



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA *Iztapalapa*

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Posgrado en Ciencias

Tesis:

“COMPUESTOS MONOMETÁLICOS TIPO HIDROTALCITA”

**Para obtener el Grado de
Doctora en Ciencias**

**Presenta:
Beatriz Zapata Rendón
Matrícula: 97380908**

**Asesores:
Dr. Pedro Bosch Giral
Dr. Geolar Fetter**

**Jurado:
Presidente:
Dra. Virineya Bertín Mardel**

**Secretario:
Dr. Sergio Antonio Gómez Torres**

**Vocales:
Dr. Pedro Bosch Giral
Dr. J. Ascensión Montoya De La Fuente
Dr. Juan Méndez Vivar**

Iztapalapa, Distrito Federal, 28 de octubre del 2003

El presente trabajo de tesis se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-LaCaMa), del Departamento de Química del CINVESTAV, Del Instituto Mexicano del Petróleo y de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-I), bajo la dirección de los Doctores Pedro Bosch Giral y Geolar Fetter. Se contó con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). Agradezco a estas instituciones el apoyo y facilidades otorgadas.

Agradecimientos:

Al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades otorgadas, de manera particular al Ingeniero José Luis Cano Domínguez, Coordinador del Programa de Tratamiento de Crudo Maya, por su apoyo incondicional, sin el cuál no hubieran sido posibles las metas logradas en el desarrollo de este proyecto.

A todas aquellas personas que contribuyeron, de manera solidaria y desinteresada, en el proceso de todas y cada una de las etapas de este trabajo:

En el estudio de las propiedades texturales a Armando Vázquez, quién llevó a cabo los análisis con especial empeño.

Los análisis de difracción de rayos-X se realizaron en el Laboratorio de la UAM-I. Con personal reconocimiento a Victor Hugo Lara.

Los estudios de estabilidad térmica se realizaron en el Departamento de Química Analítica del IMP, a través de Beatriz Mar Mar, a quien le guardo especial aprecio.

La evaluación catalítica en la descomposición del 2-butanol se efectuó con el respaldo brindado por José Salmones.

Al doctor Iván Córdova Reyes, quién desarrolló la mayor parte de los análisis de FTIR.

De manera particular, agradezco a Francisco Pedraza Archila por aceptar el rol de asesor interno en el Instituto Mexicano del Petróleo; asimismo, por su apoyo en la evaluación catalítica (eliminación de SO_x) de los materiales y, sobretodo, por brindarme su confianza.

A los Doctores Virineya Bertin Mardel, Juan Méndez Vivar, Sergio Gómez Torres y Ascensión Montoya de la Fuente, quienes revisaron y enriquecieron el trabajo final con sus comentarios y sugerencias.

Deseo expresar mi gratitud sincera a Miguel Ángel Valenzuela Zapata por introducirme en el fascinante mundo de la catálisis y la investigación, y por su constante estímulo e invaluable ayuda a lo largo de este tiempo.

Agradezco profundamente a Pedro Bosch Giral y Geolar Fetter por haber dirigido este trabajo de tesis. Quienes además de ofrecerme todo su apoyo científico, me otorgaron algo mucho más importante, su amistad sincera.

También agradezco a todos mis compañeros con los que compartí buenos ratos en las Instituciones en las que trabajé durante el desarrollo de esta labor.

Por último, quiero agradecer a Ramiro por su inquebrantable fortaleza para animarme a seguir adelante aún en los momentos más difíciles.

Dedicatorias:

A Dios,
Por la maravillosa experiencia de existir. Por los momentos buenos y malos, que me hacen ser mejor.

A mis padres.
Especialmente a mi madre, por su incondicional apoyo.

A mis hermanos.

A mis amigos.

A Ramiro.

A mis hijos:
Matías Emiliano y Natalia Almudena, lo más importante y la razón de mi vida.

***“Lo más difícil de aprender en la vida es qué puentes
hay que cruzar y qué puentes hay que quemar”***

Bertrand Arthur William Russell

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. Antecedentes	3
1.1 Composición y estructura de las hidrotalcitas	3
1.2 Síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita	5
1.3 Parámetros de la síntesis que determinan la estructura	11
1.4 Utilización de los compuestos tipo hidrotalcita y de los óxidos derivados	14
1.4.1 Utilizaciones catalíticas	14
1.4.2 Adsorbentes y/o intercambiadores aniónicos	21
1.4.3 Catalizadores en reacciones de interés industrial	21
1.5 Compuestos monometálicos tipo hidrotalcita	24
2. Objetivos (general y específicos)	29
3. Parte experimental	31
3.1 Preparación de compuestos monometálicos tipo hidrotalcita	31
3.2 Preparación de la hidrotalcita convencional MgAl-NO_3	35
3.3 Preparación de los óxidos respectivos	37
3.4 Caracterización de los materiales	37
3.5 Pruebas catalíticas	40
4. Resultados y discusión	44
4.1 Compuestos monometálicos tipo hidrotalcita de cobalto (CMTH-Co) y óxidos resultantes	44
4.1.1 Efecto de las variables de síntesis	44
4.1.2 Propiedades texturales y ácido-base	62
4.1.3 Estabilidad térmica	75

4.1.4 Morfología y composición de fases	84
4.1.5 Composición superficial	86
4.1.6 Propiedades catalíticas en la adsorción de SO _x	89
4.1.7 Propiedades catalíticas en la descomposición del 2-butanol	97
4.2 Compuestos monometálicos tipo hidrotalcita de manganeso	112
4.2.1 Efecto de las variables de síntesis	114
4.2.2 Propiedades texturales	122
4.2.3 Estabilidad térmica	125
4.2.4 Morfología y composición de fases	129
4.2.5 Propiedades catalíticas en la adsorción de SO _x	131
4.2.6 Propiedades catalíticas de los materiales de manganeso en la descomposición del 2-butanol	138
4.3 Compuestos monometálicos de hierro	138
CONCLUSIONES	142
REFERENCIAS	145

INTRODUCCIÓN

En la naturaleza son más abundantes las arcillas catiónicas que las aniónicas. La hidrotalcita, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, es una arcilla aniónica natural descubierta en Suecia en 1842. Simultáneamente se encontró otra mezcla de hidroxicarbonato de magnesio y hierro que se llamó pyroaurita ya que al tratarla térmicamente se volvía dorada. Más tarde se reconoció que este material presentaba la misma estructura que la hidrotalcita [1]. Por su similitud estructural, a todos estos compuestos se les denomina “compuestos tipo hidrotalcita” o “hidróxidos de lámina doble”.

Como la naturaleza de los metales que forman parte de la estructura de los compuestos tipo hidrotalcita puede variar, existe una infinidad de dichos compuestos. Desde luego, se combinan siempre metales divalentes y trivalentes. En general, se han sintetizado compuestos tipo hidrotalcita con metales como el Fe, el Co o el Mn, cada uno de ellos incorporado sólo con una de sus valencias, ya sea la divalente o la trivalente : Mg y Fe [2], Ni, Al y Fe [3], Co y Al [4, 5], Ni y Mn [6] y, Cu, Mn y Al [7]. Sin embargo, existen hidrotalcitas monometálicas de Fe en suelos, esto es, que en la misma estructura aparecen cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} [8]. Últimamente se han sintetizado hidrotalcitas de Co^{2+} y Co^{3+} con aplicaciones catalíticas [9].

La catálisis heterogénea, es el campo en el cual las arcillas aniónicas han encontrado una gran utilización como precursores de fases activas. Tanto la estabilidad térmica como la actividad de los catalizadores se suelen atribuir a la naturaleza del precursor. En 1971, Miyata y col. [10] publicaron el primer estudio sobre compuestos tipo hidrotalcita utilizados como catalizadores básicos. Posteriormente Brocker y Kaempfer [11] en 1975 probaron estos catalizadores en reacciones de hidrogenación. Actualmente, las hidrotalcitas sirven para catalizar una gran variedad de reacciones [12].

Los compuestos tipo hidrotalcita (CTH) se suelen preparar convencionalmente por coprecipitación [13]. Las principales desventajas de este método son el largo tiempo requerido para cristalizar la hidrotalcita (alrededor de un día), así como las condiciones de la síntesis (alta presión y alta temperatura). Por esto, se han explorado nuevos métodos de síntesis. Uno de ellos es el proceso sol-gel [14, 15], cuyas condiciones de síntesis son menos severas, pero que requiere un tiempo de tratamiento hidrotérmico largo. El método sol-gel permite obtener sólidos con estructura y propiedades fisicoquímicas controladas mediante la modificación de las condiciones y los precursores de la síntesis. Adicionalmente, con el proceso sol-gel es posible obtener compuestos tipo hidrotalcita de alta pureza y de alta homogeneidad aún a bajas temperaturas. Un método novedoso es el de Fetter y col. [16], en el que se emplea la irradiación con microondas en la etapa del tratamiento hidrotérmico. Se consigue así, reducir el tiempo de cristalización.

En este trabajo se efectuó la síntesis de nuevos compuestos monometálicos tipo hidrotalcita en los sistemas cobalto (II)-cobalto (III), manganeso (II)-manganeso (III) y hierro (II)-hierro (III), empleando la irradiación con microondas. Las muestras obtenidas (frescas y calcinadas) se caracterizaron mediante difracción de rayos-X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA), fisisorción de nitrógeno, termorreducción programada (TPR), termooxidación programada (TPO), termodesorción programada (TPD) de NH_3 y CO_2 , microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Finalmente, se evaluaron estos materiales tanto en reacciones demandantes de sitios ácido-básicos (descomposición del 2-butanol) como en aquellas que transcurren según un proceso redox (eliminación de SO_x).

1. ANTECEDENTES

1.1 Composición y estructura de las hidrotalcitas

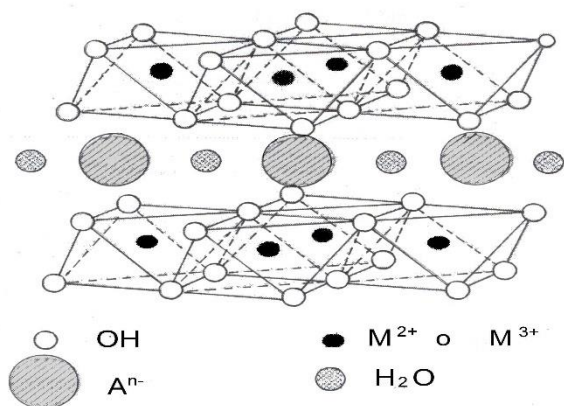
La fórmula de los materiales tipo hidrotalcita es: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^x(A^{n-}_{x/n}).mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son metales divalentes y trivalentes respectivamente, A es el anión de compensación de cargas y x representa la relación molar $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, donde $0.20 \leq x \leq 0.33$.

La estructura de la hidrotalcita se explica mejor analizando la estructura de la brucita $Mg(OH)_2$, donde el magnesio está coordinado octaédricamente con seis grupos hidróxido. Las aristas octaédricas se comparten para formar una hoja infinita, es decir, las hojas están dispuestas unas sobre otras de tal modo que la superficie de cada una esté unida a la otra por enlaces de hidrógeno [17].

Si se sustituyen cationes Mg^{2+} en la brucita por Al^{3+} , se generan cargas positivas en las láminas. Estas cargas netas positivas se deben compensar con aniones, en general $(CO_3)^{2-}$, que se sitúan en la región interlaminar. En el espacio libre interlaminar también se encuentra agua de cristalización. En la Figura 1.1 se presenta un modelo de la estructura de compuestos tipo hidrotalcita $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$.

Las láminas de las hidrotalcitas pueden apilarse siguiendo dos secuencias, dando lugar a dos simetrías: una romboédrica con una secuencia de planos de grupos OH :AB-BC-CA-AB (Figura 1.2a), y otra hexagonal con una secuencia AB-BA-AB (Figura 1.2b). En ambas estructuras el espacio basal *d* es el mismo, mientras que el parámetro de red *c* de la estructura romboédrica es mayor que el de la estructura hexagonal.

a)



b)

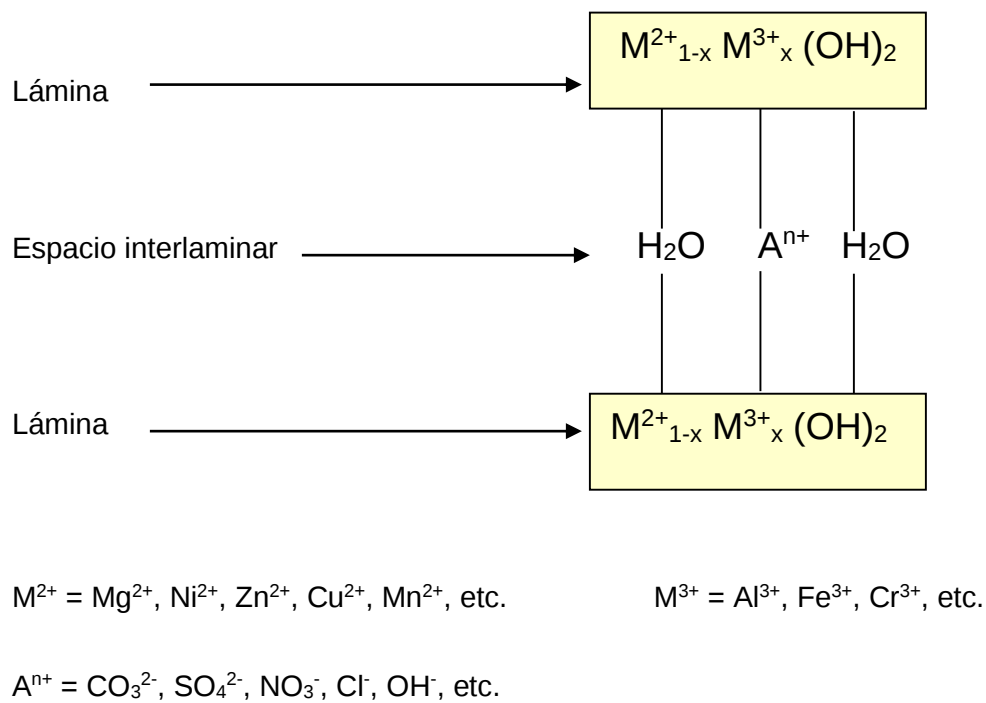


Figura 1.1 Modelo estructural de los compuestos tipo hidrotalcita a) en 3 dimensiones y b) en 2 dimensiones.

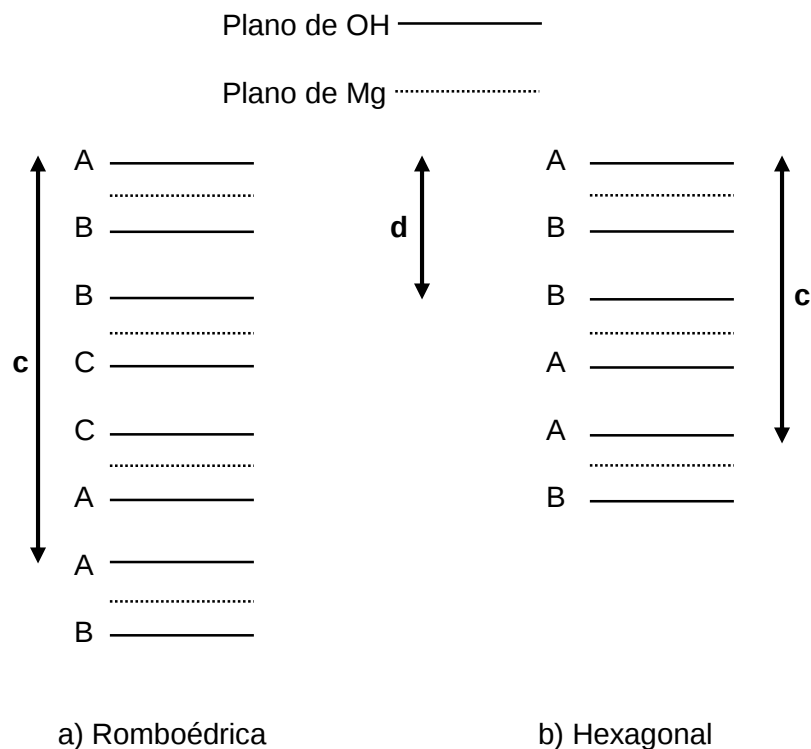


Figura 1.2 Formas de empaquetamiento en compuestos tipo hidrotalcita con diferente simetría.

1.2 Síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita

Los métodos de síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita se han estudiado ampliamente en sistemas binarios. En función de la composición requerida se cuenta con diferentes técnicas: precipitación a pH constante (también llamada coprecipitación para indicar que todos los cationes precipitan simultáneamente, con una relación establecida en las soluciones precursoras), precipitación a pH variable, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción de la estructura, síntesis con dos polvos, métodos electroquímicos y reacciones de hidrólisis [1, 12]. Sin embargo, con base en consideraciones estructurales el método más usado es el de coprecipitación.

1.2.1. Métodos de coprecipitación

Para precipitar dos ó más cationes es necesario llevar a cabo las precipitaciones en condiciones de alta saturación. Usualmente las condiciones de saturación en la preparación de hidrotalcitas se alcanzan por métodos químicos como la variación de pH. Es necesario precipitar a un pH más alto o igual al que el hidróxido más soluble precipita. Entre valores de pH de 8-10 prácticamente todos los hidróxidos de metales que forman hidrotalcitas precipitan. Los métodos de precipitación son los siguientes:

1. Titulación con NaOH y/o NaHCO₃ (método de precipitación secuencial o de incremento de pH).
2. pH constante a baja saturación. El pH se controla adicionando lentamente dos soluciones diluídas (concentración de 0.5 a 2 mol/L). La primera solución contiene los cationes M²⁺ y M³⁺, y la segunda una base (KOH, NaOH, NaHCO₃).
3. pH constante a alta saturación. La solución que contiene el M²⁺ y el M³⁺ se adiciona rápidamente a otra que contiene NaHCO₃ o NaOH.

1.2.2 Empleo de la irradiación de microondas [18-20]

Las microondas son ondas de frecuencia que van de 1 a 300 gigahertz (GHz), en el espectro electromagnético. De hecho, son las ondas de radio más cortas. Las microondas tienen múltiples aplicaciones: radares, radio, televisión, cocinado de alimentos, en el campo del análisis químico y en la síntesis de materiales.

Las microondas en los hornos de microondas domésticos tienen una frecuencia de 2.45 GHz, o 2450 millones de ciclos por segundo, frecuencia que corresponde a la parte inferior de la banda de radar. A esta frecuencia, las microondas tienen tres características importantes:

1. Hacen vibrar las moléculas de agua y esta vibración se traduce en calor en las muestras.
2. Se reflejan en los metales. Las paredes metálicas del horno reflejan las ondas; si se pone en el horno un recipiente metálico, éste también reflejará las ondas.
3. Penetran en materiales como el vidrio, el papel, la cerámica y los plásticos.

En teoría, las hidrotalcitas se calientan homogéneamente porque todas las moléculas se excitan a la vez. Sin embargo la penetración de las ondas no es necesariamente homogénea e incluso en ocasiones no llegan al centro, o bien se producen zonas más calientes debido a la interferencia de las ondas. Entonces el grado de calentamiento depende del tamaño y de la densidad de la muestra.

El éxito de la preparación de muestras por microondas se debe a las altas temperaturas que se generan al procesar las muestras en recipientes sellados. En condiciones de sellado, la presión dentro del recipiente aumenta conforme el solvente se volatiliza. Este efecto induce un incremento de la temperatura en el recipiente, por lo tanto la disolución de los especímenes biológicos y mineralógicos es mayor. Sin embargo, existe la posibilidad de que las altas temperaturas fomenten la descomposición de los productos deseados o permitan la formación de productos termodinámicamente más estables. Hay que recalcar que son menos los subproductos generados al trabajar con microondas debido a la rápida velocidad inicial de calentamiento. Cuando se calientan líquidos en ciertas condiciones, la temperatura puede rebasar el punto de ebullición sin que el líquido hierva y a eso se le llama sobrecalentamiento. Un líquido sobrecalentado es muy inestable; la menor alteración (sacudirlo ó añadirle algo) lo hace hervir repentinamente, que es lo que sucede con los solventes polares calentados en un horno de microondas. Hierven a temperaturas por encima de sus puntos de ebullición. Aunque el efecto en agua y soluciones acuosas es

en general más pequeño, se presenta un incremento máximo de 8 °C (sobrecalentamiento) en el punto de ebullición esperado.

El sobrecalentamiento mediante microondas se ha usado para sintetizar precursores de catalizadores inorgánicos como el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. En la reacción convencional entre el RuCl_3 y el PPh_3 en reflujo con el metanol se obtiene un rendimiento del 74% del complejo al cabo de 3 horas. Usando técnicas de reflujo con microondas en recipientes abiertos, se ha registrado un 85% de rendimiento del producto purificado en el mismo tiempo.

Fetter y col. [16] utilizaron un horno de microondas en la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación e hicieron una comparación con muestras preparadas convencionalmente. La mayor ventaja de este método es la disminución del tiempo de cristalización. Con este método, además, se obtienen sólidos con tamaño de cristal más pequeño que en las hidrotalcitas preparadas convencionalmente. Con tiempos de irradiación más altos se obtienen hidrotalcitas con menos incorporación de aluminio y disminuyendo el tiempo de irradiación se obtienen hidrotalcitas más puras. Con dos minutos de irradiación de microondas se consigue una hidrotalcita bien cristalizada.

En la Tabla 1 se presenta un resumen bibliográfico de los compuestos tipo hidrotalcita binarios. El metal trivalente más común es el Al^{3+} y el metal divalente es en general el Mg^{2+} . En los últimos años (1996-2001) han destacado los estudios [2, 26-29] en los que se utiliza otro tipo de metales trivalentes (Fe y Ga) y divalentes (Cu, Ni y Zn). En general, según la Tabla 1 se pueden sintetizar compuestos tipo hidrotalcita con metales trivalentes de radio iónico comprendido entre 0.5 y 0.8 Å y con metales divalentes con radio iónico entre 0.65 y 0.98 Å. En la mayoría de las síntesis de hidrotalcitas reportadas se utiliza el método de coprecipitación, usando precursores inorgánicos (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}) y agentes precipitantes como NH_4OH , Na_2CO_3 , NaOH , NaHCO_3 y trietilamina, para obtener un rendimiento elevado en la coprecipitación. Las técnicas de caracterización más utilizadas son las convencionales (absorción atómica (AA), DRX, ATD/ATG, FTIR, MEB, área BET,

TPR). Dependiendo del método de preparación utilizado se han encontrado diferencias estructurales significativas en un mismo sistema binario (el más común Mg-Al). En efecto, la incorporación de Al^{3+} depende del método de síntesis. En la tabla, se reportan también, hidrotalcitas con cationes diferentes al Al o al Mg. Estas se han sintetizado con el fin de obtener óxidos másicos con propiedades superiores a los preparados por una ruta de reacción en estado sólido. En efecto, se ha comprobado que las propiedades de los materiales provenientes de hidrotalcitas difieren por la formulación química correcta de partida ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$), por los estados de oxidación de los metales y por la estructura de partida de los precursores.

Tabla 1. Resumen bibliográfico de la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita.

Tipo de hidrotalcita M(II)-M(III)-A	Método de preparación	Caracterización realizada	Ref.
Co-Al- CO_3 Ni-Al- CO_3	Impregnación de Al_2O_3 con $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, o $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + nitrato de amonio	EXAFS, FTIR y DRX.	5
Ni-Mn- CO_3	Coprecipitación $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + MnCl_2 + NaOH + Na_2CO_3 + aire	Espectroscopía de absorción atómica (EAA), CHN, DRX, MET, FT-IR, ATD, ATG, área específica, TPR.	6
CuMn-Al- CO_3	Coprecipitación nitratos de metales + NaOH + Na_2CO_3	DRX, ATG, calorimetría diferencial de barrido (DSC), MEB, MET, determinación de área superficial y tamaño de poro.	7
Co-Al- CO_3	Coprecipitación Nitratos de metales + NaOH + Na_2CO_3	DRX, MET, ATG, DSC, FT-IR, AREA BET.	4
Ni-AlFe- CO_3 Ni-AlCr- CO_3	Coprecipitación FeCl_3 o CrCl_3 + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + Na_2CO_3 + NaOH	Fluorescencia de rayos X (FRX), DRX, ATG, ATD, FT-IR.	3

Continuación de la Tabla 1...

Tipo de hidrotalcita M(II)-M(III)-A	Método de preparación	Caracterización realizada	Ref.
Mg-Fe-CO ₃	Coprecipitación Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O + NH ₄ OH + (NH ₄) ₂ CO ₃	DRX, ATD, ATG, Adsorción de N ₂ , Espectroscopía Mössbauer, TPR, Reacción de Fischer-Tropsch.	2
MgZn-Al-CO ₃ ZnCu-Al-CO ₃	Coprecipitación Nitratos de metales + Na ₂ CO ₃ + NaOH	FRX, DRX, ATG, ATD, FT-IR.	21
Mg-Al- A A= S, SO ₄ , SO ₃ , HSO ₃ , S ₂ O ₃ , S ₂ O ₄ , S ₂ O ₅ SCN	Coprecipitación MgCl ₂ +AlCl ₃ + NaOH + Na ₂ CO ₃	DRX, ATD/ATG, FTIR	22
Mg-Al	Hidrotalcitas comerciales	Área superficial, vol. poro, tamaño de partícula	23
Mg-Al, Mg-Ga y Ni-Al	Coprecipitación a pH=constante (nitratos + bicarbonato de sodio)	Absorción atómica, cromatografía de gases, DRX y FDR	24
Mg-Al Mg-Ga	Coprecipitación a pH=constante (nitratos + bicarbonato de sodio)	ATG, área superficial, RMN	25
Mg-Fe	Coprecipitación MgCl ₂ + FeCl ₃ + NH ₄ OH	Análisis químico, MET, DRX	26
Zn-Al-CO ₃	Hidrólisis térmica de urea	Análisis químico y térmico, DRX, FT-IR	27
Cu-Al-CO ₃	Coprecipitación a pH=constante (nitratos + triethylamina)	Area BET, DRX, FT-IR, ATG, TPR, MEB	28

Continuación de la Tabla 1...

Tipo de hidrotalcita M(II)-M(III)-A	Método de preparación	Caracterización realizada	Ref.
Ni-Fe-CO ₃	Coprecipitación (nitratos + NaOH + Na ₂ CO ₃)	Absorción atómica, DRX, ATD y ATG, FT-IR, TPR, XAS	29
Mg-Al-CO ₃	Coprecipitación	-	30
Mg-Al-Cl Mg-Al-CO ₃	Coprecipitación (MgCl ₂ +AlCl ₃ + NaOH + Na ₂ CO ₃) pH=8-10	Análisis químico, DRX, área específica, ATG, RMN, FT-IR	31
Mg-(Co ^{II} Co ^{III})-NO ₃	Coprecipitación (Mg(NO ₃) ₂ +Co(NO ₃) ₂ +NH ₃ .H ₂ O) pH=8-10 O ₂ , aire como agente oxidante	DRX, FTIR, análisis elemental, espectroscopía de emisión de plasma, ATD/ATG, fisisorción de N ₂	32
Mg-Al-NO ₃	Coprecipitación (Mg(NO ₃) ₂ +Co(NO ₃) ₂ +NH ₃ .H ₂ O)	DRX, FTIR, análisis elemental, espectroscopía de emisión de plasma, CHN	33
Co-Al-(CO ₃ +NO ₃) soportado en γ -alumina	Precipitación Co(NO ₃) ₂ en γ -Al ₂ O ₃ + NH ₃ .H ₂ O	DRX, FTIR, ICP, CHN, ATG, XPS, fisisorción de nitrógeno	34
Mg-Al-NO ₃	Precipitación (Mg(NO ₃) ₂ + Al(NO ₃) ₃ + solución amoniacal)	DRX, FTIR, CHN, ICP, ATD/ATG y ATG/FTIR	35

1.3. Parámetros de la síntesis que determinan la estructura

1.3.1 Efecto de la relación $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$

Para obtener materiales tipo hidrotalcita, el intervalo de valores del cociente $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ generalmente está comprendido entre 0.20 y 0.33 [36], y los parámetros de red dependen de la relación $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$. Al aumentar la razón $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ se observa

una disminución del parámetro de red a debido a que el radio iónico del metal trivalente es menor que el divalente [37]. La disminución del parámetro de red c al aumentar la relación $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ se atribuye a una mayor densidad de carga positiva en las láminas y por consiguiente, de carga negativa en la interlámina, por lo que las interacciones electrostáticas aumentan disminuyendo el espacio basal del material. Se puede observar que en hidrotalcitas Mg-Al con una relación $Al^{3+}/(Mg^{2+}+Al^{3+})$ superior a 0.33, los parámetros estructurales permanecen constantes, indicando que no hay incorporación de Al^{3+} a la red de la brucita. Sin embargo, Paush y col. [38] aseguran que es posible obtener hidrotalcitas de mayor contenido de aluminio a pesar de no observarse variaciones de los parámetros estructurales por encima de la relación $Al^{3+}/(Mg^{2+}+Al^{3+})$ de 0.33.

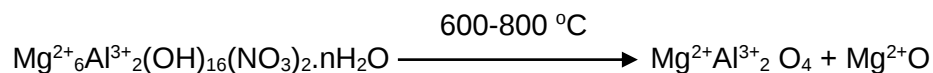
1.3.2 Especies aniónicas

No existe limitación en cuanto al tipo de aniones que pueden incluirse en el espacio interlaminar de los compuestos tipo hidrotalcita, pero es difícil obtener fases completamente puras, con alta cristalinidad y exentos de CO_3^{2-} . Por lo que, si se desea sintetizar un compuesto tipo hidrotalcita con otro tipo de anión interlaminar, se tiene que trabajar en atmósfera inerte y con reactivos exentos de carbonatos. No siempre es posible, ya que la síntesis se realiza en medio básico y la base empleada suele llevar adsorbido en su superficie CO_3^{2-} , que se incorpora a la estructura de la hidrotalcita. Así todo, se ha descrito una enorme variedad de compuestos tipo hidrotalcita con distintos aniones, que pueden ser aniones inorgánicos como F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $HGaO_3^-$, etc., o polianiones inorgánicos como : $[HSi_2O_5]_n^{n-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[PMo_{12-x}W_xO_{40}]^{3-}$, $[PMo_6V_6O_{40}]^{5-}$, $Ta_6O_{18}(OH)^{7-}$, etc., o bien complejos de coordinación y organometálicos : $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$, $[Ru(BPS)_3]^{4-}$, etc., o también aniones orgánicos que pueden ser distintos monoácidos y diácidos, surfactantes aniónicos de longitud de cadena variable, etc. [39-42].

El número y la carga del anión provocan también variaciones en el espacio basal de los compuestos tipo hidrotalcita, por ejemplo, la hidrotalcita-NO₃ presenta un espacio basal de 8.79 Å, mientras que, en la hidrotalcita-CO₃ análoga, es de 7.65 Å. Estas diferencias de espacio se atribuyen a que el número de iones situados entre las láminas es el doble en el primer caso que en el segundo, provocando un aumento de espacio interlaminar. En cambio, la hidrotalcita-OH, a pesar de contener un anión monovalente, presenta un espacio ligeramente menor (7.55 Å) que la hidrotalcita-CO₃. En este caso el tamaño del anión hidróxido hace que la relación carga/radio sea muy alta entre las láminas, lo que provoca la formación de fuertes enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de las láminas, haciendo que el espacio basal en este compuesto disminuya respecto a la hidrotalcita-CO₃ [43].

1.3.3 Tratamientos térmicos

La calcinación de un compuesto tipo hidrotalcita en aire o en un gas inerte forma una espinela y el óxido libre respectivo:



Las propiedades de los productos de calcinación como la basicidad, la cristalinidad, la formación de compuestos no estequiométricos y el efecto memoria dependen de los elementos que constituyen la fase hidrotalcita original; pequeñas diferencias como el tiempo de añejamiento o la temperatura de precipitación durante la preparación de los CTH o la temperatura, el tiempo y la atmósfera de los tratamientos térmicos, así como la rapidez de calentamiento y la presencia de impurezas determinan el producto de la reacción [31, 44-45]. Para el sistema Mg-Al se ha estudiado la fuerza de los sitios básicos entre 230 y 730 °C [2] y se ha encontrado un máximo alrededor de 500 °C. El número total de sitios básicos

se ha atribuido a la presencia de especies superficiales O_2^- (fuertes), de O^- vecinos de los grupos hidroxilos (medianos) y de grupos OH^- débiles [46-48].

1.4 Utilización de los compuestos tipo hidrotalcita y de los óxidos derivados

1.4.1 Utilizaciones catalíticas

Se conocen pocas aplicaciones catalíticas de las hidrotalcitas sin calcinar. Las reacciones descritas se basan en general en la capacidad de intercambio aniónico entre la hidrotalcita y el reactivo. Sin embargo, el estudio de la reactividad de los compuestos tipo hidrotalcita es uno de los temas más prometedores debido a la enorme variedad de aniones catalíticamente activos que pueden intercalarse entre las láminas.

Estos materiales se han empleado en catálisis como promotores de óxidos mixtos de alta superficie específica obtenidos por calcinación. Se han descrito numerosas utilizaciones de estos óxidos como catalizadores redox o como catalizadores básicos.

1.4.1.1 Catálisis básica

La catálisis ácido-base procede mediante ciclos que involucran reacciones de transferencia de hidrógeno. En la catálisis ácida se forman especies protonadas que después de un arreglo molecular conducen a los productos finales, regenerándose el ácido, tal y como se muestra en la Figura 1.3 de iodización de la acetona en fase líquida. A esta misma reacción la catalizan las bases, pero según el mecanismo se sustrae un átomo de hidrógeno para formar el producto final en una sola etapa como se muestra en la Figura 1.4. En catálisis heterogénea, los sitios activos son similares, pero se encuentran en la superficie de los sólidos. Por tal motivo, dependiendo de la naturaleza del sólido se dispondrá de un número y tipo de sitios activos.

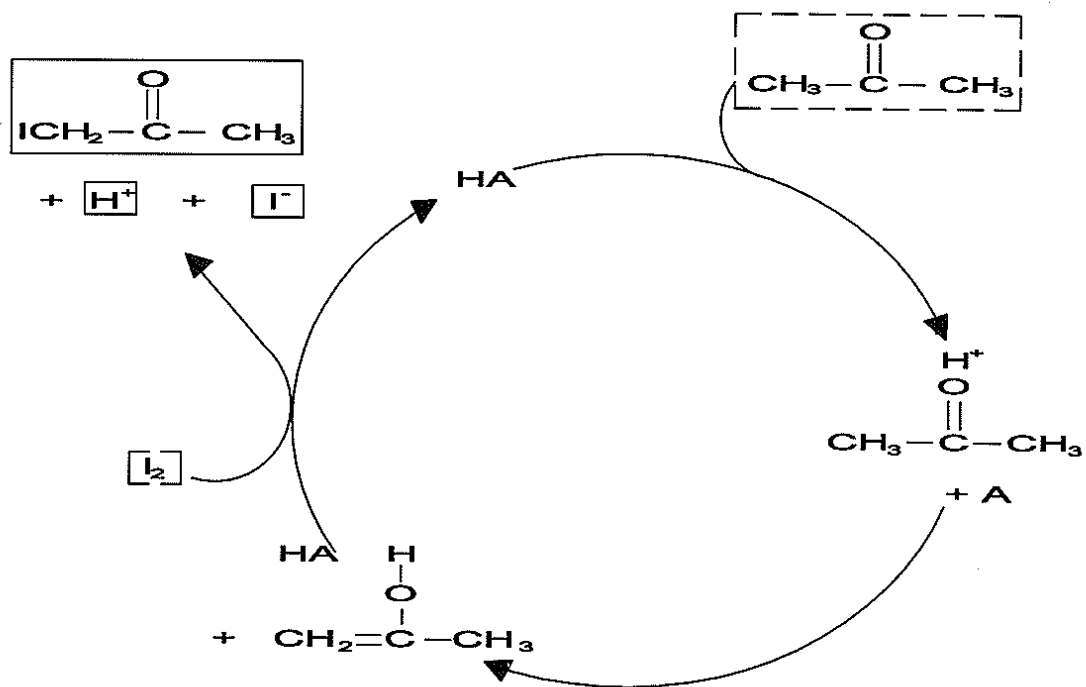


Figura 1.3. Ciclo catalítico de la iodización de la acetona catalizada por un ácido en solución acuosa.

La

flecha a la izquierda representa una suma de pasos elementales en lugar de uno solo [52].

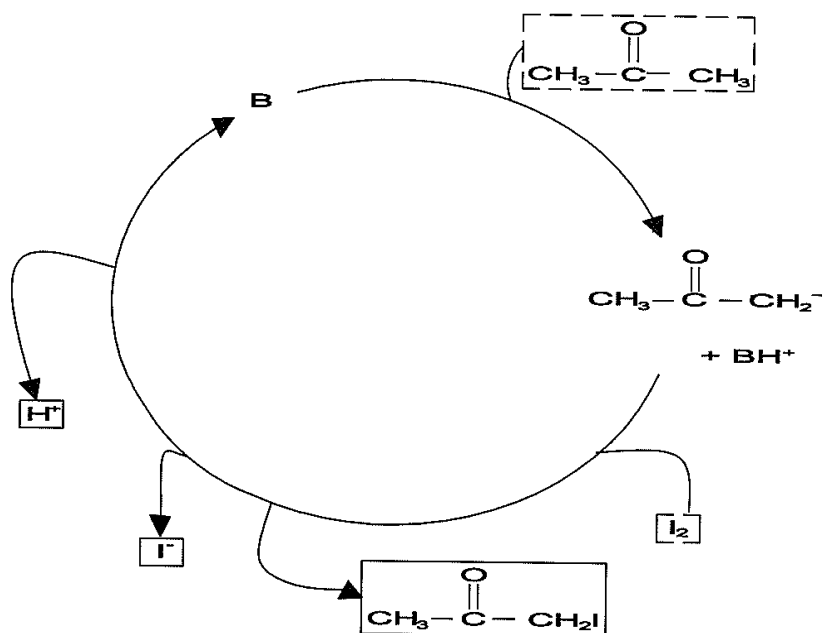
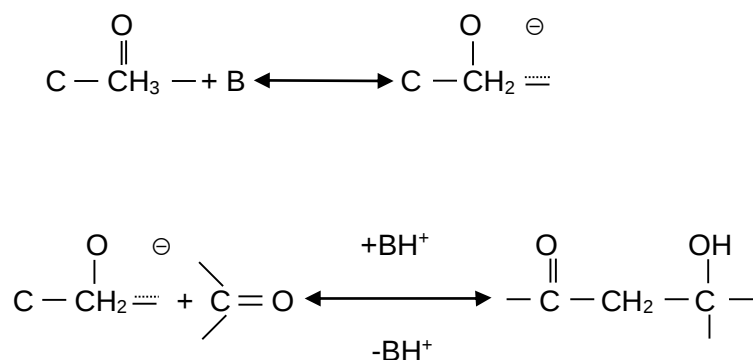


Figura 1.4 Ciclo catalítico de la iodización de la acetona catalizada por una base [52].

Por ejemplo, se ha estudiado exhaustivamente la polimerización de alquenos y la condensación aldólica de aldehídos y cetonas, y se ha comprobado que la mayor actividad se debe a la presencia de sitios básicos superficiales [49-51]. En particular las hidrotalcitas de Mg-Al calcinadas promueven la formación de sitios básicos. Al igual que en la catálisis homogénea el catalizador básico heterogéneo retiene un protón adyacente de un grupo carbonilo dando lugar a un enolato, este último reacciona con el grupo carbonilo de otra molécula y la base recaptura el protón para formar una β -hidroxicetona o un aldehído de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Además, las hidrotalcitas calcinadas (óxido mixto con mayor basicidad) catalizan también reacciones que involucran la migración del doble enlace, intercambio H-D entre la propanona y el tolueno, la polimerización de la lactona, la descomposición de 2-propanol y la condensación de benzaldehído [53-56].

1.4.1.1.1 Reacción de isomerización de olefinas

Las reacciones de isomerización de olefinas también se catalizan con materiales básicos. La reacción que regularmente se toma como modelo es la isomerización de 1-buteno. El isómero, desfavorecido termodinámicamente (cis-2-buteno), se favorece cinéticamente con catalizadores básicos [1, 12]. La isomerización de 1-buteno, cuando transcurre a través de un mecanismo carbaniónico, conduce a la formación de cis-2-buteno debido a que no existe libre giro en el enlace C-C del intermedio aniónico. En cambio, con catalizadores ácidos, se forma un intermediario carbocatiónico que sí permite el giro del enlace C-C, por lo que las relaciones cis/trans de productos de isomerización son cercanas a la unidad. De esta forma, la relación cis/trans se emplea como una medida de la basicidad del material, siendo tanto mayor cuanto más básico es el catalizador.

1.4.1.1.2 Reacción de descomposición del 2-butanol

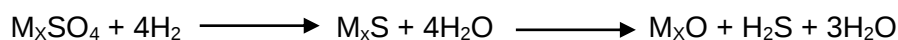
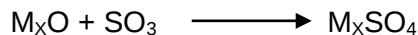
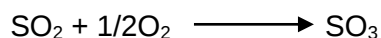
La descomposición del 2-butanol es una reacción química de prueba para estudiar el efecto de los sitios ácidos y básicos sobre la actividad y la selectividad [57-61]. Sobre centros básicos se forma una cetona por descomposición del 2-butanol, mientras que sobre catalizadores ácidos se obtiene el 2-buteno principalmente. Dependiendo de la temperatura de reacción se favorece la deshidratación (amb-250 °C) o la deshidrogenación (temperaturas superiores a 250 °C). Más adelante se discutirá con detalle el mecanismo de esta reacción, ya que es una de las reacciones estudiadas en este trabajo.

1.4.1.2 Catálisis Redox

Las reacciones que se llevan a cabo por este mecanismo involucran al oxígeno de la red de los catalizadores presente en las hidrotalcitas calcinadas. Se pueden agrupar en siete tipos: reformación, reducción de nitrobenzono, metanación, síntesis de metanol, síntesis de alcoholes superiores, síntesis Fisher-Tropsch y reacciones de oxidación [62-69].

Una de las razones de utilizar las hidrotalcitas calcinadas es que contienen una gran cantidad del metal de transición (66-77%), lo que resulta en una gran actividad y estabilidad con respecto a los catalizadores preparados por técnicas convencionales (impregnación, precipitación).

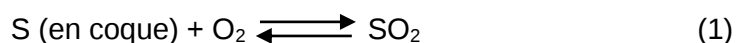
Un ejemplo de futura utilización industrial es la eliminación del SO₂ en presencia de un óxido básico como el óxido de magnesio y de un oxidante como el CeO₂ de acuerdo con las siguientes reacciones [70].



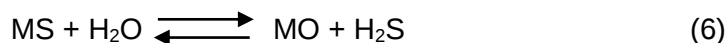
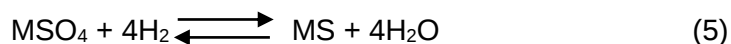
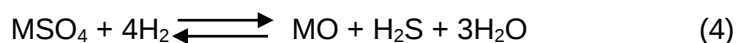
1.4.1.2.1 Reducción de SO_x

Al igual que la reacción de descomposición del 2-butanol, esta reacción también ha sido objeto de estudio en este trabajo de tesis.

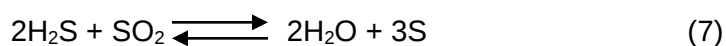
La reducción de SO_x (SO₂, SO₃) es una reacción de importancia vital en las plantas de FCC (del inglés Fluid Catalytic Cracking), ya que el azufre proveniente del proceso se transforma en SO_x durante la combustión del carbón depositado en el catalizador. Regularmente los catalizadores típicos de FCC utilizan aditivos para la eliminación de NO_x, SO_x y CO. En particular la química de reducción de SO_x se representa según las siguientes reacciones:



La ecuación (3) representa la captura de SO_3 en la etapa de regeneración del catalizador. El catalizador sulfatado se transfiere al reactor de la Unidad de FCC donde el sulfato se reduce con el hidrógeno generado por el cracking de la carga y mediante otros gases reductores para obtener el óxido metálico, H_2S o el sulfuro del metal:



y el H_2S producido se transforma en azufre elemental vía la reacción de Claus:



En la Figura 1.5 se muestra el diagrama típico de una unidad de FCC en la que se destacan las reacciones de reducción de SO_x .

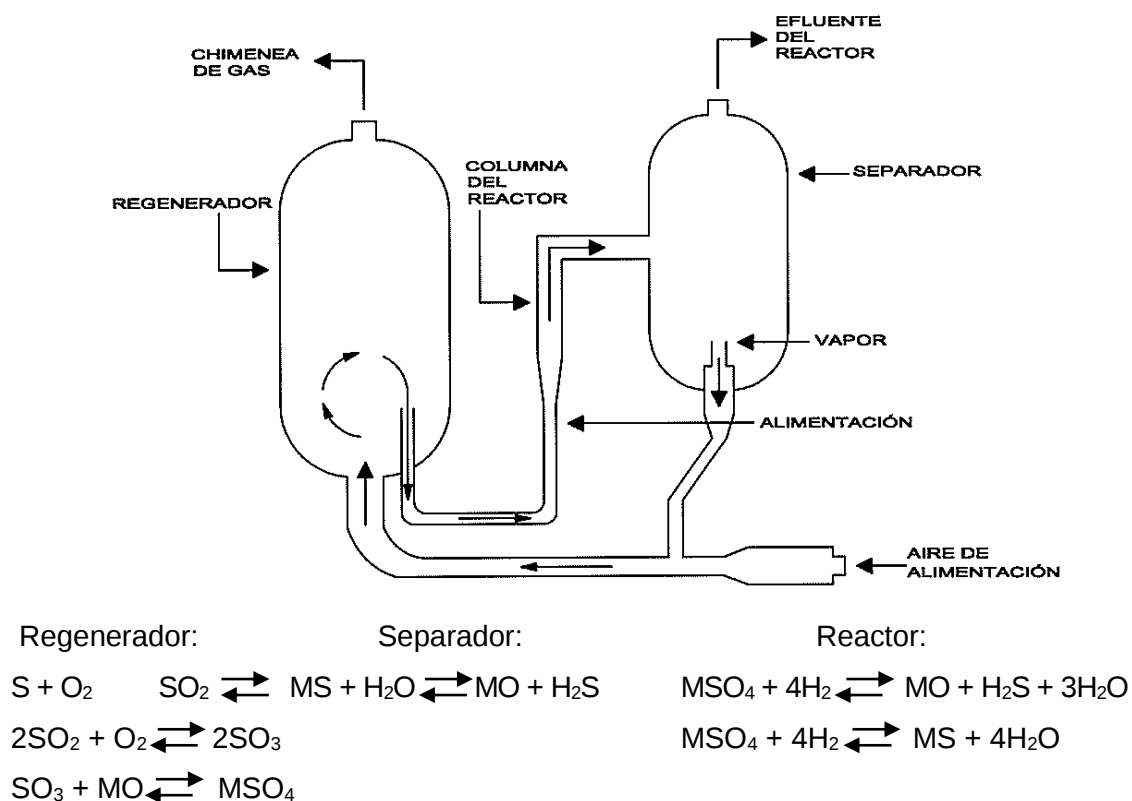


Figura 1.5 Diagrama de la Unidad de FCC y la química de reducción de los SO_x [71].

Los catalizadores probados en la reducción de SO_x son del tipo: MgO , Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , La_2O_3 y CeO_2 . El más utilizado es el de $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quimisorbe el SO_3 (producido por la oxidación del SO_2) y forma el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; sin embargo, el sulfato formado se descompone a 580°C y puesto que el regenerador de FCC opera a temperaturas superiores a 600°C el sulfato se descompone.

En la Figura 1.6 se muestra un ciclo catalítico para la reducción simultánea de SO_x y NO_x empleando un catalizador bifuncional de CeO_2 sobre un soporte mixto $\text{MgAl}_2\text{O}_4.\text{MgO}$. Se destaca en este ciclo catalítico la utilidad de los sitios básicos del MgO para formar el MgSO_4 que posteriormente, con la regeneración del catalizador, se transforma en MgO y H_2S como producto final.

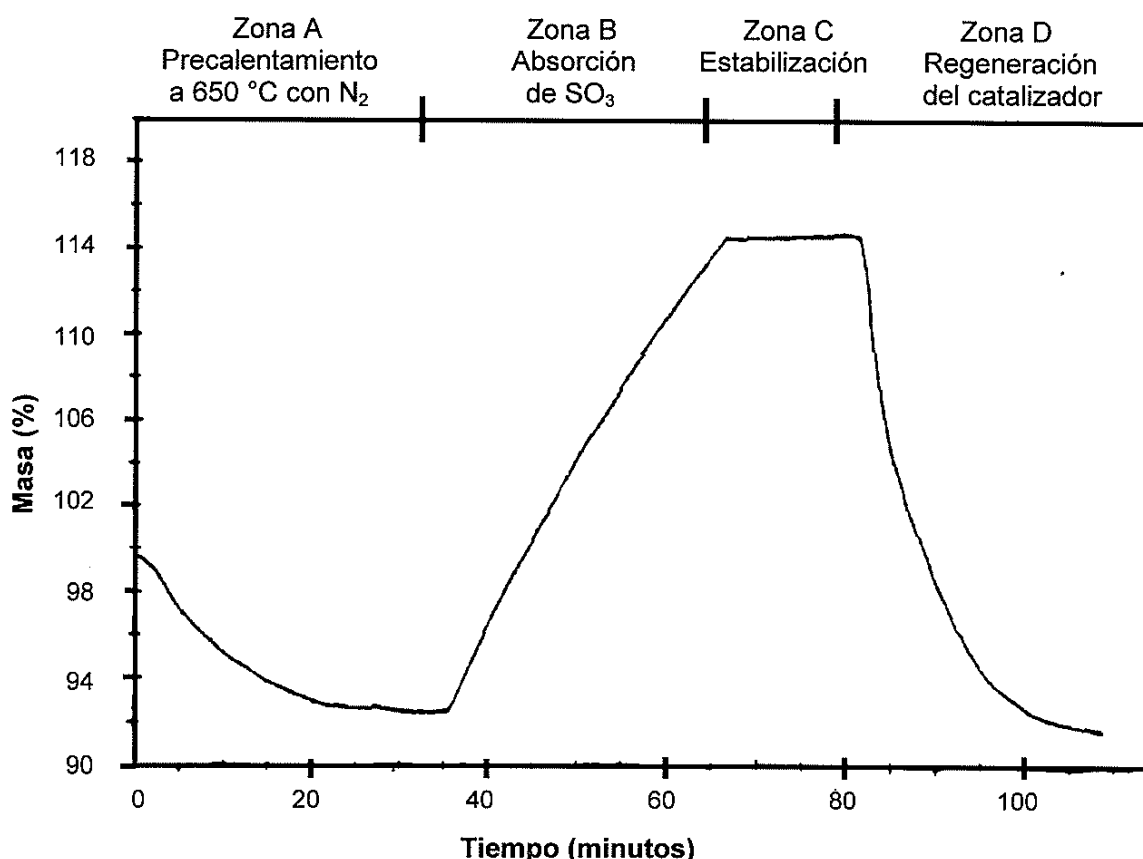
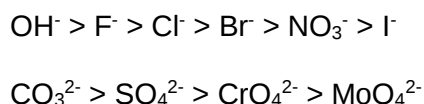


Figura 1.6 Ciclo catalítico con un catalizador de $\text{CeO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4.\text{MgO}$ [71].

1.4.2 Adsorbentes y/o intercambiadores aniónicos

Como se mencionó en apartados anteriores, existe una gran cantidad de aniones capaces de compensar las cargas positivas de los compuestos tipo hidrotalcita. El anión más estable es el CO_3^{2-} , por lo que resulta muy difícil de intercambiar. Desde el punto de vista termodinámico, las propiedades de intercambio dependen principalmente de las interacciones electrostáticas entre las láminas tipo brucita cargadas positivamente y el anión intercambiable. La constante de equilibrio se incrementa para aniones con más densidad de carga. Miyata y col. [13, 43, 72-74] estudiaron extensivamente la síntesis y las propiedades de los compuestos tipo hidrotalcita y encontraron la siguiente secuencia de selectividades de aniones monovalentes y divalentes:



Por lo que, tomando en cuenta que los aniones divalentes son más selectivos, un anión nitrato es el indicado como precursor para las reacciones de intercambio.

La capacidad de intercambio de las hidrotalcitas es de 2-3 meq/g, muy parecida a la de las resinas aniónicas comerciales. Las hidrotalcitas tienen la ventaja de una mayor estabilidad térmica y de mejores propiedades para la extrusión. En particular, los compuestos tipo hidrotalcita se han empleado en la eliminación de $^{129}\text{I}^-$ que es un desecho nuclear en solución [1, 75], tanto en forma de hidrotalcita como de los óxidos resultantes.

1.4.3 Catalizadores en reacciones de interés industrial

En la Tabla 2 se muestran las propiedades catalíticas de las hidrotalcitas usadas en diferentes reacciones de interés industrial. Al sustituir uno de los metales de la hidrotalcita convencional por otro metal, generalmente de transición, se observa un efecto significativo

en la conversión y en la selectividad. Una de las utilizaciones más reciente y prometedora de los óxidos derivados de hidrotalcitas es en el campo de la catálisis ambiental como por ejemplo para descomponer N_2O (Tabla 3).

Tabla 2 Conversión y selectividad de compuestos tipo hidrotalcita en diferentes reacciones [1, 76]. A es el anión de compensación, M^{2+} y M^{3+} son metales divalentes y trivalentes respectivamente.

Composición			Reacción estudiada	Conversión (%mol)	Selectividad (% mol)
M^{2+}	M^{3+}	A			
Mg	Al	CO_3	Síntesis de glicol eter	28	90
Mg	Fe	CO_3	Síntesis de glicol eter	65	80
Co	Al	CO_3	Síntesis de glicol eter	-	-
Mg	Al	CO_3	Condensación aldólica de la acetona	40	-
Co	Cr	CO_3	Condensación aldólica de la acetona	14	-
Co	Al	CO_3	Condensación aldólica de la acetona	21	-
Cu Co	Cr	-	Síntesis de metanol	0.007 ⁺	2.7
Cu Mn	Cr	-	Síntesis de metanol	0.051 ⁺	99.5

⁺Velocidad de formación de metanol kg/h.kg⁻¹cat.

El estudio sistemático de los óxidos que se obtienen mediante precursores tipo hidrotalcita, por ejemplo Co_3O_4 , Mn_3O_4 y Fe_2O_3 y sus propiedades catalíticas, es poco frecuente. Es interesante entonces, estudiar la síntesis de compuestos que contengan el mismo metal con dos estados de oxidación, la transición de fases, las propiedades que

presentan durante la transición, y sobre todo, la capacidad que tienen de catalizar reacciones demandantes de sitios básicos y las que suceden por un mecanismo redox. Es probable que el ciclo catalítico sea más eficiente cuando hay una mayor disposición de sitios catalíticamente activos que provienen del mismo compuesto.

Tabla 3. Actividad catalítica de diferentes mezclas de óxidos obtenidos por calcinación de precursores tipo hidrotalcita [77].

Muestra	Relación molar	Temp. calc. (°C)	Conversión de N ₂ O (%)		
Co/Al	2.2:1.0	500	99 ^a	96 ^b	54 ^c
Co/Al	2.2:1.0	800	12 ^a	-	-
Cu/Al	2.0:1.0	550	48 ^a	-	-
Co/Al	3.0:1.0	500	84 ^a	67 ^b	25 ^c
Ni/Al	3.0:1.0	500	95 ^a	92 ^b	99 ^c
Co/Mg/Al	2.0:0.94:1.0	500	100 ^a	97 ^b	79 ^c
Rh/Co/Al	0.3% peso Rh	500	100 ^a	99 ^b	88 ^c
Rh/Co/Al	0.7% peso Rh	500	100 ^a	100 ^b	100 ^c
Rh/Co/Al	1.0% peso Rh	500	71	42	12

Condiciones experimentales: presión atmosférica; temperatura de reacción = 550 °C; GHSV=30,000 h⁻¹.

^aN₂O 985 ppm, He

^bN₂O 985 ppm, O₂ = 25000 ppm, He

^cN₂O 985 ppm, O₂ = 25000 ppm, H₂O = 20000 ppm, He

En la Tabla 4 se comparan los radios iónicos de los elementos utilizados convencionalmente con los radios de los iones propuestos en este trabajo (Co, Mn o Fe). En términos generales, los radios iónicos de los cationes M^{2+} y M^{3+} son parecidos a los del Mg^{2+} . Además caen en el intervalo de radios iónicos que ya se han estudiado y que han formado compuestos tipo hidrotalcita, es decir, pueden coordinarse octaédricamente en las láminas tipo brucita, por lo tanto, no deben presentarse distorsiones o esfuerzos en la red.

Tabla 4. Radios iónicos (Å) de los cationes propuestos para sistemas monometálicos comparados con los radios de los cationes estudiados en sistemas binarios por otros autores [6, 76].

	Fe	Co	Mn	Mg^{2+}, Al^{3+}	Mg^{2+}, Fe^{3+}	Co^{2+}, Al^{3+}	Ni^{2+}, Mn^{3+}	$Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}$
M^{2+}	0.76	0.74	0.80	0.65	0.65	0.74	0.72	0.72, 0.80
M^{3+}	0.64	0.63	0.66	0.50	0.64	0.50	0.66	0.66
$M^{2+} - M^{3+}$	0.12	0.11	0.14	0.15	0.01	0.24	0.06	0.06, 0.14
M^{2+}/M^{3+}	1.19	1.17	1.21	1.30	1.01	1.48	1.09	1.09, 1.21

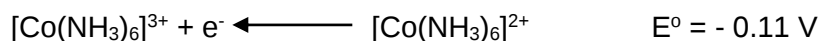
1.5 Compuestos monometálicos tipo hidrotalcita

A principios de la década de los 90, se reportaron varios trabajos sobre hidrotalcitas con cationes de valencia variable, diferentes al sistema Mg-Al, como: Co-Al [4], Ni-Al [5], Ni-Al-Cr [3], Ni-Al-Fe [3], Mg-Zn-Al [21], Zn-Cu-Al [21], Mg-Fe [2], Ni-Mn [6], Cu-Mn-Al [7] y Mg-Co [32] con el fin de obtener una buena dispersión del óxido de metal de transición después del tratamiento térmico en utilidades catalíticas, principalmente.

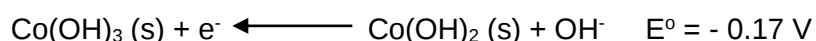
A partir de 1998 [78], se encontró que la oxidación parcial del Co^{2+} es posible en hidrotalcitas de Mg-Co utilizando atmósfera controlada de O_2/N_2 . De acuerdo con

consideraciones termodinámicas el Co^{2+} se puede oxidar a Co^{3+} tanto en solución acuosa como en estado sólido en medio básico:

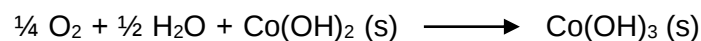
Solución acuosa:



Fase sólida:

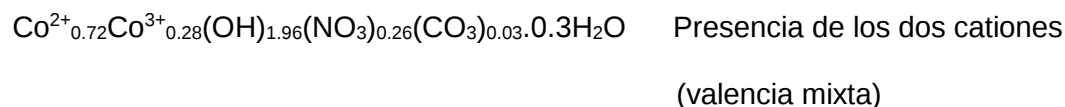
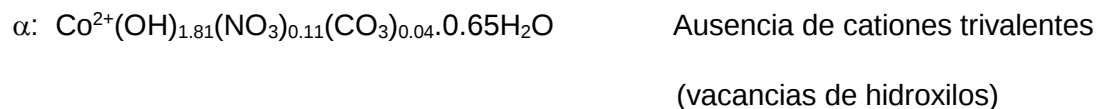


Aunque la oxidación del $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ hacia $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ es muy desfavorable en solución acuosa, la presencia de un agente oxidante adecuado podría promover dicha reacción. Por tal motivo, la oxidación en fase sólida con la acción del oxígeno disuelto sería la ruta más adecuada:



De acuerdo con este estudio, la presión parcial de O_2 determina la formación de la hidrotalcita del tipo: $\text{Mg}_{0.3}\text{Co}^{2+}_{0.6}\text{Co}^{3+}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.2} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Sólo el 23% del Co^{2+} original se oxida a Co^{3+} en el intervalo de O_2/N_2 de 2/2 a 4/0. La oxidación profunda produce Co_3O_4 [78]. En 1999, Xu y Zeng [9] estudiaron la formación de compuestos laminares conteniendo sólo un metal de transición con sus dos valencias. La hipótesis de partida fue la existencia de dos tipos de hidróxidos (α y β) en el caso del Ni y del Co. La estructura de la fase β es de tipo brucita, pero de la α es desconocida, así como el mecanismo de su formación. Se ha especulado sobre la formación de la fase α con base en dos modelos [79, 80], “vacancias de hidroxilos” y “estado de valencia mixto”. El primero se ha confirmado experimentalmente, revelando que tanto el Ni como el Co están estrictamente con valencia 2+, mientras que los

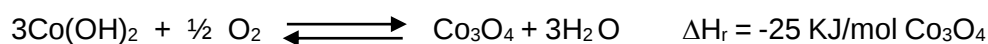
grupos OH⁻ faltantes en las láminas de la brucita se compensan con aniones intercalados [81]. El segundo sólo se ha demostrado parcialmente por la oxidación de cationes 2⁺ en hidrotalcitas mixtas [80]:



La fase tipo hidrotalcita monometálica (M²⁺, M³⁺) es menos estable que la fase tipo brucita (M²⁺), por ejemplo, entre 149 y 164 °C se elimina el agua interlaminar, y en el intervalo de 185-197 °C se lleva a cabo la deshidroxilación y la eliminación de aniones interlaminares.

La formación de Co₃O₄ se explica según dos rutas:

1) brucita



2) oxo-hidróxido de Co

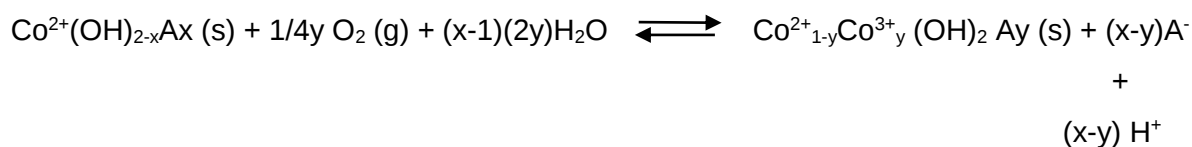


El CoO se forma por la descomposición del Co₃O₄ en N₂, alrededor de 850°C

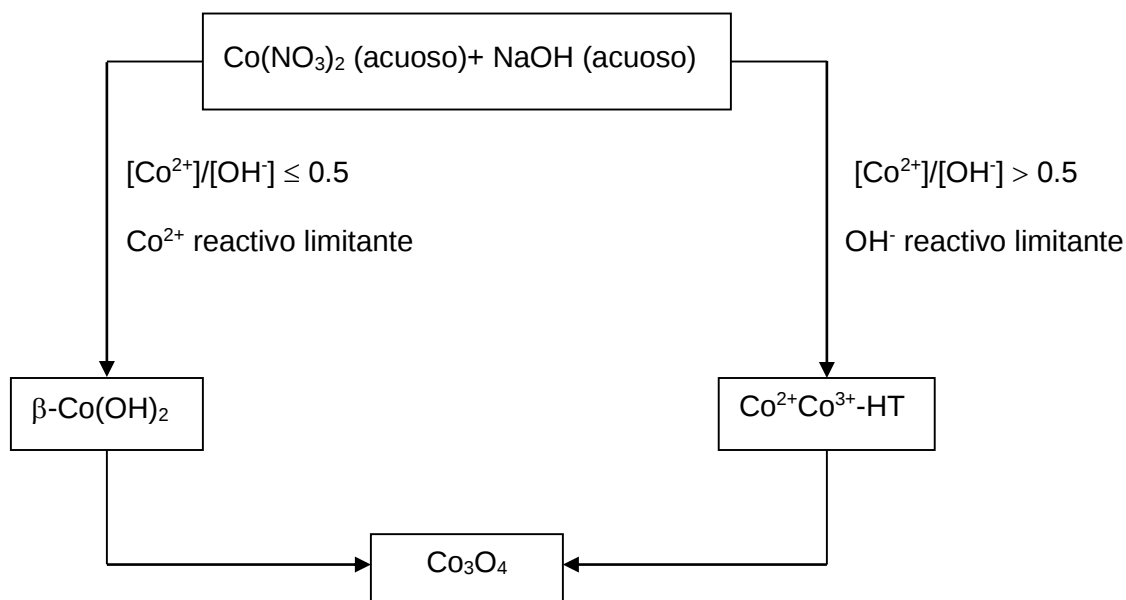


El Co₃O₄ resultante de la hidrotalcita monometálica de cobalto (2⁺, 3⁺) fue más activo en la descomposición del N₂O, que los obtenidos mediante la fase tipo brucita de cobalto (2⁺) o mediante la fase tipo hidrotalcita α de cobalto (2⁺).

En el año 2000 [82], también Xu y Zeng reportaron el efecto combinado de la relación de concentraciones iniciales de partida $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$, la atmósfera y el tiempo de envejecimiento sobre la composición de fases en la hidrotalcita $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$. De acuerdo con estos resultados, la oxidación de Co^{2+} en la fase brucita se dificulta con altas relaciones $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$. Una señal de la oxidación parcial del Co^{2+} en fase sólida fue la presencia de cristalitos defectuosos y espacios interlaminares grandes. La formación de la hidrotalcita $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$ tiene lugar a partir de una fase de Co^{2+} deficiente en hidroxilos y compensada con aniones:



El mecanismo de formación del Co_3O_4 a temperatura ambiente depende de la concentración inicial $[\text{Co}^{2+}]/[\text{OH}^-]$:



También en 2000 [83], los mismos autores, estudiaron el efecto de los aniones interlaminares NO_3^- y CO_3^{2-} en la hidrotalcita $\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}$ sobre el tamaño de cristal y la textura del Co_3O_4 obtenido. El Co_3O_4 obtenido de la descomposición (150-600 °C) del compuesto tipo hidrotalcita de cobalto teniendo como anión interlaminar NO_3^- presentó cristales entre 7-34 nm y área específica de 17 a 150 m^2/g . En particular, se sintetizaron cristales nanométricos de Co_3O_4 (7-10 nm) a 150- 250 °C, utilizando como precursor compuestos tipo hidrotalcita de cobalto con el anión CO_3^{2-} .

Los mismos autores [9], reportaron la síntesis a través de la interconversión de fases tipo brucita e hidrotalcita. Estos compuestos se obtuvieron mediante una síntesis compleja en la que se determinaron el efecto del tiempo de adición, el tiempo de añejamiento y la atmósfera de síntesis en la transformación de fases de acuerdo con el siguiente esquema, Figura 1.7:

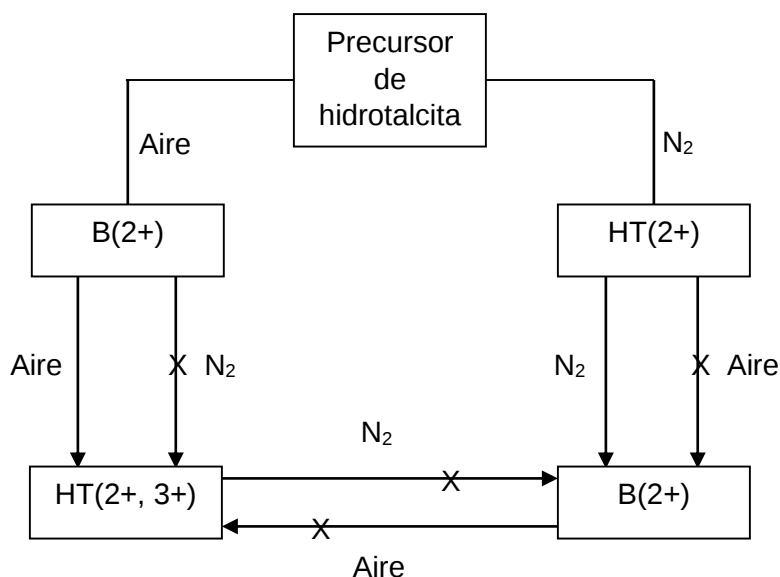


Figura 1.7 Diagrama de interconversión de fases tipo brucita e hidrotalcita en compuestos de hidróxidos de cobalto y sus condiciones de preparación. B=brucita, HT=hidrotalcita, ()= valencias con las que se presenta el catión cobalto.

2. OBJETIVOS

Justificación

Es bien conocido que con la síntesis de óxidos mixtos del tipo Mg-Al-O partiendo de precursores tipo hidrotalcita se obtienen propiedades texturales superiores que con los métodos convencionales. Sin embargo, los estudios relativos a la preparación de catalizadores a base de óxidos básicos o soportados a partir de hidrotalcitas son escasos. El presente trabajo se enfocará a la síntesis, caracterización y evaluación de hidrotalcitas y de los óxidos resultantes de cobalto, de manganeso y de hierro, materiales que no se han sintetizado por esta vía. Una novedad adicional es el empleo de la irradiación por microondas en una de las etapas de la síntesis, esperando obtener materiales más homogéneos.

General:

Estudiar el efecto de las variables de síntesis de los compuestos monometálicos de Co, de Mn y de Fe, así como efectuar la caracterización de volumen y de superficie y determinar sus propiedades catalíticas.

Específicos:

- Sintetizar hidrotalcitas monometálicas de tipo $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ utilizando irradiación de microondas.
- Obtener los óxidos de Co, de Mn y de Fe mediante el calentamiento de las hidrotalcitas precursoras.

- Efectuar la caracterización superficial y del bulto de las hidrotalcitas y de los óxidos.
- Evaluar las propiedades catalíticas en las reacciones de descomposición del 2-butanol (compuestos tipo hidrotalcita y óxidos) y en la eliminación de SO_x (óxidos).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de compuestos monometálicos tipo hidrotalcita (CMTH)

3.1.1 Síntesis de los CMTH de cobalto por el método de precipitación partiendo de

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Se planeó la síntesis de los CMTH de Co a partir de nitrato de cobalto 2+ por el método de precipitación. Se estudiaron variables de síntesis como la atmósfera, el agente precipitante, los lavados, el tiempo de irradiación de microondas, el pH y la relación $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+}$, con el fin de conocer las condiciones óptimas de preparación.

Las muestras se sintetizaron en un reactor de 3 bocas equipado con agitador magnético y medidor de pH. La solución precursora del cobalto (1 M), se preparó usando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker, pureza 99%). Inicialmente, se puso en el reactor una solución amoniacal o de hidróxido de sodio (Baker, 0.5 M) con un flujo de aire o nitrógeno. La solución metálica se adicionó en un tiempo promedio de 50 minutos. En todos los casos la precipitación se llevó a cabo a temperatura ambiente y se midió el pH. Posteriormente, las muestras se irradiaron con microondas variando el tiempo de cristalización (0.5- 25 minutos) en un horno de microondas doméstico (Philco) a 90 W y 4.75 MHz. Como referencia se preparó una muestra sin irradiación de microondas con un tiempo de añejamiento de 120 minutos. Después de la etapa de cristalización, los materiales se lavaron con agua desionizada y los sólidos se recuperaron por centrifugación y se secaron en estufa de vacío a temperatura ambiente por 18 horas. Adicionalmente se sintetizó una muestra según el mismo procedimiento pero sin ningún tratamiento de lavado. En la Tabla 3.1 se presentan en resumen las condiciones de síntesis de los materiales. Las muestras preparadas tendrán la siguiente nomenclatura: en todos los casos se inicia con el metal, después el número indica el tiempo de irradiación de microondas, la letra A ó N la atmósfera de síntesis aire ó nitrógeno, y finalmente HA ó HS simbolizan el agente precipitante a saber hidróxido de amonio o de sodio. Por ejemplo la muestra Co-120A-HA, se preparó por precipitación y se

añejó durante 120 minutos a temperatura ambiente. La muestra Co-1A-HA-SL, se preparó de

igual manera pero no se lavó después de la cristalización. En la Figura 3.1 se presenta el esquema de la síntesis de los compuestos monometálicos tipo hidrotalcita de cobalto.

3.1.2 Síntesis de los CMTH de hierro por el método de coprecipitación

En la Tabla 3.2 se presentan las condiciones de síntesis. La preparación se realizó a 40 °C partiendo de los sulfatos ferroso Fe^{2+} y sulfato férrico Fe^{3+} con agitación constante, a diferentes condiciones de pH (variable ascendente en dos etapas, constante). En el primer caso, se precipitó primero el Fe^{3+} , más estable, por separado, y después el Fe^{2+} . Se utilizó hidróxido de sodio como agente precipitante. El precipitado resultante en la primera etapa se dejó en añejamiento 12 horas a temperatura ambiente. La precipitación de Fe^{2+} se hizo utilizando una corriente de helio para evitar la oxidación al contacto con el aire y el producto de la precipitación total se dejó en añejamiento otras 5 horas. Finalmente la muestra se lavó con agua desionizada y se secó en rotavapor (110 °C). De la misma forma se sintetizó la segunda muestra manteniendo el pH constante (7.5), por la adición simultánea de las soluciones metálica y básica.

Se sintetizó otra serie de muestras en forma similar pero utilizando una mezcla de hidróxido de sodio y carbonato de sodio como agente precipitante. La síntesis (Fe-3) se realizó en atmósfera inerte, a temperatura ambiente. El pH (12.1-10.0) se mantuvo prácticamente constante por adición lenta de la solución metálica a la solución básica. El precipitado se dejó en añejamiento 18 horas, se lavó con agua desionizada y después con acetona y, posteriormente se secó en estufa de vacío a 110 °C. Las muestras Fe-4 y Fe-5 se sintetizaron de igual forma a pH constante. Después de la coprecipitación los geles se irradiaron con microondas durante 5 minutos a 90 W en la etapa de cristalización y posteriormente se lavaron con agua desionizada y se secaron en rotavapor entre 60-75 °C.

Tabla 3.1 Condiciones de síntesis de los CMTH de cobalto.

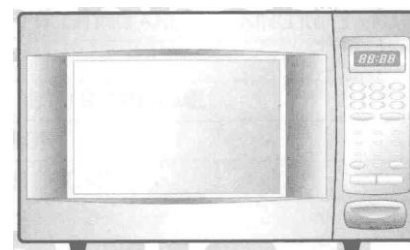
Muestra	Tiempo de Cristalización	Atmósfera de Síntesis	pH de síntesis	Agente precipitante
Co-1A-HA	1 minuto M.O.	Aire	11.3-9.1	NH ₄ OH 0.5 M
Co-3A-HA	3 minutos M.O.			
Co-5A-HA	5 minutos M.O.			
Co-10A-HA	10 minutos M.O.			
Co- 120A-HA	120 minutos de añejamiento	Aire	11.3-8.9	NH ₄ OH 0.5 M
Co-1A-HA-SL	1 minuto M.O.	Aire	11.0-8.6	NH ₄ OH 0.5 M
Co-1N-HA	1 minuto M.O.	N ₂	10.4-8.4	NH ₄ OH 0.5 M
Co-3N-HA	3 minutos M.O.			
Co-5N-HA	5 minutos M.O.			
Co-10N-HA	10 minutos M.O.			
Co-1A-0.05HA	1 minuto M.O.	Aire	8.8-6.3	NH ₄ OH 0.05 M
Co-1A-0.25HA	1 minuto M.O.		9.5-6.9	NH ₄ OH 0.25 M
Co-0A-HA-C	0 minutos M.O.	Aire	Constante=9	NH ₄ OH 0.5 M
Co-0.5A-HA-C	0.5 minutos M.O.			NH ₄ OH 0.5 M
Co-0A-HA-V	0 minutos M.O.	Aire	Variable=6-9	NH ₄ OH 0.5 M
Co-1A-HA-V	1 minuto M.O.			NH ₄ OH 0.5 M
Co-1N-HS	1 minuto M.O.	N ₂	12.0-11.5	NaOH 0.5 M
Co-5N-HS	5 minutos M.O.			
Co-10N-HS	10 minutos M.O.			
Co-15N-HS	15 minutos M.O.			
Co-25N-HS	25 minutos M.O.			
Co-1A-HS	1 minuto M.O.	Aire	13.0-11.5	NaOH 0.5 M
Co-3A-HS	3 minutos M.O.			NaOH 0.5 M



Solución acuosa
de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$



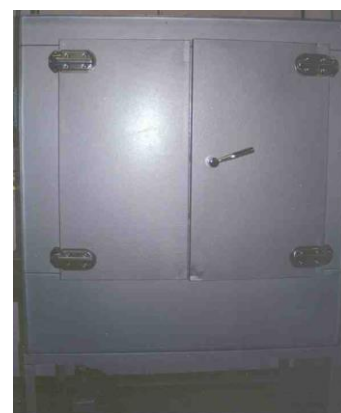
Precipitación



Irradiación con microondas



Lavado mediante
centrifugación



Secado en
estufa de vacío

Figura 3.1 Esquema de la síntesis de los compuestos monometálicos tipo hidrotalcita de cobalto

Tabla 3.2 Condiciones de síntesis de los CMTH de hierro.

Muestra	Tiempo de cristalización	Relación $M^{3+}/[M^{2+}+M^{3+}]$	Atmósfera de síntesis	pH de precipitación
Fe-1	12 h añejamiento	0.25	Helio	variable (1.5 - 7.6)
Fe-2	12 h añejamiento	0.25		constante (7.5)
Fe-3	18 h añejamiento	0.33	Helio	Variable (12.1 - 10.0)
Fe-4	5 min M.O.	0.25		Constante (7.0)
Fe-5	5 min M.O.	0.25		Constante (10.0)

3.1.3 Síntesis de los CMTH de manganeso por el método de precipitación

La síntesis se realizó siguiendo el mismo procedimiento que los CMTH de cobalto (apartado 3.1.1) utilizando $Mn(NO_3)_2$ como precursor del metal. También se estudió el efecto del tiempo de irradiación de microondas, la atmósfera de síntesis (aire, nitrógeno o ambiente), el pH de precipitación y el agente precipitante. En la Tabla 3.3 se presentan las condiciones de síntesis de los materiales.

3.2 Preparación de la hidrotalcita convencional (Mg-Al) de referencia, por el método de coprecipitación

La síntesis se llevó a cabo por el método de coprecipitación a pH constante. Se partió de soluciones acuosas de las sales de magnesio $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ Aldrich y de aluminio $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ Fluka y se utilizó hidróxido de sodio como agente precipitante. La

precipitación comienza al adicionarse a un recipiente las dos soluciones, metálica y básica de manera simultánea, con agitación constante y temperatura ambiente. Se utilizó un flujo de nitrógeno para mantener la atmósfera inerte. Después de la coprecipitación, la muestra se irradió con microondas en un horno doméstico convencional (Philco, 2.65 GHz y potencia de 80 Watts) durante 5 minutos. El gel resultante se lavó con agua desionizada en varios ciclos de agitación, reposo y decantación hasta alcanzar un pH aproximado de 11. Finalmente la muestra se secó en estufa a 70 °C. La clave de esta muestra es HT-MgAl.

Tabla 3.3 Condiciones de síntesis de los CMTH de manganeso.

Muestra	Tiempo de cristalización	Atmósfera de síntesis	pH de síntesis	Agente precipitante
Mn-1A-HA	1 min M.O.	Aire	11.1-7.9	NH ₄ OH
Mn-10A-HA	10 min M.O.		11.3-9.5	
Mn-0.5A-HA	0.5 min M.O.		11.3-9.6	
Mn-0A-HA	Sin	Aire	11.1-7.9	NH ₄ OH
Mn-1-HA	1 min M.O.	Aire estático	11.0-6.6	NH ₄ OH
Mn-0-HA	Sin		11.0-6.6	NH ₄ OH
Mn-1N-HA-SL	1 min M.O.	N ₂	11.2-7.7	NH ₄ OH
Mn-5N-HA-SL	5 min M.O.		11.2-7.7	NH ₄ OH
Mn-5N-HA	5 min M.O.	N ₂	11.0-9.7	NH ₄ OH
Mn-15N-HA	15 min M.O.		11.0-9.7	
Mn-25N-HA	25 min M.O.		11.0-9.7	
Mn-1A-HS	1 min M.O.	Aire	12.6-12.8	NaOH
Mn-0.5A-HS	0.5 min M.O.		12.6-12.8	NaOH
Mn-1N-HS	1 min M.O.	N ₂	13.0-12.6	NaOH
Mn-15N-HS	15 min M.O.		13.0-12.6	NaOH
Mn-1A-0.05HA	1 min M.O.	Aire	10.0-8.5	NH ₄ OH 0.05 M
Mn-1A-0.25HA	1 min M.O.		10.3-8.8	NH ₄ OH 0.25 M

3.3 Preparación de los óxidos respectivos

Los óxidos de cobalto, de hierro y de manganeso se obtuvieron mediante calcinación de los CTH. Las muestras se calcinaron en un horno con flujo de aire (40 mL/min) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada (200, 600 y 900 °C), manteniéndose a esa temperatura 4 horas. Posteriormente las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente con el mismo flujo de aire.

3.4 Caracterización de los materiales

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización fisicoquímica de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea. En este estudio se utilizó principalmente para identificar las fases formadas resultantes de los diversos experimentos y para determinar la cristalinidad de las muestras obtenidas. Con el propósito de confirmar la estructura de algunas de las muestras de cobalto que resultaron microcristalinas, se determinó la Función de Distribución Radial (FDR), y se comparó con la FDR de una muestra cristalina de hidrotalcita convencional de magnesio y aluminio (HT-MgAl). Además, se determinó el parámetro de red de una hidrotalcita monometálica utilizando α -Al₂O₃ de estructura corindón como patrón interno. Por último se estudiaron las modificaciones estructurales que tienen lugar después del proceso de calcinación de los compuestos monometálicos.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-500 acoplado a un tubo de rayos X con ánodo de cobre. La radiación K α se seleccionó mediante un monocromador de haz difractado. La identificación de los compuestos se hizo comparando las distancias interplanares obtenidas experimentalmente con las reportadas en las tarjetas clasificadas del “Joint Committee of Powder Diffraction Standards” (JCPDS). Para el estudio de FDR se utilizó el mismo equipo acoplado a un tubo de rayos X con ánodo

de molibdeno. Los valores de intensidad leídos a intervalos $\Delta 2\theta = 1/8$ grado, de $4 < 2\theta < 120$ grados fueron los datos de entrada al software del programa Radiale [84].

3.4.2 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los espectros de IR se obtuvieron con un equipo Nicolet 170sx, equipado con una celda Pyrex. Las muestras se prepararon en forma de pastillas mezclando las muestras con bromuro de potasio (KBr). Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente después de 32 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} . La muestra Co-1A-HA se trató in situ a 50, 100, 150, 200 y 250 °C.

3.4.3 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG Y ATD)

Los ATG y ATD se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer serie 7. Las muestras se analizaron bajo atmósfera de aire principalmente, en un caso se utilizó argón para estudiar el efecto en ambas atmósferas. Se utilizó una velocidad de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$.

3.4.4 Fisisorción de nitrógeno

Las características texturales de los catalizadores se midieron por fisisorción de nitrógeno a -196°C . Para determinar la isoterma de adsorción se utilizó el método volumétrico estático BET 5 puntos empleando un equipo comercial ASAP-2000.

3.4.5 Termodesorción programada de NH_3 y de CO_2 (TPD del inglés).

El estudio de la termodesorción programada de NH_3 y de CO_2 se utilizó para la determinación de la acidez y de la basicidad total. El análisis se realizó en un Micromeritics TPD/TPR-2900. Las muestras se pretrataron a 100°C durante una hora en corriente de

helio. La temperatura se incrementó a razón de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C.

3.4.6 Termooxidación programada (TPO)

Con el propósito de determinar el comportamiento de la oxidación superficial se obtuvieron los perfiles de TPO de varias muestras. Como en el caso anterior, este análisis se llevó a cabo en el equipo Micromeritics TPD/TPR-2900 sin ningún tratamiento previo. Las muestras se alimentaron con un flujo de 15 mL/min de 5 % O₂/He a una rapidez de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Se utilizó un detector de conductividad térmica.

3.4.7 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las muestras Co-1A-HA y Mn-1A-HA se determinó mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes se obtuvieron en un equipo JEOL 35CF. Las muestras se fijaron sobre soportes mediante una cinta adhesiva de grafito conductor y se recubrieron con una película de oro.

3.4.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En el estudio de XPS se empleó un sistema ESCA/SAM modelo 560 de Perkin-Elmer equipado con un analizador de espejo cilíndrico de doble paso. Para los análisis se excitó con rayos X de Al_{Kα} con energía de 1486.6 eV. Los espectros XPS se obtuvieron en dos condiciones: un espectro general en una región de 1000-0 Ev, con este tipo de análisis se detectan todos los picos de interés y, un espectro sobre una región de energía pequeña, para determinar los estados de oxidación.

3.5 Pruebas catalíticas

3.5.1 Adsorción de SO_x

La forma típica de analizar esta reacción es mediante un análisis termogravimétrico (ATG). En la Figura 1.7 se presenta el perfil característico. El catalizador primero se precalienta a 650 °C bajo ambiente de N₂ (zona A), entonces se pone en contacto una mezcla de SO₂ y aire (zona B). Posteriormente se lleva a cabo la reducción de SO₃ con pérdida de peso (zona C). A la cantidad de catalizador que se combina para formar el SO₄ y al tiempo involucrado se le define como el índice de oxidación y absorción. Finalmente se lleva a cabo la regeneración con H₂, el sulfato se reduce para regenerar el catalizador (óxido) (zona D).

La capacidad de adsorción se determinó en un equipo para análisis termogravimétrico Perkin Elmer serie 7. El equipo cuenta con una válvula para hacer los cambios en los gases requeridos para la estabilización de la muestra, para las pruebas de adsorción y reducción, así como para la limpieza del sistema de reacción. Las pruebas se hicieron de acuerdo al siguiente procedimiento:

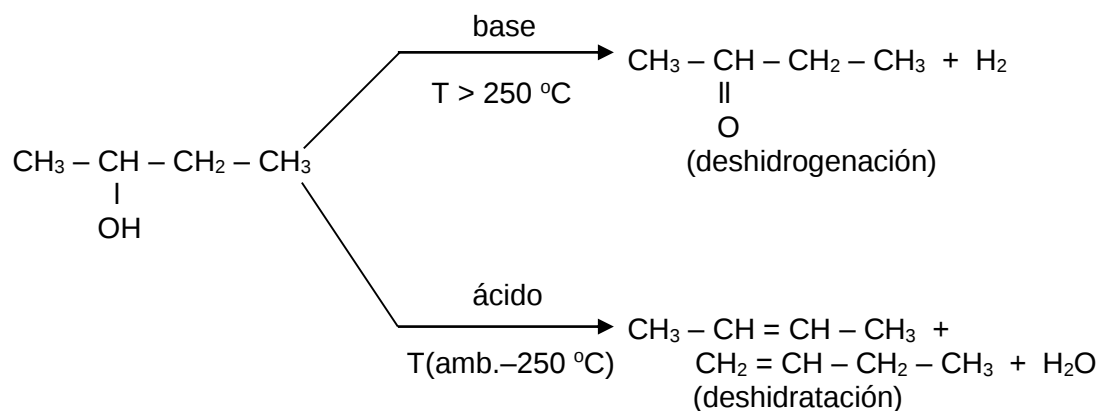
1. Se tomaron de 20-30 mg de muestra y se colocaron en el portamuestras de platino de la balanza del equipo ATG. La muestra se pretrató a 650 °C en un flujo de aire de 20 cm³/min por un período de 30 minutos con el fin de limpiarla y estabilizarla.
2. Las muestras estabilizadas se purgaron con N₂ a la misma temperatura y entonces se inició la adsorción isotérmica de SO₂ mediante un flujo de 20 cm³/min de una mezcla de SO₂/aire (1.5 % en volumen de SO₂). El peso se incrementó hasta que el sólido se saturó. Dependiendo de la muestra esto toma entre 60 y 90 minutos. Se asumió que el incremento en el peso se debió a la adsorción de SO₂ en los óxidos metálicos para formar el correspondiente sulfato metálico. Con base en lo anterior, es posible calcular la cantidad de azufre atrapado por la muestra y por lo tanto la capacidad de adsorción total y la rapidez de adsorción.

- Después de la adsorción de SO_2 , el sistema se limpió con una corriente de N_2 . Posteriormente se inició la reducción con H_2 ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) hasta que la muestra recuperó su peso original, esto se interpretó como el punto donde casi todo el SO_x se transformó a H_2S y la muestra se regeneró. El proceso puede llevarse aproximadamente 60 minutos.
- El sistema se purgó nuevamente con N_2 para eliminar algún exceso de H_2 . La muestra se activó otra vez en flujo de aire 30 minutos a 650°C .
- Los pasos 2 al 4 se repiten para completar otro ciclo.

3.5.2 Descomposición del 2-butanol

En el presente trabajo, la descomposición del 2-butanol se eligió como reacción de prueba para investigar la actividad y la selectividad hacia la deshidratación en función tanto del tipo de precursor de los óxidos obtenidos, como de los compuestos sin calcinar o de la temperatura de calcinación.

Para medir la actividad catalítica se utilizó un equipo convencional de microrreacción, operando en régimen diferencial (conversión del reactivo alrededor del 10%) continuo a presión atmosférica. Las dos reacciones posibles debidas a la descomposición del 2-butanol son la deshidrogenación y la deshidratación.



Se estudió el intervalo de temperaturas de reacción en el cual se lleva a cabo termodinámicamente la deshidratación (150-275°C). Se empleó 2-butanol de 99.9 %peso de pureza (Aldrich), hidrógeno y nitrógeno (Infra) de alta pureza. Antes de utilizar el hidrógeno y el nitrógeno se eliminó la humedad de cada gas circulándolos por una trampa de mallas moleculares.

La masa de catalizador fue de 100 mg y el flujo volumétrico total de 100 mL/min con una dilución al 50 % mol de reactivo con hidrógeno. La temperatura de reacción de estas pruebas varió de 150 a 300 °C. La reacción se estudió por espacio de 1 a 3 horas, analizando el efluente del reactor cada 15 minutos. El equipo de análisis consistió en un cromatógrafo Tracor 585 acoplado en línea con el equipo de microrreacción. Se utilizó una columna capilar Supelco SPB-1 de 60 metros por 0.75 mm de diámetro interior. Se empleó el detector de ionización de flama y la temperatura del inyector fue de 160 °C.

El cálculo de la conversión (X_A), de la selectividad (S), de la rapidez de reacción ($-r_A$) y de la constante de desactivación (k_d) se llevó a cabo de la siguiente manera:

$$X_A = \frac{A_B + (k_B/k_C) A_C}{(k_B/k_A) A_A + A_B + (k_B/k_C) A_C} \quad (1)$$

$$S_{B/A} = \frac{A_B}{A_B + (k_B/k_C) A_C} \quad (2)$$

$$-r_A = \frac{F_{A0} X_A}{m} \quad (3)$$

En donde :

F_{A0} = Flujo molar de reactivo mol/s

A_A, A_B, A_C = Unidades de área cromatográfica cuantificadas para 2-buteno, 2-butanol
y 1-buteno respectivamente

m = masa de catalizador

Finalmente, la constante de desactivación k_d se calculó considerando un orden de desactivación de 1 con la ecuación:

$$\ln (1-X_A / X_A) = k_d t + \ln (1-X_{A0} / X_{A0}) \quad (4)$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CMTH de cobalto y óxidos resultantes

4.1.1 Efecto de las variables de síntesis

4.1.1.1 Efecto del tiempo de cristalización (irradiación de microondas)

Se investigó el efecto del tiempo de irradiación con microondas (1, 3, 5 y 10 minutos), utilizando NH_4OH como agente precipitante en atmósfera de aire (Co-1A-HA a Co-10A-HA de la Tabla 3.1). Las muestras se analizaron después de lavarlas con agua desionizada y secarlas en vacío a temperatura ambiente. Los patrones de difracción se presentan en la Figura 4.1. Sólo con la preparación que se irradió un minuto se obtuvo un CMTH de Co. Los picos que aparecen en $d = 8.03, 4.22$ y $2.63 \text{ \AA}$ corresponden a las reflexiones (003), (006) y (009), respectivamente, observándose un corrimiento de estos picos a la izquierda con respecto a la hidrotalcita Mg-Al convencional. El incremento en el espacio interlaminar ($8.03 \text{ \AA}$ vs $7.84 \text{ \AA}$) se debe a la carga de los aniones. Para el ion carbonato con carga 2^- , las fuerzas electrostáticas de atracción son más fuertes que para el ion nitrato con carga 1^- , resultando una mayor aproximación entre las láminas [1, 9, 83]. Desde luego, se trata de una muestra con tamaño de cristal muy pequeño en la que probablemente una gran parte permanece en forma no cristalina. Al aumentar el tiempo de irradiación de microondas (3-10 minutos), el único compuesto detectado fue el Co_3O_4 también inmerso en material no cristalino.

Como referencia se preparó una muestra bajo las mismas condiciones que las anteriores (Co-120A-HA), pero con un tiempo de cristalización de 120 minutos de añejamiento y sin irradiación de microondas. Se identificó Co_3O_4 de baja cristalinidad. El patrón es muy similar a los que se obtuvieron con las muestras irradiadas entre 3 y 10 minutos.

En la muestra Co-1A-HA, se formó el CMTH debido a que el calentamiento inducido por las microondas permitió la oxidación parcial del Co^{2+} hacia Co^{3+} en la cantidad requerida para formar la estructura tipo hidrotalcita nominal $\{\text{Co}_6^{2+}\text{Co}_2^{3+}(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$. La

formación del Co_3O_4 se favorece con tiempos de irradiación altos debido a una mayor oxidación del Co^{2+} .

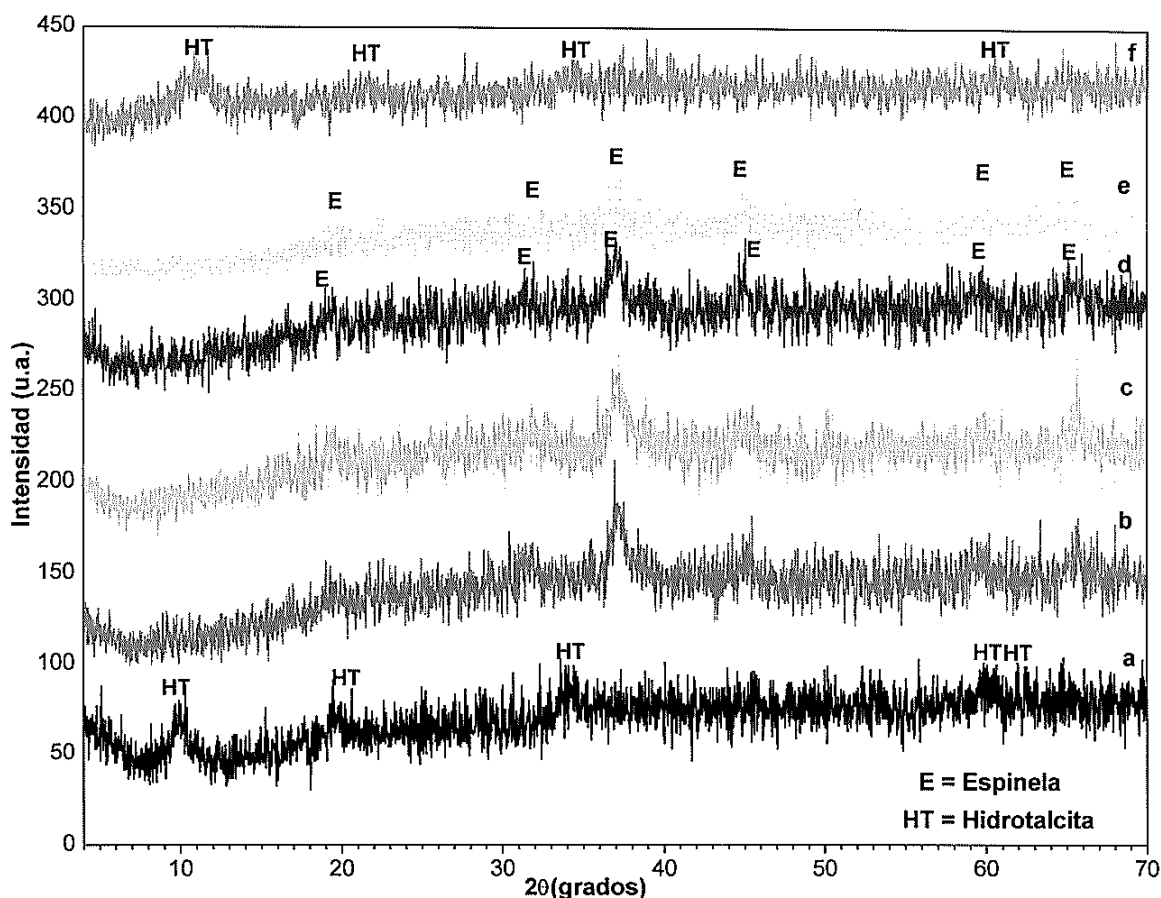


Figura 4.1 Patrones de difracción de rayos-X de los compuestos de cobalto obtenidos a diferentes condiciones de síntesis: a) Co-1A-HA, b) Co-3A-HA, c) Co-5A-HA, d) Co-10A-HA, e) Co-120A-HA y f) Co-1A-HA-SL.

Se determinó el parámetro de red c y a de la celda unitaria de la hidrotalcita de cobalto (Co-1A-HA) a partir de las reflexiones (006) y (110), respectivamente. El parámetro a (3.1 Å) no se modifica con respecto a la hidrotalcita Mg-Al (tarjeta 22700). En cambio el valor de c (27.1 vs 23.4 Å) aumenta considerablemente. A pesar de que los radios iónicos del Mg^{2+} y del Co^{2+} difieren (0.65 y 0.74 Å respectivamente) no se presentó diferencia en el parámetro a para un valor de x de 0.25 (nominal), o sea el valor de formación de una hidrotalcita pura. El comportamiento de c es consecuencia de una disminución de la carga

negativa en el espacio interlamilar. Esta disminución de las cargas provoca una menor interacción electrostática entre la lámina y los aniones, lo que aumenta el espacio interlamilar, incrementando por tanto, el parámetro c .

Por otro lado, aparecieron fases distintas cuando el tiempo de irradiación con microondas varió entre 1 y 3 minutos. No se observó ningún efecto sobre el crecimiento de los cristales del producto final, es decir, este tratamiento térmico, característico de las microondas, sólo afecta a las moléculas de agua y no influencia los núcleos formados.

Cuando la cristalización se lleva a cabo por añejamiento (Co-120A-HA), manteniendo constantes los demás parámetros, no se obtiene la estructura tipo hidrotalcita, sino pequeños cristales de Co_3O_4 . Al parecer el añejamiento sólo conduce a la oxidación de un mayor número especies Co^{2+} a Co^{3+} para formar el Co_3O_4 .

Los espectros de infrarrojo (Figura 4.2) confirman lo anteriormente descrito. Las bandas de absorción características de la hidrotalcita (Co-1A-HA) difieren notablemente de las del Co_3O_4 (Co-3A-HA). Una de las bandas principales correspondientes a la hidrotalcita aparece a 3464 cm^{-1} y corresponde tanto a las vibraciones de elongación de los grupos O-H presentes en láminas, como a las vibraciones O-H del agua interlamilar. La vibración δOH correspondiente a la flexión del agua se observa a 1612 . Otra banda intensa que corresponde al anión nitrato, se observa a 1379 cm^{-1} . Sin embargo, las bandas más importantes de la hidrotalcita de cobalto son las que aparecen a 513 , 571 y 676 cm^{-1} que se deben a la elongación y deformación de los enlaces M-O, M-O-M y O-M-O [9]. En la muestra Co-3A-HA se observa una banda similar, correspondiente a la vibración O-H del agua (3344 cm^{-1}), otra similar corresponde a los nitratos del precursor que se eliminan a temperaturas superiores a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (1383 cm^{-1}), y las correspondientes a los M-O en el óxido (intensas a 664 y 567 cm^{-1}), que es la principal característica en la espinela Co_3O_4 .

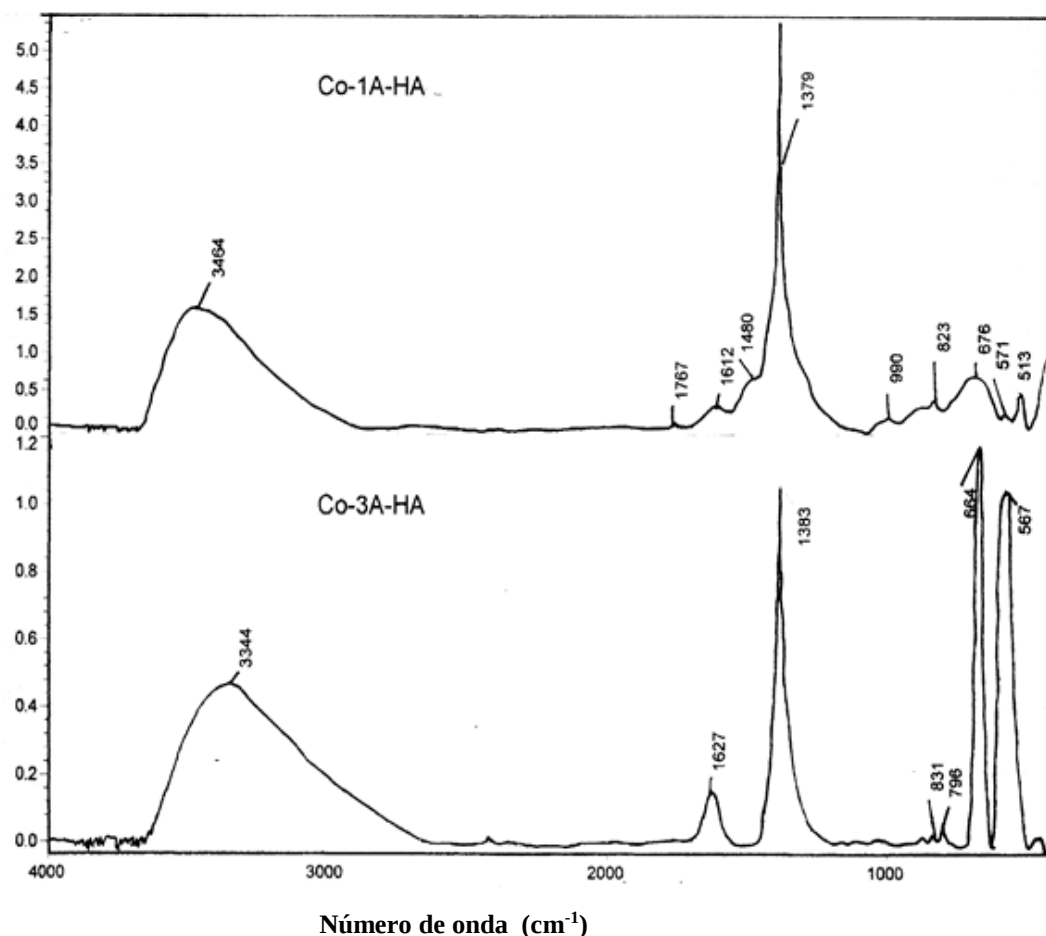


Figura 4.2 Espectros de infrarrojo de las muestras a) Co-1A-HA y b) Co-3A-HA.

4.1.1.2 Efecto del agente precipitante

También se estudió el efecto del agente precipitante, utilizando NaOH (Co-1N-HS a Co-25N-HS) en lugar de NH_4OH (Co-1N-HA a Co-10N-HA), Tabla 3.1. Cuando se utiliza NaOH como agente precipitante a diferentes tiempos de irradiación de microondas, manteniendo constantes las otras variables, en todos los casos se obtiene una estructura cristalina tipo brucita, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestran los patrones de difracción de las muestras respectivas. Cabe destacar que al incrementar el tiempo de irradiación de microondas se modifica ligeramente el patrón de difracción, por ejemplo en las muestras sintetizadas con hidróxido de amonio, los picos aumentan de intensidad al aumentar

el tiempo de irradiación. Si la síntesis se lleva a cabo con hidróxido de sodio con la misma concentración que el hidróxido de amonio, una vez más se forma el β -Co(OH)₂. A medida que se incrementa el tiempo de irradiación de microondas la intensidad de los picos crecen proporcionalmente.

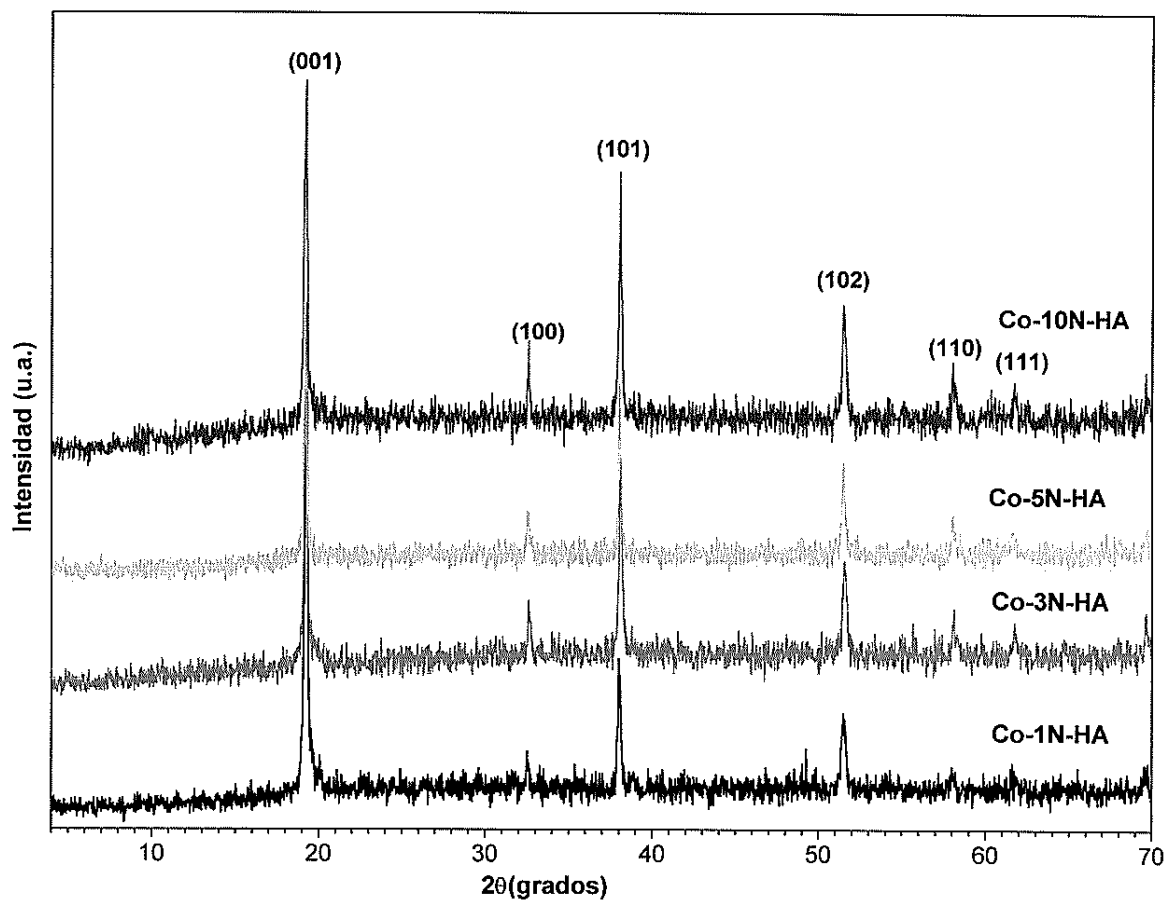


Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos – X de las muestras sintetizadas con hidróxido de amonio como agente precipitante. Todos los picos corresponden a la fase β - Co(OH)₂, JCPDS – 021094.

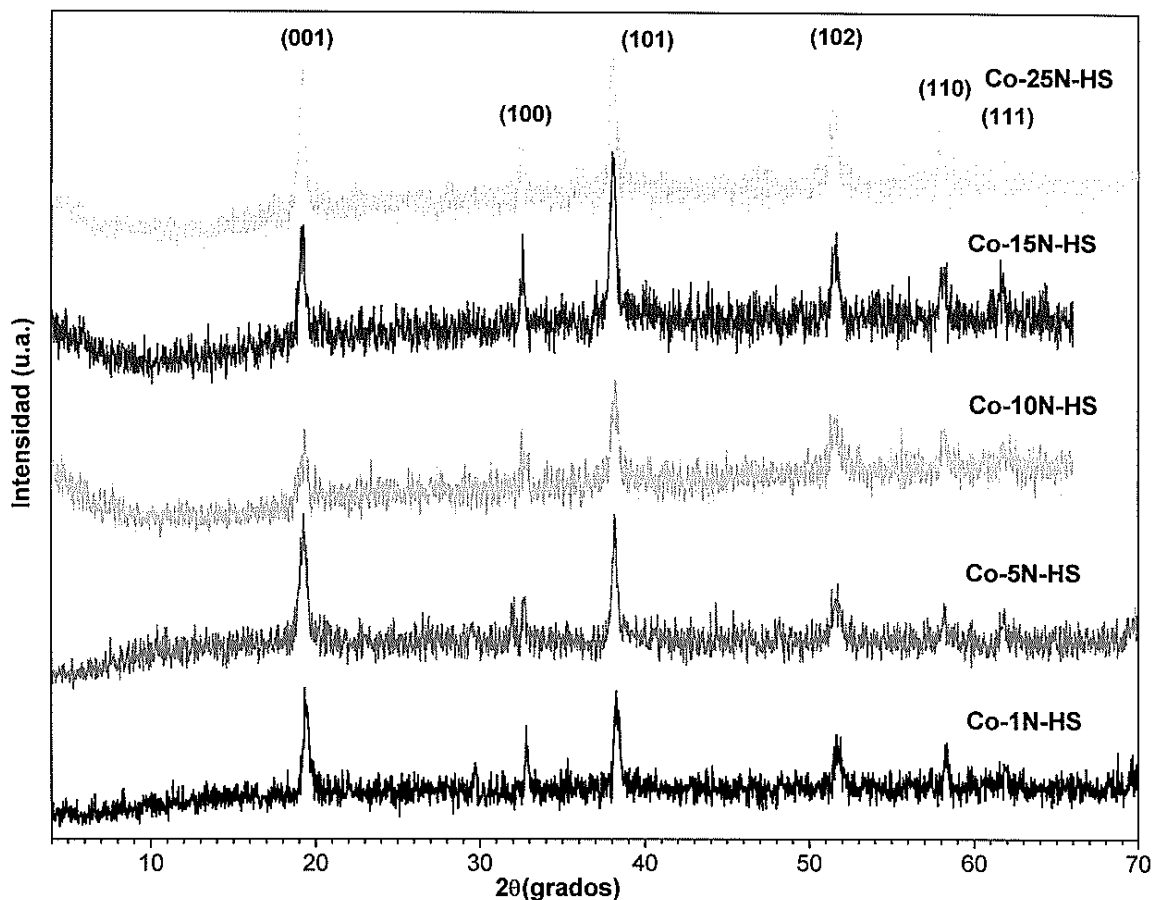


Figura 4.4 Patrones de difracción de rayos – X de las muestras sintetizadas con hidróxido de sodio como agente precipitante. Todos los picos corresponden a la fase β - $\text{Co}(\text{OH})_2$.

4.1.1.3 Formación de complejos de amonio

En los patrones de difracción de rayos-X (Figura 4.1) de las muestras Co-1A-HA y Co-1A-HA-SL, lavada y sin lavar respectivamente, se comprueba que se obtuvo el CMTH de Co, aunque las intensidades de los picos principales en $d=8.03$, 4.22 y 2.63 Å, que corresponden a las reflexiones (003), (006) y (009), sean bajas. En solución amoniacal acuosa se forman complejos como: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ [87], que podrían inhibir la formación de los CMTH de cobalto. Por tal motivo se realizó un análisis de espectroscopía infrarroja con transformada

de Fourier (FTIR) de las muestras Co-1A-HA y Co-1A-HA-SL (lavada y sin lavar), respectivamente. En la Figura 4.5 se muestran los espectros respectivos. En la Tabla 4.1 se muestran las asignaciones de bandas de las especies O-H, NO_3^- , Co-O y complejos de cobalto. Como se puede observar la única diferencia entre las dos preparaciones son las bandas con número de onda de 1032, 1095 y 1223 cm^{-1} que aparecen únicamente en la muestra sin lavar. Queda claro, por lo tanto, que al lavar la hidrotalcita se eliminan todos los complejos de cobalto solubles en el agua. Adicionalmente, todas las bandas asignadas a las especies O-H, NO_3^- y Co-O son similares a las de una hidrotalcita convencional Mg-Al [88].

Tabla 4.1. Asignación de bandas de IR de las especies O-H, NO_3^- , Co-O y Co-complejos.

Muestra	O-H	NO_3^-	Co-O	Co-complejos [89]
Co-1A-HA	3417 1616	1383	827	
			641	
			555	
			506	
Co-1A-HA-SL	3417 1616	1383	827	1223
			641	1095
			555	1032
			506	

4.1.1.4 Efecto de la atmósfera de síntesis

En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones de síntesis de las muestras en atmósfera de aire (Co-1A-HA a Co-10A-HA) y de las muestras en atmósfera de nitrógeno (Co-1N-HA a Co-10N-HA). Como se discutió anteriormente, en los patrones de difracción (Figuras 4.1 y 4.4) el CMTH sólo se obtiene cuando la síntesis se lleva a cabo en aire y con un minuto de irradiación de microondas. Por lo tanto, el oxígeno disuelto en la solución es el responsable

de la oxidación parcial del Co^{2+} a Co^{3+} . Pero, también se detectaron huellas de complejos amoniacales de Co por FTIR, en la muestra sin lavar. Así, el mecanismo de formación de la hidrotalcita Co^{2+} - Co^{3+} debe ser un conjunto de reacciones en serie que involucran a diferentes intermediarios tanto más, que durante la síntesis se detectaron diferentes coloraciones.

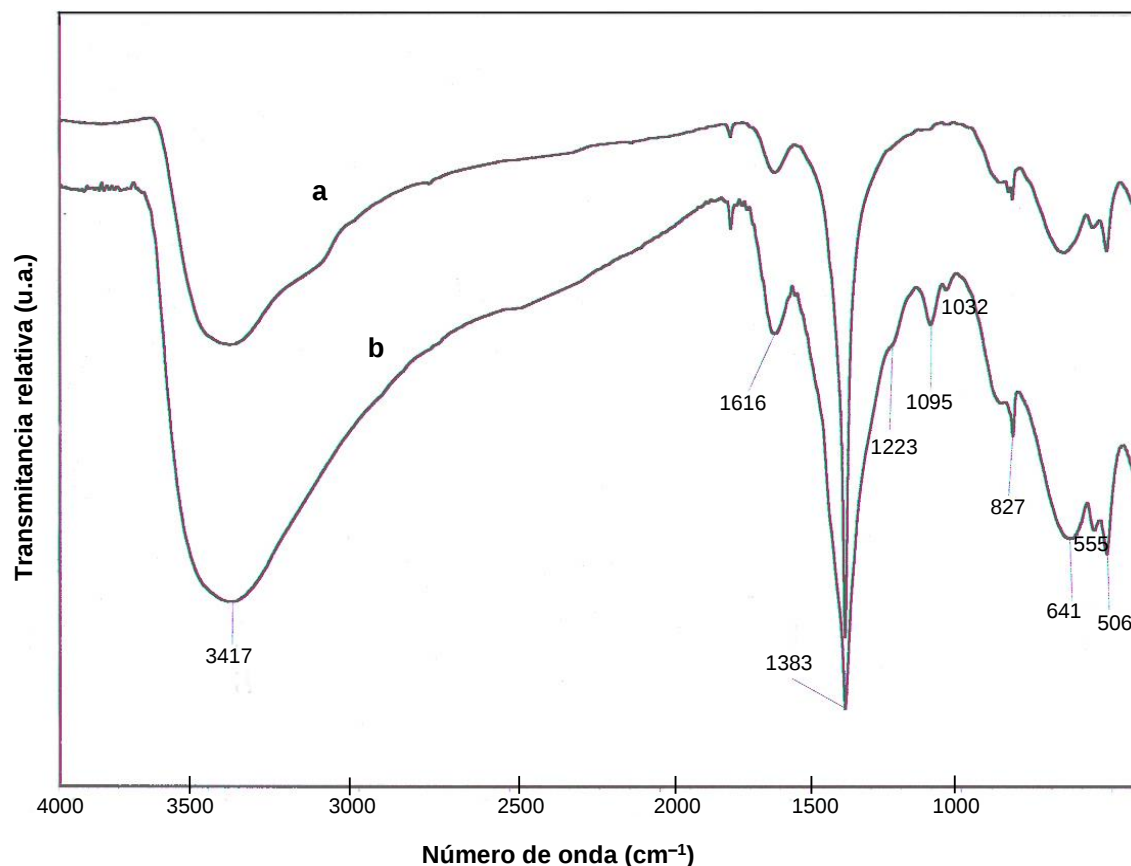
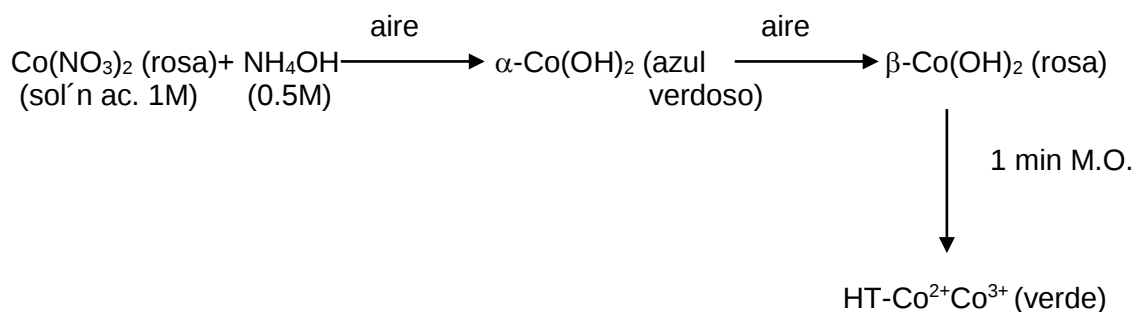
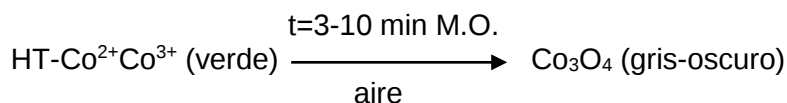


Figura 4.5 Espectros de FTIR de la muestra Co-1A-HA: a) lavada y b) sin lavar.

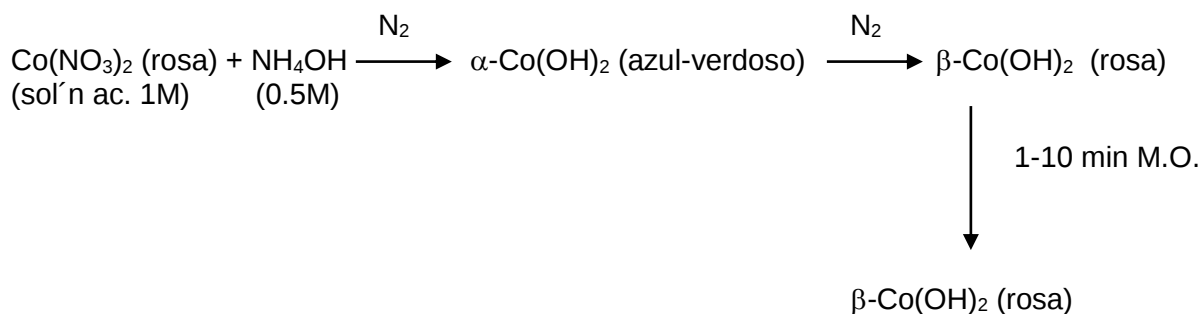
A partir de nuestros resultados, de la bibliografía [9,32], y de la revisión de las tarjetas de difracción de rayos-X (JCPDS-02-0925, 02-1094) correspondientes a las fases α y β - $\text{Co}(\text{OH})_2$, se propuso el siguiente esquema de reacciones:



Si el tiempo de irradiación se aumenta a 3 minutos, el compuesto final es el Co_3O_4 . El efecto combinado del oxígeno disuelto y la aplicación de la irradiación de microondas (3-10 minutos) conduce a la oxidación del 75% del Co^{2+} a Co^{3+} formándose la espinela Co_3O_4 :



Cuando se utiliza nitrógeno como atmósfera de síntesis, sólo la última etapa del mecanismo es diferente:



Cabe señalar que la especie $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ (azul verdoso) fue mucho menos estable en atmósfera de nitrógeno que en atmósfera de aire pasando inmediatamente a la fase tipo brucita $\beta\text{-Co(OH)}_2$, que se mantiene a pesar de aumentar el tiempo de irradiación de 1 a 10 minutos. El Co^{2+} contenido en la fase tipo brucita es muy estable y la oxidación a Co^{3+} se lleva

a cabo por calcinación a temperaturas superiores a 200°C como se confirma con los patrones de difracción de la muestra Co-1N-HA fresca y calcinada a 200 y a 400 °C (Figura 4.6).

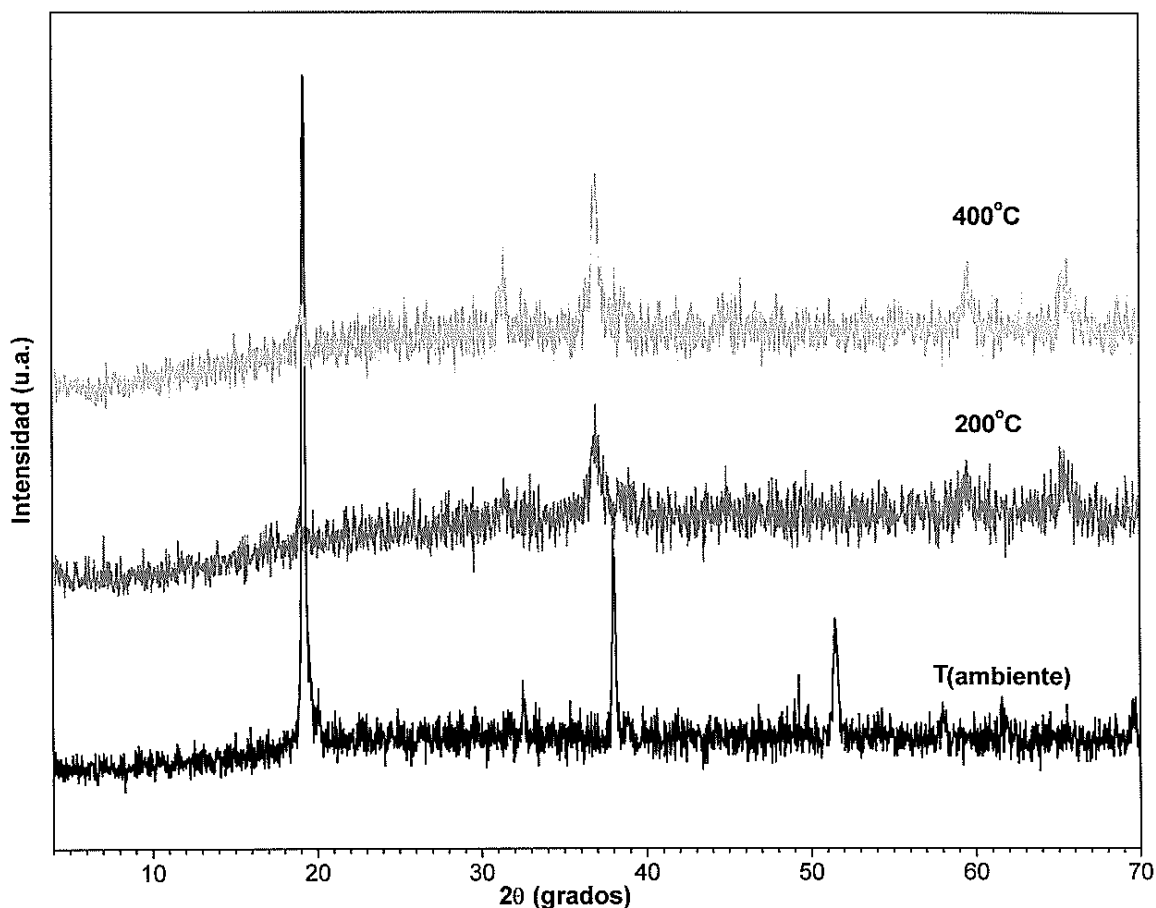


Figura 4.6 Patrones de difracción de rayos – X de la muestra Co-1N-HA seca a temperatura ambiente y calcinada a 200 y 400 °C.

En la Figura 4.7 se presentan los espectros de infrarrojo de las preparaciones Co-3N-HA, Co-1A-HA y HT-MgAl secadas a 70 °C. En la Figura 4.7a, en la región de 3100 a 3700 cm^{-1} aparecen las señales atribuidas a los O-H (intensa a 3627 cm^{-1}) de la lámina. Y de los O-H (3487 cm^{-1}) de la humedad. Otros máximos de absorción característicos para la brucita se manifiestan a 513 y 435 cm^{-1} , corresponden a la vibración Co-O de la fase tipo brucita $\text{Co}(\text{OH})_2$ [9]. El perfil de las bandas de absorción observado para la HT-MgAl (Figura 4.7c)

fue muy similar al de una hidrotalcita MgAl-NO_3 convencional. La intensa y ancha señal que aparece a 3491 cm^{-1} corresponde a las bandas de elongación de los O-H de las láminas y de las vibraciones O-H del agua interlaminar. Las bandas que aparecen a 831 y a 656 cm^{-1} se asignaron a las vibraciones M-O (Al-O en el primer caso y Mg-O en el segundo) [52]. La muestra Co-1A-HA (Figura 4.7b) presenta las bandas correspondientes a una hidrotalcita de cobalto monometálica, ya descritas en la Tabla 4.1.

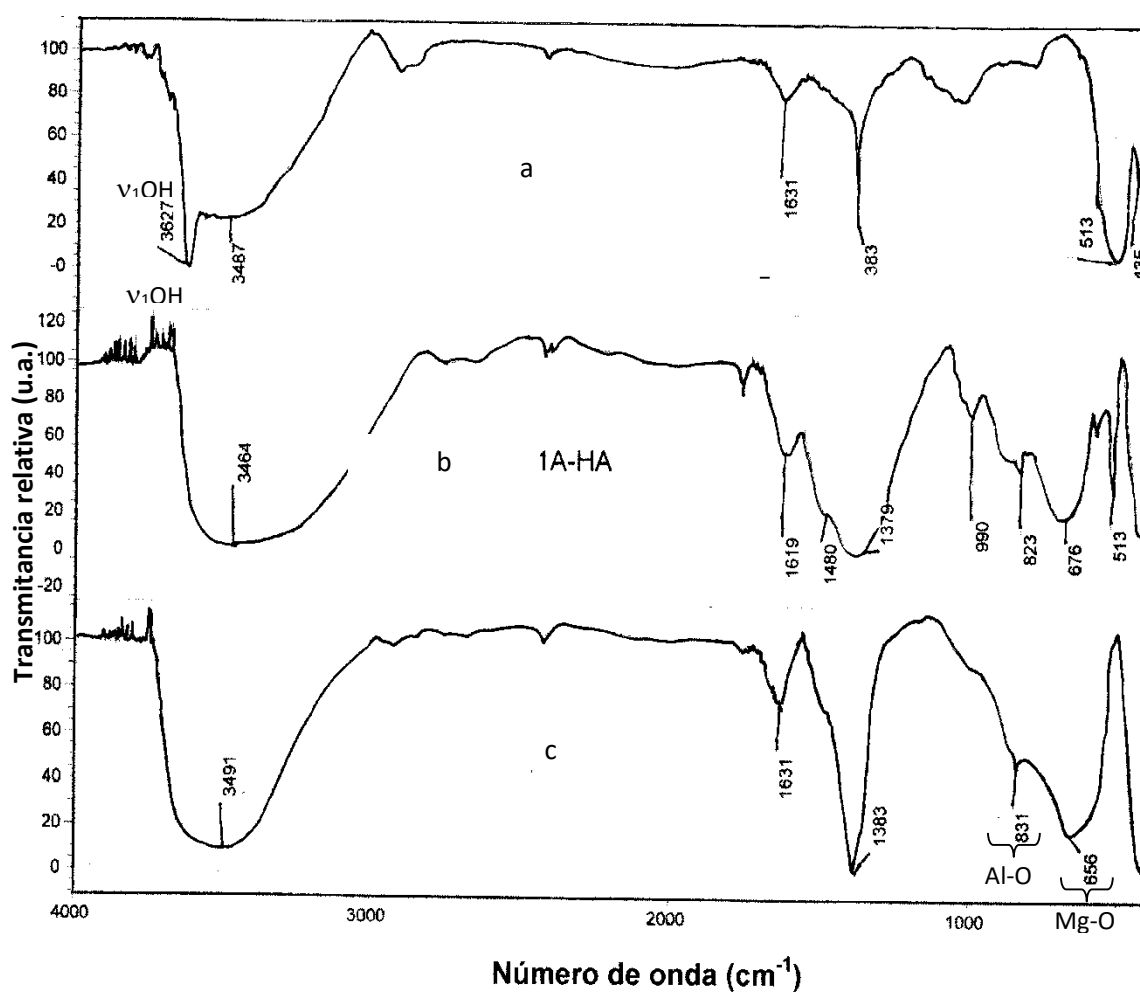


Figura 4.7 Espectros de infrarrojo de las muestras a) Co-3N-HA, b) Co-1A-HA y c) HTMgAl.

4.1.1.5 Efecto del pH de precipitación

En la Figura 4.8 se presentan los resultados de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas a diferentes condiciones de pH (variable y constante). En todos los casos se observa la misma composición de fases cristalinas, predominando la brucita β - $\text{Co}(\text{OH})_2$. En $2\theta=10^\circ$, se observa el pico (003) de la hidrotalcita. La posición del pico difiere en -1.3° con respecto a la hidrotalcita convencional (8.8 vs 7.8 Å de distancia interlamilar, respectivamente), el corrimiento del pico de la hidrotalcita monometálica de cobalto probablemente se debe al tamaño del anión NO_3^- [1].

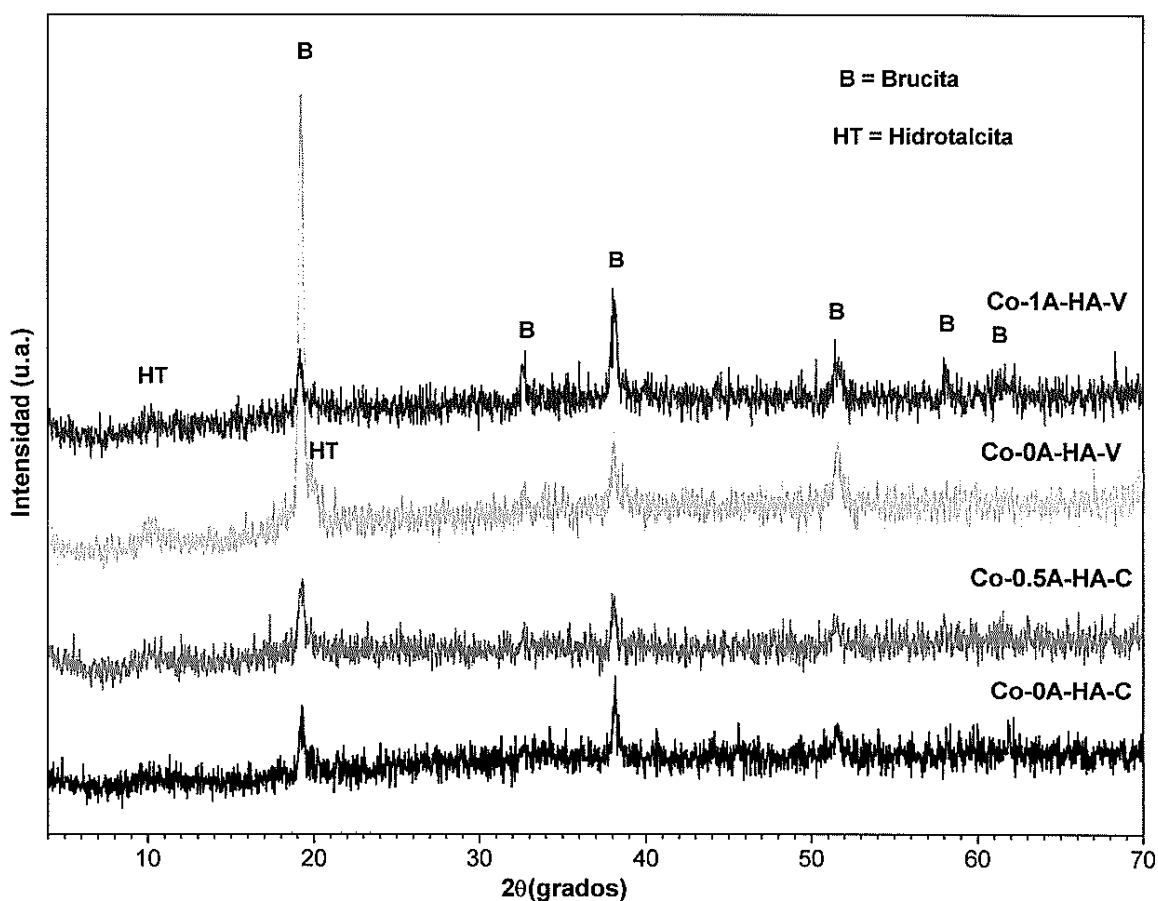


Figura 4.8 Patrones de difracción de rayos – X de las muestras preparadas a diferentes condiciones de pH.

En las muestras sintetizadas a pH variable las intensidades de los picos (001) y (100) de la fase tipo brucita $\text{Co}(\text{OH})_2$ de las muestras no irradiada e irradiada no son las esperadas, quizá en esas direcciones se dé un crecimiento preferencial. Cuando el pH permanece constante (9), en general se obtiene una menor cristalinidad y el efecto de la irradiación con microondas no es evidente.

4.1.1.6 Efecto de la concentración de amoníaco

Los difractogramas de las muestras obtenidas al variar la concentración de NH_4OH (0.05, 0.25 y 0.5M) manteniendo la concentración del cobalto constante (1 M) se presenta en la Figura 4.9. Con estas concentraciones de NH_4OH resultaron valores de pH de 8.8, 9.5 y 11.3.

A medida que la concentración de OH^- s aumenta se favorece la formación de la estructura tipo hidrotalcita. Con una concentración intermedia de 0.25 M NH_4OH coexisten la hidrotalcita y la brucita, predominando la última. Al reducir la concentración a 0.05 M se obtiene una hidrotalcita cuyos picos, correspondientes a las reflexiones (003) y (006) aparecen desplazados en 1.2 y 2 grados respectivamente, con una mayor definición que en la muestra con 0.5 M NH_4OH ; también aparecen trazas de brucita. Lo anterior corrobora que la formación de la hidrotalcita ocurre por un conjunto de reacciones en serie que se pueden explicar por el mecanismo de valencias mixtas [80]. Si la relación $\text{Co}^{2+}/\text{OH}^-$ es mayor que la estequiométrica para formar la hidrotalcita, la reacción sucede vía la formación de $\text{Co}(\text{OH})_2$ y posteriormente el Co^{2+} se oxida parcialmente a Co^{3+} . Cuando hay una deficiencia de OH^- s predomina la formación de hidrotalcita y puesto que hay trazas de brucita se debe presentar una competencia por los OH^- s debido a que la fase más estable en el intervalo de pH estudiado (8.5-11.5) es la de la brucita según el diagrama de fases de la Figura 4.10. Es decir, que aún con la deficiencia de OH^- s en un medio oxidante (aire), el Co^{2+} se oxida parcialmente a Co^{3+} formando la hidrotalcita. En resumen, el efecto de variar la relación

$\text{Co}^{2+}/\text{OH}^-$ influye en los productos finales obtenidos. Con bajas relaciones se obtienen hidrotalcitas más cristalinas. Una concentración intermedia (0.25M) conduce a la formación de la brucita principalmente.

Lo anterior corrobora que, en el mecanismo de formación de un CMTH, el tiempo de cristalización, la atmósfera de síntesis, el agente precipitante y el pH de síntesis tienen un papel relevante. Por consiguiente, bajos tiempos de irradiación de microondas (alrededor de 1 minuto), el empleo de aire como atmósfera de síntesis, la utilización de hidróxido de amonio (0.5 M) y de pH's superiores a 10 favorecen la formación del CMTH. Estos resultados se explicarán en función de los análisis de FDR, XPS y FTIR, para proponer una correlación entre la síntesis y la estructura.

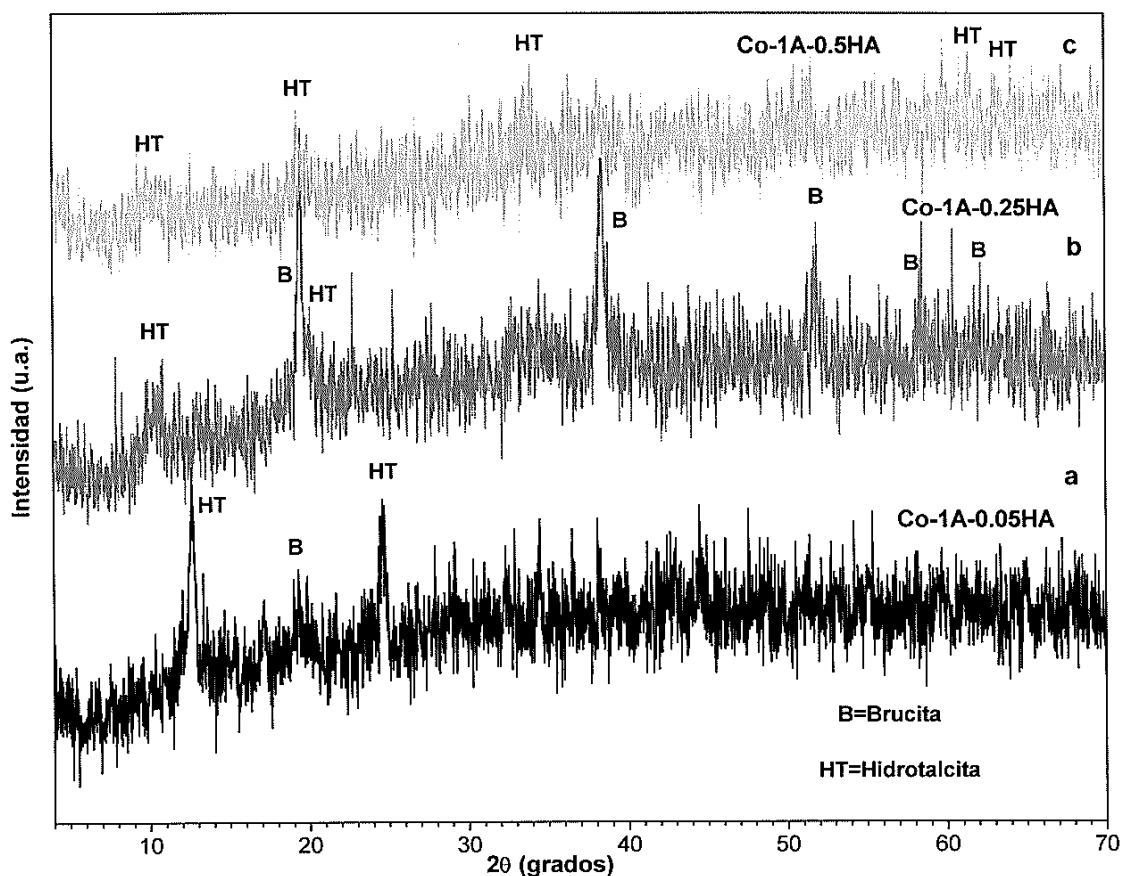


Figura 4.9 Patrones de difracción de rayos – X de las muestras sintetizadas a diferente concentración de OH^- : a) Co-1A-0.05HA, b) Co-1A-0.025HA y c) Co-1A-0.5HA.

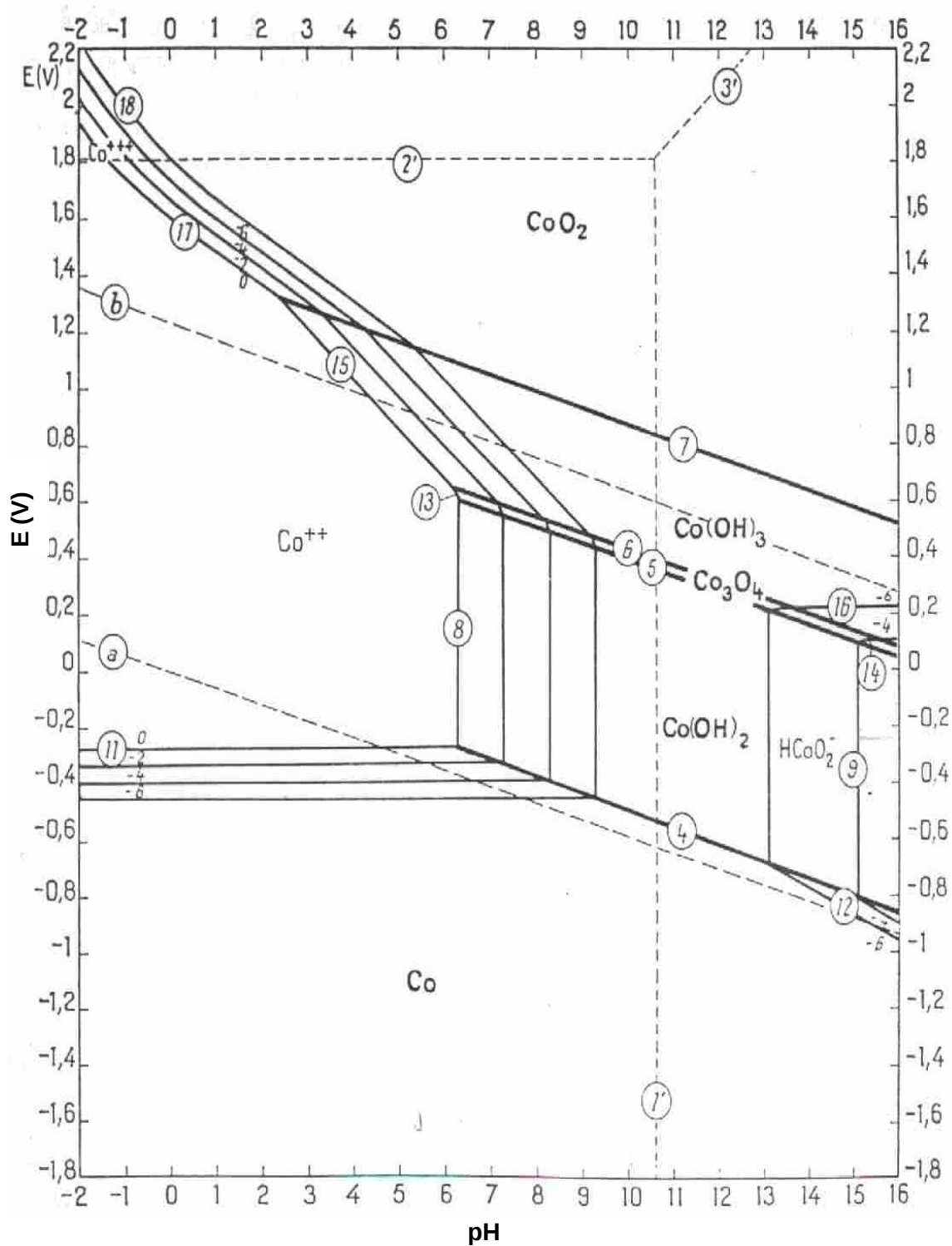


Figura 4.10 Diagrama de fases de los óxidos de cobalto (90).

4.1.1.7 Análisis estructural por FDR

En la Figura 4.11 se presentan los difractogramas de las muestras escogidas para obtener la función de distribución radial. Las muestras HT-MgAl y Co_3O_4 se seleccionaron para comparar la función de distribución radial de estos dos compuestos conocidos con las tres muestras Co-1A-HA, Co-3A-HA y Co-1N-HA. Se pretende poner de manifiesto qué tanto cambia el orden a corto alcance en cada una de estas preparaciones.

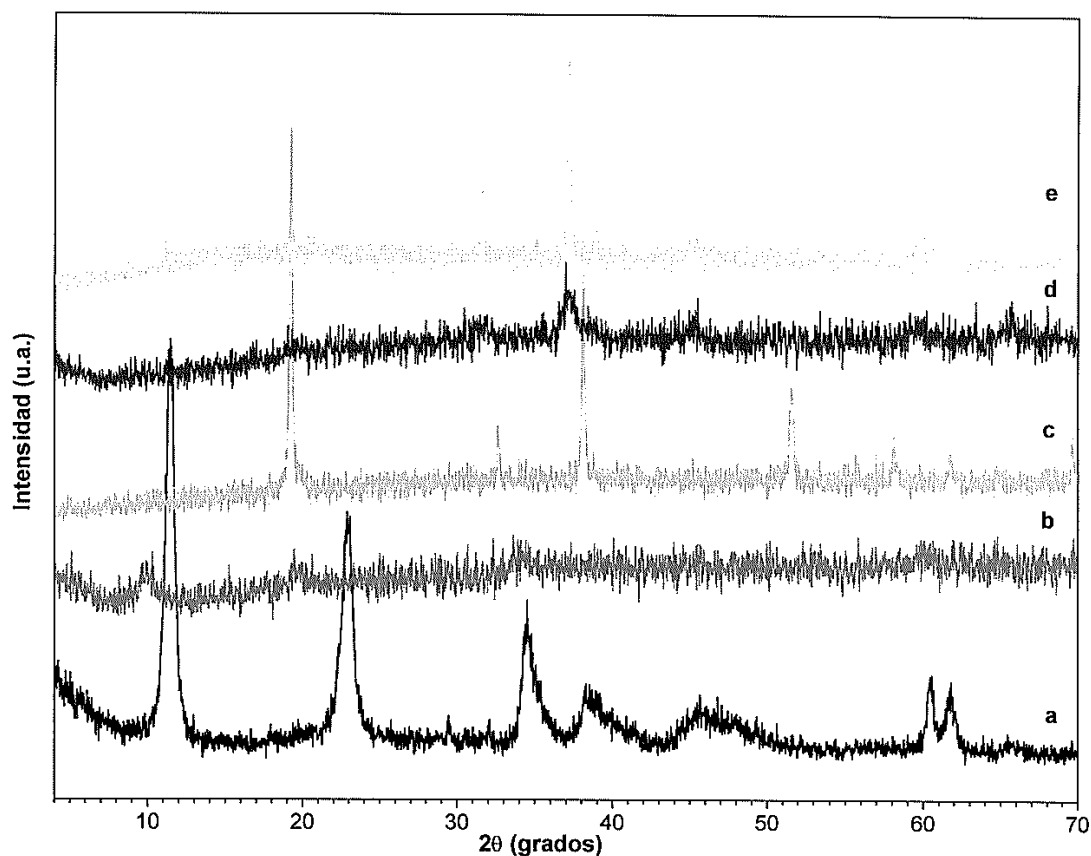


Figura 4.11 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras: a) HT-MgAl, b) Co-1A- HA, c) Co-1N-HA, d) Co-3A-HA y e) Co_3O_4 .

En la Figura 4.11a se observan los picos que corresponden a la estructura hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ perfectamente bien definidos equivalentes a los que se reportan en la tarjeta JCPDS 22-700. La Figura 4.11b corresponde al patrón de difracción (microcristalino) de la hidrotalcita monometálica $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$. Los picos (003), (006) y (009) aparecen corridos hacia la izquierda con respecto a la hidrotalcita de referencia Mg-Al.

La comparación con la Figura 4.11c es importante ya que el difractograma corresponde a la fase tipo brucita β -Co(OH)₂. La explicación por la que no se formó la hidrotalcita monometálica Co²⁺-Co³⁺ fue porque la síntesis se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno. Se comprobó en esta preparación que la oxidación parcial del Co²⁺ a Co³⁺ es imposible en ambiente de nitrógeno. Aún con el medio fuertemente básico (pH= 9-10) en que se llevó a cabo la síntesis y con el oxígeno disuelto del medio no se logra la oxidación parcial.

El patrón de difracción de la Figura 4.11d (muestra microcristalina) se asignó a partículas muy pequeñas de Co₃O₄. En esta preparación se utilizó aire como agente oxidante y 3 minutos de irradiación de microondas con lo que se logró una oxidación del Co²⁺ hacia Co³⁺.

Finalmente, en la Figura 4.11e se anexa el difractograma del Co₃O₄ obtenido por calcinación a 400°C del nitrato de cobalto que se utilizó como reactivo precursor de las muestras de cobalto.

En la Figura 4.12 se comparan las curvas de FDR de las muestras estudiadas. La curva (b) correspondiente a la muestra de la hidrotalcita monometálica reproduce el perfil de la curva de la hidrotalcita de referencia (a). Aparentemente la estructura a corto alcance, es decir en un radio de cerca de 8 Å, es equivalente en ambas muestras. Nótese cómo a partir de un radio de 8 Å el orden se degrada en la muestra monometálica ya que los picos están menos definidos, en particular no se resuelven las distancias 8.4 y 8.9 Å. Por desgracia la precisión experimental no es suficiente para poner de manifiesto la diferencia de longitud entre los enlaces Mg²⁺-OH, Al³⁺-OH, Co²⁺-OH y Co³⁺-OH. Experimentalmente, se obtiene 2.3 Å en ambas muestras. No se logra resolver el 0.1 Å de diferencia en el Mg²⁺-OH y el Co²⁺-OH, por ejemplo. La comparación entre estas curvas y la curva (c) que corresponde a la brucita es muy ilustrativa. En efecto a primeros vecinos las curvas son idénticas, es decir hasta un radio de aproximadamente 4 Å. Después el orden en el perfil (e) está mucho más definido (la muestra es muy cristalina)

FDR

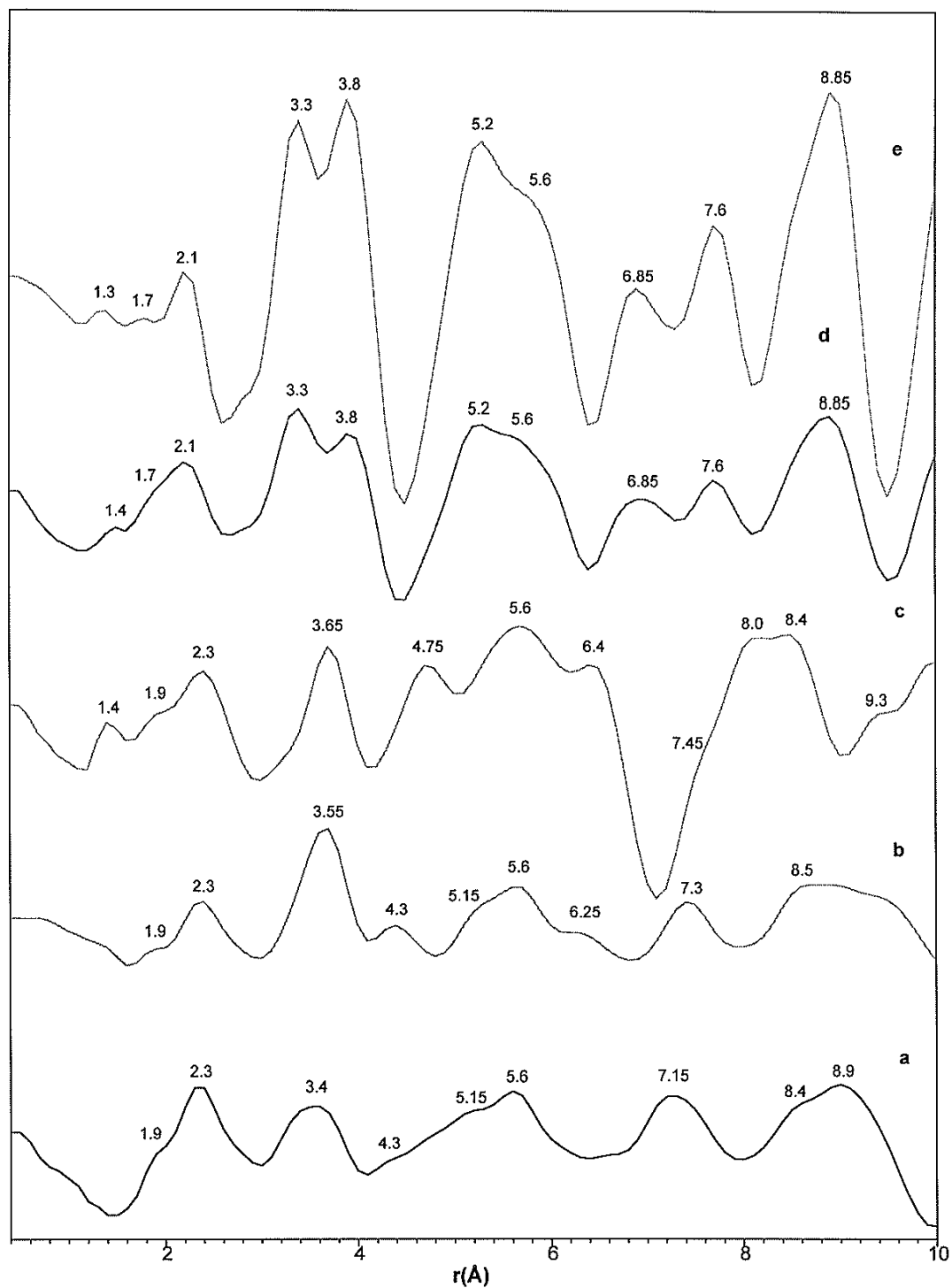


Figura 4.12 Comparación de funciones de distribución radial de: a) HT-MgAl, b) Co-1A-HA, c) Co-1N-HA, d) Co-3A-HA y e) Co_3O_4 .

y difiere por completo del de las muestras anteriores. En cambio las curvas (d) y (e), similares entre sí, difieren totalmente de las tres curvas anteriores. El pico en $r = 3.3, 3.8$ y $5.2 \text{ \AA}$ no se traslapa con ninguno de los de las muestras anteriores. Su presencia entonces puede usarse para revelar la presencia de Co_3O_4 . En ninguna de las hidrotalcitas, ni en la brucita se observan. Por lo tanto, podemos asegurar que en la muestra monometálica de cobalto no hay Co_3O_4 y que la estructura a corto alcance, en esta misma muestra, es análoga a la de una hidrotalcita convencional Mg-Al, con las pequeñas variaciones en los enlaces debidos a diferencia de tamaños de los átomos de cobalto, de magnesio y de aluminio, Tabla 4.

4.1.2 Propiedades texturales y ácido-base

En la Figura 4.13 se presentan las isothermas de adsorción y desorción de N_2 de las muestras sin calcinar. La isoterma 4.13a correspondiente a la muestra de referencia (HT-MgAl) presentó una curva de adsorción del tipo II con histéresis del tipo H4 según la clasificación de la IUPAC [91]. Este tipo de histéresis es característico de sólidos consistentes en partículas constituidas por canales cilíndricos ó bien por agregados de partículas esféricas. Los poros son de tamaño y de forma uniformes de acuerdo con el tipo de histéresis presentada. La curva 4.13b (Co-1A-HA) presenta una isoterma de adsorción que no se ajusta estrictamente a ninguno de los seis tipos reportados, aunque tienda a ser del tipo II. Sólo se detectó una baja desorción de nitrógeno con histéresis parecida al tipo H4. De acuerdo con lo reportado en la literatura [91] cuando no se presenta el fenómeno de histéresis la superficie del sólido contiene poros en forma de cono, lo que explica la baja área específica. La Figura 4.13c corresponde a la muestra Co-1A-0.25HA cuya isoterma es ligeramente distinta (tipo I + tipo II) con una muy baja adsorción de nitrógeno a bajas presiones parciales, lo que es representativo de materiales poco porosos. La desorción de nitrógeno presentó una histéresis tendiendo al tipo H4 característica de poros en forma de rendijas.

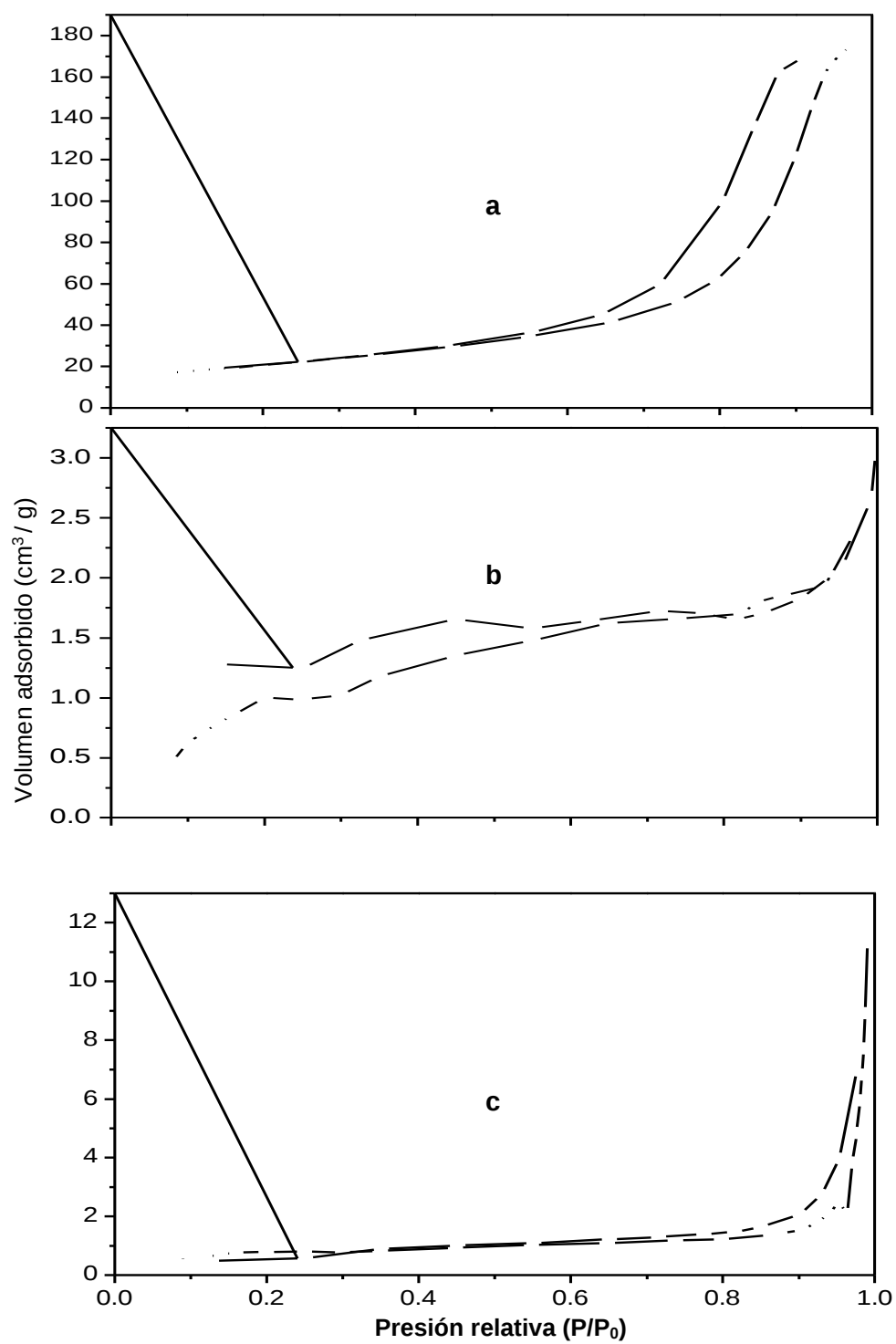


Figura 4.13 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de las muestras: a) HT-MgAl, b) Co-1A-HA y c) Co-1A-0.25HA.

Las muestras Co-1A-HA y Co-1A-0.25HA de acuerdo con el análisis de difracción de rayos-X, presentaron una estructura tipo hidrotalcita e hidrotalcita y brucita respectivamente (Figuras 4.1 y 4.9), pero la temperatura de destrucción de la estructura coincide justamente con la temperatura del tratamiento térmico previo al análisis de fisisorción de nitrógeno (150°C con vacío). En efecto, según los resultados de ATD/ATG precisamente en el intervalo de 150 a 200°C se lleva a cabo esta destrucción. Sólo la HT-MgAl siguió el comportamiento típico de los hidróxidos de doble lámina, mientras que los CMTH de cobalto presentaron isothermas de adsorción-desorción totalmente distintas debido al colapso de la estructura.

La distribución de tamaños de poro para la muestra de referencia (HT-MgAl) se presenta en la Figura 4.14a. Se observó una distribución ancha unimodal cuyo máximo se encuentra alrededor de 100 Å. La distribución para la muestra Co-1A-HA (Figura 4.14b) no tiene una definición en cuanto al tamaño promedio de poro y sólo hay una discontinuidad a 30 Å. Posteriormente se observa un intervalo donde el volumen de poro es prácticamente cero, con lo que se justifica la presencia de poros en forma de cono. A esta temperatura de tratamiento de 150°C se tiene el material con una estructura en transición por lo que su porosidad es irregular, sin embargo al tratarlo a 350°C se obtiene la porosidad típica del Co_3O_4 como se verá más adelante en la Figura 4.16b. La distribución de tamaños de poro de la muestra Co-1A-0.25HA (Figura 4.14c), es ligeramente diferente. Esta conducta se atribuye a la presencia de dos fases precursoras que al calentarse a 150°C dan lugar a una mínima cantidad de mesoporos dominando los macroporos.

En la Figura 4.15, se presenta el efecto del tiempo de irradiación de microondas sobre las distribuciones porosas de las muestras Co-1A-HA, Co-5A-HA y Co-10A-HA irradiadas con 1, 5 y 10 minutos respectivamente. Con un minuto de irradiación la distribución de tamaños de poro es ancha (50 a 1000 Å) pero presenta un máximo en 300 Å. En la muestra irradiada 5 minutos, la distribución sigue siendo unimodal pero el máximo

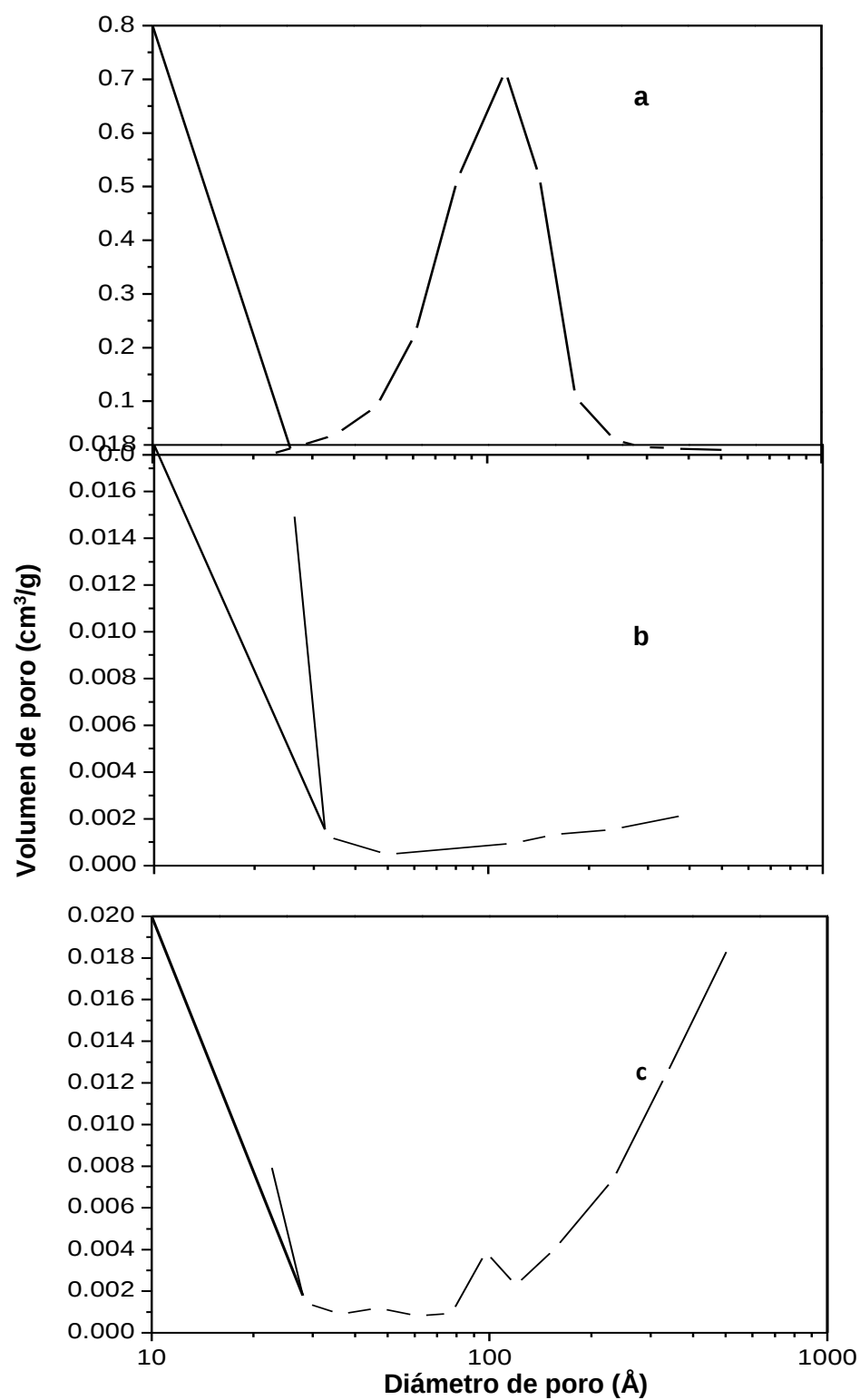


Figura 4.14 Distribución de tamaños de poro de las muestras: a) HT-MgAl, b) Co-1A-HA y c) Co-1A-0.25HA.

se corre a alrededor de 100 Å. Con 10 minutos de irradiación, la distribución porosa tiende a ser trimodal con máximos alrededor de 80, 170 y 250 Å predominando este último. Puesto que en un minuto de irradiación, el precursor fue la hidrotalcita y con 5 y 10 fue Co_3O_4 , se confirma que la fase precursora genera diferencias en la distribución porosa. Si el precursor es de tipo hidrotalcita se obtiene una mayor cantidad de mesoporos y de macroporos comparando con un precursor Co_3O_4 microcristalino. No se observó un efecto significativo del tiempo de irradiación sobre la superficie específica. El cambio en el área específica fue de 47 m^2/g con 1 minuto de irradiación, y de 59 m^2/g con 10 minutos.

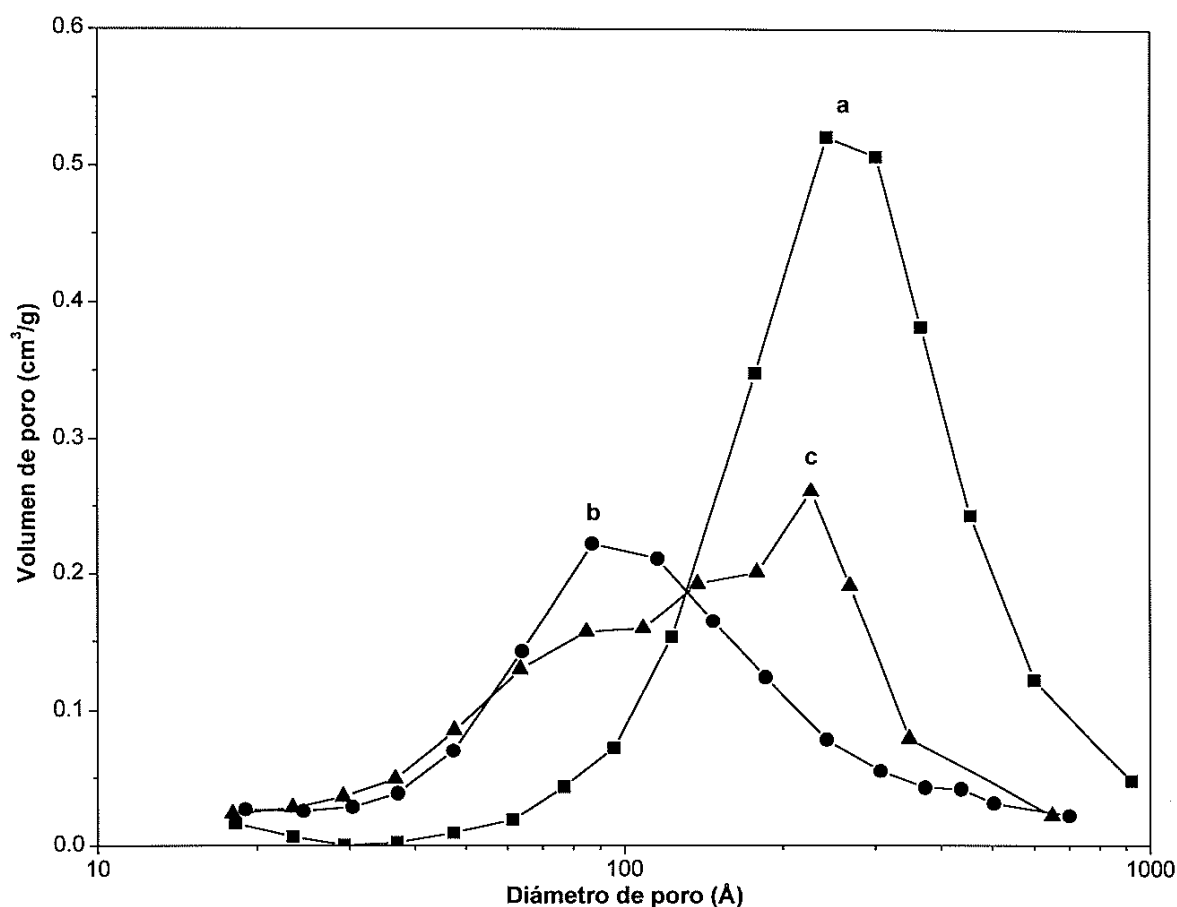


Figura 4.15 Efecto del tiempo de irradiación con microondas: a) Co-1A-HA, b) Co-5A-HA y c) Co-10A-HA, sobre la distribución del tamaño de poro.

Cuando la HT-MgAl se trata a diferentes temperaturas (150, 350, 600 y 900°C), la distribución porosa no cambia significativamente hasta 600°C (Figura 4.16). El máximo en la distribución del diámetro de poro se mantiene alrededor de 120 Å, lo que indica una elevada estabilidad tanto del precursor como del óxido obtenido. Si la temperatura de calcinación se incrementa a 900°C hay un corrimiento de dicho máximo hasta 300 Å.

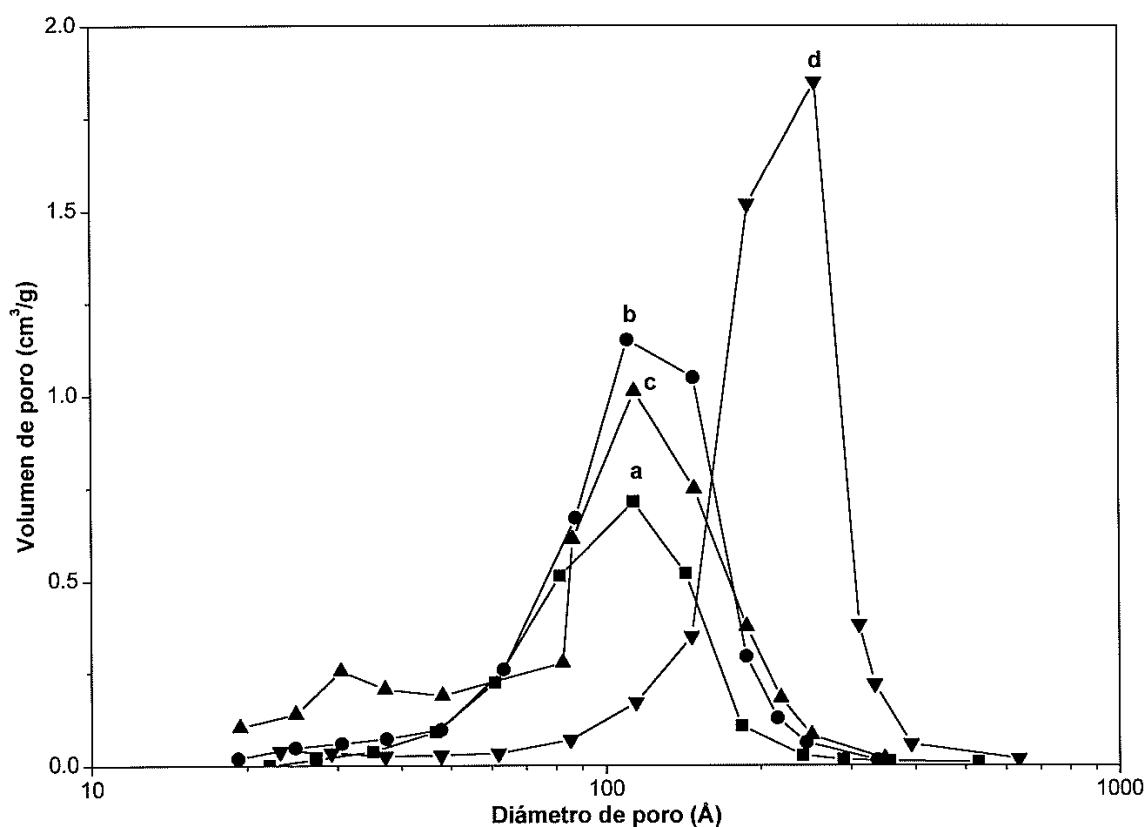


Figura 4.16 Efecto de la temperatura de calcinación de la hidrotalcita (HT-MgAl):
a) 150°C, b) 350 °C, c) 600 °C y d) 900 °C.

En la Figura 4.17 se muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre la superficie específica. En el intervalo de 150 a 600 °C, el área aumentó literalmente, posteriormente (900 °C), disminuyó hasta un valor similar al de la muestra tratada a 150 °C.

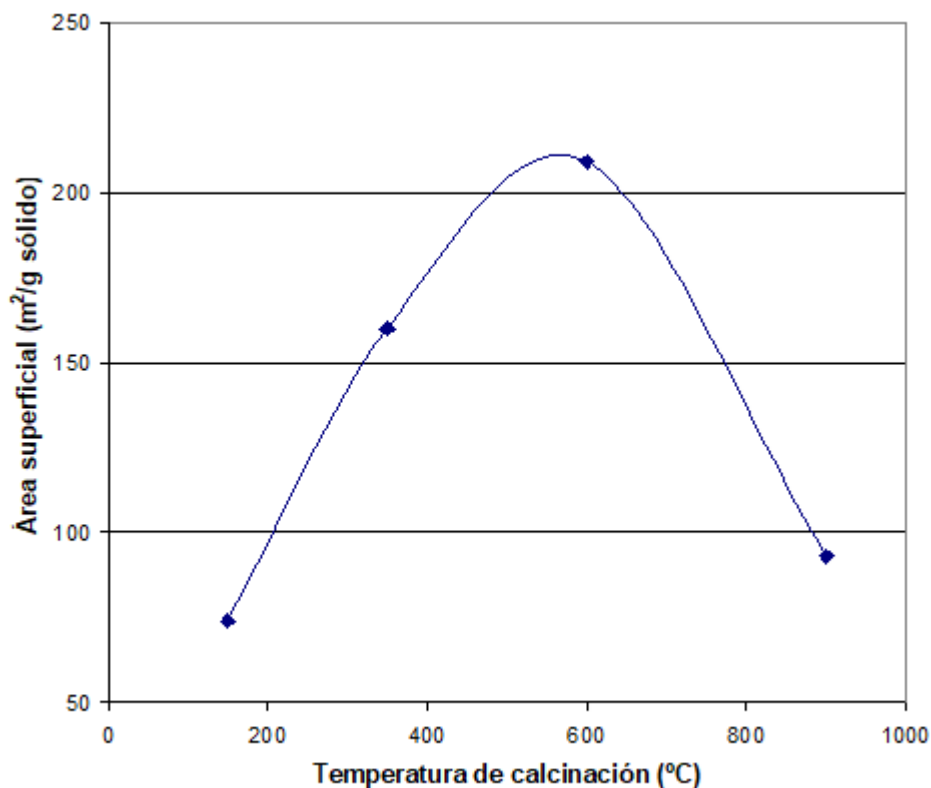


Figura 4.17 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la superficie específica de la muestra HT-MgAl.

Este resultado demuestra por un lado, que el cambio de estructuras cristalinas obtenidas a diferentes temperaturas de calcinación, conduce a diferentes propiedades texturales, y por otro lado que a pesar de la elevada temperatura de calcinación en que la mayor parte de los óxidos mixtos se sinterizan, con una reducción drástica de la superficie específica, la HT-MgAl resultó más estable texturalmente. En la Figura 4.18 se comparan las isotermas de adsorción-desorción de la HT-MgAl a diferentes temperaturas de tratamiento. Las curvas de histéresis entre 150 y 600 °C presentaron el mismo rizo de histéresis (tipo H3), pero a 900 °C, la histéresis cambia al tipo H1, lo que se atribuye a poros con diferentes tamaños en la boca. Una vez más, se resalta la estabilidad térmica de los óxidos obtenidos, es decir, no se observó sinterización.

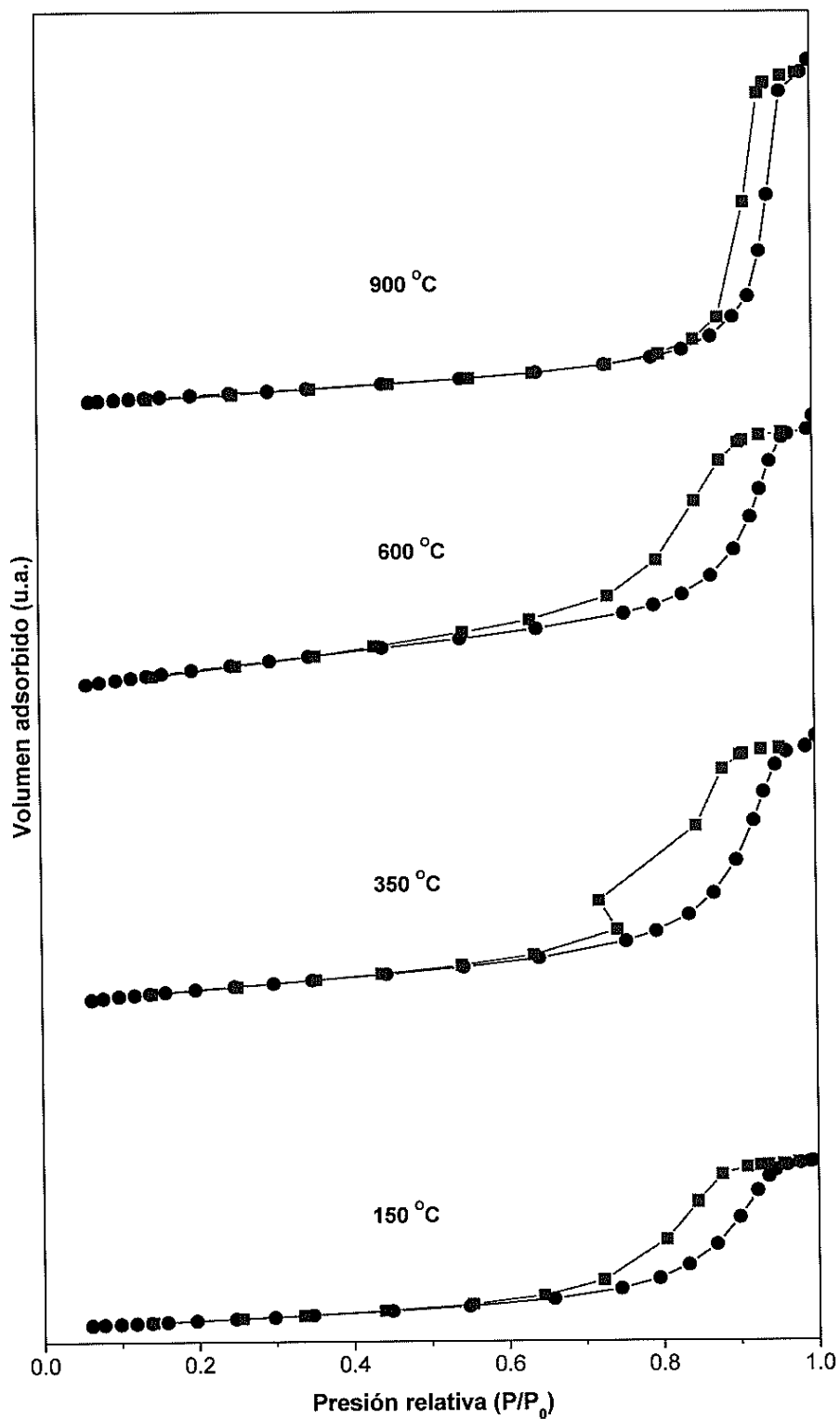


Figura 4.18 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de la hidrotalcita (HT-MgAl) a diferentes temperaturas de tratamiento.

En la Figura 4.19 se presentan las isotermas de adsorción-desorción del CMTH de cobalto (Co-1A-HA) a diferentes tratamientos térmicos. En el intervalo de temperatura estudiado, la isoterma de adsorción es del tipo II y la curva de desorción (histéresis) únicamente se obtuvo en las muestras tratadas a 350 y 400 °C. La cantidad adsorbida de N₂ a 150 y 900 °C fue muy baja, entre 0 y 10 mL/g, comparada con los valores de las muestras a 350 y 400 °C que fueron del orden de 50 a 200 mL/g. Por tal motivo, no se definió una curva de histéresis para 150 y 900 °C. Por lo tanto, la porosidad, cuando se destruye la hidrotalcita (150 °C) y cuando se sinterizan las partículas del óxido obtenido (>800 °C), debe ser casi nula. En las temperaturas intermedias de calcinación (350 y 400 °C), la curva de histéresis fue del tipo H3 y H1, respectivamente. Es decir, a 350 °C, todavía se tienen poros del tipo rendija (característicos de los hidróxidos de doble lámina) y a 400 °C se desarrolla una porosidad cilíndrica debida a partículas de tamaño y forma uniforme. La distribución porosa de la muestra Co-1A-HA a diferentes temperaturas de calcinación se presenta en la Figura 4.20. Como se mencionó anteriormente, cuando las muestras se tratan a 150 y 900 °C, no hay una distribución porosa, la cantidad de poros de 20 a 500 Å es mínima. A 350 °C, la distribución porosa presentó un máximo a 220 Å (distribución unimodal) abarcando tamaños de poro desde 20 hasta 1000 Å, a diferencia de los óxidos obtenidos a partir de la HT-MgAl cuya distribución va de 20 a 350 Å. Si la muestra se calienta a 400 °C, hay una disminución de la cantidad total de mesoporos y un corrimiento del máximo hasta 350 Å. Este resultado ilustra la sensibilidad a la temperatura del Co₃O₄ obtenido, en cuanto a las propiedades texturales. En la Figura 4.21 se presenta el efecto de la temperatura de calcinación sobre la superficie específica de la muestra Co-1A-HA. Se observó la misma tendencia que en la muestra de referencia (HT-MgAl). Al aumentar la temperatura de calcinación de 150 a 350 °C, la superficie específica aumentó de 5 a 49 m²/g. A 400 °C disminuyó a 10 m²/g y a 900 °C se mantuvo constante, es decir de 10 m²/g.

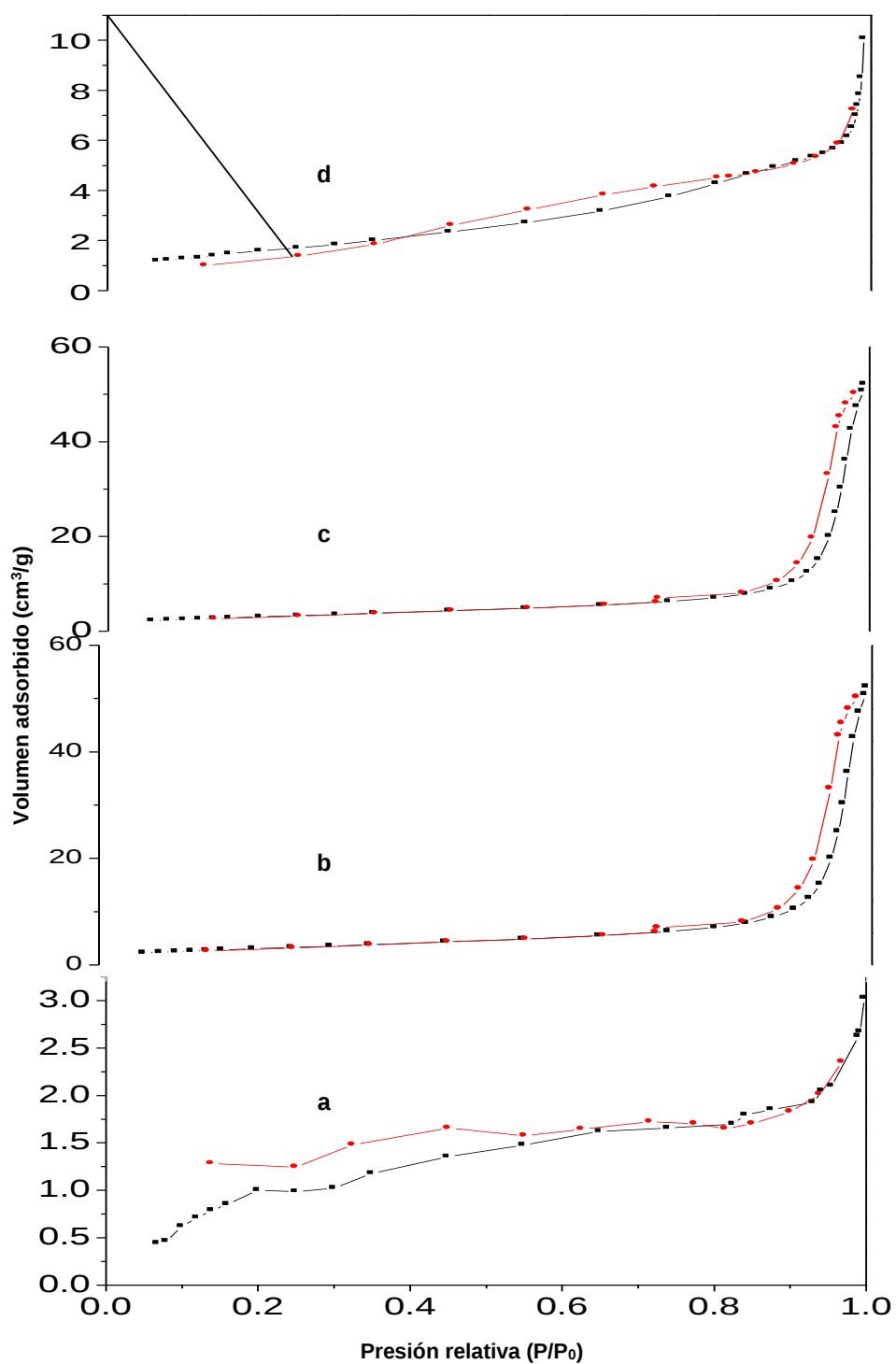


Figura 4.19 Isothermas de adsorción y desorción de N₂ del compuesto monometálico tipo hidrotalcita de cobalto (Co-1A-HA) a diferentes temperaturas de tratamiento: a) 150 °C, b) 350 °C, c) 400 °C y d) 900 °C.

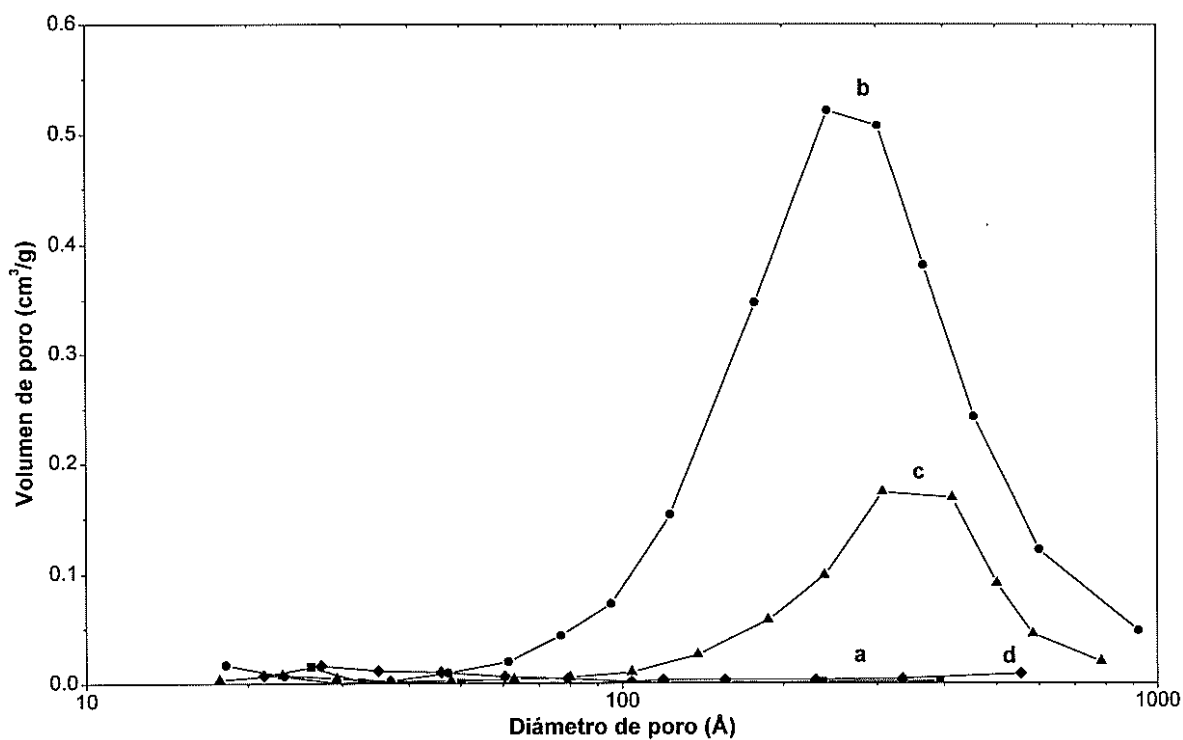


Figura 4.20 Distribución de tamaños de poro de la muestra Co-1A-HA a diferentes temperaturas de calcinación: a) 150 °C, b) 350 °C, c) 400 °C y d) 900 °C.

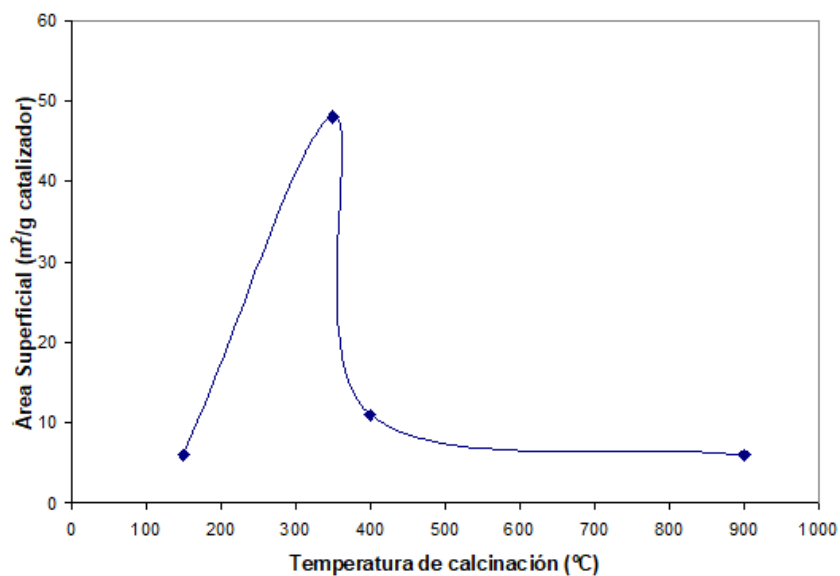


Figura 4.21 Efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial de la muestra Co-1A-HA.

La Figura 4.22 muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre la acidez total determinada por TPD-NH₃ de la muestra de referencia HT-MgAl y de la Co-1A-HA. En el intervalo de temperatura ambiente a 600 °C se observó un mínimo de acidez a 200 °C en la muestra HT-MgAl. Una posible explicación de esta conducta es la modificación estructural que sufre la hidrotalcita por el tratamiento térmico, en efecto a 200°C se obtuvo la superficie específica menor (70 m²/g) y la cantidad de especies superficiales (OH) observadas por FTIR fue muy pequeña en todo el intervalo de calcinación. Desde luego, los cambios en la acidez total y por lo tanto en el tipo de sitios ácidos se verán reflejados por los cambios en la selectividad en la reacción de descomposición del 2-butanol que se discute más adelante. La hidrotalcita Co-1A-HA mostró un comportamiento distinto, aunque el grado de acidez fue de la misma magnitud, la mayor acidez se presentó cuando la muestra se calcinó a 600 °C. Una explicación de este comportamiento es que el efecto térmico induce la difusión de los cationes Co²⁺ (coordinados tetraédricamente) hacia la posición octaédrica generándose cationes coordinativamente insaturados [92], lo que se manifiesta con un incremento en la acidez total. En el intervalo de temperatura ambiente a 400 °C la acidez es prácticamente la misma debido a que la difusión de los cationes Co²⁺ es menor que al calcinar a 600 °C, por tal motivo el incremento de acidez (alrededor de siete órdenes de magnitud) debe atribuirse a una espinela de Co₃O₄ inestable que incrementa el número de cationes coordinativamente insaturados y por lo tanto de la acidez total. La reducción drástica de la acidez a 900 °C se debe a la presencia de una fase adicional de CoO en cuya estructura no se generan cationes insaturados. Un esquema hipotético para la evolución de la acidez total en la muestra Co-1A-HA se presenta en la Figura 4.23.

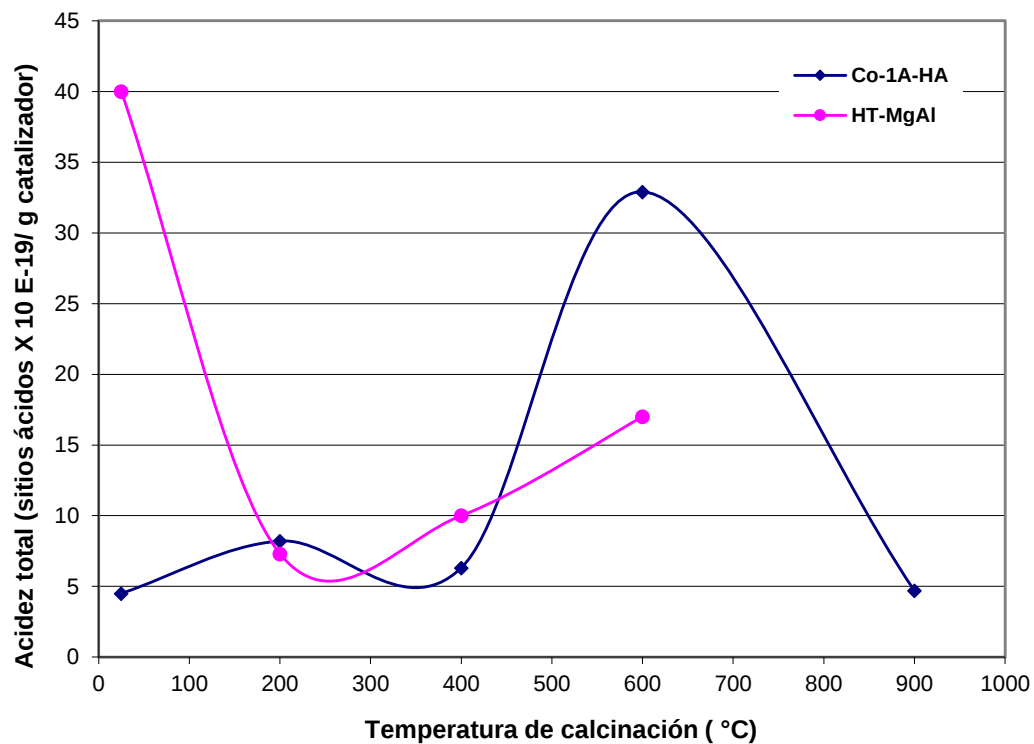


Figura 4.22 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la acidez total de las muestras: HT-MgAl y Co-1A-HA.

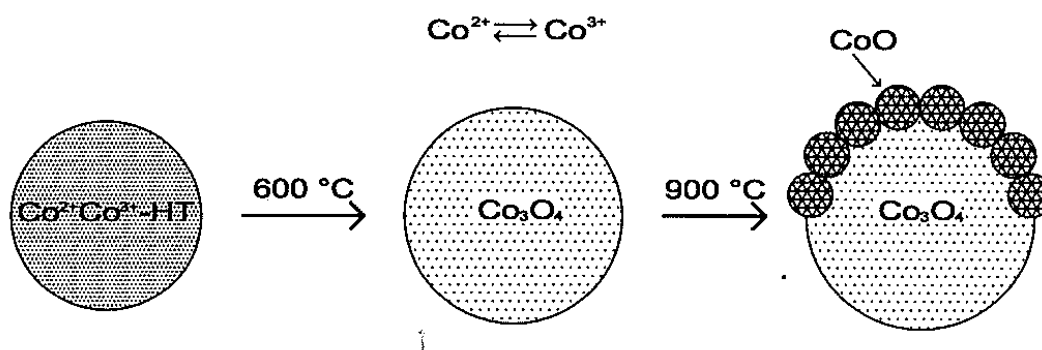


Figura 4.23 Esquema hipotético de la evolución de la acidez total en la muestra Co-1A-HA.

En la Figura 4.24 se muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre el contenido de sitios básicos totales. En términos generales, la basicidad fue un orden de magnitud menor que la acidez en ambas muestras. La HT-MgAl resultó más sensible a los cambios en el número de sitios básicos con respecto a la temperatura. Sorprendentemente la menor basicidad se obtuvo a 200 °C para posteriormente incrementarse en forma lineal. Esto quiere decir que la evolución de los sitios ácidos y básicos sigue la misma tendencia. En la hidrotalcita Co-1A-HA el nivel de basicidad no cambió en el intervalo de temperatura ambiente a 200 °C lo que se atribuye a la destrucción de la estructura bloqueándose los sitios básicos superficiales [42, 49]. Sin embargo, al incrementar la temperatura entre 400 y 600 °C se observó un ligero aumento de la basicidad asignada a las especies O^{2-} generadas durante el tratamiento térmico. Una vez más, como en la gráfica de acidez total vs temperatura de calcinación, la basicidad decreció a 900 °C probablemente debido a la presencia de partículas diminutas de CoO (no detectadas por rayos X) [93, 94]. Este resultado coincide con los de difracción de rayos-X y FTIR, que sugieren que el Co_3O_4 sólo proviene del precursor tipo hidrotalcita ya que si existieran dos tipos de precursores del Co_3O_4 se debería observar un incremento notable de la basicidad.

4.1.3 Estabilidad térmica

4.1.3.1 ATG/ATD

Las curvas de pérdida de masa y del análisis térmico diferencial correspondientes a la HT-MgAl, se muestran en la Figura 4.25, en atmósfera de aire. Se observaron 3 zonas principales de pérdida de masa. En la Tabla 4.2 se reportan los intervalos de temperatura, la pérdida de masa y la asignación respectiva. La pérdida total de masa, de temperatura ambiente a 1000 °C, fue de 46.61 %. De acuerdo con estudios reportados en la literatura en la hidrotalcita Mg-Al- NO_3 se han propuesto las siguientes reacciones de descomposición térmica [35]:

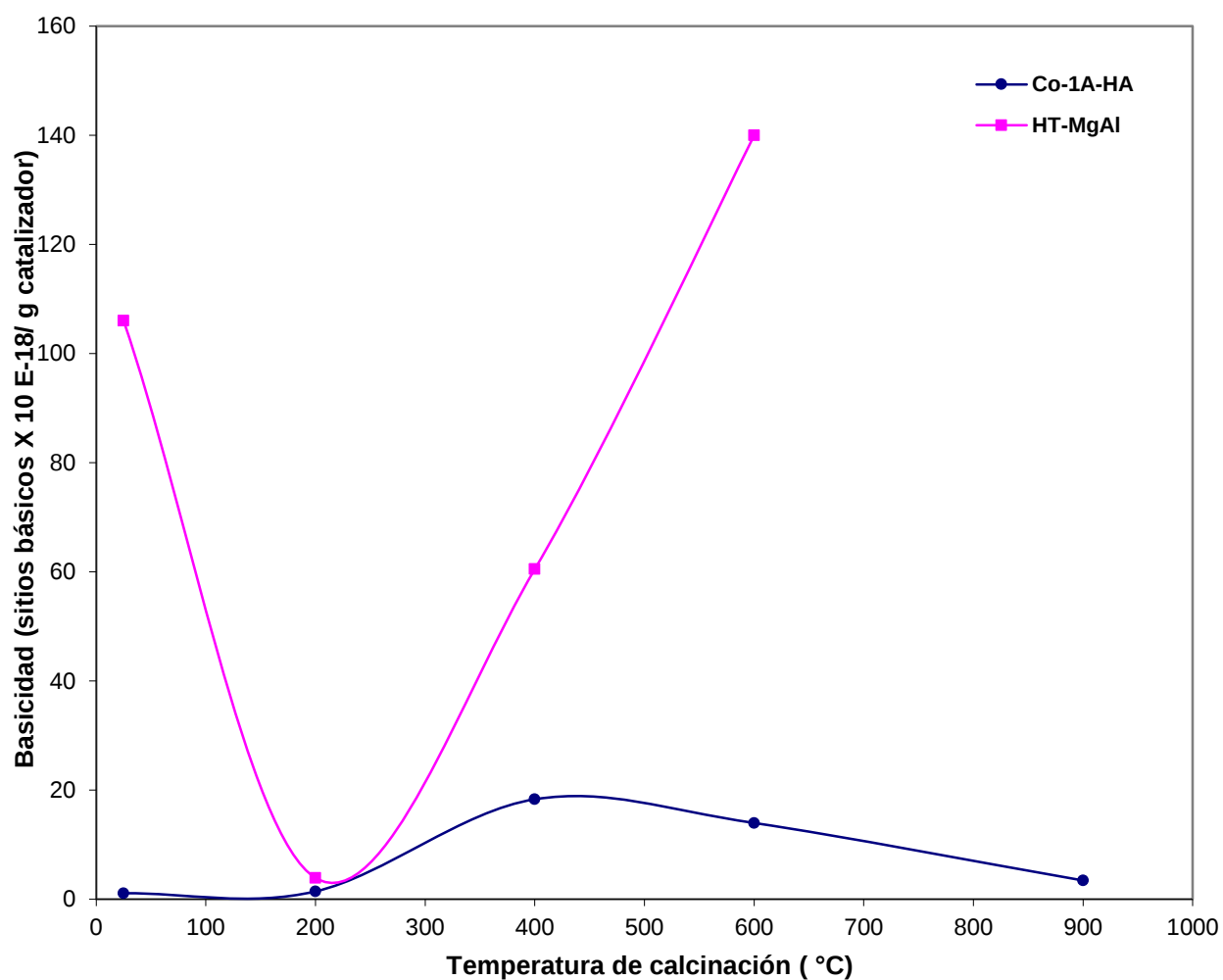
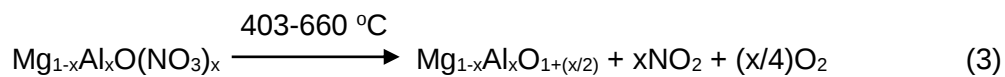
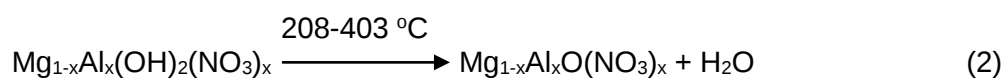
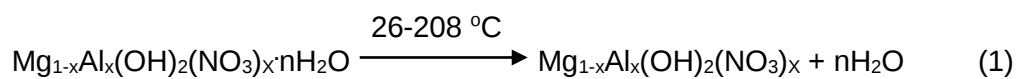


Figura 4.24 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la basicidad en las muestras Co-1A-HA y HT-MgAl.

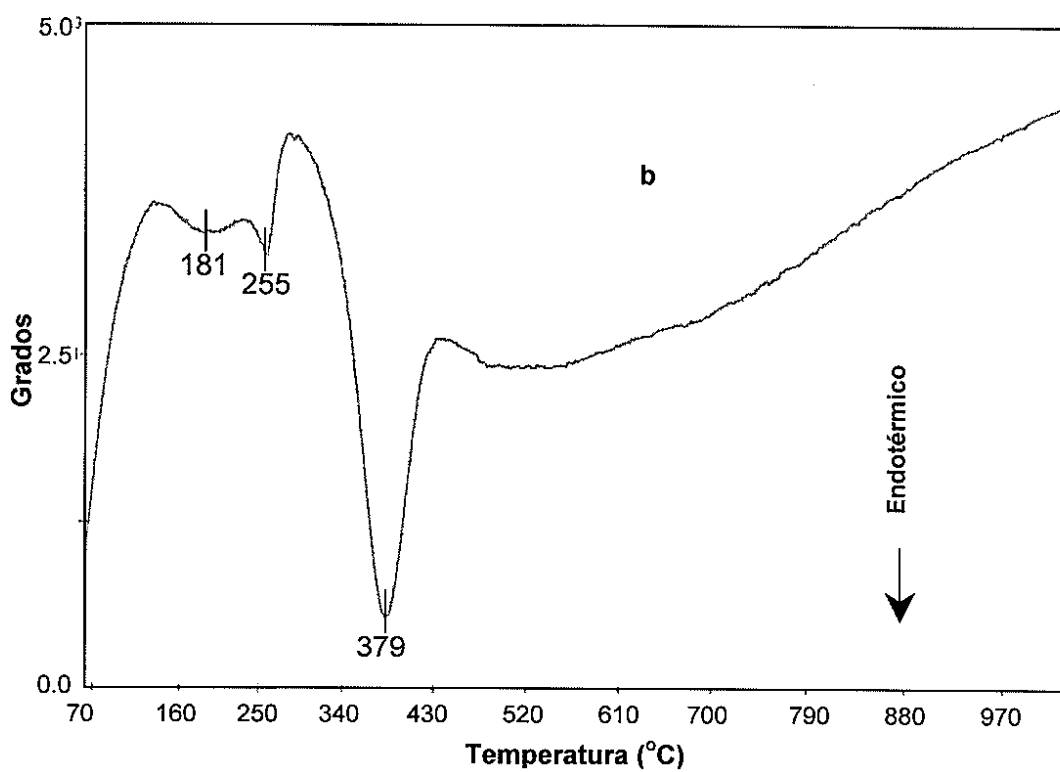
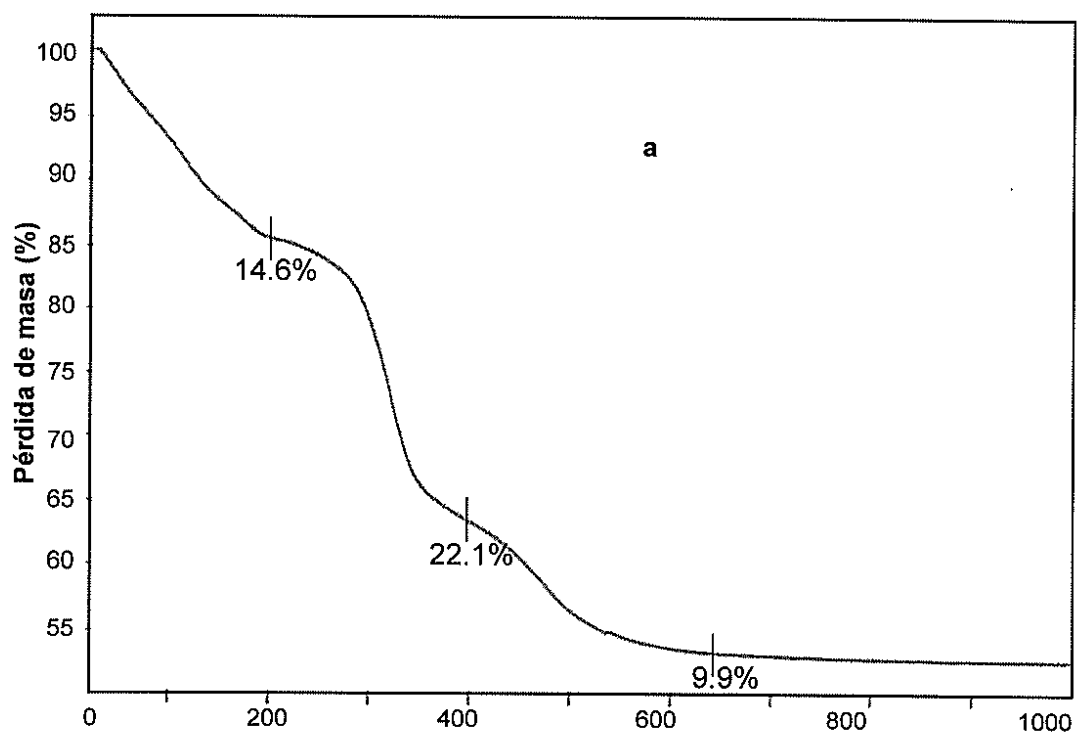


Figura 4.25 Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial de la muestra de referencia HT-MgAl: a) y b), respectivamente.

Tabla 4.2 Resultados del análisis termogravimétrico de la hidrotalcita de referencia (HT-MgAl).

Intervalo de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Asignación
26-208	14.6	Humedad y agua interlaminar
208-403	22.1	Deshidroxilación (destrucción de la estructura hidrotalcita)
403-660	9.9	Eliminación de nitratos y formación del óxido mixto

En el ATD (Figura 4.25b) de la HT-MgAl, aparecen tres picos endotérmicos: a 181, 255 y a 379 °C. Los dos primeros, de baja intensidad se atribuyen a la pérdida de humedad, agua interlaminar y deshidroxilación. El tercer pico endotérmico muy intenso se debe a la eliminación de los nitratos y de los carbonatos interlaminares para formar el precursor del óxido mixto Al-Mg. Finalmente se aprecia una banda ancha con apariencia exotérmica que se inicia a los 500 °C y que se debe asignar al proceso de formación del $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgO}$.

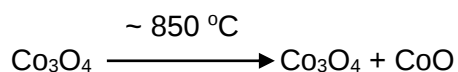
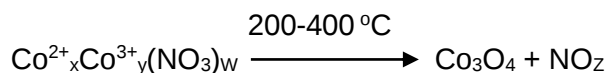
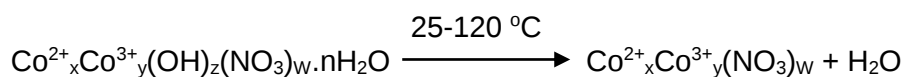
En la Figura 4.26 se presentan los ATG de las muestras $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Co-1A-HA y Co-120A-HA. Se detectaron tres zonas de pérdida de masa que se resumen en la Tabla 4.3. La primera pérdida de masa (25-130 °C), se atribuyó al proceso de deshidratación. La segunda (130-275 °C) y mayor pérdida de peso se debió a la descomposición de los nitratos y a la deshidroxilación. En este caso la muestra no-irradiada (Co-120A-HA) perdió menos masa que las otras. Por lo tanto, esta muestra exhibió el mejor rendimiento a Co_3O_4 como se observa por difracción de rayos-X (Figura 4.1). La tercera pérdida de peso (850-910 °C) se atribuyó a la formación de CoO [93, 94]. Los resultados de ATD mostrados en la Figura 4.27, presentaron picos endotérmicos similares a los de Xu y Zeng [95] obtenidos en atmósfera de aire. La muestra Co-1A-HA presentó una clara transición endotérmica (205

°C) correspondiente a la pérdida de agua interlaminar, y a la eliminación de NO₃⁻ y colapso de la estructura. Aproximadamente a 940 °C se presentó un pico endotérmico que coincide en el ATG con la pérdida de peso correspondiente a la formación de CoO.

Tabla 4.3 Pérdida de masa en función de la temperatura determinada por ATG.

Muestra	Pérdida de masa (%) 25-130 °C	Pérdida de masa (%) 130-275 °C	Pérdida de masa (%) 850-910 °C
Co(NO ₃) ₂	21.13	25.21	3.43
Co-1A-HA	6.11	27.89	4.08
Co-120A-HA	0.86	3.23	6.20

En la Figura 4.28 se presentan los análisis de ATG/ATD de la muestra Co-1A-HA en atmósfera de argón. En vista del pronunciado perfil de pérdida de masa en atmósfera de aire, se llevó a cabo el mismo análisis pero en atmósfera de argón. Se observó una menor pérdida de masa (50% menos que en aire) y el perfil fue menos pronunciado. Además, en el ATD destacan claramente dos etapas endotérmicas a 110 y 178 °C y una exotérmica a 342 °C. Con estas diferencias se propusieron las siguientes reacciones:



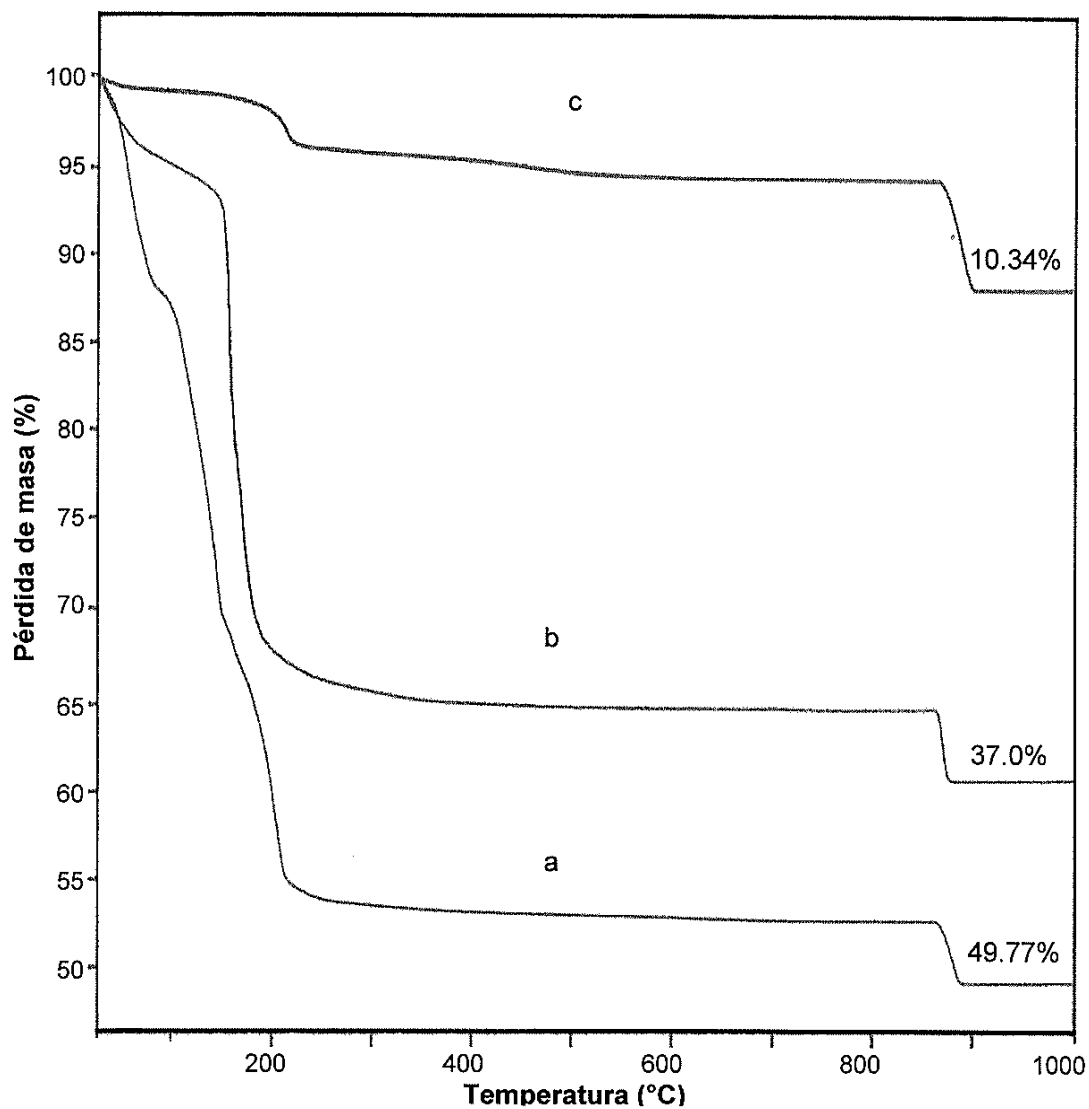


Figura 4.26 Análisis térmico gravimétrico en atmósfera de aire de las muestras de cobalto:
a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, b) Co-1A-HA y c) Co-120A-HA.

La hidrotalcita monometálica de cobalto en ambiente de aire se oxida fácilmente ya que es una propiedad inherente de los compuestos de cobalto de adsorber oxígeno [94] formándose el Co_3O_4 . Por tal motivo, la mayor estabilidad de la hidrotalcita se obtuvo en atmósfera de argón.

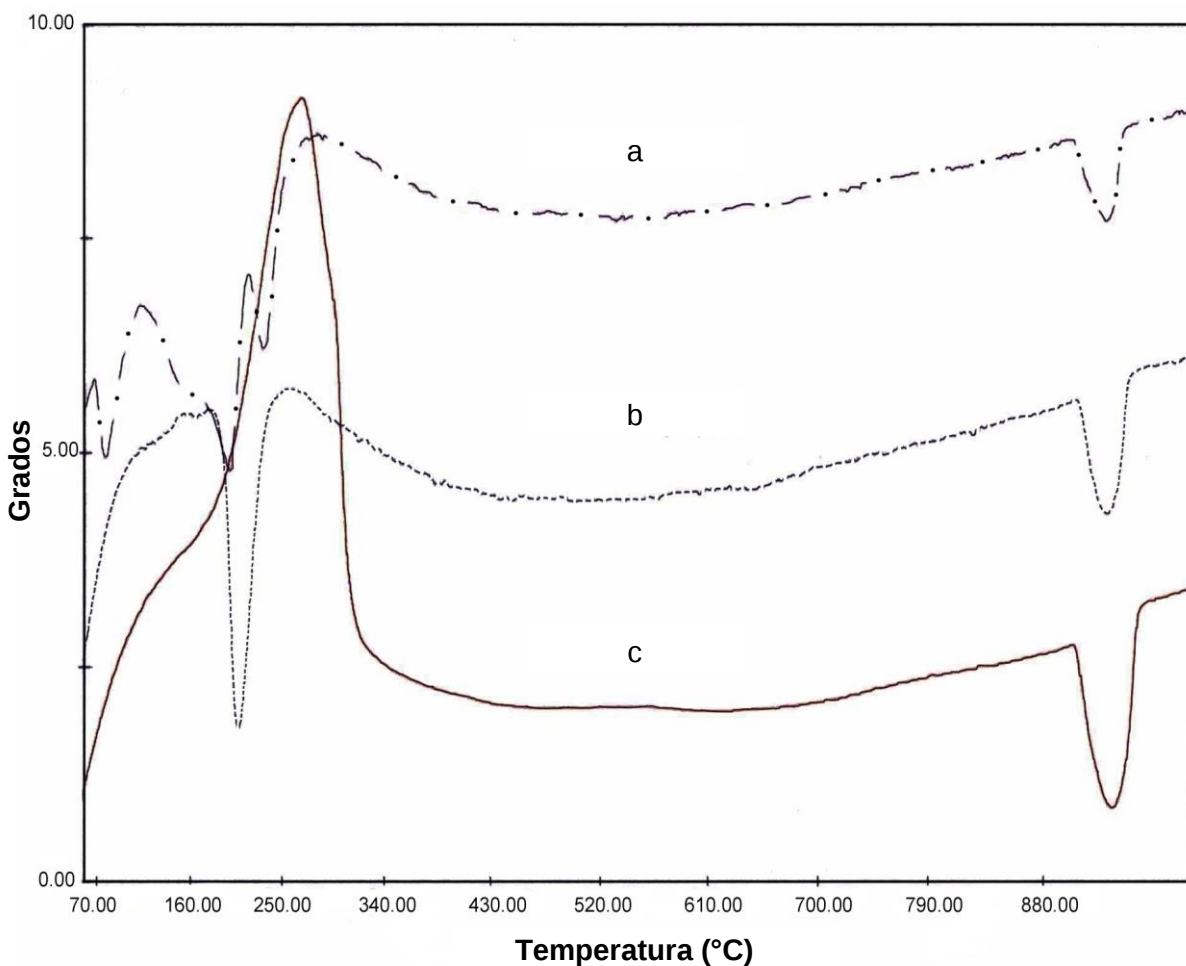


Figura 4.27 Análisis térmico diferencial de algunas muestras representativas de cobalto:
a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, b) Co-1A-HA y c) Co-120A-HA.

Se estudió además, la descomposición térmica del nitrato de cobalto II utilizado como reactivo precursor en la síntesis de la hidrotalcita, con el fin de comparar las distintas etapas en la formación de los óxidos respectivos. En el ATG destacan 4 etapas principales de pérdidas de masa: 29-127, 127-169, 169-275 y 860-900 °C, correspondientes a la eliminación de la humedad, del agua de cristalización, de los nitratos y la transición parcial del Co_3O_4 a CoO respectivamente. La coexistencia de estas dos fases [94], depende de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno, por tal motivo bajo las condiciones en que se efectuó el experimento ATG/ATD la formación de CoO se favorece a temperaturas del orden de 900 °C y presión parcial de oxígeno de 0.2 atmósferas, como se reporta en el

diagrama de fases de la Figura 4.29. De igual manera cuando se prepararon los óxidos de manganeso por coprecipitación [96], se encontró la coexistencia de Mn_3O_4 y MnO de acuerdo con el siguiente esquema de reacción en atmósfera de aire.

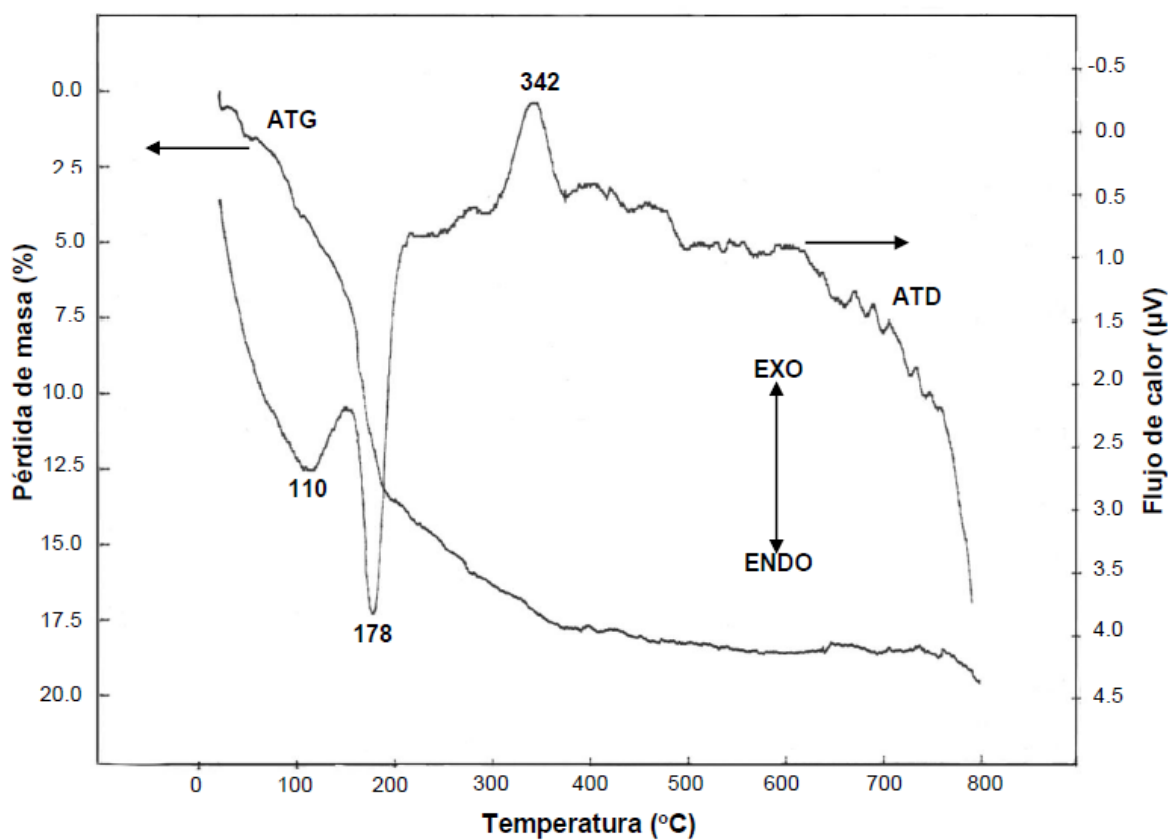
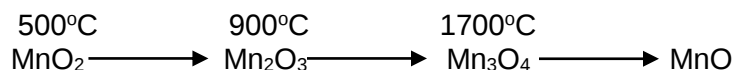


Figura 4.28 Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial en atmósfera de argón de la muestra Co-1A-HA.

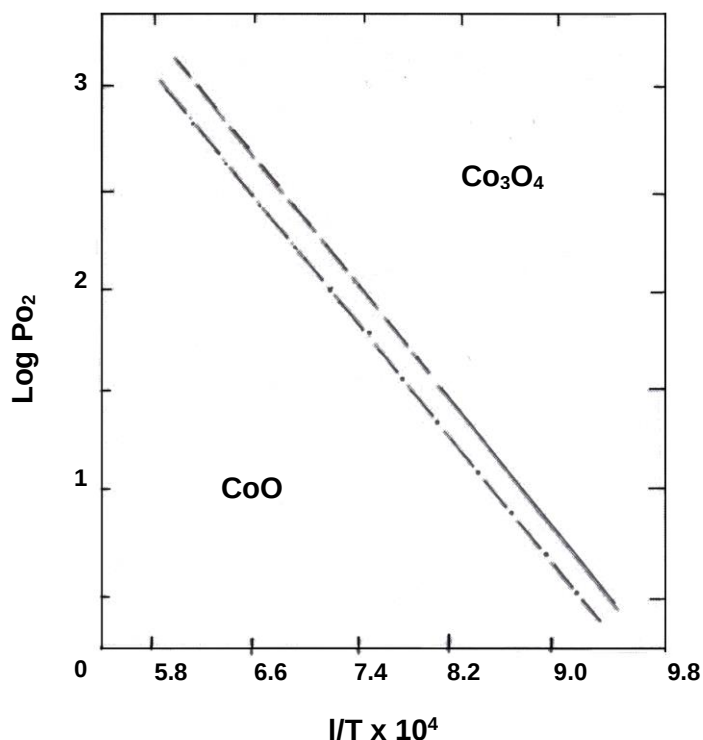


Figura 4.29 Diagrama de fases del sistema $\text{CoO-Co}_3\text{O}_4$ [97].

En la Figura 4.30 se presentan los espectros de IR de la muestra Co-1A-HA-SL a diferentes temperaturas de calcinación. Como se esperaba, la intensidad de las bandas atribuidas a los grupos O-H (3421 y 1608 cm^{-1}) disminuyeron paulatinamente entre 50 y 150 $^{\circ}\text{C}$. En el intervalo de 200 a 250 $^{\circ}\text{C}$ las dos bandas desaparecen completamente, lo que se interpretó como la destrucción de la estructura hidrotalcita. La intensidad de las bandas asignadas a los nitratos (1383 cm^{-1}) y aquellas asignadas a los complejos de cobalto (1027 , 1090 y 1238 cm^{-1}) permanecieron en el intervalo de calentamiento de 50 a 250 $^{\circ}\text{C}$. Es decir, los complejos de cobalto son más estables en este intervalo de temperatura que la hidrotalcita puesto que no se destruyen, por lo tanto, el principal precursor del Co_3O_4 es la hidrotalcita. Las bandas correspondientes a los enlaces Co-O (827 , 656 y 565 cm^{-1}) tuvieron una conducta diferente, de 50 a 150 $^{\circ}\text{C}$ la intensidad se incrementó ligeramente. Entre 200 y 250 $^{\circ}\text{C}$ las bandas se resolvieron claramente, con lo que se confirma la obtención del Co_3O_4 cristalino.

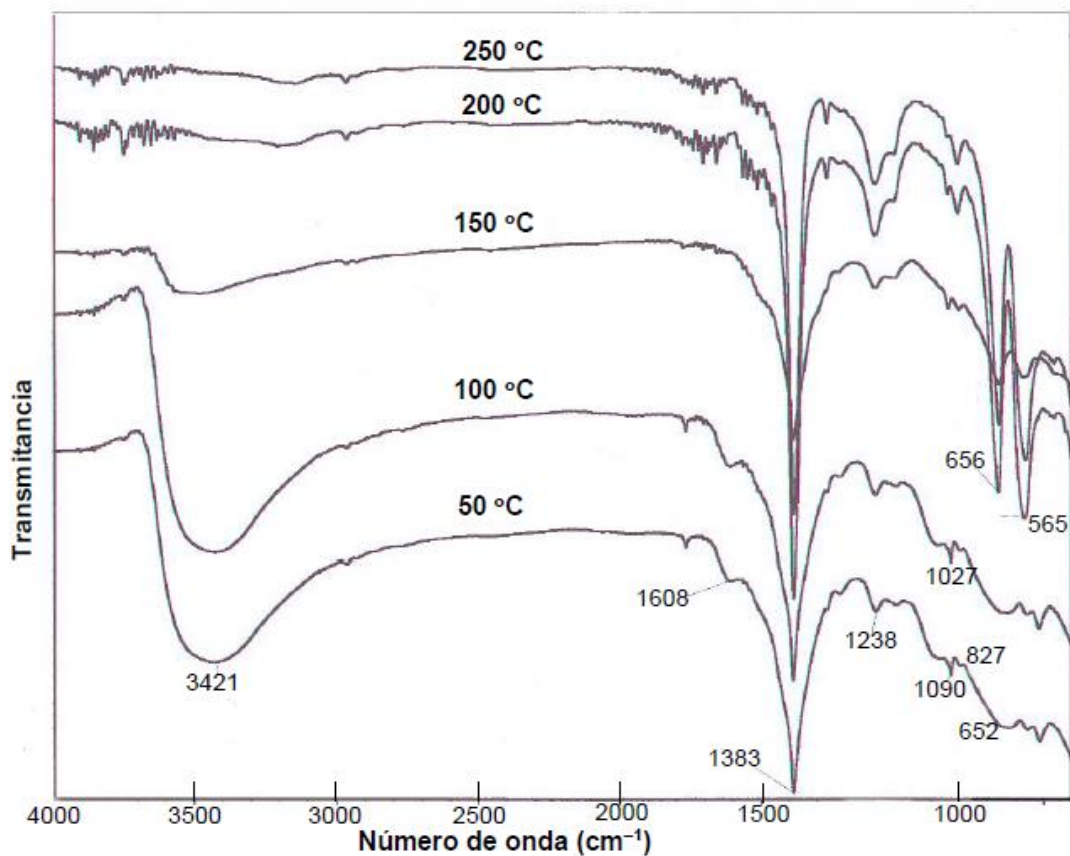


Figura 4.30 Espectros de IR de la muestra Co-1A-HA-SL a diferentes temperaturas.

4.1.4 Morfología y composición de fases

4.1.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de las muestras sin calcinar

La morfología típica de los hidróxidos dobles laminares (Mg-Al ó Zn-Al) es de cristales hexagonales planos, así como hojuelas irregulares que desarrollan una superficie entre 30 y 100 m²/g que se incrementa al doble o más al calcinarse [42, 98]. En la Figura 4.31 se muestran imágenes de MEB en diferentes regiones de la hidrotalcita monometálica de cobalto (Co-1A-HA). Las partículas son grandes, mayores que 10 micrones y en su superficie se observan conglomerados de partículas más pequeñas (1-2 μ m), algunas con aristas y vértices definidos que tienen cierta similitud con las hidrotalcitas convencionales (Mg-Al). De acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X de la muestra en estudio, la estructura es microcristalina con zonas amorfas, lo que conduce a proponer dos fases,

una mayoritaria que es la zona amorfa con partículas grandes y otra en mucha menor cantidad que corresponde a la hidrotalcita monometálica de cobalto.

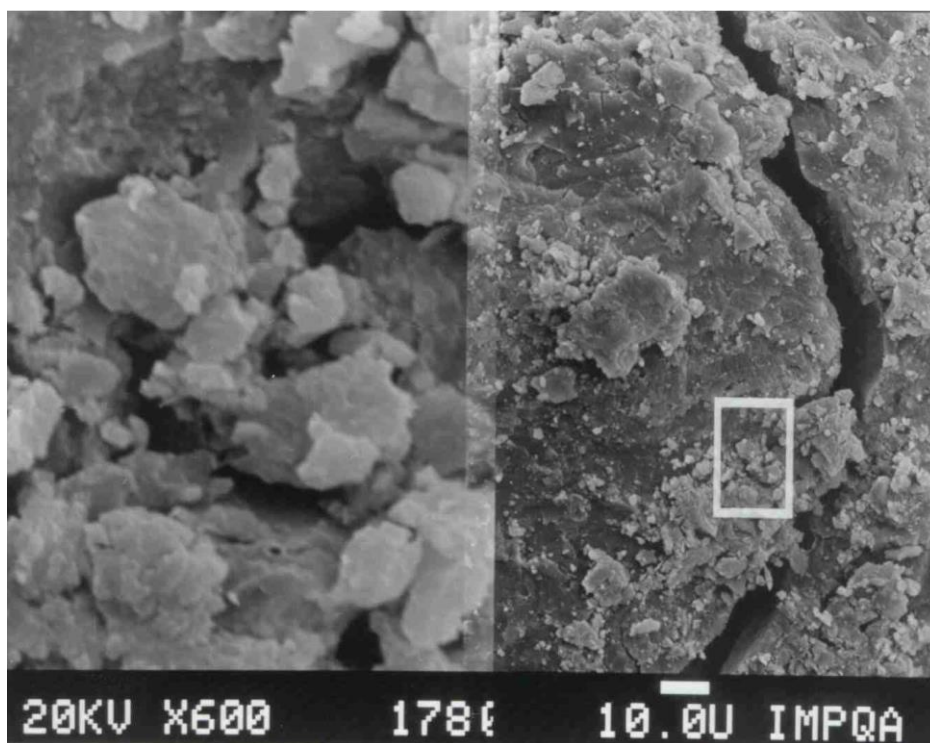
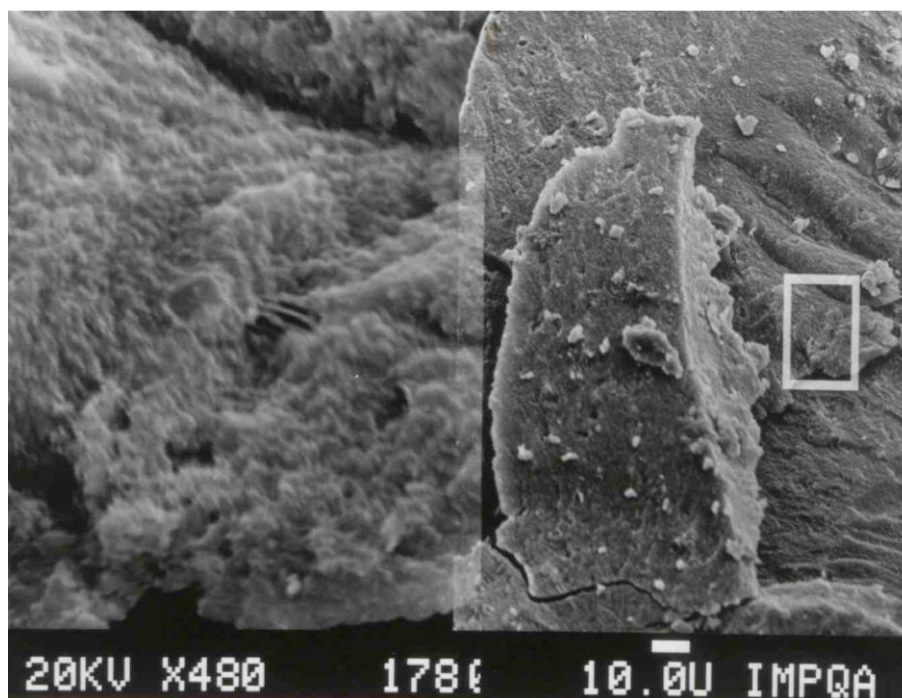


Figura 4.31 Imágenes de MEB de la muestra Co-1A-HA.

4.1.5 Composición superficial

4.1.5.1 XPS

En la Figura 4.32 se presenta el espectro de XPS de la muestra Co-1A-HA. Destacan dos picos fundamentales atribuidos al Co^{2+} . El pico $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ tiene un máximo para una energía de amarre de 780.4 eV y el $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ en 796 eV. Además se presenta el pico $\text{O}1\text{s}$, con un máximo en 529 eV. Aunque no se efectuó un análisis detallado de todos los picos de este espectro, es probable que el compuesto de cobalto principal sea un óxido no estequiométrico en el que predominan los iones Co^{2+} . Del análisis semicuantitativo de los picos de Co y de O se encontró un 18.51 %masa de cobalto y 4.30 de O, esta relación es superior a la que se requiere estequiométricamente para formar CoO o Co_3O_4 , por tal motivo, se refuerza la hipótesis de la presencia superficial de diferentes compuestos de cobalto, con una elevada proporción de Co^{2+} . Estos resultados coinciden con los de difracción de rayos-X y MEB [99, 100].

4.1.5.2 Termooxidación programada (TPO)

En la Figura 4.33 se comparan los perfiles de termooxidación programada (TPO) de cinco muestras de cobalto secas en vacío a temperatura ambiente, con el objeto de estudiar el comportamiento de la oxidación superficial en materiales con diferentes fases estructurales. El material de referencia $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ usado como precursor químico en la preparación de las hidrotalcitas, presentó sólo un pico a 255 °C que se asignó a la oxidación parcial de Co^{2+} a Co^{3+} .

La muestra Co-1A-HA-SL presentó dos picos, uno a 150 y el otro a 180 °C. Como ya se describió, durante la síntesis probablemente se formaron complejos amoniacales difíciles de identificar. Sin embargo, ha sido posible asignar algunas bandas de IR a la presencia de dichos compuestos. Por ejemplo, el pico obtenido a 150 °C en la muestra sin

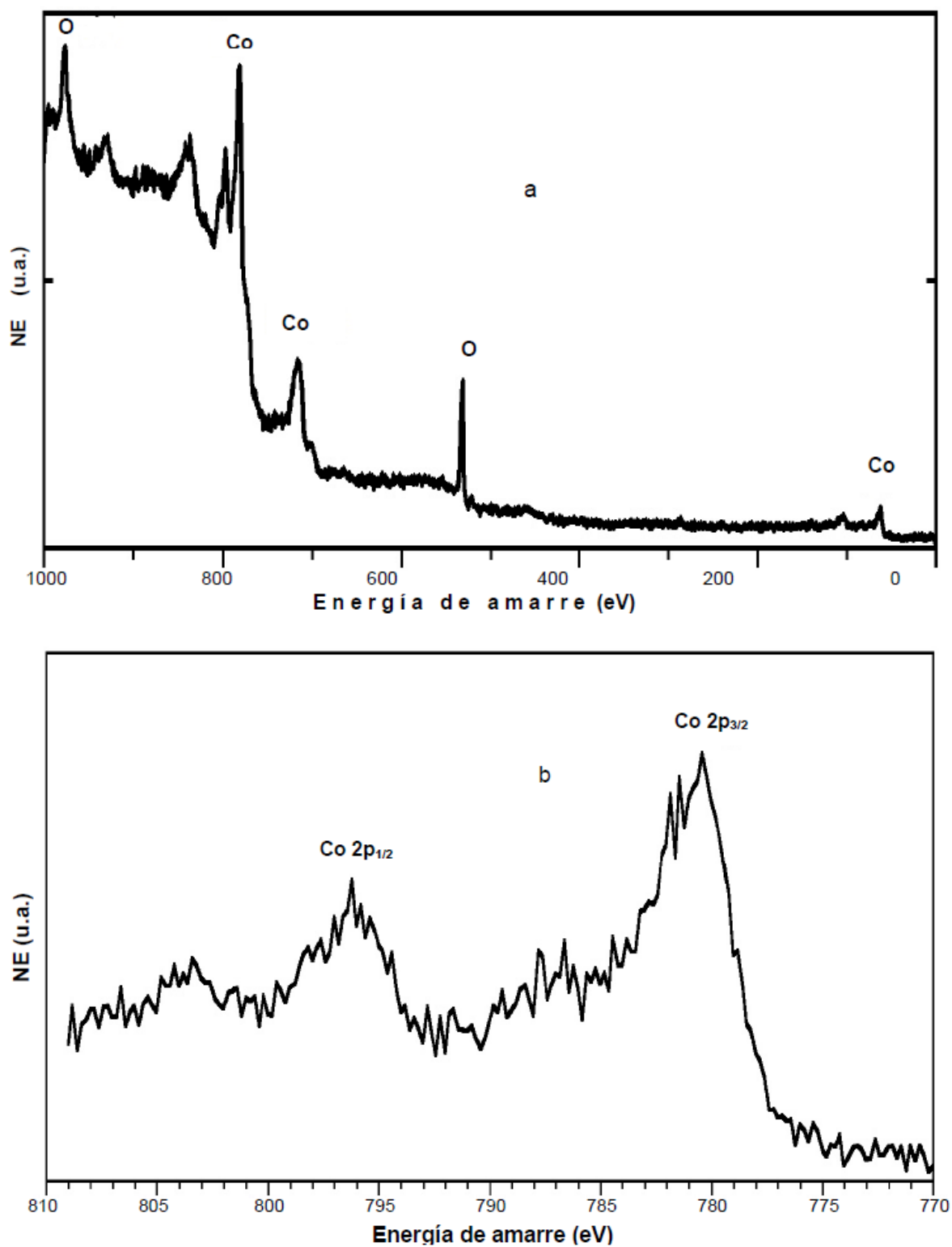


Figura 4.32 Espectro total de XPS a), y ampliado b), de la muestra Co-1A-HA.

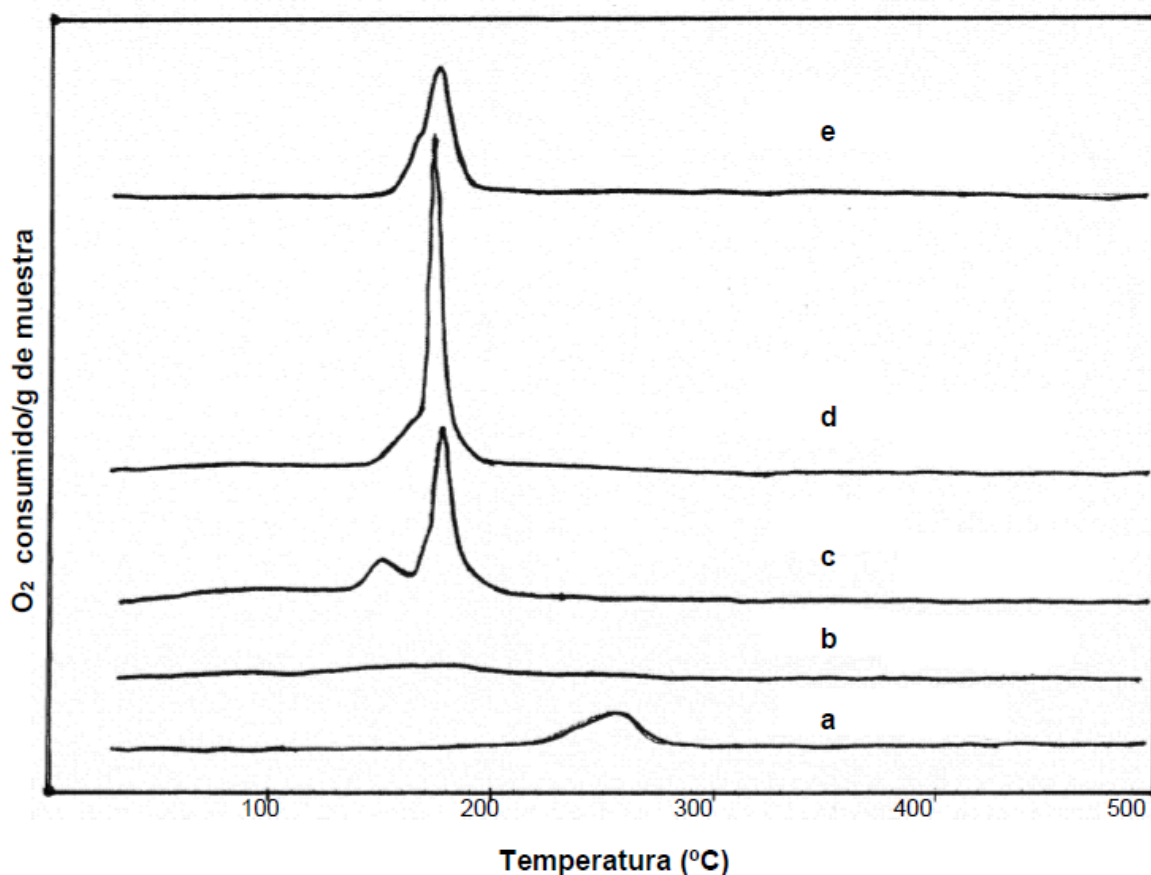


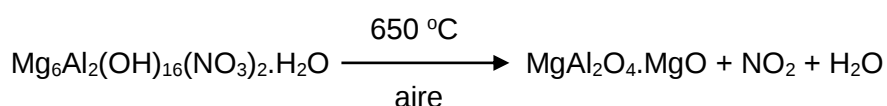
Figura 4.33 Perfiles de termooxidación programada (TPO) de algunas muestras representativas: a) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, b) Co-10A-HA, c) Co-1A-HA-SL; d) Co-1A-HA y e) Co-5N-HA.

lavar podría ser una evidencia de la descomposición parcial. El pico a 180 °C se interpretó como la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} . La muestra lavada (Co-1A-HA) presentó un hombro a 170 °C y un pico a 180 °C. El hombro que aparece en la muestra lavada a 170 °C se corrió hacia 150 °C en la muestra sin lavar. Este hombro se interpreta como la eliminación durante los lavados de algunos de los complejos de cobalto. Sin embargo, el pico a 180 °C indica un mayor consumo de O_2 en la muestra lavada comparado con el de la muestra sin lavar, lo que indica que las especies de Co^{2+} son más fáciles de transformar a Co^{3+} que las especies $\text{NO}_3\text{-Co}^{2+}$. Como se mostró en los resultados de FTIR, se observó una clara disminución de la banda característica del $\text{NO}_3\text{-Co}^{2+}$. La Figura 4.33e presenta el perfil de

TPO de la muestra Co-5N-HA preparada en atmósfera de nitrógeno. El principal compuesto determinado por difracción de rayos-X fue el β -Co(OH)₂ tipo brucita. El hombro alrededor de 175 °C asignado a la descomposición de los complejos de amonio es demasiado grande comparado con la muestra Co-1A-HA-SL, lo que podría significar un pobre proceso de oxidación del precursor para obtener Co₃O₄. En la Figura 4.33b se presenta el perfil de TPO de la muestra Co-10A-HA. Esta muestra se preparó de la misma forma que la Co-1A-HA, sólo que se irradió con microondas durante 10 minutos. Por difracción de rayos-X, esta muestra se identificó como óxido de cobalto (Co₃O₄). Sólo puede observarse una banda ancha desde 135 °C hasta 200 °C, pero con un mínimo en el consumo de oxígeno. Esto era de esperarse ya que se tiene un óxido estable que no se oxida y que por lo tanto no debe consumir oxígeno.

4.1.6 Propiedades catalíticas en la adsorción de SO_x

En la Figura 4.34 se muestra el perfil de ATG de la muestra HT-MgAl. En la etapa de estabilización con aire a 600 °C hay una pérdida de masa del material de partida, que se atribuye a la descomposición de la hidrotalcita de acuerdo con la siguiente reacción [35]:



Cuando se lleva a cabo la etapa de adsorción de los reactivos hay un incremento exponencial de 21 % masa que corresponde a la oxidación del SO₂ y a la formación del MgSO₄. Al pasar la corriente de N₂ no se observó ninguna pérdida de masa. (Zona C). Esto confirma lo antes dicho, es decir en la zona B sólo se forma MgSO₄. La regeneración del catalizador se da al pasar H₂ entre 550 y 650 °C con una pérdida de masa igual a la adsorbida (21 %).

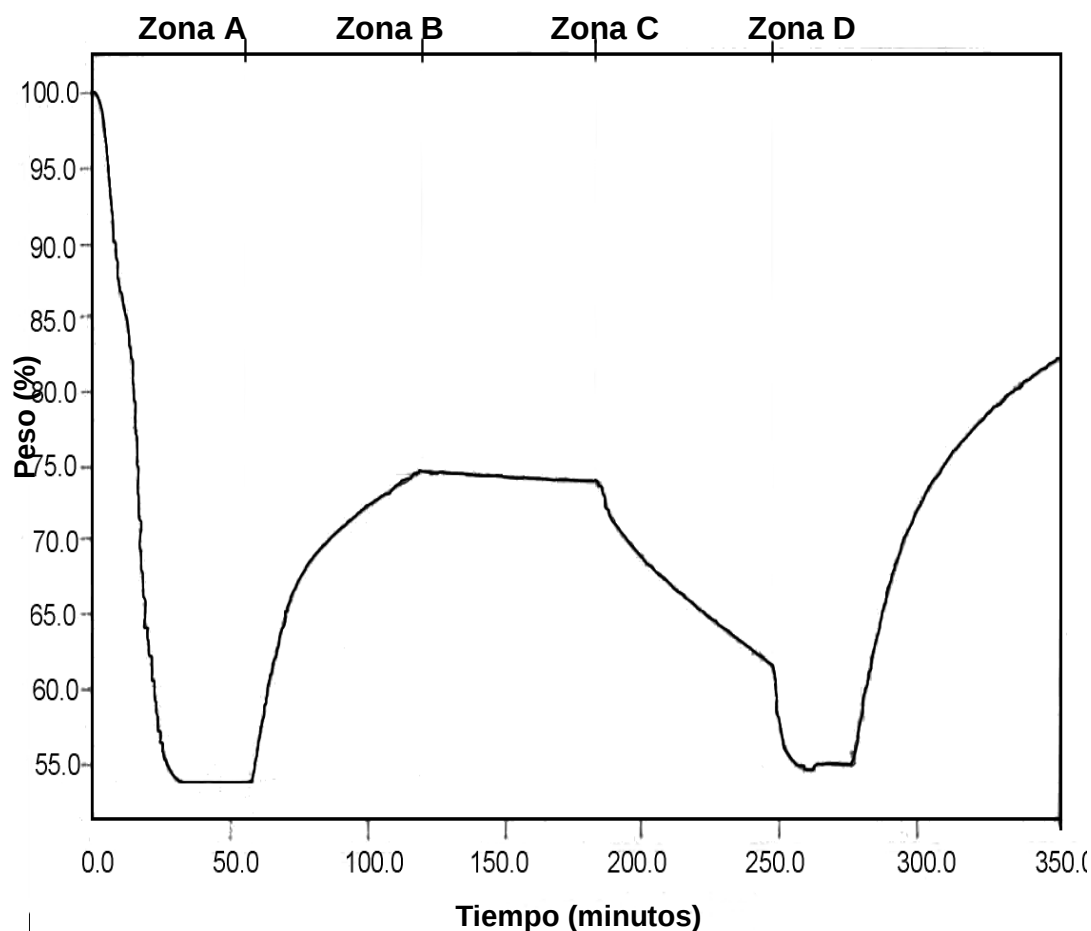


Figura 4.34 Perfil de ATG en la reducción de SOx de la muestra de referencia HT-MgAl.

En la Figura 4.35a se presenta el perfil de ATG de la muestra Co-1A-HA. La pérdida de masa en la zona A fue de 44 % con un perfil similar al de la HT-MgAl. En la zona B la ganancia de masa fue lineal hasta aproximadamente 80 minutos desde el inicio del ciclo y posteriormente cambia la pendiente drásticamente hasta permanecer constante en la zona C, con una ganancia de peso de 26 %. La regeneración del catalizador a 550 °C se llevó a cabo en una sola etapa con una pérdida de masa ligeramente mayor que la que había ganado en la zona B. Se demuestra, por lo tanto, la elevada capacidad que tiene el Co_3O_4 de formar un CoSO_4 estable y a su vez este de descomponerse totalmente hacia H_2S o hacia un sulfuro metálico recuperándose así la fase inicial.

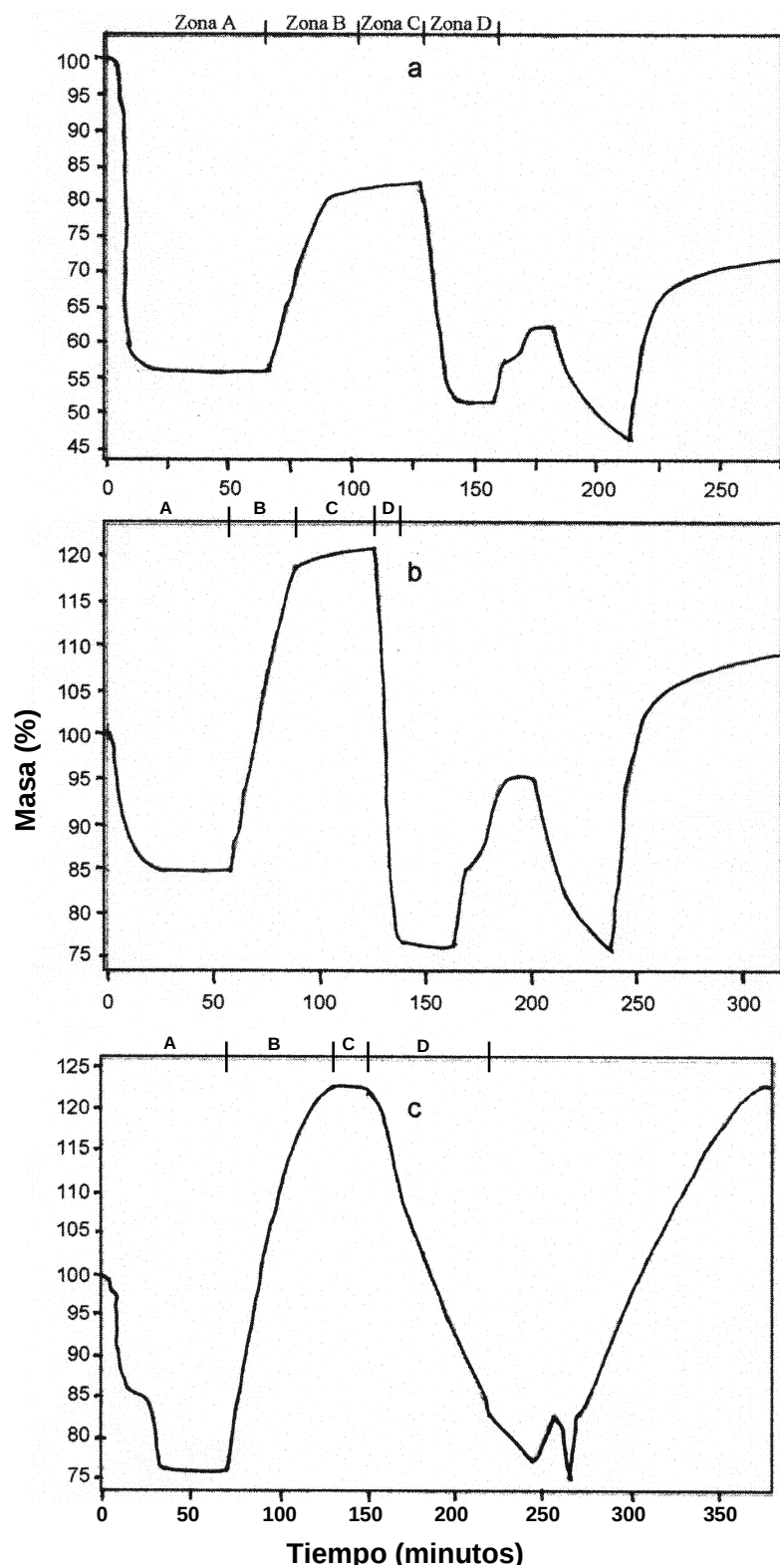


Figura 4.35 Perfiles de ATG de las muestras: a) Co-1A-HA, b) Co-10A-HA y c) Co-5N-HA.

La muestra Co-10A-HA (Figura 4.35b), presentó el mismo perfil que la anterior sólo que la pérdida de masa en la zona A fue mucho menor, la capacidad de adsorción resultó mayor que la anterior, y la capacidad de regeneración también fue mayor. Es importante señalar que este precursor a diferencia del anterior fue Co_3O_4 microcristalino. Debido al proceso de activación, se logró una mayor cristalinidad.

La Figura 4.35c es el perfil de ATG de la muestra Co-5N-HA. La zona A representa una pérdida de peso de 23.32 % atribuida a la transición del $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ a Co_3O_4 . La zona B tuvo una ganancia de peso exponencial de 46.61 %, resultando el catalizador más eficiente en cuanto a la formación del CoSO_4 en comparación con los otros óxidos de cobalto que tuvieron diferente precursor. Además, la zona C resultó ser diferente pues no se forma la meseta característica de las otras muestras. A la zona D le corresponde una pérdida de masa de 35.31 % atribuida a la descomposición del sulfato y no se alcanzó la masa original a 550 °C, pero a 650 °C si logró regenerarse completamente el catalizador.

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de adsorción total, y la velocidad de adsorción del SO_3 a 650 °C. Aunque a la temperatura a la que se llevó a cabo la adsorción del SO_3 el precursor se transformó en la misma fase cristalográfica Co_3O_4 , deben tenerse propiedades texturales, morfológicas y electrónicas que difieran. Como se muestra en la tabla, el porcentaje en peso de adsorción de SO_3 y la capacidad de adsorción total de SO_3/mg de muestra fueron mayores con la muestra Co-5N-HA cuyo precursor fue $\text{Co}(\text{OH})_2$. Cuando los precursores son del tipo hidrotalcita u óxido de cobalto, la adsorción total fue de 26 y 36 % respectivamente. Sin embargo, la capacidad de adsorción fue prácticamente igual en las muestras Co-1A-HA y Co-10A-HA. Cuando se compara la velocidad de adsorción después de los 15 minutos de iniciada la reacción (zona B) la velocidad de adsorción es prácticamente la misma en las tres muestras. Las diferencias observadas se deben atribuir a las distintas propiedades de los compuestos obtenidos después de la activación a 650 °C. En conclusión, la velocidad de adsorción del SO_3 no depende del tipo

de precursor utilizado, sino de la capacidad de llevar a cabo el ciclo redox durante la oxidación del SO₂, la formación del sulfato metálico y de la regeneración del catalizador. En efecto, a 650 °C todas las hidrotalcitas de cobalto se convierten en Co₃O₄ y las velocidades de adsorción de SO₃ prácticamente son constantes con las tres muestras, sin embargo la capacidad de regeneración depende del tipo de precursor empleado, siendo las más eficientes las de tipo hidrotalcita y Co₃O₄ microcristalino.

Tabla 4.4. Resultados de adsorción de SO_x en derivados de compuestos de cobalto.

Muestra	Fase estructural del precursor	Adsorción total		Vel. de adsorción*	
		%masa	mgSO ₃ /mg cat.	%SO ₃ /min	mgSO ₃ /min
Co-1A-HA	Tipo hidrotalcita	26	0.46	0.94	0.76
Co-10A-HA	Co ₃ O ₄ (espinela)	36	0.42	1.10	0.77
Co-5N-HA	β-Co(OH) ₂ (tipo brucita)	47	0.67	1.00	0.68

* A 15 minutos de iniciada la adsorción

Los resultados de la regeneración del catalizador (zona D) sin calcinación previa se presentan en la Tabla 4.5. Los catalizadores Co-1A-HA y Co-10A-HA se regeneraron en un 100 % a 550 °C, mientras que el Co-5N-HA sólo se regeneró en un 76 % y se tuvo que incrementar la temperatura a 650 °C, para conseguir la completa regeneración del catalizador. Una vez más, la interacción de la mezcla de SO₂ + O₂ con el Co₃O₄ proveniente de diferentes precursores, tiene un efecto sobre las propiedades catalíticas, es decir, las especies que se forman sobre el Co-5N-HA son distintas a las que se forman en las muestras Co-1A-HA y Co-10A-HA lo que debe explicarse en función de la reactividad que tenga cada superficie catalítica. Con el catalizador Co-5N-HA, es evidente que, si la

superficie catalítica fuese Co_3O_4 tendría la misma conducta. Sin embargo la superficie catalítica de esta muestra generó productos poco más difíciles de reducir. Por lo tanto, es importante señalar la importancia que tiene el método de preparación del Co_3O_4 , ya que si el precursor es del tipo $\text{Co}(\text{OH})_2$ este tiene un 80 % mayor capacidad de adsorción con una velocidad similar a los otros dos, aunque la velocidad de reducción sea menor. En cambio, si el catalizador proviene de Co_3O_4 o de la hidrotalcita de cobalto no será tan eficiente.

Tabla 4.5. Resultados de la regeneración de los catalizadores de cobalto sin calcinación previa.

Muestra	% de regeneración a 550 °C	Velocidad de reducción*			
		550 °C		650 °C	
		%SO ₃ /min	mg SO ₃ /min	%SO ₃ /min	mg SO ₃ /min
Co-1A-HA	100	1.95	1.53	-	-
Co-10A-HA	100	2.90	2.0	-	-
Co-5N-HA	76	0.86	0.55	0.40	-

*A los primeros 15 minutos de reducción

En la Figura 4.36 se presentan los perfiles de ATG de adsorción de SO_x de las muestras calcinadas a 600 °C. Los perfiles de las preparaciones Co-1A-HA y Co-10A-HA fueron similares, lo cual demuestra que estos dos materiales deben tener las mismas propiedades para llevar a cabo la adsorción del SO_3 y la subsecuente formación del sulfato. Sin embargo con el Co_3O_4 proveniente del $\text{Co}(\text{OH})_2$ el perfil de la zona B es distinto y la cantidad de adsorción total fue superior en un 24 %. La zona C presentó otro comportamiento, lo que se atribuyó a una elevada inestabilidad del sulfato formado, ya que en los otros sólidos (Co-1A-HA y Co-10A-HA), no se observó este comportamiento. La zona

de regeneración (zona D) también fue distinta. Mientras que las muestras Co-1A-HA y Co-10A-HA presentaron una completa regeneración, es decir que en estas muestras el Co_3O_4 se modificó estructuralmente. Tanto en la Co-5N-HA como en la HT-MgAl de referencia fue difícil lograr la regeneración completa, lo que podría explicarse por la presencia de especies distintas que los sulfatos y además por su difícil reducción.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados de adsorción de SO_x de las muestras calcinadas a 600 °C. La adsorción total se incrementó en más del 50 % en todas las muestras. Por lo tanto, los óxidos de cobalto tienen una mayor capacidad de adsorción del oxígeno que los precursores del Co_3O_4 . La velocidad de adsorción en las muestras calcinadas es mayor en todos los casos comparada con la de las muestras sin calcinar. La capacidad de adsorción por mg de catalizador no se altera por el tratamiento térmico a 600 °C, sin embargo, la velocidad de adsorción se vio incrementada.

Tabla 4.6. Resultados de adsorción total y velocidad de reacción de muestras de cobalto calcinadas a 600 °C.

Muestra	Adsorción total		Vel. de adsorción*	
	%peso	mgSO ₃ /mg cat.	%SO ₃ /min	mgSO ₃ /min
Co-1A-HA	47	0.48	1.85	0.72
Co-10A-HA	46	0.46	1.58	0.88
Co-5N-HA	61	0.61	1.42	0.83

* A 15 minutos de iniciada la adsorción

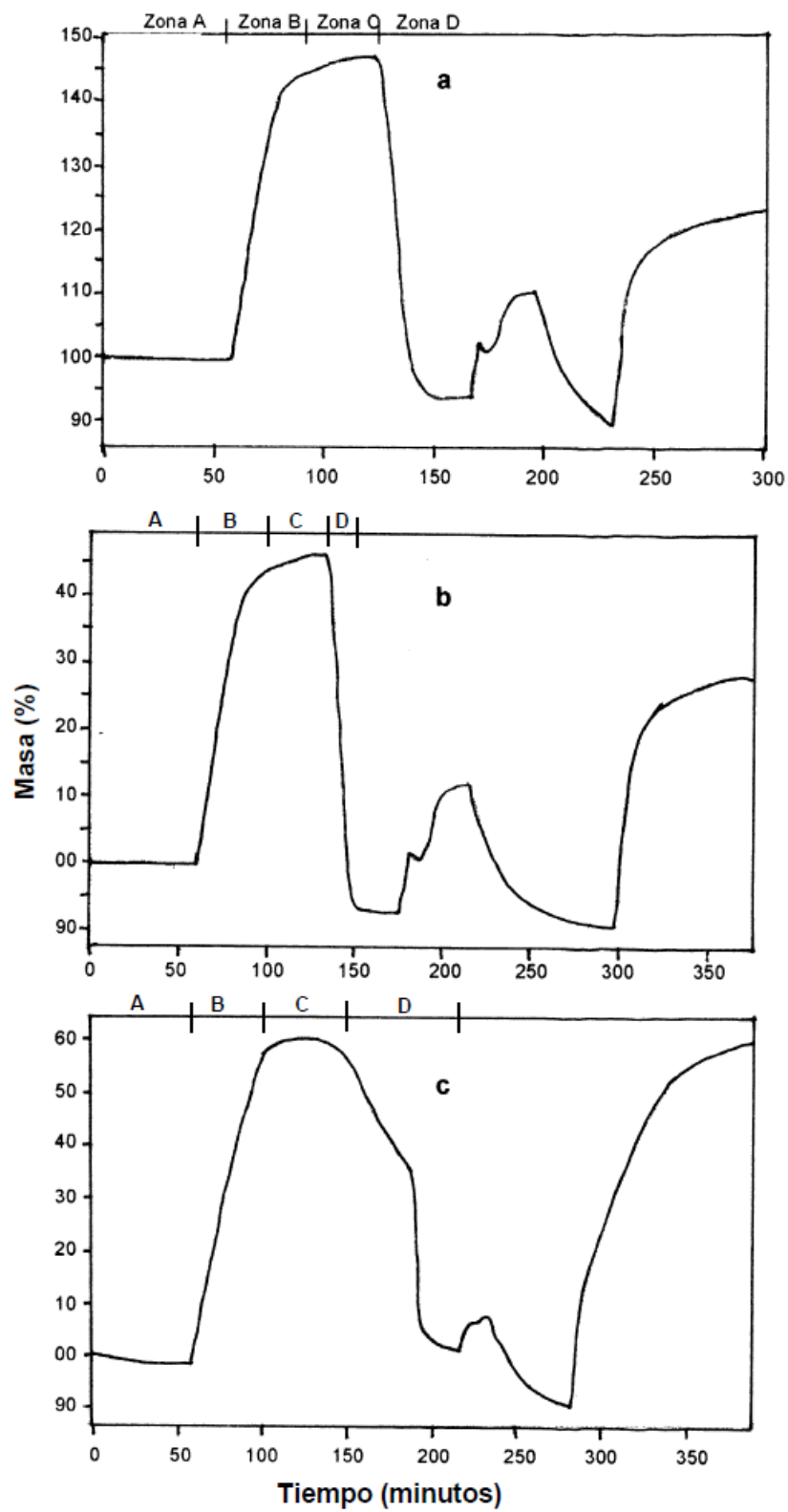


Figura 4.36 Perfiles de ATG de las muestras calcinadas a 600 °C: a) Co-1A-HA, b) Co-10A-HA y c) Co-5N-HA.

La regeneración de los catalizadores calcinados Co-1A-HA y Co-10A-HA fue del 100 %, mientras que la del Co-5N-HA resultó inferior que la de la muestra sin calcinar (41 %) como se muestra en la Tabla 4.7. La mayor velocidad de reducción se obtuvo con el catalizador Co-10A-HA, seguido del Co-1A-HA y la más baja con el Co-5N-HA. Esta tendencia fue similar a la de las muestras sin calcinar. La capacidad de adsorción (mg SO₃/min) se incrementó aproximadamente en un 50 % en todas las muestras al calcinarse. Debido a que en la muestra Co-5N-HA no se obtuvo un 100 % de regeneración a 550 °C, se incrementó la temperatura hasta 650 °C y con ello la capacidad de adsorción de SO₃ también se incrementó de manera significativa (de 0.24 a 550 °C hasta 1.25 a 650 °C).

Tabla 4.7. Resultados de la regeneración de los catalizadores de cobalto calcinados a 600 °C.

Muestra	% de regeneración a 550 °C	Velocidad de reducción*			
		550 °C		650 °C	
		%SO ₃ /min	mg SO ₃ /min	%SO ₃ /min	mg SO ₃ /min
Co-1A-HA	100	2.55	0.68	-	-
Co-10A-HA	100	2.91	1.0	-	-
Co-5N-HA	41	0.25	0.24	2.14	1.25

*A los primeros 15 minutos de reducción

4.1.7 Propiedades catalíticas en la descomposición del 2-butanol

La descomposición de los alcoholes es una reacción en paralelo que produce aldehídos y cetonas si se lleva a cabo la deshidrogenación, y alquenos si se lleva a cabo la deshidratación. La trayectoria de la reacción depende de la temperatura y del tipo de

catalizador utilizado. A temperaturas bajas (200 °C) se favorece la deshidratación y a temperaturas altas (300 a 400 °C) la deshidrogenación [101]. Se suele catalizar tanto por sitios ácidos como por sitios básicos y la selectividad está en función del tipo y de la fuerza de dichos sitios. El estudio se inició con la muestra de referencia (HT-MgAl) sin calcinar y calcinándola a diferentes temperaturas (200, 600 y 900 °C) obteniendo los perfiles de conversión del 2-butanol con respecto al tiempo a 200, 225, 250 y 275 °C de temperatura de reacción.

En la Figura 4.37 se grafican los valores de la conversión en función de la temperatura de reacción para el catalizador de referencia HT-MgAl sin calcinar y calcinado a 200, 600 y 900 °C. En el intervalo de 175 a 200 °C de reacción, todas las muestras presentaron los mismos niveles de conversión. Entre 225 y 275 °C, la conversión de la muestra sin calcinar se incrementó exponencialmente, mientras que en las muestras calcinadas se observó un ligero incremento lineal, resultando más activa la calcinada a 600 °C.

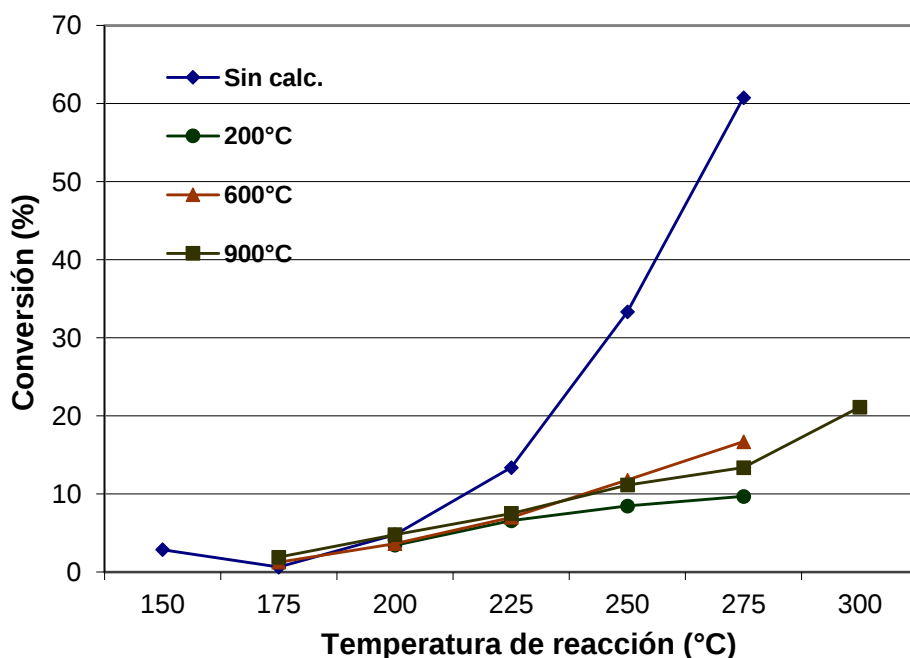


Figura 4.37 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión para el catalizador de referencia HT-MgAl calcinado a varias temperaturas.

En la Figura 4.38 se grafican los valores de la selectividad en función de la temperatura de calcinación del catalizador. En la muestra sin calcinar (a), la tendencia es hacia la producción de 1-buteno para todas las temperaturas de reacción. Es importante señalar que el catalizador conduce a la reacción primero hacia la deshidratación produciendo 2-buteno y posteriormente a la isomerización hacia 1-buteno, de acuerdo con el siguiente esquema:



Si la temperatura de calcinación es de 200 o 600 °C, el único producto obtenido es el 2-buteno, lo que se interpreta como la existencia de sitios activos similares, es decir que una temperatura de calcinación de 200 a 600 °C no altera la naturaleza de los sitios activos. A 900 °C, se reproduce el comportamiento de la muestra sin calcinar. Estos resultados se deben correlacionar con la acidez y la basicidad totales para estas temperaturas de calcinación.

En la Figura 4.39a se grafican los valores de las energías de activación para la muestra HT-MgAl. No se observó una tendencia definida de los valores calculados de la energía de activación con respecto a la temperatura de calcinación de los catalizadores. La actividad catalítica en esta reacción depende de la cantidad y de la naturaleza de los sitios ácidos y básicos disponibles en el catalizador, por lo que se supone que el mecanismo por el cual se lleva a cabo la deshidratación sigue un camino diferente en función de la temperatura de calcinación del catalizador. Esta hipótesis se podría confirmar con la selectividad obtenida para cada temperatura de calcinación de las muestras. Como se presenta en la Figura 4.40, la selectividad a los butenos se puede agrupar en dos zonas: la primera con la muestra fresca y la calcinada a 900 °C, ambas muestras tienen la misma tendencia, es decir domina la selectividad a 1-buteno (89% 1-buteno, 11% 2-buteno) y las

energías de activación reportadas en la Tabla 4.8 fueron de 18.842 y 9.348 Kcal/mol, lo cual indica que a pesar de las diferencias energéticas la trayectoria fue similar.

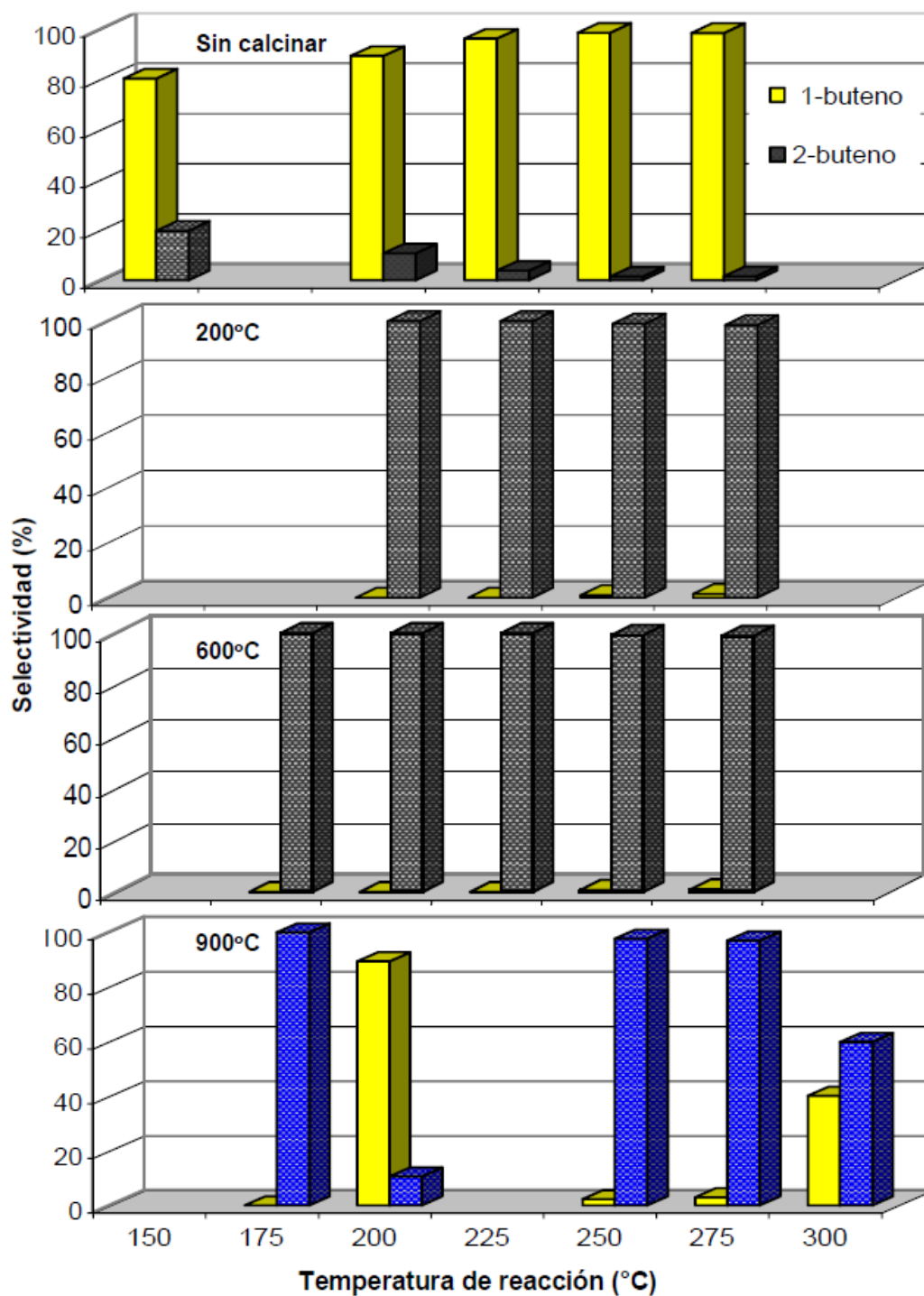


Figura 4.38 Selectividad a 1-buteno y 2-buteno del catalizador HT-MgAl a diferentes temperaturas de calcinación.

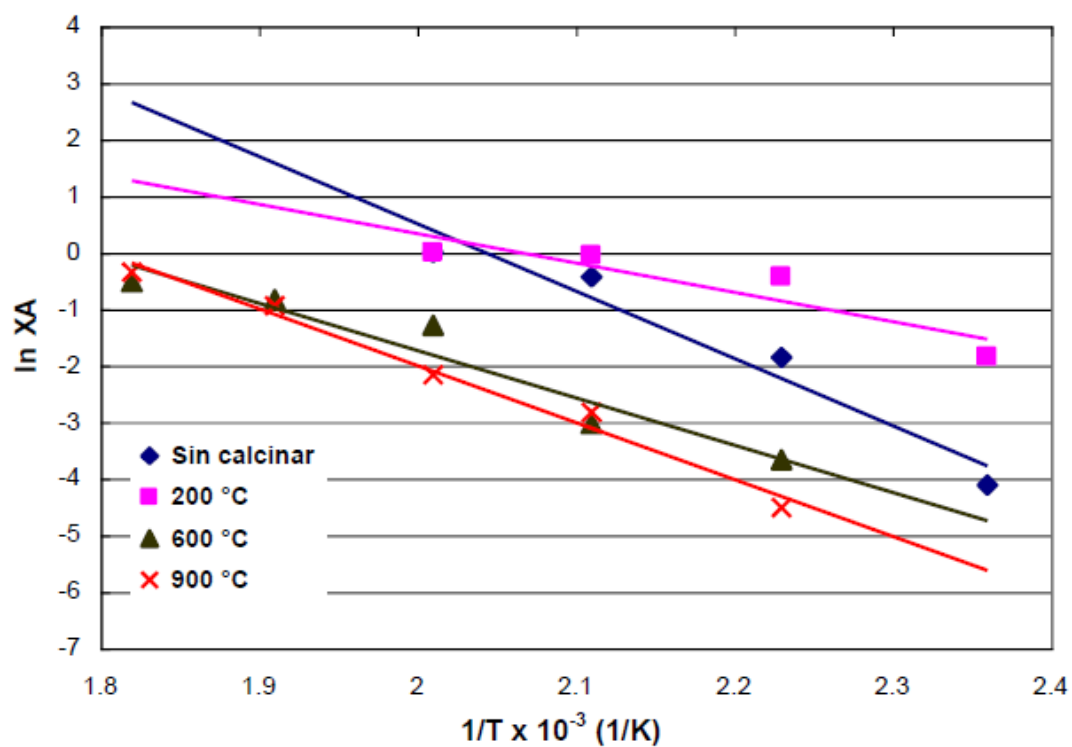
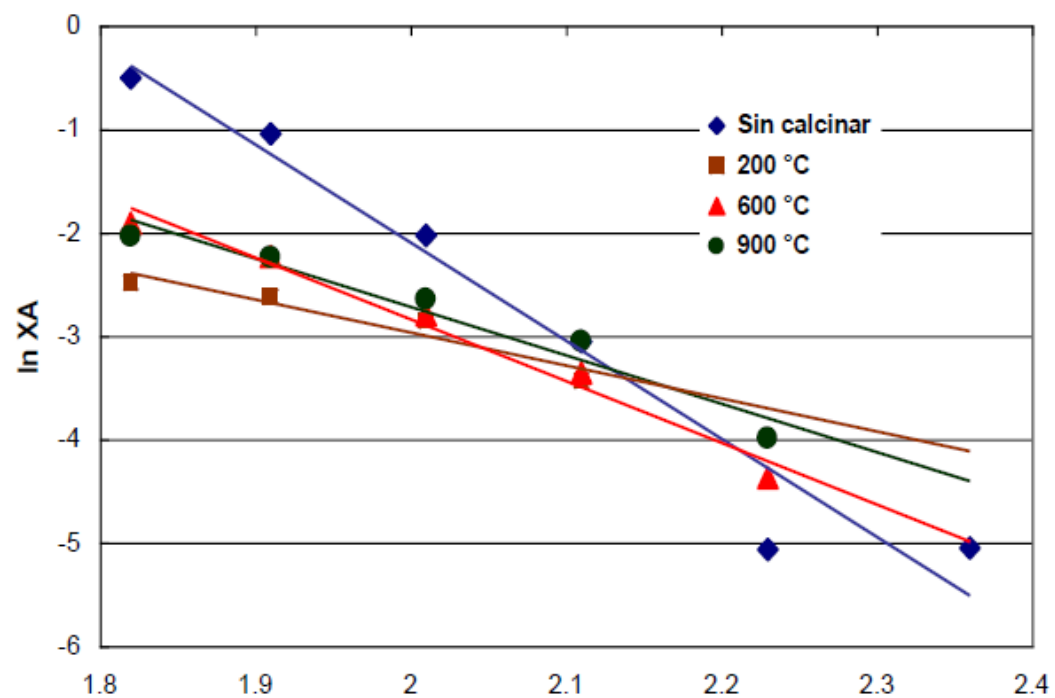


Figura 4.39 Efecto de la temperatura de calcinación sobre la energía de activación en los catalizadores a) HT-MgAl y b) Co-1A-HA.

La ruta termodinámica más favorable de la reacción es hacia la formación de 2-buteno, pero la presencia de diferentes tipos de sitios ácidos y básicos promueve la isomerización hacia 1-buteno. Una excepción a la ruta global:



se observó con las muestras calcinadas a 200 y 600 °C cuya selectividad fue 100% a 2-buteno. Así, la descomposición del 2-butanol, se puede explicar por el siguiente esquema:

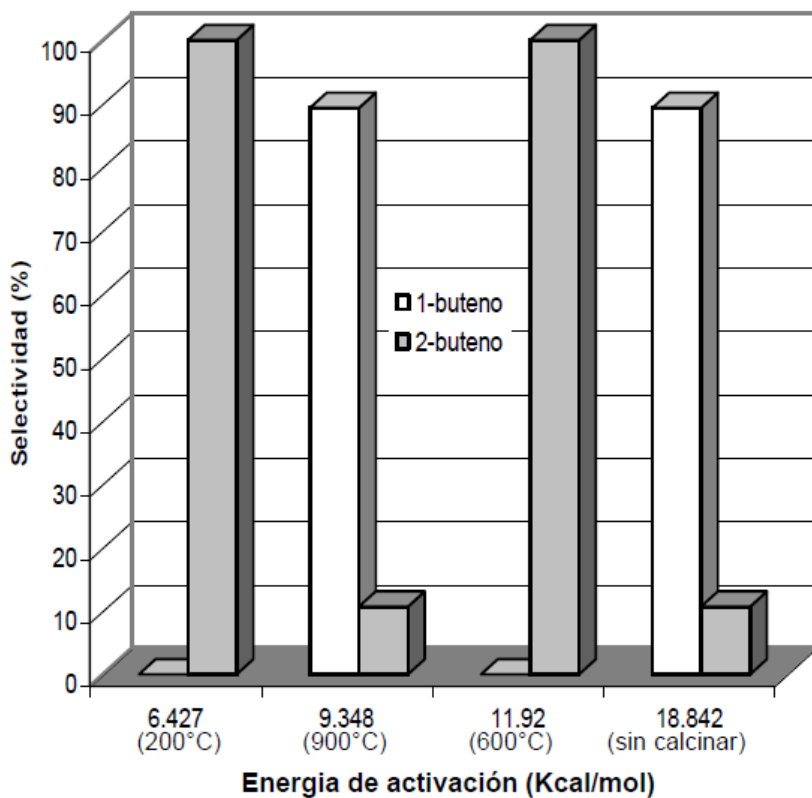
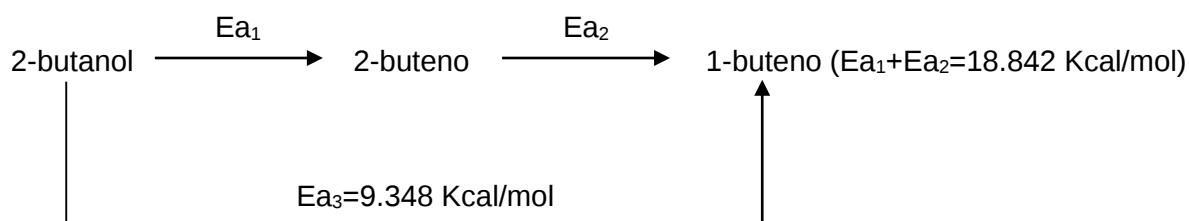


Figura 4.40 Efecto de la energía de activación sobre la selectividad de la muestra HT-MgAl.

En la Figura 4.41 se muestran los perfiles de conversión contra la temperatura de reacción del catalizador Co-1A-HA a diferentes temperaturas de calcinación. La mayor actividad se observó con la muestra calcinada a 200 °C. Con todas las muestras se observaron temperaturas diferentes para el aumento de la conversión. En la muestra fresca y en la calcinada a 200 °C, la actividad se presentó desde 150 °C. En las calcinadas a 600 y a 900 °C, sólo se activaron después de los 200 °C de temperatura. En efecto, la actividad no se relaciona linealmente con la cantidad total de sitios ácidos, sino con el tipo de acidez que se obtiene a cada temperatura de calcinación. A bajas temperaturas (25-200 °C) domina la acidez tipo Brönsted que favorece la deshidratación del 2-butanol. A temperaturas elevadas (600–900 °C) se tienen principalmente sitios ácidos tipo Lewis que catalizan la isomerización. Por tal motivo, la mayor conversión del 2-butanol se obtuvo con la muestra calcinada a 200 °C, mientras que la menor actividad se presentó a 900 °C y la selectividad fue hacia 1-buteno. La modificación de la cantidad de sitios ácidos y básicos sólo afectó la selectividad de la reacción como a continuación se muestra.

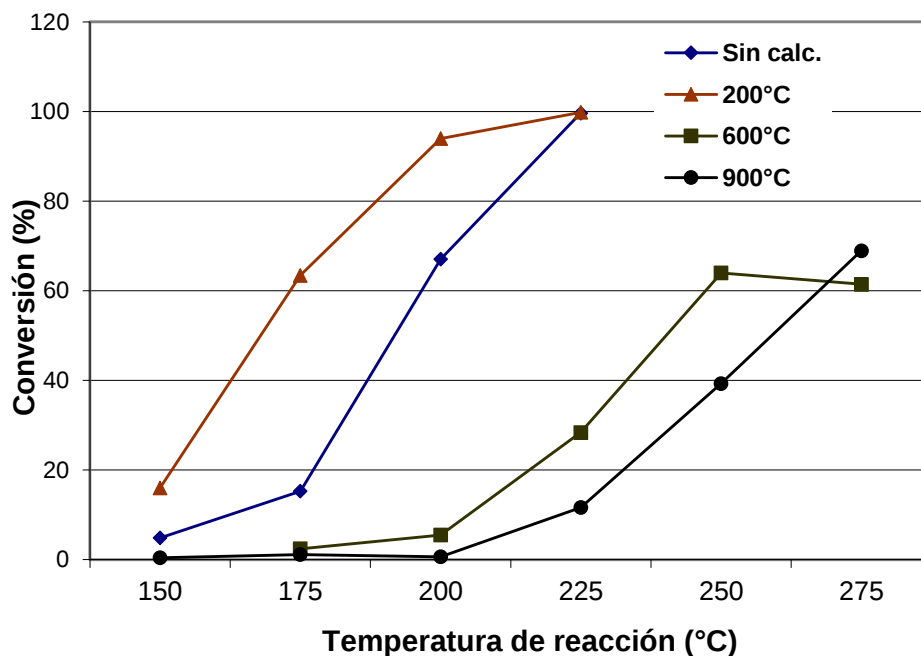


Figura 4.41 Perfiles de conversión del catalizador Co-1A-HA.

Tabla 4.8 Energías de activación de la muestra HT-MgAl a diferentes temperaturas de calcinación en la reacción de descomposición del 2-butanol.

Temperatura de calcinación (°C)	Energía de activación (Kcal/mol)
Sin calcinar	18.842
200	6.427
600	11.920
900	9.348

En la Figura 4.42 se presenta el efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad a 1-buteno y 2-buteno para diferentes temperaturas de calcinación del catalizador Co-1A-HA. A todas las temperaturas de calcinación de las muestras estudiadas, se observó sólo 2-buteno a 150 °C, la selectividad tiende a invertirse después de 200 °C. La muestra calcinada a 600 °C presentó un comportamiento que difiere sutilmente de las otras, ya que hasta 275 °C de reacción la selectividad se mantuvo prácticamente en la misma proporción para los dos isómeros. Esto encaja perfectamente con las propiedades ácido-básicas superiores que presenta esta muestra calcinada a 600 °C.

En la Figura 4.39 y la Tabla 4.9 se presentan los resultados de energías de activación en función de la temperatura de calcinación de la hidrotalcita de cobalto (Co-1A-HA). Las energías de activación de la muestra fresca, y de la calcinada a 900 °C fueron similares, por lo que se esperaría el mismo comportamiento en la selectividad. Sin embargo, analizando la selectividad a una temperatura de reacción constante (200 °C) (Figura 4.43) la selectividad de la muestra fresca fue de 64 % a 1-buteno y 34 % a 2-buteno. Con la muestra calcinada el resultado fue 87 % a 1-buteno y 13 % a 2-buteno. La energía de activación es igual en las dos temperaturas (fresca, y calcinada a 900 °C) debido a que se sigue un mecanismo similar en ambos casos, esto es, los sitios Brönsted (muestra fresca)

deshidratan hacia 2-buteno e isomerizan hacia 1-buteno. La muestra calcinada a 900 °C contiene mayoritariamente sitios Lewis, por lo tanto favorece la isomerización del 2-buteno de tal forma que la proporción de 1-buteno/2-buteno es mayor que con la muestra fresca.

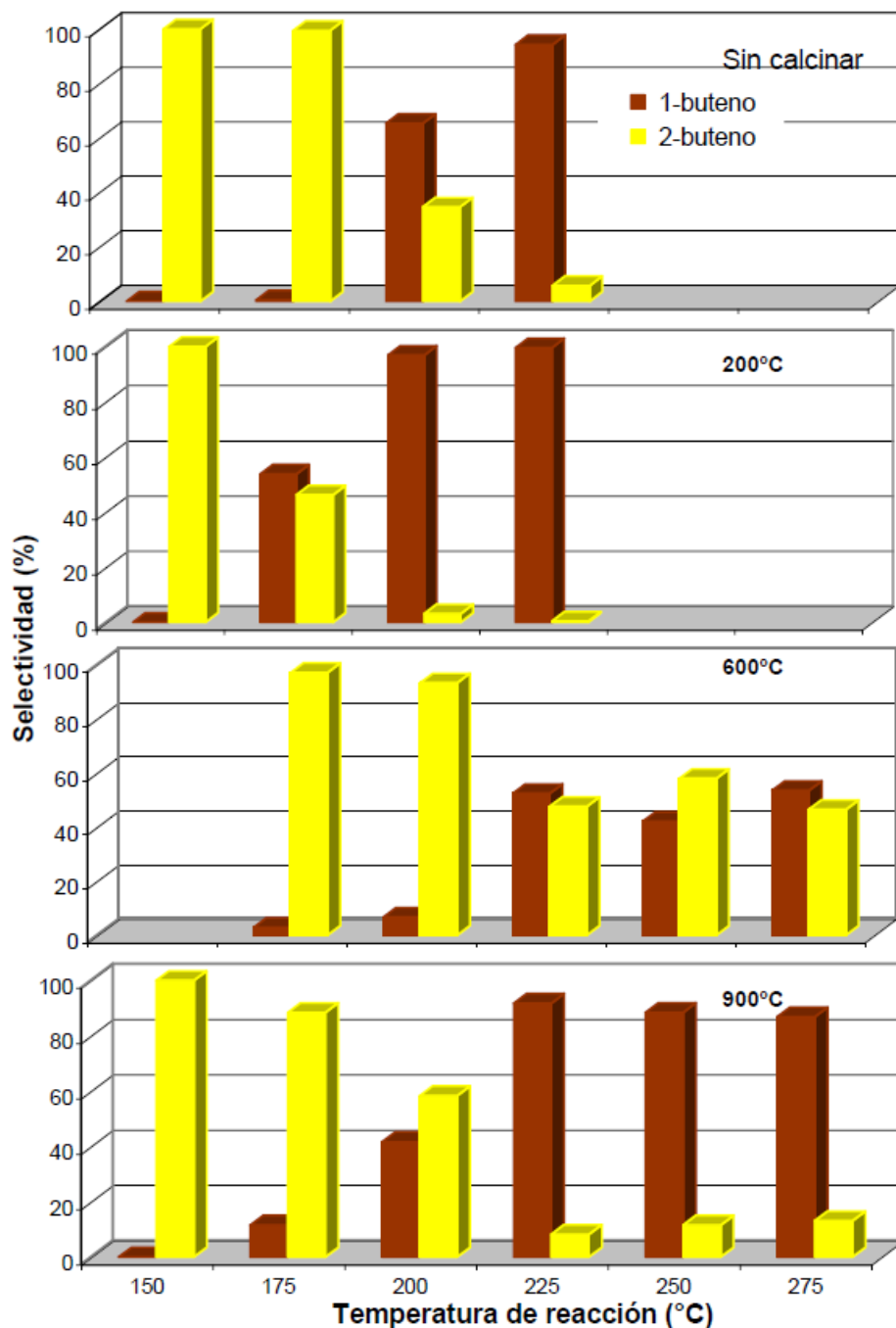


Figura 4.42 Selectividad a 1-buteno y 2-buteno de la muestra Co-1A-HA a diferentes temperaturas de calcinación.

En las muestras calcinadas a 200 °C ($E_a=10.165$ Kcal/mol) y a 600 °C (16.730 Kcal/mol), se presentó otro comportamiento. La selectividad de la muestra calcinada a 200 °C fue mayor de 90 % a 1-buteno, mientras que en la muestra calcinada a 600 °C la selectividad también fue mayor del 90 % pero a 2-buteno.

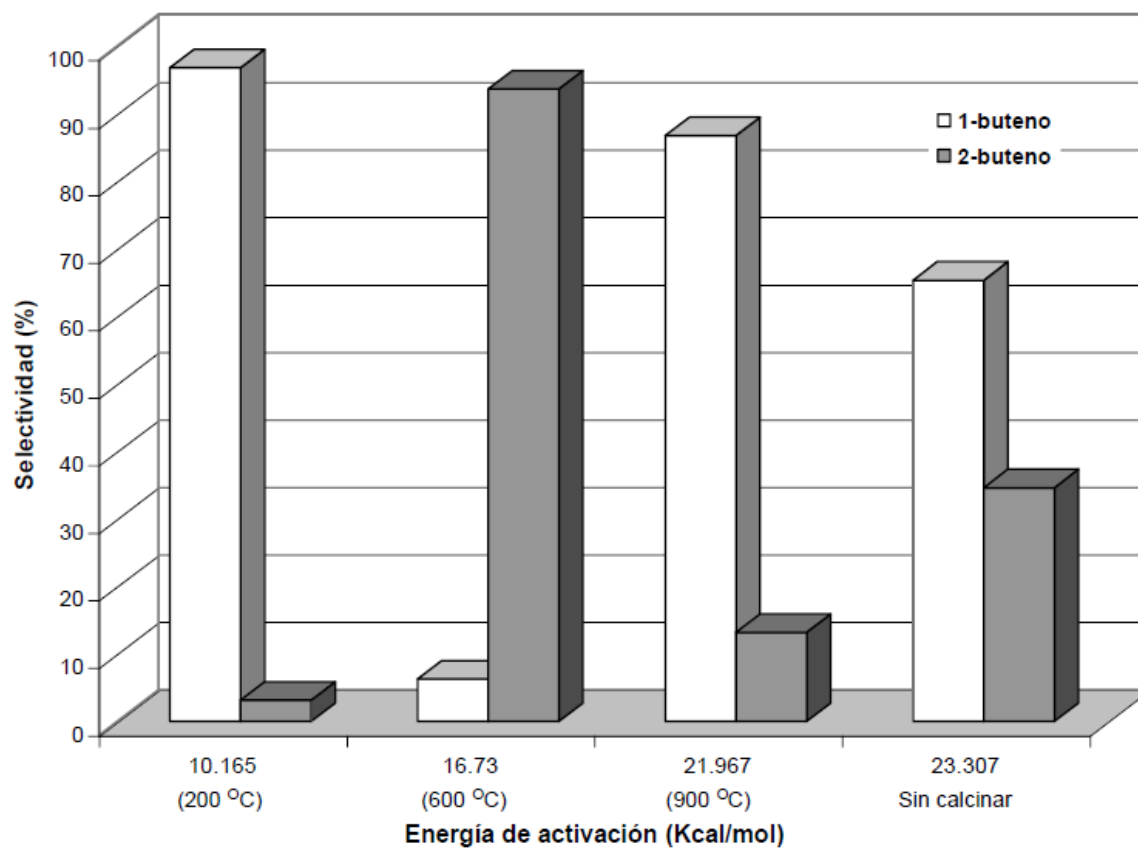


Figura 4.43 Selectividades de la muestra Co-1A-HA a diferentes temperaturas de calcinación tomadas a una misma temperatura de reacción (200 °C).

Tabla 4.9. Energías de activación de la muestra Co-1A-HA a diferentes temperaturas de calcinación en la reacción de descomposición del 2-butanol.

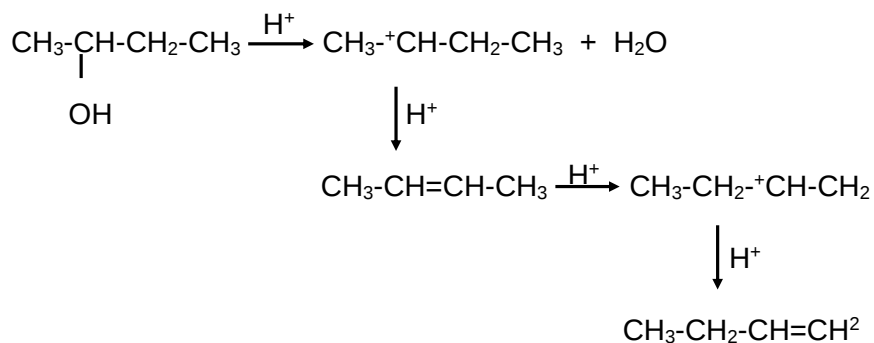
Temperatura de calcinación (°C)	Energía de activación (Kcal/mol)
Sin calcinar	23.307
200	10.165
600	16.730
900	21.967

En la Figura 4.44 se presentan los perfiles de conversión contra tiempo de reacción de las muestras sin calcinar. La HT-MgAl no presentó desactivación hasta los 125 minutos de reacción. Posteriormente se desactivó completamente y se mantuvo constante hasta 225 minutos. La hidrotalcita de cobalto mostró mayor actividad que la primera con dos etapas de desactivación, una entre 60 y 90 minutos en la cual la conversión pasó de 24 a 19 % y la otra entre 160 y 175 minutos con una pérdida significativa en la conversión. En general, los dos perfiles de desactivación son similares. La drástica desactivación de las dos muestras se atribuyó a la formación de coque, esto se comprobó ya que el color original de las muestras cambió de blanco y de verde hasta negro en ambos casos. Además, las olefinas en presencia de sitios ácidos o básicos promueven las reacciones de oligomerización y coquización aún a bajas temperaturas causando un envenenamiento súbito del catalizador [102].

Las constantes de desactivación fueron similares para la hidrotalcita de referencia como para la de cobalto ($1.38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ y $1.55 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ respectivamente), lo que se interpretó como mecanismos de desactivación promovidos por sitios básicos y por sitios ácidos.

En la Figura 4.45 se presentan las selectividades iniciales y a 3 horas de reacción de las muestras sin calcinar. La selectividad inicial de la HT-MgAl fue de 100 % a 2-buteno y al cabo de tres horas se mantuvo constante. Anteriormente, se mencionó que la deshidratación del 2-butanol puede producir los isómeros 1-buteno y 2-buteno ya que con el paso del tiempo de reacción no se lleva a cabo la transposición del doble enlace. Por lo tanto, el tipo de sitios responsables de la deshidratación no cambia, aunque su número disminuya significativamente. En el caso de la hidrotalcita Co-1A-HA a $t=0$, la selectividad fue de 84 % a 2-buteno y de 16 % a 1-buteno. Después de tres horas de reacción, la selectividad se invierte y se obtiene un 100 % de 1-buteno, es decir, que tanto la cantidad como el tipo de sitios activos se modifican con el tiempo. Al incrementar el tiempo de reacción se tiene una superficie catalítica en la que interaccionan tanto el 2-butanol como los productos formados (1 y 2- butenos) de tal manera que los sitios reestructurados isomerizan el 2-buteno hacia 1-buteno.

La energía de activación de los dos catalizadores en estudio en función de la temperatura de calcinación (desde temperatura ambiente hasta 900 °C) se muestra en la Figura 4.46. Con la HT-MgAl, la energía de activación fue inferior, aproximadamente un 20 % en las tres primeras temperaturas de calcinación. A 900 °C, se dispara esta diferencia, aproximadamente 50 %. El mecanismo de la descomposición del 2-butanol se puede expresar de la siguiente manera:



Sin embargo los cambios en selectividad se deben a la proporción de sitios ácidos y básicos de cada material. En el caso de la hidrotalcita de cobalto (Co-1A-HA) a las diferentes temperaturas de calcinación, la proporción fue siempre mucho mayor que la hidrotalcita Mg-Al (HT-MgAl), por tal motivo el producto principal fue el 1-buteno, excepto a 600°C. Con la de Mg-Al, la relación fue entre 15 y 18 veces menor comparada con la de Co, y la selectividad no tuvo una tendencia definida. La interpretación se podría hacer en función del tipo de sitios ácidos, ya que en la muestra de mayor acidez (temperatura ambiente) se obtuvo 1-buteno y en la de menor acidez (Temp. de calcinación 200°C) se obtuvo 2-buteno. El análisis de los resultados de selectividad (a una temperatura de calcinación constante, 200 °C) confirma lo anterior.

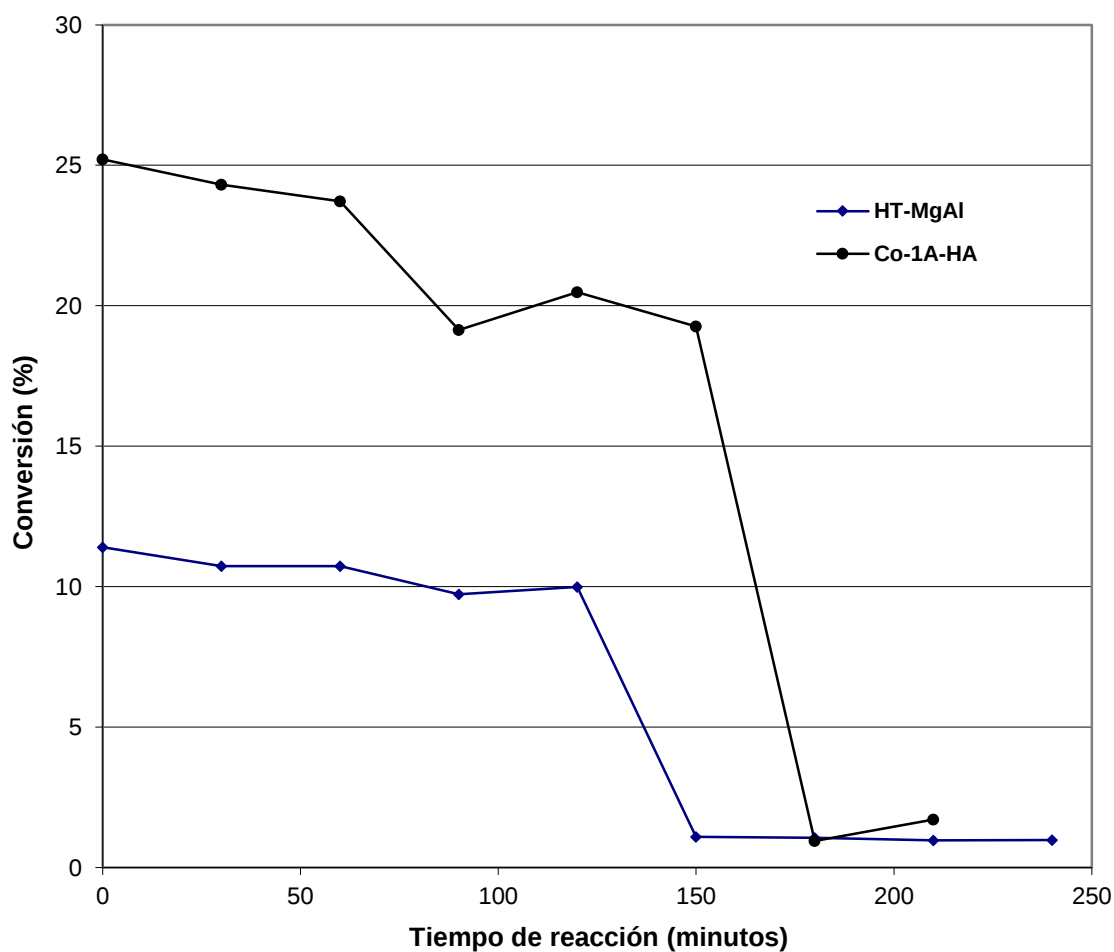


Figura 4.44 Perfiles de conversión en función del tiempo de reacción de las muestras sin calcinar.

De acuerdo con la tendencia de la curva de la energía de activación contra la temperatura de calcinación, con elevada E_a , se obtiene una mezcla de 1-buteno (88 %) y 2-buteno (12 %) que se transforma en 100 % al 2-buteno con el mínimo de E_a (T_{calc} . 200 °C). Si la temperatura de calcinación sube a 600 °C no hay cambio, pero a 900 °C domina el 1-buteno, con una proporción similar a la que se obtiene con la muestra fresca. Con la hidrotalcita de cobalto, también se observaron cambios en la selectividad, cambios que siguieron una trayectoria distinta a los de la HT-MgAl, en efecto, la muestra fresca produjo una mezcla (64 % 1-buteno + 36 % 2-buteno). A 200 °C se favorece la formación de 1-buteno (99 %). A 600 °C el proceso se invierte (36 % 1-buteno y 64 % 2-buteno). A 900 °C no hay un cambio significativo en la proporción de isómeros.

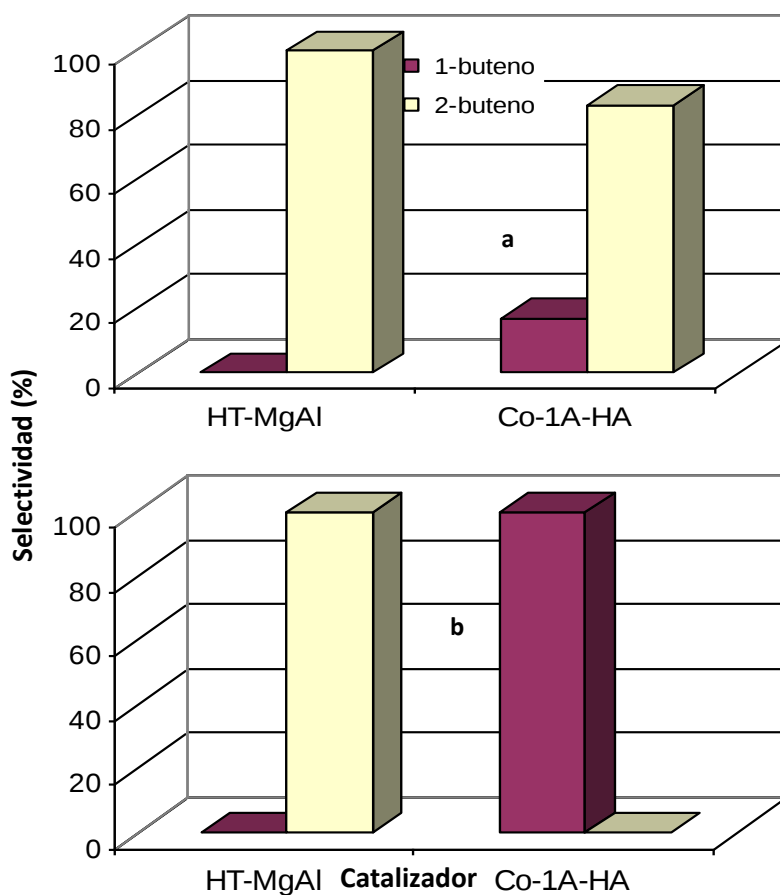


Figura 4.45 Selectividad: a) inicial y b) a tres horas de reacción de los catalizadores sin calcinar.

En la Tabla 4.10 se muestra un resumen de los resultados de la conversión del 2-butanol. La HT-MgAl fresca y la hidrotalcita de cobalto (Co-1A-HA) calcinada a 600 °C presentaron los valores más altos de acidez (4 y 3.3×10^{20} sitios/g) respectivamente, tanto la conversión como la selectividad fueron similares.

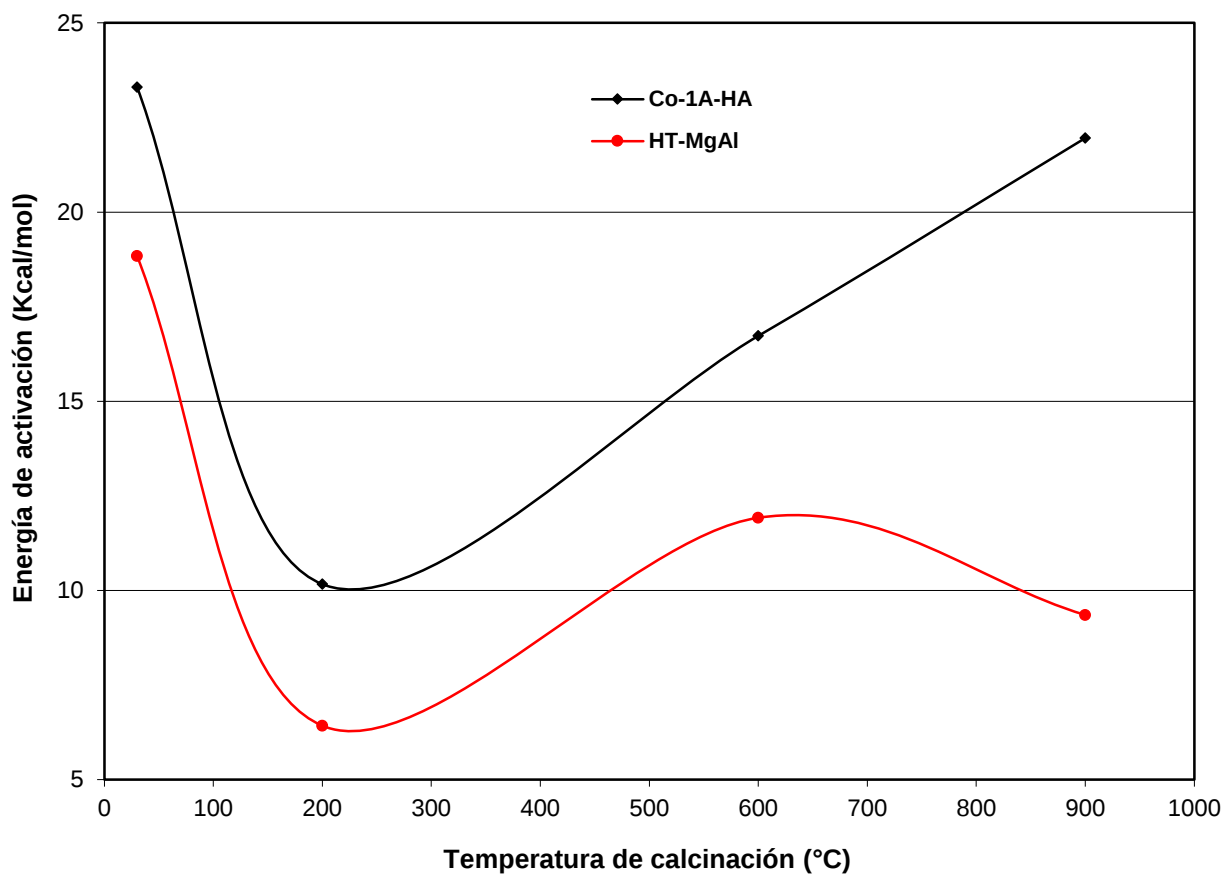


Figura 4.46 Energías de activación de los catalizadores en función de la temperatura de calcinación.

Tabla 4.10 Resumen de resultados en la descomposición del 2-butanol.

Temp. Calc.	HT-MgAl (referencia)				Co-1A-HA			
	amb.	200 °C	600 °C	900 °C	amb.	200 °C	600 °C	900 °C
Acidez x 10 ⁻²⁰ (# sitios/g.cat.)	4	0.73	1.7	-	0.45	0.82	3.3	0.47
Basicidad x 10 ⁻²⁰ (# sitios/g.cat.)	1.06	0.039	1.4	-	0.01	0.01	0.18	0.03
Conversión (% mol)	6	5	5	5	65	93	5	1
S (%mol)								
1-buteno	88	0	0	86	64	94	90	40
2-buteno	12	100	100	14	36	6	10	60
Ea (Kcal/mol)	18.842	6.427	11.920	9.348	23.307	10.165	16.730	21.967

Temperatura de reacción = 200 °C

4.2 Compuestos monometálicos tipo hidrotalcita de manganeso

Tomando como referencia los estudios realizados en el capítulo 4.1 de los materiales de cobalto, se realizó la serie de experimentos relativos al manganeso con el fin de estudiar el efecto de las distintas variables reportadas en la Tabla 3.3.

En este capítulo comprobaremos que en la mayoría de los experimentos realizados se obtuvo de manera directa y prácticamente a temperatura ambiente un óxido de manganeso considerado de gran importancia por sus aplicaciones en catálisis. Se trata del Mn₃O₄ (Mn²⁺Mn₂³⁺ O₄) con estructura espinela y también conocido por el nombre del mineral hausmannita. En este compuesto, el Mn²⁺ ocupa las posiciones tetraédricas y el Mn³⁺ los

correspondientes sitios octaédricos. El manganeso presenta varios estados de oxidación (2+, 3+, 4+ y 7+) lo que lo hace útil como catalizador en reacciones de oxidación de monóxido de carbono, etileno, amoníaco y óxido nítrico entre otras [103]. Los óxidos (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO) con frecuencia se obtienen por calcinación a altas temperaturas. Los cationes Mn^{2+} presentan una fuerte resistencia tanto a la oxidación como a la reducción atribuida al efecto de la configuración simétrica d^5 el cual dificulta la síntesis de los óxidos específicos [104]. Stobbe *et al.* [96] sintetizaron el Mn_3O_4 según dos métodos, por un lado, precipitando una solución acuosa de nitrato de manganeso (II) con hidróxido de amonio en atmósfera de nitrógeno. En este procedimiento el tratamiento se hizo a 130 °C y se obtuvo una elevada área superficial. En cambio, cuando se usó la descomposición térmica del carbonato de manganeso (II) a 1000 °C en atmósfera de aire, el Mn_3O_4 presentó una baja área superficial. Baldi *et al.* [105] sintetizaron el mismo óxido de manganeso partiendo del acetato de manganeso (II) y obtuvieron un sólido con una área superficial de 24 m^2/g . En este caso el acetato de manganeso se calcinó a 500 °C.

La síntesis del óxido de manganeso nanocristalino se ha estudiado mediante la técnica de condensación de gas, seguida de un calentamiento entre 200 y 600 °C. La espinela se obtuvo en el intervalo de 200 a 300 °C (40-11 m^2/g) [106]. El Mn_3O_4 nanocristalino también se ha preparado por un método solvotérmico a temperatura baja (80-100 °C) usando KMnO_4 en exceso de alcohol. De acuerdo con los resultados reportados, el KMnO_4 se redujo directamente a Mn_3O_4 [107]. Bajo un procedimiento de síntesis similar a este trabajo de tesis, en el intento por obtener compuestos monometálicos tipo hidrotalcita, se observó Co_3O_4 [87]. La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente con un tiempo de irradiación de microondas de 1 minuto en la etapa de cristalización.

4.2.1 Efecto de las variables de síntesis

4.2.1.1 Efecto del tiempo de cristalización (irradiación de microondas)

Se procedió al estudio exploratorio del tiempo de irradiación de microondas (0, 0.5, 1 y 10 minutos), utilizando como agente precipitante NH_4OH en atmósfera de aire. Se estudiaron los extremos del intervalo de tiempo de irradiación de microondas, tiempo ya estudiado en el caso de los materiales de cobalto. Se prepararon dos muestras con 0 y 0.5 minutos de irradiación de microondas cuyos patrones de difracción de rayos X se presentan en la Figura 4.47. Todas las muestras presentaron difractogramas similares en los cuales la alta cristalinidad es evidente. Se obtuvo la fase Mn_3O_4 (JCPDS 24-0734) también conocida como hausmannite. Al parecer no hubo ningún efecto del tiempo de irradiación de microondas debido a que el oxígeno del aire en la etapa de precipitación fue capaz por sí solo de oxidar el Mn^{2+} en las cantidades requeridas para formar el Mn_3O_4 . La explicación de la facilidad de oxidación del Mn^{2+} para formar Mn_3O_4 en comparación con la transformación del Co^{2+} hacia Co_3O_4 es por los valores del potencial redox de las dos semiceldas, que en la primera es de 1.51 y en la segunda de 1.92 V.

4.2.1.2 Efecto del agente precipitante

Nuevamente, como en el caso del cobalto se estudió el agente precipitante en las muestras de manganeso ya que ambos metales presentan diferencias en cuanto a su naturaleza química. En particular, se estudió el efecto de utilizar NaOH (muestras Mn-1N-HS y Mn-15N-HS) en lugar de NH_4OH (muestras Mn-5N-HA, Mn-15N-HA y Mn-25N-HA), Tabla 3.3, ambas series en atmósfera de nitrógeno. En la Figura 4.48 se muestran los patrones de difracción. El principal compuesto en todos los casos fue el Mn_3O_4 con picos intensos y bien definidos. En las muestras preparadas con hidróxido de sodio se observa un pico en $2\theta=19.2^\circ$ correspondiente a la fase MnO . La intensidad de las reflexiones correspondientes a la fase

tipo espinela Mn_3O_4 aumentó proporcionalmente con el tiempo de irradiación de microondas. En las muestras preparadas con NH_4OH , además de la hausmannite, con 5 minutos de irradiación de microondas, se detectó una pequeña cantidad de hydrohausmannite (JCPDS 12-0252). Con 15 y 25 minutos de irradiación el pequeño pico en $2\theta=19^\circ$ desapareció debido a la transformación de esta fase por efecto de una elevación en la temperatura ($\sim 100^\circ\text{C}$). La cristalinidad del Mn_3O_4 mejoró ligeramente con el tiempo de irradiación.

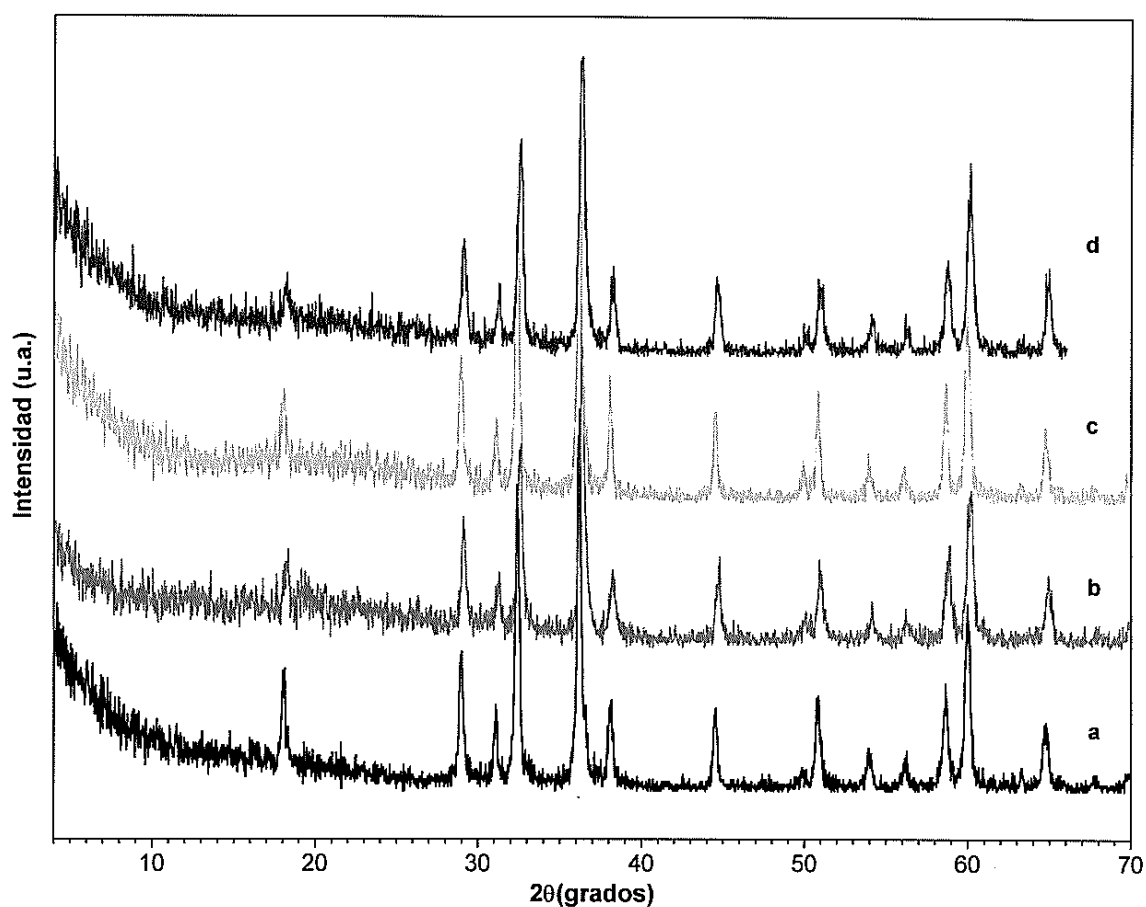


Figura 4.47 Efecto del tiempo de irradiación de microondas: a) Mn-0A-HA, b) Mn-0.5A-HA, c) Mn-1A-HA y d) Mn-10A-HA. Todas las muestras presentan la estructura espinela Mn_3O_4 .

Las diferencias en la composición se deben principalmente al efecto del agente precipitante, en efecto, el NaOH es una base fuerte y el intervalo de pH de síntesis fue de 13 al inicio y de 12.6 al final de la preparación, mientras que cuando se utilizó NH_4OH la variación fue de 11.0 a 9.7. Esta diferencia entre las dos preparaciones podría explicar la formación del MnO con NaOH y de la hidrohausmannita con NH_4OH . sólo en la muestra con 5 minutos de microondas (agente precipitante NH_4OH) se observaron trazas de hidrohausmannita pero al incrementar el tiempo de irradiación se obtuvo Mn_3O_4 puro. Debido a la inestabilidad de la hidrohausmannita las microondas deshidratan el compuesto transformándolo en Mn_3O_4 . Por lo tanto el número de radicales OH^- durante la síntesis es una de las variables determinantes que deben considerarse para obtener compuestos puros.

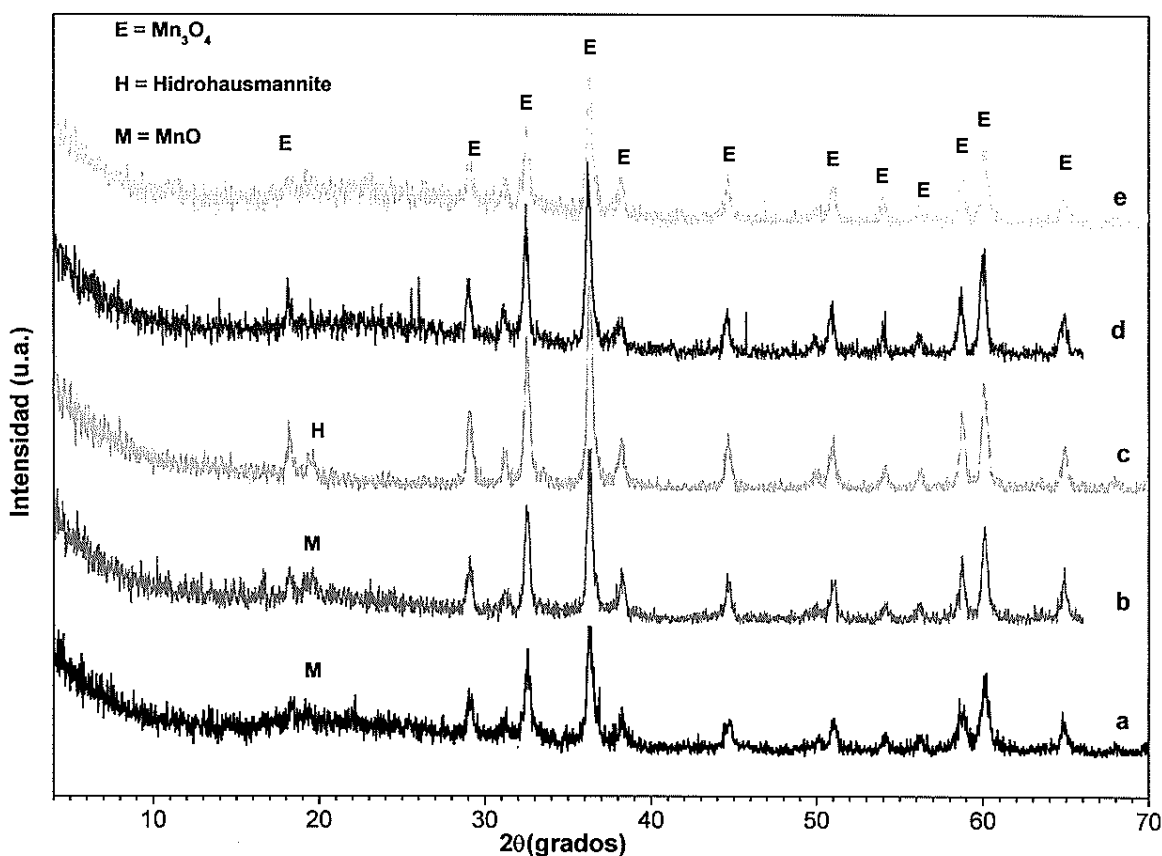


Figura 4.48 Efecto del agente precipitante, NaOH: a) Mn-1N-HS y b) Mn-15N-HS; NH_4OH : c) Mn-5N-HA, d) Mn-15N-HA y e) Mn-25N-HA.

4.2.1.3 Efecto de la atmósfera de síntesis

Se utilizó atmósfera de aire (oxidante) y atmósfera de nitrógeno (inerte). En las Figuras 4.47 y 4.48 se presentan los patrones de difracción de ambas series de muestras. En un punto intermedio se sintetizaron otras muestras empleando solo el O_2 disuelto en la fase líquida, Figura 4.49. Como ya se ha dicho, en la primera serie, utilizando aire, se obtuvo en los tres casos la espinela Mn_3O_4 sin ningún efecto de la irradiación de microondas en el crecimiento de los cristales.

En la segunda serie (Mn-5N-HA, Mn-15N-HA y Mn-25N-HA) se detectó un bajo porcentaje de hidrohausmannite en las dos primeras muestras. En las dos preparaciones a atmósfera de aire estático el comportamiento fue el mismo que en el caso de la primera serie, es decir, no hubo efecto de la irradiación con microondas y la fase obtenida presenta una cristalinidad bien definida. Esto es, el oxígeno presente durante la síntesis permite la oxidación requerida para formar la espinela pura. Cuando se utiliza N_2 , no se lleva a cabo la oxidación completa y se obtiene hidrohausmannita como subproducto, lo que confirma que este precursor oxi-hidróxido de manganeso es más estable en N_2 que en O_2 .

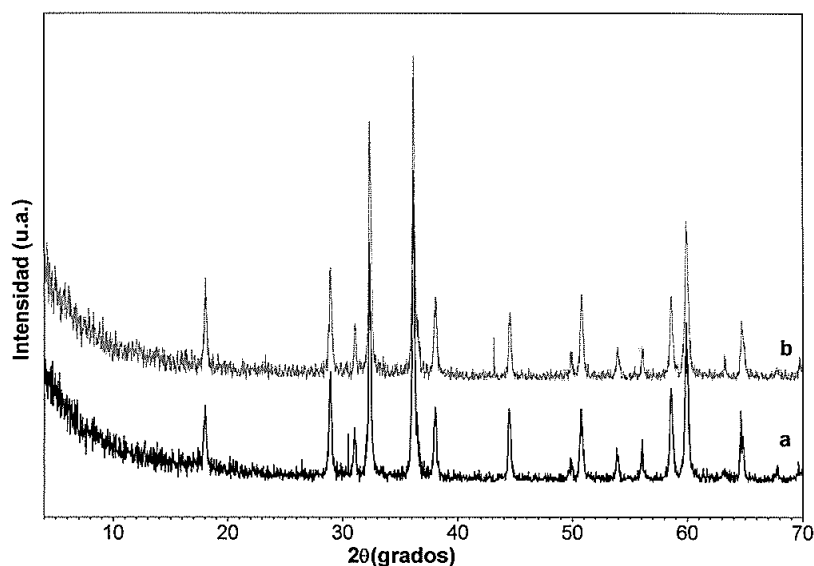


Figura 4.49 Patrones de difracción de rayos - X de las muestras sintetizadas en aire estático:
a) Mn-0-HA y b) Mn-1-HA.

Por espectroscopía infrarroja se estudió la estructura molecular de tres de las muestras. En la Figura 4.50 se comparan los espectros de las tres muestras sintetizadas en atmósferas diferentes. Las asignaciones de banda, se compararon con las absorciones típicas de la hausmannita pura. Los espectros mostraron bandas similares a 621, 511 y 412 cm^{-1} . Sólo la muestra en atmósfera de nitrógeno (Mn-1N-HA-SL, sin lavar) presentó bandas adicionales a 1066 y 946 cm^{-1} las cuales son características de los complejos de amonio. El espectro FIR (Figura 4.51) presenta también las bandas características de la espinela Mn_3O_4 observadas a 244, 164 y 124 cm^{-1} . Todas las vibraciones Mn-O presentes en todos los espectros de IR concuerdan con los resultados obtenidos por Lutz *et al.* [108]. Por espectroscopía Raman de la muestra Mn-1A-HA se registró una banda a 654 cm^{-1} característica del Mn_3O_4 [109]. Ver Figura 4.52.

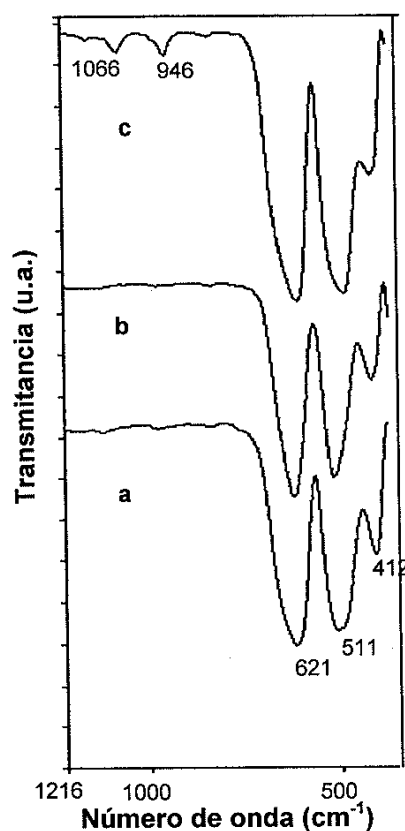


Figura 4.50 Efecto de la atmósfera de síntesis a) Mn-1A-HA, b) Mn-1-HA y c) Mn-1N-HA-SL.

Con este estudio y la difracción de rayos X podemos concluir que si el objetivo es obtener materiales puros de interés como lo es el Mn_3O_4 , es necesario trabajar en atmósfera de aire ya que sólo en esta muestra no se detectaron subproductos.

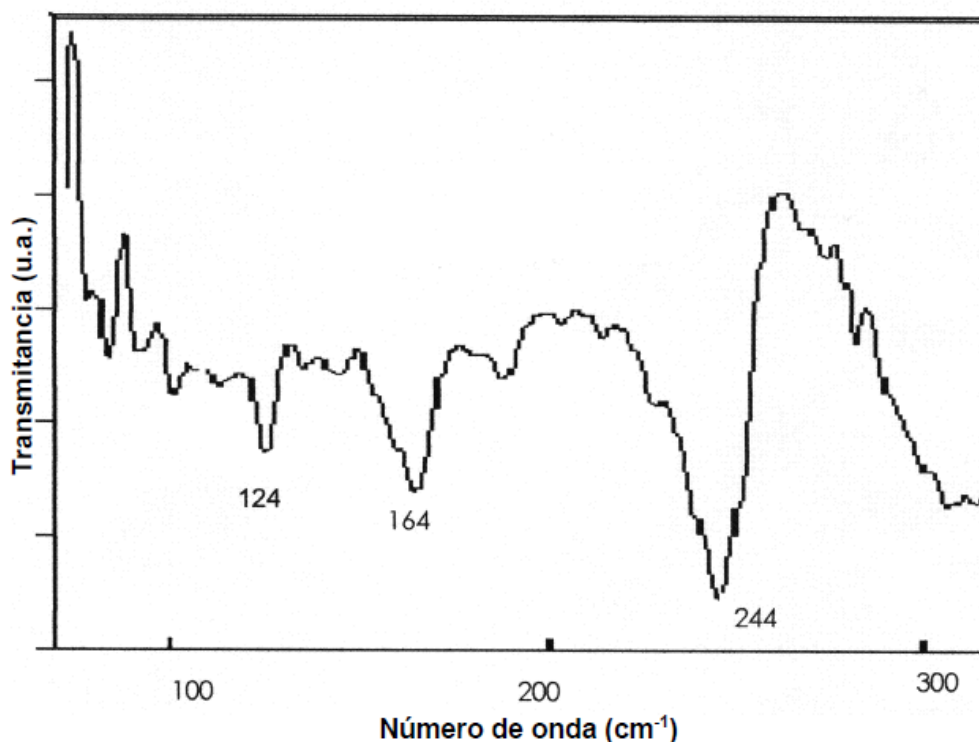


Figura 4.51 Espectro FIR de la muestra Mn-1A-HA.

4.2.1.4 Efecto de la concentración de amoníaco

Se varió la concentración de NH_4OH (0.05 y 0.25M) manteniendo constante la concentración de manganeso en 1 M. En la Figura 4.53 se presentan los difractogramas obtenidos. Comparando las tres muestras (incluyendo la Mn-1A-HA con 0.5 M de NH_4OH de la Figura 4.47) en todos los casos se observa la fase espinela Mn_3O_4 bien cristalizada. A medida que se incrementa la concentración de OH prácticamente no se observan

diferencias en cuanto al crecimiento de los cristales. Lo anterior puede explicarse por una mayor facilidad del manganeso para oxidarse aún en condiciones deficientes de OH. Es decir, el oxígeno del aire utilizado en la síntesis es un oxidante capaz de llevar una parte del Mn^{2+} a un estado de oxidación más estable en la fase tipo espinela Mn_3O_4 .

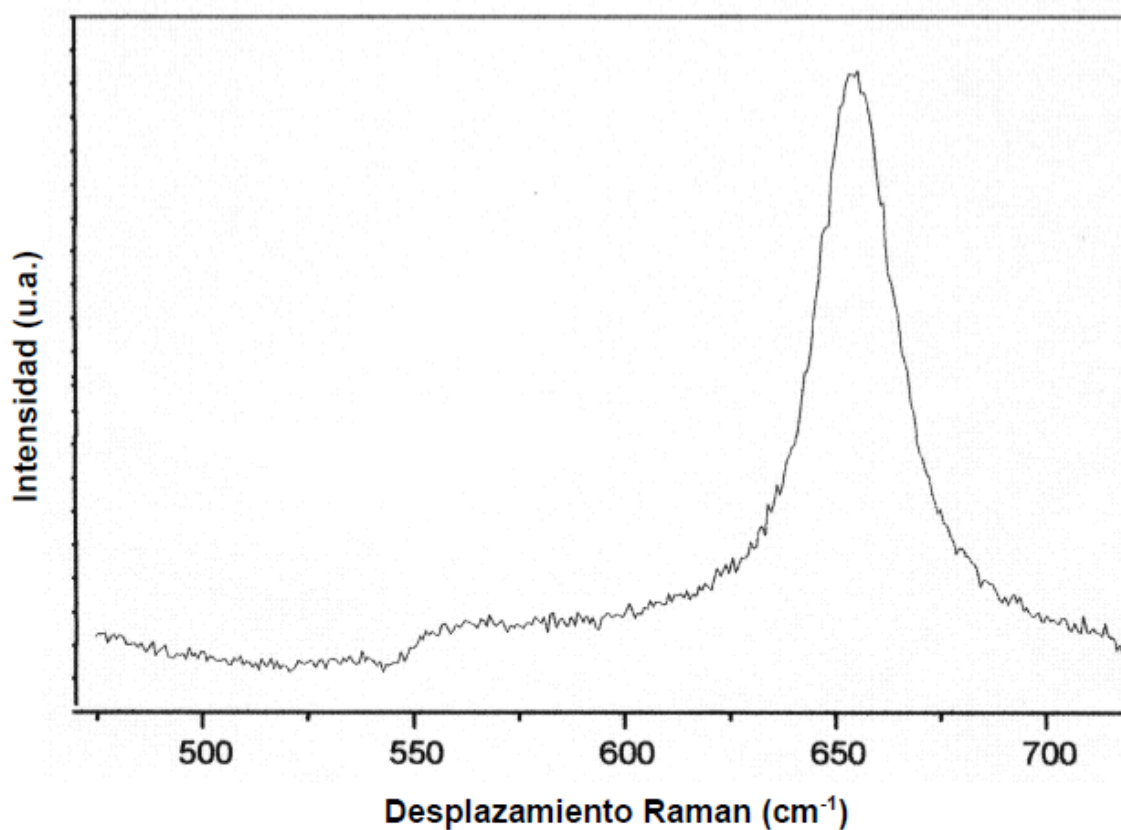


Figura 4.52 Espectroscopía Raman de la muestra Mn-1A-HA.

4.2.1.5 Esquema de reacciones en la síntesis

De acuerdo con los cambios de color durante la síntesis y de los resultados de caracterización discutidos, se propuso el siguiente esquema:



Al comienzo de la síntesis se observó un precipitado blanco. Sin embargo, cuando el tiempo de la reacción se fue incrementando el precipitado tomaba una coloración ligeramente café, que corresponde a la formación de $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

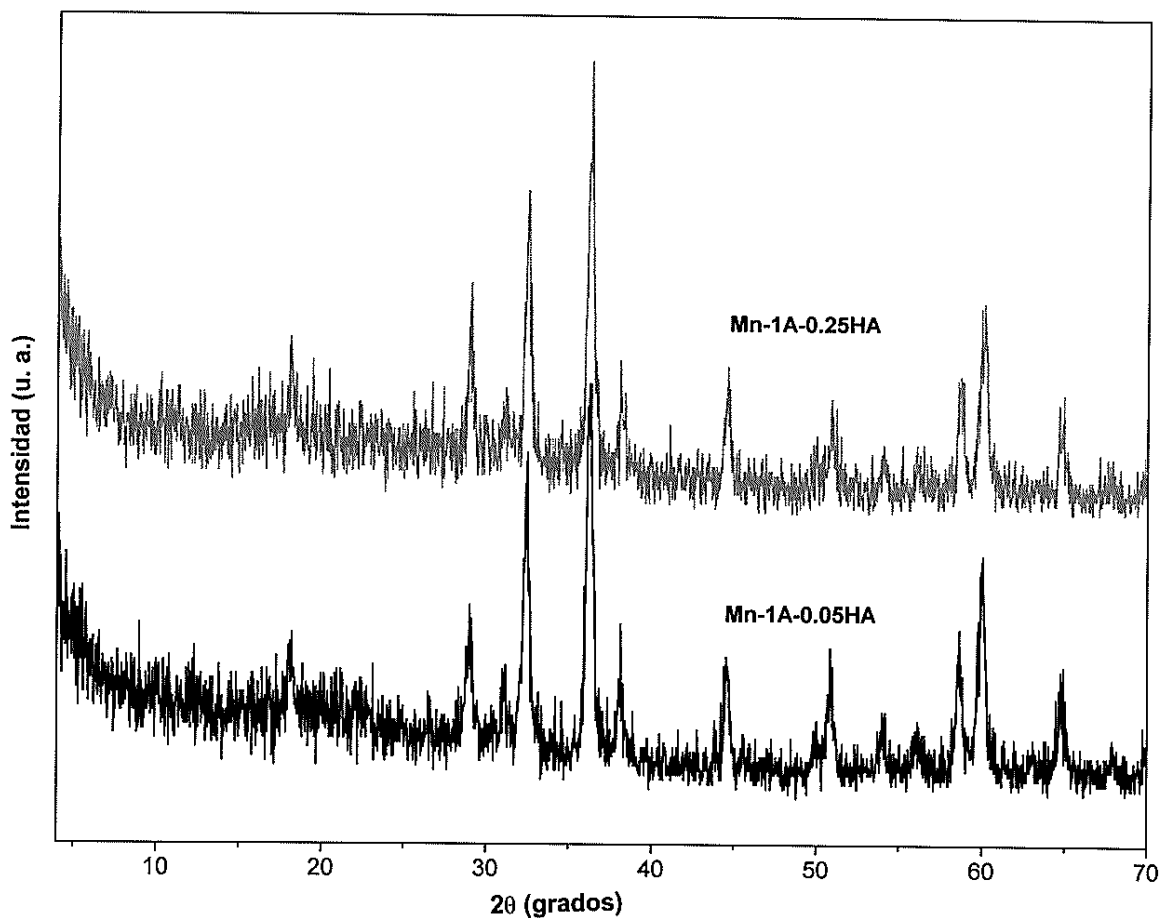


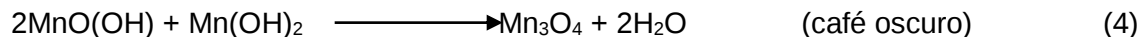
Figura 4.53 Efecto de la concentración de NH_4OH en compuestos de manganeso.



El $\text{Mn}(\text{OH})_3$ puede oxidarse en atmósfera de aire y formarse un óxido hidratado como el $\text{MnO}(\text{OH})$ de acuerdo con la siguiente reacción:



El $\text{Mn}(\text{OH})_2$ que permanece en el medio de reacción, reacciona con el oxi-hidróxido de manganeso formando la espinela Mn_3O_4 .



Si se utiliza N_2 como atmósfera de síntesis, no se logra una oxidación completa. Aunque se formó el Mn_3O_4 , se observó también hydrohausmannita. Lo anterior confirma que el oxi-hidróxido de manganeso es el principal precursor del Mn_3O_4 .

4.2.2 Propiedades texturales

En la Figura 4.54 se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N_2 de dos muestras, una sintetizada en atmósfera de aire e irradiada con un minuto de microondas y la otra no irradiada respectivamente (Mn-1A-HA y Mn-0A-HA) ambas sin calcinar. Presentaron isotermas de adsorción del tipo II e histéresis del tipo H1 características de sólidos con partículas cruzadas por canales cilíndricos, o por agregados de partículas esféricas. De acuerdo con este tipo de histéresis, los poros son de tamaño y forma uniformes (mesoporos).

En las distribuciones porosas (Figura 4.55) se observó un ligero efecto entre la muestra irradiada y la no irradiada. La distribución de tamaños de poro es ancha (20 a 1000 Å) en ambas. La muestra Mn-1A-HA irradiada un minuto con microondas presentó una distribución bimodal con máximos en 400 y 660 Å predominando los mesoporos (400 Å). En cambio la muestra Mn-0A-HA (no irradiada) presentó una distribución unimodal con el máximo en 400 Å. La superficie específica es ligeramente mayor en la muestra irradiada 27 m^2/g , en la no irradiada es de 24 m^2/g , es decir que el Mn_3O_4 obtenido es apenas sensible al calentamiento generado por la irradiación de microondas.

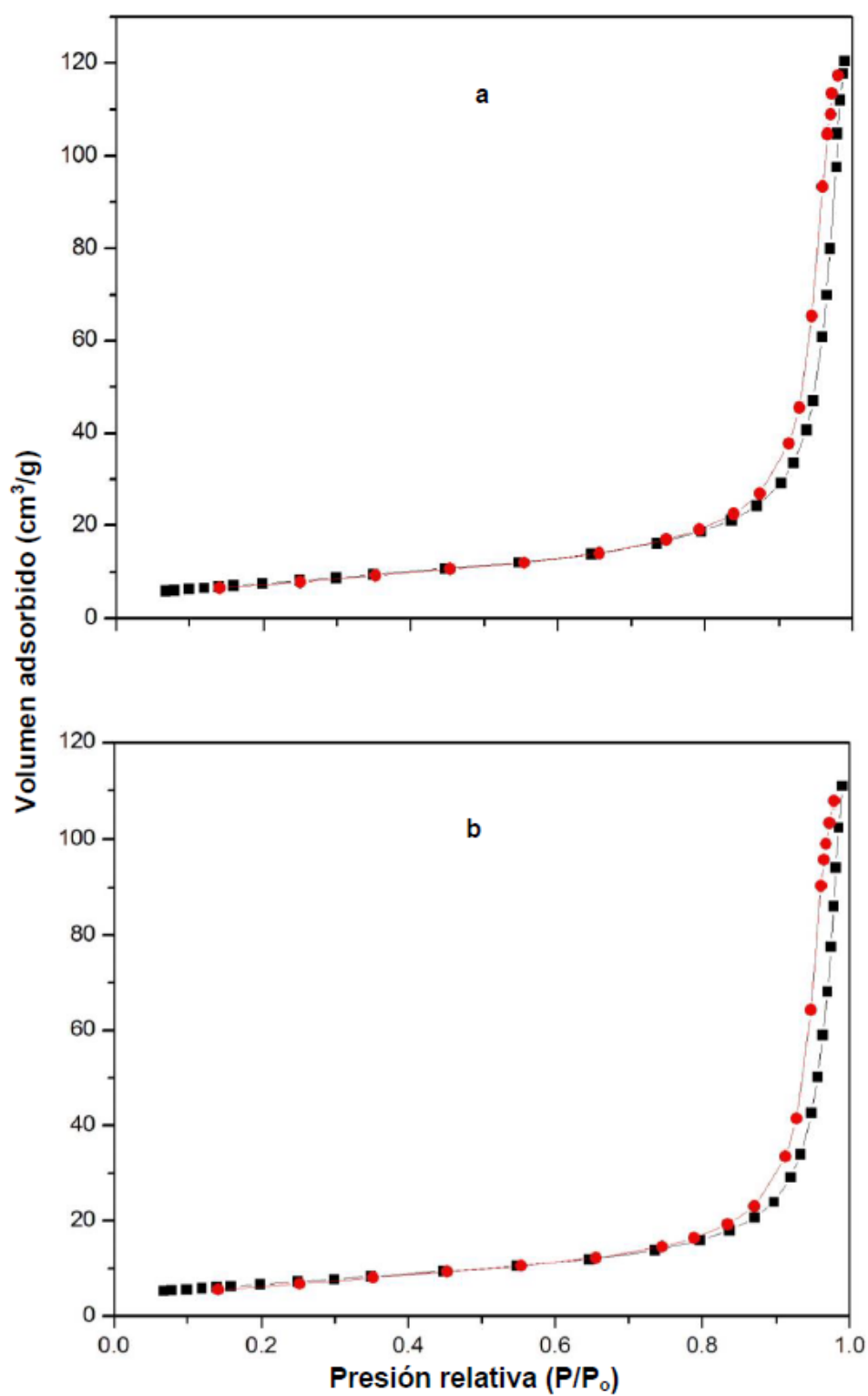


Figura 4.54 Isothermas de adsorción y desorción de N_2 de las muestras: a) Mn-1A-HA y b) Mn-0A-HA.

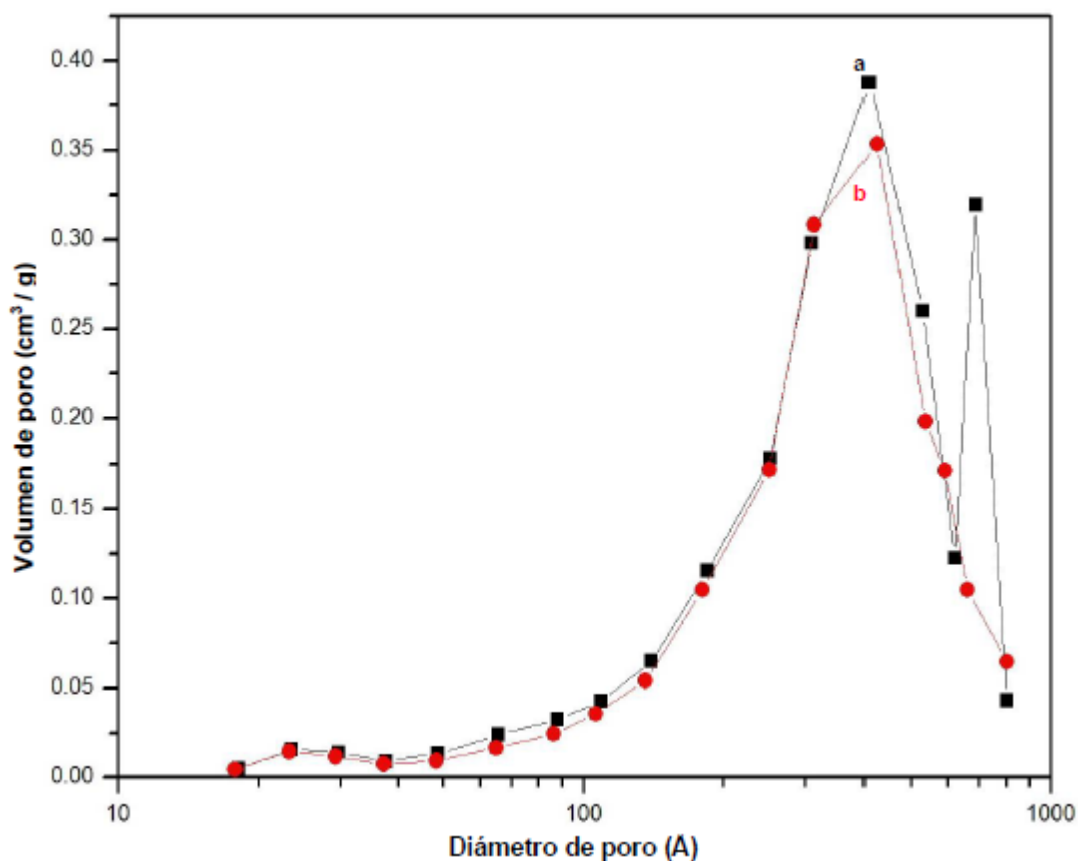


Figura 4.55 Distribuciones de tamaños de poro de las muestras: a) Mn-1A-HA y b) Mn-0A-HA.

Las isothermas de adsorción y desorción de las muestras sintetizadas en aire estático con un minuto de irradiación de microondas y sin irradiación, muestras Mn-1-HA y Mn-0-HA respectivamente, se presentan en la Figura 4.56. Al igual que las muestras sintetizadas en atmósfera de aire descritas anteriormente, estas dos muestras siguen el mismo comportamiento: la muestra irradiada adsorbe más nitrógeno que la no irradiada. En general, las muestras sintetizadas en atmósfera de aire adsorben aproximadamente el doble de nitrógeno que en las muestras sintetizadas en aire estático. Estas últimas muestras presentaron isothermas de adsorción del tipo II e histéresis del tipo H1, los poros son de tamaño y de forma

uniformes. En la Figura 4.57 se presentan las distribuciones porosas. En la muestra Mn-1-HA irradiada con un minuto, se observa una distribución porosa bimodal bien definida con máximos en 27 y 350 Å. La muestra no irradiada (Mn-0-HA) también presentó una distribución porosa bimodal pero los máximos se corrieron a 47 y a 400 Å. Como se esperaba en ambos casos predominan los mesoporos. El área específica resultó mayor en la muestra irradiada 28, que en la no irradiada 22 m²/g.

4.2.3 Estabilidad térmica

Aunque el producto de la calcinación en todos los casos sería Mn₃O₄, los compuestos intermedios al aumentar la temperatura pueden variar dependiendo del tipo de precursor, del estado de oxidación y de la estructura de partida. Se estudiaron los procesos de formación del Mn₃O₄ mediante los análisis de ATG/ATD. Las curvas de pérdida de masa en atmósfera de aire de algunas muestras representativas se muestran en la Figura 4.58. Las dos muestras sintetizadas en atmósfera de aire, Mn-1A-HA y Mn-0A-HA, irradiada con microondas y sin irradiación, respectivamente, presentaron perfiles similares. Las pérdidas de masa en ambas muestras también resultaron muy parecidas (5.3-5.8 % de pérdida de peso total). La primera pérdida se atribuyó a la deshidratación superficial y a la deshidroxilación de las muestras mejorando la cristalización del Mn₃O₄. Sin embargo la segunda representa el proceso de formación de la estructura espinela bien cristalizada que implica una oxidación del Mn²⁺. La última zona de pérdida de masa se atribuye a la transición parcial del Mn₃O₄ a MnO. De acuerdo con los resultados de ATD en atmósfera de aire (Figura 4.59) se observaron picos endotérmicos y exotérmicos debidos a las transiciones de fase. La única diferencia en este último análisis entre estas dos muestras es el corrimiento de los picos, lo que es indicativo de una mayor estabilidad térmica en la muestra irradiada (Mn-1A-HA). Analizando los resultados de la muestra Mn-0-HA, sintetizada de igual manera pero en atmósfera del ambiente, se observan diferencias en la

pérdida de masa. En la primera etapa (26-274 °C) se pierde la mayor parte de la masa total (6% masa).

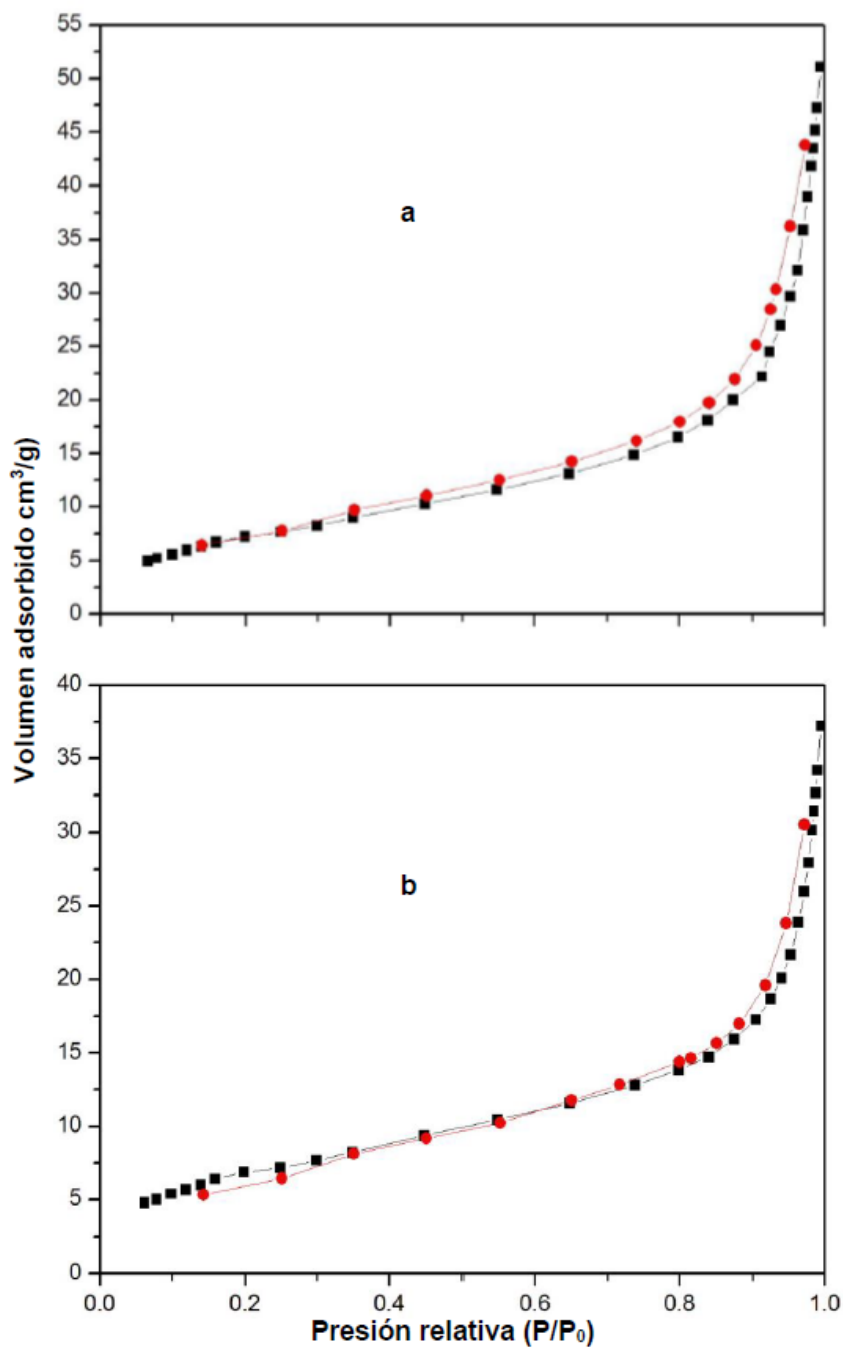


Figura 4.56 Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de las muestras: a) Mn-1-HA y b) Mn-0-HA.

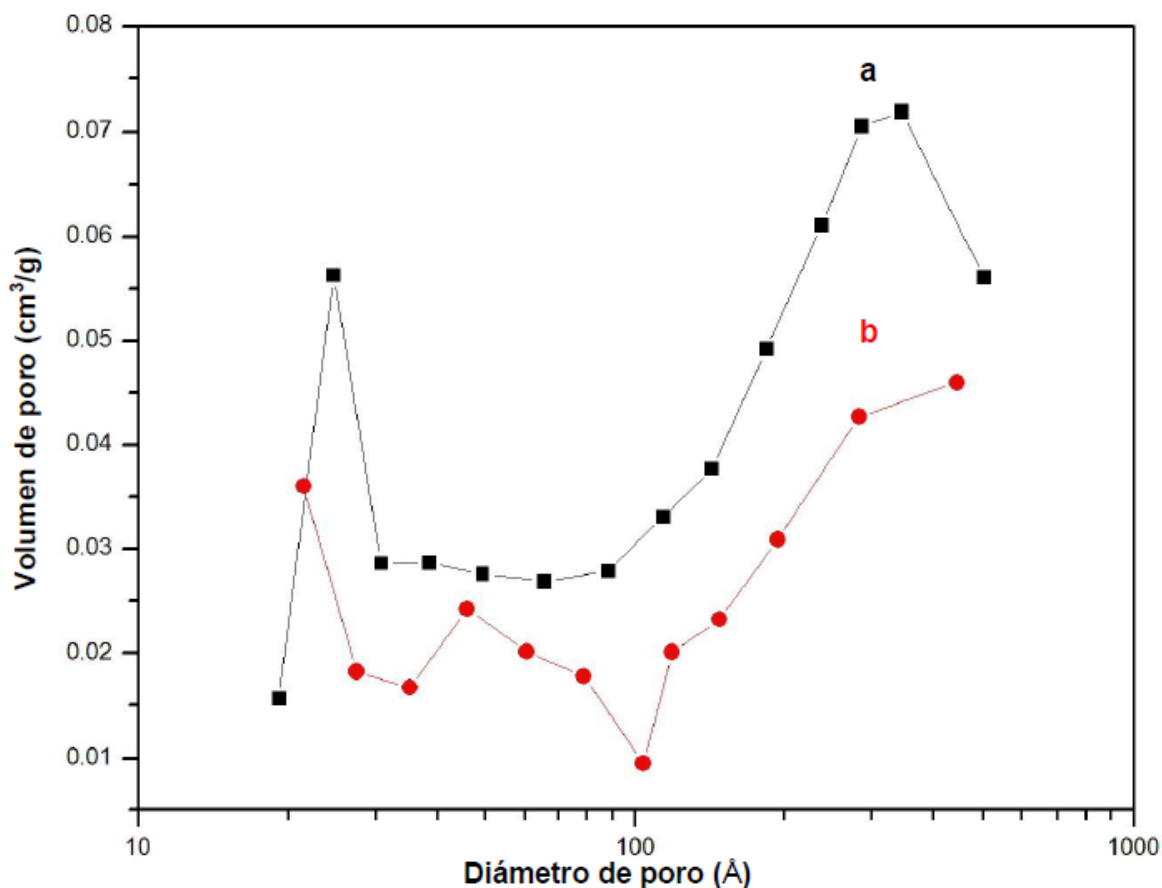


Figura 4.57 Distribuciones de tamaños de poro de las muestras: a) Mn-1-HA y b) Mn-0-HA.

La segunda pérdida de masa (338-550 °C) atribuida al continuo proceso de deshidroxilación fue de 2.5 %masa. Por último, la pérdida de masa entre 831 y 900 °C (2.99 %masa) se debió a una mayor proporción de la transición del Mn_3O_4 a MnO y la pérdida total se incrementó aproximadamente un 55 % con respecto a las anteriores en atmósfera de aire. El perfil de la curva de ATD mostró picos endotérmicos a 170, 574 y 936 °C atribuidos a la deshidratación, a la deshidroxilación y a la transformación a MnO respectivamente. El pico exotérmico (630-648 °C) de las dos muestras preparadas en atmósfera de aire desapareció surgiendo un pico endotérmico (574 °C) al prepararla en atmósfera del ambiente. La muestra Mn-5N-HA presentó un comportamiento distinto. La pérdida de masa total fue

mínima y sólo se observaron dos picos, uno exotérmico a 263 °C y el otro endotérmico a 934 °C. Lo anterior se explica por una rápida transición de la fase hidrohausmannita observada por difracción de rayos X, a la fase Mn_3O_4 es decir, en esta muestra sintetizada en atmósfera de nitrógeno no se tenía el ambiente oxidante para lograr una oxidación más profunda, oxidación necesaria para formar la espinela Mn_3O_4 . Entonces, al realizar el análisis térmico diferencial, abruptamente la fase de hidrohausmannite ávida de oxígeno permitió la oxidación del Mn^{2+} para formar la espinela Mn_3O_4 muy estable. Se puede observar un pequeño pico endotérmico en 934 °C debido a la formación del MnO .

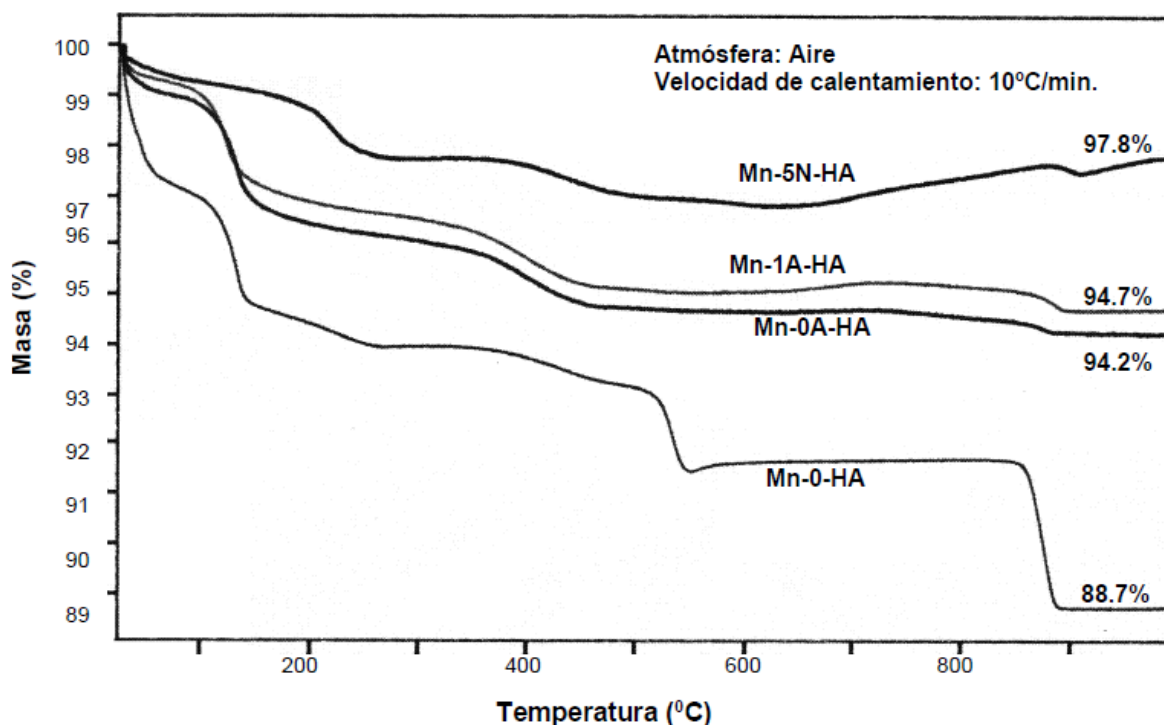


Figura 4.58 Análisis térmico gravimétrico en atmósfera de aire de los sólidos de manganeso representativos.

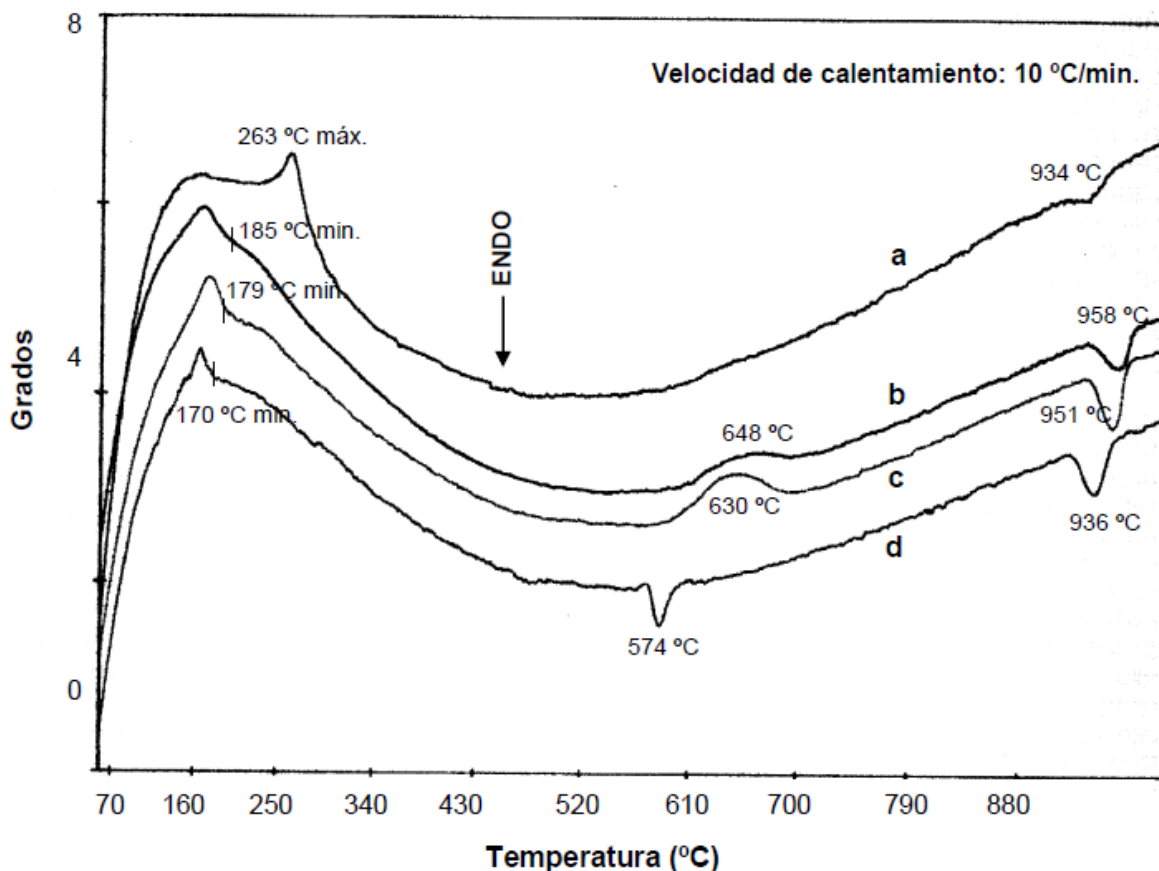


Figura 4.59 Análisis térmico diferencial de las muestras de manganeso representativas:
a) Mn-5N-HA, b) Mn-0A-HA, c) Mn-1A-HA y d) Mn-0-HA.

4.2.4 Morfología y composición de fases

4.2.4.1 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 4.60 se presentan las micrografías (MEB) correspondientes a la muestra Mn-1A-HA sin calcinar. La muestra consiste de agregados y/o aglomerados de partículas de forma redondeada y de partículas alargadas de diámetro variable. El tamaño de las partículas redondeadas es de 0.1 a 0.2 μm . Aunque el análisis de difracción de rayos X de esta muestra reveló sólo la presencia del Mn_3O_4 cristalino, pueden existir fases amorfas. Se sabe que los óxidos superiores ó inferiores se pueden interconvertir por la selección apropiada de la temperatura y la presión parcial del oxígeno [110].

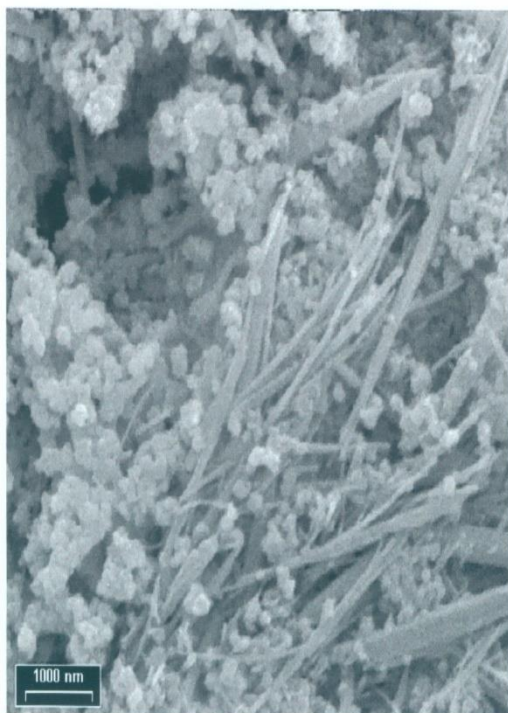
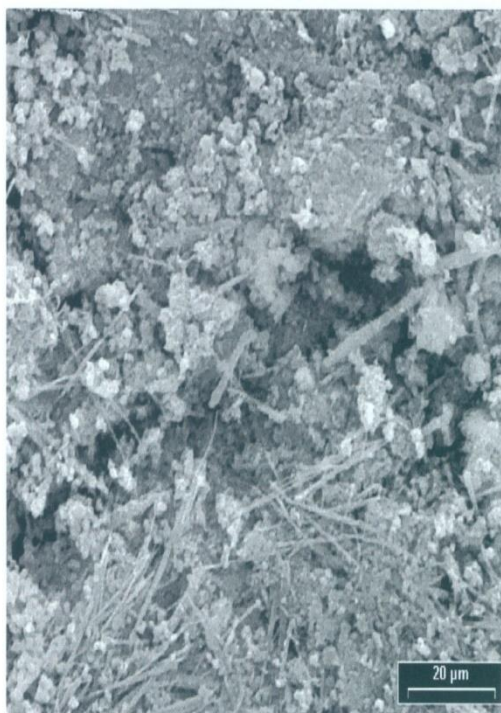
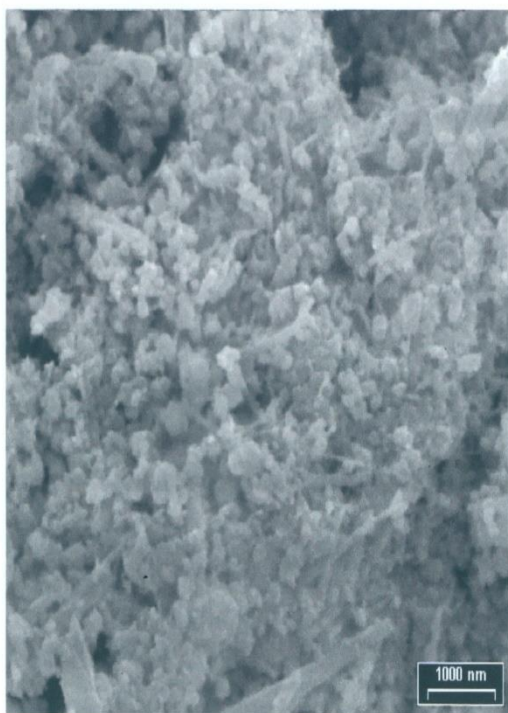


Figura 4.60 Imágenes de MEB de la muestra Mn-1A-HA.

4.2.4.2 Composición superficial (XPS)

El espectro XPS de la muestra Mn-1A-HA se muestra en la Figura 4.61a. El pico principal de Mn 3p_{3/2} se localiza a 641.2 Ev. De acuerdo con estudios similares reportados, estos picos son característicos del Mn₃O₄ y del MnO [111]. En la Figura 4.61b se observa el pico O 1s a un máximo de 530 eV. Del análisis semicuantitativo determinando la relación de intensidades entre los picos de Mn y de O se obtuvo 39.47 %peso de Mn y 20.74 %peso de O. El cociente atómico O/Mn correspondiente es de 1.85 que es superior al 1.33 del Mn₃O₄. En superficie, por lo tanto, el Mn₃O₄ está altamente hidroxilado en forma de Mn(OH)₂ o de MnO(OH).

4.2.5 Propiedades catalíticas en la adsorción de SO_x

Se probó una serie de catalizadores de óxido de manganeso obtenidos bajo distintas condiciones de síntesis. En la Figura 4.62 se presentan los resultados de actividad de catalizadores probados sin ningún tratamiento térmico previo a la reacción pero cuyo perfil de ATG fue similar. En la zona A prácticamente no hubo pérdida de masa. El compuesto de partida, antes del análisis ATG era la espinela Mn₃O₄ que es estable a 650 °C, temperatura de la primera etapa. Las ganancias de masa en la zona B fueron de 59, 56 y 61 %masa respectivamente hasta un período de 115-130 minutos desde el inicio del ciclo. Comparando estos resultados con los de la hidrotalcita convencional HT-MgAl y con los compuestos de cobalto, los sólidos de manganeso en general tienen una mayor capacidad de oxidación del SO₂ y de absorción del SO₃. En la zona C cuando la alimentación del SO₂ se reemplazó por N₂, los ATG mostraron claramente que a esta temperatura el MnSO₄ es térmicamente inestable y libera parte del SO₃ absorbido en la zona B. Sin embargo, el sulfato se reduce eficientemente regenerando el óxido en presencia de H₂ (zona D) a 650 °C.

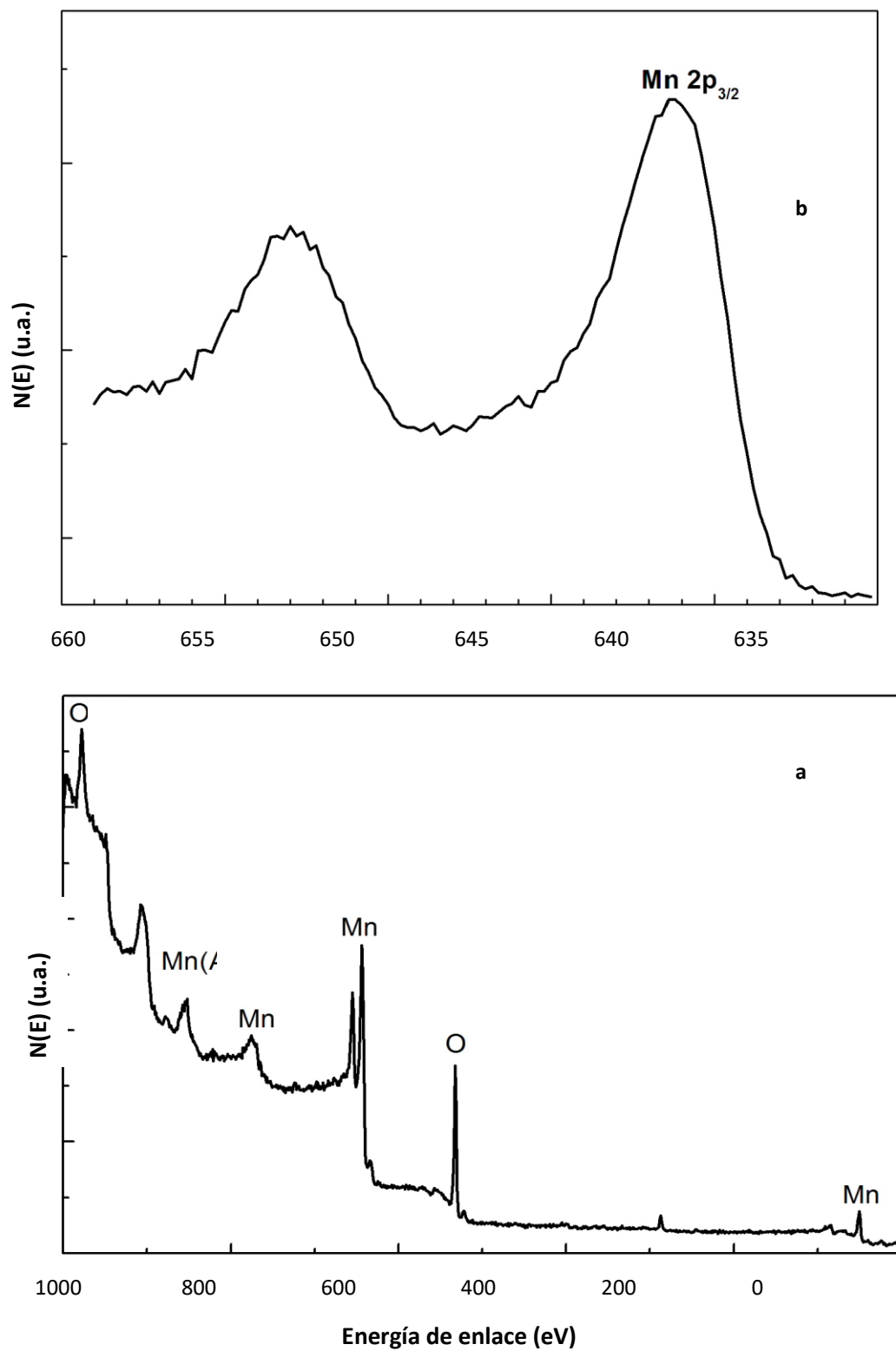


Figura 4.61 Espectro XPS a) total y b) ampliado de la muestra Mn-1A-HA.

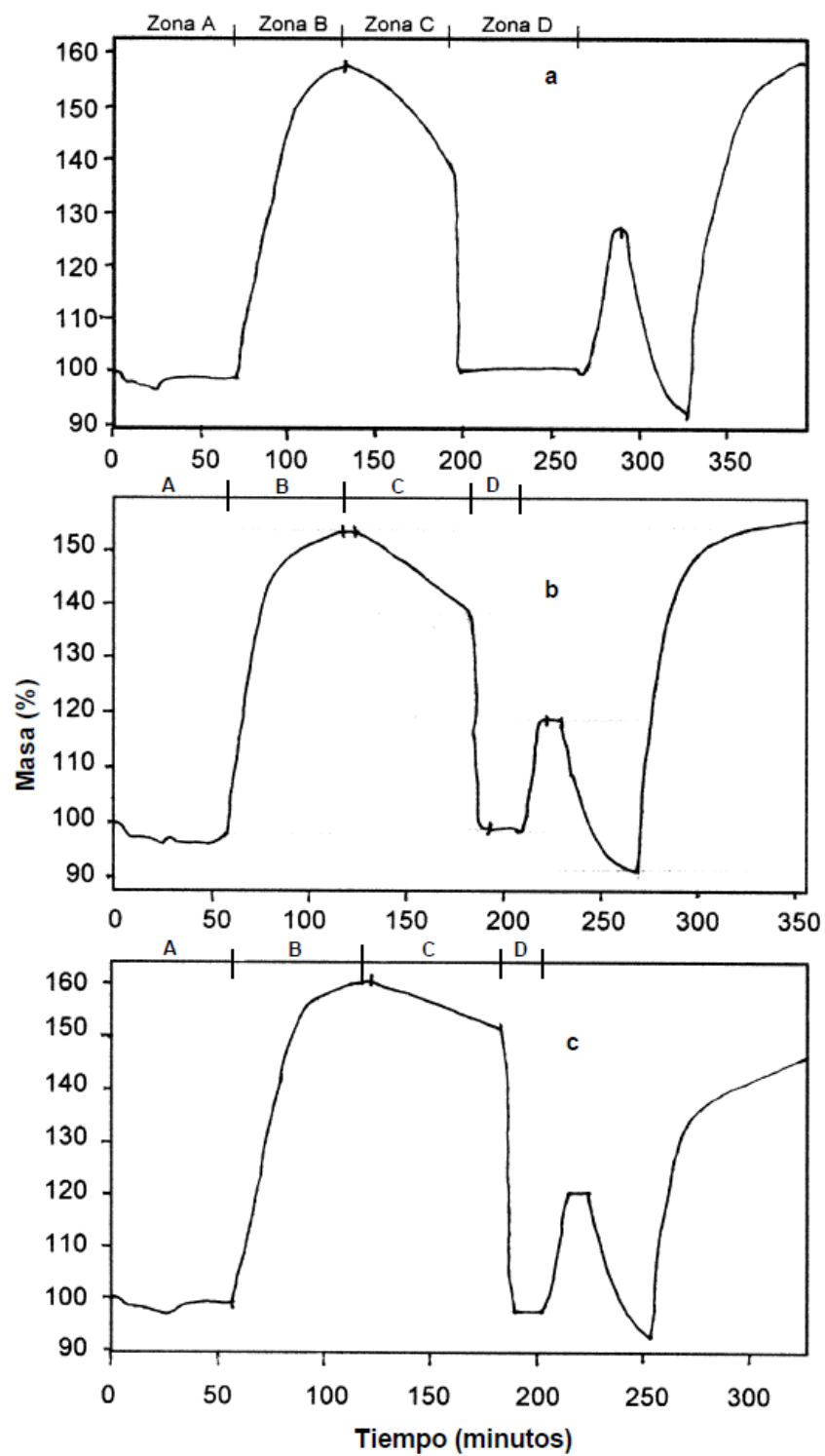


Figura 4.62 Perfiles de ATG de la reducción de SOx de las muestras: a) Mn-1A-HA, b) Mn-0A-HA y c) Mn-5N-HA.

Los resultados de adsorción total y de velocidad de adsorción de SO_3 a 650°C se muestran en la Tabla 4.11. Como en todos los casos se trata de Mn_3O_4 , la capacidad de adsorción es similar. Las diferencias en la velocidad de adsorción se podrían explicar en función de la estructura superficial de cada óxido.

Tabla 4.11. Resultados de adsorción de SO_x en derivados de compuestos de manganeso sin calcinar.

Muestra	Adsorción total		Velocidad de adsorción*	
	%peso	mg SO_3 /mg cat.	% SO_3 /min	mg SO_3 /min
Mn-1A-HA	56	0.55	2.18	0.80
Mn-0A-HA	59	0.56	1.62	1.48
Mn-5N-HA	61	0.59	1.84	0.84

* A 15 minutos de iniciada la adsorción

En la Tabla 4.12 se muestran los resultados de la regeneración de los catalizadores de manganeso sin calcinación previa. Ninguno de los tres catalizadores se regeneró a 550°C , la muestra Mn-1A-HA presentó una mayor capacidad de regeneración (29.3%). Al aumentar la temperatura de regeneración a 650°C se incrementó rápidamente la velocidad de reducción en todos los casos lográndose prácticamente la misma reactividad de la superficie de los tres catalizadores.

Con el propósito de estudiar el efecto de la calcinación previa a la reacción catalítica, las muestras se trataron a 600°C . En la Figura 4.63 se presentan los perfiles de ATG correspondientes a la adsorción de SO_x en las muestras de manganeso calcinadas a 600°C . Todos los sólidos presentaron el mismo comportamiento. En todos los casos, en la zona A

no se observó pérdida de masa. En la zona B la ganancia de masa fue de 53-68 %, ligeramente superior que en las muestras sin calcinar. La zona C presentó pérdidas de masa de 6.2 a 9.8 %. Por lo tanto, el sulfato formado es inestable térmicamente a 550 °C. Posteriormente en la zona de regeneración (zona D) los tres catalizadores presentan el mismo perfil, lográndose una regeneración completa.

Tabla 4.12. Resultados de la regeneración de los catalizadores de manganeso sin calcinación previa.

Muestra	% de regeneración a 550 °C	Velocidad de reducción			
		*550 °C		¹ 650 °C	
		(%SO ₃ /min)	(mg SO ₃ /min)	%SO ₃ /min	mg SO ₃ /min
Mn-1A-HA	29.3	0.2	0.1	4.05	2.11
Mn-0A-HA	27.1	0.21	0.08	3.95	1.44
Mn-5N-HA	15.1	0.14	0.04	5.4	2.45

*A los primeros 30 minutos de reducción

¹A los primeros 10 minutos (a esta temperatura la reducción es muy rápida)

Los resultados de adsorción total y de velocidad de reacción de las muestras de manganeso calcinadas se presentan en la Tabla 4.13. Los valores de la velocidad de adsorción para las muestras Mn-0A-HA y Mn-5N-HA sin calcinar fueron más altos que las calcinadas.

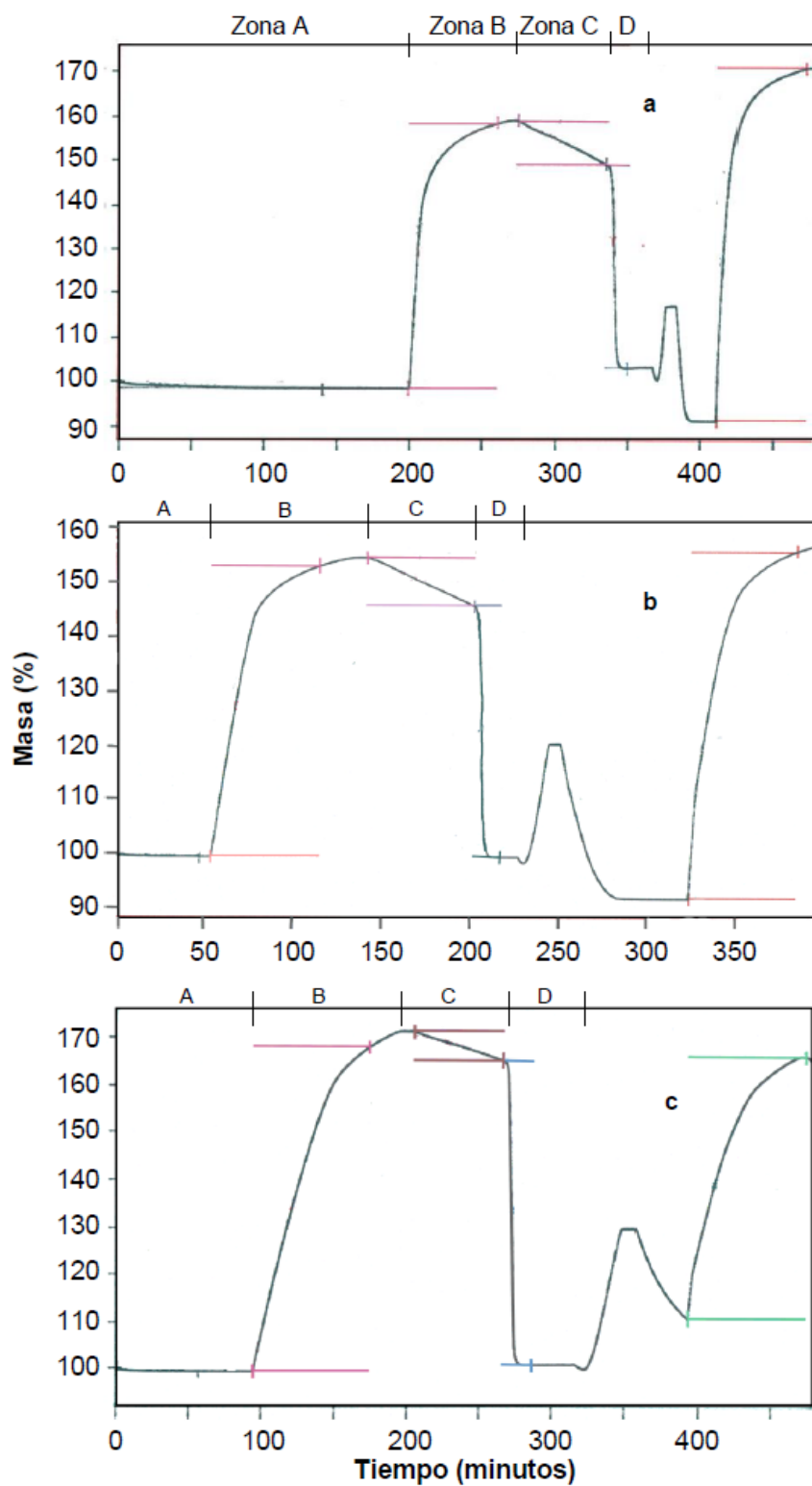


Figura 4.63 Perfiles de ATG de las muestras de manganeso calcinadas a 600 °C:
a) Mn-1A-HA, b) Mn-0A-HA y c) Mn-5N-HA.

Tabla 4.13 Resultados de adsorción total y velocidad de reacción de las muestras de manganeso calcinadas a 600°C.

Muestra	Adsorción total		Velocidad de adsorción*	
	%peso	mgSO ₃ /mg cat.	%SO ₃ /min	mgSO ₃ /min
Mn-1A-HA	60	0.60	3.15	0.48
Mn-0A-HA	53	0.53	1.86	0.92
Mn-5N-HA	68	0.52	1.17	0.80

* A 15 minutos de iniciada la adsorción

En la Tabla 4.14 se presentan los resultados de la regeneración de los catalizadores de manganeso calcinados a 600 °C. En todos los casos, sólo se regeneró entre el 9 y el 16 %, cerca de la mitad de lo que se logra con las muestras sin calcinar. A 550 °C, la mayor velocidad de reducción se obtuvo con las dos primeras muestras (Mn-1A-HA y Mn-0A-HA), mientras que en la Mn-5N-HA la velocidad fue de 0.10 % SO₃/min, exactamente la misma tendencia observada en las muestras sin calcinar. Así todo, la capacidad de reducción de estas dos muestras es inferior a las de las no calcinadas. Sólo el catalizador Mn-5N-HA calcinado presentó mayor capacidad de reducción a 550 °C que la muestra sin calcinar. Sin embargo, para conseguir una rápida reducción fue necesario incrementar la temperatura a 650 °C.

Tabla 4.14. Resultados de la regeneración de los catalizadores de manganeso calcinados a 600 °C.

Muestra	% de regeneración a 550°C	Velocidad de reducción*			
		550°C		650°C	
		%SO ₃ /min	mg SO ₃ /min	%SO ₃ /min	mg SO ₃ /min
Mn-1A-HA	16.3	0.15	0.02	4.42	0.67
Mn-0A-HA	16.6	0.14	0.07	4.55	2.23
Mn-5N-HA	9.18	0.10	0.07	5.60	3.85

*A los primeros 15 minutos de reducción

4.2.6 Propiedades catalíticas de los materiales de manganeso en la descomposición del 2-butanol

Puesto que, en esta prueba de actividad, sólo se estudiaron dos de las muestras de manganeso representativas y a una sola temperatura de reacción, el análisis comparativo de estos resultados se hará al final de la discusión de resultados de los tres metales. Además, se compararán con la hidrotalcita convencional HT-MgAl.

4.3 Compuestos monometálicos de hierro

En la Tabla 4.15 se presentan los resultados de difracción de rayos X de las muestras de hierro. En general, las muestras sintetizadas en atmósfera inerte con una etapa de añejamiento de 12 horas, resultaron más cristalinas que las obtenidas mediante 5 minutos de irradiación de microondas en la etapa de cristalización.

Con base en estos resultados preliminares, se eligió la muestra Fe-5 para compararla con los otros compuestos de este trabajo.

Tabla 4.15 Resultados de DRX de los compuestos monometálicos de hierro.

Muestra	Fase estructural (DRX)
Fe-1	Fe ₂ O ₃ maghemita-C
Fe-2	Fe ₂ O ₃ maghemita-C + FeO(OH) goetita
Fe-3	Compuestos cristalinos no identificados
Fe-4	Compuestos cristalinos no identificados
Fe-5	Fe ₂ O ₃ hematita

En la Tabla 4.16 se presentan los resultados de área específica, de acidez y basicidad, de velocidad inicial y de selectividad de las muestras representativas sintetizadas y de la HT-MgAl de referencia. La mayor superficie específica se obtuvo con el Fe₂O₃ microcristalino y con la hidrotalcita HT-MgAl, que también presentaron la mayor cantidad de sitios ácidos. El número total de sitios básicos resultó siempre menor que el de los sitios ácidos, lo cual se podría explicar por el método de preparación empleado, que difiere sustancialmente de los convencionales por el empleo de irradiación de microondas. La velocidad de reacción inicial (r_0) no mostró una tendencia determinada por el grado de acidez o por la basicidad. Sin embargo, los catalizadores con estructura tipo hidrotalcita presentaron la mayor actividad. Este comportamiento podría explicarse por la naturaleza y la distribución de los sitios ácidos y básicos, además del tipo de metal. Los únicos productos fueron el 2-buteno y el 1-buteno, el segundo se favorece por la presencia de sitios ácidos fuertes, mientras que el primero por sitios ácidos débiles.

Tabla 4.16 Resultados de caracterización y propiedades catalíticas de muestras representativas de los tres metales y de la de referencia.

Muestra	Compuesto (DRX)	Área específica m ² /g	# sitios ácidos 10 ⁻²⁰	# sitios básicos 10 ⁻²⁰	r _o , mol/g-s 10 ⁶	S _{1-buteno} %	S _{2-buteno} %
HT-MgAl	HT	160	4.0	1.1	7.69	0	100
Co-1A-HA	HT	48	0.45	0.01	17.5	17.3	82.7
Mn-0A-HA	Mn ₃ O ₄	24	1.8	0.006	0.75	100	0
Mn-5N-HA	Mn ₃ O ₄ + H	-	1.6	0.03	3.47	0	100
Fe-5	Fe ₂ O ₃	186	2.8	0.0095	5.49	0	100

H = hydrohausmannite

Temperatura de reacción = 150°C

Todas las muestras se probaron sin ningún tratamiento térmico previo.

En la Figura 4.64 se presentan los perfiles de conversión en función del tiempo, en la deshidratación de 2-butanol a 150°C. Como se puede comprobar, la hidrotalcita de cobalto presentó la mayor actividad, sin embargo se desactiva drásticamente después de 150 minutos de reacción. La muestra de referencia (HT-MgAl) y la Fe-5 presentaron una conversión intermedia, pero la hidrotalcita HT-MgAl se desactivó completamente después de 120 minutos. La muestra Mn-5N-HA a pesar de ser menos activa que la de hierro, después de 90 minutos de reacción mantiene su comportamiento y la estabilidad es elevada. La muestra Mn-0A-HA resultó inactiva. La drástica desactivación de las dos hidrotalcitas (HT-MgAl y Co-1A-HA) se entiende si se considera que la temperatura de reacción fue muy cercana a la temperatura de descomposición de la estructura del catalizador. El orden decreciente de conversión inicial fue Co-1A-HA > Fe-5 > HT-MgAl > Mn-5N-HA > Mn-0A-HA.

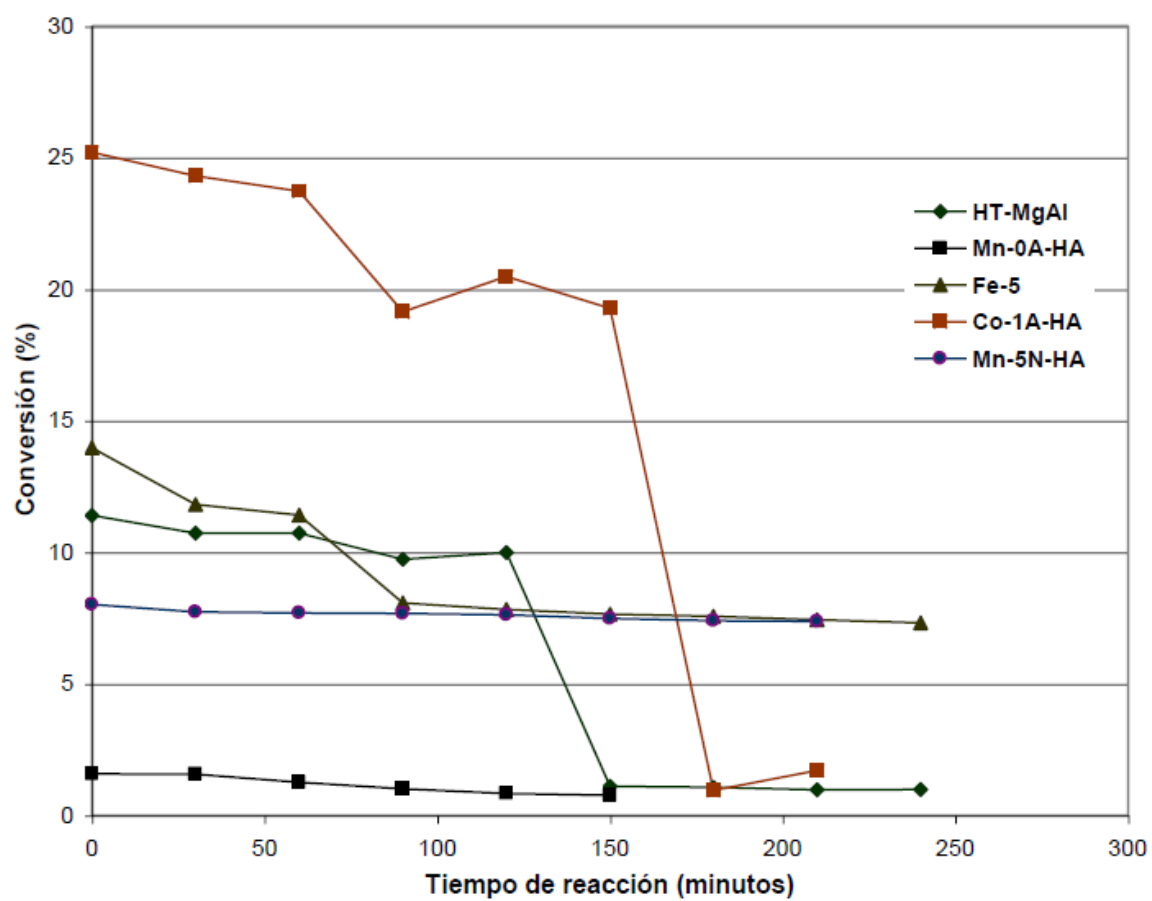


Figura 4.64 Perfiles de conversión contra el tiempo de reacción de los catalizadores.

CONCLUSIONES

1. Sólo se obtiene una hidrotalcita monometálica de cobalto cuando el tiempo de irradiación de microondas es de 1 minuto, en atmósfera de aire, a $\text{pH} \approx 10$ (condiciones de alta supersaturación) y con hidróxido de amonio como agente precipitante. A tiempos de irradiación diferentes de 1 minuto, se favorece la formación de Co_3O_4 . La hidrotalcita monometálica de cobalto se forma debido a una oxidación parcial del Co^{2+} en fase líquida. El incremento en el tiempo de irradiación tuvo un efecto negativo sobre la cristalinidad de la hidrotalcita, más bien favoreció la oxidación del Co^{2+} hacia la formación del Co_3O_4 .
2. La hidrotalcita monometálica de cobalto presentó baja estabilidad térmica, la estructura se destruye completamente alrededor de $200\text{ }^\circ\text{C}$, formándose el Co_3O_4 . La superficie específica se incrementó de $6\text{ m}^2/\text{g}$ (temperatura ambiente) hasta $49\text{ m}^2/\text{g}$ (calcinada a $350\text{ }^\circ\text{C}$) con un tamaño de poro de $220\text{ \AA}$. De acuerdo con los resultados de microscopía electrónica las partículas son nanométricas, alrededor de 10 nm y se encuentran sobre partículas grandes de un material amorfo. Tanto en las muestras frescas como en las calcinadas, el número total de sitios ácidos fue mayor que el de sitios básicos.
3. Los catalizadores de Co_3O_4 presentaron menor actividad en la adsorción de SO_3 que los de MgAl_2O_4 . Sin embargo la reducción se llevó a cabo a temperaturas inferiores ($550\text{ }^\circ\text{C}$). Se observó un efecto significativo por el tipo de precursor, es decir, cuando se utiliza $\text{Co}(\text{OH})_2$, el Co_3O_4 adsorbió una mayor cantidad de SO_3 , aunque la capacidad regenerativa fue la más baja. Las muestras calcinadas fueron

más activas que las frescas debido a una mayor estabilidad y mayor superficie específica.

4. En la conversión del 2-butanol, la HT-MgAl de referencia presentó una conversión del 50 % alrededor de 260 °C, mientras que con la HT de cobalto la temperatura requerida fue de 190 °C. La actividad mostrada por los óxidos obtenidos después de calcinar a 200, 600 y 900 °C, fue inferior con la HT-MgAl, pero con la HT-Co la mayor actividad se presentó a 200 °C, en donde el 50 % de conversión se alcanzó a 168 °C. Los productos principales de la reacción fueron el 1- y el 2-buteno (deshidratación), cuya proporción varió en función del tipo de catalizador, de la temperatura de calcinación y de la temperatura de reacción. Cuando se utilizó la HT-MgAl, el producto principal fue el 1-buteno en todo el intervalo de temperatura de reacción (150-275 °C). La HT de cobalto fue más sensible a la temperatura de reacción. A temperaturas bajas (150-175 °C) se produjo mayoritariamente el 2-buteno, al cambiar la temperatura entre 200 y 225 °C se obtuvo una mezcla de los dos isómeros. Las muestras calcinadas de la HT-MgAl a 200 y a 600 °C sólo presentaron el 2-buteno, mientras que a 900 °C se obtuvieron mezclas de los dos isómeros. Las variaciones en la selectividad se explicaron por la acidez total que fue mayor que el número total de sitios básicos.
5. Al sintetizar las hidrotalcitas monometálicas de manganeso y de hierro, se formó Mn_3O_4 y Fe_2O_3 cristalinos respectivamente a temperatura ambiente.
6. En el estudio preliminar comparativo de los tres tipos de catalizadores en la descomposición del 2-butanol, el orden de conversión inicial fue el siguiente:
 $Co-1A-HA > Fe-5 > HT-MgAl > Mn-5N-HA > Mn-0A-HA$.

7. En términos generales, la síntesis de catalizadores del tipo Co_3O_4 , Mn_3O_4 y Fe_2O_3 vía precursores del tipo hidrotalcita, presentaron propiedades distintas que el material de referencia. Sobre todo cuando se requiere disponer de los dos estados de oxidación para optimizar el ciclo redox que tiene lugar en la superficie del catalizador ($\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 \longrightarrow \text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$). En el caso de reacciones demandantes de sitios ácido-básicos (conversión del 2-butanol) se demostró que los compuestos monometálicos tipo hidrotalcita de cobalto fueron más activos y selectivos hacia 1-buteno que la HT-MgAl de referencia.

REFERENCIAS

1. F. Cavani, F. Trifiro y A. Vaccari, *Catal. Today*, **11**, 173 (1991).
2. S. Jianyi, G. Bing, T. Mai y Ch. Yi, *Catal. Today*, **30**, 77 (1996).
3. F. Kooli, K. Kosuge y A. Tsunashima, *J. Solid State Chem.*, **118**, 285 (1995).
4. S. Kannan y C.S. Swamy, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 1585 (1992).
5. J.B. d'Espinose, M. Kermarec y O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11471 (1995).
6. C. Barriga, J.M. Fernández, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos y V. Rives, *J. Solid State Chem.*, **124**, 205 (1996).
7. S. Velu y C.S. Swamy, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1674 (1996).
8. R. M. Taylor, *Clay Minerals*, **15**, 369 (1980).
9. Z.P. Xu y H.C. Zeng, *Chem. Mater.*, **11**, 67 (1999).
10. S. Miyata, T. Kumura, H. Hattori y K. Tanabe, *Nippon Kagaku Zasshi*, **92**, 514 (1971).
11. F. J. Brocker y K. Kaempfer, *Chemie Ing. Techn.*, **47**, 515 (1975).
12. A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, **14**, 161 (1999).
13. S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, **23**, 369 (1975).
14. T. López, P. Bosch, E. Ramos, R. Gómez, O. Novaro, D. Acosta y F. Figueras, *Langmuir*, **12**, 189 (1996).
15. T. López, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza y R. Gómez, *Mater. Lett.*, **30**, 279 (1997).
16. G. Fetter, F. Hernández, A.M. Maubert, V.H. Lara y P. Bosch, *Porous Mater.*, **4**, 27 (1997).
17. W. T. Reichle, *Anionic Clay Minerals*, *Chemtech* January, **58**, 16 (1986).
18. M.C. Heine, ¿Cómo ves?, *Revista de Divulgación de la Ciencia de la UNAM*, año 4, No. 41 (2002).
19. R. Abramovitch, *Organic Preparations and Procedures Int.*, **23**, 685 (1991).

20. R. Gedye, F. Smith y K. Westaway, J. Microwave Power Electromagnetic Energy, **26**, 3 (1991).
21. F. Kooli, K. Kosuge y A. Tsunashima, J. Mater. Sci., **30**, 4591 (1995).
22. M. Sato, H. Kuwabara y S. Saito, Clay Sci., **8**, 309 (1992).
23. Z. Yong, V. Mata y A.E. Rodríguez, Ind. Eng. Chem. Res., **40**, 204 (2001).
24. M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin y E. Elkaim, J. Phys. Chem., **100**, 8527 (1996).
25. M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin y E. Elkaim, J. Phys. Chem., **100**, 8535 (1996).
26. W.G. Hou, Y.L. Su, D.J. Sun y Ch.G. Zhang, Langmuir, **17**, 1885 (2001).
27. U. Constantino, N. Coletti, M. Nocchetti, G.G. Aloisi, F. Elisei y L. Latterini, Langmuir, **16**, 10351 (2000).
28. A. Alejandro, F. Medina, P. Salagre, X. Correig y J.E. Sueiras, Chem. Mater., **11**, 939 (1999).
29. M. Del Arco, P. Malet, R. Trujillano y V. Rives, Chem. Mater., **11**, 624 (1999).
30. K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani y K. Kaneda, J. Org. Chem., **65**, 6897 (2000).
31. D. Tichit, M.N. Bennani, F. Figueras y R.J. Ruiz, Langmuir, **14**, 2086 (1998).
32. Z.P. Xu y H.C. Zeng, Chem. Mater., **12**, 2597 (2000).
33. Z.P. Xu y H.C. Zeng, J. Phys. Chem. B, **105**, 1743 (2001).
34. R. Xu y H.C. Zeng, Chem. Mater., **13**, 297 (2001).
35. Z.P. Zu y H.C. Zeng, Chem. Mater., **13**, 171 (2001).
36. G. Mascolo y O. Marino, Miner. Mag., **43**, 619 (1980).
37. F. Rey, Tesis doctoral, Síntesis de Hidrotalcitas, Universidad Autónoma de Madrid (1992).
38. I. Pausch, H.H. Lohse, K. Schürmann y R. Allmann, Clays Clay Miner., **34**, 507 (1986).
39. I. Crespo, C. Barriga, M.A. Ulibarri, G. González-Bandera, P. Malet y V. Rives, Chem.

- Mater., **13**, 1518 (2001).
40. V. Rives y M.A. Ulibarri, Coord. Chem. Rev., **181**, 61 (1999).
 41. O. Levedeva, D. Tichit y B. Coq, Appl. Catal. A: General, **183**, 61 (1999).
 42. A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Y. Kiyozumi y F. Mizukami, Appl. Catal. A: General, **182**, 237 (1999).
 43. S. Miyata, Clays Clay Miner., **31**, 305 (1983).
 44. F.M. Labajos, V. Rives y M.A. Ulibarri, J. Mater. Sci., **27**, 1546 (1992).
 45. M.L.Valcheva-Traykova, N.P. Davidova y A.H. Weiss, J. Mater. Sci., **28**, 2157 (1993).
 46. A. Vaccari, Catal. Today, **41**, 53 (1998).
 47. F. Trifiró, A. Vaccari y O. Clause, Catal. Today, **21**, 185 (1994).
 48. A. Corma, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **233**, 17 (1991).
 49. E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit y R. Durand, Appl. Catal. A: General, **178**, 145 (1999).
 50. A. Guida, M. H. Lhouty, D. Tichit, F. Figueras y P. Geneste, Appl. Catal. A: General, **3944**, 1 (1997).
 51. W. T. Reichle, J. Catal., **63**, 295 (1980).
 52. B.C. Gates, Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons Inc., New York (1992).
 53. W.T. Reichle, J. Catal., **94**, 547 (1985).
 54. R. Spinicci y A. Ulibarri, Mater. Chem. Phys., **26**, 1 (1990).
 55. A. L. Mckenzie, C. T. Fishel y R. D. Davis, J. Catal., **138**, 547 (1992).
 56. W.T. Reichle, S.Y. Kang y D.S. Everhardt, **101**, 352 (1986).
 57. R.E. Tanner, P. Meethunkij y E.I. Altman, J. Phys. Chem. B, **104**, 12315 (2000).
 58. V. Macho, M. Králik, E. Jurecekova, J. Hudec y L. Jurecek, Appl. Catal. A: General, **214**, 251 (2001).
 59. R.P.K. Wells, P. Tynyälä, J.E. Bailie, D.J. Willock, G.W. Watson, F. King, C.H. Rochester, D. Bethell, P.C. Bulman P. y G. J. Hutchings, Appl. Catal. A: General, **182**,

- 75, (1999).
60. Q. Zhuang y J. M. Miller, Appl. Catal. A: General, **209**, L1 (2001).
61. C.R. Narayanan, S. Srinivasan, A.K. Datye, R. Gorte y A. Biaglow, J. Catal., **138**, 659 (1992).
62. M.J. Keyser, R.C. Everson y R.L. Espinoza, Appl. Catal. A: General, **171**, 99 (1998).
63. H. Dandl y G. Emig, Appl. Catal. A: General, **168**, 261 (1998).
64. K. Zhu, C. Liu, X. Ye y Y. Wu, Appl. Catal. A: General, **168**, 365 (1998).
65. G. Fornasari, S. Guci, F. Trifiró y A. Vaccari, Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 8, 1500 (1987).
66. A. Monzón, E. Romeo, C. Royo, R. Trujillano, F.M. Labajos y V. Rives, Appl. Catal. A: General, **185**, 53 (1999).
67. S. Velu, N. Shah, T.M. Jyothi y S. Sivasanker, Microporous and Mesoporous Materials, **33**, 61 (1999).
68. K. Schmidt-Szalowski, K. Krawczyk y J. Petryk, Appl. Catal. A: General, **175**, 147 (1998).
69. M Qian y H. C. Zeng, J. Mater. Chem., **7**, 493 (1997).
70. A.E. Palomares, J.M. López-Nieto, F.J. Lázaro, A. López y A. Corma, Applied Catal. B Environmental **20**, 257 (1999).
71. A. Bhattacharyya y J.S. Yoo, Fluid Catalytic Cracking: Science & Technology, St. Sur. Sc. & Cat., **76**, 531 (1993).
72. S. Miyata, Clays and Clay Minerals, **28**, 50 (1980).
73. S. Miyata y A. Okada, Clays and Clay Minerals, **25**, 14 (1977).
74. S. Miyata y T. Kumura, Chem. Lett., **110**, 843 (1975).
75. S.P. Paredes Carrera, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, 2001.
76. M. Chibwe, J. B. Valim y W. Jones, Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids, **87**, 191 (1993).
77. F. Trifiró y A. Vaccari, Hidrotalcite like anionic clays (Layered double hidroxides), Comprehensive Supramolecular Chemistry, **7**, 251 (1996).

78. H.C. Zeng, Z.P. Xu y M. Qian, Chem. Mater., **10**, 2227 (1998).
79. C. Faure, C. Delmas y M. Fousassier, J. Power Sources, **35**, 279 (1991).
80. P.V. Kamath y N. J. Vasanthacharya, J. Appl. Electrochem., **22**, 483 (1992).
81. P V. Kamath y G.H.A. Therese, J. Solid State Chem., **128**, 38 (1997).
82. Z.P. Xu y H.C. Zeng, International Journal of Inorganic Materials, **2**, 187 (2000).
83. Z.P. Xu y H.C. Zeng, Chem. Mater., **12**, 3459 (2000).
84. M. Magini y A. Cabrini, J. Appl. Crystallogr., **5**, 14 (1972).
85. B.D. Cullity, Elements of X-ray diffractions, Adison-Wesley Publishing Company Inc., (1998).
86. N.N. Greenwood y A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, (1989).
87. B. Zapata, P. Bosch, G. Fetter, M.A. Valenzuela, J. Navarrete y V.H. Lara, Int. J. Inorg. Mater., **3**, 23 (2001).
88. W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean y F. Kooli, W. Jones, Chemical Physics, **236**, 225 (1998).
89. R.A. Nyquist y R.O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds, Academia Press New Cork and London, Midland, Michigan, (1971).
90. M. Pourbaix, N. De Zoubov y J. Van Mulder, Atlas d'Équilibres Electrochimiques, Gauthier-Villars & C^{ie}, Éditeur-Imprimeur-Libraire, Paris, (1963).
91. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli, Catal. Today **41**, 207 (1998).
92. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono y H. Hattori, New solid acids and bases, their catalytic properties, Advisory Editors: B Delmon and J.T. Yates, vol. 51, (1989).
93. J.T. Klopprogge, y R.L. Frost, Appl. Catal. A: Gen., **184**, 61 (1999).
94. D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabricio, C. Piccirillo, L. Armelao y E. Tondello, Chem. Mater., **13**, 588 (2001).
95. Z.P. Xu y H.C. Zeng, J. Mater. Chem., **8**, 2499 (1998).
96. E.R. Stobbe, B.A. de Boer y J.W. Geus, Catal. Today, **47**, 161 (1999).

97. E. Aukrust y A. Muan, Trans. AIME, **230**, 379 (1964).
98. U. Olsbye, D. Akporiaye, E. Rytter, M. Ronnekleiv y E. Tangstad, Appl. Catal. A: Gen., **224**, 39 (2002).
99. B. Klingenberg, F. Grellner, D. Borgmann y G. Wedler, Surface Science, **383**, 13 (1997).
100. B. Raquet, R. Mamy, J.C. Ousset, N. Nègre, M. Goiran y C. Guerret-Piécourt, J. Magn. Mater., **184**, 41 (1998).
101. M.I. Zaki, M.A. Hasan y L. Pasupulety, Langmuir, **17**, 4025 (2001).
102. L.B. Backman, A. Rautiainen, M. Lindblad y A.O.I. Krause, Appl. Catal. A: General, **191**, 55 (1992).
103. E. Libby, J.K. Mc Cusker, E.A. Schmitt, K. Folting, D.N. Hendrickson y G. Christou, Inorg. Chem., **30**, 3486 (1991).
104. S.L. Brock, N. Duan, Z.R. Tian, O. Giraldo, H. Zhou y S.L. Suib, Chem. Mater., **10**, 2619 (1998).
105. M. Baldi, E. Finocchio, C. Pistarino y G. Busca, Appl. Catal. A: General, **173**, 61 (1998).
106. L. Dimeso, L. Heider y H. Hahn, Solid State Ionics, **123**, 39 (1999).
107. G. Weixin, W. Cheng, Z. Xiaming, X. Yi y Q. Yitai, Solid State Ionics, **117**, 331 (1999).
108. H.D. Lutz, B. Müller y H.J. Steiner, J. Solid State Chem., **90**, 54 (1991).
109. F. Milella, J.M. Gallardo-Amores, M. Balde y G. Busca, J. Mater. Chem., **8**, 2525 (1998).
110. W.C. Hahn Jr. y A. Muan, Am. J. Sci., **258**, 73 (1960).
111. M.A. Langell, F. Gevrey y M.W. Nydegger, Appl. Surf. Sci., **153**, 114 (2000).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

DISERTACION PUBLICA

DENOMINACION DE LA TESIS

COMPUESTOS MONOMETALICOS TIPO HIDROTALCITA

En México, D.F. se presentaron a las 11:00 horas del día 28 del mes de OCTUBRE del año 2003 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DRA. VIRINEYA BERTIN MARDEL;
DR. PEDRO BOSCH GIRAL;
DR. J. ASCENCION MONTOYA DE LA FUENTE;
DR. JUAN MENDEZ VIVAR Y
DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último se reunieron para proceder al Examen de Grado de Doctora en:

CIENCIAS

BEATRIZ ZAPATA RENDON



quien presentó una tesis producto de una investigación original cuya presentación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, IV y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la Presidenta del Jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISO

LIC. CARMEN LLORENS FABREGAT
DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

VISTO BUENO

DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
DIRECTOR DE DIVISION

PRESIDENTA

DRA. VIRINEYA BERTIN MARDEL

VOCAL

DR. PEDRO BOSCH GIRAL

VOCAL

DR. J. ASCENCION MONTOYA DE LA FUENTE

VOCAL

CANCELADO

DR. JUAN MENDEZ VIVAR

SECRETARIO

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES