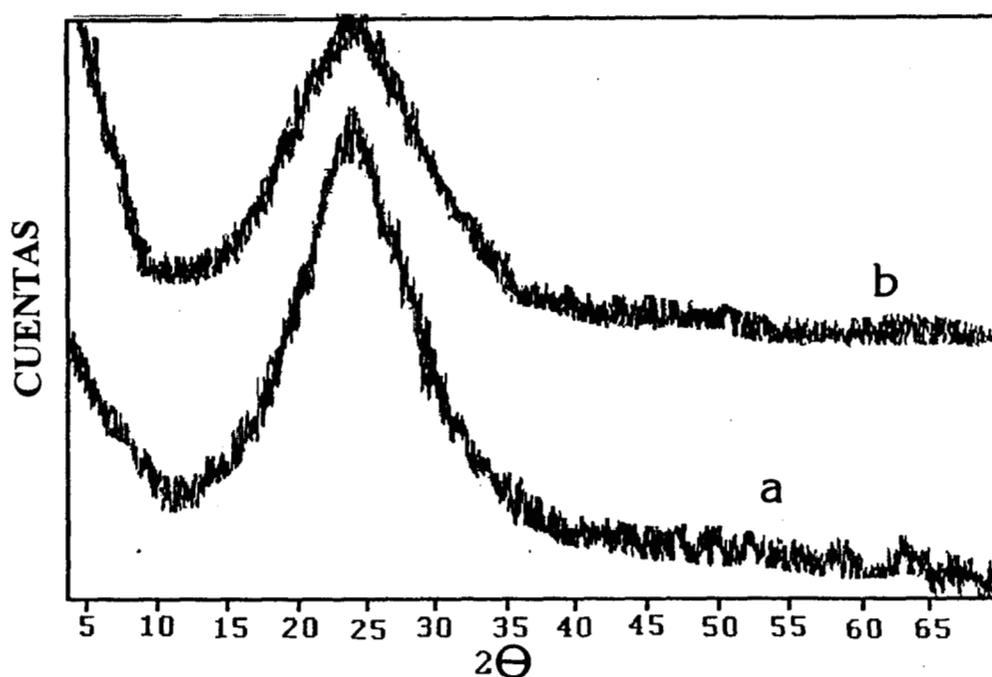


Figura 6.1.-Espectros de rayos X (XRD) de diferentes muestras preparadas a base de circonia -sílice. a) ZS-pH 3-4.0% y b) ZS-pH 3-6.7%.

Los óxidos de Zr se acomodan en la red de la sílice por medio de la sustitución de átomos de Si permitiendo las soluciones sólidas de éstos óxidos a bajas concentraciones siempre y cuando procedimientos de síntesis apropiados sean llevados a cabo.

6.2-ANÁLISIS TERMICO.

El análisis del comportamiento de éstos sólidos durante los tratamientos térmicos es presentado. El termograma de la sílice-circonia a 1.3 % y pH 3 presenta a 80° C un pequeño pico endotérmico debido a la desorción de agua y del etanol ocluido en la red del polímero inorgánico después del punto de gelificación. A 240°C, un pequeño hombro endotérmico se observa como resultado de la desorción de los alcóxidos remanentes que no han reaccionado, Figura 6.2.

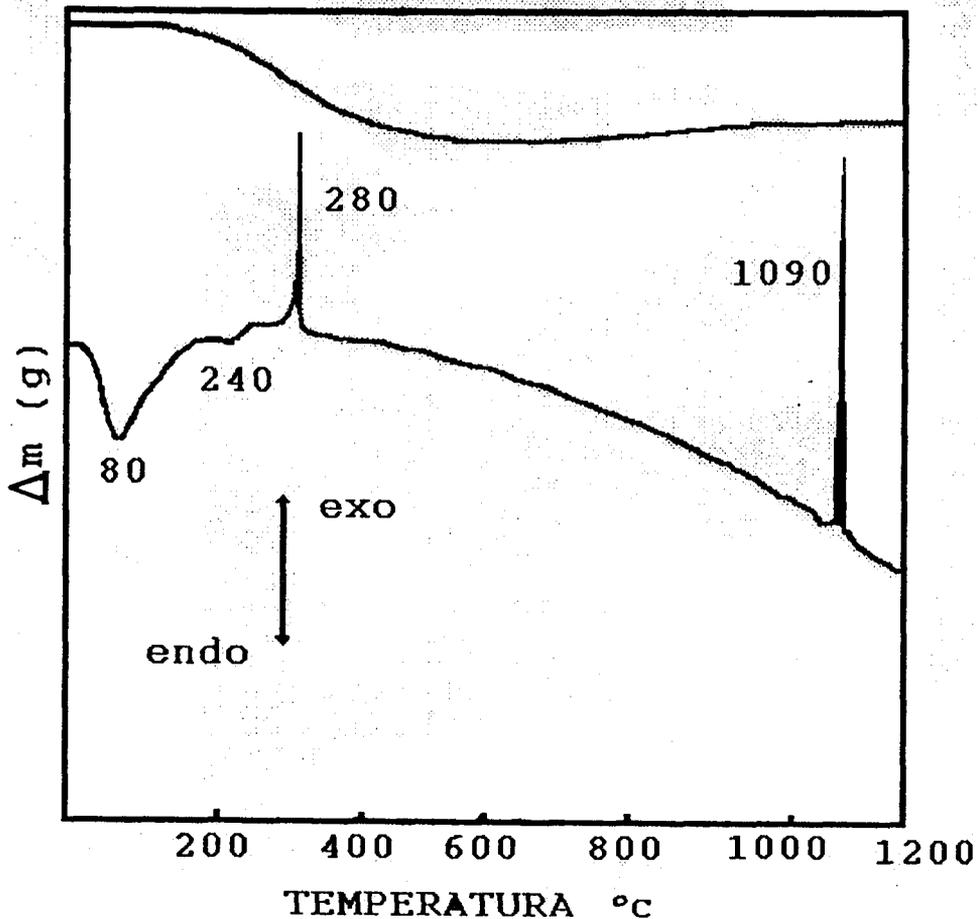


Figura 2.- Termograma de ZS-pH 3-1.7%

El primer pico exotérmico es observado a 280°C y es característico de los cambios en la fase cristalina cuando la transición de la fase amorfa a la tetragonal se lleva a cabo. Un segundo pico exotérmico muy intenso, se presenta en el termograma a 1090° C y se atribuye a los cambios de fase tetragonal→monoclínica, pero por arriba de esta temperatura se presenta una reversibilidad hacia la fase tetragonal. La pérdida total de peso durante el análisis es del 10% y se debe a la pérdida de agua, alcóxidos remanentes y subproductos orgánicos de la reacción.

Cuando la concentración de Zr en la matriz de sílice aumenta a 4%, la transición a 280 C no se observa, apareciendo en el termograma sólo una señal a 900°C que indica la presencia de la fase monoclínica, mientras que un pico de menor intensidad es visible a 1000° C indicando que sólo una parte de la circonia cambia su estado cristalino hacia la fase tetragonal. Las señales endotérmicas son las mismas que se presentan en el caso de la muestra a 1.7 % de Zr, presentando esta muestra un comportamiento similar. Figura 6.3.

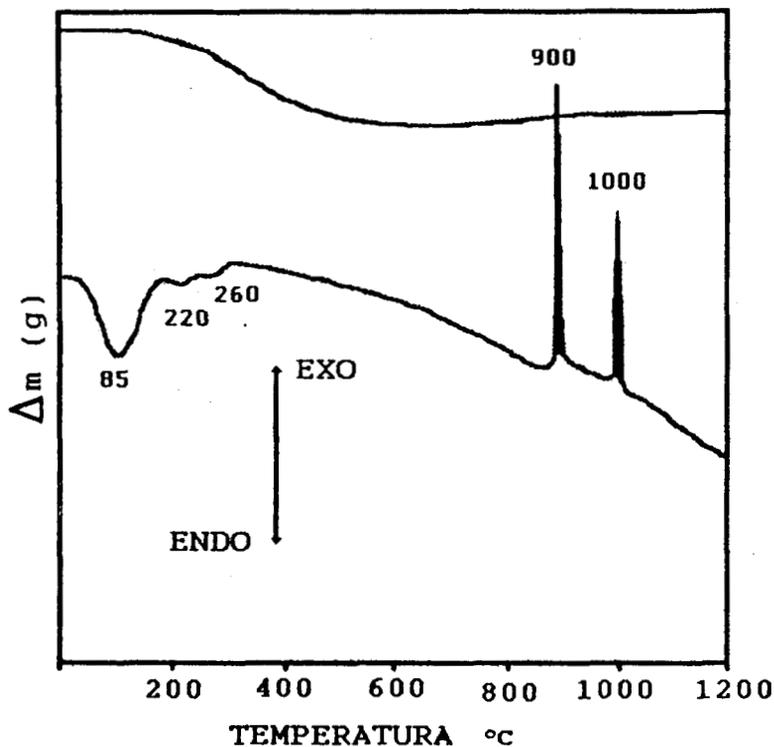


Figura 6.3.-Termograma de circonia-sílice ZS-pH 3-4%.

El termograma de la muestra con el 6.7 % de Zr tiene aspecto muy diferente a los anteriores, Figura 6.4, donde los hombros endotérmicos se corren a mayor temperatura pues se requiere de mayor energía en la deshidroxilación (300° C). La presencia de circonia en la sílice estabiliza los grupos OH y los ancla con mayor fuerza a la superficie. Debido a la mayor cantidad de Zr, el cambio de la fase amorfa a la tetragonal se lleva a los 550°C observándose un pico exotérmico intenso.

El efecto del pH en la gelificación es muy importante pues las propiedades fisicoquímicas de los materiales son alteradas. A pH_s básicos, las reacciones de condensación son altamente favorecidas mientras que la hidrólisis no es total. La Figura 6.5 muestra el termograma de la muestra a 1.7 % de Zr sintetizada a pH 9, el cual presenta 6 picos exotérmicos a más baja temperatura que la muestra sintetizada en medio ácido, debido a que la temperatura de cristalización es función de la gelificación y del número de grupos hidroxilos presentes.

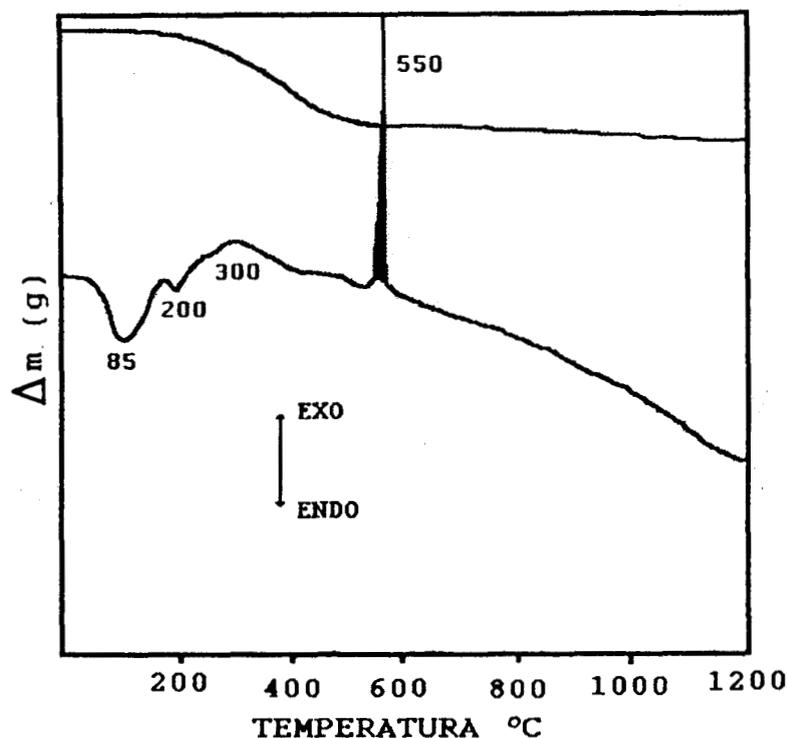


Figura 6.4.- Termograma de circonia-sílice ZS-pH 3-6.7%.

Durante las reacciones a pH básico, los mecanismos de hidrólisis y condensación no permiten fácilmente la formación de oxihidrilos, por lo que un mayor número de radicales alcoxi permanecen en el gel. En este sólido, la señal a 40°C indica que una parte de la circonia ha sido transformada de la fase amorfa a la fase monoclinica.

La pérdida de peso es del 6% y el porcentaje de contracción del material es menor. En general, los materiales sintetizados a pH básico se presentan como granulos regulares de consistencia esponjosa de baja densidad y alta carga estática, con mayor grado de entrecruzamiento que los materiales obtenidos a pH ácido.

La señal exotérmica a 220° C se debe a la carbonización de los radicales alcoxi, mientras que aquellas a 350, 370 y 420° C indican que la fase tetragonal se forma por etapas a diferencia de las anteriores. A 790°C una señal endotérmica intensa indica un probable cambio de fase (tetragonal a monoclinica) y permanece estable aún por encima de los 1200°C.

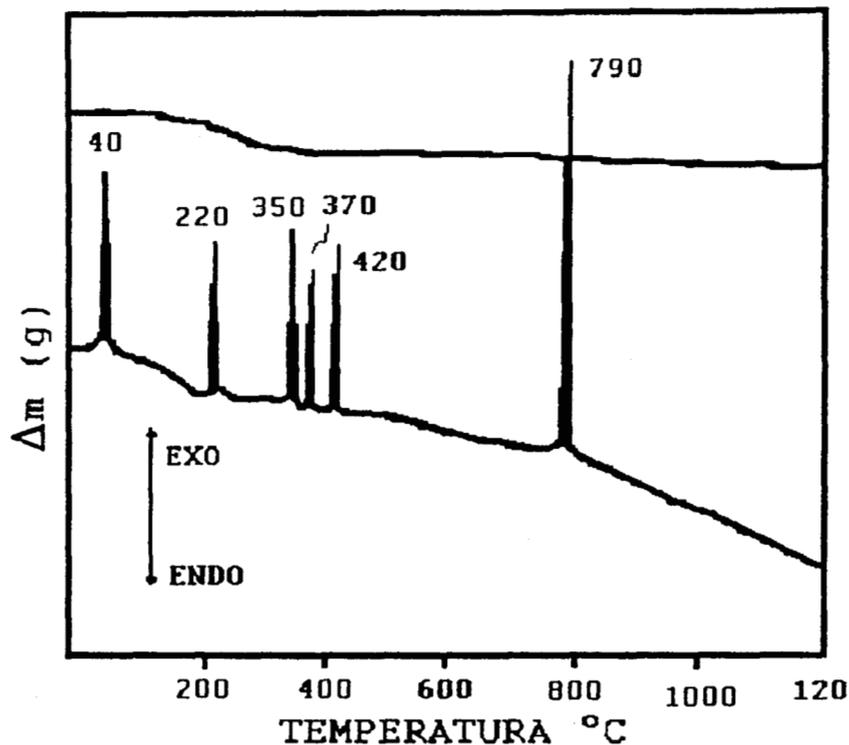


Figura 6.5 Termograma de circonia-silice ZS-pH 9-1.7%.

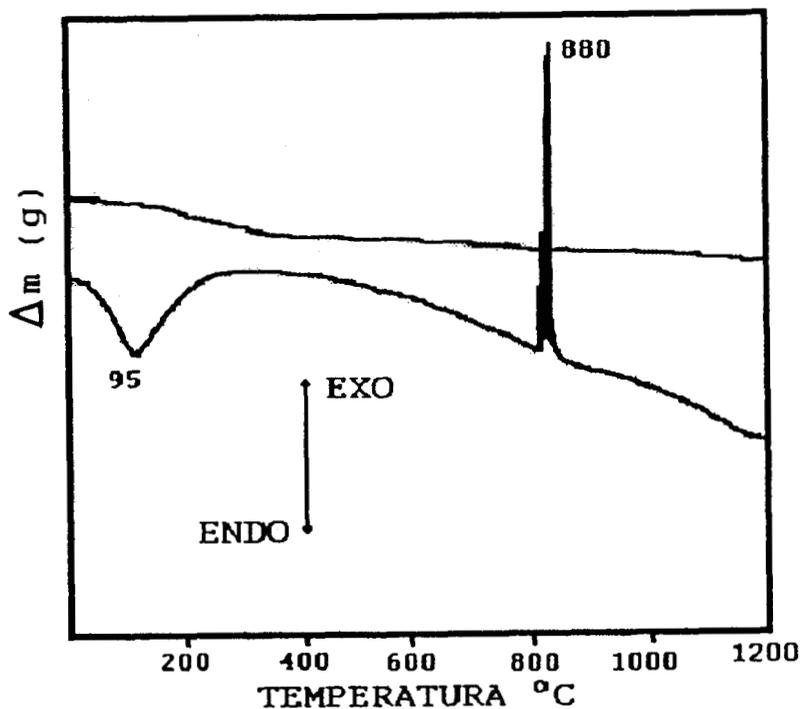


Figura 6.6 Termograma de circonia-silice ZS-pH 9-4%.

Cuando la concentración de circonia aumenta al 4%, el termograma presenta una señal endotérmica a 95°C (figura 6.6) indicando la pérdida del 55% en peso de la muestra y asignada a la eliminación del agua y etanol remanentes en el sólido. Un pico exotérmico de gran intensidad se presenta a 880°C indicando la aparición de circonia monoclinica en un solo paso, lo que muestra que la concentración de Zr tiene un gran efecto en los patrones de cristalización del sólido.

La figura 6.7 muestra el termograma de la muestra ZS-pH9-6.7% presentando un aspecto diferente a los anteriores en cuanto a las señales exotérmicas. Una de ellas a 540°C y la otra a 1180°C, representan el cambio de la fase amorfa a la tetragonal en dos etapas, no observándose en ningún momento la fase monoclinica. en esta muestra el porcentaje de

perdida durante el procedimiento es del 3% por lo tanto la contracción del material es despreciable.

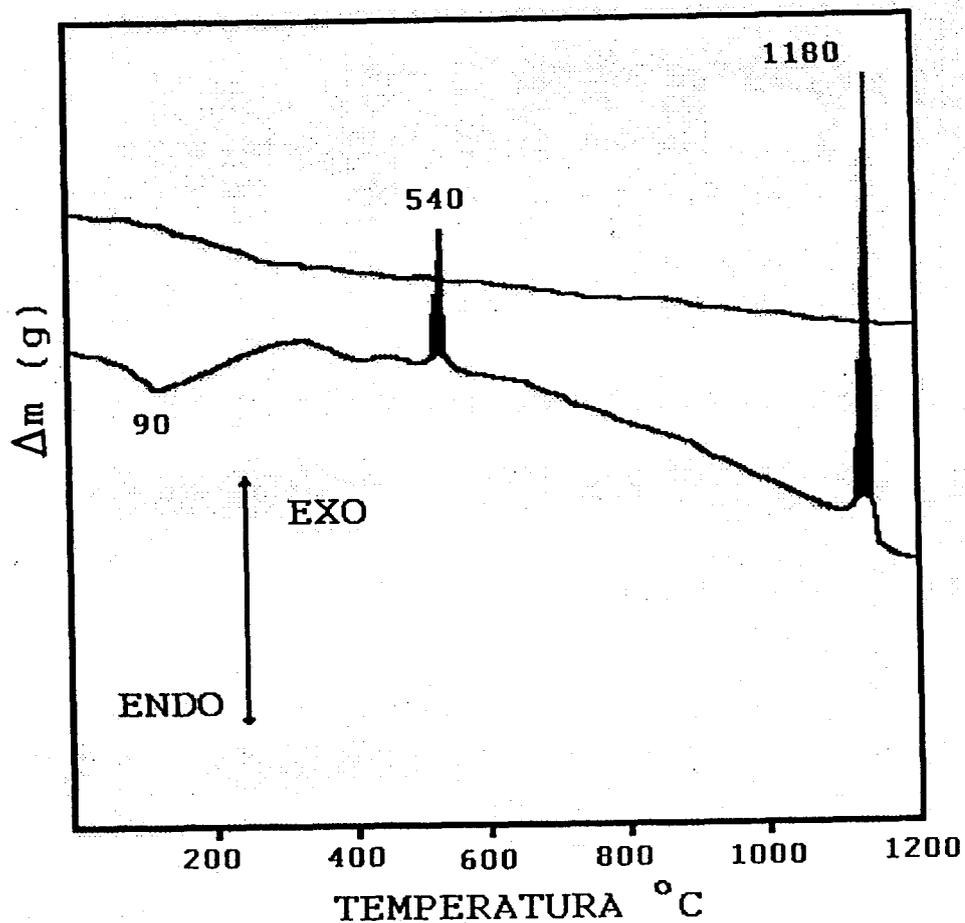


Figura 6.7 Termograma de circonia-sílice ZS-pH 9-6.7%.

En los óxidos preparados a pH_s ácidos la fase cristalina más estable es la tetragonal mientras que en los materiales obtenidos a pH_s básicos la fase más estable es la monoclinica.

6.3-ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA FTIR.

Los análisis por FTIR de las muestras apoyan lo dicho anteriormente durante la discusión de los resultados obtenidos en los estudios térmicos. La calcinación “in situ” de los sólidos secos permite seguir la evolución de las bandas en toda la zona del espectro.

Los espectros tomados de las diferentes muestras indican la presencia de una gran cantidad de hidroxilos y pueden ser observados en la región 3800-3000 cm^{-1} asignados a la frecuencia de vibración de alargamiento de los enlaces O-H de las diferentes especies presentes. Figura 6.8

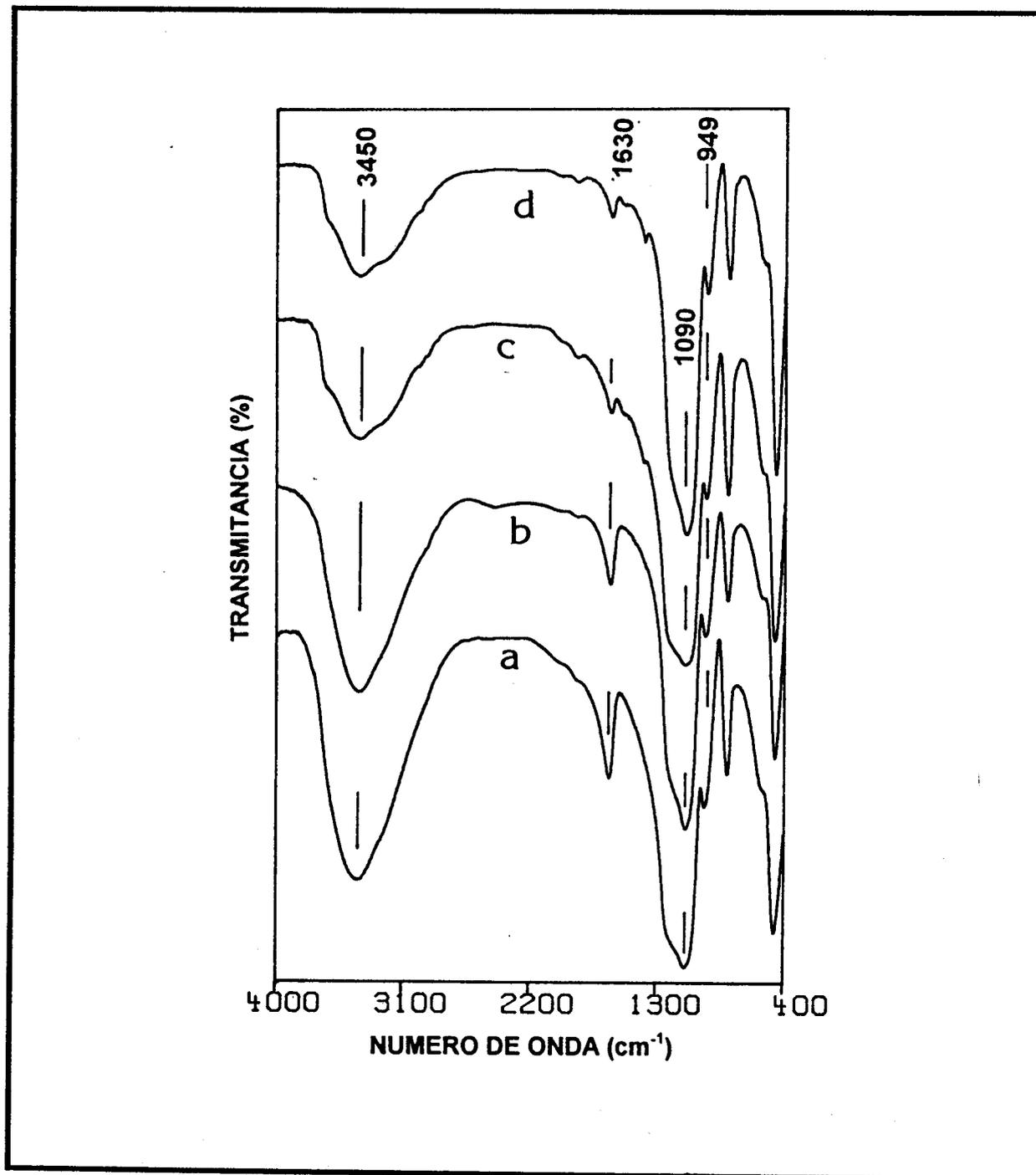


Figura 6.8.-Espectros FTIR de muestras de circonia-silice en el mediano IR.
a) ZS-pH 3-4%, b) ZS-pH 3-6.7%, c) ZS-pH 9-4.0% y d) ZS-pH 9-6.7%

Los oxihidrilos (OH) se deben a la presencia de agua fisisorbida, agua de cristalización del sólido, alcoholes residuales, grupos silanoles terminales y también grupos OH asignados a los iones Zr^{4+} superficiales.

Durante los procesos térmicos, las muestras sufren pérdida de agua, disolventes orgánicos residuales (generalmente alcoholes), deshidroxilación por la pérdida de grupos OH, tanto de los grupos silanoles como de aquellos grupos hidroxilos que completan la coordinación de los iones circonilos presentes en la superficie de la red del material

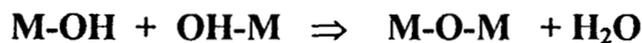
Es bien sabido (6.2) que los iones más grandes y con diferentes estados de oxidación (como el Zr, en relación con el Si), tienden a colocarse de manera espontánea en la superficie de los óxidos mezclados y completan su esfera de coordinación con grupos hidroxilos.

Puede ser observado en estos espectros, que por debajo de $200^{\circ}C$, el agua de hidratación ha sido removida, llevándose a cabo la deshidroxilación de las especies a mayores temperaturas, pero permaneciendo un gran número de hidroxilos aún por arriba de los $500^{\circ}C$.

La red del sólido presenta una gran contracción durante los tratamientos térmicos debido a rearrreglos en la red por la salida de sustancias que permanecen en el material seco. Además de agua adsorbida y residuos orgánicos se pierde agua producto de la deshidroxilación, lo cual lleva a la formación de enlaces nuevos durante la salida de OH, generando un aumento en el índice de entrecruzamiento en la cadenas poliméricas. Las transiciones de fase cristalinas poco efecto tienen en los fenómenos de encogimiento (shrinkage) de los materiales.

Después de la calcinación, el agua de hidratación ha sido removida por completo (desaparición de la banda ancha e intensa centrada a 3450 cm^{-1}) y es corroborada por el desvanecimiento de la banda a 1632 cm^{-1} , asignada a vibraciones de deformación de tijera de los protones del agua. Figuras 6.9 y 6.10.

Las Figuras muestran también los OHs estructurales del sólido, que pueden ser perdidos como moléculas de agua cuando los tratamientos son muy drásticos.



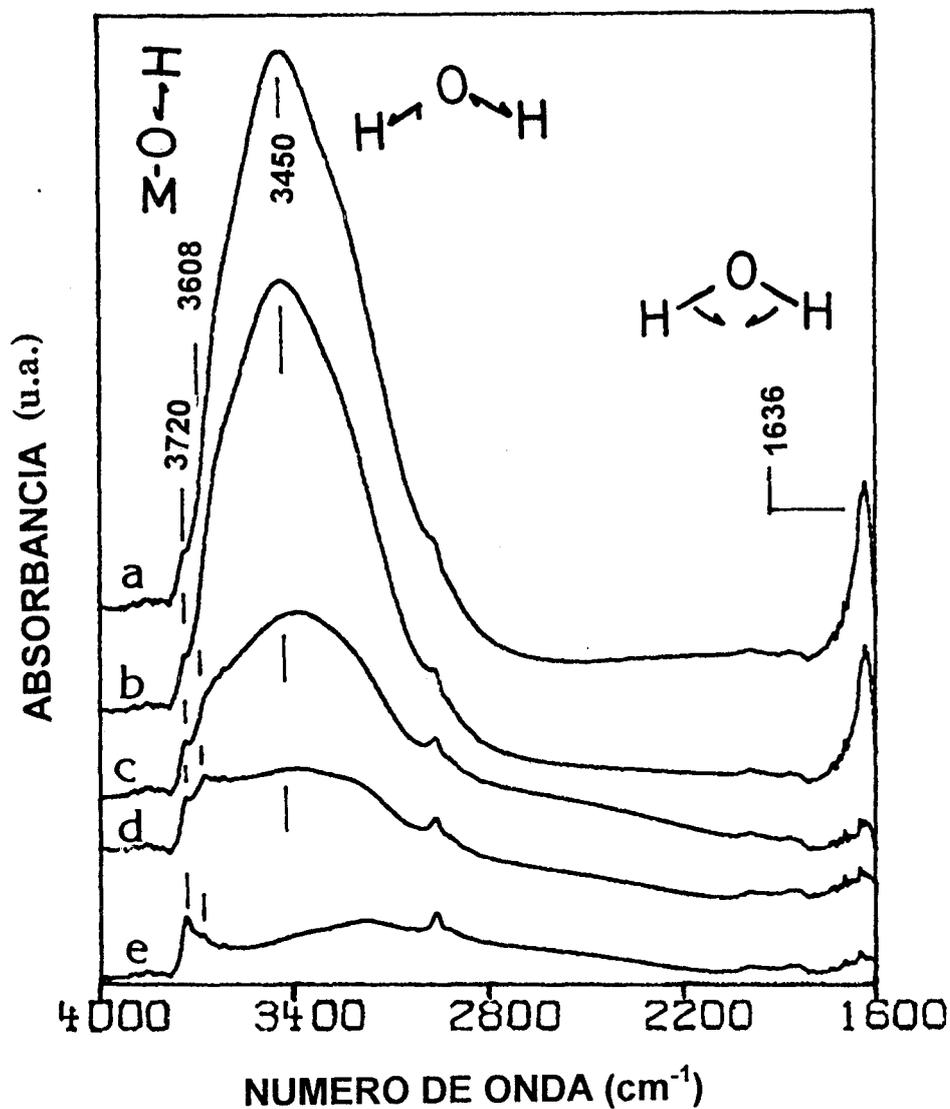


Figura 6.9.-Espectros FTIR de la evolución de las bandas de los grupos O-H.
a) Temperatura Ambiente, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C y e) 400°C.

La Figura 6.9 muestra claramente la evolución de los diferentes hidroxilos presentes en las muestras. La desaparición de la banda ancha centrada a 3400 cm⁻¹ permite observar diferentes hidroxilos estructurales en los espectros tomados cuando se ha elevado la temperatura por encima de los 200 °C a 3600, 3600 y 3720 cm⁻¹.

La Figura 6.10 presenta también la zona del espectro de baja energía e indica cambios en la estructura de los materiales modificándose notoriamente la intensidad de la

señal a 950 cm^{-1} mientras que la forma de la banda más intensa y ancha del espectro se modifica.

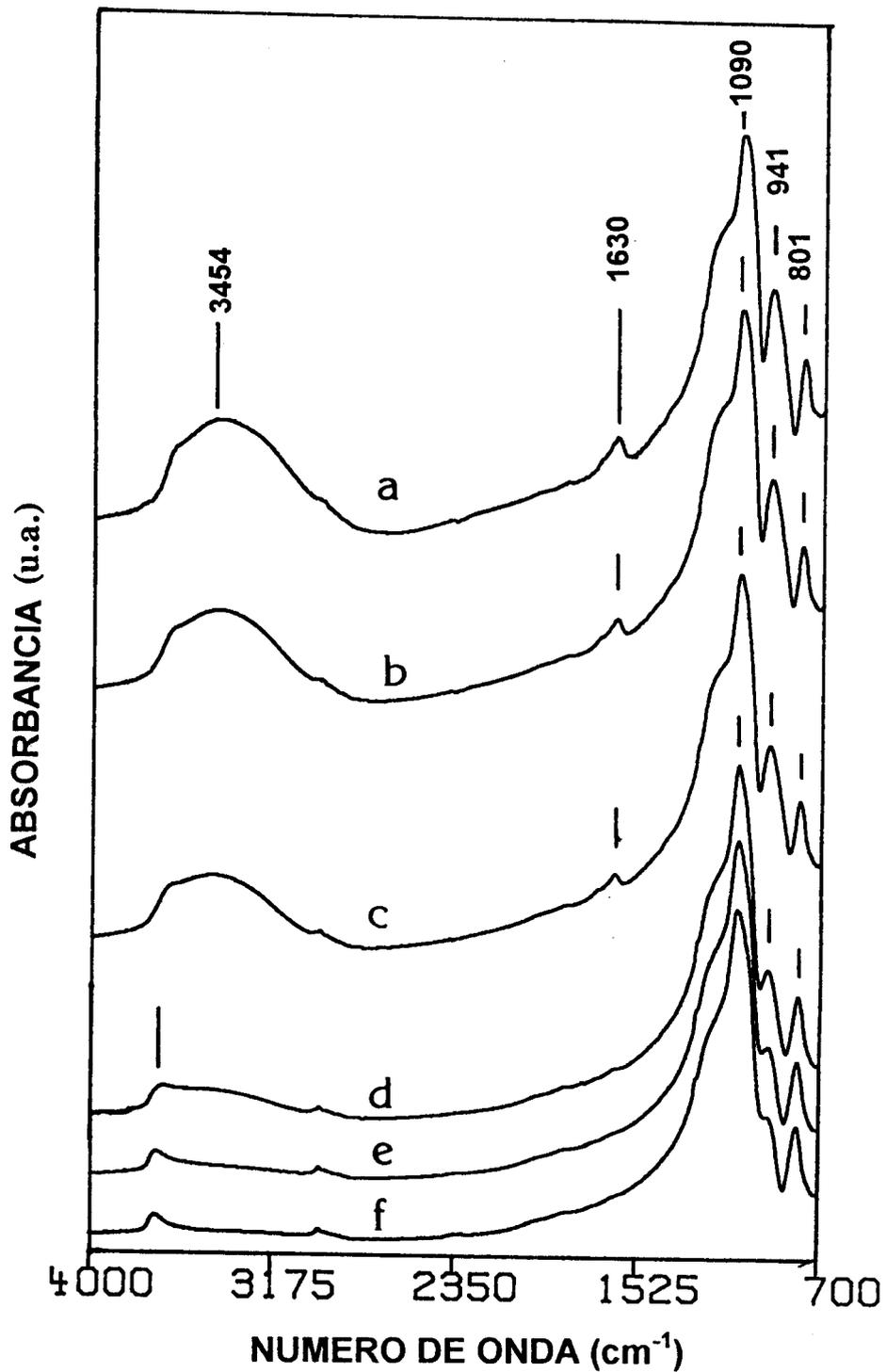


Figura 6.10.-Espectros FTIR. Evolución de las bandas durante la calcinación in situ.
a) Temp. Ambiente, b)100° C, c)200° C, d)300° C, e)400° C y f)500° C.

En los espectros también es posible ver que las pequeñas señales alrededor de 3000 cm^{-1} asignadas a vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H y que indican la presencia de material orgánico en los sólidos casi ha desaparecido a 500C .

6.4-ADSORCION DE PIRIDINA (FTIR).

(MUESTRAS NO SULFATADAS).

Las bandas en el mediano infrarrojo de piridina adsorbida en sólidos ácidos son bien conocidas y las asignaciones han sido revisadas por Ward (6.15).

Las señales esperados para los diferentes modos de adsorción de la piridina son:

Lewis (LPY)--- 1620 (fuertes), 1577 (débiles), 1490 (fuertes) y 1450 cm^{-1} .

Brönsted (BPY)--- 1638 , 1620 , 1490 y 1545 cm^{-1} .

Piridina coordinada (puentes de hidrógeno)- (HPY)- $1614, 1593, 1490, 1438\text{ cm}^{-1}$.

La banda LPY a 1450 cm^{-1} puede sufrir algún desplazamiento cuando la carga y naturaleza del catión que genera el sitio ácido cambia.

Como ha sido ya ampliamente fundamentado por Tanabe et al. (6.4), Olah et al. (6.5) etc. los óxidos mixtos en solución sólida presentan propiedades fisicoquímicas diferentes a las especies individuales.

Las muestras en diferentes concentraciones de Zr y preparadas en medio ácido fueron analizadas mediante la adsorción de piridina para investigar sobre las propiedades ácidas superficiales y los tipos de sitios involucrados.

Los espectros son analizados en la región asignada a las vibraciones del anillo aromático de la piridina ($1700-1400\text{ cm}^{-1}$), región donde la mayoría de los materiales no presentan bandas de absorción.

Como referencia, se analizan muestras de los óxidos monocomponentes de sílice y circonia preparados por el método sol-gel. En la figura 6.11 se reporta la adsorción de piridina sobre circonia. En estos espectros se observa una banda intensa y ancha de absorción, relacionadas con piridina coordinada, banda centrada a 1444 cm^{-1} , la cual durante el tratamiento de termodesorción se torna esbelta y permite dilucidar los sitios Lewis verdaderos, que son sugeridos por la banda que permanece por arriba de los 200°C y que se consideran como interacciones de pares electrónicos libres con sitios de densidad de carga

positiva. Estas son señales centradas alrededor de 1450 cm^{-1} . Estas bandas permanecen aún más allá de los 500°C y se deben a interacciones fuertes.

Una señal de baja intensidad acompaña normalmente a los sitios Lewis fuertes y se encuentra alrededor de los 1606 cm^{-1} , mientras que la banda a 1590 cm^{-1} que acompaña a los sitios débiles desaparece. Otra banda interesante en el espectro es aquella que se presenta a 1490 cm^{-1} y esta asociada tanto a sitios Lewis y Brönsted, siendo éstos últimos los que más colaboran en la intensidad de la señal. En general, esta banda puede ser relacionada con la acidez total del material.

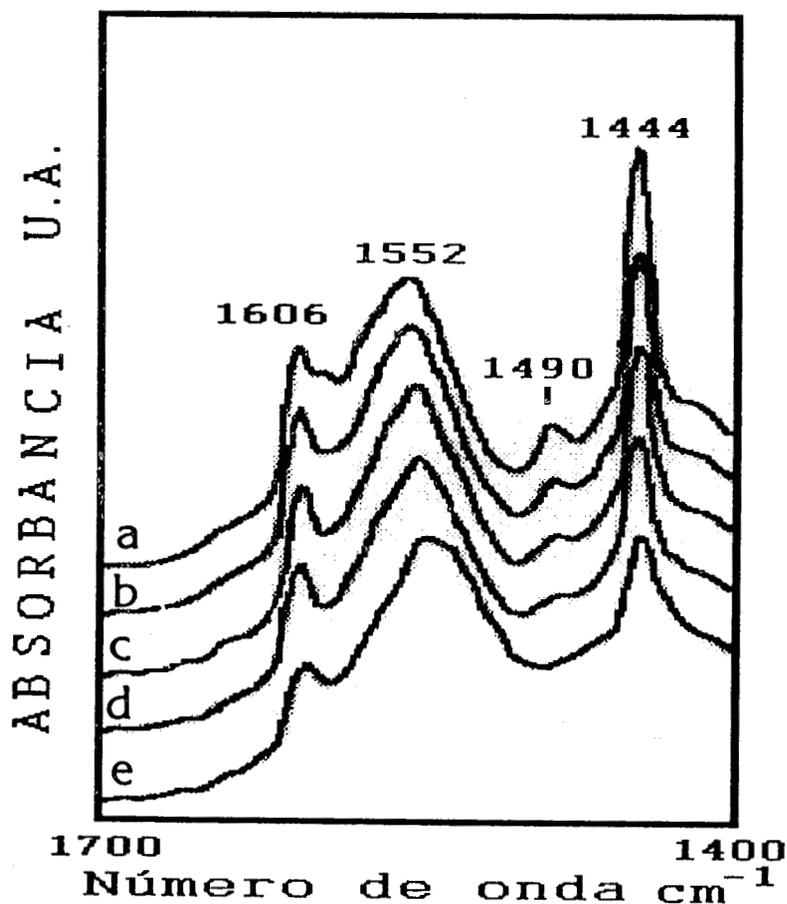


Figura 6.11.-Espectros FTIR de la Termodesorción de piridina en circonia preparada en medio ácido por el método sol-gel. a) 25°C , b) 100°C , c) 200°C , d) 300°C y e) 400°C .

De igual manera, los espectros de la sílice, a pesar de presentar una banda intensa a 3698 cm^{-1} asociada a grupos OHs estructurales (silanoles terminales, los cuales son grupos hidroxilo no ácidos), no presentan bandas de sitios Bronsted (banda a 1545 cm^{-1}), en cambio presentan una banda a 1445 cm^{-1} que desaparece por debajo de los 400°C y que se asigna piridina debilmente coordinada por medio de puentes de hidrógeno. La banda a 1490 cm^{-1} apenas se distingue en el espectro, Figura 6.12.

Todas las señales de la piridina han desaparecido del espectro de SiO_2 cuando se ha elevado la temperatura a más de 200°C .

La gelificación en medio ácido da como resultado una mayor hidroxilación superficial y por consiguiente da como resultado que las propiedades ácidas se vean modificadas (Figuras 6.9 y 6.10).

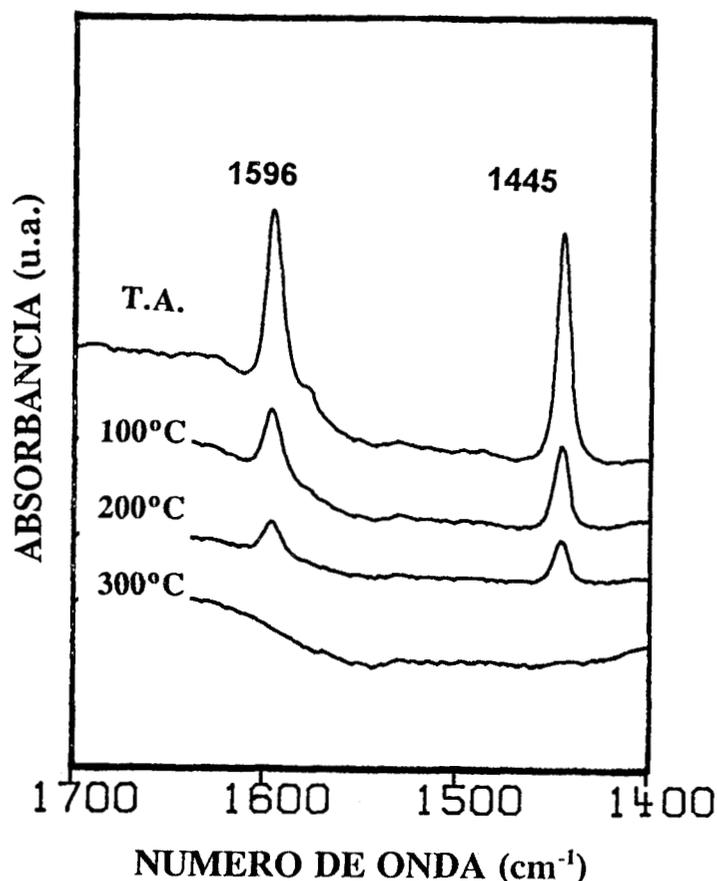


Figura 6.12.- Espectros FTIR. Termodesorción de piridina en Sílice pura sintetizada por el método sol-gel en pH ácido. a) 30°C , b) 100°C , c) 200°C , d) 300°C y e) 400°C .

ADSORCION DE PIRIDINA SOBRE CIRCONIA-SILICE

Muestras del sistema circonia-silice preparadas a diferentes pHs y concentraciones fueron sulfatadas, estabilizadas térmicamente en flujo de aire extraseco y sometidas al análisis por termodesorción de piridina, utilizando la espectroscopia infrarroja, con el propósito de determinar la naturaleza de los sitios ácidos presentes en el material.

La Figura 6.13A presenta los espectros de la muestra preparada por la metodología sol-gel en medio básico con 1.7 % de circonia en sílice (ZS-pH9-1.7).

Puede ser observado en ellos que solo bandas asignadas a la interacción de piridina coordinada con el material están presentes. La banda 1445 cm^{-1} disminuye notablemente su intensidad cuando la temperatura se eleva por encima de los 200 C y el máximo se mueve a 1450 cm^{-1} mostrando la existencia de sitios Lewis verdaderos.

Otras dos señales pueden ser designadas a 1596 y 1610 cm^{-1} , también relacionadas con la adsorción sobre sitios Lewis asignándose como débiles los primeros y fuertes los segundos. Estas bandas corresponden a diferentes modos de vibración de la piridina adsorbida sobre sitios Lewis. La intensidad de estas bandas es una medida del número de sitios presentes en el sólido.

Cuando el contenido de Zr es del 4% (Figura 6.13B), la posición y comportamiento de las bandas es similar que en la muestra anterior, sin embargo el material preparado con el 6.7% del catión dopante presenta bandas de muy baja intensidad (Figura 6.13C).

Las muestras con el más bajo contenido de circonio (1.7 y 4%) presentan en las Figuras 6.13 A y B, un doblete alrededor de los 1600 cm^{-1} asignados a sitios Lewis con diferente grado de interacción, designándose como sitios Lewis fuertes los que generan la señal que aparece por encima de 1600 cm^{-1} y débiles aquellos cuya señal está alrededor de los 1596 cm^{-1} mientras que la muestra con el mayor contenido casi no adsorbe piridina

En todas las muestras analizadas, en las diferentes concentraciones de circonia en sílice, las bandas de absorción asignadas como sitios Lewis desaparecen cuando la temperatura se eleva por encima de los 300°C , lo que indica una débil fuerza ácida.

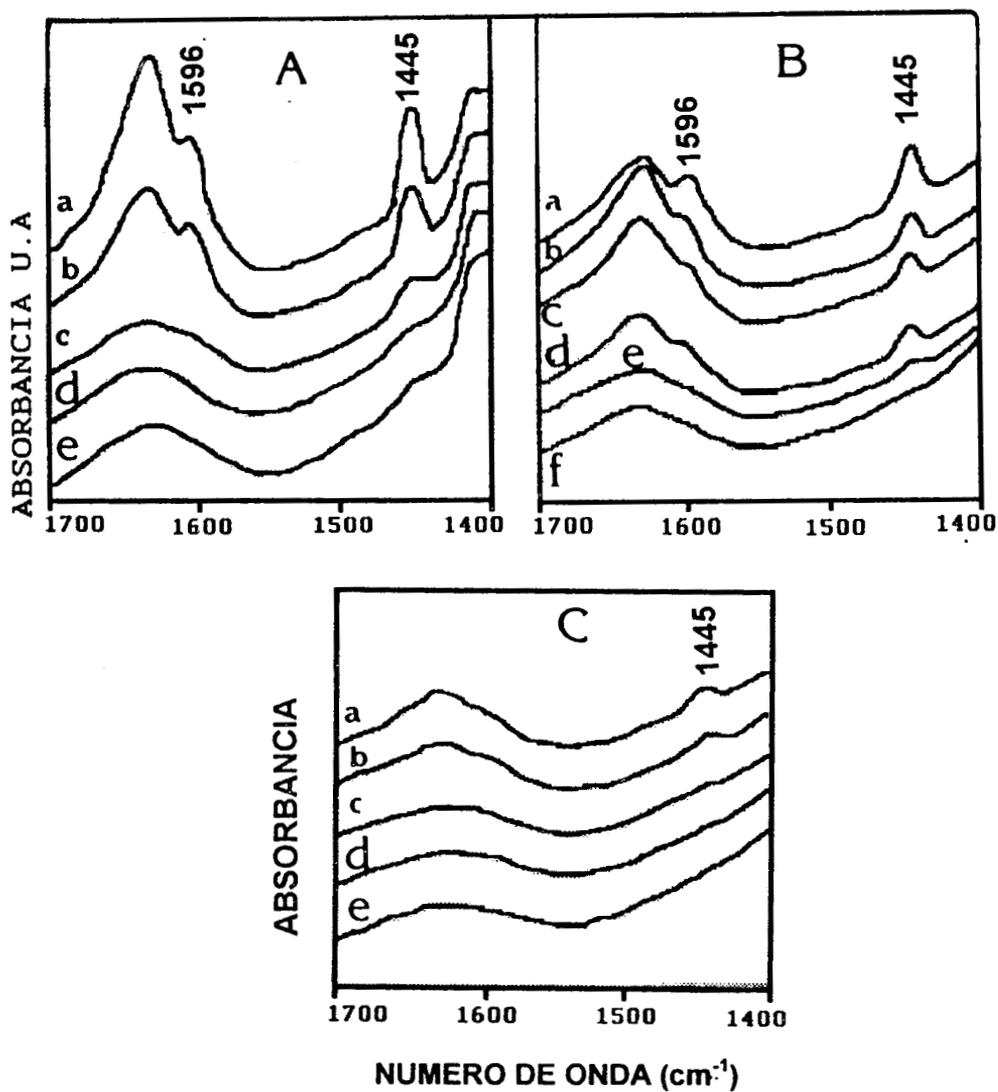


Figura 6.13.- Espectros FTIR. Termodesorción de piridina en muestras de circonia-silice sin sulfatar. A) ZS-pH 9-1.7, B) ZS-pH9-4 y C) ZS-pH9-6.7. En todos los casos: a) Temperatura ambiente, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C, e) 400° C y f) 500° C.

Los espectros obtenidos durante la adsorción de la piridina en las muestras de circonia-sílice preparadas en medio ácido, presentan bandas de adsorción más intensas alrededor de los 1445 cm^{-1} que podrían representar la presencia de piridina coordinada a grupos hidroxilos no ácidos, sin embargo, el incremento en la absorbancia de la banda a 1490 cm^{-1} y la aparición de la señal a 1545 cm^{-1} , esta última típica de sitios Brønsted, nos indica que indudablemente la acidez de las muestras ha aumentado. Figuras 6.14 A, B y C. La banda a 1545 cm^{-1} se asocia a la formación del ion piridinio, producto de la reacción de la base con protones de hidroxilos ácidos.

La banda a 1490 cm^{-1} ha incrementado notablemente su intensidad, demostrando que la acidez total de las muestras ha aumentado. Las bandas a 1610 , 1596 , 1490 y 1445 cm^{-1} de gran intensidad están presentes y se desvanecen cuando las muestras son autodesgasificadas. Durante la termodesorción no cambia la posición de las bandas.

La desaparición de la banda a 1596 cm^{-1} alrededor de los 200°C y el afilamiento de la banda a 1445 cm^{-1} por la zona de menor energía a la misma temperatura, relacionan estas señales con sitios Lewis débiles, mientras que las bandas a 1610 y 1450 cm^{-1} pueden ser asignadas a sitios Lewis fuertes. La Figura 6.14 presenta el comportamiento de las anteriores bandas durante los tratamientos térmicos. Puede observarse de ellos que la cantidad de circonio no tiene influencia significativa en la intensidad de las señales ni en la estabilidad térmica de los sitios ácidos.

Sin embargo, en años recientes ha sido ampliamente reportado (6.6-6.10) que la circonia dopada con iones sulfato es capaz de adquirir propiedades ácidas más notables, tanto en fuerza como en la población de sitios, llegando aún a comportarse como un superácido

Una cantidad mínima de este óxido que permita conservar sus cualidades individuales, disuelta en la matriz de un material aparentemente inerte y cuyas propiedades texturales puedan ser aprovechadas pueden llevar a la obtención de materiales susceptibles de ser aplicados en el campo de la catálisis. Las muestras de sólidos mixtos preparados por el método sol-gel y cuya preparación y sulfatación ha sido descrita son analizadas a continuación.

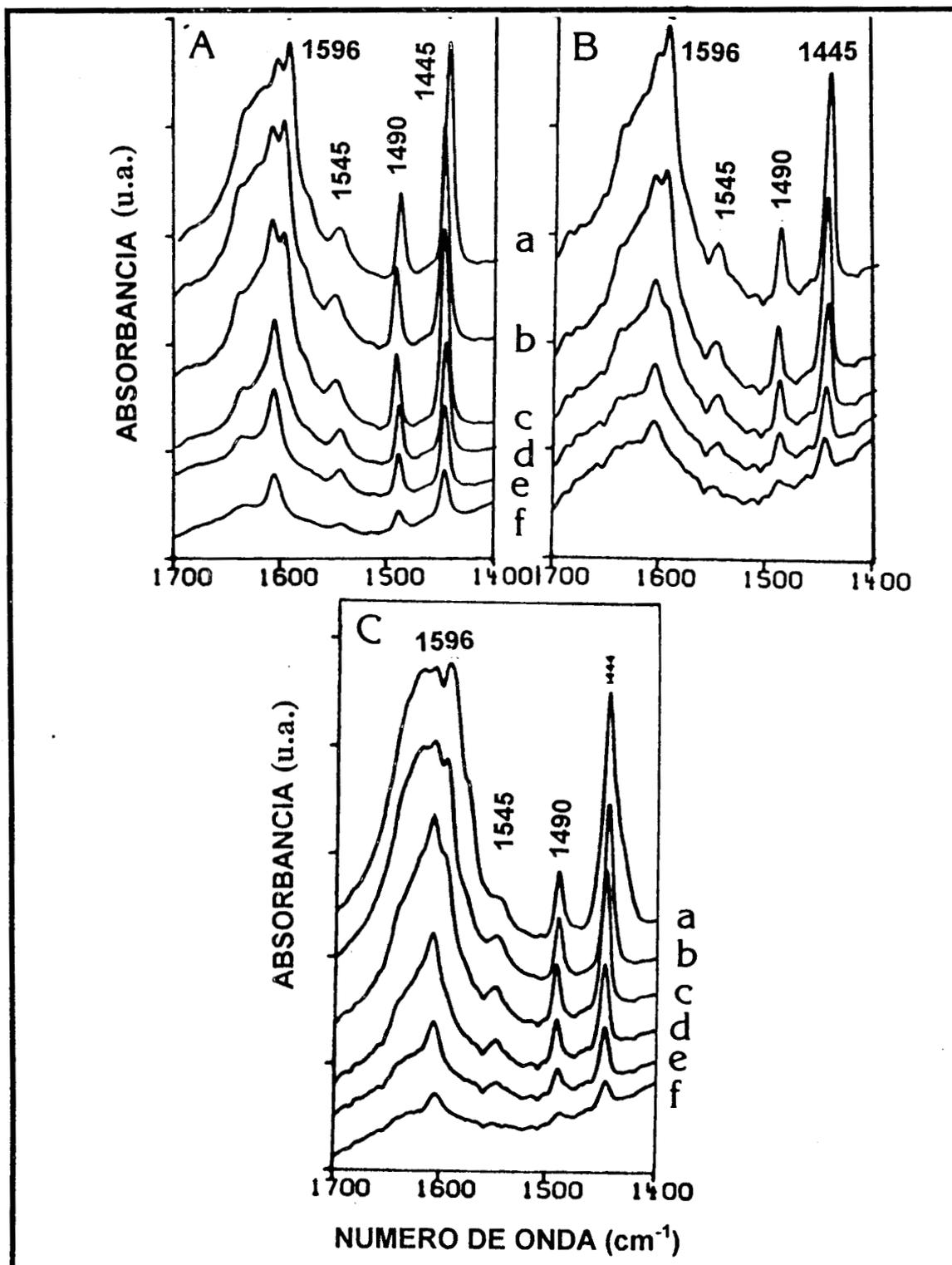


Figura 6.14-Espectros FTIR. Termodesorción de piridina en circonia-sílice.
 A) ZS-pH 2-1.7, B) ZS-pH2-4 y C) ZS-pH2-6.7. En todos los casos
 a) temperatura ambiente, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C
 e) 400°C y f) 500°C.

MUESTRAS SULFATADAS.

Muestras a 1.7, 4.0 y 6.7 % en peso, preparadas en diferentes pHs y sulfatadas, son caracterizadas por espectroscopia infrarroja.

Los espectros FTIR de las muestras fueron tomados en la región del medio infrarrojo ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) después de la evacuación a temperatura ambiente. Los espectros de las muestras en todos los casos muestran comportamientos similares.

La Figura 6.15 presenta el espectro de aquella de mayor contenido de Zr (6.7 % en peso). La muestra preparada a pH 9, secada a 60°C presenta una banda ancha a 3561 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de alargamiento de los diferentes grupos OH presentes, la banda a 1632 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación de agua molecular.

La banda más intensa del espectro puede ser vista a 1063 cm^{-1} y se asigna a los modos vibracionales de alargamiento asimétrico interno de los tetraedros de la sílice y es acompañada por un hombro a 1206 cm^{-1} que se debe también a los modos asimétricos de vibración.

Esta banda se encuentra centrada a 1100 cm^{-1} en sílice pura, sufriendo un desplazamiento hacia menores frecuencias en aluminosilicatos (1069 cm^{-1}) debido a la presencia de los enlaces de Al, Si-O-Al. Este corrimiento está usualmente relacionado al contenido de aluminio en los materiales (6.11).

En el caso de los geles de circonia-sílice preparados a partir de H_2SiF_6 , esta banda de absorción sufre desplazamientos relacionados con la cantidad de Zr presente en la red (6.12), así por ejemplo, cuando sólidos que contienen el 75% de Zr fueron analizados, esta banda presentó un máximo a 1075 cm^{-1} y fue asignada a vibraciones de alargamiento de los enlaces Si-O-Zr.

En nuestro caso, la observación de esta banda centrada en el máximo a 1063 cm^{-1} sugiere una alta incorporación del Zr en la red de la sílice. La vibración de alargamiento de los enlaces Si-O de los grupos silanoles esta presente en todas las muestras a 980 cm^{-1} .

La presencia de otras dos bandas a menores energías se encuentran asignadas a enlaces Si-O que forman puentes en estructuras anulares de la sílice preparada por la metodología sol-gel (6.13).

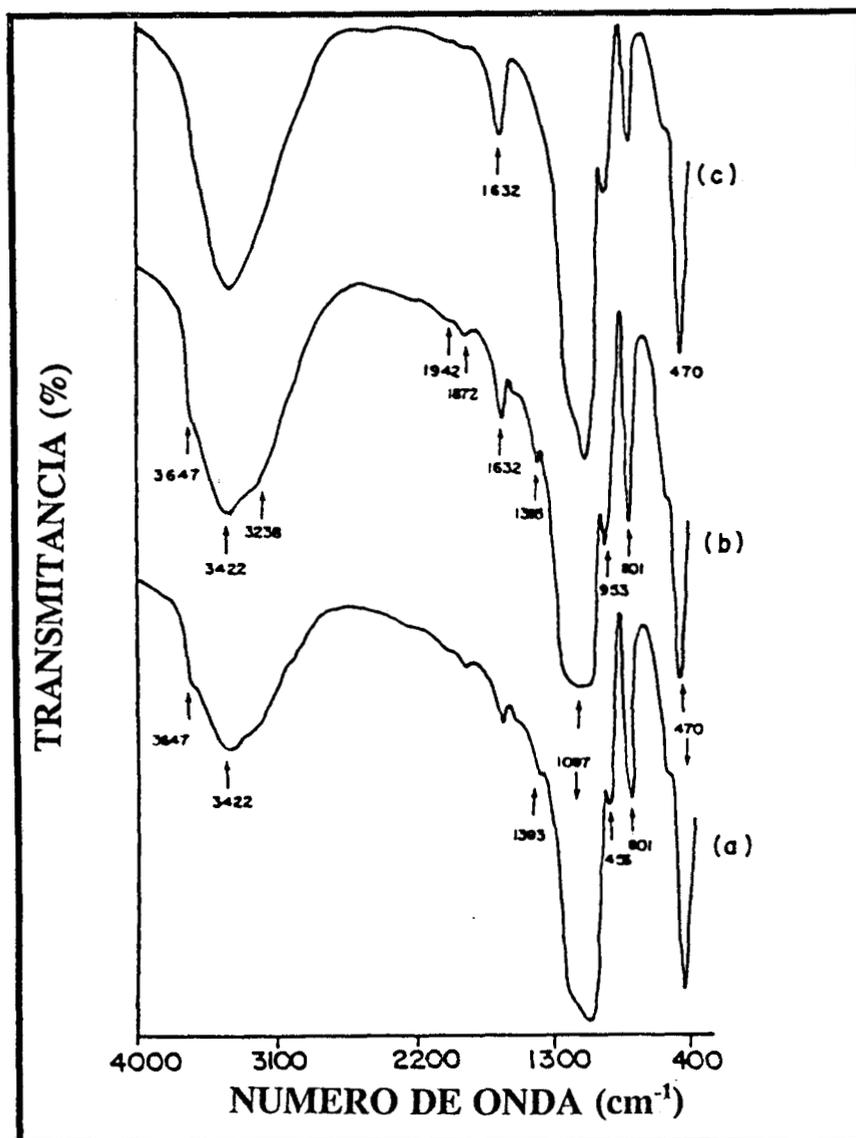


Figura 6.15.-Espectros FTIR de muestras circonia-sílice al 6.7% sulfatadas a) ZS-pH9-6.7 SO₄, b) ZS-pH2-6.7 SO₄ c) sílice S-G.

El hombro a 510 cm⁻¹ podría estar relacionado a enlaces Zr-O pero esta banda no da información del medio ambiente del circonio y puede estar altamente distorsionado en la estructura por efectos mecánicos dentro de la red.

Después de la calcinación a 500°C (Figura 6.16) la banda inicialmente a 3561 cm⁻¹ se corre a 3388 cm⁻¹ y la intensidad de la misma decrece debido a la desorción de agua y la

deshidroxilación parcial. Lo anterior es confirmado con la desaparición de la banda a 1650 cm^{-1} y la pérdida de intensidad de banda a 980 cm^{-1} .

Así también la banda originalmente situada a 1063 cm^{-1} se corre a mayores frecuencias (1080 cm^{-1}) sugiriendo la salida de Zr de la red del óxido mixto.

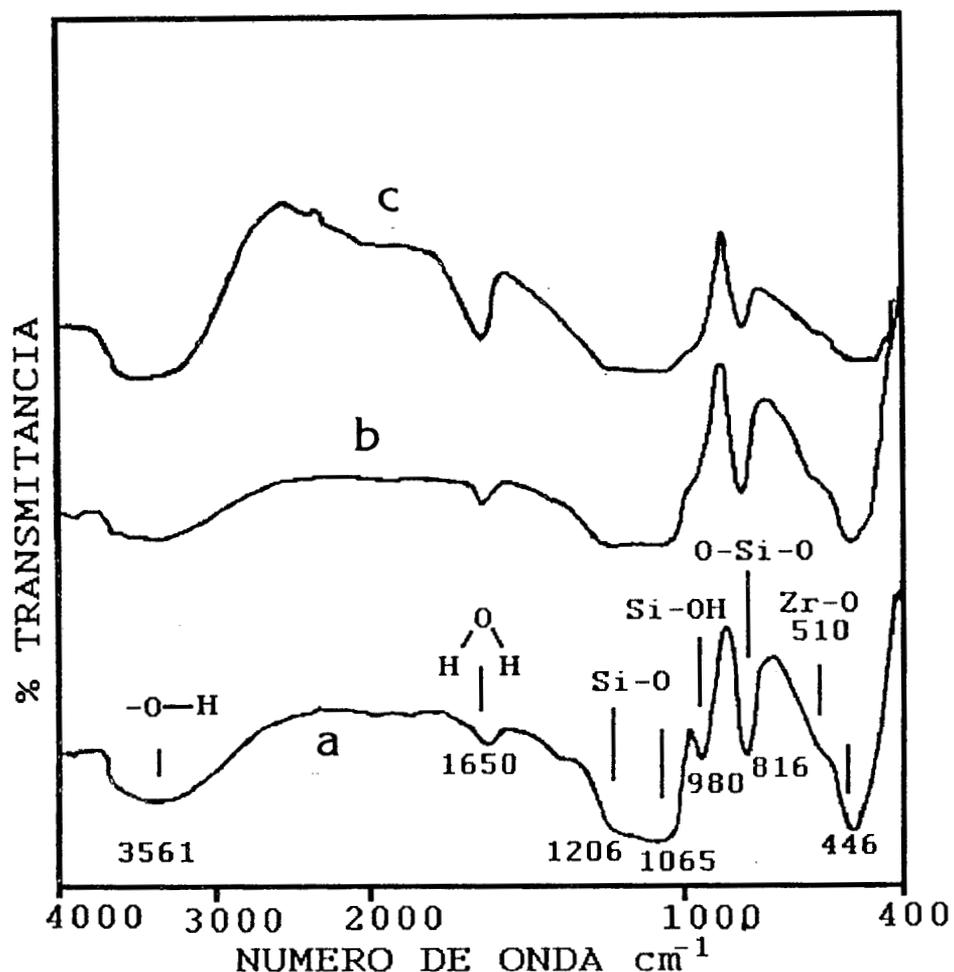


Figura 6.16.- Espectros FTIR de muestras circonia-sílice al 6.7% calcinadas a diferentes temperaturas. a) 70°C pH 9, b) 600°C pH 9 y c) 70°C pH 3

Ward y Ko (6.14) han preparado aerogeles de circonia sulfatados con ácido sulfúrico logrando una interacción íntima entre el ion sulfato y el óxido de circonio de manera que el primero no solamente se establece en la superficie del óxido, sino que se introduce en la red

substituyendo tetraedros de circonio, provocando además de los cambios en las propiedades superficiales del sólido, que las transiciones de fase se lleven a cabo a mayores temperaturas.

Durante los tratamientos térmicos han encontrado que los iones sulfato migran a la superficie y a temperaturas relativamente altas ($\cong 600^{\circ}\text{C}$) estos materiales sufren la pérdida de los iones sulfato.

El espectro de la muestra original secada a 70°C preparada en medio ácido (figura 6.16c), muestra la banda a 3500 y 1630 cm^{-1} a vibraciones de alargamiento y deformación del agua respectivamente, mientras que en las bandas relativas a la estructura de la sílice se observa un ligero desplazamiento a 805 y 470 cm^{-1} pero la vibración Zr-O a 510 cm^{-1} no aparece. La posición de la banda más intensa a 1603 cm^{-1} atribuida a la presencia de especies Si-O-Zr al igual que la muestra anteriormente discutida esta presente y es debido a la incorporación del Zr en la misma cantidad. Después de la calcinación a 500°C el espectro permanece prácticamente idéntico (Figura 6.13).

En particular la banda intensa permanece a 1063 cm^{-1} y la zona de los OHs permanece igual, sugiriendo una mayor estabilidad de los iones de Zr en la red y una mayor resistencia hacia la deshidroxilación.

Puede ser concluido que la incorporación del circonio se efectúa de manera considerable en la red del material, pero la estabilidad de los enlaces formados (Si-O-Zr) está íntimamente relacionada al método de preparación, ya que la muestra preparada en medio básico puede ser fácilmente deshidroxilada y la baja estabilidad de los enlaces circonsiloxano es debida a que estos sufren hidrólisis durante el proceso de deshidroxilación.

La figura 6.17 presenta la diferencia entre los espectros de infrarrojo de la muestra ZS-pH3-6.7% sulfatada antes y después de la calcinación. Puede observarse en ella que solo cuando el agua ha sido completamente removida del material (banda a 3450 cm^{-1} negativa) se hace visible la banda a 1396 cm^{-1} asignada a la vibración de alargamiento de los enlaces S=O del grupos sulfato. Lo anterior ha sido reportado por Morterra et Al (6.14) en circonia sulfatada y sugieren que las moléculas de agua inhiben la formación de estos enlaces provocando el corrimiento de estas señales a la zona de menor energía del espectro.

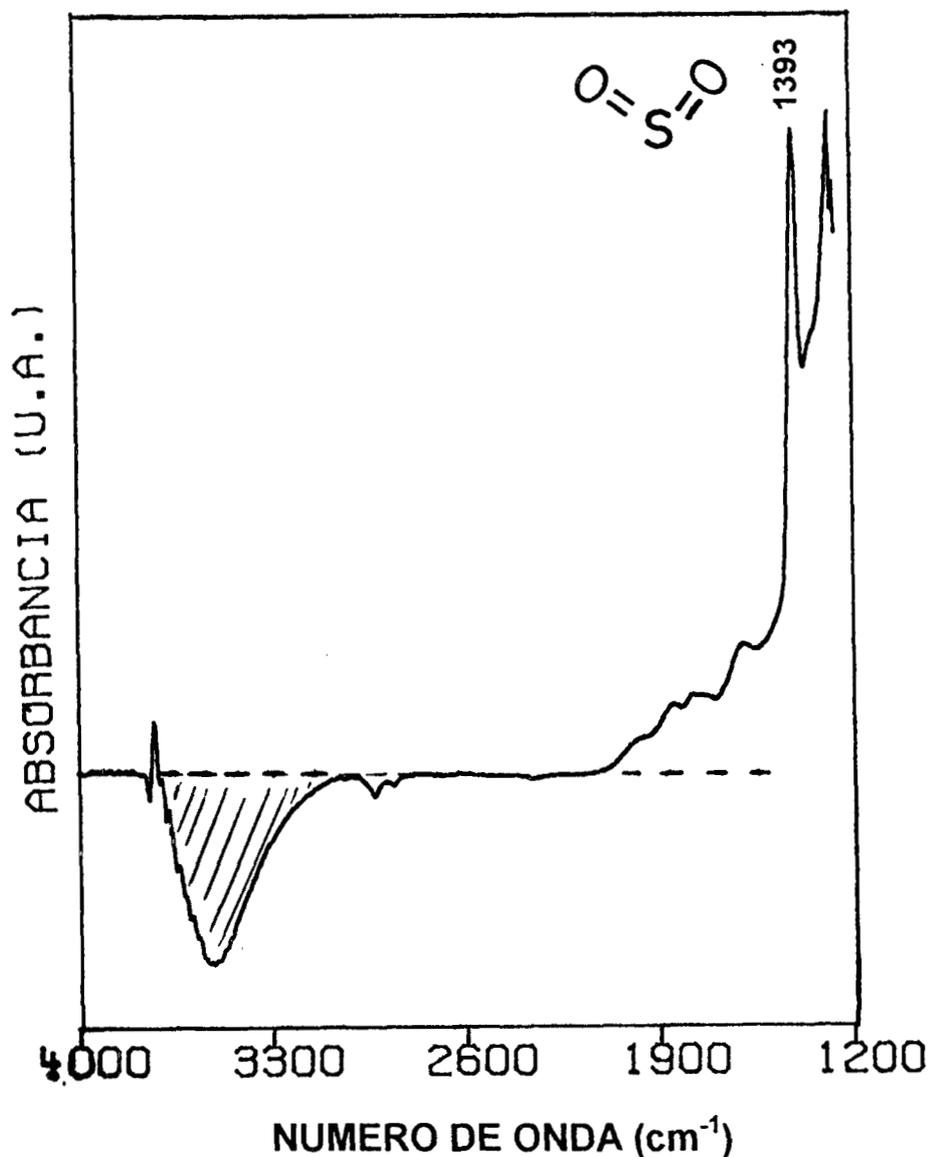


Figura 6.17.- Diferencia de espectros FTIR de la muestra circonia-silice sulfatada ZS-pH 3-6.7% SO_4 y sin sulfatar.

6.5- ADSORCION DE PIRIDINA POR FTIR.

MUESTRAS SULFATADAS

Circonia impregnada con H_2SO_4 1N, donde grupos OH básicos son intercambiados con aniones sulfato o sulfato ácido (HSO_4)⁻ inducen la formación de sitios fuertes Brønsted y Lewis (6.9). Estos aniones son caracterizados por una vibración $\nu_{\text{S-O}}$ localizada entre 1380 y 1400 cm^{-1} para sulfatos aislados en circonia (6.16). En las muestras obtenidas en medio

básico, esta señal aparece a 1393 cm^{-1} e incrementa su intensidad con el contenido del óxido de circonio en el material.

La posición de la banda más intensa del espectro general situada a 1063 cm^{-1} y asignada a las vibraciones de los tetraedros de la sílice se desplaza, después de la sulfatación a 1093 cm^{-1} lo que sugiere que en condiciones extremas de pH se produce pérdida de Zr de la red. La banda del ion sulfato puede no ser vista fácilmente en las muestras obtenidas en condiciones ácidas, pero cuando se obtiene la diferencia de los espectros de IR entre la muestra original y aquella sulfatada, la señal $\nu_{S=O}$ es muy clara a 1396 cm^{-1} .

Por otro lado, ha sido reportado por Morterra et al (6.17) y M.E.Llanos (6.18) que en diversos sistemas sulfatados, el ion sulfato anclado en el soporte interacciona con diversas moléculas prueba y aún agua de hidratación es capaz de inhibir la banda $\nu_{S=O}$.

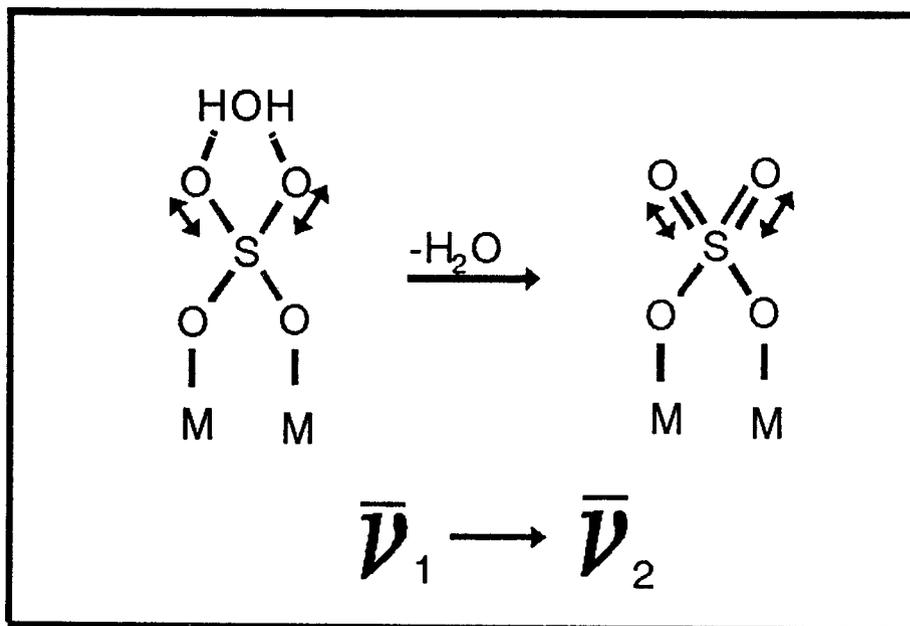


Figura 6.18.- Modelo de la interacción del grupo sulfato con agua adsorbida.

La acidez de los materiales sulfatados fue investigada después de la calcinación a 600°C en aire, pues este pretratamiento es requerido para desarrollar acidez fuerte (6.19-6.23).

a).-Las muestras obtenidas en medio básico y modificadas con sulfatos como ya ha sido previamente descrito, dan como resultado espectros similares a las muestras originales no dopadas, con bandas más intensas pero de menor estabilidad, reflejando fuerza ácida débil. Los espectros de las muestras presentan principalmente la banda a 1445 cm^{-1} y 1596 cm^{-1} representativa de interacciones tipo Lewis mientras que la señal a 1490 apenas si es visible. La estabilidad de las moléculas de piridina adsorbida es baja puesto que en todos los casos la mayoría de la piridina ha sido removida alrededor de los 300°C. Figura 6.19.

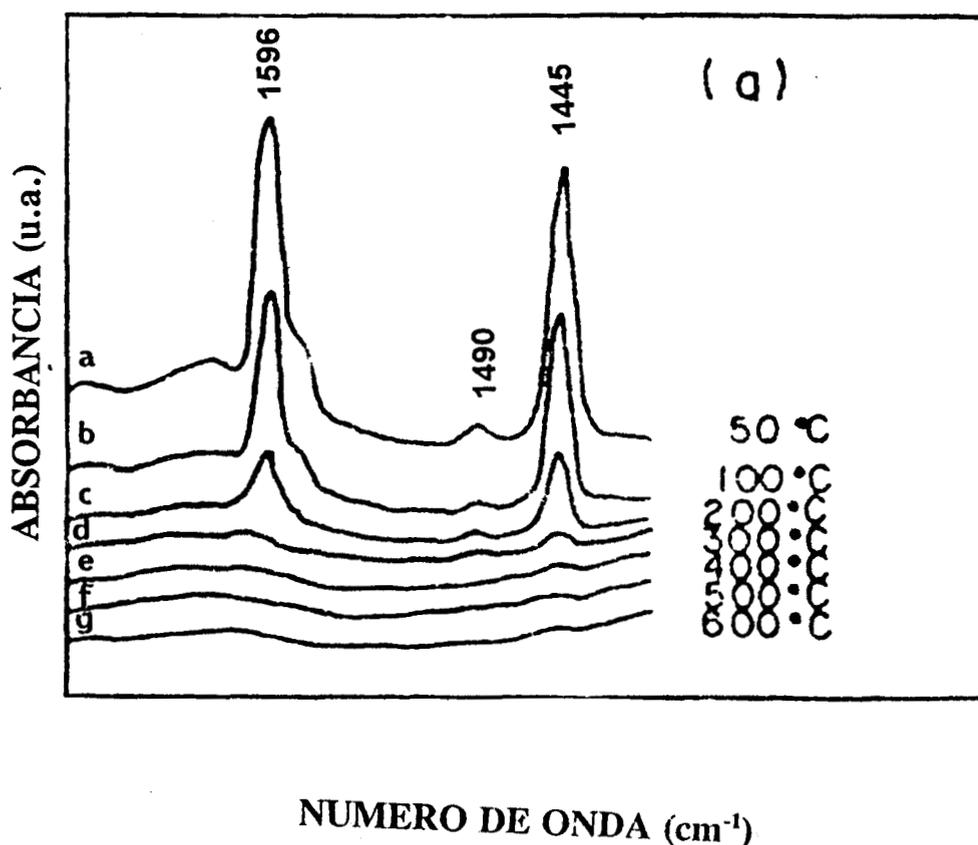


Figura 6.19a.- Espectros FTIR de la termodesorción de piridina en la muestra ZS-pH9-1.7 sulfatada con H_2SO_4 1N.

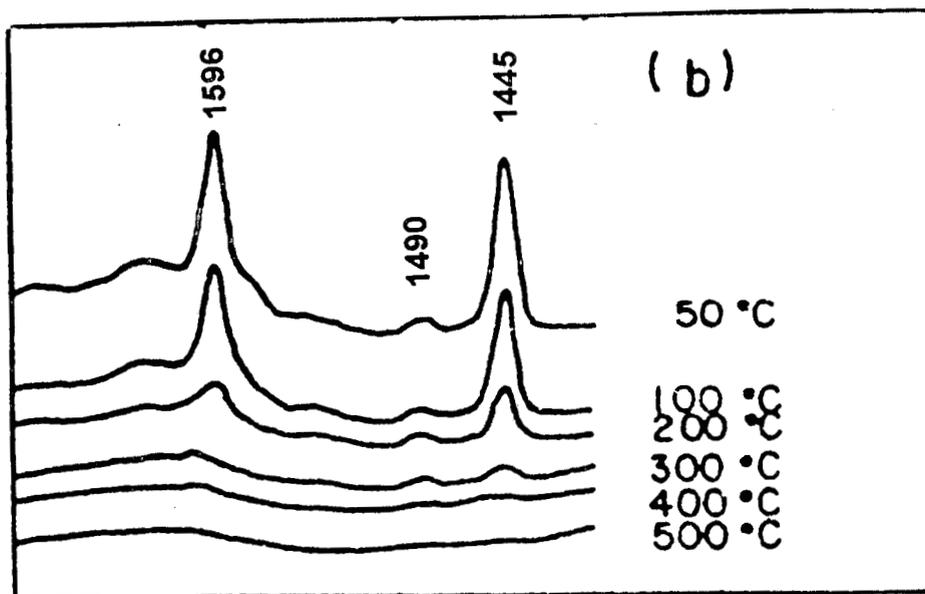


Figura 6.19b.- Espectros FTIR de la termodesorción de piridina, muestra ZS-pH9-4 sulfatada.

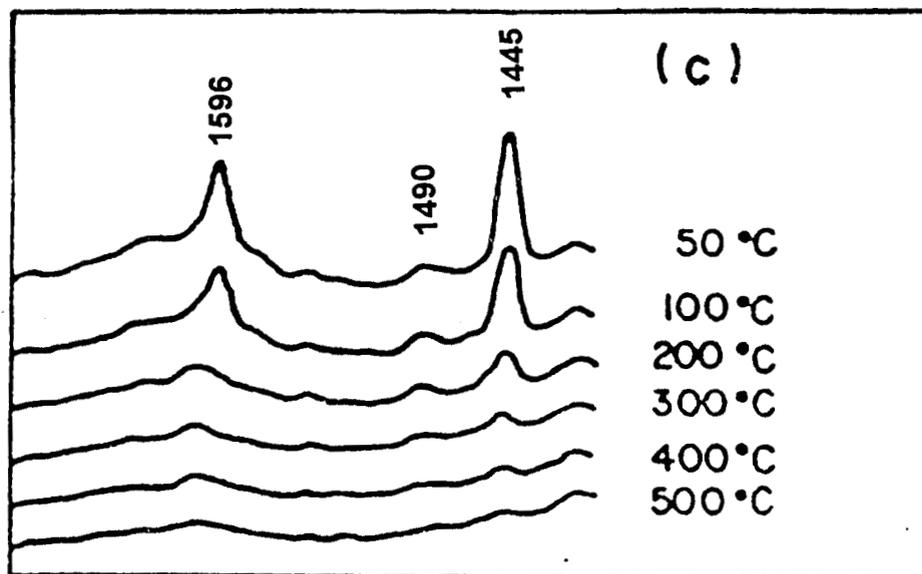


Figura 6.19c.- Espectros FTIR de la termodesorción de piridina, muestra ZS-pH9-6.7 sulfatada.

b).- Las muestras preparadas en medio ácido y modificadas con el ion sulfato fueron sometidas a la adsorción de piridina después del tratamiento de estabilización .

Las figura 6.20a, 6.20b y 6.20c presentan las bandas características de piridina coordinada a sitios Lewis aparecen centradas a 1620 y 1445 cm^{-1} , mostrando mayor intensidad que las muestras no sulfatadas. La señal a 1545 cm^{-1} , propia de los sitios Brönsted, se encuentra muy definida intensa y estable aún por encima de los 500°C.

Así también es notable el aumento de intensidad de la señal a 1490 cm^{-1} , indicativa de que la acidez total ha aumentado. Puede ser apuntado que a diferencia de los espectros ya discutidos anteriormente, la mayor intensidad de las bandas y la estabilidad de los sitios es mayor en las muestras con mayor contenido de circonio (ZS-pH3-6.7 SO_4) Figura 6.19c. Estas características están correlacionadas con el aumento en la cantidad de circonio en los materiales.

La sulfatación ha incrementado inequívocamente las propiedades ácidas de los materiales. El incremento en la cantidad de circonio en los sólidos aumenta el número de sitios tanto Brönsted como Lewis

La muestra con el 6.7% de Zr presenta las señales más intensas lo que indica un gran aumento en la cantidad de sitios presentes en el material , principalmente sitios tipo Brönsted, y debe ser mencionado que estas bandas permanecen aún por arriba de los 500°C durante la desorción en vacío lo que significa un aumento significativo en la fuerza ds los mismos.

Debe ser también apuntado que los sitios Lewis en las muestras sulfatadas solo estan presentes a bajas temperaturas desapareciendo en todos los casos cuando la temperatura es mayor de los 200° C.

Las figuras 6.19a, 6.19b y 6.19c muestran en la zona de menor energía la banda ancha e intensa de la vibración de los grupos sulfato que solo se hace presente a altas temperaturas, cuando la mayoría de la piridina ha sido evacuada. Esto indica que la piridina, al igual que otras moléculas, tienen interacción significativa con los grupos sulfato presentes en la superficie de los materiales y modifican la distribución de la densidad de carga en los sitios aledaños a ellos, como ya ha sido discutido anteriormente con el agua adsorbida..

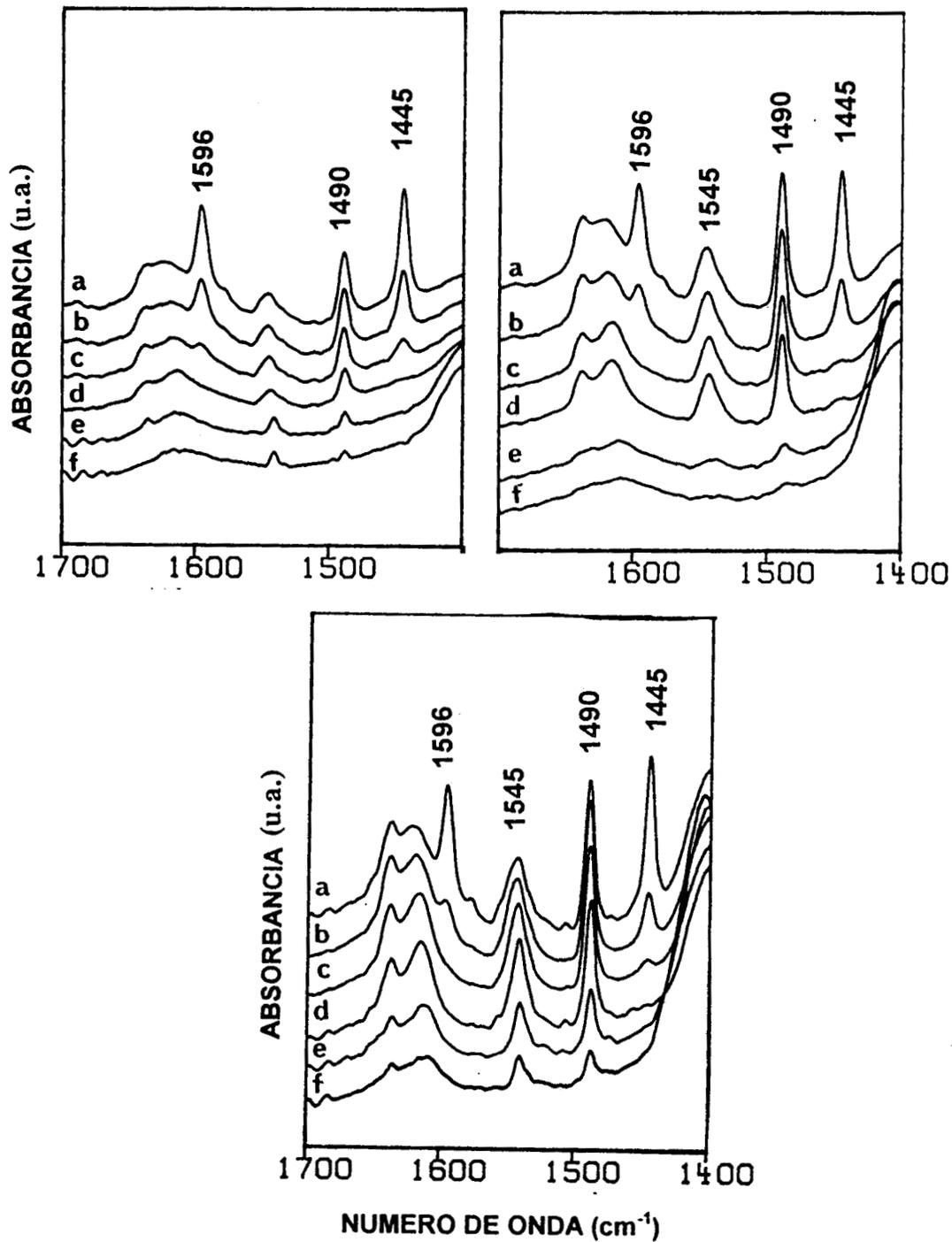


Figura 6.20.-Espectros FTIR de la termodesorción de piridina en muestras de circonia-sílice, preparadas en medio ácido y sulfatadas. A) 1.7%, B)4.0% y C)6.7%. En todos los casos a) 30°C, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C e) 400°C y f)500°C.

6.6-ANÁLISIS DE LA ACIDEZ TOTAL (TPD DE AMONIACO).

Los resultados de estos análisis son presentados en la tabla 6.2. En ella puede ser notado que los grupos sulfato promueven drásticamente la acidez de las muestras obtenidas en medio ácido.

La acidez de las muestras preparadas en medio básico no fue determinada debido a que el comportamiento de los análisis por adsorción de piridina (FTIR) presentaron solo señales muy débiles.

Tabla 6.2.- Valores de la adsorción de amoniaco en muestras de circonia-sílice.

MUESTRAS	pH	% ZrO ₂ en peso	Número de sitios ácidos (meq/g)	
			original	sulfatada
ZS-pH9-1.7	9	1.7	0.023	-----
ZS-pH9-4	9	4.0	0.039	-----
ZS-pH9-6.7	9	6.7	0.056	-----
ZSpH2-1.7	2	1.7	0.079	1.61
ZS-pH2-4	2	4.0	0.155	1.75
ZS-pH2-6.7	2	6.7	0.162	1.4

6.7-PROPIEDADES TEXTURALES.

Uno de los problemas principales de la circonia para su uso como soporte en la catálisis heterogénea es que su área específica disminuye drásticamente durante la calcinación debido a procesos de sinterización del óxido de Zr coincidiendo con la disminución en el volumen de poro y aumento de sus diámetros promedio.

Las muestras de circonia-sílice (en baja concentración de Zr), preparadas por el método sol-gel, con el fin de obtener soluciones sólidas que conserven las propiedades más características de los óxidos individuales, presentan áreas singularmente grandes cuando son gelificadas en medios de reacción ácidos (HCl) aún calcinadas hasta 600 C.

Este sólido presenta isothermas tipo I (Figura 6.22a) que se ajustan al modelo de Langmuir debido a la presencia de microporosidad con diámetro de poro entre 14 y 15 Å. Tabla 6.3. Isothermas de este tipo son típicas de sílices preparadas por sol-gel en condiciones de reacción ácidas, pero no presentan rizo de histéresis.

Las áreas de los materiales disminuyen al aumentar la cantidad de Zr a la vez que el volumen de poro disminuye mientras que el diámetro promedio tiende a ser constante. Lo anterior sugiere inserción de Zr en la estructura reticular de la sílice.

Las muestras de circonia-sílice sulfatadas fueron analizadas por la misma metodología. Aquellas obtenidas en medio ácido mantienen altas áreas superficiales específicas que decrece cuando se aumenta la temperatura de calcinación de 300 a 400 C lo que refleja la sinterización del material.

Por otro lado, las muestras preparadas en medio básico tienen áreas pequeñas que caen por debajo de los 50 m²/g siguiendo un comportamiento similar a las muestras del sistema titania-sílice. Las primeras presentan isothermas tipo V (Figura 6.22b), características de la coexistencia de microporos y mesoporos (Tabla 6.3). Figura 6.23a. La distribución del tamaño de poro promedio determinado de la teoría de Barret, Joyner y Halenda es uniforme con un tamaño promedio de los poros de 4-6 nm. Figura 6.23b.

Tabla 6.3.-Áreas específicas y porosidades de las diferentes muestras de circonia-sílice preparadas con diferentes concentraciones de Zr y pHs.

MUESTRAS	pH	% ZrOx en peso	AREA m /g	DIAM. promedio de poro
ZS-pH9-1.7	9	1.7	34 a	40
ZS-pH9-1.7	9	1.7	30 b	
ZS-pH9-4	9	4.0	47 a	55
ZS-pH9-6.7	9	6.7	27 a	55
ZS-pH2-1.3	2	1.3	620 a	55
ZS-pH2-4	2	4.0	741 a	5
ZS-pH2-4	2	4.0	417 b	
ZS-pH2-6.7	2	6.7	805 a	4

a) área tomada después de la evacuación a 573 K.

b) área después de calentar a 673 K y evacuación a 623 K.

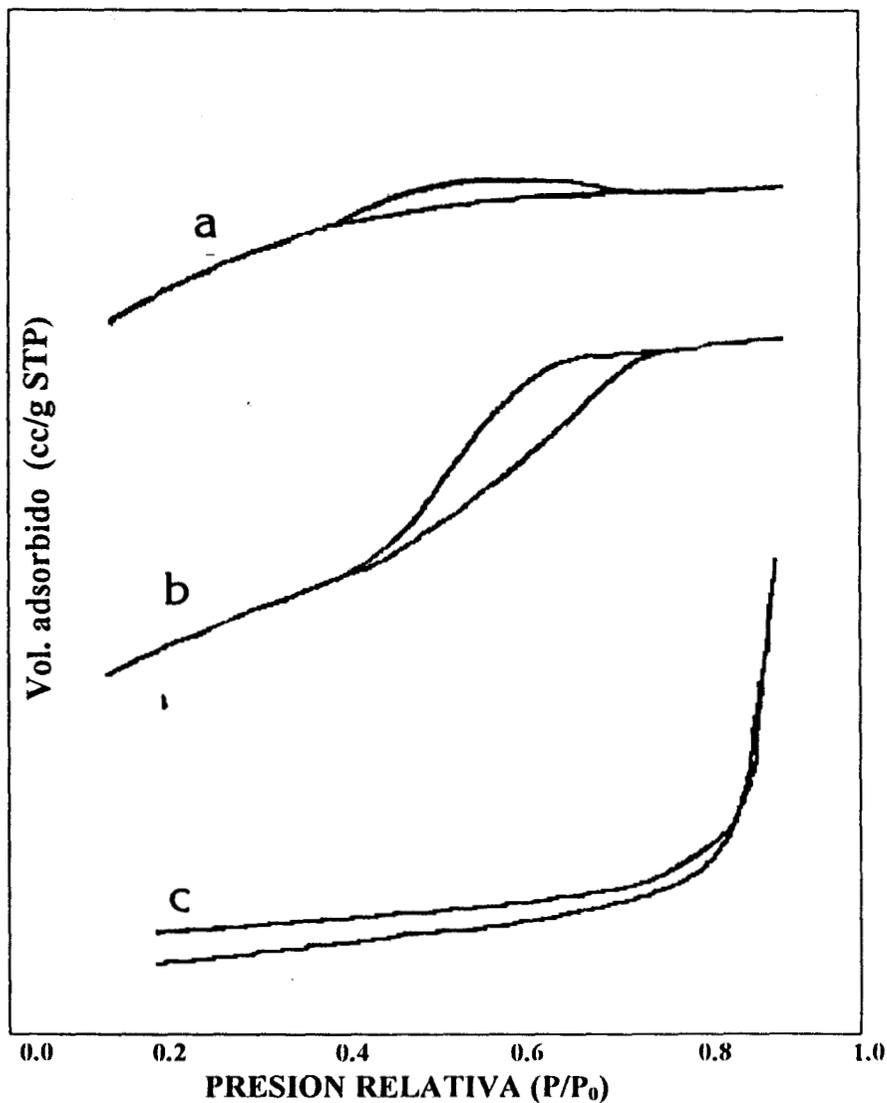


Figura 6.22.- Isothermas de adsorción de N_2 de sólidos de circonia-sílice preparados bajo diversos pHs, con y sin sulfato. a) muestras preparadas a pH 3, b) muestras preparadas a pH 9 y c) muestras sulfatadas.

En contraste, las isothermas de las muestras obtenidas en medio básico y sulfatadas, son del tipo III pero no cierran el rizo de histéresis a bajas presiones, (Figura 6.22c) y sólo presentan macroporosidad (Tabla 6.3), debido muy probablemente a un colapso en la estructura reticular del material. Figura 6.23c.

Lo anterior nos lleva a proponer que, dada la necesidad de obtener materiales con la mejor dispersión posible de la circonia, es necesario utilizar materiales originales sin calcinar para la impregnación con la especie sulfatante.

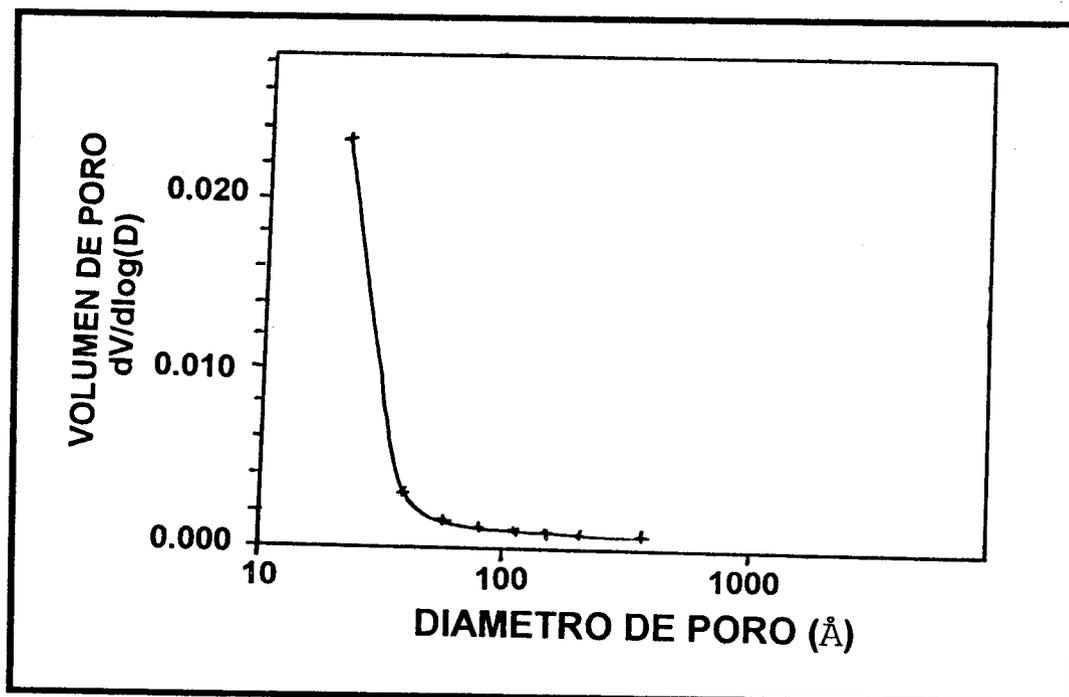


Figura 6.23a.- Distribución del tamaño de poro. Muestra ZS-pH2-1.7

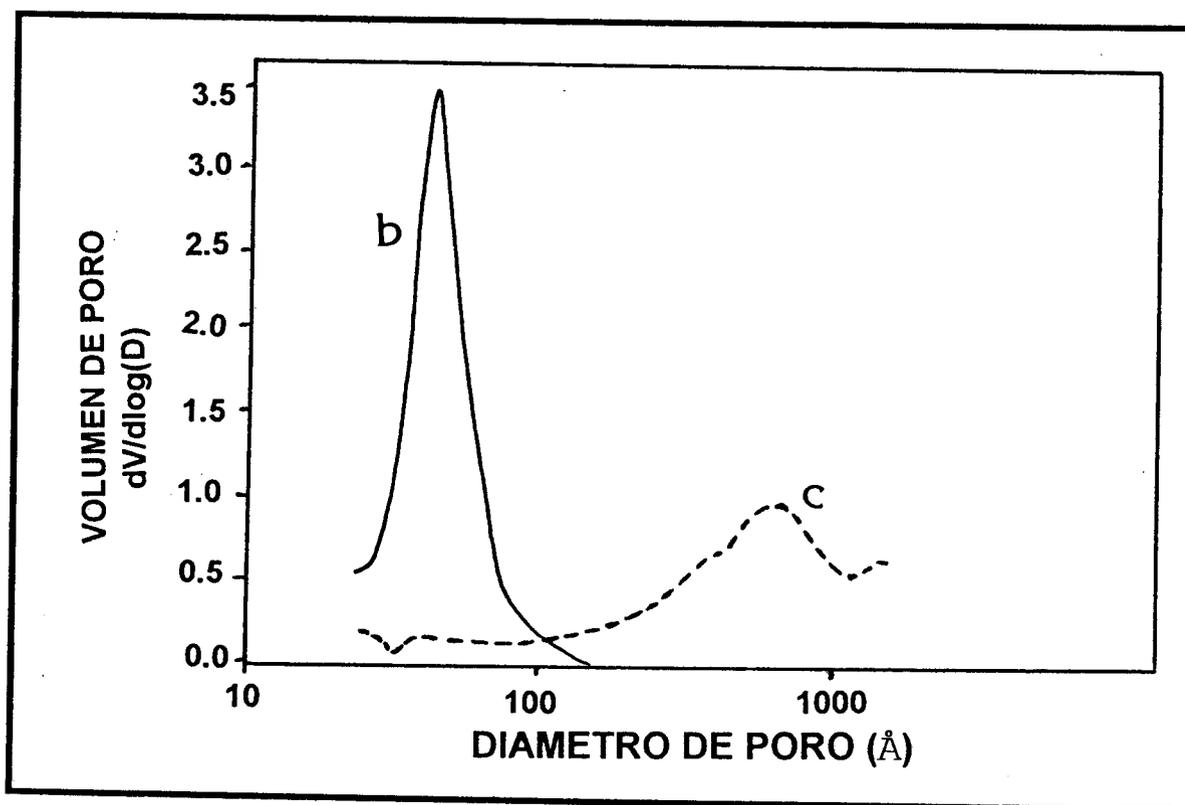


Figura 6.23.-Distribución de tamaño de poro. b) Muestra ZS-pH9-1.7,

c) Muestra ZS-pH9-1.7 SO_4 .

6.8-ACTIVIDAD CATALITICA.

DESHIDRATACION DE ISOPROPANOL.

La deshidratación de alcoholes es una reacción muy socorrida por su sencillez y la buena información que aporta sobre el comportamiento de diversos materiales sometidos a fenómenos químicos que involucran sitios que se comportan como ácidos o bases. Se utiliza para este propósito una planta para microreacción compuesta por un cromatógrafo SHIMADZU CG-8A con detector de ionización de flama, columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro y dos metros de longitud empacada con carbowax al 8% sobre chromosorb W, presión parcial en el saturador de 22.31 torr, temperatura de 14 C en el saturador temperatura de reacción de 200 C. y presión atmosférica. La reacción se mantuvo con una conversión menor del 7%.

La velocidad de reacción es una medida de la actividad específica y se define como los moles transformados por segundo y por gramo de catalizador.

El cálculo de la velocidad específica de la reacción se lleva a cabo según la siguiente ecuación:

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{P_v}{760} \times \frac{1000}{m} \times \frac{273}{T} \times \frac{\%C_r}{100}$$

Donde:

F = Flujo de aire que pasa por el saturador.

P_v = Presión de vapor del reactivo en el saturador (torr).

M = Masa del catalizador en mg.

T = Temperatura ambiente.

%C_r = porcentaje de conversión total.

V = Velocidad de reacción en moles/gramo de catalizador.

La tabla 6.4 muestra los resultados de la reacción de deshidratación de 2-propanol. En ella puede ser observado que los valores de las velocidades, para las muestras preparadas en medio básico, son muy pequeñas incrementándose notablemente cuando se analizan las muestras preparadas en medio ácido.

La misma tabla muestra que la selectividad hacia la acetona o la olefina es un criterio que indica la tendencia de las propiedades ácidas y básicas de los materiales, ya que esta característica es muy sensible a los cambios de la acidez:

- a) A mayor acidez, mayor selectividad a la formación de la olefina. (deshidratación).
- b) A menor acidez mayor selectividad a la formación del carbonilo cetónico (deshidrogenación).

Tabla 6.4.- Resultados de la actividad catalítica de muestras a base de circonia-silice sulfatadas en la reacción de deshidratación de 2-propanol.

MUESTRA	ZS-pH3-1.7	ZS-pH 3-4.0	ZS-pH3-6.7	ZS-pH9-1.7	ZS-pH9-4.0	ZS-pH9-6.7
% DE ZrO ₂	1.6	4.0	6.7	1.6	4.0	6.7
V[10 ⁻⁶ mol/g]	0.90	2.89	3.21	0.56	0.17	0.08
AREA (m ² /g)	620	741	805	34	47	27
ACIDEZ *	0.079	0.155	0.162	0.023	0.039	0.056
% OLEFINA	67.05	79.19	89.44	19.79	25.83	47.69
% CETONA	31.79	16.99	6.70	79.78	75.55	53.55
C (total)	0.90	6.024	6.69	1.182	0.360	0.172

* acidez como meq NH₃/g.

6.9-CATIVIDAD CATALITICA.

ISOMERIZACION DE n-HEXANO

La actividad catalítica de muestras ZrO₂-SiO₂-SO₄ fue comparada con muestras solo constituidas por circonia sulfatada en la reacción de isomerización de n-hexano a 253 C. Con el propósito de obtener una actividad estable en función del tiempo, mezclas mecánicas del catalizador ácido con un catalizador de reformación (Pt/Alúmina) fueron utilizadas. Las muestras fueron activadas en aire a baja temperatura (120°C) o bien a alta temperatura (600°C). Los resultados son reportados en la tabla 6.6. Siguiendo el ejemplo de las circonias sulfatadas, las muestras calcinadas a 600°C incrementan su actividad catalítica. Ninguno de estos catalizadores es capaz de isomerizar n-hexano hacia 2,2-dimetilbutano (2,2-DMB) a

pesar de las altas conversiones. El catalizador más activo probado fue la circonia pura sulfatada e impregnada con ácido cloroplatinico.

Tabla 6.5-Resultados que muestran la actividad catalítica de muestras a base de ZrO_2-SiO_2 sulfatadas en la reacción de isomerización de n-hexano.

Catalizador	WHSV (h^{-1})	Conversión (%)	Selectividad (%)				
			2,2 DMB	2,3DMB	2MP	3MP	Cracking
ZS2aS-873 (a)	2.9	25	2	9.8	50.6	33.6	3.9
ZS3aS-393 (b)	2.39	1.5			28.8	20.5	51.6
ZS3aS-923 (c)	2.7	13.3	0.7	11.7	47.6	36.6	3.4
ZS1-383 (d)	2.39	5.7		3.4	41	33	22.5
ZS1-923 (d)	2.7	13.3	0.7	11.7	47.6	36.6	3.3
ZS2-873 (e)	2.35	71.1	8.1		57.8*	29.4	4.1

(a)-40 mg + 160 mg Pt/Al_2O_3 , (b)-50 mg + 150 mg Pt/Al_2O_3 , (c)-50 mg + 150 mg Pt/Al_2O_3 , (d)-50 mg + 150 mg Pt/Al_2O_3 , (e)- 100 mg impregnados con 1% Pt, * suma de 2,3 DMB y 2MP

Debe ser apuntado, sin embargo, que sí tomamos en cuenta la cantidad de ácido empleado, la mezcla mecánica de circonia-silice y Pt/alúmina presentan la mayor conversión cuando son calculados por gramo de catalizador ácido.

6.10-DISCUSSION.

Los óxidos mezclados obtenidos por la técnica sol-gel muestran claramente el comportamiento diferente en función del método de preparación. La gelificación en medio ácido da como resultado sólidos de alta área superficial, con un alto índice de hidroxilación mientras que la gelificación en medio básico produce materiales menos hidroxilados y con bajas áreas. Estas diferencias en los grados de hidroxilación pueden ser fácilmente entendidos en términos de los mecanismos de olación/oxolación como una función del pH (6.24, 6.25).

La variación de la banda de IR centrada alrededor de los 1100 cm^{-1} indica que el circonio puede ser incorporado a la red en condiciones ácidas ó básicas. Los enlaces circonsiloxano (Zr-O-Si) pueden ser fácilmente hidrolizados, ya sea por *self-steaming* durante el procedimiento de estabilización térmica o bien por la presencia del ácido sulfúrico durante el dopaje.

Después de la sulfatación, el sólido muy probablemente se ha convertido a una circonia amorfa, soportada sobre sílice donde el área de esta y el contenido de Zr determinan la dispersión de los iones Zr^{4+}

El punto de interés catalítico es que el número de sitios presenta un máximo alrededor del 4% de Zr. Este número de sitios es del orden de magnitud del número reportado para la zeolita HY. Algunos de ellos son capaces de retener iones piridinio por arriba de los 500°C haciendo aparecer estos sólidos mixtos porosos como ácidos inusualmente fuertes.

Shon y Jang determinaron la fuerza ácida de diversos sólidos siguiendo la metodología de los indicadores de Hammett (6.26). La sílice pura resultó no ácida mientras que la misma, sulfatada, fue ligeramente ácida.

La sílice preparada por el método sol-gel y sulfatada, resultó, en nuestros experimentos, tener un H_0 de alrededor de -8. Los espectros de sílice obtenidos por FTIR de la adsorción de piridina muestran también las bandas intensas de sitios Brönsted y lewis. Esta sílice probada en diferentes reacciones, tiene una actividad inicial alta pero se desactiva en un tiempo muy corto de operación.(6.1).

Los iones sulfato generadores de sitios ácidos superficiales deben por lo tanto estar en presencia de agua o en materiales particularmente ricos en grupos oxihidrilos para incrementar la acidez, sobre todo los sitios tipo Brönsted.

La acidez relativamente fuerte observada en este sistema debe ser atribuida a iones sulfato enlazados a átomos de Zr. Ya que los átomos de circonio se suponen en la forma de pequeñas partículas soportadas sobre la sílice, el número de sitios ácidos debe ser proporcional al número de iones circonio expuestos en la superficie, lo cual se espera que aumente con el área del soporte y decrezca con el contenido de Zr. Bosman et al (6.12),

observaron enriquecimiento superficial de silicio para geles preparadas a pH 9, y fue atribuido a la hidrólisis preferencial de los precursores del mismo.

Una oclusión parcial de circonio en la masa del material decrece la accesibilidad de cualquier reactivo, lo que podría llevarnos a esperar una baja acidez de las muestras de baja área superficial preparadas en medio básico, pero este efecto es aparentemente minimizado en las muestras de alta área superficial preparadas en medio ácido, las cuales muestran alta acidez.

El máximo del número de sitios ácidos observados a 4% del contenido de circonia, en cuyo caso simplemente resulta de una mejor dispersión del óxido de circonio en el material de alta área superficial.

Resulta también interesante comparar los resultados presentes con aquellos reportados por Shon y Jang (6.26) para ZrO_2/SiO_2 coprecipitado de soluciones acuosas básicas: El máximo número de sitios ácidos evaluado por adsorción de amoníaco, 0.16 meq./g, fue observada para un material con un contenido del 85% molar de circonia. Lo anterior puede ser comparado con el número de sitios obtenidos en el presente trabajo para las muestras con el 4% de circonia (1.7 meq/g) y apunta hacia la importancia de las condiciones de preparación sobre las propiedades del sólido resultante. Este resultado sugiere que el Zr es mucho más fácilmente incorporado a la red de sílice utilizando el procedimiento sol-gel, muy probablemente debido a que la incorporación es controlada por la cinética de gelificación.

La alta acidez de estas muestras es confirmada por su alta actividad en la conversión de n-hexano. Al igual que la circonia sulfatada, la calcinación a 600 C incrementa la actividad catalítica mientras que la baja actividad a 700 C sugiere que la primera es la temperatura de calcinación óptima, como ha sido reportada por Morterra et al (6.16).

Como puede ilustrar la comparación de dos muestras (SZr1 y 2), la mezcla mecánica de Pt/ Al_2O_3 y circonia sulfatada da actividad más baja que la muestra sulfatada impregnada con Pt. Este efecto puede ser fácilmente explicado en la teoría de catalizadores bifuncionales (6.27): En una reacción bifuncional la olefina formada sobre la superficie del metal tiene que difundirse al sitio ácido para ser isomerizada.

Para catalizadores muy activos el paso lento puede ser la difusión de esta olefina en la superficie del sólido y la velocidad es alta cuando la distancia entre el sitio ácido y el metálico es corta. La actividad catalítica de los óxidos mixtos sulfatados es probablemente subestimada ya que fue determinada en una mezcla mecánica.

No obstante, actividades similares o más altas, por gramo de Zr, son observadas en los óxidos mixtos y en la circonia pura después de la sulfatación. En ambos casos, la vibración S=O a 1393 cm^{-1} es observada después de la sulfatación. Se han obtenido evidencias en diversos sistemas sulfatados de que esta vibración del grupo sulfato es fácilmente desplazada (6.27) hacia menores frecuencias o inhibida (6.17, 6.18) cuando diversas moléculas interaccionan (fisisorción o quimisorción) con la superficie de los materiales dopados.

El agua, en las muestras altamente hidratadas es capaz de provocar el mismo fenómeno de manera que los espectros de infrarrojo solo muestran esta banda cuando el material ha sido tratado térmicamente y autodesgasificado.

Lo anterior indica una alta dispersión superficial de los grupos sulfato y sugiere la fácil polarizabilidad de los mismos. La alta actividad de las geles Zr-Si puede ser relacionada con la alta dispersión del circonio. Una alta dispersión incrementa el número de átomos de Zr expuestos a las especies reactantes pero también incrementa el número de sitios de baja coordinación.

Este resultado concuerda con la hipótesis inicial de que átomos de circonio de baja coordinación localizados en las esquinas o las aristas de partículas pequeñas son los centros ácidos activos.

La incorporación de circonia en la red de sílice permite obtener una razonable actividad con una cantidad de Zr muy baja, volviendo este catalizador mucho más barato.

6.11- CONCLUSIONES.

Se establecieron las condiciones de síntesis por el método sol-gel de óxidos mixtos binarios, donde ZrO_2 en bajas concentraciones es introducida en la estructura reticular de la sílice, obteniéndose materiales homogéneos con propiedades físicas y químicas particulares.

Por ejemplo, los sólidos preparados en medio ácido presentan áreas específicas altas con estructura microporosa y características ácidas notablemente mejoradas en comparación con los óxidos individuales. En contraste, aquellos materiales preparados en medio básico tienen áreas de solo algunas decenas de m^2/g y valores de acidez muy pequeños.

Las muestras obtenidas fueron sulfatadas con ácido sulfúrico 1N lográndose obtener materiales estables con propiedades ácidas mejoradas, con acidez extrínseca igual o superior a las zeolitas con alto contenido de aluminio, debido a la alta dispersión alcanzada por los iones sulfato sobre los sólidos.

Los Análisis de adsorción de piridina por FTIR indican que los materiales preparados a pH 2 (HCl) y sulfatados presentan sitios tipo Brønsted y Lewis, estables, pues permanecen aún cuando la termodesorción es llevada por arriba de los $500^\circ C$, mientras que los sólidos preparados en medio básico (pH 9, NH_4OH) presentan principalmente sitios tipo Lewis poco estables a la temperatura. Lo anterior, está relacionado al grado de hidroxilación superficial del material, puesto que ha sido establecido que el pH de síntesis es responsable de la población de OHs en los sólidos preparados por el proceso sol-gel.

El análisis de los datos obtenidos por la adsorción de N_2 indica que las propiedades texturales de las muestras es modificado con la sulfatación, disminuyendo el área específica notablemente, el tamaño de poro aumenta generándose cavidades en la red del material.

De igual manera, los materiales preparados en medio ácido presentan mayor selectividad hacia la deshidratación mientras que los materiales básicos son más selectivos a la deshidrogenación cuando son sometidos a la reacción de deshidratación de isopropanol. Los materiales sulfatados indistintamente son selectivos a la formación de olefinas.

La reacción de isomerización de n-hexano confirma la alta acidez de los materiales sulfatados así como la alta dispersión tanto de la circonia como de los grupos SO_4 . Estos resultados concuerdan con la hipótesis inicial de que los átomos de circonio de baja

coordinación están localizados en las esquinas o aristas de partículas pequeñas generando centros ácidos activos.

La incorporación de pequeñas cantidades de circonia en la red de la sílice permite obtener materiales con propiedades fisicoquímica mejoradas, con una razonable mejora en la actividad catalítica que puede llevara a la obtención de catalizadores mejores y más baratos.

BIBLIOGRAFIA 6

- 6.1- W.D. Kingery, INTRODUCTION TO CERAMICS, Capitulo 6, Ed. John Wiley and sons, (1965).
- 6.2- J. Salmones, R. Licona, J. Navarrete, P. Salas and J. Morales. *Cat. Lett.* 36 135 (1996).
- 6.3- K.Tanabe, M.Misono, Y.Ono and H.Hattori. NEW SOLID ACIDS AND BASES. Their catalytic properties, Elsevier (1989).
- 6.4- G.A. Olah, G.K.Suryaprakash and J.Sommer. SUPERACIDS, John Wiley and sons (1985).
- 6.5- T. Yamaguchi, *Appl. Catal.* 61 1 (1990).
- 6.6- F.Garin, D.A.Masinoro, A.abdulsamad and J.Sommer. *J.of Catal.* 131199 (1991).
- 6.7- M.Bensitel, O.Saur, J.C.Lavalley and G.Mabilon. *Mat. Chem.and Phys.* 17 249 (1987).
- 6.8- L.M.Kuztov, V.B.Kazansky, F.Figueras and D.Tichit. *J.of Catal.* 150 143 (1994).
- 6.9- C.Guo, S.Yao, J.Cao and C.Qian. *Appl. Catal.* 107 229 (1994).
- 6.10-E.Flannigen (J.A.Rabo ed.) Zeolite Chemistry and Catalysis, Monografia 171 ACS Washington (1976).
- 6.11-H.J.M.Bossman, E.C.Kruissink, J.Van der Spool and F.Van der Brink. *J.of Catal.* 148 660 (1994).
- 6.12-T.López, R.Gómez, J.Navarrete and R.D.Gonzalez. *J. of Mat. Sinthesis and Process.* 2 5 (1994).
- 6.13-J.Ward (J.A.Rabo ed) Zeolite Chemistry and Catalysis, Monografia 171 ACS Washington (1976).
- 6.14-C. Morterra, G.Cerrato and V.Bolis. *Catal. Today* 17 505 (1994).
- 6.15-C. Morterra, G.Cerrato, F.Pina, M.Signoretto, and G.Strukul. *J. of Catal.* 149 181 (1994).
- 6.16-M.E. Llanos. Tesis doctoral UAM-Iztapalapa México (1996).
- 6.17-M.Ino and K.Arata. *J. of Chem. Soc. Commun.* 851 (1980).
- 6.18-M.Ino, S.Kobayashi and k.Arata *J. Am. Chem. Soc.* 6439 (1979).
- 6.19-K.Tanabe and T.Yamaguchi. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44 99 (1988)
- 6.20-T.Jin, T.Yamaguchi and K.Tanabe. *J. of Phys.Chem.* 90 4794 (1986).
- 6.21-K.Arata. *Adv. in Catal.* 37 165 (1990).
- 6.22-M.Henry, J.P.Joviet and J.Livage. *Aqueous Chemistry of Metal Cations, Hidrolis Condensation and Complexation in Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- 6.23- J.Livage, M.Henry and C.Sanchez. *Progress in Solid State Chemistry* 18 259 (1988).
- 6.24- J.R.Sohn and H.J.Jang. *J. of Mol. Catal.* 64 349 (1991).
- 6.25- P.B.Weizs. *Adv. in Catal.* 13 137 (1962).