

División de Ciencias Básicas e Ingeniería;  
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica  
Área de Ingeniería Química

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
ÓXIDOS MIXTOS DE SÍLICE- CIRCONIA  
SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL”

T E S I S

Que para obtener el grado de maestro en  
Ciencias (Ingeniería Química)

P R E S E N T A

RENÉ GERARDO RODRÍGUEZ AVENDAÑO.

México, D.F. Marzo de 2003

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE

Dr. TOMÁS VIVEROS GARCÍA

VOCAL

Dr. JIN AN WANG

VOCAL

Dr. JUAN NAVARRETE BOLAÑOZ

SECRETARIO

Dr. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES H.

LA SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS, ASÍ COMO LAS REACCIONES DE  
HIDROGENACIÓN SE REALIZARÓN EN LA PLANTA PILOTO DE INGENIERÍA  
QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA.

PARTE DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS MIXTOS SE REALIZÓ  
EN EL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO.

ASESORES DEL TEMA

SUSTENTANTE

---

Dr. José Antonio de los Reyes H.

---

René Gerardo Rodríguez Avendaño.

---

Dr. J. Ascensión Montoya de la Fuente.

## AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por la beca otorgada con número de becario 157349 y por la beca otorgada al proyecto Caracterización y evaluación catalítica de metales preciosos soportados

Al IMP, por las facilidades otorgadas para los estudios de caracterización fisicoquímica.

A mis asesores: Dr. José Antonio de los Reyes y J. Ascensión Montoya de la Fuente, por los consejos y enseñanzas durante las actividades de la investigación.

Al Dr. Tomás Viveros por su continua contribución, durante el desarrollo de la tesis.

A mi esposa Pily Beltrán Soria y mis familiares por su apoyo incondicional.

A los compañeros de las plantas pilotos.

# ÍNDICE

## Capítulo I

<b>1.0 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
1.1.1 Objetivo General.	4
1.1.2 Objetivos Particulares.	4
<b>1.2 GENERALIDADES</b>	<b>5</b>
1.2.1 Hidrotratamiento.	5
1.2.1.1 Hidrodesulfuración.	6
1.2.1.2 Hidrogenación.	6
<b>1.3 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL</b>	<b>7</b>
1.3.1 Posible solución a la problemática ambiental.	9
Catalizadores.	9
<b>1.4 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b>	<b>10</b>
1.4.1 Materiales mesoporosos de sílice.	11
1.4.2 Materiales mesoporosos de circonia.	13
1.4.3 Óxidos mixtos mesoporosos.	13
1.4.4 Óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	14
1.4.5 Métodos de síntesis para la obtención de los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	15
1.4.5.1 Precipitación.	15
1.4.5.2 Precipitación a partir de una solución homogénea.	17
1.4.5.3 Coprecipitación	17
1.4.5.4 Proceso sol-gel.	18
Definiciones importantes en el método sol-gel.	19
Mecanismos de hidrólisis y condensación.	20
Catalizador de síntesis.	22
Modificación química.	23
1.4.5.5 Productos del método sol gel (aerogeles)	23
Características de los aerogeles.	24
Formación de aerogeles.	25
<b>1.5 PREGUNTAS DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>28</b>
<b>1.6 MARCO TEÓRICO</b>	<b>29</b>
1.6.1 Parámetros que permanecerán constantes	29
1.6.2 Parámetros a estudiar	30
1.6.3 Parámetros modificados en la síntesis para la obtención de óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	31
<b>1.7 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN</b>	<b>32</b>
<b>1.8 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>

## Capitulo II

<b>2.0- ASPECTOS FUNDAMENTALES</b>	<b>34</b>
<b>2.1 CATALIZADORES SOPORTADOS EN MESOPOROSOS.</b>	<b>34</b>
2.1.1 Aplicación de Catalizadores de Pt soportados en mesoporos.	37
<b>2.2 HIDROGENACIÓN DE BENCENO</b>	<b>38</b>
2.2.1 La estructura del benceno.	38
2.2.2 Los orbitales moleculares del benceno.	40
2.2.3 Hidrogenación catalítica.	40
<b>2.3 HIDROGENACIÓN DE TOLUENO</b>	<b>43</b>

## Capitulo III

<b>3.0 SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.</b>	<b>45</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE SILICIO PURO (100% EN PESO DE SiO<sub>2</sub>) POR EL MÉTODO SOL-GEL.</b>	<b>46</b>
Fracción del gel sin introducir a la autoclave.	47
Fracción del gel introducida a la autoclave	47
<b>3.2 SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> POR EL MÉTODO SOL-GEL.</b>	<b>48</b>
3.2.1 Adición secuencial.	48
Fracción del gel sin introducir a la autoclave	49
Fracción del gel introducida a la autoclave	49
3.2.2 Adición en paralelo	49
Fracción del gel sin introducir a la autoclave	50
Fracción del gel introducida a la autoclave	50
<b>3.3 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE ZrO<sub>2</sub> POR EL MÉTODO SOL-GEL.</b>	<b>51</b>
Fracción del gel sin introducir a la autoclave.	51
Fracción del gel introducida a la autoclave	52
<b>3.4 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN</b>	<b>52</b>
3.4.1 Preparación del soporte catalítico.	52
3.4.2 Preparación del catalizador.	53

<b>3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.</b>	<b>57</b>
3.5.1 Análisis térmico.	57
3.5.2 Difracción de rayos X.	58
3.5.3 Adsorción de nitrógeno.	58
3.5.4 Termodesorción de piridina.	58
3.5.5 Resonancia magnética nuclear.	58

<b>3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.</b>	<b>59</b>
3.6.1 Microscopía electrónica de transmisión.	59
3.6.2 Evaluación catalítica.	59
3.6.2.1 Condiciones experimentales para la hidrogenación de benceno o tolueno.	60
3.6.2.2 Medición de la actividad catalítica.	61

Capitulo IV
-------------

<b>4.0 ANÁLISIS DE RESULTADOS (PARA LOS ÓXIDOS MIXTOS)</b>	<b>65</b>
<b>4.1 SÍNTESIS DEL SISTEMA SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub></b>	<b>65</b>
4.1.1 Orden de adición de los precursores de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	65
4.1.2 Temperatura de síntesis.	66
<b>4.2 MÉTODO DE SÍNTESIS</b>	<b>67</b>
4.2.1 Geles SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> , (sol gel sin autoclave)	68
4.2.2 Geles SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> , (sol-gel con autoclave)	69
<b>4.3 PROPIEDADES TEXTURALES POR FISORCIÓN DE NITRÓGENO, SIN AUTOCLAVE.</b>	<b>71</b>
4.3.1 Modificando el orden de añadir los precursores, sin autoclave.	71
4.3.2 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90%-10%, en peso), sin autoclave.	75
4.3.3 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (70%-30%, en peso), sin autoclave.	78
<b>4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SIN AUTOCLAVE.</b>	<b>80</b>
4.4.1 Modificando el orden de añadir los precursores	80
4.4.2 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90%-10%, en peso), sin autoclave.	82
4.4.3 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (70%-30%, en peso), sin autoclave	83

<b>4.5 PROPIEDADES DE ACIDEZ DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SIN AUTOCLAVE.</b>	<b>85</b>
4.5.1 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> , (70% – 30 % en peso), sin autoclave.	85
<b>4.6 PROPIEDADES TEXTURALES POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO, CON AUTOCLAVE.</b>	<b>89</b>
4.6.1 Modificando el orden de añadir los precursores, con autoclave.	89
4.6.2 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90%-10%, en peso), con autoclave	92
4.6.3 Variación de la síntesis primaria para la obtención de óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> mesoporos.	95
4.6.4 Modificación del precursor de ZrO <sub>2</sub> . Efecto de la modificación del precursor de ZrO <sub>2</sub> , en las propiedades texturales de los geles de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave.	96
4.6.5 Variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ .	99
Efecto de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ , en las propiedades texturales de los geles de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave.	100
4.6.6 Variación de las condiciones dentro de la autoclave para generar presión.	107
4.6.6.1 Realizando una síntesis hidrotérmica.	109
4.6.6.2 Utilizando presión de un gas dentro del autoclave.	113
4.6.6.3 Disminuyendo el volumen de la autoclave.	115
4.6.6.4 Tiempo de reacción sobre la fracción del gel dentro de la autoclave.	117
<b>4.7 REPRODUCIBILIDAD DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CON AUTOCLAVE.</b>	<b>120</b>
4.7.1 Reproducibilidad de los óxidos provenientes de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ .	121
4.7.2 Reproducibilidad del óxido mixto que proviene de utilizar la síntesis hidrotérmica dentro de la autoclave.	133
<b>4.8 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (SOL-GEL CON AUTOCLAVE)</b>	<b>137</b>
4.8.1 Efecto de la modificación del precursor de ZrO <sub>2</sub> , en los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave..	137
4.8.2 Efecto de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ , en los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave.	139
4.8.3 Efecto de realizar una síntesis hidrotérmica en los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> , con autoclave .	145
4.8.4 Efecto del tiempo de reacción sobre la fracción del gel dentro de la autoclave.	147

<b>4.9 PROPIEDADES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, OBTENIDOS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR</b>	<b>148</b>
4.10.1 Efecto de la modificación del precursor de ZrO <sub>2</sub> .	<b>148</b>
4.10.2 Efecto de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ , en los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave.	<b>150</b>
4.10.3 Efecto de sintetizar los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> mediante síntesis hidrotérmica	<b>153</b>
<b>4.10 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DIFERENCIAL</b>	<b>154</b>
4.10.1 Efecto de la modificación del precursor de ZrO <sub>2</sub> .	<b>154</b>
4.10.2 Efecto de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ , en los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave.	<b>155</b>
4.10.3 Efecto de sintetizar los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> mediante síntesis hidrotérmica	<b>158</b>
<b>4.11 ACIDEZ DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> CON AUTOCLAVE.</b>	<b>160</b>
4.11.1 Efecto de variar el precursor de ZrO <sub>2</sub> , en los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90% – 10 % en peso), con autoclave.	<b>160</b>
4.11.2 Efecto de realizar una síntesis hidrotérmica en la obtención de los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90% – 10 % en peso), con autoclave.	<b>163</b>
<b>4.12 PROPIEDADES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN</b>	<b>167</b>
4.12.1 Óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave, variando el precursor de ZrO <sub>2</sub> .	<b>167</b>
4.12.2 Efecto de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ , en los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> con autoclave.	<b>169</b>

<b>5.0 ANÁLISIS DE RESULTADOS (PARA LOS CATALIZADORES)</b>	<b>174</b>
<b>5.1 REACTIVIDAD DE Pt SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.</b>	<b>174</b>
5.1.1 Resultados de la evaluación de la reacción de hidrogenación de benceno..	<b>175</b>
5.1.2 Resultados de la evaluación de la reacción de hidrogenación de tolueno.	<b>178</b>
<b>5.2 ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.</b>	<b>180</b>
5.2.1 Catalizador de Platino soportado en el óxido mixto de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90-10) con precursor nitrato (clave Pt-Zr(I)-CA).	<b>180</b>
5.2.2 Catalizador de Platino soportado en el óxido mixto de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (90-10) con precursor cloruro (clave Pt-Zr(IX)-CA).	<b>182</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>185</b>
Para los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	<b>185</b>
Para los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	<b>185</b>
<b>TRABAJO FUTURO</b>	<b>186</b>
Para los óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	<b>186</b>
Para los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .	<b>187</b>
<b>APÉNDICES</b>	<b>188</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>194</b>

## 1.0- INTRODUCCIÓN

La industria de refinación del petróleo es una compleja red de procesos por los que los hidrocarburos adquieren un mayor valor agregado y son utilizables en diferentes ramos, en paralelo se busca obtener intermediarios o productos finales mediante rutas más baratas y con el valor comercial más alto posible.

Para lograr este propósito, se consideran diferentes estrategias para la modificación o rediseño de los procesos, considerando siempre los aspectos económicos. Una línea de acción para mejorar los procesos existentes consiste en sustituir los catalizadores que operan actualmente en éstos.

Dentro de los beneficios requeridos se pueden citar los siguientes:

- Mayor conversión, selectividad o rendimiento, lo que conlleva a obtener productos de mayor calidad y un alto valor comercial.
- Algunas veces la eliminación de etapas de proceso, reducirían considerablemente los gastos en el proceso global, y otras veces la obtención de condiciones de operación menos drásticas en presión y temperatura.

En los procesos que involucran reacciones catalíticas, los catalizadores y otros químicos, impactan de 3 a 5 % en los costos de producción. Las innovaciones que se han realizado en catalizadores aplicados a procesos de alto volumen de producción, implican la recuperación de la inversión en un muy corto plazo.

Hay que también considerar las limitaciones que presentan los catalizadores, ya que estos no modifican el equilibrio termodinámico, sino que incrementan la velocidad de aquellos procesos termodinámicamente favorables. Si bien un catalizador incrementa la velocidad de una reacción, también incrementa la velocidad de la reacción inversa.

En este trabajo se desarrollaron óxidos mixtos de sílica circonia por el método sol gel, la intención es obtener materiales en el rango de mesoporos y a la vez que tengan propiedades ácido –base de interés catalítico. El propósito de utilizar óxidos mixtos de sílice modificados por circonia es aprovechar las propiedades inherentes de la sílice y modificar algunas de ellas para así obtener un sólido cuyas características sean

superiores a la de los óxidos puros. Otro propósito es el obtener catalizadores de Pt soportados en óxidos de sílice – circonia, que presenten actividad hidrogenante en la de hidrogenación de benceno y tolueno.

En el capítulo I se presenta la introducción que nos lleva a pensar en alternativas para el problema de investigación, tales como buscar opciones para modificar los catalizadores que actualmente se utilizan, además de presentar los objetivos del trabajo. En seguida se presentan las generalidades del proyecto, se desglosa la importancia que tienen los procesos químicos, al contrarrestar la contaminación atmosférica. Se presenta la importancia que tiene el controlar contaminantes tan importantes como benceno y tolueno, por lo tanto se establecen el planteamiento del problema y las preguntas de investigación. Una vez que se establecen las preguntas de investigación, se establece el marco teórico, y posteriormente la metodología.

En este mismo capítulo, se presentan las propiedades que tienen los óxidos puros de sílice y de circonia, entonces se analizan los beneficios de amalgamar estas propiedades de ambos compuestos, para así obtener un sistema de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con características deseables. En este capítulo se hace énfasis en la importancia que tiene el método de preparación en las propiedades finales, resultando como opción el utilizar el proceso sol –gel.

Por el método sol – gel se pueden obtener importantes materiales mesoporos, tales como los aerogeles, los cuales son presentados en el capítulo I. Al final del capítulo se establecen los diversos métodos de síntesis, para la obtención de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

En el capítulo II se establecen los aspectos fundamentales de los catalizadores soportados en materiales mesoporosos, así como su importancia en la reacción de hidrogenación de benceno y de tolueno, presentando algunos resultados encontrados en la literatura en donde se proponen diversas teorías para explicar el comportamiento de los óxidos mixtos en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno.

Las síntesis para la obtención de los óxidos puros a sí como para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , son descritas de manera general en el capítulo III, en donde se hace mención en las modificaciones de cada una de los parámetros de síntesis.

En esta sección también se presentan la preparación del soporte catalítico a partir de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , así como también el procedimiento para la preparación del catalizador de hidrogenación, finalmente se describen brevemente las técnicas que nos proporcionan información acerca de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , mientras que para los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se propone caracterizarlos mediante la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno y posteriormente analizar sus propiedades por microscopía electrónica de transmisión.

En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  después de las modificaciones realizadas a los parámetros de síntesis en el método sol-gel.

En el caso de los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , los resultados en la hidrogenación de benceno y tolueno son presentados en el capítulo V, en donde los catalizadores de Pt soportados en sílice-circonia con precursor nitrato, presentan buen comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno.

Finalmente se presentan la discusión y las conclusiones en donde se establece que puede existir una interacción positiva entre la fase activa de platino y los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  que fueron sintetizados a partir del método sol-gel.

Debido a que queda muchos por estudiar en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se establece el trabajo futuro a realizar tanto para los óxidos mixtos como para los catalizadores de Pt, estableciendo entre otras propuestas el optimizar los resultados obtenidos para estos sólidos, en un trabajo posterior o aplicar estos óxidos mixtos de sílice – circonia en otra reacción catalítica, con el firme propósito de entender un poco más el comportamiento de estos óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

## 1.1 OBJETIVOS

### **1.1.1 Objetivo general.**

Obtener y caracterizar materiales catalíticos, soportados en óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$  modificados por  $\text{ZrO}_2$  que presenten buen desempeño en una reacción de hidrogenación.

### **1.1.2 Objetivos particulares.**

Para los óxidos mixtos

Obtener óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  en la región de mesoporos, sintetizados por el método sol-gel, modificando diferentes parámetros de síntesis.

Caracterizar los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , con el propósito de correlacionar los resultados obtenidos con los parámetros de síntesis seleccionados.

Para los materiales catalíticos

Evaluar los catalizadores de Pt en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno.

Caracterizar los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  que presenten mayor actividad en la reacción de hidrogenación.

## **1.2 GENERALIDADES**

En el petróleo se encuentran todo tipo de contaminantes. Debido a que las fracciones de petróleo viajan a través de las unidades de procesamiento de la refinería, dichos contaminantes pueden tener efectos perjudiciales en el equipamiento, catalizadores y la calidad final del producto.

### **1.2.1 HIDROTRATAMIENTO**

Uno de los procesos más importantes dentro de la refinación del petróleo es, el proceso de hidrotratamiento, el cual es frecuentemente empleado en la industria y consiste en el tratamiento con hidrogeno de diferentes cortes de petróleo, en presencia de un catalizador. La finalidad del hidrotratamiento puede ser descrito en términos de dos diferentes reacciones denominadas hidroconversión e hidropurificación. En el caso de la reacción de hidroconversión, el principal propósito es la eliminación de un gran número de heteroátomos modificando a profundidad la estructura de las moléculas heterocíclicas presentes en el corte, es decir se altera de manera significativa el peso molecular promedio de la carga, dentro de esta clasificación encontramos, el hidrorompimiento o hidrocrakin, en el cual el peso molecular promedio del corte se ve modificado.

Para el caso de la reacción de hidropurificación, la eliminación de los heteroátomos presentes en la carga no provoca alteraciones significativas en el peso molecular promedio de la mezcla, los átomos a eliminar, en los hidrocarburos son el azufre, nitrógeno, oxígeno o los metales como níquel o vanadio. El catalizador que generalmente se utiliza, es un catalizador de molibdeno, soportado en alúmina, el cual tiene como promotor al cobalto o bien al níquel, las condiciones de operación son de presión moderada ( $56\text{Kg/cm}^2$ ), y la temperatura cae dentro del intervalo que va desde los  $300^\circ\text{C}$  hasta los  $400^\circ\text{C}$ . Las principales reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidrotratamiento son la hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrometalización (HDM). En este tipo de reacciones se involucra la hidrogenólisis de los enlaces C-heteroátomo y a su vez se lleva a cabo de manera paralela la hidrogenación de moléculas aromáticas, aunque hay que resaltar que la temperatura adecuada para que se lleve a cabo una mayor son los  $300^\circ\text{C}$ .

### **1.2.1.1 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)**

Uno de las principales reacciones dentro del proceso de hidrotratamiento del petróleo es la hidrodesulfuración, donde el principal propósito es la eliminación de azufre de las corrientes que alimentan a los diferentes procesos, como la refinación y el craqueo catalítico, así como la protección del equipo para evitar corrosión. Además de que en los combustibles actuales se reducen los compuestos de azufre para evitar daños ambientales por lluvia ácida, además de mantener una calidad de aire dentro de las normas ambientales.

En la hidrogenación el hidrogeno reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial.

En el proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido. El catalizador en el caso de la HDS de destilados intermedios, está constituido por un elemento del grupo VIII (Mo o W) asociado con un metal del grupo VI (Co o Ni), generalmente en su forma de sulfuros.

### **1.2.1.2 HIDROGENACIÓN.**

El hidrotratamiento realiza un efectivo trabajo en la remoción de muchos contaminantes de algunas de esas corrientes, en paralelo con las reacciones que involucran hidrogenólisis de los enlaces de C –heteroátomos, se lleva a cabo la reacción de hidrogenación de moléculas aromáticas en donde el hidrógeno es un reactivo vital, en la hidrogenación el propósito principal es disminuir el contenido de aromáticos presentes en los cortes de petróleo dando como resultado que cuando las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo , se obtienen sustanciales incrementos en la calidad de los productos, debido a la disminución en el contenido de compuestos insaturados como los aromáticos y las olefinas.

El proceso normalmente se divide en dos secciones:

1. Sección de reacción.- En esta sección se realizan las reacciones de los compuestos sulfurados, nitrogenados, oxigenados y olefínicos, usando como catalizador cobalto-molibdeno soportados en alúmina.



Fig. 1.2.1 Planta Típica de Hidrogenación.

Las condiciones de temperatura, presión y espacio-velocidad en el reactor varían dependiendo del tipo de carga, contenido de metales, grado de eliminación de azufre y tipo de catalizador empleado. Los valores típicos oscilan entre 350 y 403°C, 50-80 Kg.-cm<sup>2</sup>, y 1-6 hr<sup>-1</sup>,

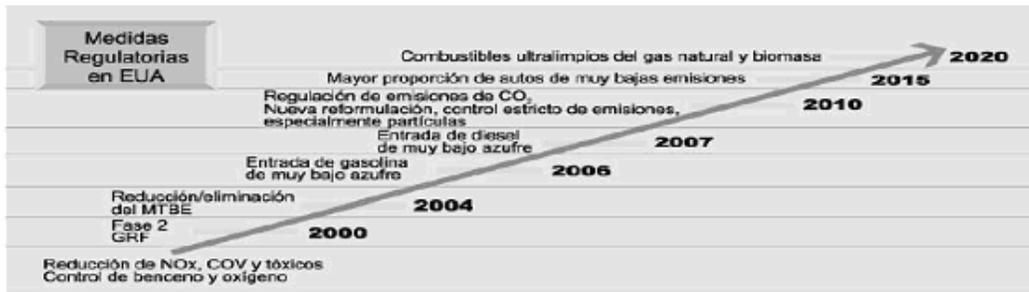
2. La sección de estabilización.- consiste básicamente de una torre agotadora y una torre estabilizadora, y su función es la de eliminar los gases ácidos formados durante la reacción y estabilizar el producto.

### 1.3 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más importantes, esto se refleja en el establecimiento de normas cada vez más estrictas para combustibles y para las emisiones dentro de las refinerías. La contaminación ambiental proveniente de combustibles tales como el diesel y la gasolina representa un problema prioritario a resolver, por lo que las refinerías se han visto obligadas a reorientar sus procesos con la finalidad de alcanzar las especificaciones que limitan los contenidos de azufre, aromáticos, nitrógeno, etc.

Estados Unidos es el país de referencia en México en cuanto a la reglamentación ambiental para los combustibles, y se siguen sus criterios muy de cerca.

Tabla 1.3.1 Medidas Regulatorias en Estados Unidos



Los requerimientos ambientales en los combustibles del futuro serán: eliminación casi total del azufre (30 ppm), reducción sustancial de olefinas y aromáticos, menor emisión de partículas sólidas de tamaño pequeño, control de la calidad y especificaciones orientadas a las emisiones y no al combustible.

Las normas sobre combustibles para controlar las emisiones de los contaminantes atmosféricos procedentes de los vehículos se refieren típicamente al plomo, la volatilidad, y el benceno y otros hidrocarburos aromáticos en la gasolina y el azufre, el número de metano, los hidrocarburos aromáticos, y la densidad en el diesel, además de que los hidrocarburos aromáticos (resultan cancerígenos).

Los dos grupos de hidrocarburos de mayor importancia en relación a la contaminación atmosférica son los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos oxigenados. En América Latina el benceno de la gasolina se limita en unos pocos países, y los hidrocarburos aromáticos sólo en México.

En cuanto al diesel, se han definido dos mayores restricciones: el contenido de azufre y el de aromáticos. La Environmental Protection Agency (EPA), en los EUA. Ha fijado un máximo de 0.05% peso (500 ppm) para el azufre y un máximo de 20% Vol. de aromáticos. En México, el límite es de 30% en volumen de aromáticos, para el diesel de bajo contenido de azufre.

Cabe mencionar que el diesel sin tiene características similares al denominado diesel de bajo azufre de la unión americana, con la particularidad que el norteamericano tiene un mayor contenido de aromáticos que el producido en nuestro país.

### **1.3.1 Posible solución a la problemática ambiental.**

#### **Catalizadores**

Como resultado de la aplicación de las normas ambientales, se ha incrementado la demanda de combustibles cada vez más limpios. Actualmente, el proceso más usado para el mejoramiento de la calidad del diesel en lo relativo a su contenido de azufre es el hidrotratamiento. Actualmente en los procesos de hidrotratamiento los soportes son materiales cuya base son las alúminas, en este sentido algunos metales, son utilizados para hidrotratar las corrientes usadas en la formulación del diesel, en tales procesos el molibdeno es utilizado como metal base, aunque actualmente se está empleando tungsteno y como promotores el cobalto o el níquel. En el hidrotratamiento se busca incrementar la cantidad de metal base hasta niveles que van del 12.2 al 16% para el molibdeno y el 4 a 6% para el cobalto, éste último usado para eliminar azufre; mientras que el níquel favorece la reducción del nitrógeno y presenta una eliminación moderada de azufre.

En México el primer catalizador para el hidrotratamiento de corrientes para la producción de diesel fue del tipo molibdeno-níquel, de forma esférica y denominado IMP-DSD-1. Actualmente, el IMP cuenta con nuevas generaciones identificadas a la fecha como IMP-DSD-10, 11 y 14; estos son, diseñados por computadora y probados a nivel de planta piloto, sus metales activos son molibdeno y cobalto que son los que se utilizan en la producción del diesel sin en la industria nacional de refinación.

Los catalizadores industriales están caracterizados por tener propiedades fisicoquímicas bien definidas que les permiten ser usados en reacciones químicas específicas, sin embargo los catalizadores actuales probablemente en un futuro próximo no puedan satisfacer las estrictas normas ambientales, y por lo tanto es posible pensar si se pueden obtener catalizadores que presenten un mejor comportamiento, en presencia de cargas más pesadas, con el hecho de que estos nuevos catalizadores presenten mejoras en las propiedades fisicoquímicas, ya que como es bien sabido las propiedades como el área superficial, volumen poroso, distribución y tamaño de poros, morfología y composición química pueden determinar el tipo de reacción que podría ser catalizada por este tipo de compuesto.

## 1.4 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

La necesidad de obtener catalizadores que tengan alto desempeño para la transformación de hidrocarburos, principalmente con alto poder hidrogenante, ha motivado la búsqueda de nuevos materiales con mejores propiedades físicas, mecánicas y con alta estabilidad térmica. Para obtener novedosos catalizadores heterogéneos se debe de tener extremo cuidado con dos aspectos fundamentales: soporte catalítico, y la especie activa.

En lo que corresponde a los soportes catalíticos, los requerimientos de estos materiales son principalmente los inherentes a su textura y estructura: distribución porosa controlada, mayor estabilidad, actividad intrínseca, nuevos óxidos.

En cuanto a lo que corresponde a la especie activa, los requerimientos tienen que ver directamente con la naturaleza de los metales y se busca emplear materiales que sus características sean: mas activas y selectivas, distribución controlada, menor carga metálica, inclusión de óxidos mixtos.

Debido esta necesidad se han analizado opciones distintas a los catalizadores tradicionales. Una alternativa es el utilizar catalizadores con metales nobles soportados sobre materiales que muestren buenas características texturales y que presenten buena actividad catalítica.

La síntesis de materiales mesoporosos altamente ordenados, con tamaño de poro entre 20 y 100 Å, ha abierto un campo muy amplio de aplicaciones tanto en catálisis (1,2), como en procesos de separación (3). Los materiales mesoporosos se han convertido en materiales con un notable interés y sobretodo han sido propuestos como buenos candidatos para remplazar a los soportes utilizados actualmente.

Los materiales tipo mesoporosos de compuestos de óxidos de transición se han convertido en candidatos a catalizadores heterogéneos muy atractivos, debido a las propiedades que presentan.

### 1.4.1 Materiales mesoporosos de sílice

Las estructuras mesoporosas de sílice son las más estudiadas, y esto se debe principalmente debido a su fácil síntesis y estructuras más estables. Una gran variedad de materiales han sido preparados usando varios parámetros químicos para introducir especies activas en mesoporos de sílice [8]. Sin embargo diversos trabajos son reportados en la literatura [9,10,11] donde se proveen numerosos ejemplos de otras estructuras porosas tal es el caso de: estructuras porosas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aluminofosfatos, oxifosfatos de Zr.

Todos los materiales mesoporosos de sílice presentan una muy baja acidez, debida únicamente a los grupos silanol que se encuentran presentes sobre la superficie. Al igual que en las zeolitas, la sustitución de la sílica por átomos trivalentes proporciona un incremento de acidez. Por ejemplo la incorporación de heteroátomos en MCM-41 y HMS ha sido extensamente estudiada y discutida por Tuel [24]. Es interesante observar la sustitución de sílica por cationes trivalentes como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  en materiales mesoporosos de sílica.

Existen reacciones como la isomerización de parafinas y la alquilación de isobutanos con butenos que requieren centros ácidos fuertes. Desgraciadamente los aluminosilicatos mesoporosos poseen una acidez débil. Una forma de superar este inconveniente es soportar ácidos fuertes como los heteropoliácidos (HPA) en los soportes débilmente ácidos

En el estricto sentido de preservar la estabilidad térmica que presenta toda sílica mesoporosa, se intenta de alguna manera incrementar la acidez. En este sentido se han realizado post-síntesis de aluminio sobre materiales de sílica mesoporosos [25,26]. El aluminio fue depositado por impregnación. Por ejemplo, impregnación con  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ha resultado en obtener ambos sitios Lewis y Bronsted con mediana fuerza ácida y ambos tipos de sitios incrementa conforme decrece la relación molar  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$ . Este método provee la accesibilidad a los sitios no solo a los que están en la superficie sino a los que se localizan dentro de los poros. Algunos autores han reportado el incremento también de la estabilidad tanto mecánica como hidrotérmica al impregnar alúmina, en comparación con sílices puras.

En el caso de la impregnación con isopropóxido de aluminio al impregnar sílices mesoporosas se demostró que incrementando el contenido de aluminio se incrementa la acidez Bronsted. Al realizar la impregnación con clorhidrato de aluminio se induce un incremento en el grosor de las paredes del material, resultando un incremento en la estabilidad mecánica e hidrotérmica y obteniendo resistencia a condiciones severas.

Desde el descubrimiento de los silicatos mesoporosos ordenados [4], existe una gran variedad de materiales que hasta la fecha han sido sintetizados con diferentes composiciones, morfologías y tamaño de poro. El sistema más importante para su aplicación en catálisis es el que se encuentra formado por un sistema de poros hexagonales conocido como MCM-41, en donde el diámetro de poro va a depender del tamaño de la molécula que se utilice como surfactante en la mezcla de síntesis inicial (5,6)

Uno de los problemas más importantes para la aplicación de estos materiales, es su baja estabilidad en presencia de un medio acuoso. En general, la estabilidad hidrotérmica (7) especialmente en agua hirviendo, de los materiales silícicos es muy baja debido a la hidrólisis de las unidades silicato con la molécula de agua. Sin embargo, dicha estabilidad puede ser mejorada por la adición de sales a la mezcla de síntesis (8,9), por tratamientos de post-síntesis, por incremento del grosor de la pared (10), por control de la temperatura (11), tiempo de reacción, por la composición de la mezcla inicial de reacción (12) y por el método de síntesis (13).

Similarmente materiales mesoporosos híbridos, es decir que sus precursores son materiales orgánicos e inorgánicos, han sido propuestos. Estos materiales pueden encontrar aplicación como materiales catalíticos para reacciones que no necesariamente tengan temperaturas elevadas de reacción. Otra alternativa para sintetizar materiales mesoporosos es el utilizar surfactantes de bajo peso molecular ejemplo, titania, niobio, tántalo, aluminio, cerio, circonio, vanadio etc. Los mesoporos de óxidos de circonio son en particular de gran interés para obtener catalizadores ácidos.

### 1.4.2 Materiales mesoporosos de circonia

El óxido de circonio contiene acidez tipo Lewis así como tipo Bronsted, así como basicidad en la superficie, con lo cual provee una alta actividad en reacciones que requieren catalizadores bifuncionales ácido-base.

El óxido de circonio soportado sobre MCM-41 fue preparado por impregnación [22] con  $Zr(iPrO)_4$  ó con  $Cp_2ZrCl_2$  [23]. Estos catalizadores una vez que fueron calcinados se probaron en reacción para la oxidación de colesterol con una distribución de producto comparable al proceso homogéneo. Ciesla y col [27,28] reportaron que mesoestructuras de circonio pueden ser estabilizadas térmicamente por la adición de una apreciable cantidad de grupos fosfatos o sulfatos.

Huang y col [29] prepararon mesoporos de circonio con algún grado de cristalinidad, encontrando que la cristalinidad de la circonia da como resultado el colapso de la estructura mesoporosa. Otros mesoporos de circonia estables y bien definidos fueron también preparados en una síntesis con surfactantes aniónicos y catiónicos y se observó que dependen fuertemente de la naturaleza del **precursor** [30, 31]

Cabe hacer notar que la introducción de dopantes tales como, fosfatos y sulfatos modifica a la circonia no únicamente en términos de estabilidad térmica, sino en la fuerza ácida, útiles para algunas reacciones donde se ven involucradas la acidez.[32.

### 1.4.3 Óxidos mixtos mesoporosos.

La deposición de un óxido mixto sobre otro material con alta área específica proporciona monocapas después de la calcinación y algunos otros producen clusters en forma de nanopartículas [21]. Existen varias razones por las cuales producir este tipo de materiales: se obtienen materiales con alta área específica y alta concentración de OH a lo largo del área superficial del óxido, además que la distribución del tamaño de poro permite el libre acceso de los reactivos

En el ámbito de la aplicación, los óxidos mixtos mesoporosos son interesantes desde el punto de vista de la investigación moderna dado que éstos materiales poseen alta área específica y predominante porosidad con una distribución uniforme del tamaño de

diámetro de poro con lo cual es clara la oportunidad para el diseño de nuevos catalizadores para el hidrotreamiento debido a las siguientes condiciones:

1. Se tiene la necesidad diesel proveniente de crudos cada vez más pesados, con lo cual se incrementa el contenido de sulfuro y nitrógeno así como de aromáticos.[33]
2. Las restricciones ambientales introducen cada vez más y más regulaciones ambientales, las cuales imponen bajos niveles de azufre y otros heteroátomos en los productos refinados.

#### **1.4.4 Óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .**

El estudio de los óxidos mixtos, involucran el conocimiento de los óxidos puros, y por consiguiente es necesario averiguar si estos óxidos presentan transición de fases o cual será su posible comportamiento una vez que se mezclen químicamente, el estudio para los óxidos puros de sílice y circonia se encuentra en el apéndice A. En el caso de los óxidos de circonio en los que se le agrega un segundo óxido de un metal son conocidos como óxidos mixtos. Se trata de aprovechar las propiedades que pueda proporcionar el segundo óxido. En general los catalizadores basados en circonio son sólidos ácidos que poseen sitios Bronsted y Lewis.

El estudio de la acidez de sílice substituida con circonia es de suma importancia ya que se ve incrementada al compararla con los óxidos puros. La fuerza ácida de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  corresponde a valores de  $H_0$  entre los  $-11.4$  y  $-13.8$  (superácidos). Químicamente los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  contienen sitios fuertemente ácidos al compararlos con los óxidos puros de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , los cuales contienen sitios débilmente ácidos.

Generalmente al incrementar el contenido de silicón se incrementa el área superficial y baja el punto isoeléctrico del óxido zirconio-silicón resultante. Conforme la cantidad de  $\text{ZrO}_2$  se ve incrementada en el catalizador, el área superficial disminuye, mientras un incremento en la acidez toma lugar. La activación de etilen glicol a 2 – hidroacetaldehído y su ataque sobre 2-etilnilina, conduce a la formación de 7 etilindol, la cual es favorecida incrementando la cantidad de  $\text{ZrO}_2$ .

Otra variante en los óxidos de sílice – circonia es modificarlos con  $H_2SO_4$ . El resultado después de agregar a las mezclas de los óxidos de  $SiO_2$  el  $H_2SO_4$  cambiaron la transición de  $ZrO_2$  de amorfa a tetragonal, a una temperatura elevada. Las actividades para la deshidratación de 2-propanol y dealquilación de cumeno fueron correlacionadas con la acidez y la fuerza ácida de los catalizadores. Al modificar los catalizadores con  $H_2SO_4$  se incrementó la actividad catalítica notablemente. Las diferencias entre actividades catalíticas con catalizadores modificados y no modificados incrementan con el contenido de  $ZrO_2$ .

#### **1.4.5 Métodos de síntesis para la obtención de los óxidos mixtos de $SiO_2$ - $ZrO_2$ .**

Existen diferentes métodos de síntesis para lograr obtener la sílice – circonia, cada uno de los cuales determinará las propiedades finales de los óxidos mixtos. La metodología de cada una de las síntesis es muy parecida por lo que al realizar una de las síntesis debe tenerse cuidado en obtener el producto requerido.

##### **1.4.5.1 Precipitación.**

La descripción general del método de precipitación consiste en iniciar con un precursor inorgánico, el cual específicamente es la sal del metal, se le hace reaccionar con agua por lo que se hidroliza, el hidróxido metálico insoluble precipita cuando es incrementado el pH, mediante adición de una solución básica de hidróxidos de sodio, potasio o amonio. El hidrogel formado se lava y se seca transformándose en un xerogel, el cual se hidroxila y posteriormente se calcina. Por ejemplo, en la síntesis de soportes catalíticos como alúmina, existen varios pasos que van desde la solución que forman la sal y el agua, seguida de la formación del precipitado mediante la neutralización con una base, en este caso a un pH fijo o variable, para proseguir con añejamiento, lavado, secado y finalizar con la calcinación.

La precipitación de la sal  $AB$ , comienza con los iones  $A^+$  y  $B^-$  que están en solución acuosa. El diámetro de los iones es del orden de algunas unidades Ångstrom ( $10^{-8}$  cm). Cuando se sobrepasa el producto de solubilidad, los iones  $A^+$  y  $B^-$  comienzan a unirse, formando una red cristalina que crece lo suficiente para que la fuerza de gravedad la lleve al fondo del recipiente.

Como regla general se dice que una partícula (esférica) debe tener un diámetro mayor a  $10^{-4}$  cm. aproximadamente para que pueda precipitarse en una solución. Podemos representar el proceso de precipitación como iones en solución ( $10^{-8}$  cm.) Mientras que las partículas coloidales ( $10^{-7}$ - $10^{-4}$  cm.) y los precipitados ( $>10^{-4}$  cm.). Cuando la constante del producto de solubilidad de un compuesto se sobrepasa y comienza la precipitación, se forman pequeñas partículas llamadas núcleos. Sobre estas partículas formadas inicialmente se pueden depositar partículas más pequeñas que causarían el crecimiento de los núcleos hasta que las partículas sean lo suficientemente grandes para que se precipiten en la solución.

La distribución del tamaño de las partículas en el precipitado está dada por las velocidades relativas de los dos procesos, la formación de núcleos, llamada nucleación, y los crecimientos de estos núcleos. Si la velocidad de nucleación es pequeña comparada con la velocidad de crecimiento de los núcleos al final se producen menos partículas y estas partículas tendrán un tamaño relativamente grande. Este tipo de material se filtra con mayor facilidad y con frecuencia es más puro que el que se forma con partículas más pequeñas.

Es importante establecer un estudio sistemático del efecto de las condiciones de la precipitación, tales como la concentración de los reactivos, sobre la velocidad de precipitación y el tamaño de partícula. En general, conforme la concentración de los reactivos aumenta, el tamaño de partícula también se incrementa hasta que llega a un máximo y después comienza a disminuir.

En este sentido es importante introducir el concepto de sobresaturación relativa, en donde:  $\text{Sobresaturación relativa} = \frac{Q-S}{S}$ , Q representa la concentración total de la sustancia que se produce momentáneamente en la solución cuando se mezclan los reactivos, y S es la solubilidad en el equilibrio. El término Q-S representa el grado de sobresaturación en el momento que comienza la precipitación. Mientras más grande es este término, mayor es la cantidad de nucleaciones y las partículas del precipitado son más pequeñas.

El término S en el denominador representa la fuerza que se opone en la precipitación o la que causa que el precipitado se redisuelva. Mientras más grande sea el valor de S, la

velocidad y la cantidad de nucleaciones que se forman serán más pequeñas. Puesto a que a el interés es obtener partículas grandes, se debe tratar de ajustar las condiciones para que la relación  $\frac{Q-S}{S}$  sea lo más pequeña posible.

A pesar de la complejidad del proceso de precipitación y de la falta de una teoría aceptada, se cuenta con el hecho experimental de que se obtienen partículas de precipitado relativamente grandes manteniendo un grado de sobresaturación bajo. Cuando se utiliza la precipitación como un medio de separación para una determinación gravimétrica, uno de los problemas más difíciles con los que nos encontramos es el obtener un precipitado con elevado grado de pureza.

#### **1.4.5.2 Precipitación a partir de una solución homogénea.**

En una solución cuando se le agrega un precipitante siempre existen regiones locales de alta concentración, aun cuando la solución esté bien diluida y bien agitada. Sin embargo, estos efectos locales se pueden evitar utilizando un procedimiento en el cual el precipitante se produce como resultado de una reacción que ocurre dentro de la solución. A esta técnica por lo general se le llama *precipitación* a partir de una solución homogénea y puede llevar a la formación de partículas de precipitado grandes y puras. La hidrólisis es lenta a temperatura ambiente, pero muy rápida a 100°C. De esta forma el pH puede estar bien controlado por medio de la temperatura y la duración del calentamiento. *Por lo general la precipitación se completa en una o en dos horas.* Durante este lento crecimiento, las partículas tienen tiempo para alcanzar un gran tamaño sin que ocurran imperfecciones en la estructura de la red cristalina y, por lo tanto, la cantidad de impurezas se lleva al mínimo.

#### **1.4.5.3 Coprecipitación.**

Al proceso mediante el cual una sustancia, que en condiciones normales es soluble es acarreada junto con el precipitado deseado, se le llama coprecipitación.

La coprecipitación puede ocurrir por la formación de cristales mezclados o por la adsorción de iones durante el proceso de precipitación. En el primer caso, la impureza penetra la red cristalina del precipitado. En el segundo caso, los iones adsorbidos se arrastran junto con el precipitado durante el proceso de coagulación.

#### **1.4.5.4 Proceso sol-gel.**

El método sol gel permite obtener sólidos a partir de soluciones homogéneas de alta pureza, tal es el caso de los óxidos mixtos que presentan efectos sinérgicos según una teoría reciente (Tanabe y col., 1989). Las condiciones de síntesis y los tratamientos posteriores, conducen a la generación y modificación de sitios ácidos y básicos. Según una teoría (Girgis y col., 1979) cuando se combina SiO<sub>2</sub> con ZrO<sub>2</sub> por el método sol-gel se obtiene un material con propiedades mejoradas generando sitios básicos.

Una reacción que comúnmente se correlaciona con el número total de sitios ácidos de un sólido es la descomposición de alcoholes que es una prueba útil para dilucidar acerca de los tipos de sitios ácidos y se ha empleado con éxito en soportes de óxidos mixtos. La reacción permite determinar si una superficie tiene ácidos Lewis o si existen sitios ácidos Bronsted. Dentro del proceso sol-gel existen dos variantes para la obtención de materiales:

La primera involucra la formación de un gel a partir de una suspensión coloidal o de un hidrosol y tomando como ejemplo la producción de geles de SiO<sub>2</sub>, la sílice se incorpora como una suspensión coloidal acuosa, o un silicato coloidal, a la que pueden agregarse más componentes en la forma de sales metálicas disueltas en agua. De la mezcla resulta un sol homogéneo; mediante una desestabilización del hidrosol, o gelación, la viscosidad aumenta gradualmente dando lugar a un material rígido, poroso, que se trata térmicamente para eliminar el agua y dar lugar a la estructura definitiva. La segunda involucra la formación de un gel a partir de hidrólisis y policondensación de compuestos metalorgánicos, todos los constituyentes o parte de ellos se introducen como compuestos metalorgánicos, generalmente alcóxidos, tras una hidrólisis se obtiene un sol homogéneo, el cual sufre una policondensación hidrolítica generando un gel no cristalino, que mediante los respectivos tratamientos térmicos da lugar al material definitivo.

## **Definiciones importantes en el método sol-gel.**

Hidrólisis: reacción de un alcóxido metálico con el agua, formándose un hidróxido metálico.

Condensación: una reacción de condensación tiene lugar cuando dos hidróxidos metálicos se combinan para producir una especie de óxido metálico. Esta reacción forma una molécula de agua.

Sol: solución de varios reactivos que sufren reacciones de hidrólisis y de condensación. El peso molecular del tipo de óxido que se produce no deja de aumentar. A medida que crecen, estas especies suelen empezar a unirse unas a otras formando una red tridimensional.

Punto de gel: momento en que la red de partículas de óxido unidas abarca el contenedor donde se encuentra el sol. Cuando se alcanza el punto de gel, el sol se convierte en Alcogel.

Alcogel (gel húmedo): cuando se alcanza el punto de gel, la mezcla forma una sustancia rígida denominada alcogel. El alcogel puede extraerse del contenedor original donde se encuentra, y mantenerse fuera de éste. Un alcogel consta de dos partes, una sólida y otra líquida. La parte sólida es la red tridimensional de partículas de óxido unidas. La parte líquida (el solvente original del sol) rellena el espacio libre que queda alrededor de la parte sólida. Aparentemente ambas partes de un alcogel ocupan el mismo volumen.

Fluido supercrítico: sustancia que se encuentra por encima de su presión y temperatura críticas. Un fluido supercrítico cuenta con algunas propiedades en común con los líquidos y otras con los gases.

Aerogel: sobrante de un alcogel cuando se le extrae la parte líquida sin dañar la parte sólida (esto se consigue normalmente mediante la extracción supercrítica). Si se hace correctamente, el aerogel conserva la forma original del alcogel y como mínimo un 50% (normalmente >85%) del volumen del alcogel.

Xerogel: remanente cuando se extrae la parte líquida de un alcogel mediante evaporación o mediante métodos similares. Los xerogeles pueden conservar su forma original, aunque a menudo se agrietan. Normalmente, en el caso de los xerogeles, la reducción de tamaño que se produce durante el secado es extrema (-90%).

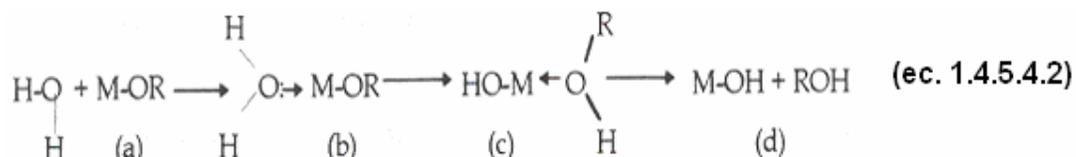
## Mecanismos de hidrólisis y condensación.

Debido a la alta reactividad de los alcóxidos metálicos con el agua, se pueden formar hidróxidos u hidróxidos metálicos. Con lo cual la reacción la podemos representar de manera general como sigue:



En esta reacción general, hay involucradas dos reacciones o procesos químicos tales como la hidrólisis y la condensación. Tales reacciones tendrán efecto en la estructura del óxido metálico final. Dependiendo de las condiciones, los requerimientos estructurales pueden ser manipulados.

La hidrólisis de los metales de coordinación ocurre vía mecanismo de sustitución nucleofílica ( $S_N$ ), en la cual se ve involucrada la adición nucleofílica ( $A_N$ ) etapas (a) y (b), seguida por la transferencia de un protón a partir de la molécula que ataca a un alcóxido o ligando- hidroxilo dentro del estado de transición (c) y la eliminación de las especies protonadas como alcohol.



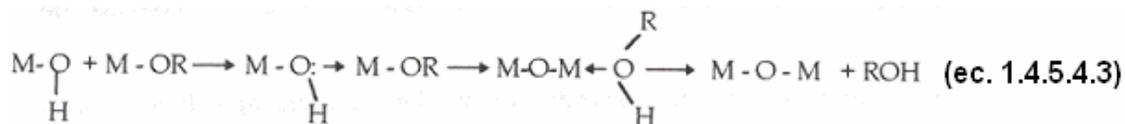
En cuanto a la termodinámica de esta reacción es gobernada por la distribución de carga, en tal caso se presentaran varias situaciones en donde se ve favorecida la reacción.

- El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico sea fuerte:  $\delta(O) \ll 0$  y  $\delta(M) \gg 0$ .
- La facilidad del grupo saliente sea alta:  $\delta(\text{ROH}) \gg 0$ .

En cuanto se formen los grupos hidroxilo (MOH) puede ocurrir la condensación. Hay que tener siempre en cuenta que el proceso de condensación es complejo, y que existirán mecanismos competitivos los cuales son originados por las condiciones de reacción.

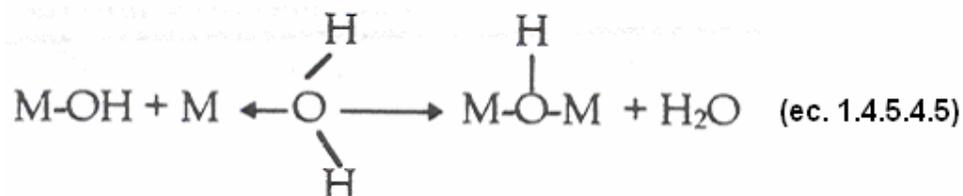
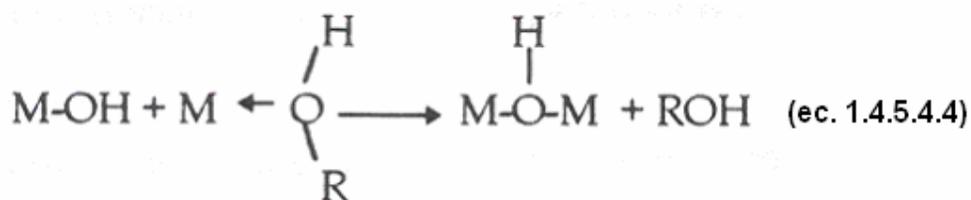
Tres son los mecanismos competitivos propuestos: alcoxilación, oxolación, olación.

- a) Alcoxilación.- se define como la reacción por la cual se realiza el puente oxo de la eliminación de una molécula de alcohol.



El mecanismo es básicamente el mismo de la hidrólisis, por lo que la termodinámica y la cinética de esta reacción están gobernadas por los mismos parámetros de la hidrólisis.

- b) Oxolación: sigue el mismo mecanismo que la alcoxilación, pero el grupo R de la especie saliente es el protón y el grupo saliente es una molécula de agua.
- c) Olación: cuando  $N-Z > 0$ , la condensación puede ocurrir por olación.

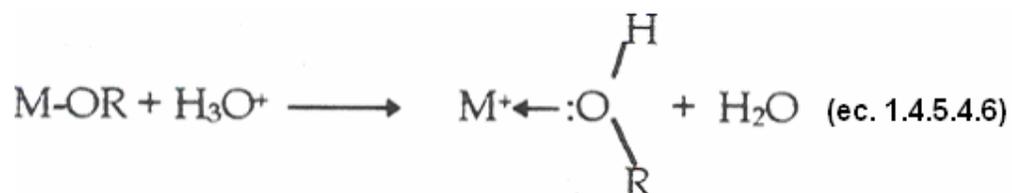


La termodinámica de la hidrólisis, alcoxolación y oxolación están gobernadas por la fuerza del nucleofílico entrante, la electrofilicidad del metal y la carga parcial y estabilidad del grupo saliente. Debido a las condiciones de reacción utilizadas, se podrá modificar las propiedades de la estructura de los óxidos resultantes, por lo que se ve la interdependencia entre propiedades estructurales y las reacciones de hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación. Por lo que controlando las condiciones experimentales de estas reacciones se podrá lograr un control y ajuste de las propiedades estructurales. Las condiciones experimentales son:

- a) Internas: naturaleza del átomo metálico y de los radicales alquil, y estructura molecular del precursor.
- b) Externas: relación de hidrólisis ( $h = \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}}$ ), catalizador, dilución, tipo de solvente, y temperatura.

### Catalizador de síntesis.

En las reacciones de hidrólisis y condensación pueden ser modificadas por el tipo de catalizador de síntesis utilizado, los catalizadores ácidos o bases influyen principalmente en las velocidades de reacción. Los catalizadores ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi cargados negativamente, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes.



Los catalizadores ácidos pueden consistir en un ácido prótico cualquiera, como el HCl. Los catalizadores básicos por lo general utilizan amoníaco o amoníaco amortiguado con fluoruro amónico. Los aerogeles preparados con catalizadores ácidos normalmente encogen más durante el secado supercrítico y pueden ser menos transparentes que los aerogeles preparados con un catalizador básico.

Cuando se agrega suficiente agua la reacción de hidrólisis se ve completada. La facilidad relativa de protonación de los diferentes ligandos alcóxido puede influir en la ruta de la reacción de condensación. El resultado de polímeros bien extendidos y mucho menos ramificados, así como la obtención de cadenas bien definidas es atribuible a la condensación catalizada por un ácido. Aunque siempre teniendo en cuenta que altas concentraciones de ácido retarda la cinética de condensación. En condiciones alcalinas se producen nucleofílicos fuertes vía la deportación del ligando hidroxilo. La condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar de grandes cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas. Finalmente la estructura de los productos condensados depende de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis, alcoxolación, oxolación y olación. La contribución de cada una de las reacciones depende de parámetros internos tales como, la naturaleza del metal y grupos alquilo, como de los parámetros externos tales como, relación molar agua/alcóxido, el catalizador, concentración, solvente, y la temperatura.

## **Modificación química.**

Al utilizar alcoholes, cloruros, ácidos o bases ligandos quelantes, etc., se obtienen un efecto en el retardar las velocidades de hidrólisis y condensación, con lo cual se logra controlar la ruta de condensación del polímero. El comportamiento del nuevo precursor en la hidrólisis y condensación, va a depender de la estabilidad de los ligandos modificados.

Gelación: Una vez que las partículas coloidales van incrementándose y uniéndose entre sí, en este momento se esta formando una red estructural tridimensional, con el paso del tiempo se obtendrá el sol, el cual posteriormente con el transcurso del tiempo se convertirá en gel cuando éste puede soportar un esfuerzo elásticamente. Esto se define como punto de gelación o tiempo de gelación.

Secado: La red tridimensional formada dará como consecuencia una estructura porosa interconectada en la cual habrá líquido, el proceso de secado tiene como propósito el remover el líquido de la estructura porosa. Durante el proceso se desarrollan grandes esfuerzos capilares en los poros menores a 20 nm. Estos esfuerzos son la causa de la fractura del gel.

Estabilización química, calcinación: El proceso de calcinación se realiza con el propósito de la eliminación de los grupos OH o la deshidroxilación de la estructura porosa. Al momento de calcar el proceso de deshidroxilación se ve acompañado por el proceso de sinterización o reducción parcial de la estructura porosa.

### **1.4.5.5 Productos del método sol gel (aerogeles)**

Las ventajas del procedimiento sol-gel son: control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores, y de la microestructura, otra importante innovación que aporta el procedimiento sol-gel es la de poder preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros, con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden conseguirse por los métodos tradicionales.

Las posibilidades tecnológicas son inmensas pero se requiere más estudio básico del fenómeno, especialmente en lo que se refiere a la transición sol-gel. Algunos de los temas de estudio son típicamente del área química, mientras que otros lo son del ámbito de la física.

La ruta sol-gel permite la obtención de una red sólida, ya sea inorgánica o híbrida orgánica-inorgánica, a partir de reactivos en estado líquido que constituyen el sol de

partida. Esta red, obtenida por el secado a temperatura ambiente del gel húmedo, se caracteriza por poseer una alta porosidad y superficie específicas.

Actualmente, la porosidad es un valor añadido de los materiales obtenidos por esta vía, ya que en ella se puede albergar una segunda fase, constituyendo un material compuesto. Los materiales sol-gel presentan la ventaja de que el proceso a temperatura ambiente permite la incorporación de moléculas o agentes sensibles a la temperatura en una matriz porosa sin necesidad de modificaciones químicas. El proceso de gelación se forma a partir de una suspensión de partículas en un líquido (sol) que se empiezan a agregar entre sí formando una red capilar (proceso sol-gel). Cuando esta estructura se ha extendido por todo el volumen del recipiente que contiene el líquido obtenemos un gel.

### **Características de los aerogeles.**

Aerogel es un gel en el cual se ha substituido el líquido por aire, manteniendo su estructura, esto se suele conseguir con tratamientos a presiones y temperaturas superiores a las del punto crítico del líquido atrapado en el gel: en estas condiciones se produce la evacuación del fluido supercrítico sin que se dé una coexistencia de líquido y vapor que destruiría la estructura sólida del gel debido a la tensión superficial.

Estas condiciones de elevada presión y temperatura (~100 bar y 250 °C) a que hay que someter un gel para convertirlo en aerogel se puede llevar a cabo un proceso de evacuación alternativo a baja temperatura, sustituyendo el solvente por CO<sub>2</sub> líquido, donde los aerogeles son amorfos y de gran porosidad presentando un conjunto de propiedades como una elevada área superficial, son químicamente inertes, son aislantes térmicos, acústicos y eléctricos. Ésta combinación de propiedades hace que se utilicen en numerosas aplicaciones y sean los mejores candidatos para muchas otras en el futuro.

### **Formación de aerogeles.**

La formación de aerogeles comprende dos pasos principales: la formación de un gel húmedo y el secado del gel húmedo para formar un aerogel. Los primeros aerogeles datan desde 1931. Steven. S. Kistler del College of the Pacific de Stockton (California) consiguió demostrar que un “gel” contenía una red sólida y continua del mismo tamaño y forma que un gel húmedo.

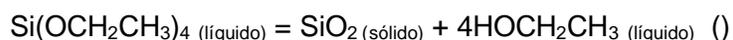
Si se permite que un gel se seque por sí solo, éste encogerá hasta una fracción de su tamaño original, esta reducción de tamaño trae consigo una fuerte ruptura del gel. Kistler supuso, que el componente sólido del gel era microporoso, y que el punto de contacto entre el líquido y el vapor del líquido en evaporación empleaba grandes fuerzas de tensión superficial que colapsaban la estructura del poro. Kistler descubrió que en la producción del aerogel, hay que reemplazar de algún modo el líquido por aire sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel.

Si mantenemos el líquido bajo una presión siempre superior a la presión del vapor y aumentamos la temperatura, dicho líquido se convertirá, al alcanzar la temperatura crítica, en un gas sin que se den dos fases de manera simultánea, el agua de los geles acuosos también se puede sustituir con líquidos orgánicos miscibles, por ejemplo sustituyendo el agua por alcohol, al convertir el alcohol en un fluido supercrítico y permitir su evaporación, por otra parte el resultado de una búsqueda de minimizar el tiempo de obtención de aerogeles, fue uno de los mayores avances dentro de la ciencia del aerogel, concretamente en cuanto a la aplicación de la química sol-gel en la preparación del aerogel de sílice. El avance fue reemplazar el silicato de sodio que utilizaba Kistler por un alcóxido (tetrametilortosilicato, TMOS). Al hidrolizar TMOS en una solución de metanol se producía un gel en sólo un paso (denominado «alcogel»). Con ello se elimina el paso del intercambio de agua por alcohol y la presencia de sales inorgánicas en el gel.

En 1983 Arlon Hunt encontró que el compuesto TMOS, era muy tóxico, y que podría sustituirse con tetraetilortosilicato (TEOS), que es un reactivo mucho más seguro, la calidad de producción de los aerogeles no disminuyó, al mismo tiempo el Microstructured Materials Group del Laboratorio de Berkeley descubrió que el alcohol del interior del gel podría reemplazarse por dióxido de carbono líquido antes de llevarse a cabo el secado supercrítico sin dañar el aerogel.

Este hecho significa un avance importante en cuanto a la seguridad, ya que el punto crítico del CO<sub>2</sub> (31 °C y 1050 psi) tiene lugar bajo unas condiciones mucho menos agudas que el punto crítico del metanol (240°C y 1600 psi). Además, a diferencia del alcohol, el dióxido de carbono no representa ningún peligro de explosión.

Los reactantes más utilizados son el tetrametil ortosilicato (TMOS, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) y el ortosilicato tetraetilo (TEOS, Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>). Sin embargo, se pueden utilizar muchos otros alcoxilos que contengan varios grupos funcionales orgánicos para que el gel adquiera propiedades diferentes. La química sol-gel basada en alcoxilos evita la formación mayor de los productos derivados de la sal, además de posibilitar un mayor control sobre el producto final. La ecuación química equilibrada para la formación de un gel de sílice a partir de TEOS es:



Esta reacción normalmente se lleva a cabo en etanol; la densidad final del aerogel depende de la concentración de los monómeros de alcóxilo de silicona que hay en la solución. Cabe destacar que la estequiometría de la reacción precisa dos moles de agua por cada mol de TEOS, en la práctica, esta cantidad de agua tiene como consecuencia una reacción incompleta y la mayoría de las fórmulas para preparar aerogeles utiliza por tanto un mayor porcentaje de agua del que aconseja la ecuación equilibrada (entre 4 y 30 equivalentes).

La cinética de la reacción es poco práctica por su lentitud a temperatura ambiente, por lo que a menudo se necesitan varios días para llevarla a cabo totalmente. Para acortar el proceso se añaden catalizadores ácidos o básicos, a medida que progresan las reacciones de condensación, el sol se convertirá en un gel rígido, las reacciones de hidrólisis y de condensación del reactivo a menudo se consideran completas cuando el sol alcanza el punto de gel, el punto de gel no es más que el momento en que las especies de sílice que se encuentran bajo el proceso de polimerización abarcan el volumen del contenedor donde está el sol, en ese momento la columna de sílice del gel contiene una importante cantidad de grupos alcoxilos sin reaccionar. De hecho, aún puede darse hidrólisis y condensación hasta que se complete la gelación, la red de sílice será más fuerte si se le da el tiempo suficiente.

Una vez madurado el gel y al secarlo sin condiciones de presión y temperatura, se debe extraer todo el agua que queda dentro de los poros, una vez más, el tiempo que se necesita para este proceso depende del grosor del gel. Cuando se utilizan condiciones supercríticas se extrae el líquido remanente dentro del gel, dejando sólo la red de sílice entrelazada, el proceso se puede llevar a cabo mediante la evaporación de etanol por encima de su punto crítico o mediante un intercambio del solvente con CO<sub>2</sub> seguido de una evaporación supercrítica, este proceso se debe llevar a cabo en una autoclave especialmente diseñada para este fin (en el caso del secado de CO<sub>2</sub> se pueden utilizar las autoclaves de poco tamaño que emplean los usuarios de microscopios electrónicos para preparar muestras biológicas).

El proceso consiste en los pasos siguientes: los alcogeles se colocan en la autoclave (previamente rellena con etanol), después se presuriza el sistema a una presión de al menos 750-850 psi con CO<sub>2</sub> y se enfría hasta alcanzar los 5-10 °C, se introduce CO<sub>2</sub> líquido dentro del recipiente hasta que se haya extraído todo el etanol de dicho recipiente y del interior de los geles, se calienta el recipiente hasta una temperatura superior a la temperatura crítica del CO<sub>2</sub>, aumentando la presión del sistema, se libera el CO<sub>2</sub> con cuidado para mantener una presión ligeramente superior a la presión crítica del CO<sub>2</sub>. El sistema debe mantenerse bajo estas condiciones durante un corto periodo de tiempo, se libera de forma lenta y controlada el CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. El interés de los aerogeles como soporte catalítico es el de obtener catalizadores con un alta área específica, lo cual tendrá un efecto positivo sobre la dispersión de la fase activa. Por otro lado aprovechar las propiedades texturales, tales como diámetro de poro (en la región de mesoporos) y volumen de poro que presentan estos materiales. Fig.1.4.5.5

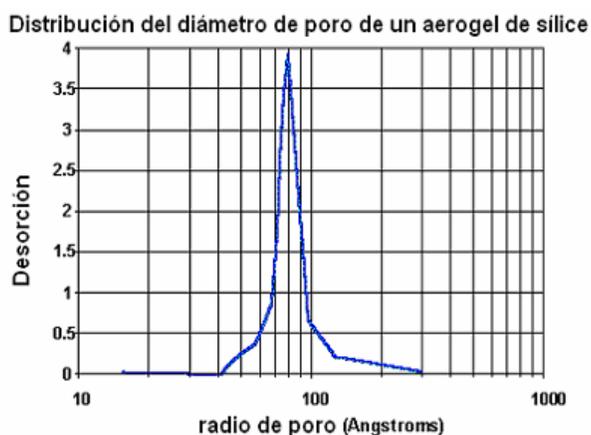


Fig. 1.4.5.5 Distribución del tamaño de poro de un aerogel de sílice.

En la Fig. 1.4.5.5 se muestra la distribución del tamaño de poro de un aerogel de sílice, empleado como soporte catalítico en diversas reacciones, este tipo de aerogel es el que proporciona las características texturales que se pretende encontrar en los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Si bien es cierto que los aerogeles son materiales que son considerados como inertes en reacciones catalíticas, la incorporación de un segundo catión a estos materiales les provee características fisicoquímicas que son muy superiores al compararlos con los óxidos puros.

### 1.5 PREGUNTAS DE LA INVESTIGACIÓN

Después de analizar algunas de las posibles ventajas que ofrecen los materiales mesoporosos de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y de algunos de los métodos de síntesis por los cuales pueden ser obtenidos, se puede generar las siguientes preguntas de investigación.

Para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ :

- 1) ¿Es posible obtener óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  utilizando algún método de síntesis?
- 2) ¿Cuáles son los parámetros adecuados a investigar para poder sintetizar óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , por el método elegido?
- 3) ¿Es posible obtener materiales en el rango de mesoporos en base de óxidos de sílice modificados por óxido de circonio?
- 4) ¿Es posible modificar la acidez de los soportes catalíticos?
- 5) ¿Es adecuada la acidez de los óxidos mixtos, obtenidos por el método elegido?

Para los catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

- 1) ¿Cuál es la fase activa que se utilizara en la reacción de hidrogenación?
- 2) ¿Presentan actividad catalítica los catalizadores soportados en los óxidos mixtos de sílice-circonia?
- 3) ¿Es posible obtener catalizadores de acidez moderada?
- 4) ¿Qué catalizador es el que presenta las mejores propiedades, en la reacción de hidrogenación, después de haber sido caracterizado?

## 1.6 MARCO TEÓRICO

El desarrollar nuevos catalizadores que presenten ventajas catalíticas al compararlos con los catalizadores que se utilizan actualmente, nos lleva a emprender nuevos retos por caminos aún no conocidos, en este sentido es recomendable establecer una base de partida, la cual guiará el trabajo de investigación, para lo cual delimitaremos nuestro estudio de los óxidos mixtos de sílice – circonia, en una primera etapa de la tesis de maestría nos enfocaremos al estudio de la síntesis de óxidos mixtos de sílice – circonia en la región de mesoporos.

Por lo cual podemos tomar como referencia al estudio realizado en nuestro laboratorio sobre el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  [34] en donde se obtuvieron óxidos mixtos en la región de mesoporos, y en el cual el método de síntesis elegido, con una temperatura de síntesis en el intervalo de  $75^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$  y considerando los siguientes parámetros de síntesis; relación mol  $\frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}}$  así como la relación mol  $\frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}}$  y la relación mol  $\frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}}$  como constantes. Una vez que estos parámetros están fijos se realiza la síntesis teniendo cuidado con los valores que serán utilizados, ya que cada sistema es diferente y habrá que encontrar los parámetros adecuados para el sistema sílice-circonia.

### 1.6.1 Parámetros que permanecerán constantes

#### **Para los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

Los parámetros que permanecerán constantes en la síntesis de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  están basados en un sistema diferente al de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sin embargo es utilizado como primera aproximación, cabe mencionar que el sistema original es el de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Tales parámetros están resumidos en la tabla 1.6.1.

Tabla 1.6.1.1 Parámetros que permanecen constantes en la síntesis de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Precursor de sílice (TEOS)	Relación molar de $\frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40$
Relación molar de $\frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 8$	Relación molar de $\frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.2$

Estas relaciones molares, permanecerán constantes en cada una de las síntesis de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , así como el precursor de sílice, en cada una de las síntesis.

### **Para los catalizadores soportados en los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**

El metal elegido como fase activa para los catalizadores de hidrogenación, es el platino debido que este metal noble presenta propiedades hidrogenantes, y puede servir como primer punto de partida, para estudiar las propiedades de los catalizadores, donde los parámetros que permanecen constantes es mostrado en la Tabla 1.6.1.2.

Tabla 1.6.1.2 Parámetros que permanecen constantes en los catalizadores de Pt en SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Carga metálica de platino en los soportes catalíticos de sílice- circonia. (1% en peso de platino)	Método de impregnación de mojado incipiente.
--	--

Las moléculas aromáticas elegidas para llevar a cabo la reacción de hidrogenación son benceno y tolueno.

#### **1.6.2 Parámetros a estudiar**

*Ajustes a la síntesis original.*

Debido a que la síntesis de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, esta basada en un sistema diferente será necesario realizar ajustes en la síntesis que nos lleven a obtener los materiales mesoporosos deseados en un lapso de tiempo razonable. Por lo tanto de proponen dos ajustes para la síntesis original.

##### 1. Modificación de la temperatura de síntesis.

La modificación de la temperatura de síntesis tiene su justificación en el hecho de que este parámetro es esencial para que se obtenga un gel. En ocasiones debido a que la temperatura de síntesis no es la adecuada, la gelación puede tomar días e inclusive no presentarse. En el caso de modificar el precursor de la circonia, el propósito es observar las posibles diferencias que pudieran presentarse, en las propiedades texturales y de acidez de los óxidos mixtos.

##### 2. Variación de la adición de los precursores.

La justificación de realizar este ajuste en la síntesis, es con el propósito de realizar de manera distinta las diferentes reacciones que se llevan a cabo en el método sol-gel (reacciones de hidrólisis y condensación) y así determinar los posibles efectos en las propiedades texturales de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

### 1.6.3 Parámetros modificados en la síntesis para la obtención de óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Los siguientes parámetros, son los que se eligieron a partir del análisis bibliográfico, con el fin de que al modificarlos, se obtengan óxidos mixtos en la región de mesoporos.

#### Para la fracción en donde no se utiliza la autoclave.

- ✓ Modificación en el orden de añadir los precursores de sílice y circonio (regularmente siempre se añade primero el precursor de sílice y posteriormente el precursor de circonia).
- ✓ Modificación del solvente de síntesis (agua y n propanol) manteniendo una relación constante de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> de 90% en SiO<sub>2</sub>, y 10% en peso de ZrO<sub>2</sub>.
- ✓ Modificación del solvente de síntesis (etanol e isopropanol) manteniendo una relación constante de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> de 70% en SiO<sub>2</sub>, y 30% en peso de ZrO<sub>2</sub>

#### Para la fracción en donde se utiliza la autoclave.

- ✓ Modificación del solvente de síntesis (agua y n propanol) manteniendo una relación constante de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> de 90% en SiO<sub>2</sub>, y 10% en peso de ZrO<sub>2</sub>.
- ✓ Modificación en el orden de añadir los precursores de sílice y circonio (regularmente siempre se añade primero el precursor de sílice y posteriormente el precursor de circonia).

Conviene mencionar que algunos (quizá ninguno) de los materiales sintetizados no cumplirán necesariamente los requerimientos de mesoporosidad expresados anteriormente, sin embargo, abordaremos la caracterización fisicoquímica con el objeto de comparar los efectos obtenidos al modificar los parámetros de síntesis. Esto conlleva a que estos materiales pueden tener aplicación en otros campos.

En el caso de obtener materiales mesoporosos, se buscaran nuevos parámetros de síntesis que nos lleven a establecer cuales son los principales parámetros que nos proporcionan óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en la región de mesoporosidad. Debido a que la elección de los nuevos parámetros está en función de los resultados obtenidos de las primeras síntesis realizadas, en el capítulo IV que corresponde a la sección de resultados, se detalla cada uno de estos nuevos parámetros. En el caso de los óxidos mixtos que presenten las mejores propiedades texturales es decir aquellos mesoporos, se impregnarán con platino al 1% en peso, para posteriormente realizar la caracterización y determinar la influencia del soporte en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno.

## 1.7 JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Después de establecer las preguntas de la investigación, el marco teórico y los parámetros que se modificarán en la síntesis de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , a continuación se presenta la justificación de la metodología para la realización de este trabajo de maestría.

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas propiedades un reflejo de la química del sólido. Las propiedades químicas y físicas de los catalizadores están fuertemente determinadas por el método de síntesis elegido y obviamente por los compuestos químicos utilizados en la síntesis.

El interés en soportes catalíticos en el rango de mesoporos radica en que una estructura porosa de tamaño uniforme y grande permite la rápida difusión de los reactivos hacia los sitios activos, sin embargo el problema al que se enfrentan la mayoría de los materiales porosos es la disminución del área específica al impregnar las muestras, otro parámetro importante en los catalizadores catalíticos es la acidez, por ejemplo, en el caso de las reacciones de hidrogenación se ha encontrado que aunque la actividad se ve mejorada conforme se incrementa la acidez, sigue predominando el craqueo, lo cual sugiere un carácter ácido independientemente de la fase activa. Esto se ha demostrado en reacciones en el caso de sistemas soportados en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en los que la introducción de Pt no condujo a ventajas significativas sobre el sistema NiMo.

Dentro de los métodos de síntesis utilizados para la elaboración de soportes catalíticos encontramos que hay un número considerable, y cada modificación al método nos lleva a redefinir una nueva síntesis, los métodos más utilizados son coprecipitación, precipitación y sol gel aunque existen muchos otros más, el método sol gel permite obtener sólidos a partir de soluciones homogéneas de alta pureza, tal es el caso de los óxidos mixtos que presentan efectos sinérgicos.

Además que las condiciones de síntesis y los tratamientos posteriores, conducen a la generación y modificación de sitios ácidos y básicos. Además de que los catalizadores preparados por sol-gel muestran una tendencia de incremento de actividad al introducir en la matriz del óxido puro un segundo metal

## 1.8 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El método de preparación o método de síntesis, así como el tratamiento térmico inducen las propiedades electrónicas de la superficie del soporte, lo que ocasiona que estas a su vez determinen el grado de dispersión de la fase activa sobre la superficie catalítica, con lo cual existe una modificación favorable en la actividad catalítica intrínseca de los sitios ácidos, provocando con esto una mayor actividad catalítica.

A continuación se presenta la metodología experimental que se realizará para la obtención de óxidos mixtos mesoporos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

- 1) Realizar los ajustes necesarios a la síntesis sol- gel, de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con el fin de que se presente la gelación y que el tiempo de gelación no sea tan prolongado (para no perder materia prima). Tales ajustes se realizarán sobre la temperatura de síntesis y la forma de añadir los precursores de los óxidos mixtos.
- 2) Comprobar la solubilidad del precursor de circonia en el solvente a utilizar, una vez realizado lo anterior se inicia la síntesis, manteniendo en todo momento las siguientes relaciones molares constantes, relación molar  $\frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}}$ , relación molar  $\frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}}$ , relación molar  $\frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}}$ , así como el precursor de sílice (TEOS).
- 3) Una vez que se haya obtenido el gel, una fracción será secada con vacío y otra se introducirá a una autoclave para determinar la influencia de la autoclave en las propiedades finales de los óxidos mixtos, dependiendo del medio y la temperatura dentro del mismo.
- 4) Definir las propiedades texturales que se obtienen al modificar los parámetros de síntesis. Y posteriormente redefinir otros parámetros de síntesis, con el fin de obtener mejoras en las propiedades texturales de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.
- 5) Realizar la impregnación de platino sobre los óxidos que presenten mejores propiedades texturales o que puedan aportar información acerca del sistema de catalizadores de platino soportados en óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. La impregnación se realizará, mediante impregnación incipiente, con 1% en peso de platino.
- 6) Analizar el comportamiento de los catalizadores de platino sobre soportes de óxidos mixtos de sílice – circonia, en una reacción de hidrogenación de benceno y de hidrogenación de tolueno.
- 7) Definir las propiedades que se obtienen en los catalizadores finales soportados en los óxidos mixtos de sílice circonia, una vez que estos catalizadores han sido caracterizados.

## 2.0- ASPECTOS FUNDAMENTALES

### 2.1 CATALIZADORES SOPORTADOS EN MESOPOROSOS.

Diseñar un catalizador heterogéneo involucra el poder controlar el área superficial química y además de un riguroso control de la geometría superficial en las escalas de microporos y mesoporos. Esto se debe a que el área superficial impacta directamente con la dispersión de la fase activa y el control de los tamaños de diámetro de poro trae como consecuencia sobre la rapidez de transferencia de masa de los reactivos y de los productos, hacia los sitios activos catalíticamente [1].

Debido a lo anterior en un catalizador heterogéneo se hace necesario el encontrar parámetros que nos ayuden a controlar tanto el área específica de un material, como la distribución del tamaño de poro del material catalítico. Los materiales con tamaño molecular mesoporoso MMSs por sus siglas en ingles (mesoporous molecular sieves) han introducido una nueva oportunidad en los catalizadores tradicionales.

Los MMSs tienen alta área específica (por arriba de los 1600 m<sup>2</sup>/g para una estructura mesoporosa de sílice) teniendo diámetro de poro monodispersados en el intervalo de 2-50 nm, y un arreglo regular de sus canales debido a los surfactantes usados en su preparación [2-5]

En un trabajo reciente Corma [35] compara un catalizador de  $\frac{NiMo}{MCM-41}$  con otro catalizador de  $\frac{NiMo}{SiO_2 - Al_2O_3}$  y también con otro de  $\frac{NiMo}{USY}$  en la simulación de un solo paso de HDS, HDN, y MHC de gasóleo a temperaturas en un intervalo de 350 a 450 °C

Los tres catalizadores tienen el mismo porcentaje en peso de los metales (12% MoO<sub>3</sub> y 3 % de NiO), pero con diferentes contenidos de alúmina y sitios ácidos.

Después de la impregnación el área específica de los tres catalizadores disminuyó, mientras que el diámetro de poro se incrementó.

Asumiendo una reacción de primer orden para HDS y HDN a 400°C se alcanzó una conversión de 50%. Estos resultados indican una actividad superior de los catalizadores soportados en MCM-41 en ambas reacciones, en donde se correlaciona la alta actividad HDS/HDN a las especies formadas cuando se realizó la calcinación de el soporte de silico-aluminato MCM-41.

Al comparar los soportes de MCM-41 con los soportes USY se aprecia una notable ventaja en el hecho de que los soportes MCM-41 evitan el sobrecraqueo que se observa en catalizadores sobre USY. También se cree que los grandes poros de los soportes MCM-41 permiten una rápida difusión de los productos hacia fuera del poro, con lo cual puede también contribuir a evitar el sobrecraqueo, esto ilustra el considerar el efecto de la difusión interna y factores de efectividad en los soportes mesoporosos.

Song y col. [36] compararon dos catalizadores  $\frac{CoMo}{MCM-41}$  con carga normal y con carga alta de las fases activas del catalizador, estos catalizadores fueron evaluados en una reacción de hidrodesulfurización de dibenzotiofeno [37]. Los resultados muestran que al incrementar la carga del metal en los catalizadores soportados con MCM-41, la conversión ve incrementada.

Esto indica la habilidad de los materiales mesoporosos de generar grandes áreas específicas de laminas de óxidos soportados en los cuales un sitio sulfatado es muy activo en el catalizador. Junges y col. [12] han propuesto un nuevo aprovechamiento en la preparación de materiales mesoporos, introduciendo compuestos de platino en la síntesis gel del MCM-41.

Tales compuestos de platino son:

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ , compuesto neutro,  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}(NO_3^-)_2$ , catiónico,  $[PtCl_6]^{2-}$ , aniónico

Encontrando que el compuesto neutro es el más apropiado obteniendo un rendimiento del 80% y en el sólido final una mejor dispersión de Pt en el material calcinado y reducido. La incorporación por arriba del 5% de Pt no previene la formación de un alto ordenamiento de la fase hexagonal con alguno de los tres precursores.

Otro método de preparación involucra la impregnación incipiente con  $H_2PtCl_6$  [12-14] o intercambio iónico de Al-MCM-41 con  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$  [15]. En [16] Yao y col. Introducen

una nueva técnica definida como vacuum evaporation impregnación (VEI) en la cual la sílice MCM-41 fue suspendida en una solución acuosa de  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  a un pH de cinco calentando a  $70^\circ\text{C}$  y evaporando con vacío, encontrándose una alta dispersión del Pt a una carga de 1.3 % en peso (la medición de la dispersión fue hecha por quimisorción, asumiendo una relación  $\frac{\text{Pt}}{\text{CO}} = 1$ ).

Algunas causas por la que los catalizadores de platino no son utilizados de manera industrial, tiene que ver con el hecho de que tales catalizadores presentan desactivación. Tal desactivación es causada principalmente por compuestos de sulfuro y de nitrógeno. Sin embargo se ha estudiado en algunos casos en el que el catalizador presenta resistencia a la desactivación, de manera general se ha establecido que la resistencia de un metal noble puede ser incrementada utilizando un soporte fuertemente ácido. [17]. La explicación para este efecto involucra la interacción de un cluster de un metal noble con el átomo de hidrogeno del sitio ácido, produciendo una deslocalización de carga positiva con la cual se protege la nanopartícula de la sulfuración [18].

Esto fue introducido y mostrado en [14] donde se muestra que  $\frac{\text{Pt}}{\text{Al} - \text{MCM} - 41}$  teniendo

una relación  $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 16$  es esencialmente resistente al sulfuro. Otra aplicación se observa

en el catalizador de  $\frac{\text{Pt}}{\text{USY}}$  utilizado para la hidrogenación de naftaleno en presencia de

200 ppm de S. Algo interesante por mencionar es que Pt soportado sobre una sílica pura como la MCM-41 muestra una significativa tolerancia al azufre bajo las mismas condiciones de reacción. Otro resultado importante se ha encontrado cuando Pt es soportado sobre MCM-41 mostrando un rendimiento superior para la hidrogenación de aromáticos en diesel [14] y queroseno [19], hidrorompimiento de 1,3,5-triisopropilbenceno [12], isopropilación de naftaleno [12], hidrogenación de fenantreno [12] y naftaleno [20]. También Pt soportado sobre FSM-16 se encontró que era muy activo en la hidrogenación secundaria de los productos de oligomerización de propileno, produciendo alcanos en el intervalo de C5-C8.

### 2.1.1 Aplicación de Catalizadores de Pt soportados en mesoporos.

Actualmente los materiales cristalinos con tamaños de poro del orden de los microporos presentan una amplia gama de aplicaciones. En este sentido las zeolitas, y en general, los tamices moleculares microporosos, son dos buenos ejemplos de este tipo de materiales.

A pesar de propiedades deseables desde el punto de vista catalítico, las zeolitas dejan de tener utilidad cuando se procesan moléculas de tamaños mayores que sus dimensiones de poro, y en general la difusión de moléculas con tamaño mayor de 8 –10 Å está fuertemente impedida.

El interés que provoca en la comunidad científica, los materiales mesoporosos en base de sílice, modificada por alúmina o circonia es que pueden ser aplicados en algunas reacciones que requieran centros ácidos no muy fuertes, como la hidroisomerización y el hidrocrackeo, así como la obtención de productos de química fina, gracias a su moderada acidez. Otra posible aplicación que presentan tales materiales, es la hidrogenación de compuestos aromáticos.

Finalmente debido a su elevada área superficial y porosidad pueden ser usados como soportes para catalizadores ácidos, básicos y redox incluyendo complejos de metales de transición. Ichikawa y col. [39,40] desarrollaron una interesante metodología para preparar catalizadores activos en hidrogenación, en los cuales clusters de platino de tipo  $[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}[R_4NX]_2$  donde (R = Me, Et, Bu, y hexil) y (X = Cl, Br y OH) fueron inmovilizados en los canales de FSM-16.

Estos catalizadores exhibieron altas actividades catalíticas (20-100 veces) para el cambio de la reacción agua-gas al ser comparados con  $[Pt_{12}(CO)_{24}]^{2-}$  y  $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$  restringido en NaY y un catalizador convencional  $[Pt/Al_2O_3]$  (4 % peso de Pt). Adicionalmente los clusters se mantienen sin cambio después de la inmovilización.

## 2.2 HIDROGENACIÓN DE BENCENO

Se utiliza la actividad de los soportes catalíticos de las muestras en catalizadores para la hidrogenación de benceno e hidrogenación de tolueno (una reacción catalizada por sitios ácidos débiles tipo Bronsted) como una medida de la homogeneidad de los catalizadores catalíticos.

### 2.2.1 La estructura del benceno.

El benceno es un compuesto aromático, el término aromático se aplica en la actualidad a una serie de compuestos cuya estabilidad y reactividad es semejante a la del benceno, independientemente de su olor. La primera estructura para el benceno fue propuesta por el químico alemán Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) en 1865 y consistía en una mezcla en equilibrio de dos ciclohexatrienos, formados con enlaces sencillos y dobles alternados, tal estructura es mostrada en la Fig.2.2.1.1.

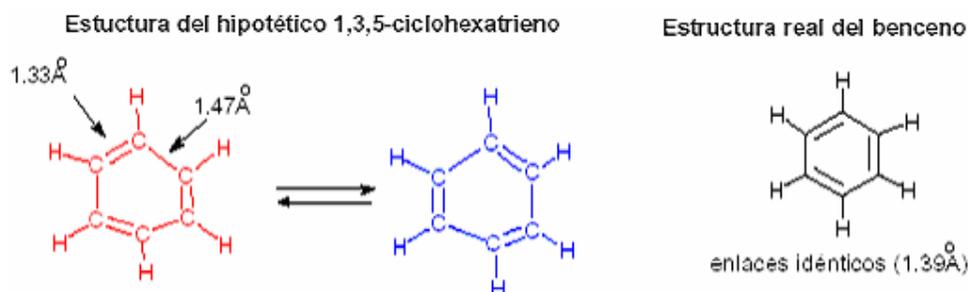


Fig. 2.2.1.1 Estructuras resonantes de benceno.

En la estructura de Kekulé los enlaces sencillos serían más largos ( $1.47 \text{ \AA}$ ) que los enlaces dobles ( $1.33 \text{ \AA}$ ). Cuando se desarrollaron los métodos físicos de determinación estructural y se pudo medir la distancia de enlace C-C del benceno se encontró que todas las distancias eran iguales y median  $1.39 \text{ \AA}$ , que es un promedio entre la distancia de un enlace doble ( $1.33 \text{ \AA}$ ) y un enlace simple ( $1.47 \text{ \AA}$ ).

La hidrogenación del benceno es mucho más lenta que la de los alquenos y requiere condiciones muy drásticas: alta presión de hidrógeno y empleo de catalizadores muy activos.

El benceno es, en comparación con los alquenos y los polienos, un compuesto más estable y la estructura del 1,3,5-ciclohexatrieno no puede explicar esta estabilidad adicional. La remarcable estabilidad del benceno se puede explicar si se admite la deslocalización de la densidad electrónica asociada a los orbitales  $p$ . Las estructuras

resonantes se diferencian en la distribución electrónica pero no en la posición relativa de los átomos que las integran.

En realidad el benceno es un híbrido de resonancia cuyos enlaces  $\pi$  están deslocalizados. Los enlaces C-C en el benceno son más cortas que los enlaces simples, pero más largas que las de los dobles enlaces. Como los enlaces  $\pi$  están deslocalizados en el anillo a menudo se inscribe un círculo en el hexágono, en lugar de trazar los enlaces dobles localizados. Las diferentes representaciones para el benceno es presentado en la Fig. 2.2.1.2.



Fig. 2.2.1.2 Representación de benceno.

Por tanto, el benceno consiste en un anillo formado por seis átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , enlazados entre sí mediante enlaces  $\pi$   $Csp^2-Csp^2$ . Cada uno de los átomos de carbono se enlaza además a un átomo de hidrógeno mediante un enlace  $\pi$   $Csp^2-H1s$ .

Todos los enlaces C-C tienen la misma longitud y todos los ángulos de enlace son de  $120^\circ$ . Como los átomos de carbono presentan hibridación  $sp^2$ , cada átomo de carbono tiene un orbital  $p$  perpendicular al plano del anillo que se solapa con los orbitales  $p$  de los carbonos contiguos para formar un círculo de densidad electrónica  $\pi$  por encima y por debajo del plano molecular, Fig. 2.2.1.3.

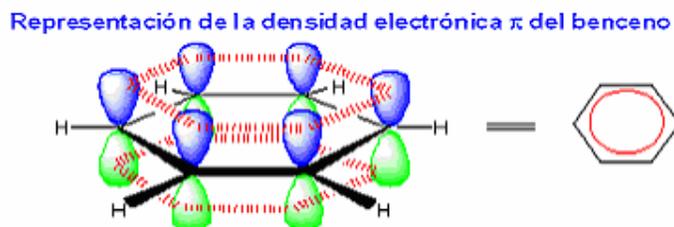


Fig. 2.2.1.3 Representación de la densidad electrónica de benceno.

## 2.2.2 Los orbitales moleculares del benceno.

El sistema de orbitales  $\pi$  del benceno se forma en realidad por combinación lineal de los seis orbitales 2p asociados a los átomos de carbono (Fig. 2.2.2.1). Esta combinación conduce a seis orbitales moleculares  $\pi$ , de los cuales tres son enlazantes y tres son antienlazantes y son los que se muestran a continuación:

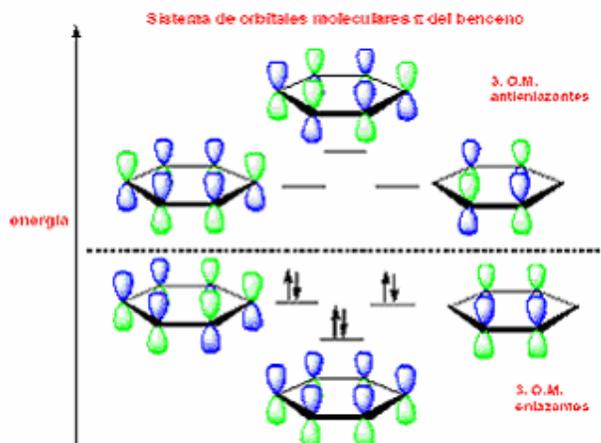


Fig. 2.2.2.1 Sistemas de orbitales moleculares de benceno.

La ocupación de los orbitales enlazantes en el benceno es óptima puesto que no se sitúa ningún electrón en los destructivos orbitales antienlazantes. Se puede afirmar, a la vista del diagrama anterior, que la estabilidad del benceno no se debe a la existencia de estructuras resonantes sino a un grupo de orbitales moleculares de baja energía que son capaces de acomodar de forma altamente eficiente toda la densidad electrónica asociada a los electrones  $\pi$ .

## 2.2.3 Hidrogenación catalítica.

La hidrogenación catalítica de benceno para dar ciclohexano se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas. Los bencenos sustituidos dan mezclas de isómeros *cis* y *trans*. La hidrogenación catalítica del benceno es el método comercial para la producción de ciclohexano y sus derivados sustituidos (Fig. 2.2.3.1). La reducción no se puede detener en alguna etapa intermedia, como ciclohexeno o ciclohexadieno, porque estos alquenos se hidrogenan más rápidamente que el propio benceno.

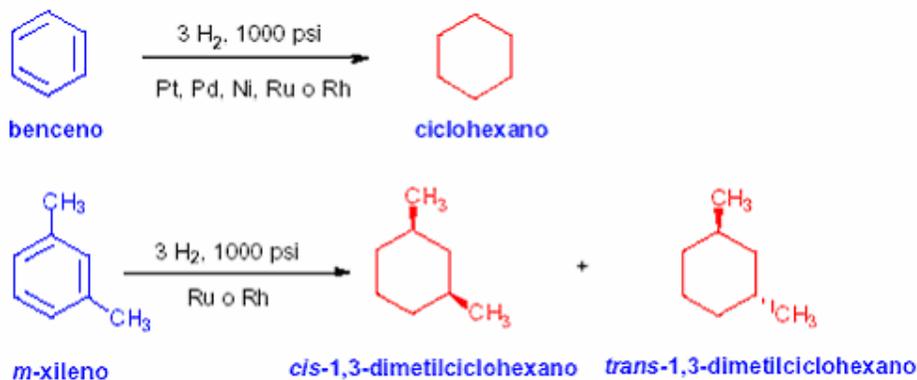


Fig. 2.2.3.1 Hidrogenación de benceno y benceno sustituidos.

Basados sobre numerosos estudios de UHV (ultra – high vacuum) de benceno sobre platino en distintas posiciones cristalográficas tales como Pt (111) [53-70], Pt (100)[71-72], y Pt (110)[73-75]. La interacción de la molécula de benceno con la superficie de platino es generalmente asumida que se adsorbe por una interacción de enlace  $\pi$ , con el cual el anillo se acuesta paralelo a la superficie del metal. Tal y como se muestra en la Fig. 2.2.3.2.

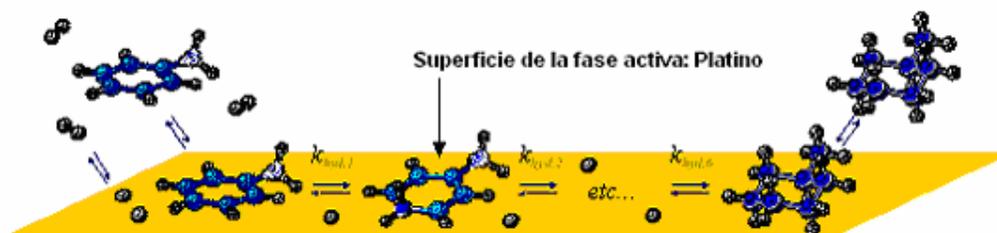


Fig. 2.2.3.2 Interacción del anillo aromático con la superficie del metal.

La adsorción de benceno no exhibe preferencia a ninguno de los planos indexados, llegando a la conclusión de la adsorción de benceno sobre platino es esencialmente indiferente al sitio de adsorción, es decir la hidrogenación de benceno es una reacción insensible a la estructura.

Estudios de TPD de benceno adsorbido sobre la superficie de platino han mostrado que a bajo recubrimiento de benceno, se resorbe alrededor de los 500 K, pero que a alto recubrimiento de benceno un segundo pico de desorción puede ocurrir de 320-400 K y alguna evolución del hidrogeno ocurre arriba de los 400°C, esto implica que el proceso de deshidrogenación puede ocurrir sobre superficies de platino, tal y como se muestra en la Fig. 2.2.3.3.

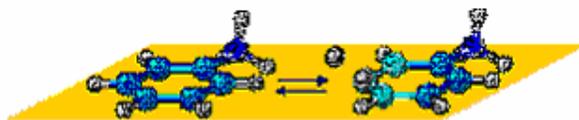


Fig. 2.2.3.3 Deshidrogenación en la superficie del metal.

La adsorción de benceno sobre la superficie del óxido también ha sido reportada en la literatura [76-83]. Estos autores proponen que la adsorción de la molécula de benceno ocurre vía una interacción de benceno con otros sitios catiónicos tales como: metales catiónicos en una zeolita, cationes expuestos ( $Al^{+3}$ ) en una alúmina o bien grupos hidroxil presentes en la superficie [78, 82,83]. La fuerza de adsorción de la molécula de benceno sobre la superficie del óxido dependerá de la naturaleza de los precursores utilizados.

La molécula de benceno adsorbida sobre una superficie de un óxido aparentemente tiene una interacción de enlace  $\pi$ , similar a la que tiene sobre una superficie de platino. Fischer y col. Han reportado que la molécula de benceno se acomoda de manera que su anillo es paralelo a la superficie del óxido [79]. Sin embargo la fuerza del enlace es probablemente más baja. Szilágyi ha encontrado que la adsorción de la molécula de benceno sobre  $SiO_2$  y  $Pt/SiO_2$  muestra bandas de adsorción de infrarrojo muy similares, por un estudio de NMR ha mostrado que benceno adsorbido sobre ambos, muestras movimiento similar, es decir una rápida rotación alrededor del eje perpendicular de simetría hexagonal, la adsorción de la molécula de benceno sobre la superficie de de platino, difiere un poco comparándola con la adsorción sobre la superficie de un óxido, ya que la fuerza del enlace puede ser mayor que sobre platino.

Para la hidrogenación de benceno adsorbido sobre superficies de óxidos puros (sin un metal como platino) es muy baja y casi es despreciable. La ausencia de hidrogenación de benceno en la superficie de los óxidos, indica que la reacción con el hidrogeno ocurre por un diferente mecanismo que la simple adición de hidrogeno para romper la resonancia aromática.

Por lo tanto especies activas de hidrogeno tienen que estar presentes para lograr una hidrogenación activa en la región interfacial metal-soporte, y este requerimiento puede ser resuelto por hidrogeno depositado sobre la superficie del metal (platino) [84].

Se ha encontrado que el hidrogeno depositado sobre la superficie de platino, no solamente activa la hidrogenación de compuestos aromáticos, sino también puede ser

capaz de producir sitios ácidos sobre la superficie del óxido. Evitan y col. Reportan que hidrogeno depositado sobre platino puede transferir electrones a los sitios ácidos tipo Lewis y entonces formar protones, es decir sitios ácidos tipo Bronsted sobre la superficie del óxido.

Por analogía con la hidrogenación ácido – catalizada de la hidrogenación de benceno reportada en sistemas homogéneos, la formación de un ión carbanión de la interacción entre benceno y un sitio ácido tipo Bronsted parece ser razonable, y podría representar una ruta para la hidrogenación sobre superficies ácidas.

Por otra parte Primet y col. Estudiaron la hidrogenación de benceno adsorbido sobre un catalizador de platino soportado en una zeolita, sugiriendo que el benceno migra hacia el platino, donde finalmente ocurre la hidrogenación [85]. Sin embargo el mecanismo que explique la reacción entre el hidrogeno depositado en el platino y el benceno depositado en el óxido no es conocido hasta ahora.

En la reacción de hidrogenación de benceno es de esperarse que ocurra inhibición y desactivación del catalizador, esto ocurre bajo ciertas condiciones de reacción, lo cual altera la actividad del catalizador, esto es atribuido en este tipo de reacciones a la formación de especies hidrogeno-deficientes (especies fenil) que se encuentran en la superficie, durante la reacción de hidrogenación de benceno, debido a la adsorción de la molécula de benceno sobre la superficie de platino.

### **2.3 HIDROGENACIÓN DE TOLUENO**

La hidrogenación de tolueno ha sido mucho menos estudiada que la hidrogenación de benceno. Se asume que la molécula de tolueno es adsorbida sobre la superficie de platino en un modo de enlace  $\pi$  de igual modo que el benceno, una excesiva superficie no debería cambiar el tipo de interacción  $\pi$ , de manera significativa, excepto que la adsorción disociativa aparezca.

La fuerza del enlace en el grupo metil ( $88 \frac{kcal}{mol}$ ) es más baja que en el anillo aromático ( $111 \frac{kcal}{mol}$  para benceno) [88]. Tolueno es considerado que se adsorbe más fuertemente que benceno [86]. Estudios de TPD han mostrado que la mayoría del tolueno adsorbido irreversiblemente se deshidrogena durante la desorción [86-87]. Esto posibilita el tener residuos carbonaceos en la superficie y una especie  $C_6H_5CH_2$  fue propuesta por Tsai y Muetterties basados en sus estudios de TPD de tolueno deuterado sobre Pt (111) y Pt (100).

Como con benceno, las energías de activación y los órdenes de reacción no dependen del soporte ni de la temperatura de reducción del catalizador. Los valores de energía de activación están entre  $12 \pm 2 \frac{Kcal}{mol}$  y la dependencia de la presión parcial de tolueno es cercana a cero, es decir es esencialmente el mismo valor que para benceno, sin embargo, la dependencia de la presión de hidrogeno es incrementada a un poco menos de 0.7 a 333K, cuando la temperatura de reacción es elevada a los 373K el orden de reacción para el hidrogeno esta por arriba de 1.0, mientras el orden de reacción del tolueno se mantiene en cero.

Se propone que los sitios ácidos en el material soportado pueden actuar como sitios de adsorción para los compuestos aromáticos (se propone que las moléculas aromáticas son adsorbidas sobre sitios como un catión  $Al^{3+}$  en la alúmina o un grupo hidroxil), y en la región alrededor de una partícula de platino, estas especies adsorbidas pueden reaccionar con el hidrogeno que se encuentra depositado en el metal, y así contribuir a la actividad total. La región interfacial metal – soporte puede contribuir a la actividad total, si la concentración de sitios de adsorción para tolueno es alta y la velocidad de transporte de hidrógeno es suficientemente rápida.

El mecanismo para estas reacciones no ha sido bien establecido sin embargo Shawn y col. Muestran que arriba del 75% de la actividad total puede ser atribuida a la región interfacial. La adsorción de tolueno sobre superficies de óxidos, es más débil que sobre superficies de platino. Además de que no se presenta hidrogenación sobre óxidos en la ausencia de un metal (digamos platino), consecuentemente, algún tipo de interacción cinética metal – soporte puede explicar el incremento en la actividad.

### 3.0 SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

En este capítulo se presentan las síntesis realizadas con propósito de conocer el efecto de los parámetros involucrados en el proceso de la síntesis sobre los óxidos mixtos finales. Debido a que este sistema en particular está muy poco estudiado en la bibliografía, se empezó desde la problemática de elegir cual es el precursor óptimo para la realización de la síntesis. Es decir desde la solubilidad del precursor de circonia en el solvente. Cabe mencionar que para estudiar el efecto de cada uno de los parámetros, los otros parámetros se mantenían constantes, es decir solo se hizo la variación de un sólo parámetro a la vez.

La preparación de los óxidos mixtos se realizó desde los óxidos puros hasta la incorporación de la circonia en la sílice. Las diferentes composiciones son las siguientes: Si<sub>100</sub>-Zr<sub>0</sub> (100 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 0% en peso de ZrO<sub>2</sub>), Si<sub>80</sub>-Zr<sub>20</sub> (80 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 20% en peso de ZrO<sub>2</sub>), Si<sub>60</sub>-Zr<sub>40</sub>(60 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 40% en peso de ZrO<sub>2</sub>), Si<sub>40</sub>-Zr<sub>60</sub> (40 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 60% en peso de ZrO<sub>2</sub>) Si<sub>20</sub>-Zr<sub>80</sub>, (20 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 80% en peso de ZrO<sub>2</sub>), Si<sub>0</sub>-Zr<sub>100</sub> (0 % en peso de SiO<sub>2</sub> y 100% en peso de ZrO<sub>2</sub>

Los precursores de circonia, fueron nitrato y cloruro de circonilo, mientras que en los precursores de sílice siempre se utilizó TEOS, siendo el catalizador de síntesis ácido nítrico.

Los solventes utilizados son el etanol, butanol, alcohol iso-propílico, n propanol y agua. Se espera que cada uno de los solventes utilizados proporcione propiedades diferentes en los sólidos finales. Una vez obtenidos los geles en los óxidos mixtos, una fracción del gel se introduce en una autoclave, mientras que otra fracción es secada únicamente con vacío.

### 3.1 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE SILICIO PURO (100% EN PESO DE SiO<sub>2</sub>) POR EL MÉTODO SOL-GEL.

A continuación se obtendrá el óxido de sílice para así poder distinguir entre los óxidos puros y aquellos en que la composición será variada con la adición de circonia. Síntesis del sistema SiO<sub>2</sub> para obtener óxidos mixtos de Sílica pura. Los cálculos para las cantidades a utilizar en estas síntesis se encuentran basadas en las siguientes relaciones molares, las cuales permanecen constantes.

$$\text{Relación molar } \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40, \quad \text{relación molar } \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 8, \quad \text{relación molar } \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.2$$

Los pasos a seguir en la síntesis son los siguientes:

1. Se coloca la cantidad de solvente en el reactor de vidrio (alcohol o agua), y al mismo tiempo se comienza la agitación (por medio de un agitador magnético, en una parrilla)
2. El catalizador de síntesis (ácido nítrico) es añadido y también la cantidad de agua obtenida de los cálculos (ésta cantidad de agua es independiente de la cantidad de agua utilizada como solvente, cuando agua es el solvente), es decir se utiliza agua en la síntesis, independientemente del solvente elegido.
3. Se inicia el calentamiento, hasta una temperatura de síntesis de 85 °C
4. Por otro lado, el TEOS que es el precursor de la sílica, es colocado en un embudo de adición.
5. Una vez que se ha llegado a la temperatura de síntesis, se añade el TEOS, lentamente a una velocidad de una gota cada segundo, cuidando en todo momento la temperatura de síntesis.
6. Después de que todo el TEOS fue añadido se permite reposar la mezcla por 30 minutos.
7. Registrar el tiempo en el que ocurrió la formación del sol y posteriormente la formación del gel.
8. Una vez que se obtuvo el gel a partir del sol, una parte del gel se le coloca el vacío, mientras que a otra parte se le coloca en una autoclave.

### ***Fracción del gel sin introducir a la autoclave.***

1. Para la porción de la muestra que se coloca directamente al vacío, el tiempo de secado, depende generalmente de la muestra y puede variar, sin embargo se puede aproximar como de dos a tres días.
2. Una vez que se le retira el vacío, la muestra es registrada y etiquetada con una clave (sin calcinar, sin autoclave). Esto se hace con el fin de que estas muestras serán utilizadas para el análisis termogravimétrico.
3. Posteriormente se toma una cantidad aproximadamente de 3 gramos para calcinar, con una rampa de temperatura que termina en los 550° C por 200 minutos, la cual se encuentra descrita en el capítulo .
4. Después de que la muestra ha sido calcinada, es registrada y etiquetada con una clave (calcinada, sin autoclave) y almacenada para ser caracterizada.

### ***Fracción del gel introducida a la autoclave***

1. Mientras la otra porción de gel que se introdujo en la autoclave (a un medio y temperatura determinada) permanece ahí por 24 horas.
2. Transcurridas las 24 horas, se retira el gel de la autoclave, e inmediatamente se le coloca el vacío, para secar la muestra y así obtener el sólido, el tiempo de secado es decir, el tiempo que permanecerá en vacío, depende generalmente de la muestra y puede variar, sin embargo se puede aproximar como de dos a tres días.
3. Una vez que se le retira el vacío, la muestra es registrada y etiquetada con una clave (sin calcinar, con autoclave). Esto se hace con el fin de que estas muestras serán utilizadas para el análisis termogravimétrico
4. Posteriormente se toma una cantidad aproximadamente de 3 gramos para calcinar, con una rampa de temperatura que termina en los 550° C por 200 minutos, la cual es descrita en el capítulo.
5. Después de que la muestra ha sido calcinada, es registrada y etiquetada con una clave (calcinada, con autoclave) y almacenada para ser caracterizada.

Por lo que la realizar la síntesis del óxido puro de sílice se obtienen dos materiales, uno que proviene de un secado sin autoclave y otro que proviene de la fracción del gel que es introducida a la autoclave.

### 3.2 SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> POR EL MÉTODO SOL-GEL.

Una vez que se obtuvieron los óxidos puros, lo siguiente es obtener los óxidos mixtos de sílice – circonia. La siguiente metodología descrita para los óxidos mixtos de sílice – circonia describe de manera general el procedimiento para obtener los soportes catalíticos y aplica para todas las variaciones realizadas.

#### 3.2.1 Adición secuencial.

El precursor de circonia está en fase sólida por lo tanto lo primero es probar la solubilidad de éstos en el solvente elegido en la síntesis, la solubilidad es probada a temperatura ambiente, si el precursor de ZrO<sub>2</sub> no es soluble a temperatura ambiente, es necesario elevar la temperatura del solvente de síntesis hasta poder disolverlo. Los cálculos para las cantidades a utilizar en estas síntesis se encuentran basadas en las siguientes relaciones molares:

$$\text{Relación molar } \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40, \quad \text{Relación molar } \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 8, \quad \text{Relación molar } \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.2$$

Los pasos a seguir en la síntesis son los siguientes

1. Se coloca 65% de la cantidad del solvente en el reactor de vidrio (alcohol o agua), comenzando la agitación.
2. Los siguientes pasos, son idénticos a los descritos para el sistema de SiO<sub>2</sub> pura (del 2 al 6).
3. Se disuelve la cantidad en gramos del precursor de circonia en el solvente de síntesis restante (35% del total) y se coloca en un embudo de adición.
4. Transcurrido el tiempo de reposo, se inicia la adición del precursor de circonia, la cual debe ser lenta (gota a gota) y teniendo en cuenta que la temperatura de síntesis debe permanecer controlada (en el caso de que el precursor de circonia, no sea soluble en el solvente a temperatura ambiente, entonces la adición se realizara en un solo paso, es decir no será gota a gota).
5. Una vez que se obtuvo el gel, se siguen los pasos del 7 y 8 de la síntesis del óxido de sílice pura.

### **Fracción del gel sin introducir a la autoclave**

1. Para la fracción del gel que no es introducida a la autoclave, se le coloca el vacío y se sigue del paso 1 al paso 5 de la síntesis del óxido puro de SiO<sub>2</sub> que no es introducido a la autoclave.

### **Fracción del gel introducida a la autoclave**

1. Mientras que para la otra fracción gel que se introdujo en la autoclave, se sigue el paso 1 hasta el 5 para la el óxido puro de SiO<sub>2</sub> que es introducido a la autoclave.

Por lo que la realizar las síntesis de los óxidos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, se obtienen dos materiales, uno que proviene de un secado sin autoclave y otro que proviene de la fracción del gel que es introducida a la autoclave.

Nota: en el caso de las síntesis en donde se modifica el orden de añadir los precursores, la adición secuencial es la antes descrita mientras que la adición en paralelo se realiza siguiendo los siguientes pasos.

### **3.2.2 Adición en paralelo**

Los cálculos para las cantidades a utilizar en estas síntesis se encuentran basadas en las siguientes relaciones molares:

Relación molar  $\frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40$ , Relación molar  $\frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 8$ , Relación molar

$\frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.2$

Los pasos a seguir en la síntesis son los siguientes

1. Se coloca el 60% de la cantidad del solvente en el reactor de vidrio (alcohol o agua), comenzando la agitación.
2. Se adiciona la cantidad del precursor de SiO<sub>2</sub> (TEOS), y la cantidad del precursor de ZrO<sub>2</sub>, iniciando la agitación vigorosa.

3. Por otra parte se coloca la cantidad restante del solvente (35% del total), el agua de síntesis (que es independiente del solvente utilizado) y el catalizador de síntesis ( $\text{HNO}_3$ ) colocando la solución en un embudo de adición.
4. Se comienza la adición con ayuda del embudo de adición, gota a gota lentamente. Los siguientes pasos, son idénticos a los descritos para el sistema de  $\text{SiO}_2$  pura (del 2 al 6).
5. Una vez que se termina la adición se deja reposar por 30 minutos y posteriormente se inicia el calentamiento hasta alcanzar los  $85^\circ\text{C}$ , manteniendo la agitación vigorosa en todo momento.
6. Registrar el tiempo en el que ocurrió la formación del sol y posteriormente la formación del gel.
7. Una vez que se obtuvo el gel a partir del sol, una parte del gel se le coloca el vacío, mientras que a otra parte se le coloca en una autoclave.

#### ***Fracción del gel sin introducir a la autoclave:***

Cuando la manera de adición de los precursores es modificada, y se utiliza la adición en paralelo, a la fracción del gel que no es introducida a la autoclave, se le coloca el vacío y se sigue del paso 1 al paso 5 de la síntesis del óxido puro de  $\text{SiO}_2$  que no es introducido a la autoclave.

#### ***Fracción del gel introducida a la autoclave***

Mientras que para la otra fracción gel que se introdujo en la autoclave, se sigue el paso 1 hasta el 5 para la el óxido puro de  $\text{SiO}_2$  que es introducido a la autoclave.

Cuando se modifica la manera de adicionar los precursores y se utiliza la adición en paralelo se obtienen dos materiales, uno que proviene de un secado sin autoclave y otro que proviene de la fracción del gel que es introducida a la autoclave.

### 3.3 SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE $ZrO_2$ POR EL MÉTODO SOL-GEL.

Los cálculos para la síntesis de circonia pura se encuentran basados en las siguientes relaciones molares.

$$\text{Relación molar } \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40, \quad \text{Relación molar } \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 8, \quad \text{Relación molar } \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.2$$

El procedimiento para obtener los soportes catalíticos se describe a continuación:

1. De los cálculos se obtiene el contenido de solvente a utilizar y se coloca en un reactor de vidrio, con la correspondiente cantidad de agua a utilizar.
2. La mezcla de solvente y agua se agita vigorosamente a temperatura ambiente.
3. Se prepara una solución de ácido nítrico, con una concentración de 0.15 M. y se agrega gota a gota.
4. Conforme transcurre el tiempo se obtiene el sol y posteriormente el gel
5. Una vez que se obtuvo el gel, se siguen los pasos del 7 y 8 de la síntesis del óxido de sílice pura.

#### ***Fracción del gel sin introducir a la autoclave:***

1. La fracción del gel de circonia pura que se coloca directamente al vacío, el tiempo de secado, depende generalmente de la muestra y puede variar. una vez que se le retira el vacío, la muestra es registrada y etiquetada con una clave (sin calcinar, sin autoclave).
2. Posteriormente se toma una cantidad aproximadamente de 3 gramos para calcinar, con una rampa de temperatura que termina en los 550° C por 200 minutos, la cual se encuentra descrita en el capítulo .Después de que la muestra ha sido calcinada, es registrada y etiquetada con una clave (calcিনada, sin autoclave) y almacenada para ser caracterizada.

### ***Fracción del gel introducida a la autoclave***

1. Mientras la otra porción de gel que se introdujo en la autoclave, permanece ahí por 24 horas, posteriormente, se retira el gel de la autoclave, e inmediatamente se le coloca el vacío, para secar la muestra y así obtener el sólido, el tiempo de secado es decir, el tiempo que permanecerá en vacío, depende generalmente de la muestra y puede variar.
2. Una vez que se le retira el vacío, la muestra es registrada y etiquetada con una clave (sin calcinar, con autoclave), se toma una cantidad aproximadamente de 3 gramos para calcinar, con una rampa de temperatura que termina en los 550° C la cual es descrita en el capítulo.
3. Después de que la muestra ha sido calcinada, es registrada y etiquetada con una clave (calcinada, con autoclave) y almacenada para ser caracterizada.

Por lo que la realizar la síntesis del óxido puro de circonia se obtienen dos materiales, uno que proviene de un secado sin autoclave y otro que proviene de la fracción del gel que es introducida a la autoclave.

### **3.4 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE HIDROGENACIÓN**

En la presente sección se describe la preparación de los catalizadores de platino sobre los óxidos mixtos de sílice – circonia, es decir se describe la impregnación y reducción de los catalizadores, posteriormente se introduce la reacción que se utilizará como prueba catalítica (hidrogenación de benceno y tolueno).

#### **3.4.1 Preparación del soporte catalítico.**

##### *Calcinación de los óxidos mixtos*

Después de que se obtienen los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> secos, éstos son calcinados con el propósito de eliminar grupos OH y otras especies no deseables. La calcinación se lleva a cabo en un microreactor que contiene una cama fija en su interior, en donde se deposita el soporte y se le hace pasar un flujo de aire.

La rampa de calcinación para los óxidos mixtos y para los óxidos puros, es la que se presenta en la Fig. 3.4.1.1.

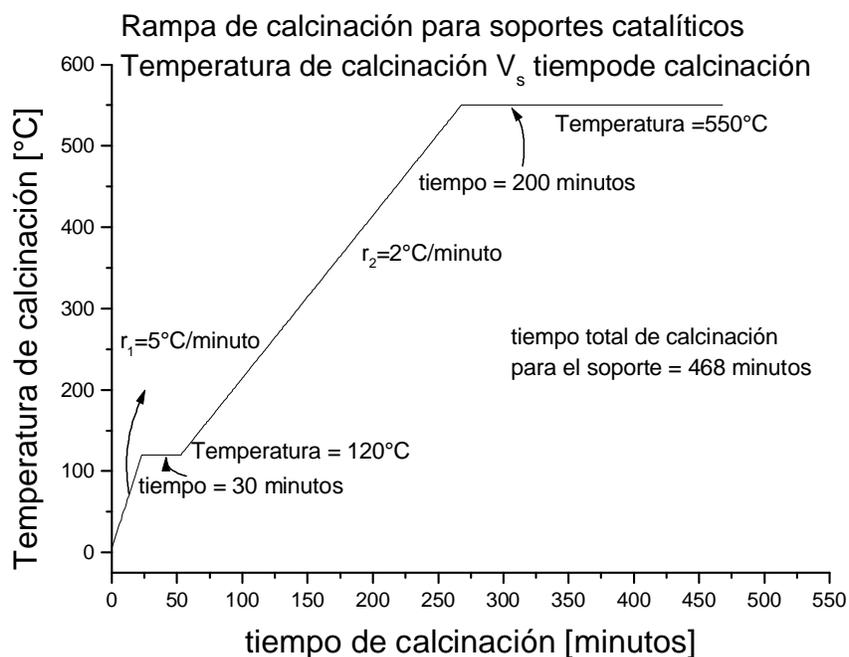


Fig. 3.4.1.1 Rampa de calcinación de los óxidos mixtos

Después de que el tiempo total de la calcinación de los óxidos mixtos ha transcurrido, los soportes catalíticos son almacenados y etiquetados como materiales calcinados.

### 3.4.2 Preparación del catalizador.

Después de que todos los soportes catalíticos fueron calcinados, se realizan los cálculos, para impregnar la fase activa la cual tendrá una carga metálica de 1% en peso. El método de impregnación utilizado es el de impregnación incipiente utilizando un volumen de agua desionizada en función del volumen de poro de los soportes catalíticos. La fuente precursora de la fase activa (platino) fue el ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que es producido por Sigma Chemical Company. Los cálculos para determinar la cantidad de sal de ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a utilizar se encuentran en el apéndice B.

### Impregnación de los soportes catalíticos.

La metodología para impregnar el soporte catalítico es la siguiente:

1. La cantidad de agua desionizada, que se obtiene de los cálculos es medida en un dispensador automático (esto se hace para minimizar los errores de medición) y se deposita en una cápsula de porcelana o en cualquier otro recipiente lo suficiente mente limpio y que no interactué con los compuestos a utilizar.
2. La cantidad de ácido hexacloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en gramos, es adicionada al agua destilada obteniendo con esto una solución de ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), debido a que el ácido hexacloroplatínico hexahidratado reacciona rápidamente con la humedad del aire, es recomendable el trabajar en una atmósfera inerte.
3. Se agrega la cantidad de soporte y se moja completamente con la solución de ácido hexacloroplatínico hexahidratado.
4. Posteriormente se deja reposar por 24 horas y posteriormente serán calcinados mediante una rampa de calcinación que finaliza en los  $400^\circ\text{C}$ .

### Calcinación de los catalizadores catalíticos.

La calcinación se realiza en una estufa que se presenta en la Fig.3.4.2.1, el catalizador es colocado dentro y se comienza el calentamiento a través de una rampa de calcinación.



Fig. 3.4.2.1 Estufa para la calcinación de los óxidos mixtos

Este tipo de estufas pueden controlar la temperatura en diferentes intervalos y así podemos construir la rampa de calcinación de calcinación para los catalizadores de platino soportados en los óxidos mixtos de sílice – circonia la cual es mostrada en la Fig. 3.4.2.2.

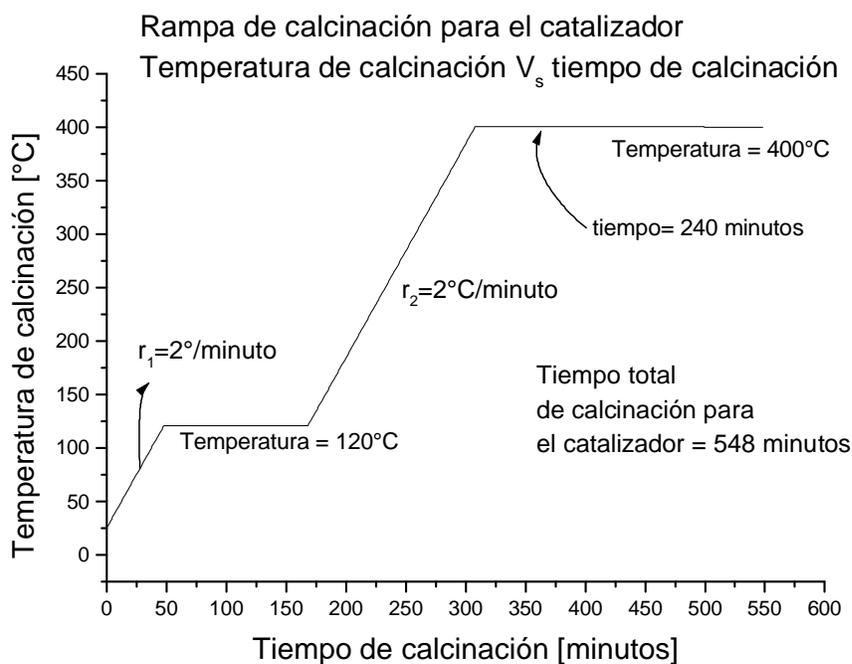


Fig. 3.4.2.2 Rampa de calcinación de los catalizadores

Una vez que los catalizadores ya están calcinados, son etiquetados y almacenados en frascos color ámbar, para que posteriormente se realice la reducción de los mismos con hidrógeno, utilizando una rampa de reducción.

#### Reducción de los catalizadores.

La reducción de los catalizadores se llevo a cabo en un microreactor de vidrio, el reactor es el mismo en donde posteriormente se llevara a cabo la reacción de hidrogenación. La rampa de reducción de los catalizadores se presenta en la Figura 3.4.2.3.

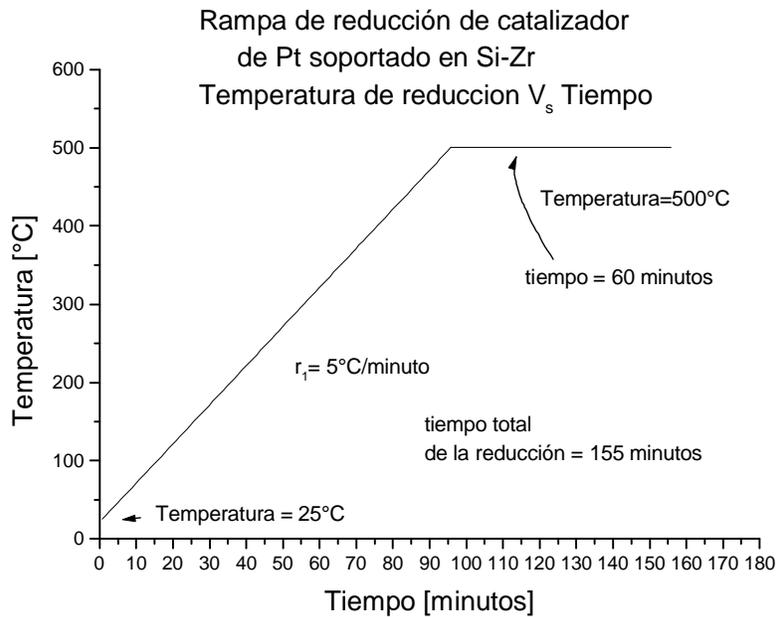


Fig. 3.4.2.3 Rampa de reducción de los catalizadores

El calentamiento es provisto por un termostato eléctrico y el microreactor se aísla del medio ambiente, para evitar problemas con la temperatura exterior, como se muestra en la Fig. 3.4.2.4. La reducción se lleva a cabo pasando una corriente de hidrogeno a través del reactor de reducción, todo esto a la temperatura designada por la rampa de reducción hasta llegar a una temperatura de 500°C.



Fig. 3.4.2.4 Reactor de reducción de los catalizadores

Una vez reducidos los materiales, se realiza la caracterización de los catalizadores en la hidrogenación de benceno y tolueno en el mismo microreactor.

### 3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

#### 3.5.1 Análisis térmico.

El análisis térmico diferencial (DTA) en este trabajo se realizó a los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, en un equipo Perkin Elmer DTA 1700, como que se muestra en la Fig. 3.5.1.

con flujo de aire de  $20 \frac{ml}{min}$  y una velocidad de calentamiento de  $\frac{10^{\circ}C}{min}$ , el calentamiento se hizo desde temperatura ambiente hasta 900°C, usando una muestra de 10 mg.

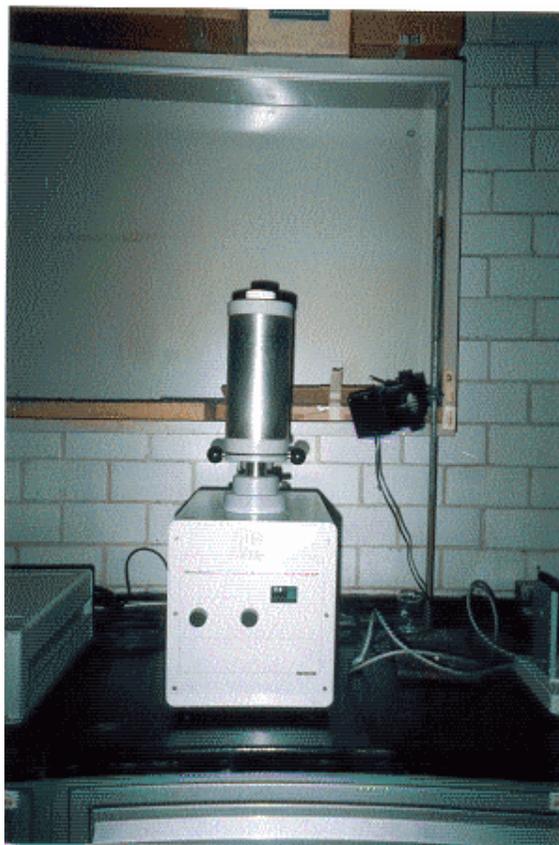


Fig. 3.5.1 Equipo Perkin Elmer DTA 1700

La muestra de pocos mg. es sometida a un programa de calentamiento controlado en una termobalanza. Se registra el cambio de peso y diferencias de temperatura (o sus diferenciales) con respecto a un estándar inerte en reacciones o cambios de fases durante el calentamiento. Propósito: Estudios de transiciones de fases. Apoyo a la identificación de fases cristalinas (por ejemplo arcillas). Estudios de deshidratación. Estimación de \*H (según calibración del instrumento). Apoyo al desarrollo de diagramas de fases.

### **3.5.2 Difracción de rayos X.**

Se realizó la difracción de rayos x, a los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , para la identificación de fases, esta caracterización se realizó en un equipo D-500 Siemens mediante el sistema DIFRACC/AT, con tubo de Cu y monocromador de haz secundario para obtener una radiación  $K\alpha = 1.5426\text{\AA}$ , los picos de difracción se midieron a una velocidad de 0.5 grados/minuto.

### **3.5.3 Adsorción de nitrógeno.**

La técnica de fisisorción de Nitrógeno para las isotermas de adsorción de nitrógeno a 75 K de los diferentes óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  fueron realizadas en un equipo Accusor E, en el cual contiene un programa para calcular el área superficial BET, así como la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro. En tal análisis las muestras son pretratadas con vacío durante 12 horas. La evacuación se lleva a una temperatura de 120°C.

### **3.5.4 Termodesorción de piridina.**

En la determinación del tipo de acidez y la fuerza de los sitios ácidos que se encuentran presentes en la superficie de los óxidos mixtos de Sílica-Circonia se utilizó un equipo Nicolet 170-sx, el cual cuenta con una celda de cuarzo conectada a un sistema de vacío la cual esta específicamente diseñada para realizar insitu la desgasificación de la muestra, realizar la adsorción de piridina y monitorear la Termodesorción de la piridina.

### **3.5.5 Resonancia magnética nuclear.**

El propósito de utilizar esta técnica es el tratar de discernir el enlace que esta formando la sílice en los óxidos mixtos de sílice con circonia. A partir de esta información se puede proponer el enlace entre el silicio y el circonio, e inclusive también determinar si tal enlace no se presenta entre estos dos átomos.

### **3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.**

La morfología de los catalizadores puede ser analizados por diferentes técnicas de caracterización, sin embargo las que nos pueden proporcionar información importante en materiales catalíticos son: Microscopia Electrónica de Transmisión, Resonancia Magnética Nuclear, determinación de acidez-basicidad por absorción de moléculas sonda como NH<sub>3</sub>, piridina y CO<sub>2</sub>, Adsorción de Nitrógeno, rayos X y técnicas de análisis térmico diferencial. A continuación se hace una reseña de las técnicas realizadas a los catalizadores de platino sobre óxidos mixtos de sílice- circonia.

#### **3.6.1 Microscopia electrónica de transmisión.**

La utilización de micrografías de los catalizadores de Pt soportados en los diferentes óxidos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> a través de la microscopia electrónica de transmisión (MET) de campo claro, nos proporciona información acerca de la morfología y estado de agregación de las muestras en forma de polvos, el utilizar esta técnica en los catalizadores soportados en óxidos de sílice-circonia, puede proveer información del grado de dispersión del metal impregnado, lo cual no podría ser establecido fácilmente por la técnica de difracción de rayos x (debido a que la fase activa esta presente en 1% en peso).

#### **3.6.2 Evaluación catalítica.**

La difusión del óxido de circonio en el soporte de sílice o inversamente puede ocurrir produciendo importante heterogeneidad, de lo cual la cuantificación por técnicas de caracterización es extremadamente difícil, muchas y variadas técnicas son reportadas en la literatura para caracterizar la composición superficial de los óxidos mixtos, sin embargo los análisis de cada método está limitado a una muy pequeña área expuesta, usualmente en el orden de nm<sup>2</sup> y entonces no representan el área total superficial. Una prueba catalítica es recomendada, la cual será utilizada para el análisis cuantitativo de la segregación ocurrida en los óxidos mixtos y entonces determinar la heterogeneidad de la superficie.

### 3.6.2.1 Condiciones experimentales para la hidrogenación de benceno o tolueno.

Los catalizadores de platino sobre los óxidos mixtos de sílice – circonia fueron evaluados a 80°C, en fase vapor en un reactor diferencial de 10 cm. de longitud y de 6 mm. de diámetro externo que contiene una cama catalítica en la cual fue depositados los catalizadores a evaluar aproximadamente se depositan 0.05 g de catalizador, la cama catalítica esta instalada dentro del reactor. (Fig. 3.6.2.1). El reactor fue eléctricamente calentado por medio de un termostato hasta alcanzar una temperatura de 80°C.

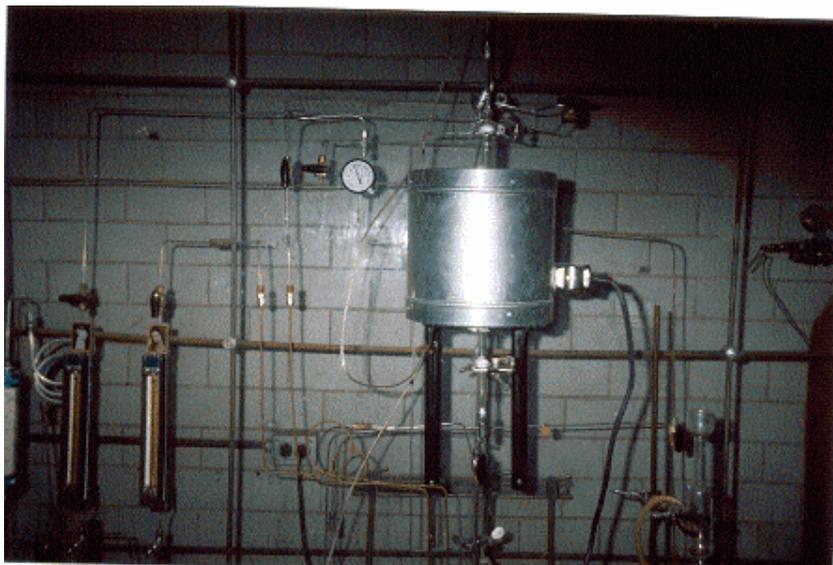


Fig. 3.6.2.1 Reactor de hidrogenación de benceno y tolueno

El benceno (o el tolueno) se introduce en una mezcla con hidrogeno a presión atmosférica pasando a través del reactor diferencial que contiene al catalizador a evaluar. Un periodo de 15 minutos se deja que pase el vapor para que una muestra sea tomada, y una técnica de bypass es utilizada con hidrogeno puro, mientras se cambian las condiciones de reacción, todo esto para evitar o minimizar la desactivación del catalizador.

En lo que corresponde al orden de reacción para benceno, se ha encontrado un orden ligeramente positivo en un amplio rango de temperaturas ( $0.1 \pm 0.1$ ), mientras que el orden de reacción del hidrógeno es aproximadamente de  $\frac{1}{2}$  ( $0.6 \pm 0.1$ ). El orden de reacción de benceno y de hidrogeno en la hidrogenación de benceno depende únicamente de la temperatura de reacción y no del catalizador utilizado, por lo tanto el

soporte no tiene efecto significativo en los ordenes de reacción de benceno y de hidrogeno.

El parámetro más importante a estudiar es la actividad que muestran los catalizadores, no así la energía de activación, la cual es reportada en la literatura es independiente del soporte y los valores típicos caen entre 10 y 13 Kcal./mol [48]. Este valor para la energía de activación es también encontrado para catalizadores de paladio.

### 3.6.2.2 Medición de la actividad catalítica.

Se utilizaran los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos de sílica – circonia en una reacción química de las llamadas prueba, con el fin de conocer el comportamiento de las propiedades texturales y catalíticas de los catalizadores, utilizando moléculas sondas para determinar el comportamiento de las propiedades superficiales y todo esto se hace como otra técnica de caracterización.

A partir de un el balance general de moles, podemos generar la ecuación de diseño para el reactor de flujo pistón en don se sabe que la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; en consecuencia para un componente de la reacción ha de referirse a un elemento diferencial de volumen dV. Así para el reactante A tendremos

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV \quad (\text{Ec. 3.6.2.2.1})$$

Teniendo en cuenta que:

$$dF_A = d[F_{Ao}(1 - X_A)] = -F_{Ao} dX_A \quad (\text{Ec.3.6.2.2.2})$$

Por sustitución resulta

$$F_{Ao} dX_A = (-r_A)dV \quad (\text{Ec.3.6.2.2.3})$$

Y si nos limitamos al diferencial de volumen descrito solamente por la masa del catalizador tendremos:

$$(-r_A) = \frac{F_{Ao} * X_A}{m_{cat}} \quad (\text{Ec. 3.6.2.2.4})$$

Esta ecuación describe la velocidad de reacción en términos de la conversión, así como la masa del catalizador y el flujo molar de benceno o tolueno.

Donde.

$X_A$  Es la conversión

$F_{Ao}$  Es el flujo molar en mol/tiempo

$m_{cat}$  Masa del catalizador en g.

$(-r_A)$  Velocidad de reacción en (mol\*s<sup>-1</sup>\* g cat<sup>-1</sup>).

En este trabajo las muestras tomadas en cada uno de las reacciones fueron analizadas por cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian Star 3400 CX (Fig. 3.6.2.2.1) para lograr la separación de los reactivos y los productos, el cromatógrafo se muestra en la siguiente figura:

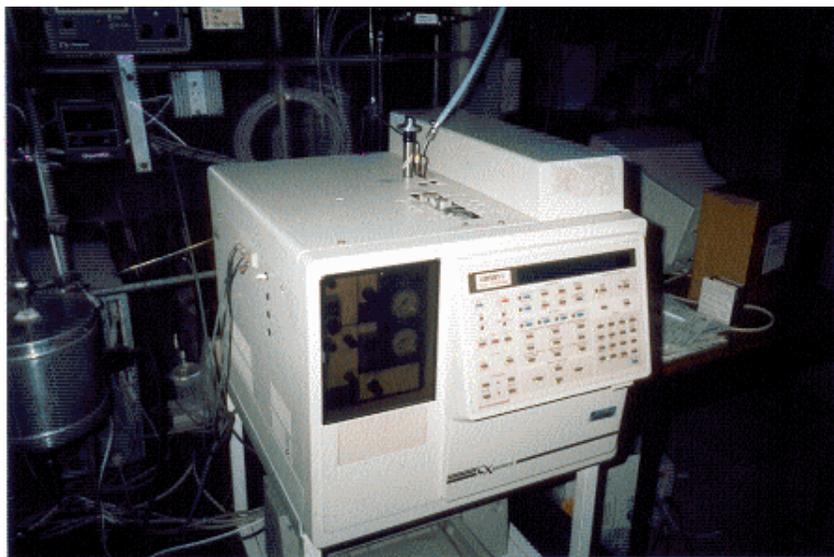


Fig. 3.6.2.2.1 Cromatógrafo Varian Star 3400 CX

Para poder realizar el análisis de cada una de las reacciones de hidrogenación, es necesario establecer una metodología para lograr la separación de los compuestos con la mayor eficiencia posible.

Por lo tanto se inyectan los compuestos puros al cromatógrafo y se identifican los tiempos de retención para cada uno de los reactivos y los posibles productos. Para la reacción de hidrogenación de benceno el producto de reacción es el ciclohexano, mientras que para la hidrogenación de tolueno el producto es metil-ciclohexano.

Una vez identificados los productos de reacción y de reactantes se realizan mezclas de reactivos y productos para asegurar la separación de picos en función de los tiempos de retención de cada especie.

A continuación en la tabla 3.3.2.2.1 se muestran los tiempos de retención para los reactantes y los productos en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno.

Tabla. 3.6.2.2.1 Tiempos de retención para la reacción de hidrogenación.

Molécula	Tiempo de retención (min.)
Benceno	3.22
Tolueno	5.19
Ciclohexano	1.62
Metil-ciclohexano	1.88

Los tiempos de retención se obtienen mediante calentamiento, a una temperatura de 120°C, con lo cual se logra una separación adecuada de los compuestos en el cromatógrafo de gases, en donde la presión de salida para los gases es también importante para lograr tal separación.

Los gases empleados para la evaluación cinética como para el análisis de los productos fueron: Hidrógeno (99.999% de pureza marca Praxair); Aire (alta de pureza, ultraseco, marca Praxair) (Helio de alta pureza, Praxair), a continuación en la tabla 3.3.2.2.2 se presentan las condiciones para los gases.

Tabla. 3.6.2.2.2 Condiciones de presión para los gases en la reacción de hidrogenación.

Gases utilizados en el cromatógrafo	Presión de salida (psí.)
Hidrogeno (Praxair, grado 5.0)	35
Aire (Praxair extraseco)	60
Helio (Praxair)	90

A continuación se establecen las condiciones de operación, para el flujo total de hidrogeno y de la molécula reactante (benceno o tolueno) que llegan al microreactor, estos valores fueron tomadas de la literatura [89] para las cuales tenemos la ausencia de control por fenómenos de transporte interfacial o bien por resistencia a la transferencia de masa interna o externa, presentadas en la tabla 3.3.2.2.3 .

Tabla. 3.6.2.2.3 Condiciones de flujo total en la reacción de hidrogenación.

Condiciones de flujo total (hidrogeno + molécula reactante)	Flujo (ml/min.)
Hidrógeno + benceno	63
Hidrógeno + tolueno	74

La duración de las corridas para la hidrogenación de hidrogeno y de tolueno es de 7 minutos aproximadamente.

El reactor está conectado a un cromatógrafo de gases tipo 3400 Varian donde fluyen  $H_2$  y He para realizar la separación por el tamaño molecular, y los análisis de los efluentes del reactor se hacen directamente utilizando una columna de separación de 4 m de longitud empacada con 10 % de didecylphthalate en donde se utilizaron condiciones de reacción tales como una temperatura de reacción  $80^\circ C$  y un flujo de hidrogeno que garantice que no se presenten resistencias por transferencia de masa, es decir condiciones de flujo que garanticen estar en un régimen donde la reacción sea el paso controlante.

El sistema completo reactor y cromatógrafo esta presentado en la Fig.3.6.2.2.2 en la cual se muestra la interfase que existe entre los productos que provienen del reactor y que posteriormente son analizados en el cromatógrafo, la reacción se realiza en fase gas.

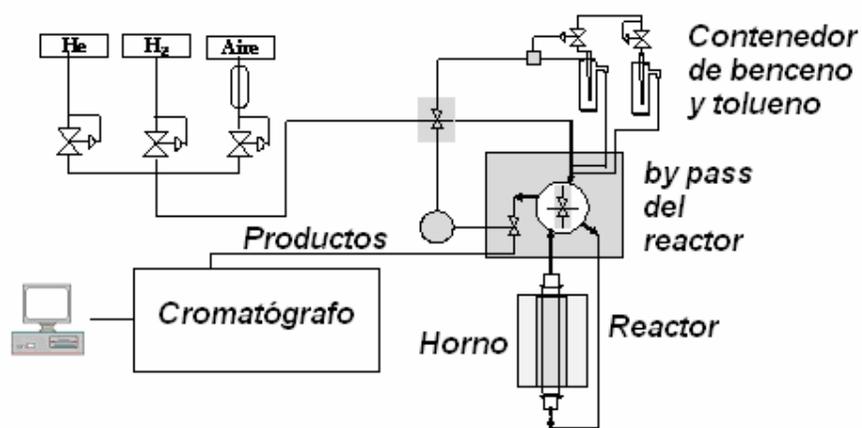


Fig. 3.6.2.2.2 Sistema de reacción para la medición catalítica.

El by pass en el reactor es utilizado para dejar pasar ya sea hidrogeno puro o bien el hidrogeno con el compuesto reactante (benceno o tolueno), en la cama catalítica del microreactor se encuentra el catalizador a evaluar, la masa del catalizador utilizado es de 0.05 gramos.

## 4.0 ANÁLISIS DE RESULTADOS (PARA LOS ÓXIDOS MIXTOS)

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de los materiales de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  así como los resultados obtenidos mediante los métodos de caracterización realizados tanto a los óxidos mixtos de sílice – circonia así como para los catalizadores de platino soportados sobre estos óxidos mixtos sintetizados por el método sol-gel.

### 4.1 SÍNTESIS DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

La síntesis de los óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  por el método sol-gel fue utilizada como una primera aproximación, para la obtención de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , de ésta síntesis se tomaron las siguientes relaciones molares

$$\text{Relación molar } \frac{\text{solvente}}{\text{alcóxido}} = 40 \quad \text{Relación molar } \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}} = 8$$

$$\text{Relación molar } \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}} = 0.2$$

El catalizador de síntesis será el ácido nítrico, mientras que para el precursor de sílice siempre se utilizará TEOS. Como consecuencia de las diferencias entre estos óxidos mixtos, fue necesario realizar ajustes a la síntesis original, con el fin de optimizar el procedimiento, tales ajustes son el orden de adición de los precursores de los óxidos mixtos y la temperatura de síntesis.

#### 4.1.1 Orden de adición de los precursores de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

La obtención de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  puede llevarse a cabo primero añadiendo una solución de agua y el precursor de sílice a una mezcla del solvente y el catalizador de síntesis ( $\text{HNO}_3$ ) agitando vigorosamente y posteriormente añadiendo el precursor de  $\text{ZrO}_2$  que se encuentra disuelto en agua, a la cual se le denominará **adición sucesiva**.

En la adición sucesiva el tiempo de gelación se presenta aproximadamente en 3 horas debido a que la temperatura de síntesis es de  $85^\circ\text{C}$ . La apariencia de estos geles es de color transparente y conforme se va obteniendo el sólido el color que va tomado es blanco, hasta que finalmente cuando se obtiene el sólido da la apariencia de un talco blanco.

Sin embargo se puede realizar un ajuste en el orden de adición, en donde primero se añade el solvente y los precursores de sílice y circonia, agitando vigorosamente y posteriormente añadir el solvente y el catalizador de síntesis, a este procedimiento de adición se le llamará **adición en paralelo**.

La adición en paralelo da como resultado la obtención del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , sin embargo el tiempo de gelación se presenta en aproximadamente 3 días. La apariencia de estos geles es de un color amarillo que finalmente se convierte en un sólido amarillo.

Al realizar la comparación del tiempo de gelación entre estas dos formas de adicionar los precursores de los óxidos mixtos a misma temperatura de síntesis, se encuentra que es mayor el tiempo de gelación cuando se añaden primero los precursores de sílice y circonia al mismo tiempo, por lo que se determina utilizar la síntesis en donde una solución de agua y el precursor de sílice se añaden a una mezcla de el solvente y el catalizador de síntesis ( $\text{HNO}_3$ ) agitando vigorosamente y posteriormente añadiendo el precursor de circonia.

Cabe hacer mención que se hará la caracterización a la muestra que proviene tanto de la adición sucesiva como la que proviene de la adición en paralelo, con el fin de conocer sus propiedades texturales.

#### **4.1.2 Temperatura de síntesis.**

La temperatura de síntesis es determinante para la obtención de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , ya que este factor influye en la gelación del sol, inicialmente la temperatura de síntesis para la obtención de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  fue de  $75^\circ\text{C}$ , con lo cual se obtenía una gelación muy lenta que podría inclusive llevarse semanas en presentarse, lo cual además provoca la pérdida de material debido a la evaporación del solvente (aún cuando se tiene cuidado de utilizar un refrigerante).

Después de realizar algunas síntesis en un intervalo de temperaturas elegido ( $60^\circ\text{C}$ - $100^\circ\text{C}$ ) para determinar la temperatura en la cual se presentaba la gelación en un lapso menor de tiempo, se llega a la conclusión que la temperatura adecuada es de  $85^\circ\text{C}$ , esto debido a que temperaturas por debajo de  $85^\circ\text{C}$  provocan que el tiempo de la gelación sea muy prolongado (hasta de semanas) o simplemente nunca presentan gelación. El

aumento de la temperatura de síntesis generalmente activa las reacciones de hidrólisis y condensación [92].

Mientras que a temperaturas mayores que 85°C, el sistema resulta difícil de controlar sobre todo si el solvente utilizado es algún alcohol, ya que existe la posibilidad de perder una cantidad considerable del solvente utilizado, debido principalmente a la evaporación causada por la elevada temperatura. Así pues a un temperatura de 85°C el tiempo de gelación es aproximadamente de 3 horas, y existiendo un control adecuado sobre la síntesis, controlando con esto la perdida de solvente. Por lo tanto todas las muestras de óxidos mixtos incluidas en esta tesis de maestría, están sintetizadas a una temperatura de 85°C.

#### 4.2 MÉTODO DE SÍNTESIS

Una vez realizados los ajustes a la síntesis de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , es importante establecer el diagrama de flujo que describe en términos generales el procedimiento de síntesis, en la Fig. 4.2.

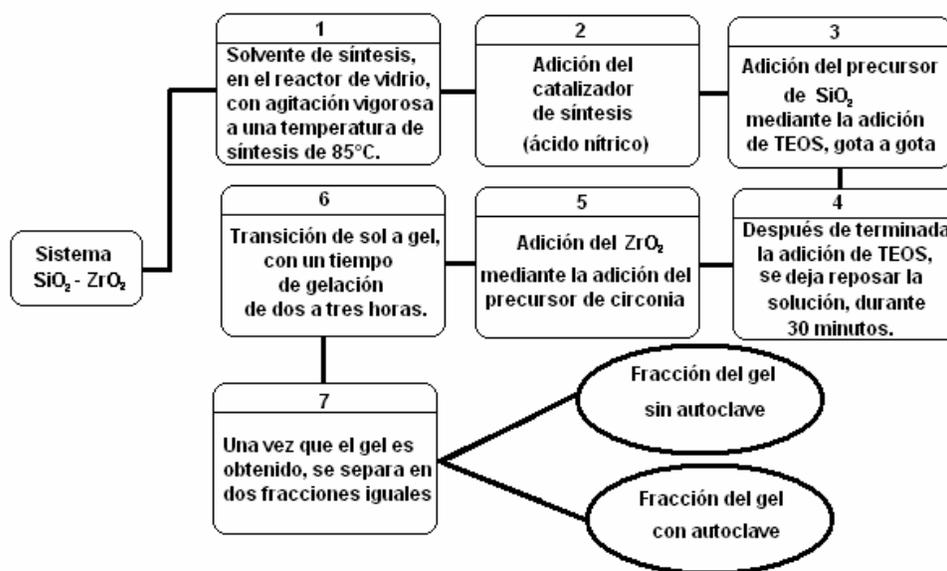


Fig. 4.2. Diagrama de flujo para la síntesis de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

La temperatura de síntesis es de 85°C y como se puede observar en la figura parte del gel de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  es introducido a la autoclave, donde se genera presión autógena debido a que se eleva la temperatura hasta los 150°C. Mientras que otra parte del gel es secada solamente con vacío a temperatura ambiente,

#### 4.2.1 Geles SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (sol gel sin autoclave)

Además de la modificación en las propiedades texturales que pudiera presentar la fracción de gel que no es introducida al autoclave, existen otros factores que pueden tener influencia en las propiedades finales de los óxidos mixtos, tales como la elección del solvente, la concentración de los precursores o la manera de añadirlos en la síntesis (sucesiva o en paralelo), es por eso que a continuación se presentan las modificaciones a la síntesis con el fin de obtener óxidos mixtos con distintas características y propiedades, y que después de caracterizarlos por fisorción de nitrógeno, se puede elegir alguno que se encuentre en la región de mesoporo.

Las distintas modificaciones realizadas a los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que no son introducidas a la autoclave son presentadas en el esquema de la Fig. 4.2.1. En dicho esquema se presenta las diferentes claves para cada una de las muestras.

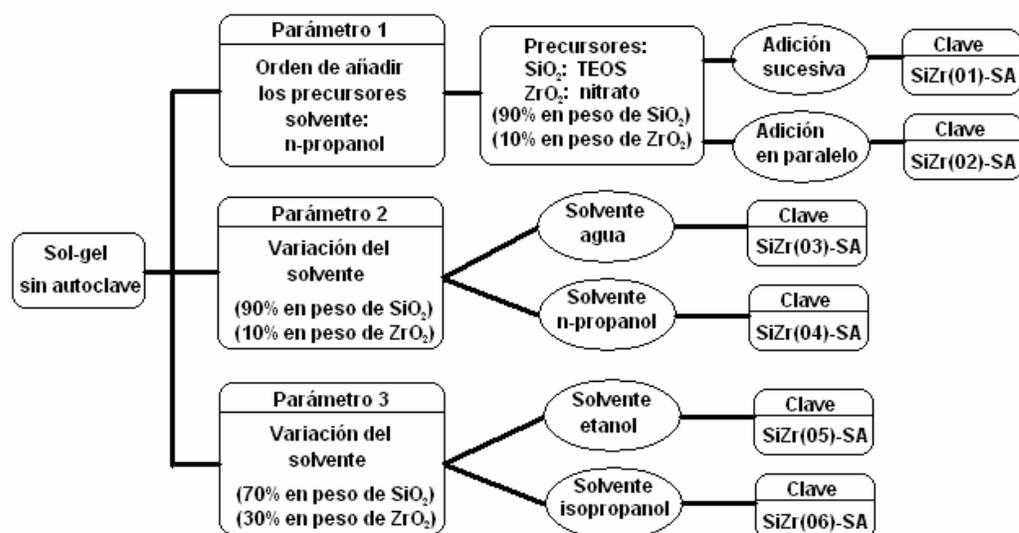


Fig. 4.2.1. Modificación a los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, sin autoclave.

En el caso de la fracción que no se introduce a la autoclave, después de que cada uno los geles fue obtenido se secan con vacío a temperatura ambiente, y dependiendo de las condiciones de síntesis y de los parámetros utilizados su aspecto se ve modificado, la porción del gel de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que no es introducida a la autoclave, tarda aproximadamente 3 días en que seque completamente, después la muestra es triturada con ayuda de un mortero, y se calcina hasta los 550°C con la rampa de calcinación presentada en el apartado.

De esta manera se tiene el sólido calcinado y listo para realizar la caracterización de fisisorción de nitrógeno, el aspecto de los óxidos mixtos sin autoclave y calcinados se describe en la siguiente tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1 Descripción de lo óxidos mixtos sin autoclave

Clave del óxido mixto de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Descripción del óxido mixto
Si-Zr(01)-SA	Sólido color café, difícil de moler
Si-Zr(02)-SA	Sólido color café difícil de moler
Si-Zr(03)-SA	Sólido blanco, fácil de moler
Si-Zr(04)-SA	Sólido color café difícil de moler
Si-Zr(05)-SA	Sólido blanco fácil de moler
Si-Zr(06)-SA	Sólido blanco difícil de moler

Cabe hacer notar que cuando el solvente de síntesis es un alcohol, el precursor de circonia, no es soluble a temperatura ambiente y por lo tanto para poder disolverlo es necesario elevar la temperatura del solvente.

#### 4.2.2 Geles SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, (sol-gel con autoclave)

Cuando la fracción de gel es introducida a la autoclave es importante verificar las posibles modificaciones en las propiedades texturales que pudieran presentar los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, sin embargo podrían existir otros factores que tengan influencia en las propiedades finales de los óxidos mixtos, tales como la elección del solvente o la manera de añadir los precursores en la síntesis (sucesiva o en paralelo), es por eso que

A continuación se presentan las modificaciones a la síntesis con la fracción del gel que es introducida a la autoclave con el fin de obtener óxidos mixtos con distintas características y propiedades, y que después de caracterizarlos por fisisorción de nitrógeno, se puede elegir alguno que se encuentre en la región de mesoporo. Las modificaciones realizadas a los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que son introducidas a la autoclave son presentadas en el esquema de la Fig. 4.2.2. En dicho esquema se presenta las diferentes claves para cada una de las muestras

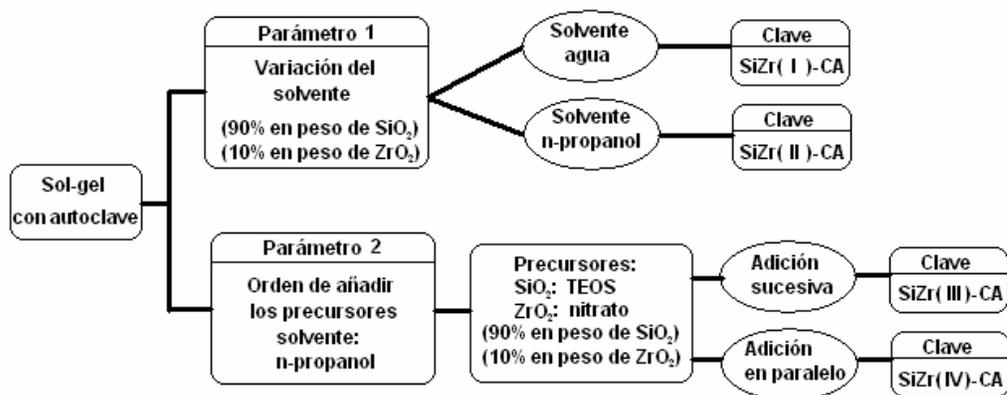


Fig. 4.2.2. Modificación a los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con autoclave.

La fracción de gel que fue introducida a la autoclave, permanece ahí por 24 horas aproximadamente y una vez que se encuentre a temperatura ambiente, también se le coloca el vacío para que termine de secarse, la porción del gel de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que es introducida a la autoclave, tarda aproximadamente 2 días en que seque completamente, después la muestra es triturada con ayuda de un mortero, y se calcina hasta los 550°C con la rampa de calcinación presentada en el apartado. De esta manera se tiene el sólido calcinado y listo para realizar la caracterización de fisisorción de nitrógeno, el aspecto de los óxidos mixtos con autoclave y calcinados se describe en la siguiente tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1 Descripción de los óxidos mixtos sin autoclave

Clave del óxido mixto de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Descripción del óxido mixto
Si-Zr(I)-CA	Sólido blanco, fácil de moler
Si-Zr(II)-CA	Sólido color café muy oscuro.
Si-Zr(III)-CA	Sólido café muy oscuro
Si-Zr(IV)-CA	Sólido café muy oscuro

Nuevamente cuando el solvente de síntesis es un alcohol, el precursor de circonia, no es soluble a temperatura ambiente y por lo tanto para poder disolverlo es necesario elevar la temperatura del solvente.

### 4.3 PROPIEDADES TEXTURALES POR FISORCIÓN DE NITRÓGENO, SIN AUTOCLAVE.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por la técnica de caracterización de fisorción de nitrógeno, realizada a los óxidos mixtos en los cuales no se utilizó autoclave, los resultados están en el orden de los parámetros de síntesis elegidos para la obtención de materiales porosos en la región de mesoporos.

#### 4.3.1 Modificando el orden de añadir los precursores, sin autoclave.

En el caso de las muestras SiZr(01)-SA (adición sucesiva) y SiZr(02)-SA (adición en paralelo) se obtiene una las isotermas para estos óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , tales isotermas son de tipo I según la clasificación propuesta por Brunauer Deming Deming y Teller (BDDT) ó algunas veces referida como Brunauer Emmett y Teller (BET) , en la cual se establece que estas isotermas de tipo I corresponden a la materiales en la región de microporos.

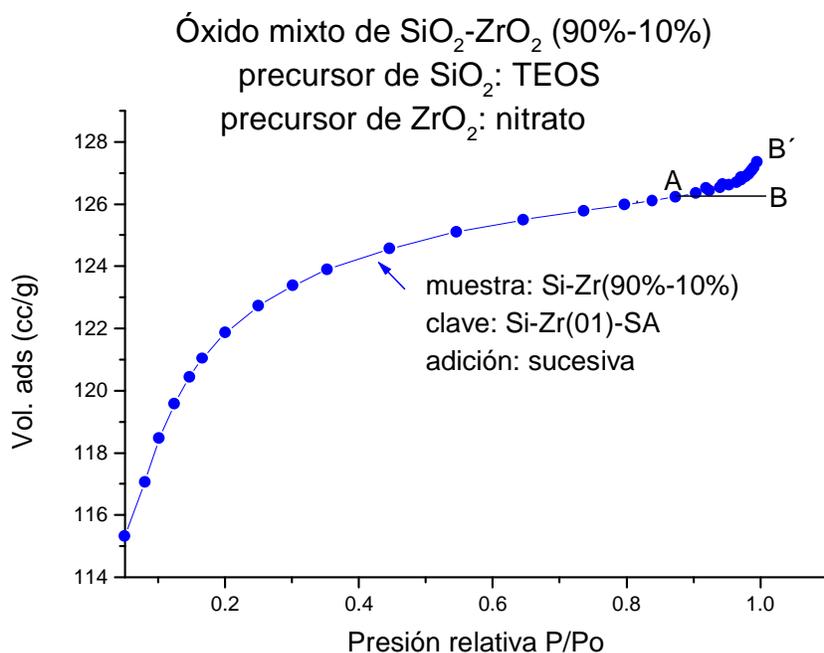


Fig. 4.3.1.1 Isotherma de Adsorción; adición sucesiva

La isoterma presentada en la Fig. 4.3.1.1 tiene características también de un sólido no poroso ya que la isoterma podría ser considerada como una isoterma de tipo II, ya que la meseta característica de las isotermas de tipo I no se presenta con claridad en la isoterma de la Fig. 4.3.1.1 sin embargo el cambio de convexidad (es decir el punto de inflexión) característico de las isotermas tipo II debería presentarse una presión relativa aproximada de  $P/P_0 = 0.5$ , y en el caso de las isoterma para los óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con adición sucesiva y adición paralela, no se presenta el punto de inflexión a esa presión relativa.

La isoterma para el oxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) para la adición secuencial y para la adición en paralelo, no presenta lazo de histéresis, por lo que tal isoterma puede ser representada ya sea por la rama de adsorción o bien por la rama de desorción ya que las dos se dan de la misma manera. Esto nos da como resultado, que en los poros de estos óxidos mixtos, de la misma manera como las moléculas de nitrógeno son adsorbidas de la misma forma son desorbidas, por lo que se tienen poros regulares cilíndricos, cerrados por un solo extremo.

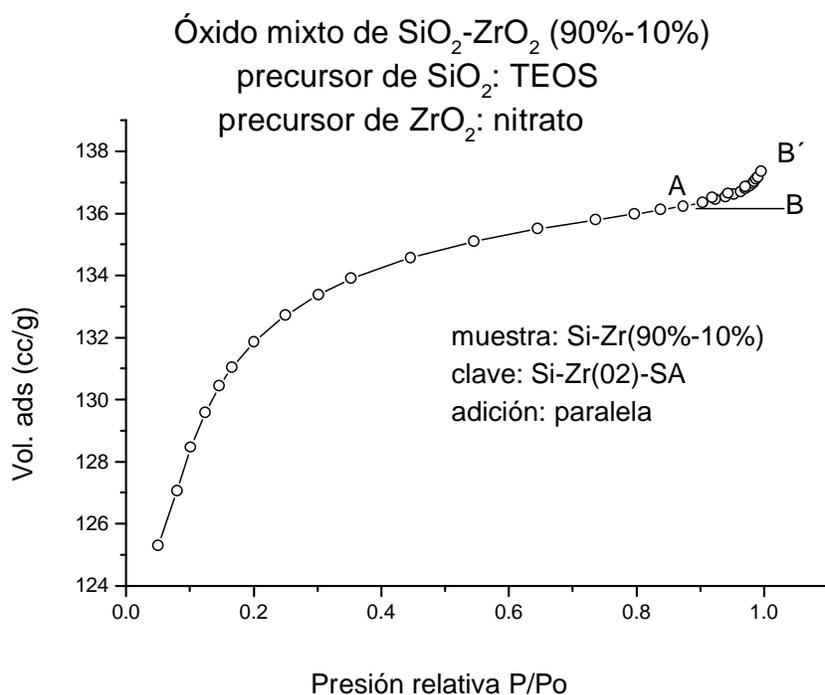


Fig. 4.3.1.2 Isotherma de Adsorción; adición paralela

Otro aspecto importante que se debe considerar es que las isothermas tipo I pueden también presentar una adsorción a presiones relativas cercanas a  $P/P_0 = 1$  siguiendo el segmento que va del punto A al punto B en la Fig. 4.3.1.2 ó bien presentar una adsorción que va desde el punto A hasta el punto B' de la misma Fig. 4.3.1.2.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de las muestras de los óxidos mixtos, para cuando no se utiliza autoclave y se modifica la manera de añadir los precursores de los óxidos mixtos (adición secuencial o adición en paralelo) se presentan en la tabla 4.3.

El cálculo del área específica de un sólido microporoso puede ser determinada por el método Brunauer Emmett y Teller (BET) restringiendo el numero de capas N al valor de  $N=1$ .

Tabla 4.3. Propiedades texturales, modificando la adición de lo precursores.

adición secuencial	SiZr(01)-SA	270	0.14	23	transición de microporos a mesoporos
adición en paralelo	SiZr(02)-SA	255	0.14	22	transición de microporos a mesoporos

Según la clasificación propuesta por Dubinin y actualmente adoptada por la IUPAC los materiales con un diámetro de poro cilíndrico de menos de  $20\text{\AA}$  o bien  $2\text{ nm}$  serán considerados como microporos.

El valor del diámetro de poro cuando se utiliza una adición secuencial y en paralelo es de  $23\text{\AA}$  y  $22\text{\AA}$  respectivamente, que se localizan fuera del intervalo propuesto para la región de microporos, es por eso que se utiliza otro intervalo propuesto por Dubinin en el cual los materiales que contengan diámetros de poro en el intervalo de  $20\text{\AA}$  hasta los  $500\text{\AA}$  o bien de  $2\text{nm}$  hasta  $5\text{nm}$ , serán considerados como materiales mesoporosos.

Existiendo una región de transición entre microporos y mesoporos la cual se localiza en los valores intermedios en los intervalos, es por eso que en las muestras en donde se utiliza la adición secuencial y en paralelo se puede considerar que los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  se localizan en la región de transición, esto debido al 10% de error experimental que siempre se debe considerar.

El interés de este trabajo es obtener materiales en la región de mesoporos, sin embargo la manera de añadir los precursores no tiene influencia en este sentido, las dos formas nos llevan a obtener materiales en la región de transición de microporos a mesoporos.

El valor de los diámetros de poro obtenidos no es garantía de la obtención de materiales mesoporos, por el solo hecho de haber obtenido materiales con un diámetro de poro con un valor mayor a los 20Å.

En conclusión las dos maneras de añadir los precursores proporcionan prácticamente los mismos valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, aunque no hay que olvidar que por el método de adición en paralelo se pierde material de síntesis y que el tiempo de gelación puede llevarse días en presentarse.

#### 4.3.2 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%, en peso), sin autoclave.

A continuación se presenta las isothermas obtenidas para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub>, con claves SiZr(03)-SA (utilizando agua como solvente de síntesis) y SiZr(04)-SA (utilizando n-propanol como solvente de síntesis). La isoterma de adsorción característica para estos óxidos mixtos de sílice – circonia es presentada en la Fig.4.3.2.1 en la cual se observa una isoterma de tipo I según la clasificación (BDDT) y que es característica de materiales microporosos.

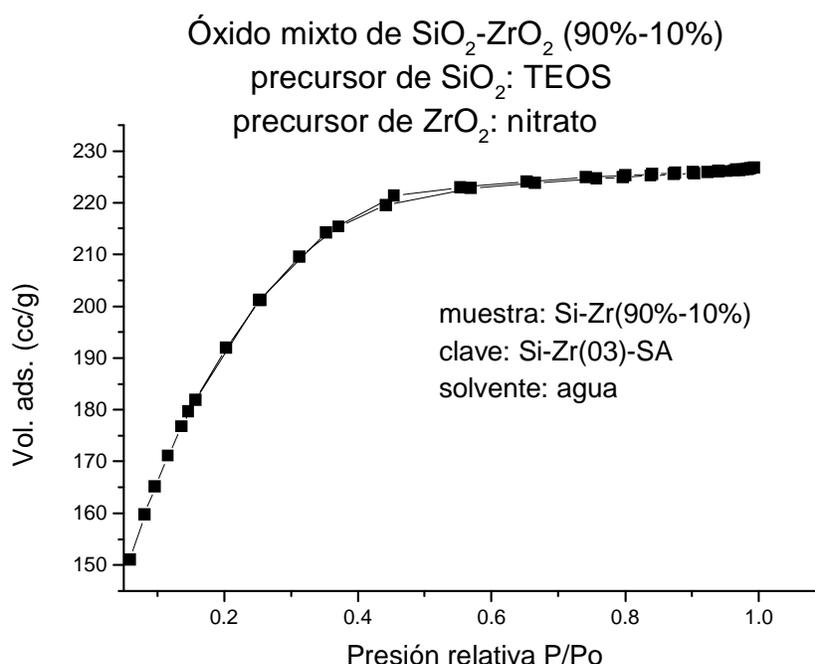


Fig. 4.3.2.1 Isoterma de adsorción para el óxido mixto con agua como solvente.

En estos óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> la isoterma de la presenta una meseta, en la cual la isoterma de la figura es de tipo I que no crece continuamente, alcanzando límite de adsorción manteniéndose prácticamente constante, este límite existe porque sus poros son tan pequeños que no pueden acomodar más de una sola capa molecular del adsorbato en sus paredes, por lo que la meseta corresponde a la monocapa.

En la Fig.4.3.2.1 podemos observar que la isoterma presenta un lazo definido de histeresis, que aunque es muy pequeño puede darnos indicios de que no solamente, el comportamiento de monocapa esta presente, sino que en algunos poros se esta

llevando a cabo condensación capilar por lo que probablemente se tiene una pequeña contribución de poros en la región mesoporosa.

Con el propósito de reafirmar los resultados obtenidos para la isoterma de la Fig. 4.3.2.1 se realizaron una serie de repeticiones de la muestra en donde se utiliza agua como solvente (clave SiZr(O3)-CA) con el fin de optimizar los parámetros de síntesis, a las muestras repetidas se le agrega el termino "R", así queda establecida la primera repetición de SiZr(O3)-SA, como SiZr(O3)R-SA, a la segunda se le asigna la clave SiZr(O3)RR-SA y a la tercera repetición se le asigna la clave SiZr(O3)RRR-SA.

Para el caso cuando se utiliza n- propanol como solvente de síntesis con clave SiZr(O4)-SA, hay que notar que es la misma síntesis que la que se le asigno la clave SiZr(O1)-CA, en donde se utiliza una adición secuencial y la isoterma de adsorción es mostrada en la Fig.4.3.2.2 .

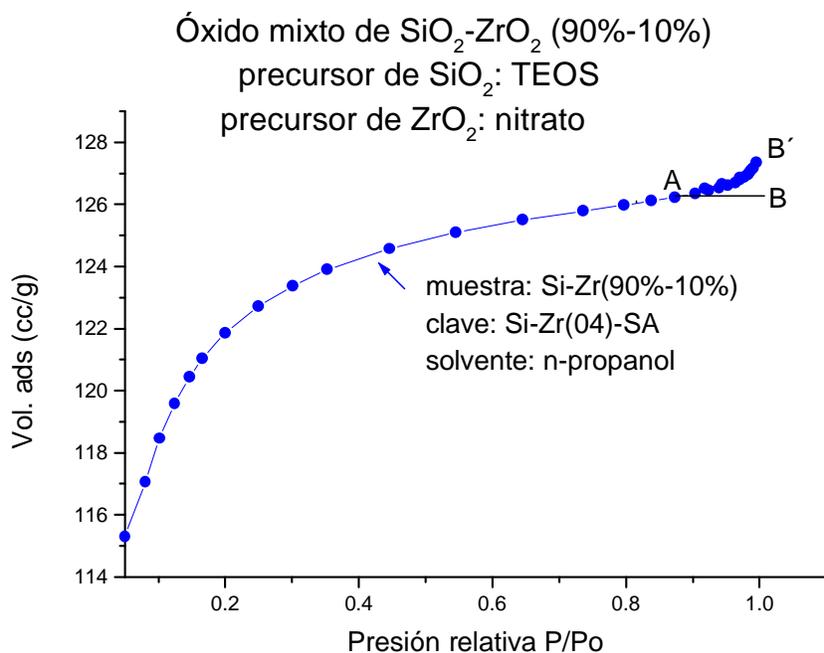


Fig. 4.3.2.2 Isoterma de adsorción para el óxido mixto con n-propanol como solvente.

Con el fin de establecer los resultados de una manera convincente se realizaron una serie de repeticiones de la muestra en donde se utiliza n-propanol como solvente (clave

SiZr(04)-CA) con el fin de optimizar los parámetros de síntesis. En las claves para las muestras repetidas se le agrega el termino “R”.

A la primera repetición de la muestra con clave SiZr(04)-SA se le asigna la clave SiZr(04)R-SA, mientras que a la segunda repetición SiZr(04)RR-SA. Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisorción de las muestras de los óxidos mixtos con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia, para cuando no se utiliza autoclave y se modifica el solvente de síntesis se presentan en la tabla 4.3.1.

El cálculo del área específica de un sólido microporoso puede ser determinada por el método Brunauer Emmett y Teller (BET) restringiendo el numero de capas N al valor de N=1.

Tabla 4.3.1 Propiedades texturales, modificando el solvente de síntesis, Si-Zr (90-10).

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
solvente agua	SiZr(03)-SA	690	0.37	22	transición de microporos a mesoporos
	SiZr(03)R-SA	685	0.35	20	
	SiZr(03)RR-SA	663	0.37	23	
	SiZr(03)RRR-SA	722	0.41	23	
solvente n-propanol	SiZr(04)-SA	271	0.15	23	
	SiZr(04)R-SA	280	0.16	22	
	SiZr(04)RR-SA	295	0.17	23	

Las muestras SiZr(03)R y SiZr(03)RR que son repeticiones de la muestra SiZr(03), en donde se utiliza agua como solvente, presentando como un mínimo para el área superficial de 663 m<sup>2</sup>/g y un máximo de 722 m<sup>2</sup>/g mientras que la región en la que se encuentran todas estas muestras nuevamente es la de transición de microporos a mesoporos, si consideramos nuevamente el error experimental que siempre se encuentra presente.

La repetición de las muestras se hizo con la intención de mejorar las propiedades texturales mediante un mejor control en las condiciones de reacción en la síntesis de óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Mientras que las muestras SiZr(04)R y SiZr(04)RR son repeticiones de la muestra SiZr(04), en donde se utiliza agua como solvente, nuevamente con la intención de mejorar las propiedades texturales mediante un mejor control en las condiciones de reacción. En ambos casos lo que se encontró fue que la síntesis para estos óxidos mixtos es reproducible.

### 4.3.3 Variación del solvente en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (70%-30%, en peso), sin autoclave.

Las isothermas de adsorción característica para los óxidos mixtos de sílice – circonia con claves SiZr(05)-SA (en la cual se utiliza etanol como solvente de síntesis) y SiZr(06)-SA (en el que alcohol isopropílico es el solvente de síntesis) son presentadas a continuación. La isoterma para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SiZr(05)-SA es presentada en la Fig. 4.3.3.1 en la cual se observa una isoterma de tipo I característica de adsorbentes microporosos.

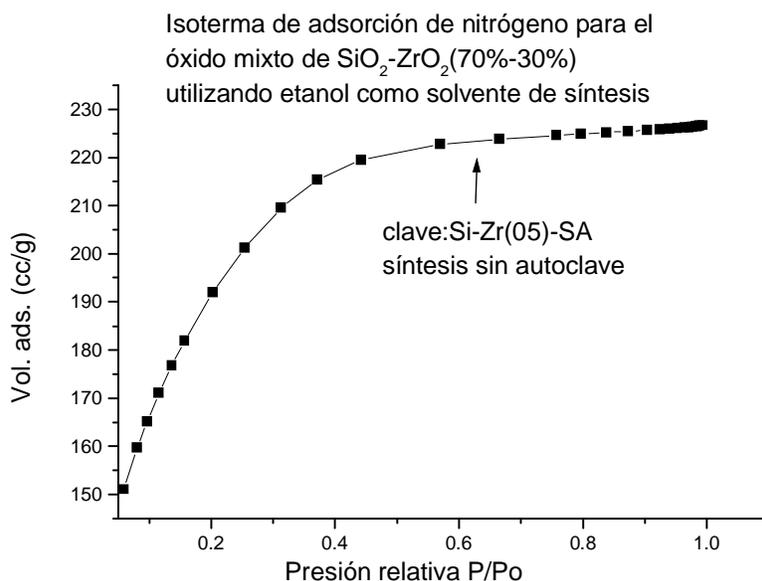


Fig. 4.3.3.1 Isoterma de adsorción para el óxido mixto (70-30), etanol como solvente.

Cuando en el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (70%-30%) se utiliza alcohol propílico como solvente de síntesis, obtenemos una isoterma que caracteriza a la región microporosa como se muestra en la Fig.4.3.3.2. En esta isoterma se acentúa de manera muy notable la meseta característica de microporos en donde esta meseta está muy cercana a convertirse en una línea horizontal.

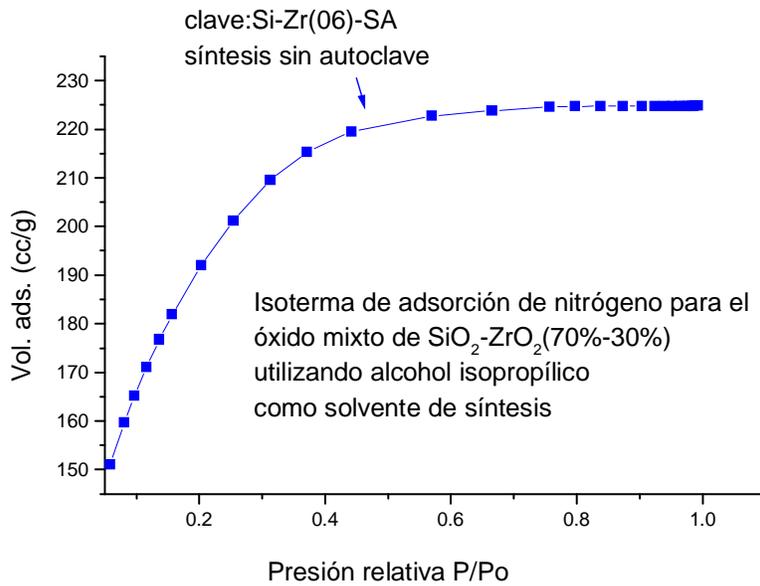


Fig. 4.3.3.2 Isotherma de adsorción para el óxido mixto (70-30), isopropílico como solvente. En la Fig. 4.3.3.2 se observa que la isoterma tipo I no crece continuamente, sino que tiene una limitante y prácticamente se mantiene constante, formando la mencionada meseta, que corresponde a la monocapa. El comportamiento de la isoterma tipo I cuando se presenta un límite de adsorción y se forma una meseta, puede ser explicado en términos del modelo de Langmuir, el cual inicialmente propuesto para una superficie abierta, es decir, para un sólido no poroso.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de las muestras de los óxidos mixtos con un porcentaje en peso de 70% de sílice y 30% de circonia, para cuando no se utiliza autoclave y se modifica el solvente de síntesis se presentan en la tabla 4.3.2. El cálculo del área específica de un sólido microporoso puede ser determinada por el método Brunauer Emmett y Teller (BET) restringiendo el numero de capas N al valor de N=1.

Tabla 4.3.2 Propiedades texturales, modificando el solvente de síntesis, Si-Zr (70-30).

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Area (m2/g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
solvente etanol	SiZr(05)-SA	239	0.12	21	transición a
solvente isopropílico	SiZr(06)-SA	50	0.31	25	mesoporos

#### 4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , SIN AUTOCLAVE.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por la técnica de difracción de rayos x (DRX), realizada a los óxidos mixtos en los cuales no se utilizó autoclave, es decir la fracción del gel que únicamente se secó con vacío. Los resultados están en el orden de los parámetros de síntesis elegidos para la obtención de materiales porosos en la región de mesoporos.

##### 4.4.1 Modificando el orden de añadir los precursores

En el caso de las muestras SiZr(01)-SA (adición sucesiva) y SiZr(02)-SA (adición en paralelo) se obtienen los difractogramas por rayos x para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , en la muestra SiZr(01)-SA se establece una reflexión amorfa correspondiente a la sílice, el máximo de esta reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), tal y como se muestra en la Fig. 4.4.1.1.

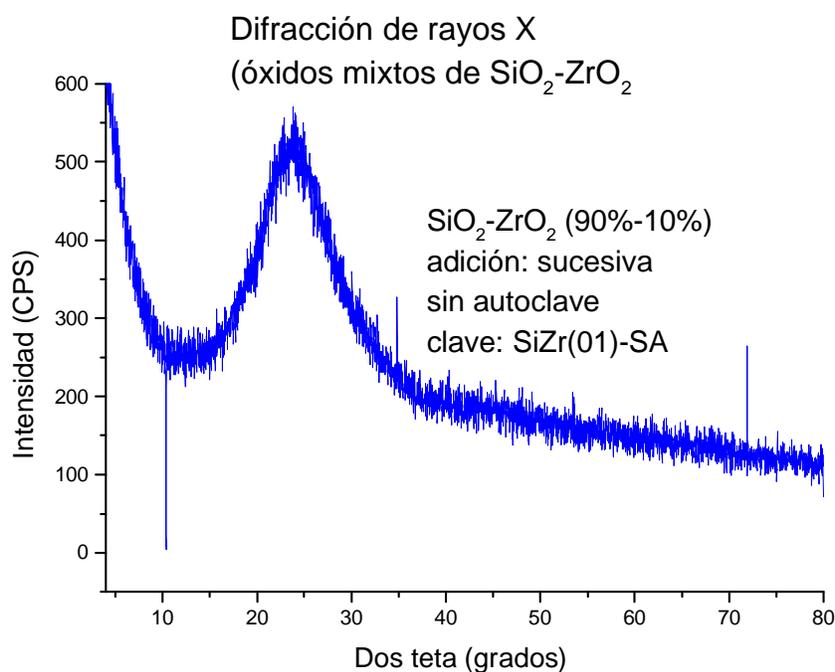


Fig. 4.4.1.1 Patrón de difracción para el óxido mixto (90-10)  
Con adición sucesiva de los precursores.

Cuando la fracción del gel que no es introducido a la autoclave proviene de la adición en paralelo nuevamente se establece una reflexión amorfa correspondiente a la sílice, el máximo de esta reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), tal como se muestra en la Fig. 4.4.1.2.

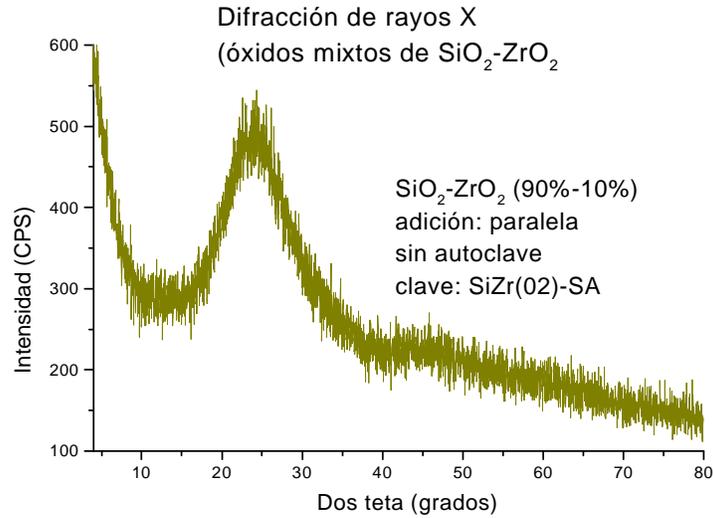


Fig. 4.4.1.2 Patrón de difracción para el óxido mixto (90-10)

Con adición en paralelo de los precursores.

Con el fin de hacer la comparación entre los dos óxidos mixtos que provienen de la modificación de la adición de los precursores, se presenta la superposición de ambas reflexiones en la Fig. 4.4.1.3.

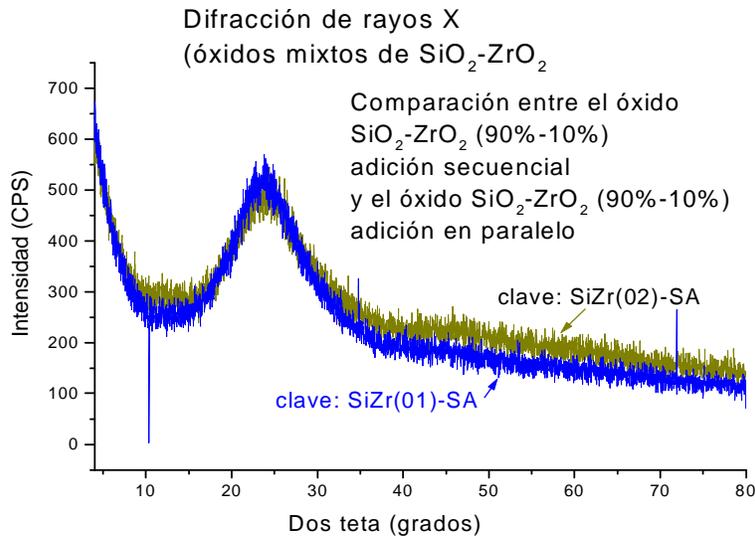


Fig. 4.4.1.3 Comparación de los patrones de difracción para el óxido mixto (90-10)

Modificando la manera de añadir los precursores.

Ambos óxidos mixtos son amorfos, con un pico característico atribuible a la sílice, en estos óxidos mixtos no se presenta al parecer segregación de fases.

#### 4.4.2 Variación del solvente en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (90%-10%, en peso), sin autoclave.

A continuación se presenta la difracción de rayos x (DRX) del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , con clave SiZr(03)-SA (utilizando agua como solvente de síntesis).

El patrón de difracción para el óxido mixto que contiene 90% en peso de sílice y 10% en circonia, utilizando agua como solvente de síntesis y la fracción del gel que no es introducida en la autoclave (clave SiZr(03)-SA), es presentada en la Fig. 4.4.2.

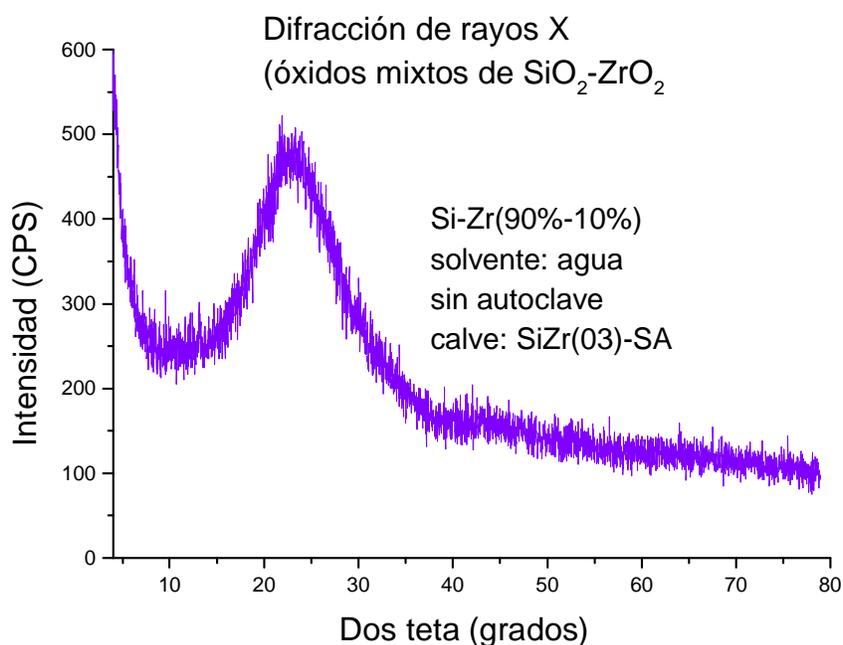


Fig. 4.4.2 Patrón de difracción para el óxido mixto (90-10)  
Utilizando agua como solvente de síntesis, sin autoclave.

En el patrón de difracción presenta una reflexión para el óxido mixto con clave SiZr(03)-SA, aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), este pico se establece como una reflexión amorfa correspondiente a la sílice, el máximo de esta reflexión ocurre aproximadamente de la misma forma que pasa para los óxidos en donde se modifica la manera de añadir los precursores.

#### 4.4.3 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (70%-30%, en peso), sin autoclave

Los patrones de difracción de rayos x (DRX) de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con claves SiZr(05)-SA con 70% en peso de SiO<sub>2</sub> y 30% en peso de ZrO<sub>2</sub> (en la cual se utiliza etanol como solvente de síntesis) y SiZr(06)-SA con 70% en peso de SiO<sub>2</sub> y 30% en peso de ZrO<sub>2</sub> (en el que alcohol isopropílico es el solvente de síntesis) son presentados a continuación.

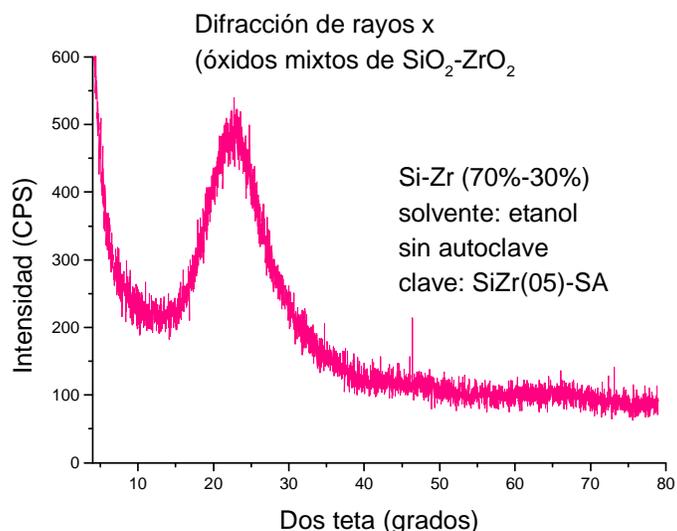


Fig. 4.4.3.1 Patrón de difracción para el óxido mixto (70-30)  
Con etanol como solvente, sin autoclave.

En la Fig. 4.4.3.1, puede observarse que se establece una reflexión amorfa correspondiente a la sílice, el máximo de esta reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), hay que hacer la observación de que el óxido mixto con clave SiZr(05)-SA contiene 30% en peso de ZrO<sub>2</sub>, y aún así no presenta ningún indicio de aparición de segregación de fases, lo cual nos hace establecer que a una concentración de 30% en peso o menos de circonia, no se presentan picos correspondientes a la circonia y por lo tanto tenemos un óxido mixto al parecer homogéneo en toda la superficie. Al realizar la comparación en la Fig. 4.4.3.2 entre los dos óxidos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, en donde se modifica el solvente de síntesis se observa que ambos patrones de difracción corresponden a materiales amorfos, y que un contenido de circonia de 30% en peso o menos se tiene un óxido mixto homogéneo aunque no hay que dejar de considerar que existe la posibilidad de que tal porcentaje no pueda ser identificado por la técnica de difracción de rayos x.

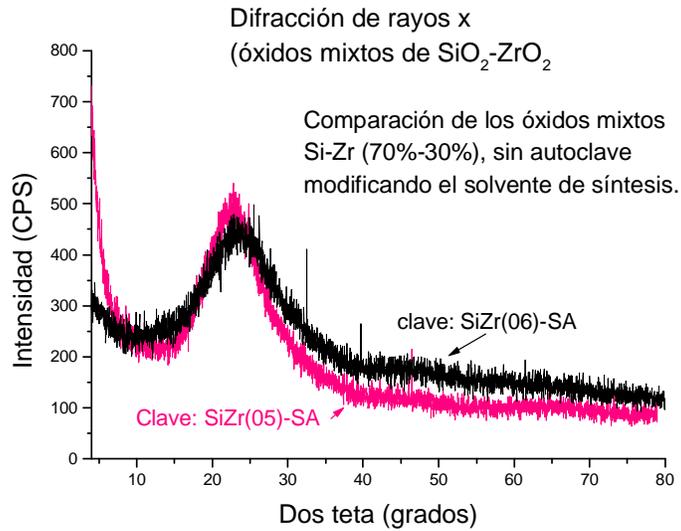


Fig. 4.4.3.2 Comparación de los patrones de difracción para el óxido mixto (70-30),  
Con modificación del solvente de síntesis.

A continuación en la Fig. 4.4.3.3, se presenta una superposición de los difractogramas para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  sin autoclave, donde todos los óxidos son aparentemente amorfos.

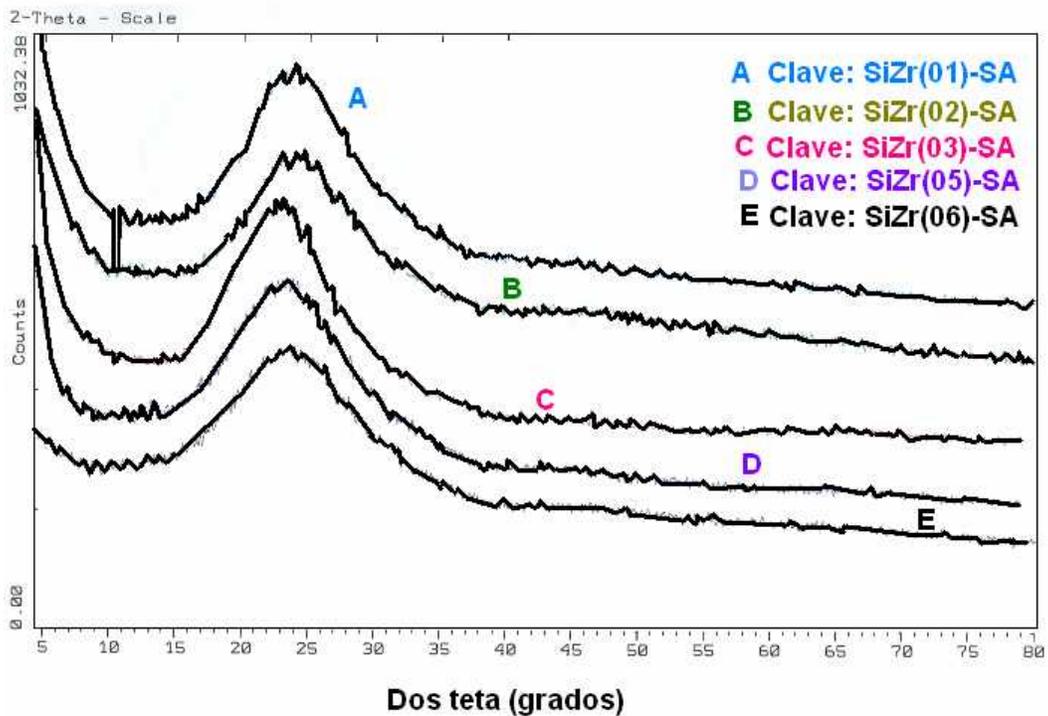


Fig. 4.4.3.3 Superposición de los patrones de difracción para los óxidos mixtos  
Obtenidos por el método sol-gel y sin autoclave.

## 4.5 PROPIEDADES DE ACIDEZ DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , SIN AUTOCLAVE.

### 4.5.1 Variación del solvente en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , (70% – 30 % en peso), sin autoclave.

Debido a que la preparación de los soportes catalíticos se desarrolló bajo condiciones ácidas (al utilizar  $\text{HNO}_3$  como catalizador de síntesis) es de esperarse que sitios ácidos estén presentes y la formación de enlaces  $\text{Si-O-Zr}$  en el bulk y la superficie se sugieren.

#### Acidez del óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

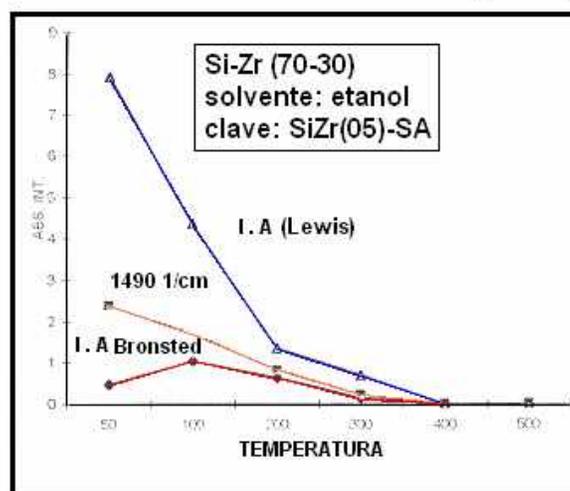


Fig. 4.5.1.1 Intensidad de acidez para el óxido mixto (70-30)  
Con etanol como solvente de síntesis, sin autoclave.

Las respuestas de los aerogeles ácidos de sílice – circonia en términos de los resultados de acidez presentan una alta densidad de sitios ácidos tipo Lewis, y poblaciones fraccionales de sitios ácidos Bronsted, tal como se muestra en la Fig. 4.5.1.1, en la cual se establece que la mayor intensidad corresponde a la acidez tipo Lewis, aunque una fracción importante de sitios ácidos tipo Bronsted están presente en la muestra.

La acidez total en el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave  $\text{SiZr(05)-SA}$ , esta constituida por la adición de los sitios tipo Lewis con los sitios tipo Bronsted presenten en la muestra, por lo que al utilizar etanol como solvente de síntesis se obtiene un óxido mixto que presenta ambos sitios ácidos, tal y como se muestra en la Fig. 4.5.1.2.

### Acidez del óxido mixto de $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$

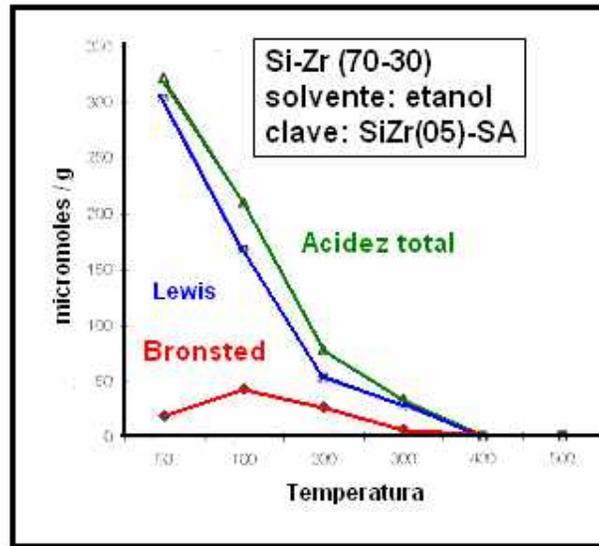


Fig. 4.5.1.2 Tipo de acidez para el óxido mixto (70-30)  
Con etanol como solvente de síntesis, sin autoclave.

En el caso del óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  con clave SiZr(05)-SA contiene sitios ácidos opuestos a los óxidos puros de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  los cuales contienen únicamente sitios ácidos débiles, en la Fig. 4.5.1.3, se muestra la fuerza ácida del óxido mixto con clave SiZr(05)-SA.

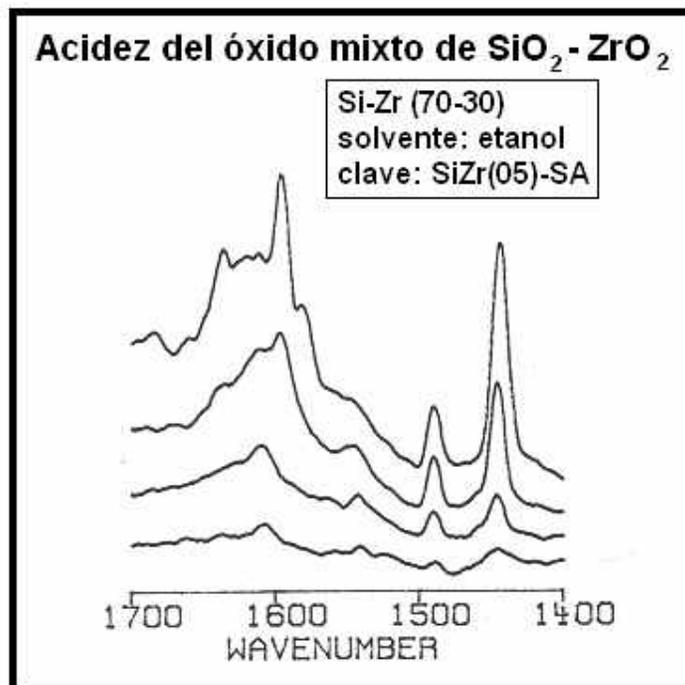


Fig. 4.5.1.3 Fuerza ácida del óxido mixto (70-30) con etanol como solvente de síntesis, sin autoclave.

En trabajos previos [45] se ha encontrado similitud con los resultados obtenidos, en donde los óxidos mixtos de sílice circonia con contenidos de circonia menores al 70%, presentan sitios ácidos tipo Lewis y pueden contener una pequeña cantidad adicional de sitios ácidos tipo Bronsted de una desconocida fuerza ácida.

Hay que considerar que esta caracterización de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  puede ayudarnos a establecer las interacciones entre el óxido de silicio y el óxido de circonio ya que con el modelo de acidez de Tanabe, la acidez puede relacionarse con el número de heteroligandos (Zr-O-Si). A continuación en la Fig. 4.5.1.4, se presenta la acidez resultante para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  obtenido al utilizar isopropanol como solvente de síntesis y con clave SiZr(06)-SA.

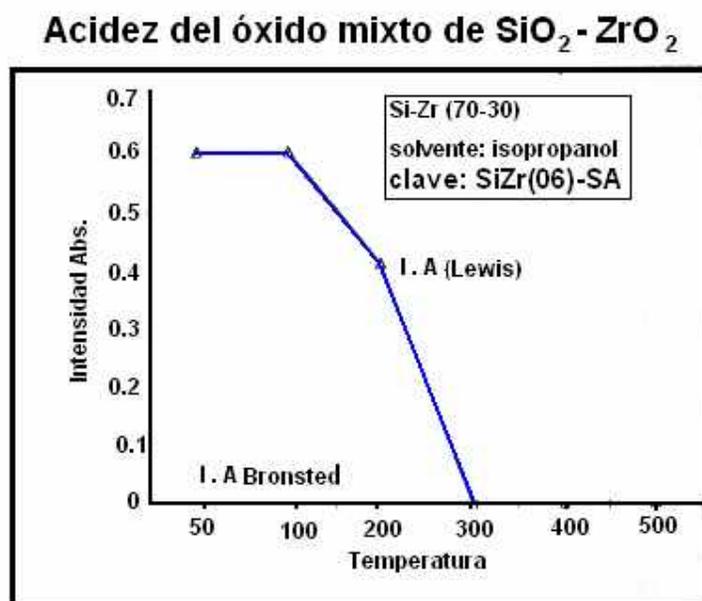


Fig. 4.5.1.4 Tipo de acidez para el óxido mixto (70-30)  
Con isopropanol como solvente de síntesis, sin autoclave.

Es este tipo de óxido mixto sólo se presentan sitios ácidos tipo Lewis, los cuales pueden ser atribuidos a el catión del circonio ( $\text{Zr}^{\delta+}$ ) en el cual se presentan sitios electrón deficientes, lo cual puede explicarse en termino de la teoría de Bosman y col [46] los cuales encuentran que los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , con 40% en peso o menos de circonia, muestran un incremento de la carga positiva sobre el catión de Zr, al ser comparado con el óxido puro de  $\text{ZrO}_2$ . Además de que el oxígeno asociado con el catión de silicio aparentemente tiene un incremento moderado en la densidad de electrones (fuerza básica) que el óxido mixto puro de  $\text{SiO}_2$ .

Debido a lo anterior es de esperar que en los sólidos de los óxidos mixtos se sílice-circonia se encuentren sitios ácidos tipo Lewis y sitios ácidos tipo Bronsted, esto debido a que un incremento en la carga sobre el catión, lo cual es directamente asociado con acidez tipo Lewis, mientras que un incremento en la densidad electrónica sobre el oxígeno conduce a sitios ácidos tipo Bronsted. Cuando isopropanol es utilizado como solvente de síntesis el resultado es un óxido mixto que posee, solamente sitios ácidos tipo Lewis, como se muestra en la Fig. 4.5.15, haciendo evidente la ausencia de tipo Bronsted, por lo que se puede establecer que el tipo de sitio ácido depende no solamente de la concentración de los precursores, sino de los parámetros de síntesis.

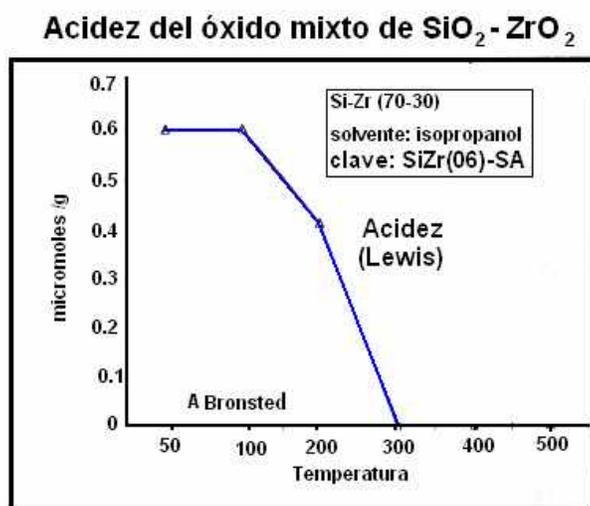


Fig. 4.5.1.5 Tipo de acidez para el óxido mixto (70-30)  
Con isopropanol como solvente de síntesis, sin autoclave.

En la Fig. 4.5.1.6, se puede observar que estos óxidos mixtos no presentan una acidez fuerte, ya que los picos no se encuentran bien definidos en las regiones correspondientes.

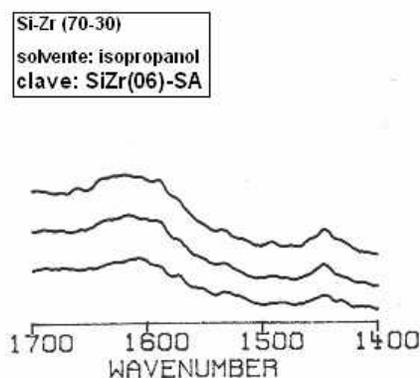


Fig. 4.5.1.6 Fuerza ácida para el óxido mixto (70-30) Con isopropanol como solvente, sin autoclave.

## 4.6 PROPIEDADES TEXTURALES POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO, CON AUTOCLAVE.

### 4.6.1 Modificando el orden de añadir los precursores, con autoclave.

A continuación se presentan los resultados texturales por fisisorción de nitrógeno realizado a los óxidos mixtos provenientes de la síntesis en la cual el único parámetro que se modifica es la manera de la adición de los precursores, ya sea de manera secuencial o en paralelo para determinar el efecto sobre la fracción del gel de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  que es introducido a la autoclave

En el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$ -10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con clave SiZr(III)-CA en el cual se utiliza n-propanol como solvente de síntesis y la adición se realiza de manera secuencial, el resultado es una isoterma de adsorción que según la clasificación de BDDT es de tipo I la cual es característica de materiales microporosos.

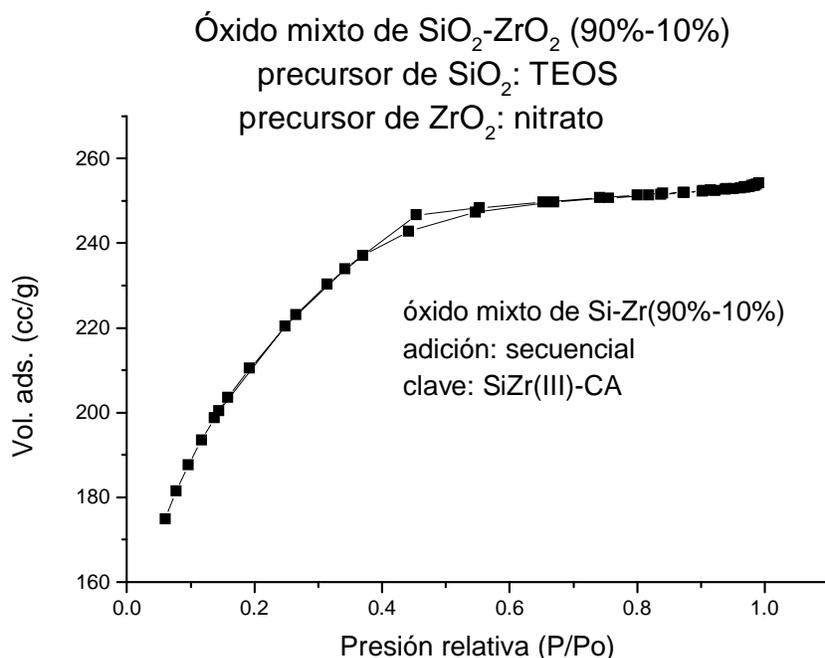


Fig. 4.6.1.1 Isoterma de adsorción de Si-Zr (90-10), adición secuencial.  
Utilizando n-propanol como solvente de síntesis, con autoclave.

Cuando en la síntesis de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  se utiliza nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y se añaden los precursores de manera secuencial, la rama de adsorción y desorción en la isoterma de la Fig. 4.6.1.1 no siguen el mismo recorrido, por lo que un lazo de histéresis bien definido se presenta, lo cual puede ser atribuido a una contribución de poros que se encuentran en la región de mesoporosidad y en los cuales ocurre el fenómeno de condensación capilar.

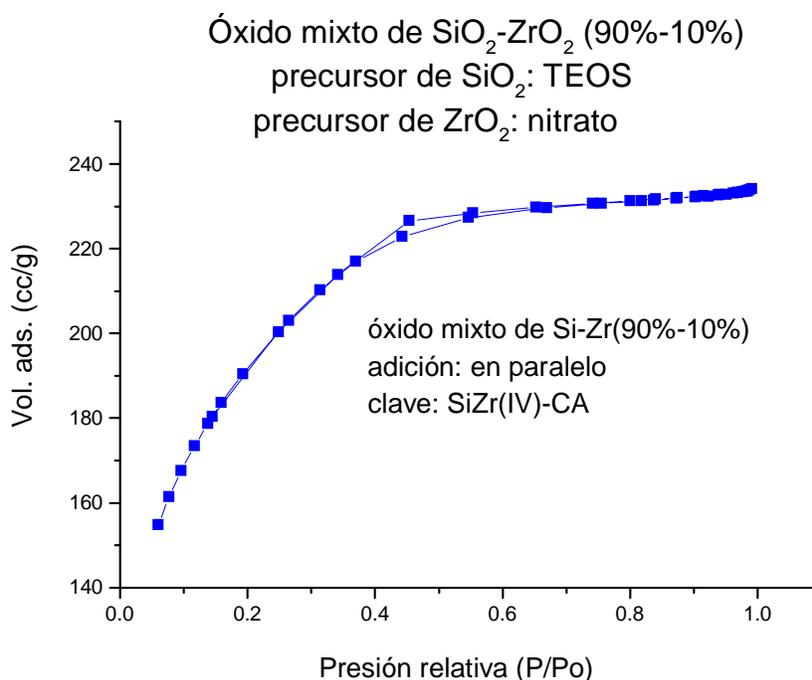


Fig. 4.6.1.2 Isotherma de adsorción de Si-Zr(90-10), adición en paralelo.  
 Utilizando n-propanol como solvente de síntesis, con autoclave.

En los óxidos mixtos en los que se utiliza cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , y los precursores son añadidos en paralelo, la isoterma nuevamente presenta un lazo de histéresis bien definido al igual que cuando se utiliza la adición secuencial, tal como se muestra en la Fig. 4.6.1.2, por lo que la existencia de poros en la región de mesoporos es probable que estén presentes.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisorción de las muestras de los óxidos mixtos con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia para la fracción que se introduce a la autoclave y donde se modifica la manera de añadir los precursores de los óxidos mixtos (adición secuencial o adición en paralelo) se presentan en la tabla 4.6.1 El cálculo del área

específica de un sólido microporoso puede ser determinada por el método Brunauer Emmett y Teller (BET) restringiendo el número de capas N al valor de N=1.

Tabla 4.6.1 Propiedades texturales de Si-Zr (90-10), modificando la adición de precursores.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
adición secuencial	SiZr(III)-CA	810	0.45	23	microporos
adición en paralelo	SiZr(IV)-CA	550	0.31	23	microporos

Por lo que la adición secuencial provee la mayor área superficial de 810 m<sup>2</sup>/g, mientras que por adición en paralelo se obtiene un área superficial de 550 m<sup>2</sup>/g, mientras que el diámetro de poro en ambos casos es de 23 Å, nuevamente lo que hace preferir la adición secuencial, sobre la adición en paralelo es el tiempo de gelación el cual en la adición secuencial se presenta en un intervalo de 2 a tres horas, mientras que en la adición en paralelo la gelación puede tardar hasta dos días.

#### 4.6.2 Variación del solvente en óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%, en peso), con autoclave.

Las isothermas de adsorción característica para estos óxidos mixtos de sílice – circonia son presentadas en la Fig. 4.6.2.1 en la cual se observa una isoterma de tipo I característica de materiales microporosos (para cuando n propanol es el solvente de síntesis) y se observa una isoterma tipo IV (para cuando agua es el solvente de síntesis) la cual es característica de materiales mesoporosos, según la clasificación de Brunauer Deming, Deming y Teller(BDDT).

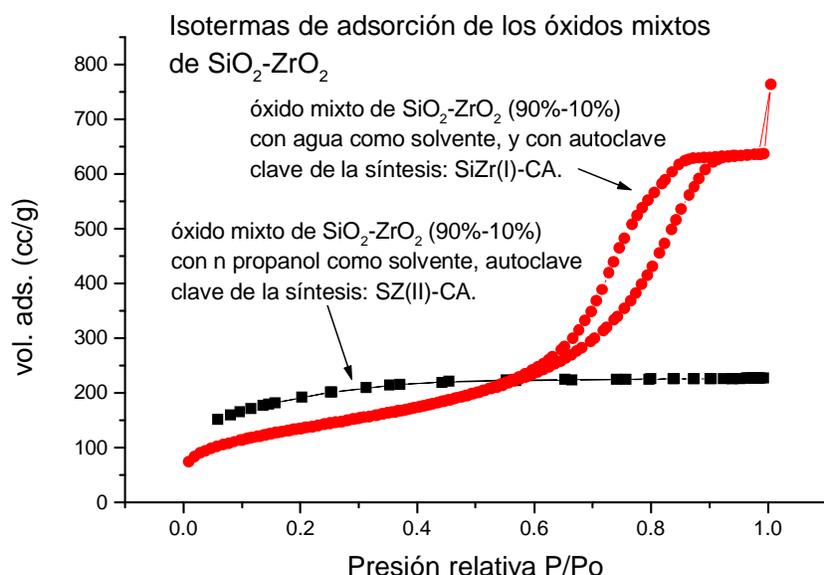


Fig. 4.6.2.1 Comparación de las isothermas de adsorción de Si-Zr (90-10), Cuando se realiza la variación del solvente, con autoclave.

En el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) con agua como solvente y con autoclave, con clave SiZr(I)-CA, la isoterma de adsorción es representativa de mesoporosidad en donde se presenta condensación capilar con un notable lazo de histéresis, el cual es debido a que la rama de adsorción no sigue el mismo recorrido que la desorción.

En la región de baja presión relativa P/Po, la isoterma presenta una concavidad hacia abajo, mientras que en la región de alta presión relativa la concavidad es hacia arriba por lo tanto existe un punto de inflexión el cual se da a una presión relativa en aproximadamente P/Po = 0.5.

Mientras que el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) con n-propanol como solvente y con autoclave SiZr(II)-CA, la isoterma de adsorción es representativa de microporosidad

en donde la rama de adsorción y desorción siguen el mismo recorrido, sin presentar histéresis en la isoterma tipo I, con lo cual solamente se presenta microporosidad.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de nitrógeno de las muestras de los óxidos mixtos, en los cuales una fracción de gel se introduce al autoclave y con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia y se modifica el solvente de síntesis se presentan en la tabla 4.6.2. Para el caso del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SiZr(II)-CA, el cálculo del área específica de un sólido mesoporoso puede ser determinada por el método Brunauer Emmett y Teller (BET) mientras el cálculo del área específica de un sólido microporoso puede ser determinada por el mismo método restringiendo el número de capas N al valor de  $N=1$ .

Tabla 4.6.2 Propiedades texturales de los óxidos mixtos, variando el solvente.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
solvente agua	SiZr(I)-CA	481	1	79	mesoporos
solvente n-propanol	SiZr(II)-CA	811	0.46	23	microporos

Las áreas superficiales obtenidas para los geles calcinados, con la variación del solvente utilizado en la síntesis y con autoclave muestran diferencias, para cuando se utiliza agua como solvente es de 481 m<sup>2</sup>/g, mientras que cuando el solvente es propanol es de 811 m<sup>2</sup>/g.

Después de analizar los resultados obtenidos para esta primera serie de síntesis de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , se ha encontrado que la síntesis que proporciona óxidos mixtos en la región de mesoporos es aquella en la que se utiliza como precursor de sílice TEOS y nitrato como precursor de circonia con 90% en peso de sílice y 10% de circonia y en la cual agua es utilizada como solvente y además que es la fracción que se introduce a la autoclave.

Por lo que entonces la síntesis que hasta ahora nos proporciona óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  en la región de mesoporos es la que tiene como clave **Si-Zr(I)-CA**. Por lo que se toma como base para realizar posteriores modificaciones.

En la síntesis del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , al momento en que se agrega el TEOS, la solución se presenta cada vez más turbia, tomando una coloración blanca. Una vez que el nitrato de circonia es añadido, la solución presenta una apariencia solución líquida de

color blanco, conforme transcurre el tiempo se presenta la gelación, obteniéndose un gel con apariencia transparente.

Cuando el gel es secado con vacío a temperatura ambiente, se obtiene un sólido blanco, con la apariencia de un polvo grueso, lo cual se ve modificado una vez que se tritura con la ayuda de un mortero.

En la muestra SiZr(I)-CA indudablemente lo que ocasionó el obtener un óxido mixto en la región de mesoporos fue el uso de la autoclave, que genera presión autógena debido al incremento de la temperatura hasta los 150°C. Y es que el resultado principal de introducir el gel a un autoclave es la obtención de materiales en la región de mesoporos, y esto puede explicarse debido a que se presenta una separación del gel dentro de regiones de alta y baja densidad polimérica, esto es de esperarse mientras las condiciones dentro del autoclave se aproximen más al punto crítico. El autoclave también realiza la promoción de entrecruzamientos de enlaces adicionales de los grupos terminales no reaccionantes (OH o OR) para que entren en contacto en regiones de alta densidad polimérica.

Una vez que el gel ha permanecido dentro de la autoclave, se inicia la promoción de cambios estructurales y la velocidad de disolución es incrementada (por un aumento en la presión autógena debido al hecho de elevar la temperatura), lo cual resulta en la transformación de la estructura gel a convertirse en fibrilar y la formación de poros (cuando la disolución es muy grande, la red del gel podría romperse y madurar para formar un sol coloidal).

Por lo que la principal función de la autoclave es reducir o tratar de eliminar al máximo las fracturas asociadas con fuerzas capilares excesivas que se presentan al momento del secado (debido a la diferencia en radio de poro). En el caso de los materiales de sílice – circonia introducidos a la autoclave se logran materiales mesoporosos debido a que las diferencias en la presión capilar que causan esfuerzos capilares diferentes, no ocasionan un colapso en la red y por lo tanto no hay encogimiento durante el secado.

Una vez que se tiene un sólido con apariencia de talco, se realiza la calcinación, mediante la rampa de calcinación presentada en el capítulo III. La apariencia del sólido es de un talco totalmente blanco. Por lo que entonces el método sol-gel, en el que el gel es introducido a la autoclave es una ruta alternativa para la preparación de óxidos mixtos de sílice – circonia en la región de mesoporos.

A continuación se presentan los nuevos parámetros (resultados de las síntesis realizadas hasta este punto) que se pueden establecer para la síntesis de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , tales parámetros son:

1. Solvente de síntesis: agua
2. Una fracción del gel se debe introducir a la autoclave
3. La adición sucesiva de los precursores provee una ruta para la obtención de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

#### **4.6.3 Variación de la síntesis primaria para la obtención de óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ mesoporos.**

Si bien es cierto que la muestra  $\text{SiZr(I)-CA}$  presenta propiedades texturales en la región de mesoporos y un área específica de  $481 \text{ m}^2/\text{g}$ , con un volumen de poro de  $1 \text{ cc/g}$ , se puede realizar el cuestionamiento ¿es posible optimizar estos resultados mediante variaciones de los parámetros de la síntesis original?

Para responder este cuestionamiento se realizarán modificaciones de los parámetros de la síntesis de la muestra  $\text{SiZr(I)-CA}$ , la cual se le denominará SINTESIS PRIMARIA, simplemente se le asigna este nombre por tener una referencia de notación. A continuación se presentan las modificaciones que se realizarán a la síntesis primaria, los cuales pueden ser clasificados en tres grande sistemas, cabe hacer notar que se utilizará el término “SZ(numero romano)-CA” para las nuevas muestras obtenidas de la modificación de la síntesis primaria, en donde el SZ representa que son óxidos mixtos de sílice – circonia y el término CA significa que esa fracción de gel fue introducido a la autoclave, quedando de la siguiente manera la identificación de las muestras.

#### 4.6.4 Modificación del precursor de $ZrO_2$ .

En la síntesis primaria de la cual se obtuvo el óxido mixto con clave SiZr(I)-CA, el precursor de circonia utilizado fue nitrato de circonio, por lo que ahora se hace una modificación al utilizar como precursor de circonia al **cloruro de circonilo**. La única modificación realizada a la síntesis primaria es la modificación del precursor de circonia y todos los demás parámetros permanecen constantes. A continuación en la Fig. 4.6.4 se presentan las claves asignadas a estas síntesis.

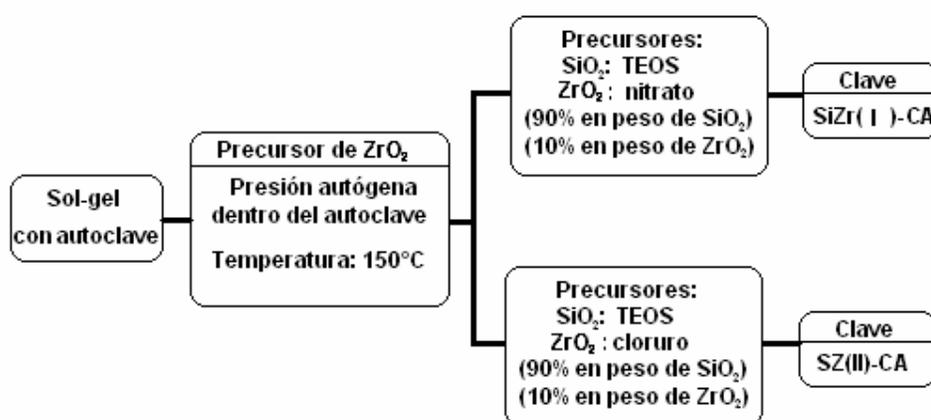


Fig. 4.6.4 Modificación del solvente, para los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  (90-10), con autoclave.

#### Efecto de la modificación del precursor de $ZrO_2$ , en las propiedades texturales de los geles de $SiO_2-ZrO_2$ con autoclave.

En la síntesis de los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  con clave SZ(II)-CA se utiliza cloruro de circonilo como precursor de  $ZrO_2$  en lugar de nitrato, esta modificación provoca que el óxido mixto presente una gelación en 2 horas aproximadamente y la apariencia del sólido final (después de la calcinación) es de un sólido blanco.

La isoterma de adsorción que se obtiene con esta modificación es una isoterma tipo IV, que se presenta en la Fig. 4.6.4.1, según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), con lo cual se tienen poros en la región de mesoporosidad, la cual esta relacionada con la condensación capilar, que puede ser expresada cuantitativamente mediante la ecuación de Kelvin.

La rama de adsorción del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con nitrato de circonia como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y obtenida por síntesis primaria con clave SiZr(I)-CA, no sigue el mismo recorrido que la rama de desorción por lo que el lazo de histéresis es evidente en esta muestra y es atribuible a la condensación capilar en los poros.

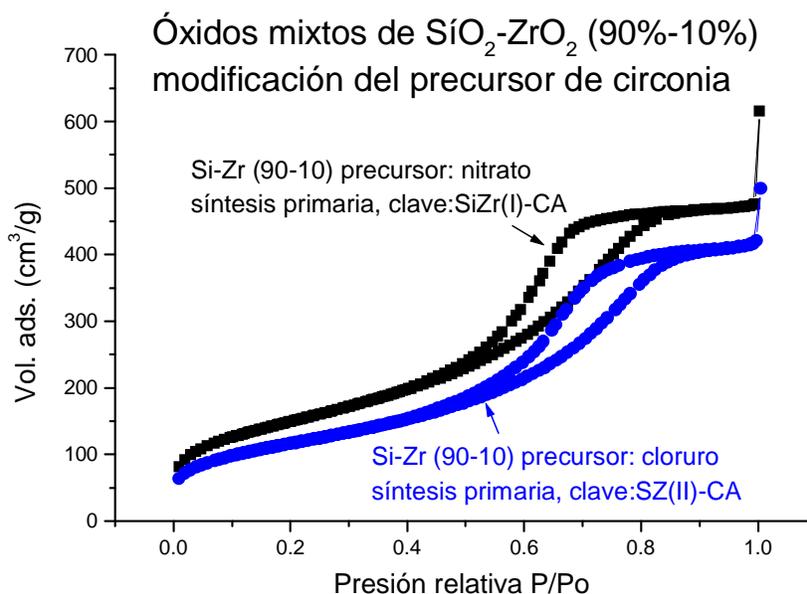


Fig. 4.6.4.1 Isotermas de adsorción, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) Modificando el precursor de  $\text{ZrO}_2$ , utilizando agua como solvente, con autoclave.

La isoterma que presenta el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , con cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , en la región de baja presión  $P/P_o$ , se comporta como la isoterma de tipo II. Es decir presentando convexidad hasta una presión relativa hasta aproximadamente 0.5, después de este punto se presenta concavidad hacia arriba, cabe hacer notar que posteriormente a presiones relativas más altas ( $P/P_o = 0.9$  aproximadamente) nuevamente se presenta un punto de inflexión en donde cambia la concavidad.

La distribución del tamaño del diámetro de poro, se presenta en la Fig. 4.5.1.2. La rama de desorción es la que se utiliza para obtener la distribución del diámetro de poro. En los cálculos del tamaño de poro para la isoterma tipo IV, se pueden realizar mediante la ecuación de Kelvin.

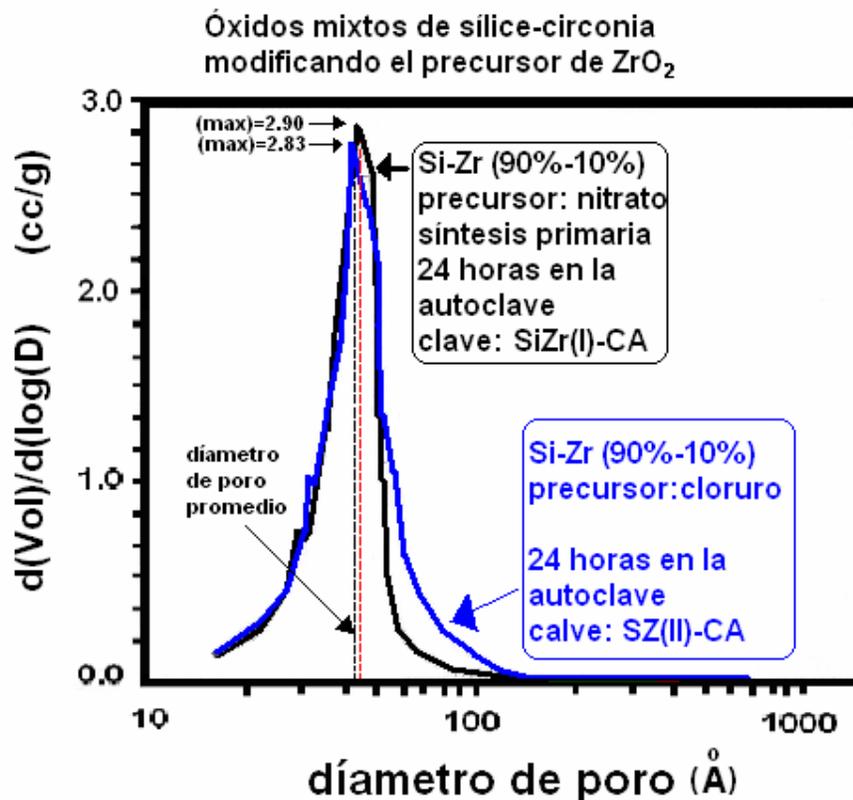


Fig. 4.6.4.2 Distribución del tamaño de poro, para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10), modificando el precursor de circonia, con autoclave.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisorción de nitrógeno de las muestras de los óxidos mixtos, en los cuales una fracción de gel se introduce al autoclave y con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia y se modifica el precursor de ZrO<sub>2</sub> se presentan en la tabla 4.6.4.1. El cálculo del área específica de un sólido mesoporoso puede ser determinada por el método Brunauer Emmett y Teller (BET).

Tabla. 4.6.4.1 Propiedades texturales, modificando el precursor de circonia.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
precursor nitrato	SiZr(I)-CA	481	1	79	mesoporos
precursor cloruro	SZ(II)-CA	374	0.77	83	mesoporos

#### 4.6.5 Variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ .

Aunque existen numerosos estudios para obtener nuevos materiales catalíticos el sistema  $SiO_2-ZrO_2$  presenta un notable interés, en el hecho de que la composición del óxido final, puede tener repercusión en la acidez final del soporte catalítico, y todo esto sin afectar de manera considerable las propiedades texturales. Es por eso que se propone el estudio de un amplio intervalo de composición entre los óxidos mixtos de sílice y circonia. ( $Si_{100}-Zr_0$ ,  $Si_{80}-Zr_{20}$ ,  $Si_{60}-Zr_{40}$ ,  $Si_{40}-Zr_{60}$ ,  $Si_{20}-Zr_{80}$ ,  $Si_0-Zr_{100}$ ).

En la síntesis primaria, la relación que guardaba la sílice con respecto a la circonia era la siguiente: 90% en peso corresponde a la sílice, mientras que 10% en peso corresponden a la circonia. A continuación en la Fig. 4.5.2, se presentan las variaciones en porcentaje en peso para los óxidos de sílice- circonia, con sus respectivas claves.

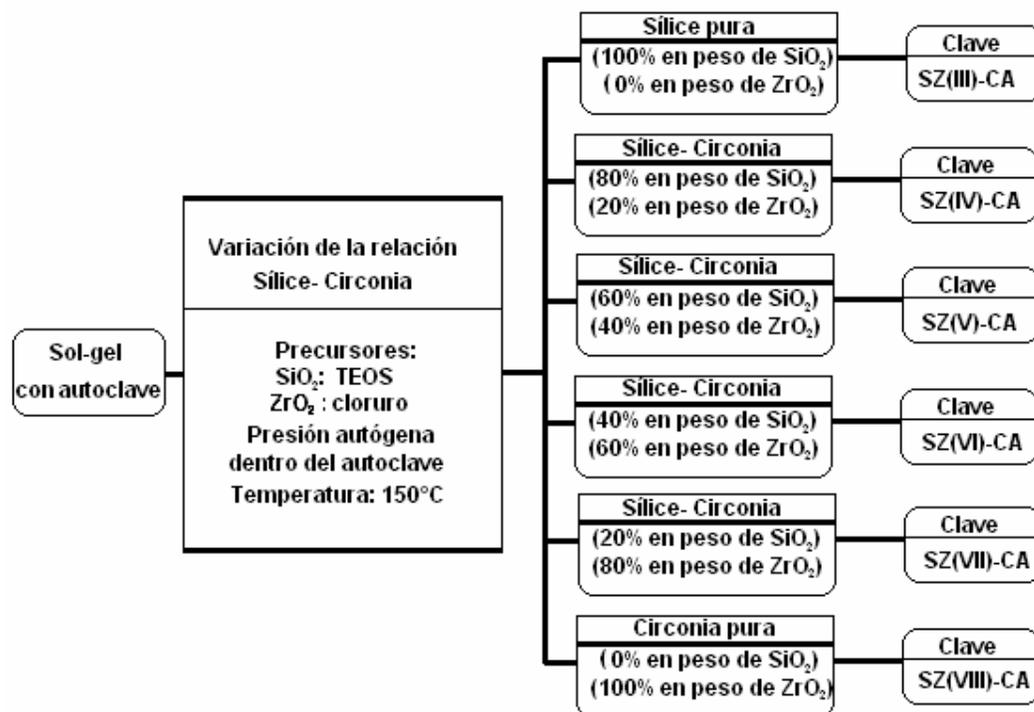


Fig. 4.6.5 Modificación de la relación Si/Zr, para los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  utilizando agua como solvente de síntesis, con autoclave.

**Efecto de la variación de la relación  $\frac{Si}{Zr}$ , en las propiedades texturales de los geles de  $SiO_2-ZrO_2$  con autoclave.**

Los óxidos mixtos que son ricos en sílice, con cloruro de circonilo como precursor de  $ZrO_2$  y con presión autógena dentro del autoclave con claves de síntesis: SZ(III)-CA hasta SZ(V), presentan principalmente las propiedades texturales correspondientes a una sílice aerogel, y es que al tener un alto contenido de sílice en los óxidos de sílice-circonia se observa que, la sílice retarda la pérdida de área superficial, lo cual puede observarse en las isothermas para los diferentes óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$ , presentados en la Fig. 4.6.5.1.

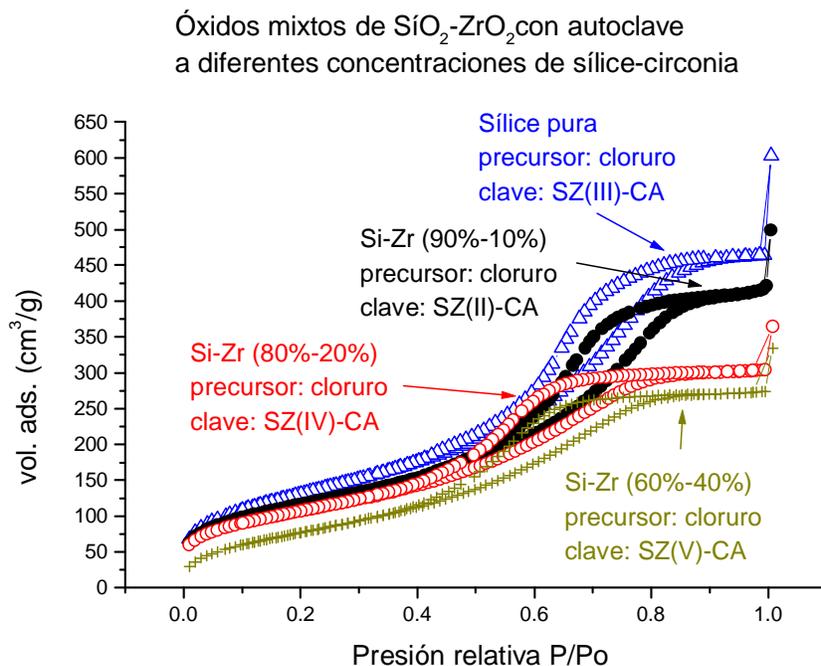


Fig. 4.6.5.1 Isothermas de adsorción variando la relación  $Si/Zr$ , para los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  ricos en sílice, con autoclave

En los óxidos mixtos en los que se realiza la variación de la relación  $\frac{Si}{Zr}$ , la forma de los lazos de adsorción varían de un sistema de adsorción a otro, sin embargo el lazo de desorción correspondiente es siempre mayor a alguna presión relativa ( $P/P_o$ ), a lo largo de la isoterma de adsorción. Por lo tanto los procesos de condensación y evaporación no toman lugar de manera reversiblemente exacta y la histéresis puede presentarse.

El lazo de histéresis que presentan las isothermas de adsorción, cuando se modifica la relación  $\frac{Si}{Zr}$  es indicativo de que la condensación capilar se presenta en los poros de los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$ .

La distribución para el tamaño de poro se determina a partir de la rama de desorción de las isothermas de adsorción para los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  con claves: SZ(III)-CA, SZ(III)-CA, SZ(III)-CA. Asimismo en la Fig. 4.6.5.2 se presenta el diámetro de poro promedio, y todas las distribuciones son unimodales.

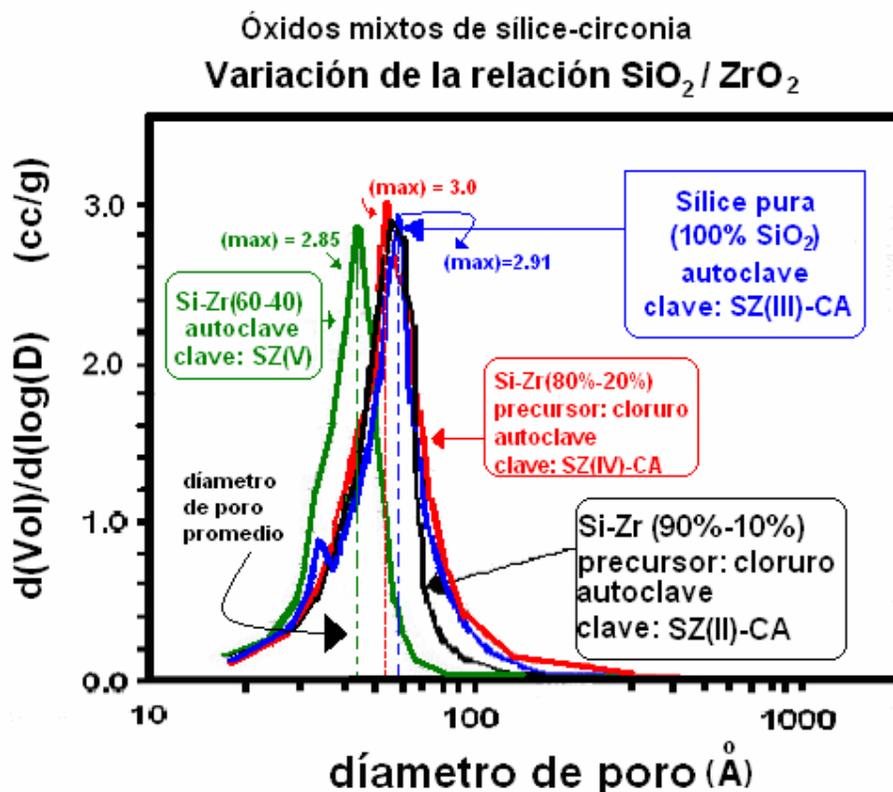


Fig. 4.6.5.2 Distribución del tamaño de poro variando la relación Si/Zr, para los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  ricos en sílice, con autoclave

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisorción de nitrógeno de los óxidos mixtos en los cuales se modifica la relación  $\frac{Si}{Zr}$ , y que son ricos en sílice se presentan en la tabla 4.6.5.1. El cálculo del área específica para cuando los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$  son ricos en sílice puede ser determinada por el método Brunauer Emmet y Teller (BET).

Tabla. 4.6.5.1 Propiedades texturales, modificando el precursor de circonia.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
rel Si-Zr (100%-0%)	SiZr(III)-CA	412	0.93	91	mesoporos
rel Si-Zr (80%-20%)	SiZr(IV)-CA	343	0.56	66	mesoporos
rel Si-Zr (60%-40%)	SiZr(V)-CA	430	0.5	57	mesoporos

En base a los resultados anteriores podemos establecer en general que cuando los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> que son ricos en sílice, el área superficial de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, depende de la relación sílice – circonia de la manera siguiente:

$$Si - Zr(60\% - 40\%) \geq Si - Zr(100\% - 0\%) > Si - Zr(90\% - 10\%) > Si - Zr(80\% - 20\%)$$

Que en términos de las claves utilizadas para los óxidos mixtos de sílice- circonia quedaría de la siguiente manera.

$$SZ(V) - CA \geq SZ(III) - CA > SZ(II) - CA > SZ(IV) - CA$$

En tanto que diámetro promedio de poro para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> que son ricos en sílice, depende de la relación sílice – circonia de la manera siguiente:

$$Si - Zr(100\% - 0\%) > Si - Zr(90\% - 10\%) > Si - Zr(80\% - 20\%) \geq Si - Zr(60\% - 40\%)$$

Que en términos de las claves utilizadas para los óxidos mixtos de sílice- circonia quedaría de la siguiente manera.

$$SZ(III) - CA > SZ(II) - CA > SZ(IV) - CA > SZ(V) - CA$$

En los óxidos mixtos en donde el contenido de circonia es de 60% en peso, una vez que se termino de añadir el precursor de circonia en la síntesis descrita en el capítulo 3, se deja la solución líquida en agitación, observándose una solución turbia con un color blanco, después de haber transcurrido 2 horas (tiempo en que se presenta la gelación en la síntesis primaria) la solución no presenta signo alguno de gelación, conservándose la apariencia de una solución turbia, sin embargo en el fondo del recipiente comienzan a crecer partículas pequeñas.

Después de 3 horas, se presenta una precipitación súbita de la solución, la cual ocasiona un sólido húmedo en el fondo del recipiente, sin tener apariencia alguna de un gel. Por lo tanto en el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con un contenido en peso de 40% SiO<sub>2</sub>- 60% ZrO<sub>2</sub> se obtiene precipitación en lugar de un gel.

Las isothermas de adsorción de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  cuando son ricos en circonia (mayores o igual a 60% en peso), se presenta una isoterma tipo I, característica de materiales microporosos, en la isoterma se presenta un lazo de histéresis bien definido por lo que existe la posibilidad de presencia de poros en el rango mesoporoso, tal como lo muestra la Fig. 4.6.5.3.

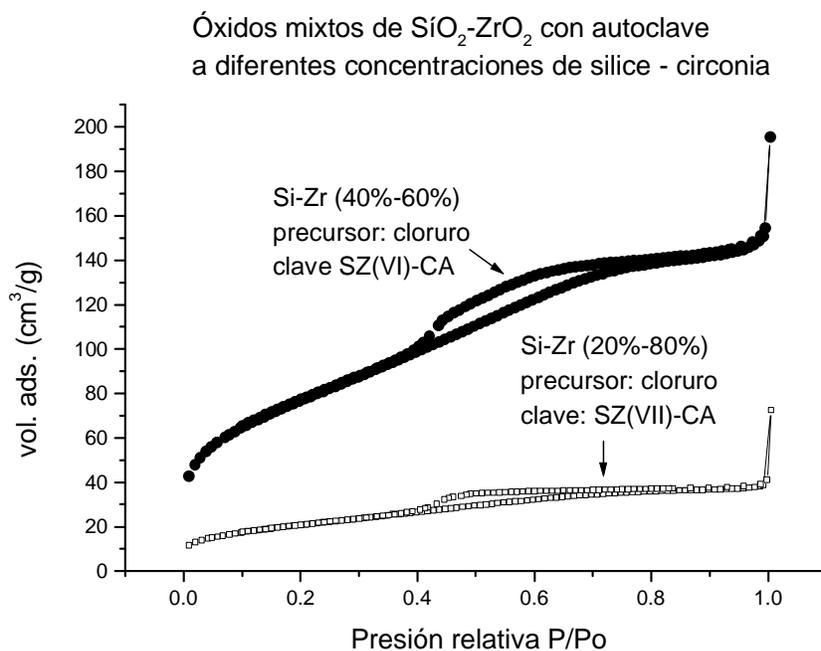


Fig. 4.6.5.3 Isothermas de adsorción variando la relación Si/Zr, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ricos en circonia, con autoclave

La distribución del tamaño de poro para las muestras calcinadas se encuentra en la Fig. 4.6.5.4. Las muestras en donde el contenido de circonio es de 60% y 80% en peso presentan un tamaño de poro promedio de  $49\text{\AA}$  y  $68\text{\AA}$  respectivamente. En ambos sólidos se puede observar una distribución unimodal.

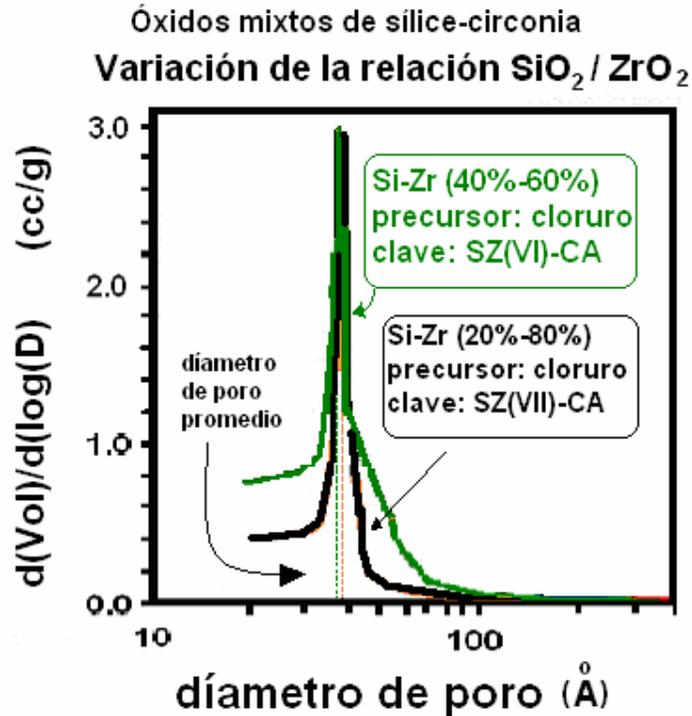


Fig. 4.6.5.4 Distribución del tamaño de poro variando la relación Si/Zr, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ricos en circonia, con autoclave

El introducir una fracción de éste óxido mixto en la autoclave no tiene la misma influencia que en aquellos óxidos mixtos en donde se obtiene un gel, ya que la isoterma de adsorción y la distribución de diámetro de poro son completamente diferentes y por lo tanto las propiedades texturales varían significativamente.

Tanto la muestra SZ(VI)-CA como la muestra SZ(VII)-CA obtenidas por precipitado de la solución, presentan áreas inferiores, al compararlas con las desarrolladas por las síntesis con alto porcentaje en sílice.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de nitrógeno de los óxidos mixtos en los cuales se modifica la relación  $\frac{\text{Si}}{\text{Zr}}$ , y que son ricos en circonia se presentan en la tabla 4.6.5.2. El cálculo del área específica de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ricos en circonia puede ser determinada por el método Brunauer Emmet y Teller (BET) restringiendo el número de capas N al valor de  $N=1$ .

Tabla. 4.6.5.2 Propiedades texturales, modificando el la relación Si/Zr, ricos en circonia.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
rel Si-Zr (40%-60%)	SZ(VI)-CA	247	0.3	49	mesoporos
rel Si-Zr (20%-80%)	SZ(VII)-CA	66	0.1	68	mesoporos

En este caso la menor área superficial se obtiene cuando la síntesis se realizó con una concentración de circonia de 80% en peso y en la cual se introdujo a la autoclave con un valor de 66 m<sup>2</sup>/g, aún y cuando el diámetro promedio de poro se encuentra en la región mesoporosa.

En base a los resultados anteriores podemos establecer en general que cuando los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> que son ricos en circonia, el área superficial de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> , depende de la relación sílice – circonia de la manera siguiente:

$$Si - Zr(40\% - 60\%) > Si - Zr(20\% - 80\%)$$

Que en términos de las claves utilizadas para los óxidos mixtos de sílice- circonia quedaría de la siguiente manera.

$$SZ(VI) - CA > SZ(VII) - CA$$

Mientras que diámetro promedio de poro para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub> que son ricos en circonia, depende de la relación sílice – circonia de la manera siguiente:

$$Si - Zr(20\% - 80\%) \geq Si - Zr(40\% - 60\%)$$

Que en términos de las claves utilizadas para los óxidos mixtos de sílice- circonia quedaría de la siguiente manera.

$$SZ(VII) - CA - SZ(VI) - CA$$

Debido a que el óxido de circonio puro, no se puede obtener mediante la misma síntesis de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, se tiene que emplear una síntesis alternativa en la cual la temperatura de síntesis es la temperatura ambiente, y el procedimiento esta descrito en el capítulo 3.

Debido a que el óxido de circonio puro fue obtenido por un método de síntesis alternativo, es de esperarse que los resultados de caracterización por fisisorción de nitrógeno, presenten diferencias a los resultados obtenidos por la síntesis primaria.

La isoterma para el óxido de circonio puro presenta una isoterma de adsorción de tipo III según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), los sólidos correspondientes a estas isotermas son no porosos o bien sólidos macroporosos. La isoterma presentada en la Fig.4.6.5.5 esta caracterizada por una concavidad hacia arriba a lo largo de todo el eje de la presión relativa  $P/P_0$ , la cual continua hasta el valor de la presión relativa  $P/P_0=1$ . La isoterma tipo III es característica de interacciones débiles entre el gas y el sólido.

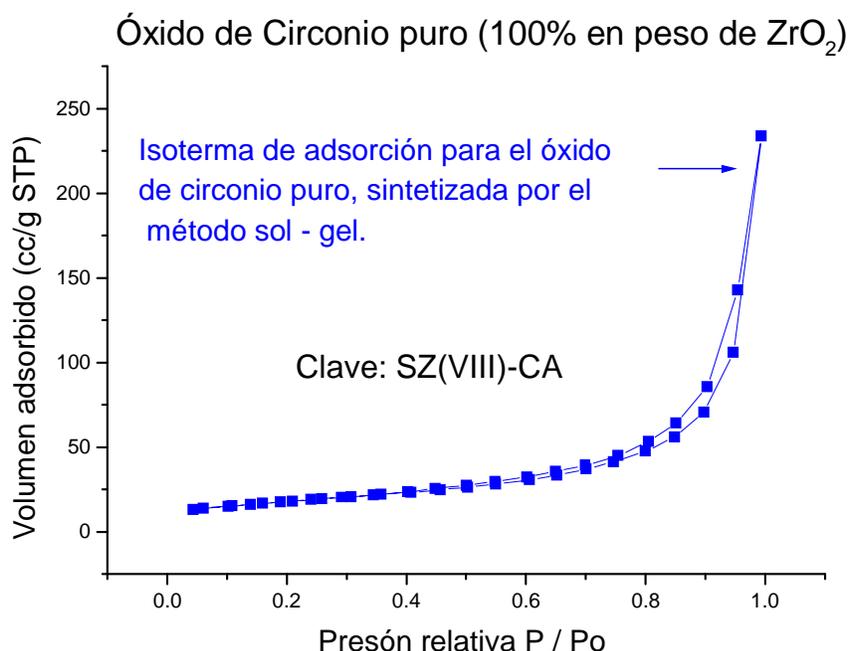


Fig. 4.6.5.5 Isoterma de adsorción, para el óxido de circonio puro, Sintetizado por el método sol-gel a temperatura ambiente, con autoclave

El resultado de las propiedades texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de la muestra del óxido puro de circonia, para cuando se utiliza autoclave se presenta en la tabla 4.5.1.3, la validez de la ecuación de BET para las isotermas tipo III es siempre y cuando  $c < 2$ , para  $c = 3$  la isoterma no es estrictamente de tipo III, sin embargo es común considerar este valor.

Tabla. 4.6.5.3 propiedades texturales, para el óxido de circonio puro.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
rel Si-Zr (0%-100%)	SiZr(VIII)-CA	112	0.3	226	mesoporos

#### 4.6.6 Variación de las condiciones dentro de la autoclave para generar presión.

Sin duda alguna el introducir una fracción del gel dentro de la autoclave es un factor muy importante en la obtención de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  a partir de la síntesis primaria. Es la presión que existe dentro de la autoclave, responsable de la transición de un gel en la región microporosa a un gel mesoporoso. Es por ello que se busca modificar la presión existente dentro de la autoclave, mediante los siguientes procedimientos.

##### *Realizando una síntesis hidrotérmica.*

Debido a que los aerogeles pueden ser obtenidos mediante la conversión del agua de los geles en un fluido supercrítico, entonces de la misma manera si se introduce agua a la autoclave se podrá obtener una presión total generada debido tanto al gel (presión autógena), como a la presión que se genera al evaporarse el agua que se encuentra dentro del autoclave.

Ésta es una de las formas alternativas para generar presión dentro de la autoclave en la cual el procedimiento consiste en introducir agua junto con el gel (a este tipo de reacciones se les conoce con el nombre de síntesis hidrotérmicas) y de esta manera, cuando la temperatura de la autoclave es elevada hasta los  $150^\circ\text{C}$ , la presión total dentro de la autoclave será la adición de la presión autógena y la presión generada por el agua evaporada.

En esta síntesis no se utilizan las condiciones supercríticas del agua, nuevamente en la autoclave la temperatura será de  $150^\circ\text{C}$ . El gel de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  esta totalmente sumergido en el agua y permanecerá dentro de la autoclave por 24 horas.

##### *Utilizando presión de un gas dentro del autoclave.*

En los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  se intenta remplazar el líquido dentro de los geles por un gas inerte, en este caso se elige nitrógeno gaseoso, como gas inerte y se eleva la temperatura dentro de la autoclave hasta los  $150^\circ\text{C}$ . El introducir un gas inerte a la autoclave es otra forma de generar una presión total, la cual será la suma de la presión autógena (la cual es producida cuando se eleva la temperatura hasta los  $150^\circ\text{C}$ ) y la presión del gas.

*Disminuyendo el volumen de la autoclave.*

La fracción de gel que es introducido a la autoclave es aproximadamente el 10% de la capacidad total, esto es porque la autoclave utilizada en la síntesis primaria, tiene una capacidad aproximada de 1 litro. Entonces la presión autógena generada dentro del autoclave no es la optima, es por eso que se considera la posibilidad de disminuir el volumen de la autoclave por medio de introducir un vaso de teflón el cual contendrá la fracción del gel y en el cual el gel ocupará un 90% de la capacidad del vasito generando una mayor presión autógena. En la Fig. 4.6.6 se presenta la descripción de las muestras.

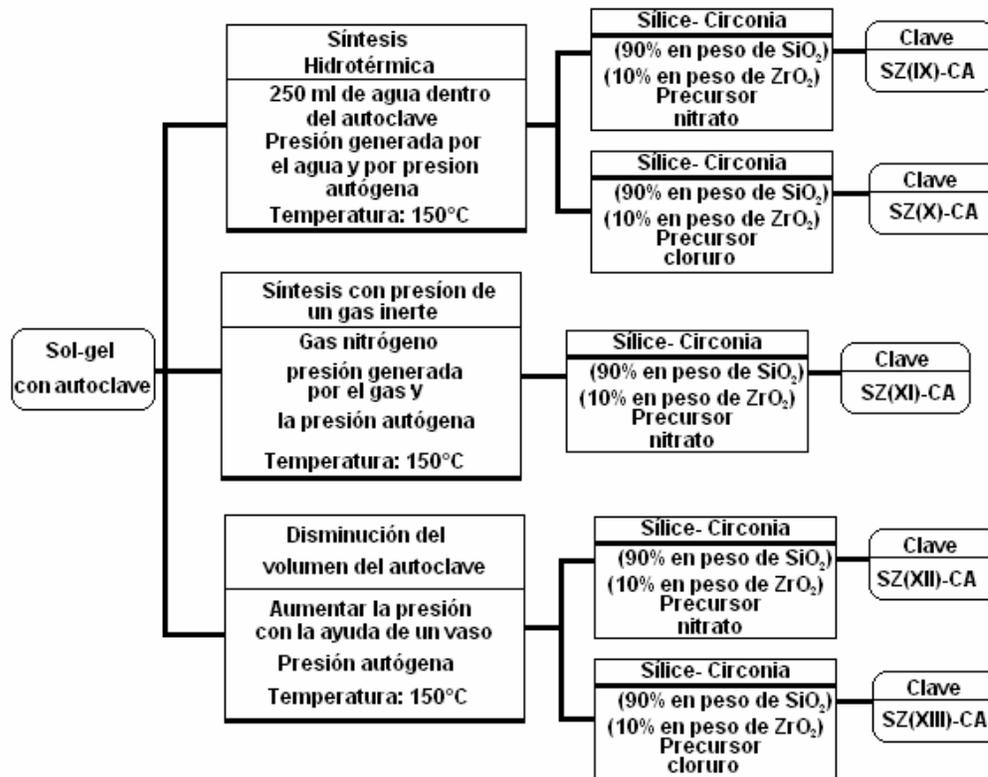


Fig. 4.6.6 Variación de las condiciones dentro de la autoclave para generar presión, para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%), con autoclave

### **Efecto de la variación de las condiciones dentro de la autoclave para generar presión, en las propiedades texturales de los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con autoclave.**

A continuación se presentan los resultados de fisisorción de nitrógeno realizado a los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con el fin de conocer los efectos en área superficial, diámetro y volumen de poro cuando se realiza la variación de las condiciones dentro de la autoclave para generar presión, en las propiedades texturales de los geles de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con autoclave.

Todos los óxidos mixtos fueron secados y calcinados a 550°C mediante la rampa de calcinación presentada en el capítulo 3. Así mismo las muestras fueron desgasificadas por 24 horas antes de realizar la determinación de las propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno.

#### **4.6.6.1 Realizando una síntesis hidrotérmica**

Cuando la fracción del gel es sumergido en agua dentro de la autoclave, es posible modificar las propiedades texturales de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Cuando se utiliza nitrato de circonilo como precursor de ZrO<sub>2</sub> la isoterma es de tipo IV según la clasificación Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), tal y como se muestra en la Fig. 4.6.6.1 la isoterma tipo IV presenta un lazo de histéresis bien definido, debido a que el recorrido del fenómeno de adsorción y desorción no es el mismo. La histéresis es característica de condensación capilar dentro del poro.

Cuando en el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se utiliza cloruro de circonilo, la fracción del gel es sumergida dentro de la autoclave, la isoterma que se obtiene en la Fig. 4.6.6.1 presenta una forma debido a las isotermas del tipo III la cual presenta una concavidad hacia arriba a lo largo de todo el eje de la presión relativa P/Po, la cual continua hasta un valor aproximado al valor de la presión relativa P/Po=1. La isoterma tipo III es característica de interacciones débiles entre el gas y el sólido.

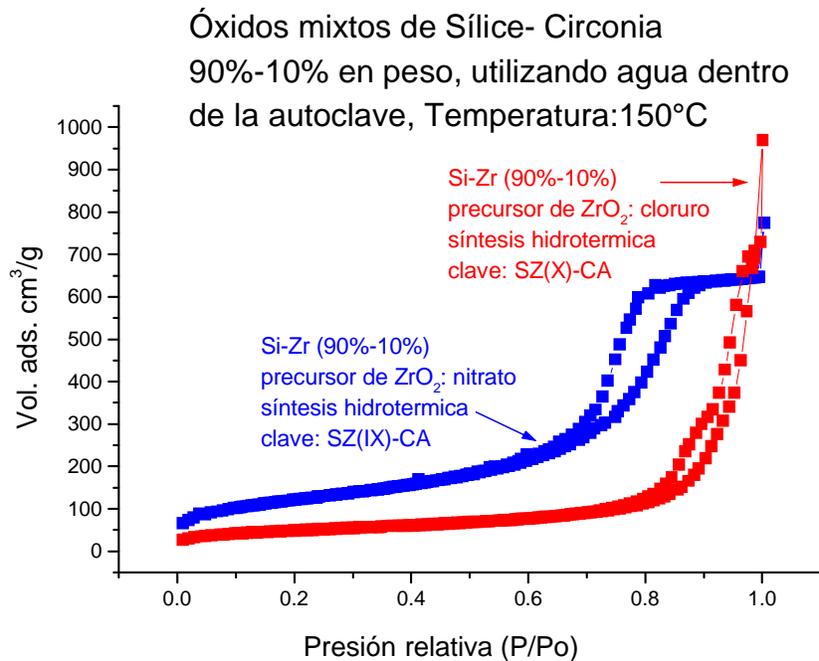


Fig. 4.6.6.1 Isotermas de adsorción, con síntesis hidrotérmica, dentro de la autoclave para generar presión, para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%).

Los resultados obtenidos para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en donde se utiliza la síntesis hidrotérmica, y nitrato como precursor de nitrato (clave SZ(IX)-CA ), es muy similar al óxido mixto en donde se utiliza la síntesis primaria con presión autógena (clave SZ(I)-CA).

El área para el óxido mixto con clave SZ(IX)-CA con síntesis hidrotérmica y precursor nitrato es de 481 m<sup>2</sup>/g. La distribución del tamaño de poro es resultado de la rama de desorción de la isoterma de adsorción. En esta isoterma para el óxido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se puede hacer uso de la ecuación BET para determinar las propiedades texturales.

## Distribución de diametro de poro

Óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ -  $\text{ZrO}_2$  con agua dentro de la autoclave.

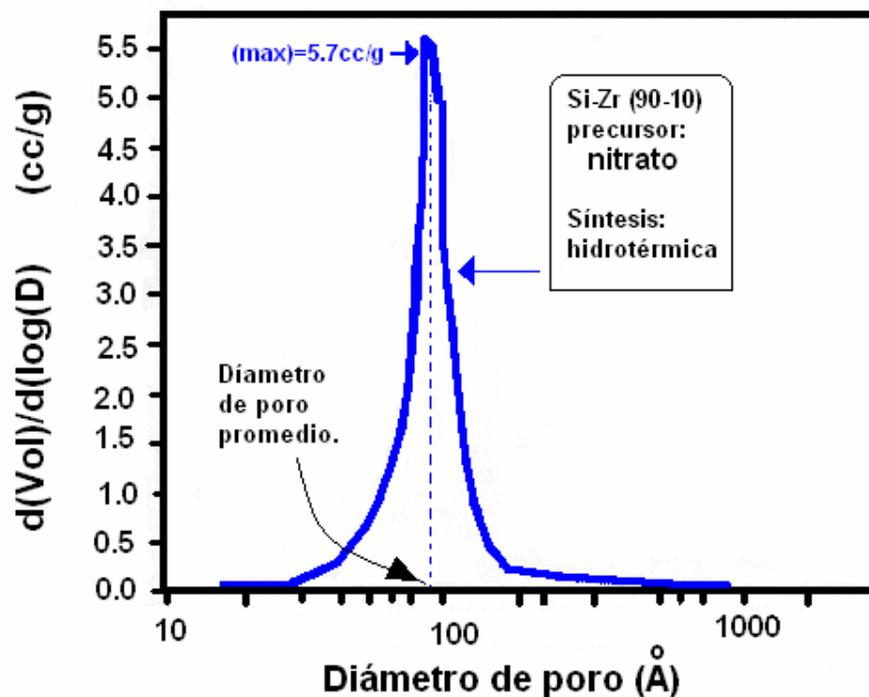


Fig. 4.6.6.2 Distribución del tamaño de poro, con síntesis hidrotérmica, dentro de la Autoclave, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%), clave SZ(IX)-CA.

La distribución de poro para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) se presenta en la Fig. 4.6.6.2. Utilizando nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , con una distribución unimodal. Mientras que para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$ - 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) utilizando cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$  la distribución del tamaño de poro es bimodal y por lo tanto no es conveniente hablar de un diámetro promedio de poro, tal como se muestra en la Fig. 4.6.6.3.

### Distribución de diámetro de poro

Óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ -  $\text{ZrO}_2$  con agua dentro de la autoclave.

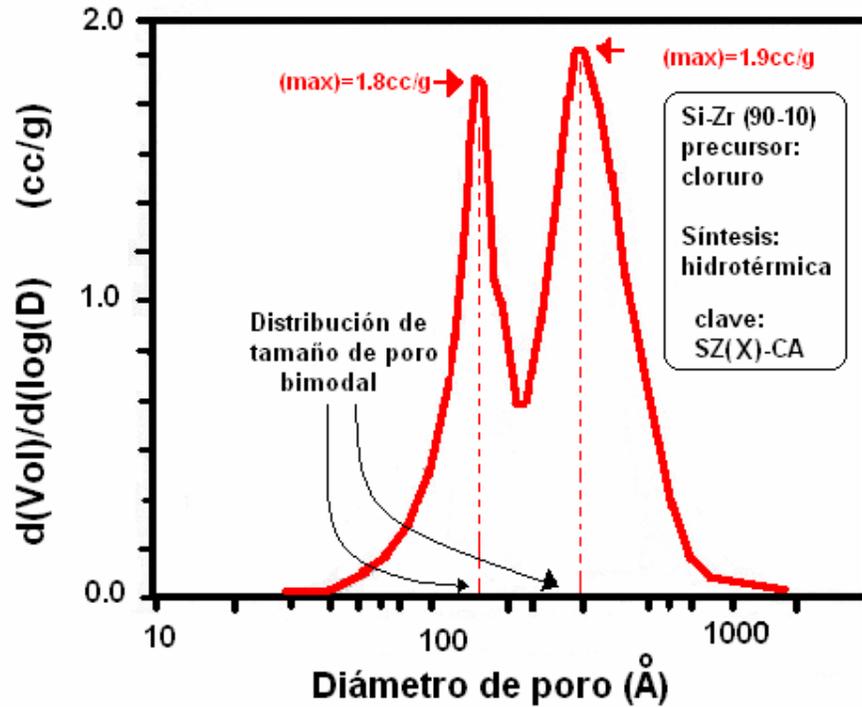


Fig. 4.6.6.3 Distribución del tamaño de poro, con síntesis hidrotérmica, dentro de la Autoclave, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%), clave SZ(X)-CA.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de las muestras de los óxidos mixtos con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia, para cuando se utiliza la síntesis hidrotérmica dentro de la autoclave se presentan en la tabla 4.6.6.1.

Tabla 4.6.6.1 Propiedades texturales, con síntesis hidrotérmica.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
precursor nitrato síntesis hidrotérmica	SiZr(IX)-CA	481	1	79	mesoporos
precursor cloruro, síntesis hidrotérmica	SZ(X)-CA	374	0.77	83	mesoporos

#### 4.6.6.2 Utilizando presión de un gas inerte dentro de la autoclave.

Con el fin de conocer el posible efecto que causa el gas inerte al generar presión dentro de la autoclave en la síntesis, en la cual se utiliza nitrato como precursor, se hace la comparación con el óxido mixto que proviene de la síntesis primaria (clave SiZr(I)-CA). La isoterma para el óxido mixto en donde se introduce nitrógeno como gas inerte dentro de la autoclave es de tipo IV, la cual es presentada en la Fig. 4.6.6.2.1, presentando un lazo de histéresis debido a diferencia en el recorrido entre el fenómeno de adsorción y desorción, presentando condensación capilar dentro de los poros del óxido mixto.

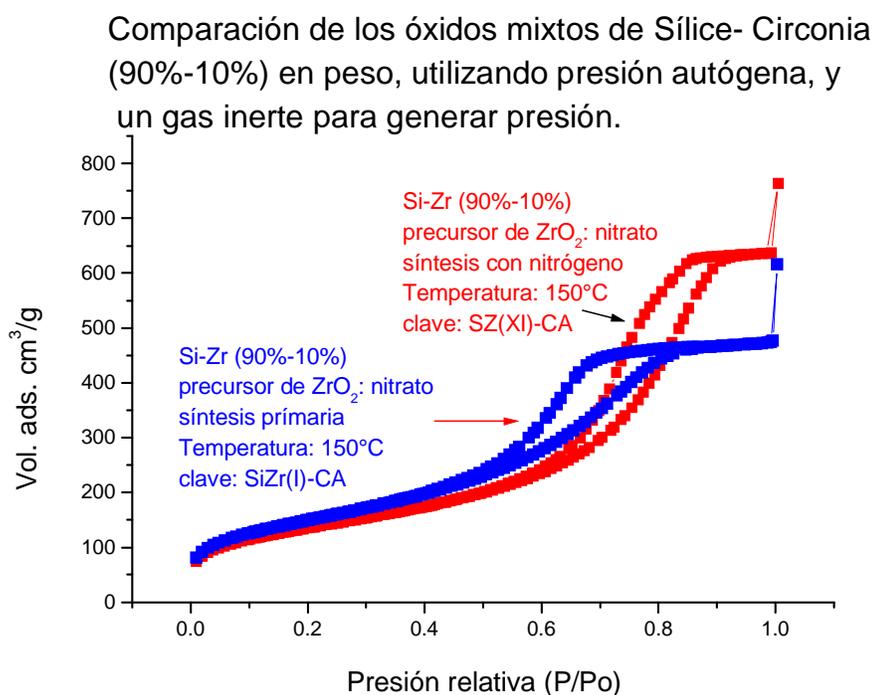


Fig. 4.6.6.2 1 Isotermas de adsorción, con nitrógeno como gas inerte, dentro de la autoclave, para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%)

La distribución del tamaño de poro, se presenta en la Fig. 4.5.4.2.2 que se obtiene de la rama de desorción de la isoterma de adsorción de tipo IV, es una distribución unimodal.

**Distribución de diámetro de poro**  
**Comparación de dos sistemas para obtener**  
**Óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>- ZrO<sub>2</sub>**

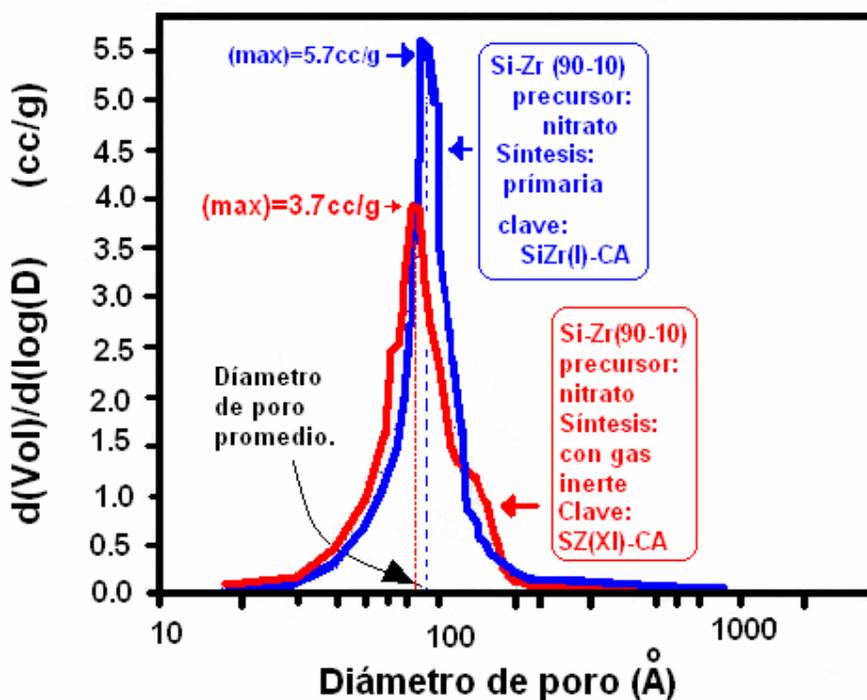


Fig. 4.6.6.2 2 Distribución del tamaño de poro, con nitrógeno como gas inerte, dentro de la autoclave, para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%)

El resultado de las propiedades texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de las muestras de los óxidos mixtos con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia, con nitrato como precursor de ZrO<sub>2</sub> y para cuando se utiliza la autoclave con un gas inerte en su interior, se presenta en la tabla 4.6.6.2.1. La ecuación BET puede emplearse en la determinación del área específica.

Tabla 4.6.6.2.1 Propiedades texturales, con síntesis con nitrógeno como gas inerte.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
precursor nitrato síntesis con un gas inerte	SiZr(XI)-CA	437	1.18	108	mesoporos

#### **4.6.6.3 Disminuyendo el volumen de la autoclave.**

Una vez que se obtiene el gel utilizando la síntesis para la obtención de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , el gel es introducido a un vaso elaborado de teflón, el cual se introduce a la autoclave e inmediatamente se inicia el calentamiento hasta llegar a los  $150^\circ\text{C}$ .

El material de teflón no resiste las condiciones que se presentan dentro de la autoclave, por lo que se decide disminuir la temperatura e inmediatamente se suspende la síntesis.

Necesariamente se necesita encontrar un nuevo material para el vaso que se introduce dentro de la autoclave, de manera que el material sea resistente a las condiciones y que no reaccione a la vez con el gel de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

#### **4.6.6.4 Tiempo de reacción sobre la fracción del gel dentro de la autoclave.**

En la síntesis  $\text{SiZr(I)-CA}$  de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  en la región de mesoporos, en donde se introduce una fracción del gel dentro del autoclave por 24 horas aproximadamente, (síntesis primaria).

En la síntesis de los materiales de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , en la región de mesoporos, se introduce una fracción del gel en la autoclave por 24 horas. Sin embargo se puede investigar el efecto de sólo introducir la fracción del gel por un periodo de 5 horas, en las propiedades texturales de los óxidos mixtos. Con el propósito de disminuir el tiempo que la fracción del gel permanece dentro de la autoclave y observar el resultado de esta variación en las propiedades texturales de los óxidos mixtos de sílice – circonia.

La comparación se realiza entre dos óxidos mixtos de sílice-circonia, en una de las síntesis, una fracción del gel permanece por 24 horas, mientras que en la otra síntesis la fracción del gel permanece por 5 horas. En el procedimiento de síntesis se hace la comparación entre dos geles de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , con una fracción del gel que permanece del gel dentro de la autoclave de 24 horas, mientras otra fracción de gel permanecerá 5 horas dentro de la autoclave, los demás parámetros (que son tomados de la síntesis primaria) permanecen constantes.

Los parámetros de síntesis para obtener el gel del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , son las siguientes:

- ✓ Precursor de  $\text{SiO}_2$ : TEOS.
- ✓ Precursor de  $\text{ZrO}_2$ : cloruro de circonilo.
- ✓ 90% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$
- ✓ Presión autógena dentro de la autoclave

A continuación se presenta en la Fig.4.6.6.4 la descripción de las muestras y sus respectivas claves de la variación del tiempo que permanece la fracción del gel dentro de la autoclave, con el fin de verificar este parámetro.

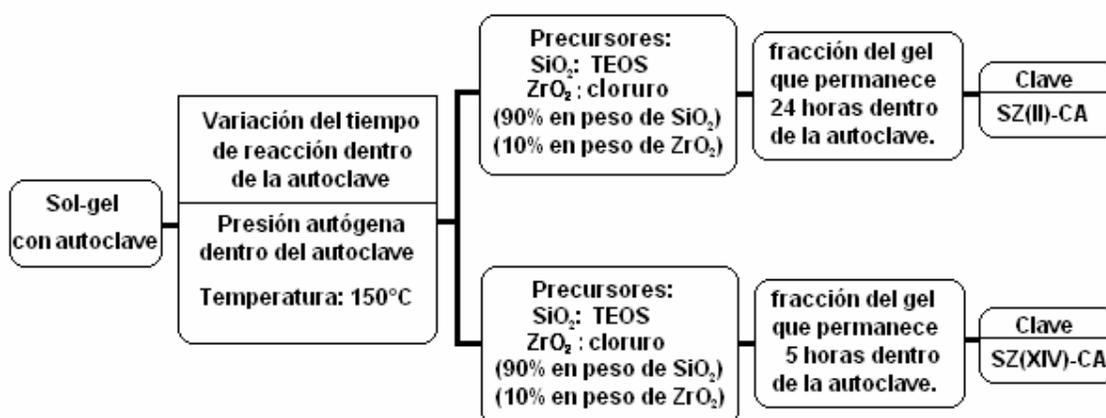
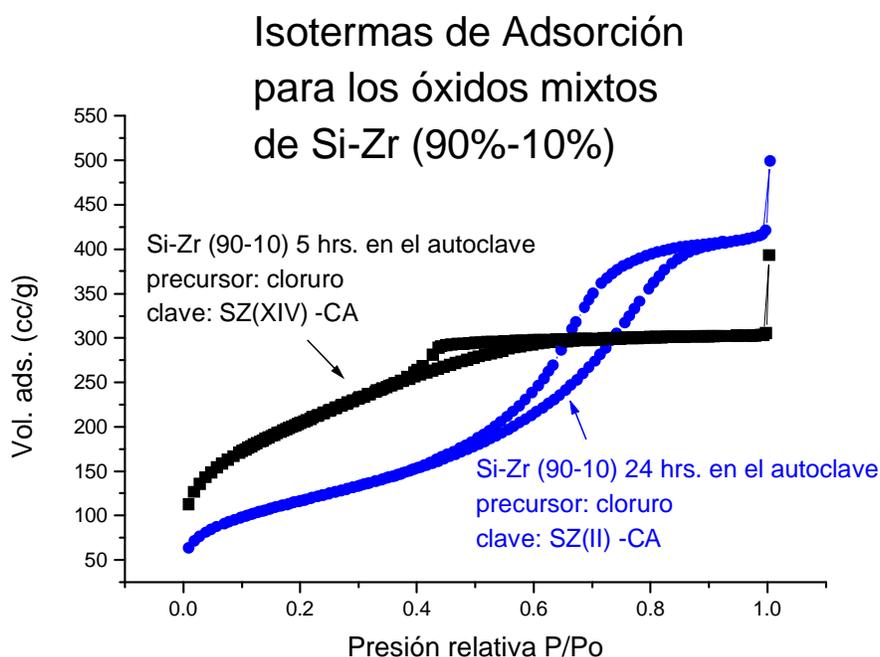


Fig. 4.6.6.4 Variación del tiempo de reacción dentro de la autoclave, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%)

### Efecto del tiempo de reacción sobre la fracción del gel dentro de la autoclave, en las propiedades texturales de los geles de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con autoclave.

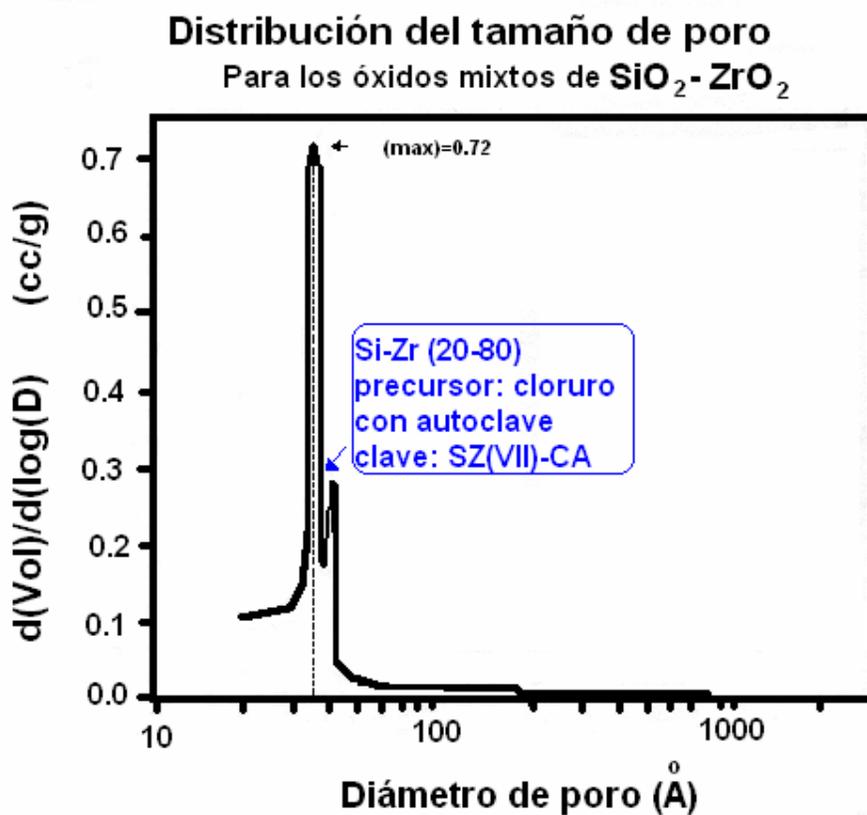
Para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$ – 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y permaneciendo 24 horas en el autoclave con clave. SZ(II)-CA, se obtiene una isoterma tipo IV, mientras que para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$ – 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y permaneciendo cinco horas en el autoclave con clave. SZ(XIV)-CA, se obtiene una isoterma de tipo I que es característica de materiales microporosos.



4.6.6.4.1 Isotermas de adsorción, variando el tiempo de reacción dentro de la autoclave, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%)

En la isoterma de la Fig. 4.6.6.4.1 para el óxido con clave SZ(XIV) con cinco horas en el autoclave se encuentra una histéresis bien definida, por lo que una pequeña proporción de mesoporos pueden estar presentes en este óxido mixto, ya que a una presión relativa de aproximadamente  $P/Po=0.5$  se presenta condensación capilar, sin embargo por la forma de la histéresis se espera una material en su mayoría microporoso.

La distribución del tamaño de poro para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  (90%-10%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , con cinco horas en el autoclave se obtiene de la rama de desorción de la isoterma de adsorción. Como se puede observar en la Fig.4.6.6.2 la región del tamaño de poro, se localiza en la región de microporos.



4.6.6.4.2 Distribución del tamaño de poro, variando el tiempo de reacción dentro de la autoclave, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%), clave SZ(XIV)-CA.

La distribución del tamaño de poro para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$  (90%-10%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , con 24 horas en el autoclave se obtiene de la rama de desorción de la isoterma de adsorción. Como se puede observar en la Fig. 4.6.6.4.3 la región del tamaño de poro, se localiza en la región de mesoporos.

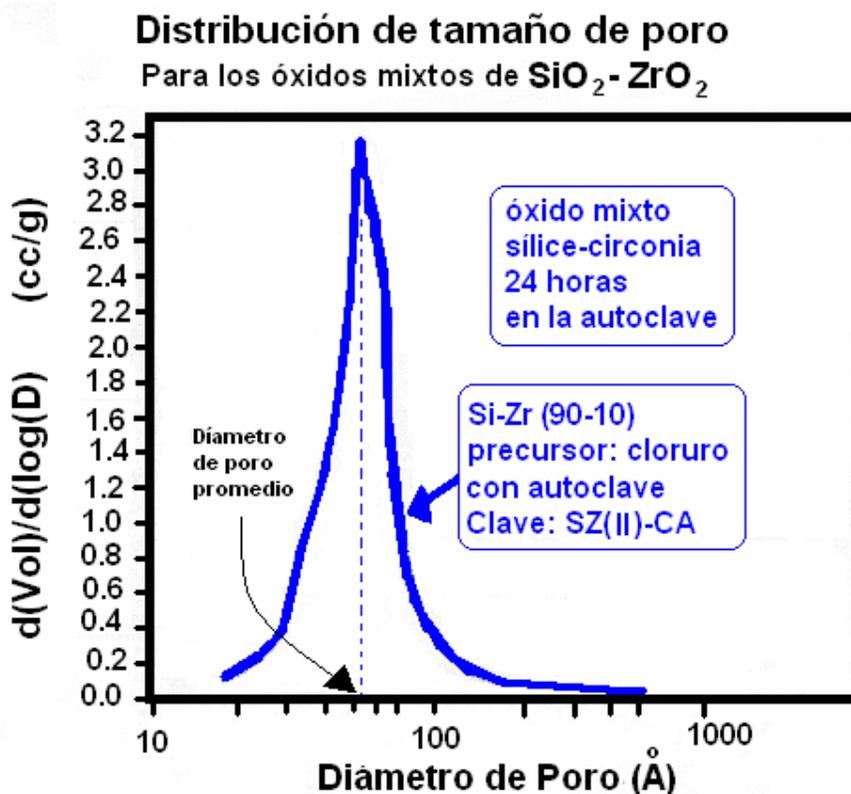


Fig. 4.6.6.4.3 Distribución del tamaño de poro, variando el tiempo de reacción dentro de la autoclave, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%), clave SZ(II)-CA.

Los resultados texturales de área superficial, volumen y diámetro de poro por la caracterización de fisisorción de las muestras de los óxidos mixtos con un porcentaje en peso de 90% de sílice y 10% de circonia, con coluro como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y para cuando se utiliza autoclave y se modifica el tiempo de reacción dentro de la autoclave se presentan en la tabla 4.6.6.4.1. Para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con precursor cloruro y con 24 horas en la autoclave y con clave SZ(II)-CA, la ecuación BET puede emplearse en la determinación del área específica, mientras que para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con precursor cloruro y con 5 horas en la autoclave y con clave SZ(IV)-CA, la ecuación BET puede emplearse, siempre y cuando se considere  $N=1$ .

Tabla 4.6.6.4.1 Propiedades texturales modificando el tiempo de reacción dentro de la autoclave.

DESCRIPCIÓN	CLAVE	Área (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cc/g)	Dp (Å)	REGION
5 horas	SiZr(VI)-CA	481	0.3	23	microporos
24 horas	SZ(II)-CA	374	0.77	83	mesoporos

Por lo que el tiempo de permanencia de la fracción de gel que se introduce a la autoclave, no puede ser menor o igual a cinco horas, y la determinación del tiempo de permanencia optima podría ser determinada en un trabajo posterior.

#### **4.7 REPRODUCIBILIDAD DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, CON AUTOCLAVE.**

Los resultados obtenidos por fisisorción de nitrógeno sobre los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, a partir de la técnica sol-gel, muestran que cuando se utiliza agua como solvente y la fracción del gel permanece en la autoclave por lo menos 24 horas, se obtienen óxidos mixtos que su diámetro promedio de poro se encuentra en la región de mesoporos (a la síntesis por la que se obtuvo este material se le denota como, síntesis primaria). Es necesario determinar el grado de reproducibilidad de cada uno de estos óxidos mixtos, por lo menos desde el punto de vista de la síntesis y de los resultados texturales. Por lo que se cada uno de los óxidos mixtos fue repetido por lo menos una vez y determinadas sus propiedades texturales nuevamente por fisisorción de nitrógeno.

El principal propósito de sintetizar nuevamente los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, es comparar los resultados obtenidos tanto en los parámetros de síntesis (tiempo de gelación, aspecto físico de los geles, apariencia final de los sólidos ya calcinados etc.) como las propiedades texturales determinadas por la adsorción de nitrógeno sobre estos óxidos mixtos. Debido a la cantidad de muestras y a la vez resultados de la fisisorción que provienen de cada uno de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (resultado de los sólidos calcinados en los que una fracción de gel es introducida al autoclave, como de los sólidos calcinados en los que no se utiliza autoclave), se decide presentar solo los resultados de algunos óxidos mixtos, en los cuales los poros se encuentran en la región de mesoporosidad.

Las repeticiones que se eligen presentar en este apartado de tesis, son para los óxidos mixtos originales de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, en donde se realiza la variación de la relación  $\frac{Si}{Zr}$  con cloruro como precursor de circonia y con claves: SZ(II)-CA, SZ(III)-CA, SZ(VI)-CA, SA(VII)-CA. Y para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en donde se utiliza la síntesis hidrotérmica, para generar presión dentro de la autoclave, con nitrato como precursor de circonia y con clave SZ(IX)-CA.

Para la identificación de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> repetidos con respecto a los óxidos mixtos originales, se les asigna la siguiente clave SZ(numero)-CA-(R), en donde SZ representa que son óxidos mixtos de sílice – circonia, mientras que el término CA significa que el gel fue introducido al autoclave y finalmente (R) significa que es una muestra repetida con el fin de determinar la reproducibilidad.

#### 4.7.1 Reproducibilidad de los óxidos, de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ .

Los resultados de síntesis para la repetición del óxido mixto de  $SiO_2-ZrO_2$  que contiene 90% en peso de  $SiO_2$ - y 10% en peso de  $ZrO_2$  y en la cual se utiliza cloruro como precursor de  $ZrO_2$  (clave SZ(II)-CA-(R)), son prácticamente los mismos que en la síntesis original, es decir, el tiempo de gelación se presentó en el mismo periodo de dos a tres horas y el aspecto físico de los geles es idéntico.

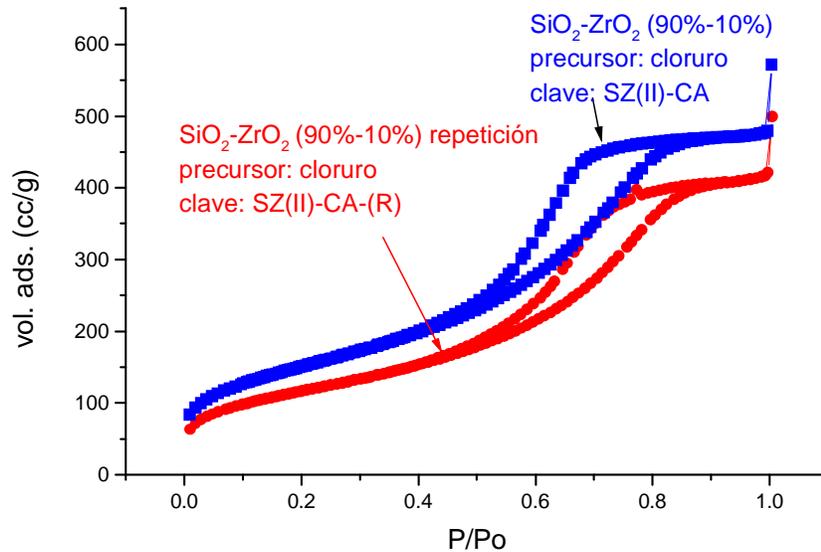
Posteriormente una fracción del gel es introducida a la autoclave y otra es secada únicamente con vacío, los resultados de fisisorción de nitrógeno para la fracción que no se introduce a la autoclave, muestran que el óxido mixto sin autoclave es microporoso, tal y como se había encontrado para el óxido mixto original sin autoclave.

La fracción del gel que se introduce a la autoclave permanece ahí por 24 horas, y posteriormente es secada y calcinada, a esta repetición del óxido mixto de sílice-circonia se le asigna la clave SZ(II)-CA-(R).

El óxido mixto original de  $SiO_2-ZrO_2$  (90% en peso de  $SiO_2$ -10% en peso de  $ZrO_2$ ) con cloruro como precursor de circonia (clave SZ(II)-CA) presenta una isoterma Tipo IV característica de materiales mesoporosos, al igual que el óxido mixto repetido de  $SiO_2-ZrO_2$  (90% en peso de  $SiO_2$  y 10% en peso de  $ZrO_2$ ) con cloruro como precursor, con clave SZ(II)-CA-(R).

Con el propósito de hacer la comparación entre ambos óxidos mixtos, se presentan ambas isotermas en la Fig. 4.7.1.1 en la cual se puede observar que las isotermas son de tipo IV, y aunque no es exactamente la misma isoterma, hay que considerar el 15% de error experimental que siempre está presente al realizar la síntesis de los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$ , así como considerar el error que se pudiera cometer en el análisis por fisisorción de nitrógeno.

## Comparación de las isothermas de adsorción

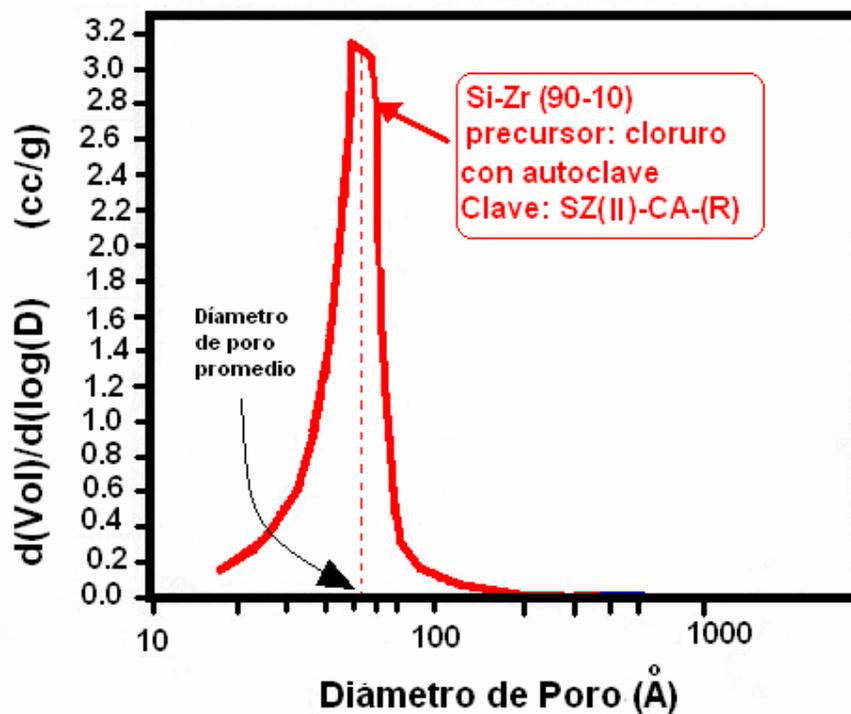


4.7.1.1 Comparación de las isothermas de adsorción, para el óxido mixto original y el repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) con clave SZ(II)-CA.

El óxido mixto repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) con clave SZ-(II)-CA-(R), muestra también una isoterma tipo IV, en la cual existe histéresis, debido que la rama de desorción no es la misma que la de adsorción. La distribución del diámetro de poro para el óxido repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con cloruro como precursor de circonia y con clave SZ(II)-CA-(R), en la cual se obtiene un sólido con poros en la región de mesoporos, tal como se muestra en la Fig. 4.7.1.2.

## Distribución de volumen de poro

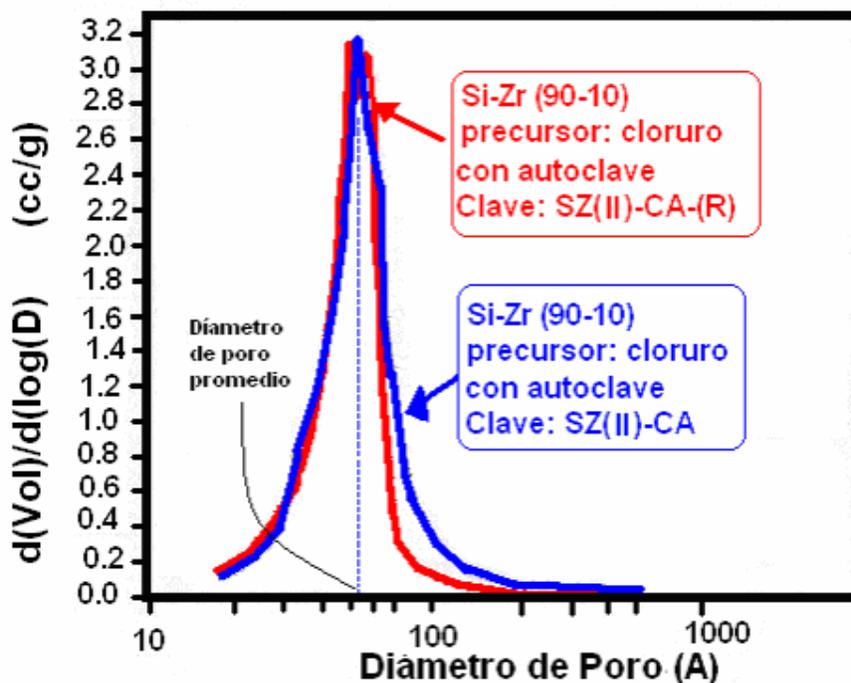
Para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$



4.7.1.2 Distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con clave SZ(II)-CA-(R).

Con el fin de hacer la comparación entre el óxido mixto original de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con cloruro como precursor de circonia, con clave SZ(II)-CA y el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con cloruro como precursor, con clave SZ(II)-CA-(R), se superponen tanto las isotermas de adsorción de ambos óxidos mixtos, y la distribución de diámetro de poro, tal como se muestra en la Fig. 4.7.1.3.

### Distribución del tamaño de poro Para los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$



4.7.1.3 Comparación de la distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto original y el repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con clave SZ(II)-CA.

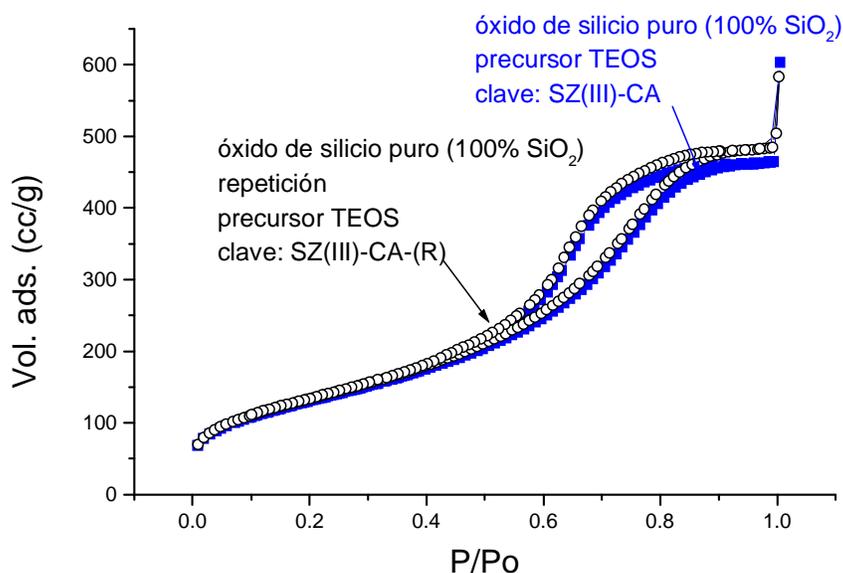
La comparación entre la distribución del diámetro de poro del óxido mixto original de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$  -10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con clave SZ(II)-CA y el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$  – 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con clave SZ(II)-CA-(R), es mostrado en la Fig. 4.7.1.3 donde se observa que ambas muestran prácticamente la misma distribución del diámetro de poro.

*Óxido de silicio puro (100% en peso de  $\text{SiO}_2$ ).*

Cuando el óxido mixto de silicio puro es nuevamente sintetizado, el tiempo de gelación es aproximadamente de tres horas. La nomenclatura para el óxido repetido de silicio puro es SZ(III)-CA-(R), en la cual CA significa que una fracción del gel es introducida a la autoclave, y (R) significa que este óxido es una repetición. Una vez que se presenta la transición del sol al gel, una fracción es introducida a la autoclave y otra es secada únicamente con vacío, los resultados de fisisorción de nitrógeno para la fracción que no se introduce a la autoclave, muestran que el óxido mixto sin autoclave es microporoso, tal y como se había encontrado para el óxido mixto original sin autoclave.

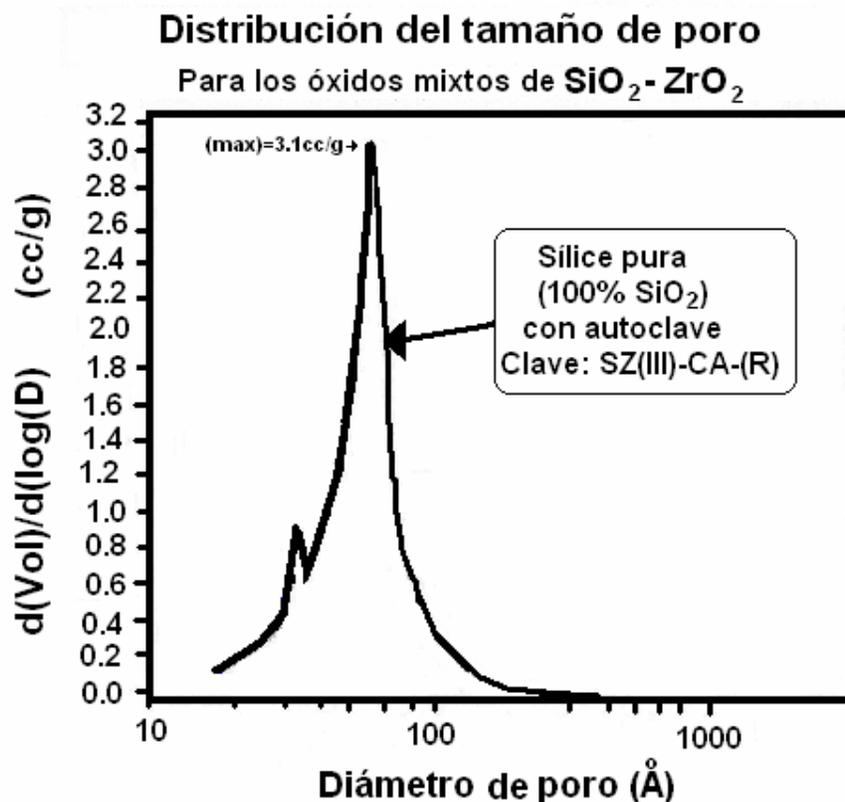
La fracción del gel que se introduce a la autoclave permanece ahí por 24 horas, y posteriormente es secada, calcinada y posteriormente evaluada por fisisorción de nitrógeno, obteniendo para el óxido original de  $\text{SiO}_2$  pura (100% en peso de  $\text{SiO}_2$ -0% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) clave SZ(II)-CA que presenta una isoterma Tipo IV característica de materiales mesoporosos, al igual que el óxido repetido de  $\text{SiO}_2$  pura (100% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 0% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ), con clave SZ(II)-CA-(R). Con el propósito de hacer la comparación entre ambos óxidos, se presentan ambas isotermas en la Fig. 4.7.1.4, donde puede observarse que ambas isotermas se parecen demasiado ya que prácticamente es la misma isoterma para ambos sólidos.

### Comparación de las isotermas de adsorción



4.7.1.4 Comparación de las isotermas de adsorción, para el óxido de silicio (100%  $\text{SiO}_2$ ) original y repetido con clave SZ(III)-CA.

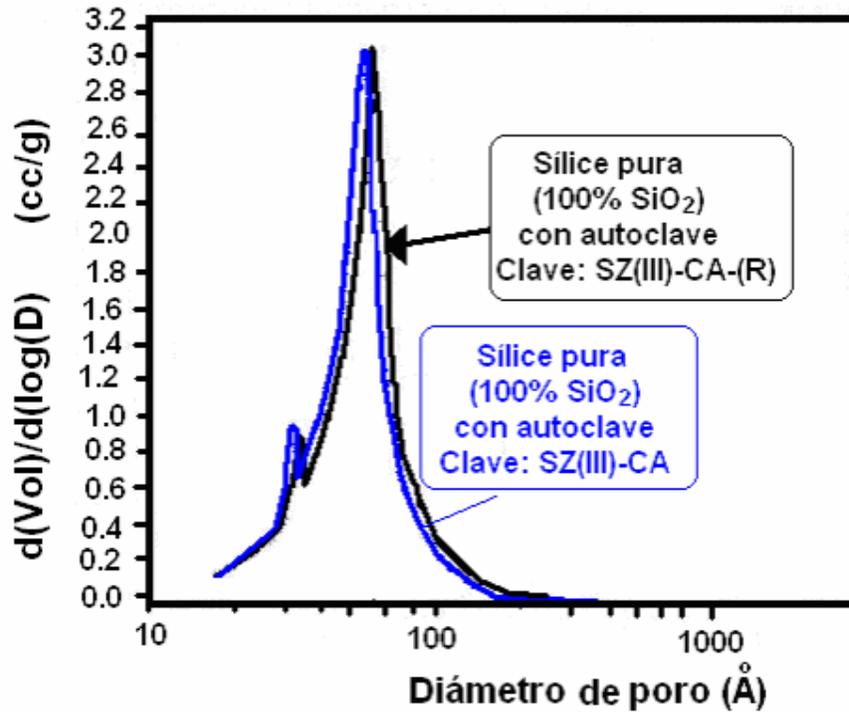
La distribución del diámetro de poro, para el óxido de silicio puro, repetida cae en la región de mesoporos, tal como se muestra en la Fig. 4.7.1.5.



4.7.1.5 Distribución del tamaño de poro, para el óxido de silicio puro (100%  $\text{SiO}_2$ ) repetido, con clave SZ(III)-CA-(R).

En la Fig. 4.7.1.5 se puede observar un pico que corresponde a un valor aproximado de 30  $\text{Å}$  el cual corresponde a un valor posterior a la transición de microporos a mesoporos (considerando el error experimental correspondiente al 15%), posteriormente se observa un pico mucho mayor que corresponde a un diámetro que se encuentra completamente en la región mesoporosa.

### Distribución del tamaño de poro Para los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$



4.7.1.6 Comparación de la distribución del tamaño de poro, para el óxido de silicio (100%  $\text{SiO}_2$ ) original y repetido con clave SZ(III)-CA.

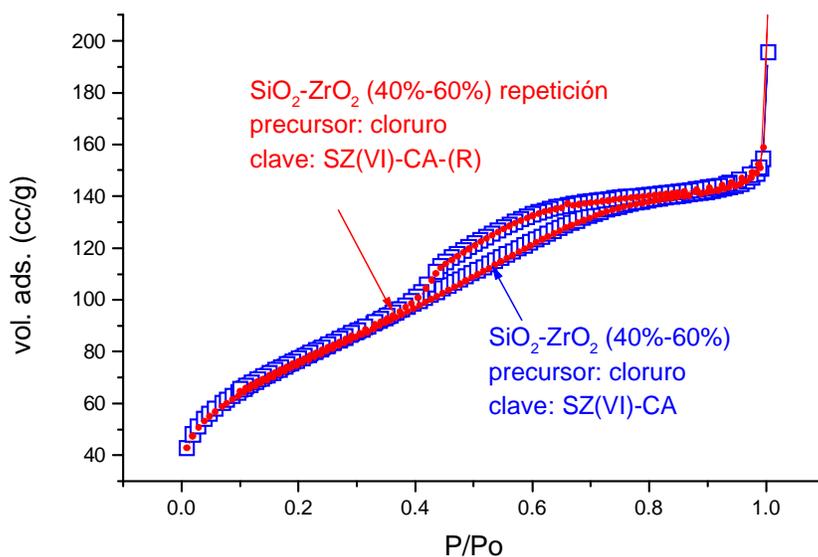
Al realizar la comparación en la Fig. 4.7.1.6, entre el óxido original de  $\text{SiO}_2$  pura con clave SZ(II)-CA y el óxido repetido de  $\text{SiO}_2$  pura con clave SZ(II)-CA-(R), se observa que la distribución del diámetro de poro es prácticamente el mismo para ambos óxidos puros por lo que existe reproducibilidad al menos desde el punto de vista de los resultados de fisorción de nitrógeno.

Óxido mixto Si-Zr (40% en peso de SiO<sub>2</sub> -60% en peso de ZrO<sub>2</sub>) con cloruro como precursor de circonia.

En la síntesis del óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con un contenido en peso de 40% en peso de SiO<sub>2</sub> y con 60% en peso de ZrO<sub>2</sub>, con cloruro como precursor de circonia, con clave SZ(VI)-CA-(R) después de que se agrega circonia a la solución, y se deja reposar nuevamente se presenta una precipitación repentina y la formación de un sólido se presenta en el fondo del recipiente. Posteriormente el sólido se introduce en la autoclave y permanece ahí por 24 horas, no modificando su aspecto físico.

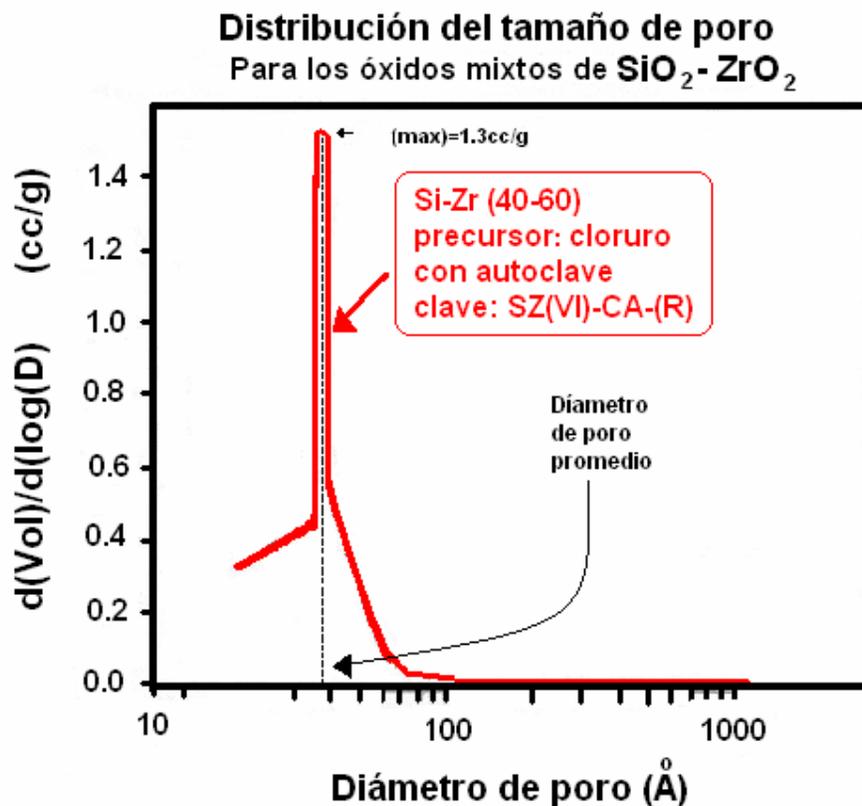
El óxido mixto original de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (40% en peso de SiO<sub>2</sub>- 60% en peso de ZrO<sub>2</sub>) con cloruro como precursor de circonia (clave SZ(VI)-CA) presenta una isoterma Tipo I característica de materiales microporosos, al igual que el óxido mixto repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (40% en peso de SiO<sub>2</sub> y 60% en peso de ZrO<sub>2</sub>) con coluro como precursor, con clave SZ(VI)-CA-(R). Con el propósito de hacer la comparación entre ambos óxidos mixtos, se presentan ambas isotermas en la Fig. 4.7.1.7 donde puede observarse que la isoterma es prácticamente la misma para ambos sólidos, ya que ambas isotermas se sobrepone entre si dando la impresión de que es una sola isoterma.

### Comparación de las isotermas de adsorción



4.7.1.7 Comparación de las isotermas de adsorción, para el óxido mixto original y el repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (40%-60%) con clave SZ(VI)-CA.

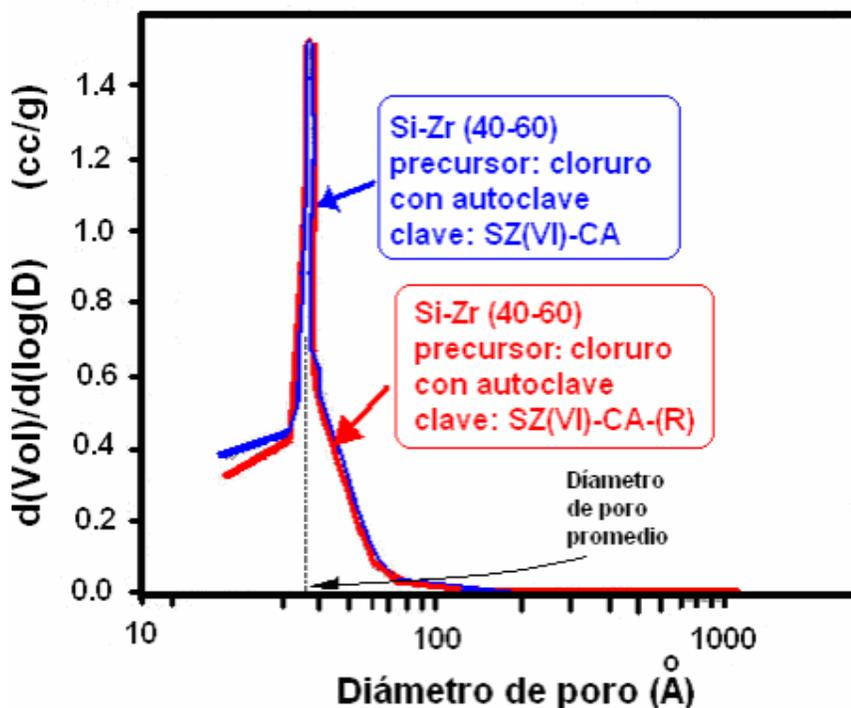
La distribución del tamaño de poro para el óxido repetido cae nuevamente en la región de microporos, tal como se encontró para el óxido mixto original, como se muestra en la Fig. 4.7.1.8.



4.7.1.8 Distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (40%-60%) con clave SZ(VI)-CA-(R).

Para realizar la comparación entre el óxido mixto original de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (40% en peso de  $\text{SiO}_2$  – 60% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro como precursor de circonia con clave SZ(VI)-CA, y el óxido mixto repetido  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (40% en peso de  $\text{SiO}_2$  – 60% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro como precursor de circonia con clave SZ(VI)-CA-(R) , en la Fig. 4.7.1.9 se realiza la superposición de la distribución de ambos óxidos mixtos.

### Distribución del tamaño de poro Para los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$



4.7.1.9 Comparación de la distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto original y el repetido de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (40%-60%) con clave SZ(VI)-CA.

Cuando el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(VII)-CA es obtenido por precipitación en lugar del método sol-gel, se obtiene una disminución muy notable en la distribución del diámetro de poro. El alto contenido de circonia (60% en peso de circonia) es responsable de que en la síntesis de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  se presente la reacción de precipitación en lugar de la transición de sol a gel.

Cuando el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (40% en peso y 60% en peso), con cloruro como precursor y con clave SZ(VI)-CA-(R) es nuevamente sintetizado, la precipitación toma lugar en lugar de la transición de sol a gel, es por eso que la región de distribución del diámetro de poro, es principalmente microporosa.

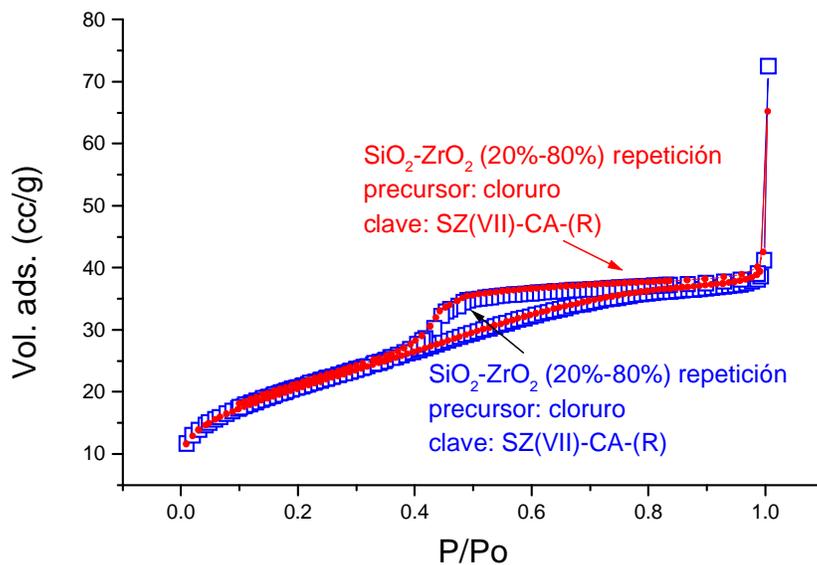
Lo cual puede ser atribuido al elevado porcentaje en peso de circonia (60%) ya fue el único parámetro que se modificó con respecto a los óxidos mixtos en donde se obtienen poros en la región de mesoporosidad.

Óxido mixto Si-Zr (20% en peso de SiO<sub>2</sub> -80% en peso de ZrO<sub>2</sub>) con cloruro como precursor de circonia.

En la síntesis del óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con un contenido en peso de 20% en peso de SiO<sub>2</sub> y con 80% en peso de ZrO<sub>2</sub>, con cloruro como precursor de circonia, con clave SZ(VII)-CA-(R) después de que se agrega circonia a la solución, y se deja reposar nuevamente se presenta una precipitación repentina y la formación de un sólido se presenta en el fondo del recipiente. Posteriormente el sólido se introduce en la autoclave y permanece ahí por 24 horas, no modificando su aspecto físico.

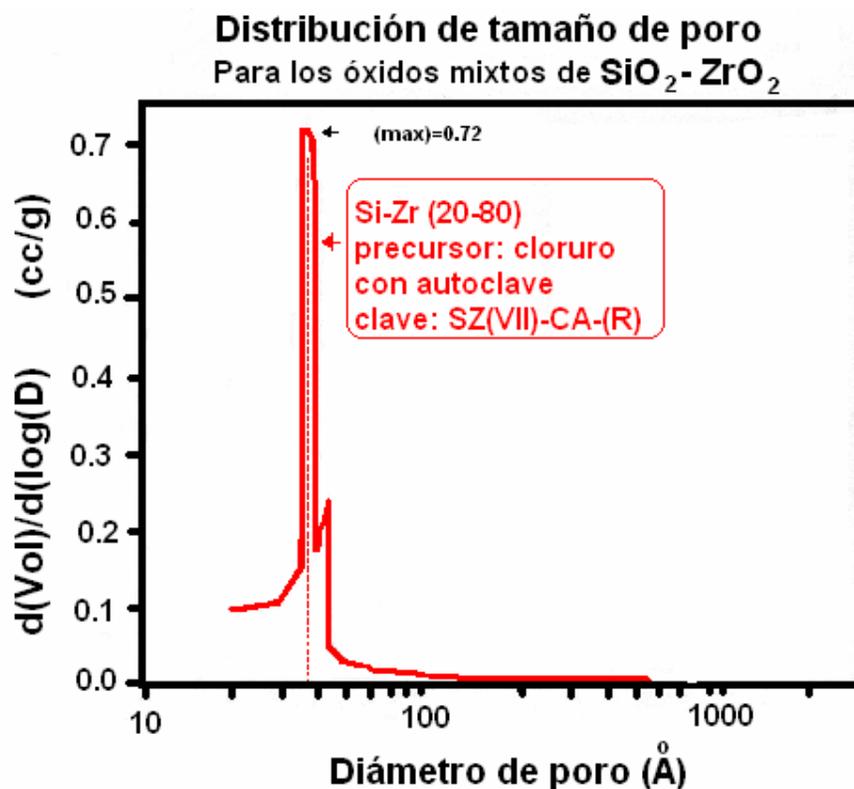
El óxido mixto original de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (20% en peso de SiO<sub>2</sub>- 80% en peso de ZrO<sub>2</sub>) con cloruro como precursor de circonia (clave SZ(VII)-CA) presenta una isoterma Tipo I característica de materiales microporosos, al igual que el óxido mixto repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (20% en peso de SiO<sub>2</sub> y 80% en peso de ZrO<sub>2</sub>) con coluro como precursor, con clave SZ(VI)-CA-(R). Con el propósito de hacer la comparación entre ambos óxidos mixtos, se presentan ambas isotermas en la Fig.4.7.1.10 donde puede observarse que la isoterma es prácticamente la misma para ambos sólidos.

### Comparación de las isotermas de adsorción



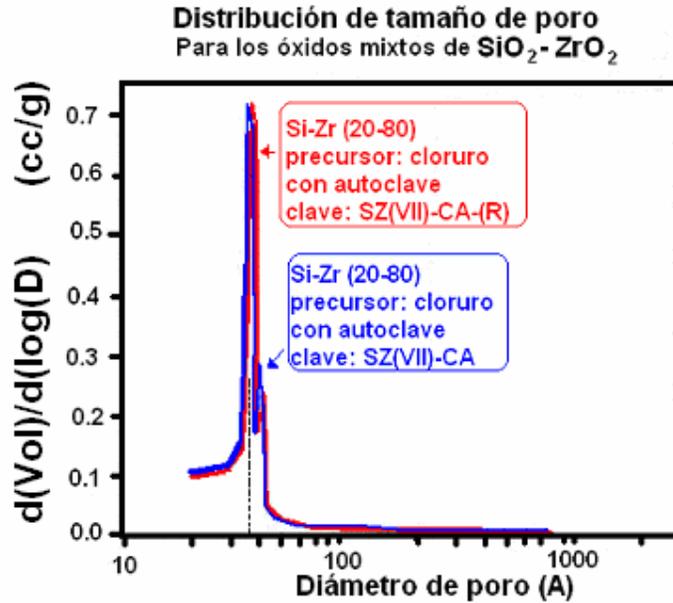
4.7.1.10 Comparación de las isotermas de adsorción, para el óxido mixto original y el repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (20%-80%) con clave SZ(VII)-CA.

La distribución del tamaño de poro para el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (20% en peso de  $\text{SiO}_2$  – 80% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro como precursor con clave SZ(VII)-CA-(R), es presentada en la Fig.4.7.1.11, en la cual se observan dos picos y por lo tanto no se podría hablar de un diámetro de poro promedio, sin embargo se puede apreciar que el óxido mixto es un material un poco mayor a la región de transición de microporos a mesoporos.



4.7.1.11 Distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (20%-80%) con clave SZ(VI)-CA-(R).

La comparación entre las distribuciones de tamaño de poro, para el óxido mixto original de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con precursor de circonia, con clave SZ(VII)-CA y el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (20% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 80% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro como precursor y con clave SZ(VII)-CA-(R), se presenta en la Fig. 4.1.12 Cuando el óxido mixto original de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (20% en peso de  $\text{SiO}_2$  – 80% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro como precursor y con clave SZ(VII)-CA es sintetizado la reacción de precipitación toma lugar, no presentándose la transición de sol a gel.



4.7.1.12 Comparación de la distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto original y el repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (40%-60%) con clave SZ(VII)-CA.

#### 4.7.2 Reproducibilidad del óxido mixto que proviene de utilizar la síntesis hidrotérmica dentro de la autoclave.

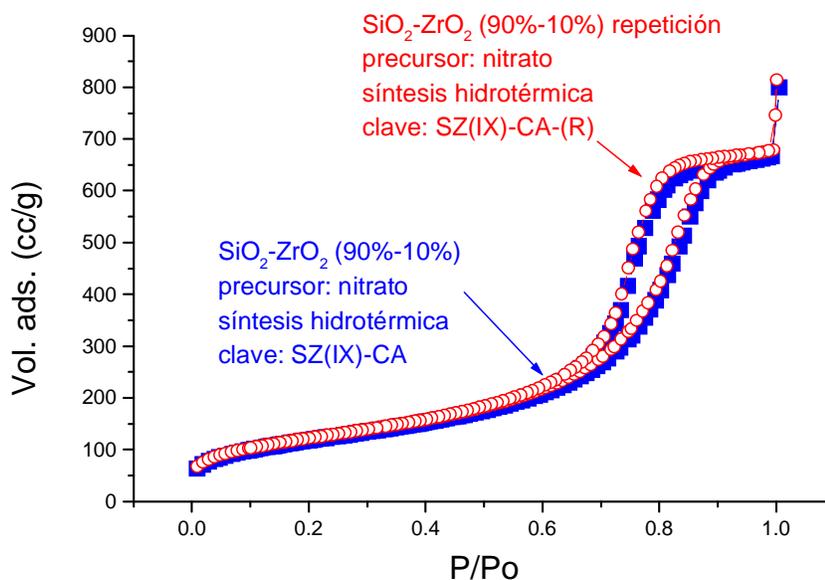
*Óxido mixto Si-Zr (90% en peso de  $\text{SiO}_2$  -10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con nitrato como precursor de circonia, con síntesis hidrotérmica.*

El tiempo de gelación en la repetición de la síntesis del óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  que contiene 90% en peso de  $\text{SiO}_2$ - y 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ , con cloruro como precursor de circonia, con clave SZ(IX)-CA-(R), es de 3 horas aproximadamente. Una vez que se presenta la transición del sol al gel, una fracción del gel es introducida a la autoclave y otra es secada únicamente con vacío.

Dentro de la autoclave se coloca agua a un cuarto de su capacidad, por lo que el gel se encuentra prácticamente sumergido en el agua, posteriormente se eleva la temperatura hasta los 105°C. El gel permanece dentro de la autoclave por 24 horas y posteriormente es secado y calcinado. Los resultados de fisisorción de nitrógeno para la fracción que no se introduce a la autoclave, muestran que el óxido mixto sin autoclave (no presentado en esta sección) es microporoso, tal y como se había encontrado para el óxido mixto original sin autoclave.

Las isothermas para el óxido mixto original, como para el repetido se presentan en la Fig. 4.1.13 donde ambas isothermas siguen el mismo recorrido provocando que ambas isothermas se superpongan una a la otra, dando la impresión de que es una sola isoterma.

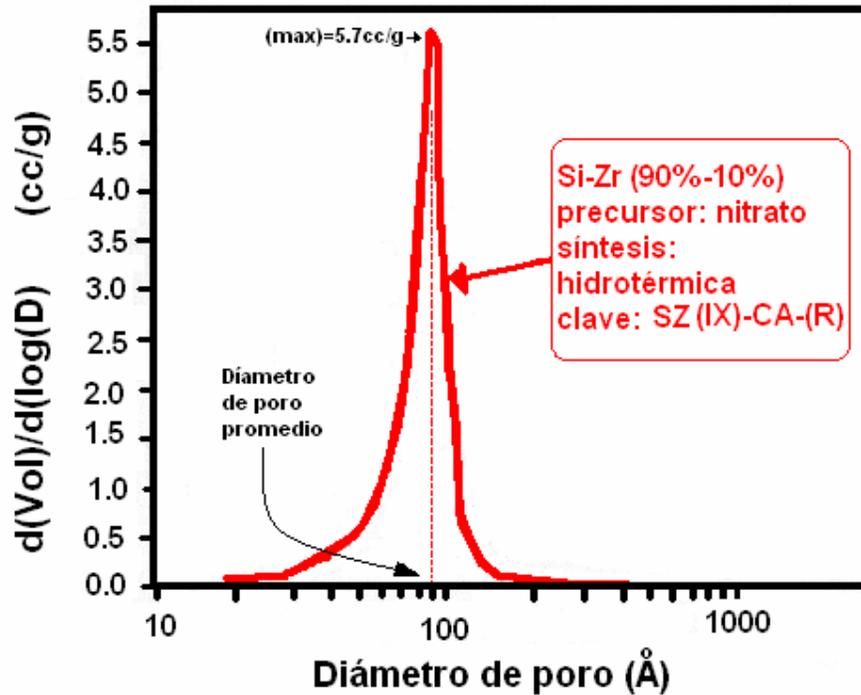
### Comparación de las isothermas de Adsorción



4.7.1.13 Comparación de las isothermas de adsorción, para el óxido mixto original y el repetido de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90%-10%) con síntesis hidrotérmica, clave SZ(IX)-CA.

Para el óxido mixto repetido de SiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> con clave SZ(IX)-CA-(R), la distribución del tamaño de poro se muestra en la Fig. 4.7.1.14 en la cual se observa que el diámetro promedio de poro se encuentra en la región de mesoporosidad.

### Distribución de diámetro de poro Para los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$

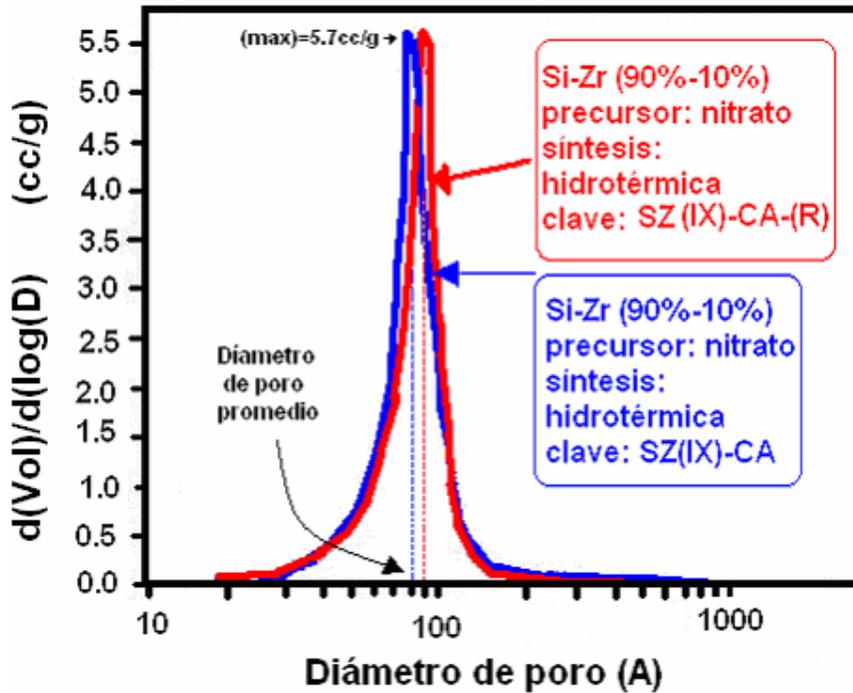


4.7.1.14 Distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (20%-80%) con síntesis hidrotérmica con clave SZ(IX)-CA-(R).

Con el propósito de realizar la comparación entre el óxido mixto original de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% -10%) con clave SZ(IX)-CA y el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% - 10%) con clave SZ(IX)-CA-(R), en la Fig. 4.7.1.15 se muestra la superposición de ambas distribuciones de tamaño de poro, observándose gran similitud entre ambas y por lo tanto se puede establecer reproducibilidad de este óxido mixto, por lo menos a lo que se refiere a las propiedades texturales.

## Distribución de diámetro de poro

Para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$



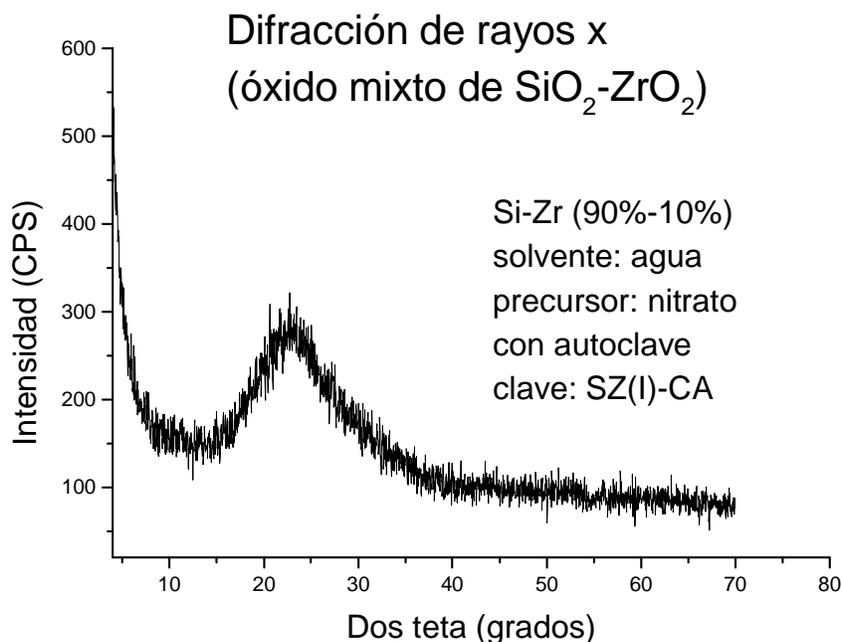
4.7.1.12 Comparación de la distribución del tamaño de poro, para el óxido mixto original y el repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con síntesis hidrotérmica con clave SZ(IX)-CA.

La distribución del diámetro de poro para el óxido mixto original de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  con clave SZ(IX)-CA y el óxido mixto repetido de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  con clave SZ(IX)-CA, prácticamente es la misma, y por lo tanto el óxido mixto se puede decir que es reproducible, desde el punto de vista de las propiedades texturales.

## 4.8 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , (SOL-GEL CON AUTOCLAVE)

### 4.8.1 Efecto de la modificación del precursor de $\text{ZrO}_2$ , en los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con autoclave.

El patrón de difracción de rayos X para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con 90% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ , con nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , y la fracción del gel que se introduce a la autoclave con clave SZ(I)-CA, se presenta en la Fig. 4.8.1.1.

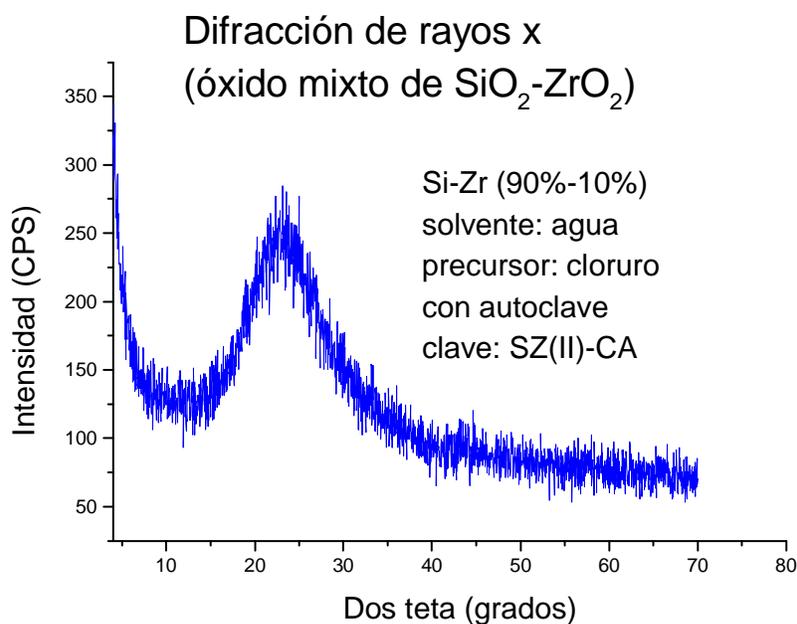


4.8.1.1 Patrón de difracción, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(I)-CA.

En el patrón de difracción se puede observar un pico principal, el cual se establece una reflexión amorfa correspondiente a la sílice, el máximo de esta reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ). El bajo contenido de circonia es la posible explicación para no observar algún otro pico en el patrón de difracción.

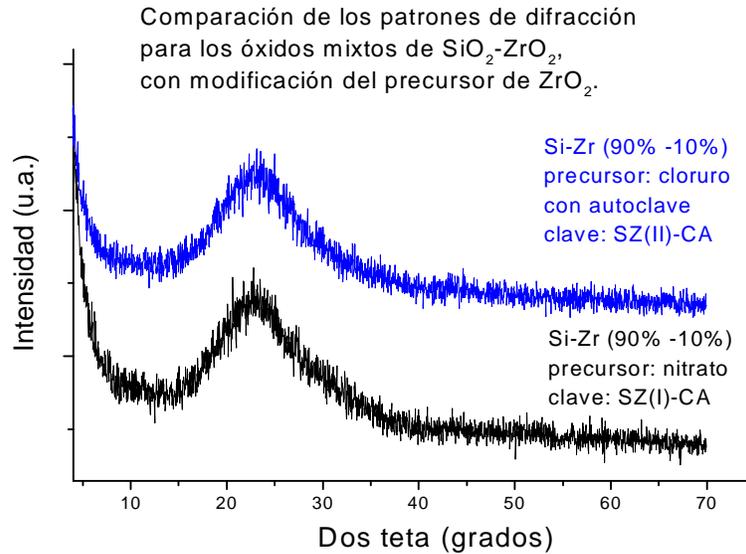
La técnica de difracción de rayos x, nos proporciona un resultado preliminar de un óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  homogéneo en donde no existe segregación de fases para cuando la concentración de sílice es del 90% y la concentración de circonia es del 10%, y se utiliza nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ .

Para la síntesis de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(II)-CA en donde se utiliza cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$  en lugar de nitrato, se obtiene nuevamente un pico característico de la sílice a un valor aproximado de  $2\theta \sim 22^\circ$ , con lo cual aparentemente se tiene un óxido mixto homogéneo y que no presenta segregación de fases, como se muestra en la Fig. 4.8.1.2.



4.8.1.2 Patrón de difracción, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(I)-CA.

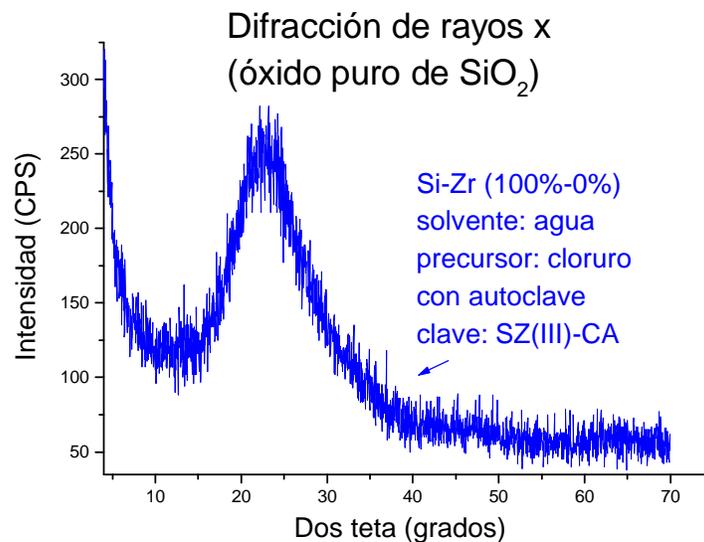
Con el propósito de hacer la comparación entre el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(I)-CA y el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(II)-CA, se presenta la superposición de los patrones de difracción para ambos óxidos mixtos en la Fig.4.8.1.3, en la cual los valores intensidad se establecen en unidades arbitrarias, con el fin de lograr la comparación.



4.8.1.3 Superposición de los patrones de difracción, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%), modificando el precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(I)-CA.

#### 4.8.2 Variación de la relación $\frac{\text{Si}}{\text{Zr}}$ en los óxidos $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con autoclave.

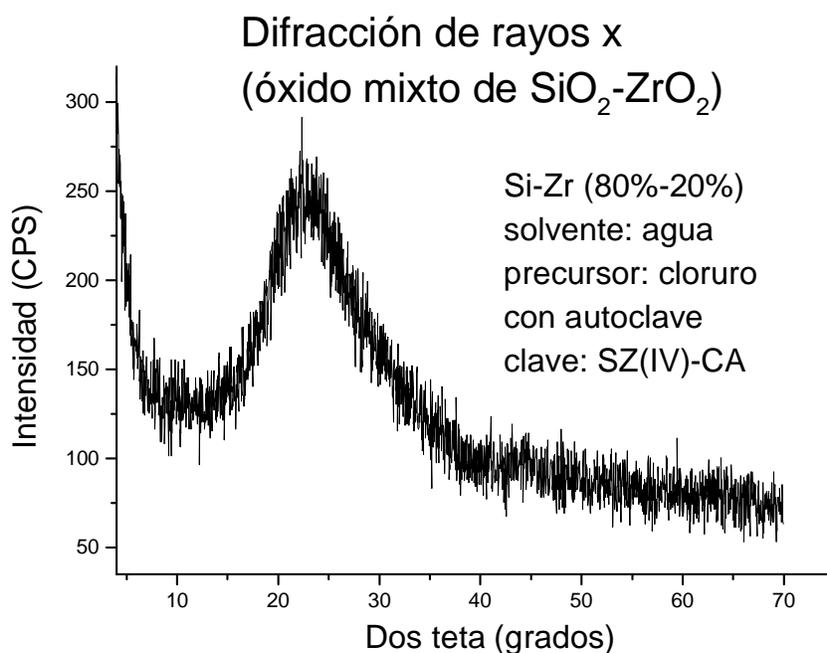
El óxido de silicio puro es de gran utilidad en esta serie de óxidos mixtos, ya que a través de éste se puede identificar el pico de reflexión que corresponde exclusivamente a la sílice, tal reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), y corresponde a una sílice amorfa, tal y como se muestra en la Fig. 7.8.2.1.



4.8.2.1 Patrón de difracción, para el óxido de silicio puro (100% de  $\text{SiO}_2$ ) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(III)-CA.

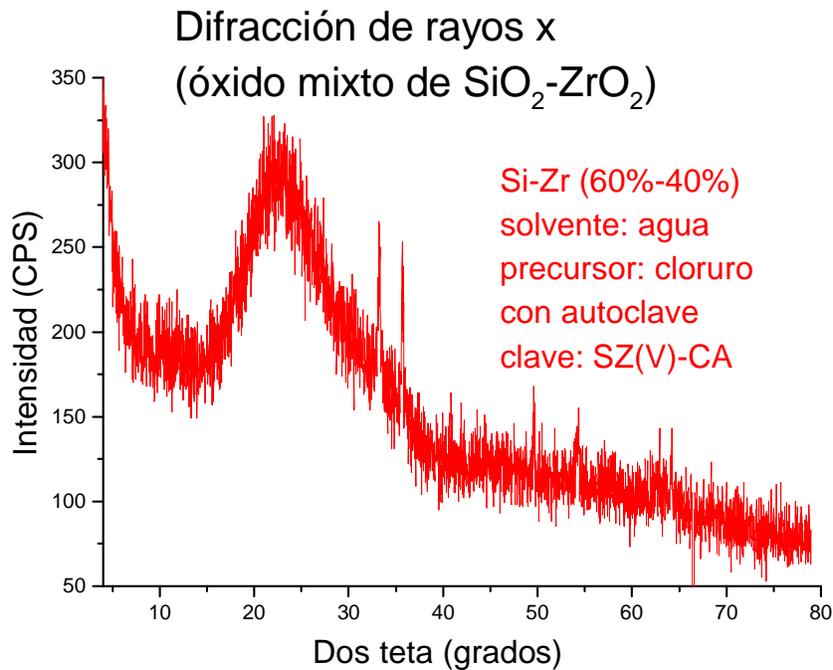
Para cuando el contenido de circonia es incrementado al 20%, tenemos que el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con precursor cloruro y con clave SZ(III)-CA se comporta de manera similar a la sílice amorfa, por lo que probablemente mediante difracción de rayos x, no es posible identificar a la circonia presente en el óxido.

El resultado preliminar que nos proporciona la difracción de rayos x, para el óxido mixto con clave SZ(IV)-CA, es que un material amorfo, como se muestra en la Fig. 4.8.2.2, presentando una reflexión que ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  y la cual corresponde a la sílice amorfa, por lo que tenemos un óxido mixto homogéneo ya que no existe segregación de fases.



4.8.2.2 Patrón de difracción, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (80% -20%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(IV)-CA.

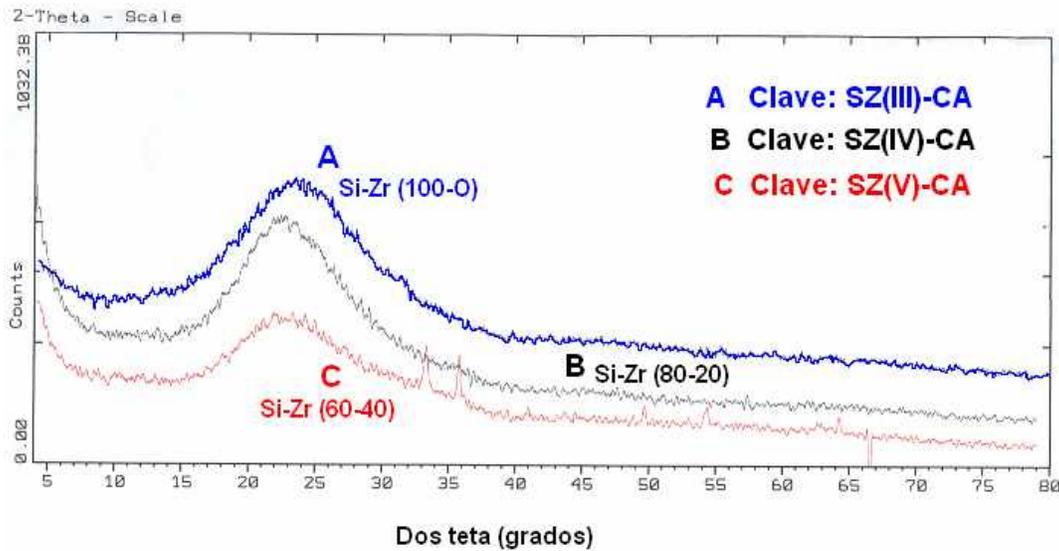
Para el caso del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con un contenido en sílice de 60% en peso de  $\text{SiO}_2$  y 40% en peso de  $\text{ZrO}_2$  (con clave SZ(IV)-CA) encontramos nuevamente el pico característico de la sílice amorfa, pero además se observan dos picos importantes a  $2\theta \sim 33^\circ$  y  $2\theta \sim 37^\circ$  aproximadamente, tal y como se muestra en la Fig. 4.8.2.3.



4.8.2.3 Patrón de difracción, para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (60% -40%) con cloruro como precursor de ZrO<sub>2</sub>, clave SZ(V)-CA.

El óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con un contenido de ZrO<sub>2</sub> de 40% en peso, presenta dos picos principales característicos de la circonia, por lo que probablemente, exista segregación de fases en este óxido mixto, debido a la alta concentración de circonia en la muestra.

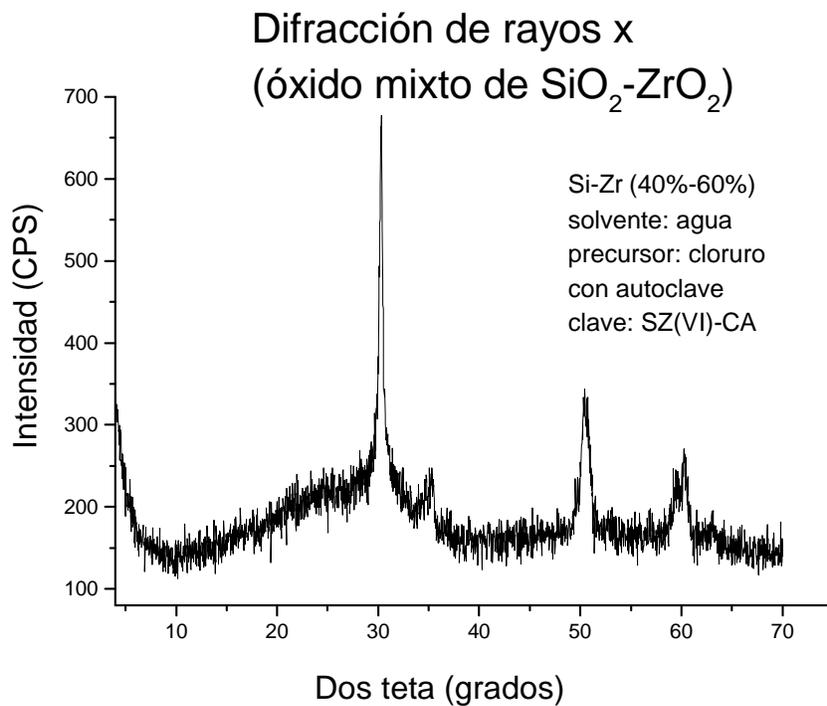
Para lograr una comparación más fina de los patrones de difracción de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en donde se modifica la relación  $\frac{Si}{Zr}$ , se presenta la Fig. 4.8.2.4, en la cual se puede observar que cuando se incrementa el contenido de ZrO<sub>2</sub> hasta un 40% en peso, aparecen dos picos característicos de la circonia que anteriormente no estaban presentes en las muestras ricas en sílice.



4.8.2.4 Superposición de los patrones de difracción, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con un contenido de  $\text{SiO}_2$  mayor al 60% y con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ .

Para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  que son ricos en sílice, con claves de síntesis: SZ(III)-CA hasta SZ(IV), presentan principalmente patrones de difracción correspondiente a una sílice amorfa, tal como se muestra en la Fig. 4.8.2.4, en donde se establece una reflexión que corresponde a la sílice, el máximo de esta reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), no sucede lo mismo cuando el contenido de circonia es incrementado hasta un 40% en peso, los dos picos que ahora se presentan en el óxido mixto con clave SZ(V)-CA, corresponden al óxido de circonia o baddeleyita en donde se tiene una fase monoclinica de la circonia.

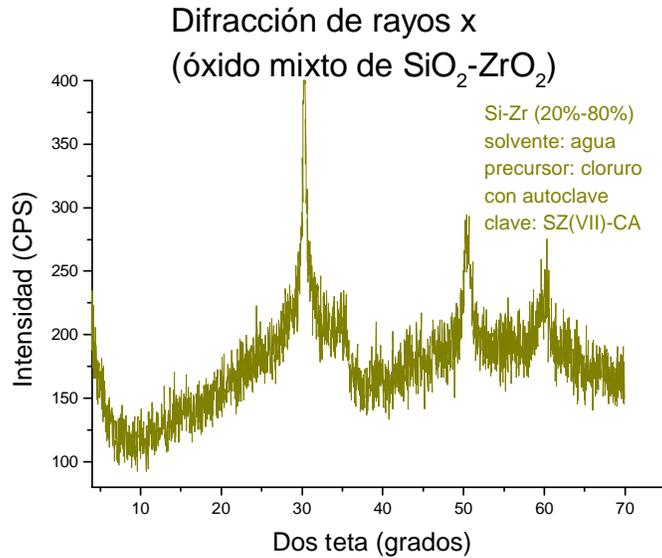
Los patrones de difracción para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  cuando son ricos en circonia (mayores o igual a 60% en peso), se presentan a continuación. Primeramente se analiza el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con un 40% en peso de  $\text{SiO}_2$  y un 60% en peso de  $\text{ZrO}_2$ , con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y el cual fue introducido a la autoclave por 24 horas con clave SZ(VI)-CA, el cual proporciona un patrón de difracción completamente diferente a los obtenidos en los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ricos en sílice, tal como se ilustra en la Fig. 4.8.2.5.



4.8.2.5 Patrón de difracción, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (40% -60%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(VI)-CA.

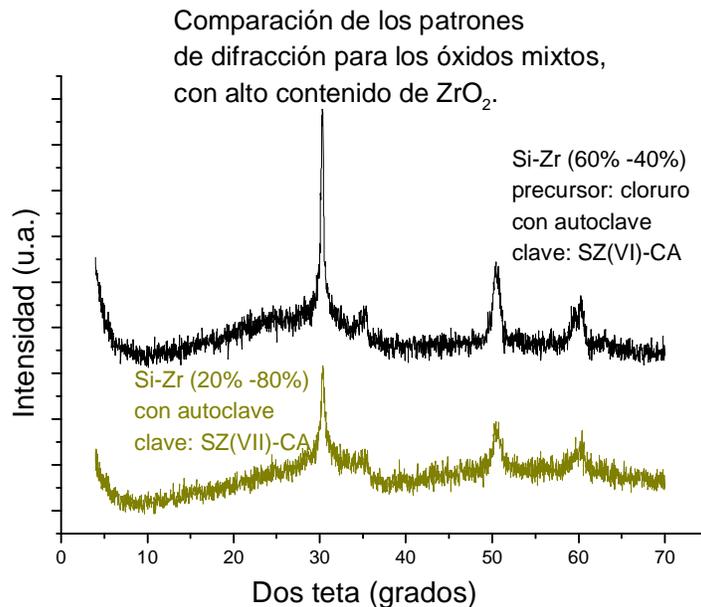
La desaparición del pico de la sílice amorfa es notable, así como la aparición de nuevos picos, los cuales definen que se tiene circonia cristalina, los picos característicos se presentan a valores de  $2\theta\text{-}30^\circ$  así como  $2\theta\text{-}50^\circ$  y a  $2\theta\text{-}60^\circ$  que corresponden al óxido de circonio o baddeleyita, con valores de las distancias interplanares de  $d = 2.9407 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.8089 \text{ \AA}$ ,  $d = 1.5468 \text{ \AA}$  respectivamente.

Para el caso de la muestra de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(VII)-CA que corresponde al óxido mixto con mayor contenido de  $\text{ZrO}_2$  (80% en peso), el patrón de difracción es mostrado en la Fig. 4.8.2.6, en la cual se puede observar la desaparición completa del pico que caracteriza a la sílice amorfa, y la aparición de picos fuertemente establecidos y que son característicos de la cristalización de la circonia.



4.8.2.6 Patrón de difracción, para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (20% -80%) con cloruro como precursor de ZrO<sub>2</sub>, clave SZ(VII)-CA.

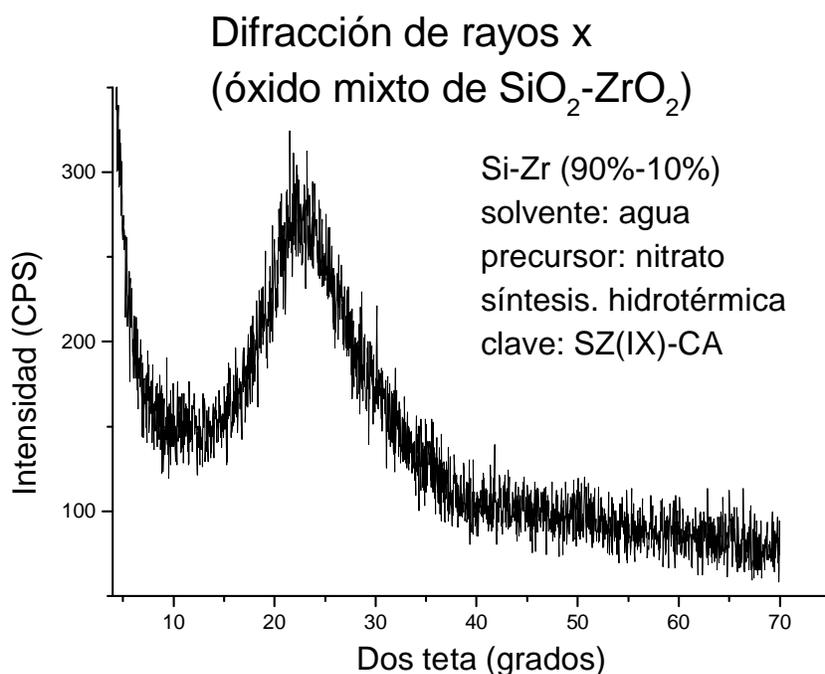
En la Fig.4.8.2.7 se presentan los resultados de rayos x para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> que contienen un alto contenido de ZrO<sub>2</sub> (mayor del 60% en peso), observándose los picos característicos de la cristalización de la circonia, tales picos corresponden al óxido de circonio o baddeleyita.



4.8.2.4 Superposición de los patrones de difracción, para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con un contenido de ZrO<sub>2</sub> mayor al 60% y con cloruro como precursor de ZrO<sub>2</sub>.

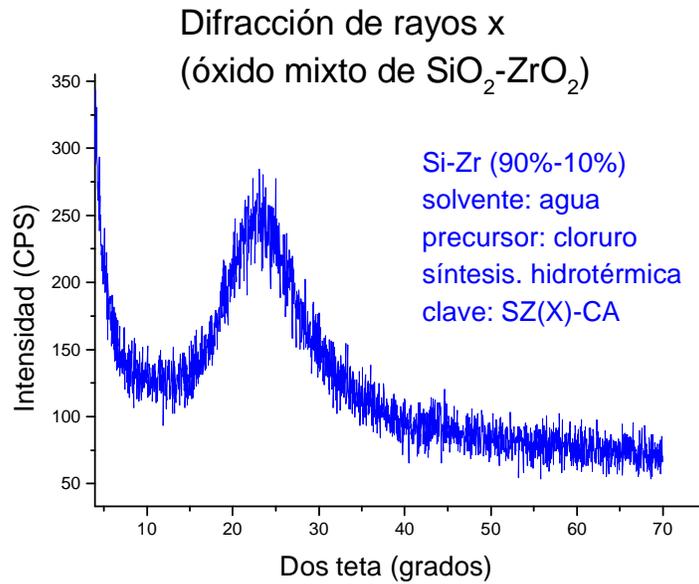
#### 4.8.3 Efecto de realizar una síntesis hidrotérmica en los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, con autoclave.

Para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en donde se utiliza nitrato como precursor de ZrO<sub>2</sub> y la fracción del gel es sumergida dentro de la autoclave (con clave SZ(IX)), se encuentra que el patrón de difracción para este óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> es similar al patrón del óxido de silicio puro, observándose un pico de reflexión que corresponde exclusivamente a la sílice, tal reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), y corresponde a una sílice amorfa, como se muestra en la Fig. 4.8.3.1.

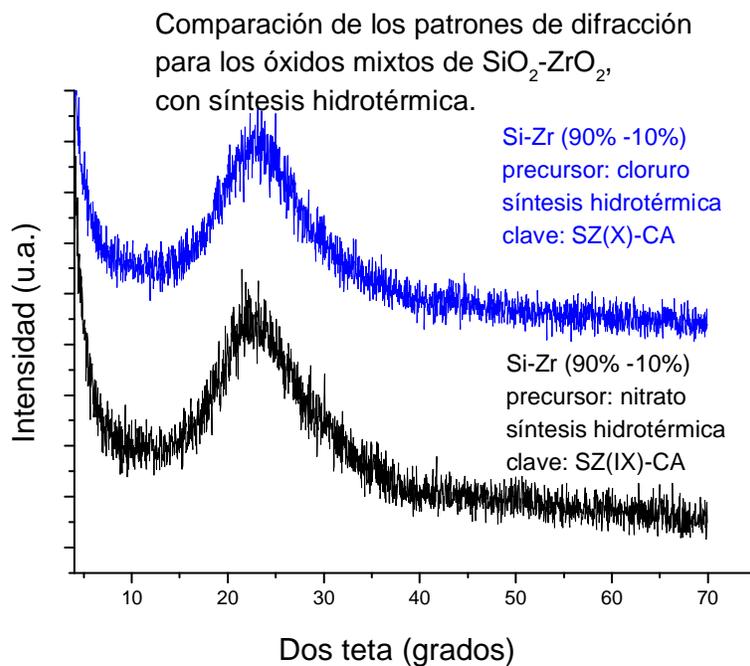


4.8.3.1 Patrón de difracción, para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y nitrato como precursor de ZrO<sub>2</sub>, clave SZ(IX)-CA.

Para el caso del óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> se utiliza cloruro de circonilo, la fracción del gel que es sumergida dentro de la autoclave (con clave SZ(X)), La Fig.4.8.3.2, muestra un patrón de difracción que nuevamente corresponde a un material amorfo. El pico de reflexión aparece aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), y corresponde a una sílice amorfa, por lo cual cuando el contenido de ZrO<sub>2</sub> es tan bajo, no puede ser detectado por difracción de rayos x, dando como resultado preliminar la obtención de un óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> homogéneamente mezclado.



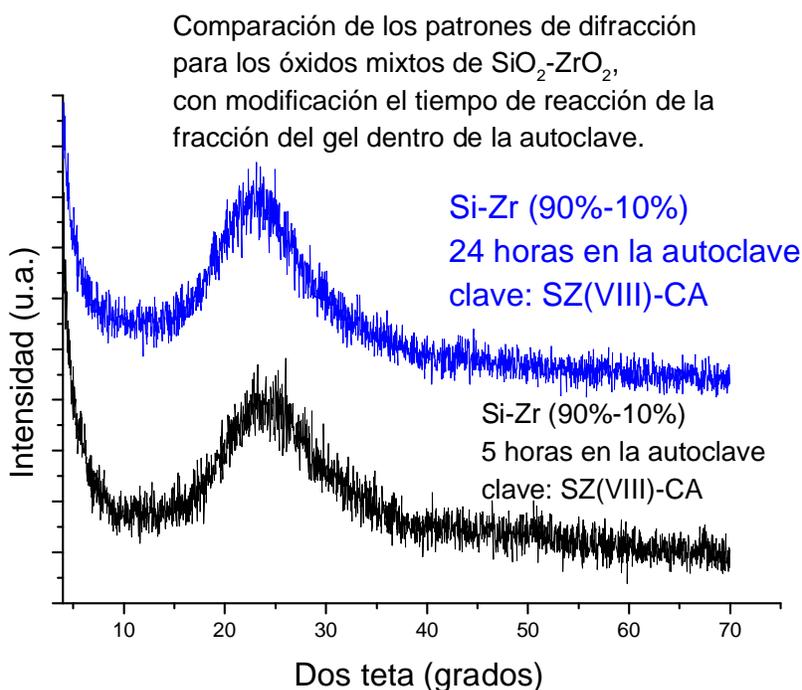
4.8.3.2 Patrón de difracción, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(X)-CA. En la Fig. 4.8.3.3 se presentan ambos patrones de difracción para las muestras en donde el contenido de  $\text{ZrO}_2$  es del 10%, y se obtiene un material amorfo, lo cual se puede interpretar como la obtención de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  homogéneos.



4.8.2.4 Superposición de los patrones de difracción, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) realizados mediante síntesis hidrotérmica dentro de la autoclave.

#### 4.8.4 Efecto del tiempo de reacción sobre la fracción del gel dentro de la autoclave.

Para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$ – 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y permaneciendo 24 horas en el autoclave con clave. SZ(II)-CA, se obtiene un pico de reflexión que corresponde exclusivamente a la sílice, tal reflexión ocurre aproximadamente a  $2\theta \sim 22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), y corresponde a una sílice amorfa, de igual manera para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% en peso de  $\text{SiO}_2$ – 10% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ) con cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y permaneciendo cinco horas en el autoclave con clave. SZ(XIV)-CA, se obtiene una reflexión que corresponde exclusivamente a la sílice, a un valor de  $2\theta$  de aproximadamente  $22^\circ$  ( $d = 3.9\text{\AA}$ ), tal como se muestra en la Fig. 4.8.4.



4.8.4 Superposición de los patrones de difracción, para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con dos diferentes tiempos de reacción dentro de la autoclave.

En este caso el tiempo que permanece la fracción del gel dentro de la autoclave no tiene ninguna influencia en el patrón de difracción del óxido mixto, por lo que la segregación de fases se debe principalmente al contenido de  $\text{ZrO}_2$  en el óxido mixto.

#### **4.9 PROPIEDADES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, OBTENIDOS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

De las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en inglés) <sup>29</sup>Si NMR proporciona una mayor cantidad de información a detalle de las especies de silicatos que pueden existir en soluciones además de proporcionar información de otros componentes presentes en la mezcla, además de su práctica relevancia para materiales porosos.

Para simplificar la notación de las diferentes especies de silicatos que pueden estar presentes en solución, se utiliza una notación abreviada. El número de unidades Q es directamente atribuido a las especies bajo consideración y es indicado por un superíndice

##### **4.9.1 Efecto de la modificación del precursor de ZrO<sub>2</sub>.**

Al observar la Fig. notamos que en el óxido mixto con clave SZ(I)-CA (90% en peso de SiO<sub>2</sub> y 10% en peso de ZrO<sub>2</sub> con agua como solvente de síntesis y nitrato como precursor de ZrO<sub>2</sub>) el cual proviene de la síntesis primaria, presenta principalmente unidades Q<sup>4</sup> debido a la localización del pico principal correspondiente a un valor en el intervalo de [-92 ppp a 110 ppp], por lo que pueden ser referidos a estructuras con la coordinación Q<sup>4</sup> que representa un tetraedro SiO<sub>4</sub> el cual está rodeado por cuatro tetraedros de SiO<sub>4</sub>, aunque también se presentan estructuras Q<sup>3</sup> las cuales aparecen en forma de un pico débil en la Fig. 4.9.1(a) y este tipo de estructuras están asociadas como defectos de estructura en la superficie de materiales porosos

### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

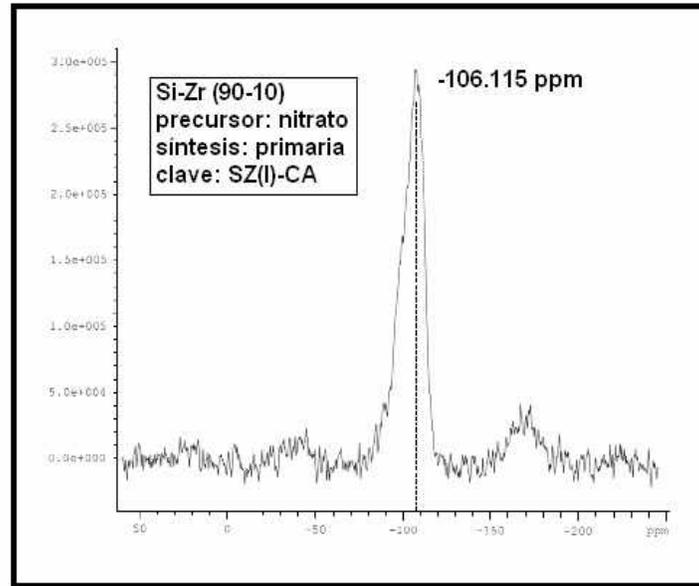


Fig. 4.9.1(a)  $^{29}\text{Si}$  RMN, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis primaria y nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(I)-CA.

El óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(II)-CA en el que se utiliza cloruro de circonilo como precursor de  $\text{ZrO}_2$  en lugar de nitrato, presenta nuevamente defectos de estructura atribuidos a pequeñas modificaciones del pico característico a unidades  $\text{Q}^4$ , como se presenta en la Fig. 4.9.1(b).

### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

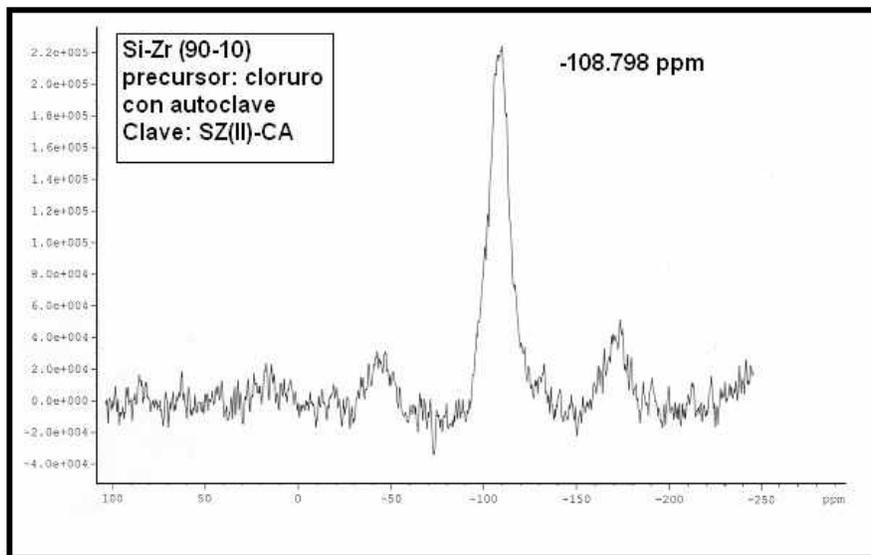


Fig. 4.9.1(b)  $^{29}\text{Si}$  RMN, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(II)-CA.

$^{29}\text{Si}$  MAS NMR provee evidencia de la existencia de enlaces Si-O-Zr en la muestra de sílice – circonia (90-10) precursor nitrato y con síntesis primaria. Al analizar los resultados obtenidos por difracción de rayos X nos hace sugerir que a contenidos altos de circonia la separación de fases ocurre y que los ambientes de las muestras cambiaran a Si-O-Si o Zr-O-Zr.

#### 4.9.2 Efecto de la variación de la relación $\frac{\text{Si}}{\text{Zr}}$ , en las propiedades texturales de los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con autoclave.

Los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con un amplio intervalo de concentraciones de sílice-circonia y calcinadas a  $550^\circ\text{C}$  fueron caracterizadas por  $^{29}\text{Si}$  ángulo mágico del sping, resonancia magnética nuclear (MAS RMN por sus siglas en inglés). Uno de los principales problemas que presentan los óxidos mixtos en general son las fluctuaciones en densidad y composición, las cuales son debidas a la separación de fases.

Para los óxidos mixtos que son ricos en sílice, y en los que se utiliza cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y con presión autógena dentro del autoclave con claves de síntesis: SZ(III)-CA hasta SZ(V)-CA, presentan los resultados por resonancia magnética nuclear que a continuación se describen. Para el óxido de sílice pura, con clave SZ(II)-CA, se puede observar en la Fig. 4.9.2(a) el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR que muestra resonancias alrededor de -92; -110 ppm, los cuales son asignados a  $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$  o bien,  $\text{Q}^n$  rodeados con  $n = 2,3$  y 4 oxígenos por silicio..

#### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

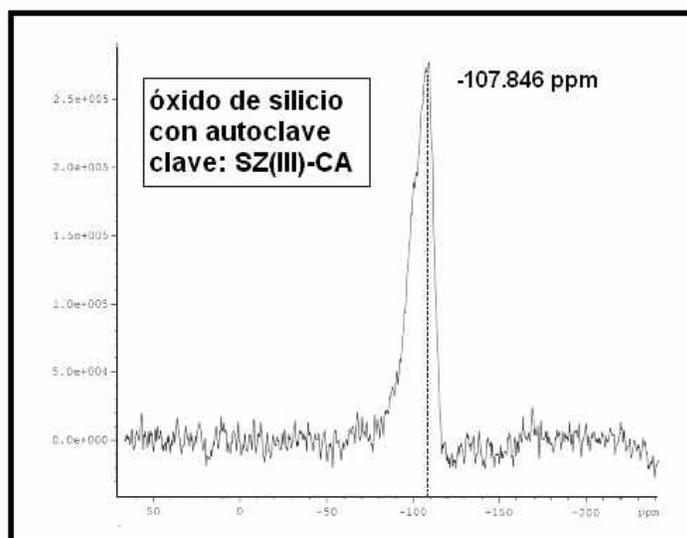


Fig. 4.9.2(a)  $^{29}\text{Si}$  RMN, para el óxido de silicio puro (100% de  $\text{SiO}_2$ ) con TEOS como precursor de  $\text{SiO}_2$ , clave SZ(III)-CA.

En la Fig. 4.9.2(a) se muestra la población de los diferentes  $Q^n$ . Observamos la aparición de unidades  $Q^4$ , los cuales no contienen grupos OH, lo cual concuerda con el resultado obtenido por la técnica de fisisorción de  $N_2$  ya que las estructuras de materiales porosos consisten principalmente de la coordinación  $Q^4$ . La coordinación  $Q^4$  representa un tetraedro  $SiO_4$  el cual está rodeado por cuatro tetraedros. Únicamente la coordinación 4 de especies de silicio existe en el óxido de silicio puro, debido a la ausencia de resonancias en campos magnéticos más altos que -200 ppm.

Para el óxido mixto de  $SiO_2-ZrO_2$  con clave SZ(IV)-CA (80% en peso de  $SiO_2$ -20% en peso de  $ZrO_2$ , con cloruro como precursor de  $ZrO_2$  y agua como solvente de síntesis) tenemos que el pico atribuido a unidades  $Q^4$  es distorsionado por lo probablemente existan defectos en la estructura, como se muestra en la Fig. 4.9.2(b).

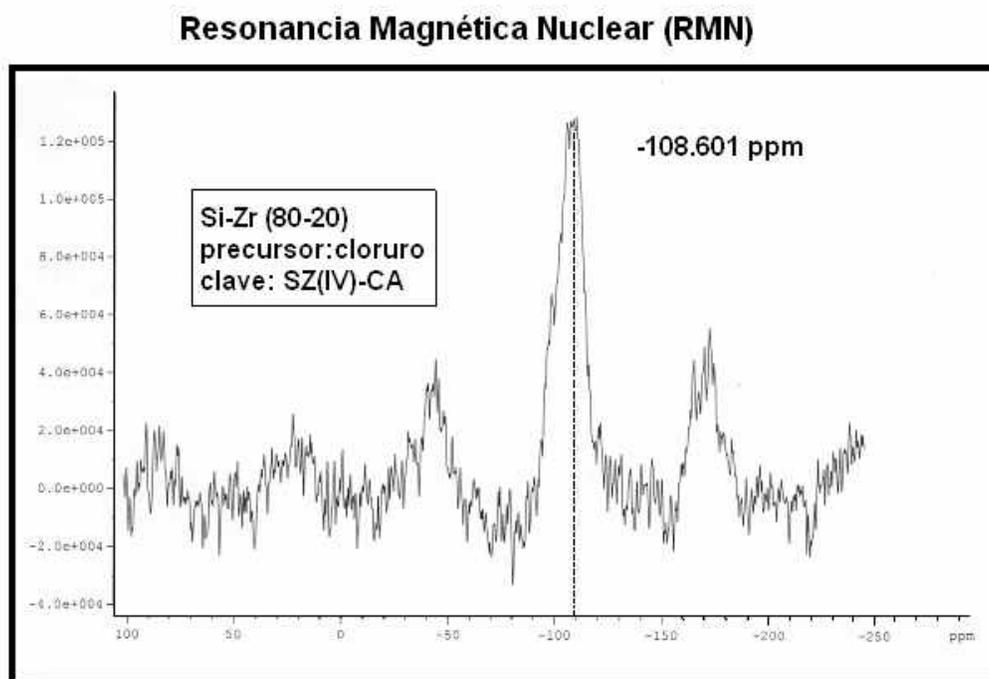


Fig. 4.9.2(b)  $^{29}Si$  RMN, para el óxido mixto de  $SiO_2-ZrO_2$  (80% -20%) con cloruro como precursor de  $ZrO_2$ , clave SZ(IV)-CA.

Cuando el contenido de circonia se incrementa la segregación de fases para la sílice amorfa ocurre, junto con la precipitación de nanocristales de circonia. La segregación de fase puede ser detectada siguiendo el grado de homocondensación (Si-O-Si o Zr-O-Zr), el cual ocurre a expensas de la heterocondensación.(Si-O-Zr)

Mientras que para los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  que tienen un alto contenido de  $\text{ZrO}_2$ , es decir, el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(VI)-CA (40% en peso de  $\text{SiO}_2$  - 60% en peso de  $\text{ZrO}_2$ ), con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y agua como solvente de síntesis) y el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(VII)-CA, la resonancia magnética nuclear no proporciona una evidencia tan clara como la que se obtuvo con la difracción de rayos x, acerca de los nuevos enlaces de Zr-O-Zr que se están formando, aunque por la deformación del pico principal que corresponde a unidades  $Q^4$  (ver Fig. 4.9.1(c)) se puede inferir que esto realmente está sucediendo.

#### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

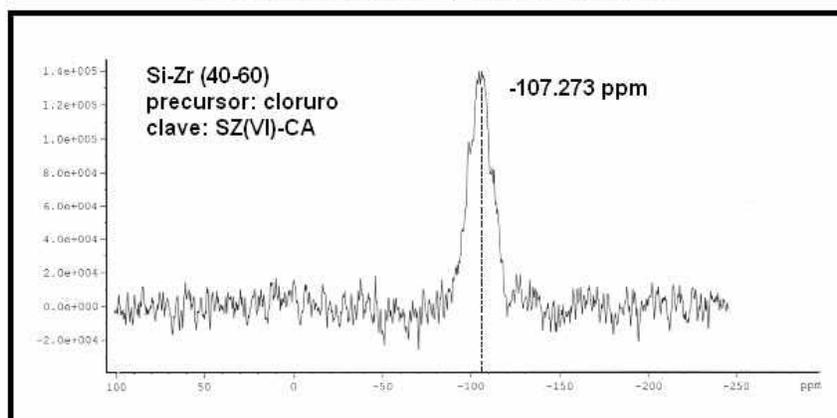


Fig. 4.9.2(c)  $^{29}\text{Si}$  RMN, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (40% -60%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(VI)-CA.

Por lo que se puede establecer como hipótesis que el incremento en el contenido de circonia ocasiona un incremento en el grado de homocondensación es decir se tienen enlaces del tipo: Si-O-Si y Zr-O-Zr y simultáneamente la reducción en el grado de heterocondensación es decir los enlaces de tipo Si-O-Zr.

#### Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

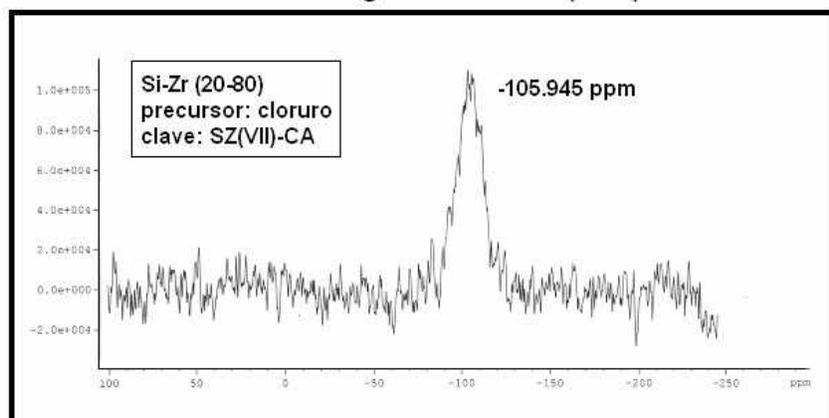


Fig. 4.9.2(d)  $^{29}\text{Si}$  RMN, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (20% -80%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(VII)-CA.

La población  $Q^4$  incrementa con el incremento del contenido en circonia como se muestra en la Fig. 4.9.2(d), este incremento en  $Q^4$  puede indicar una progresiva separación de fases entre la región rica en sílice y la región rica en circonia. Los resultados en difracción de rayos x ratifican esta hipótesis ya que elevados contenidos de circonia (arriba del 60% ) se produce la separación de fases. Además de que observando la Fig. 4.9.2(d) se tiene que en la muestra rica en circonia aparece una fuerte resonancia en  $Q^4$  y débil o casi nada en  $Q^2$ .

#### 4.9.3 Efecto de sintetizar los óxidos mixtos de $SiO_2 - ZrO_2$ mediante síntesis hidrotérmica

En la Fig. 4.9.3(a) se puede observar los resultados obtenidos por  $^{29}Si$  MAS NMR para el óxido mixto de  $SiO_2-ZrO_2$  con clave, SZ(IX)-CA (90% en peso de  $SiO_2 - 10\%$  en peso de  $ZrO_2$  con precursor cloruro y síntesis hidrotérmica) en la cual básicamente tenemos estructuras tipo  $Q^4$

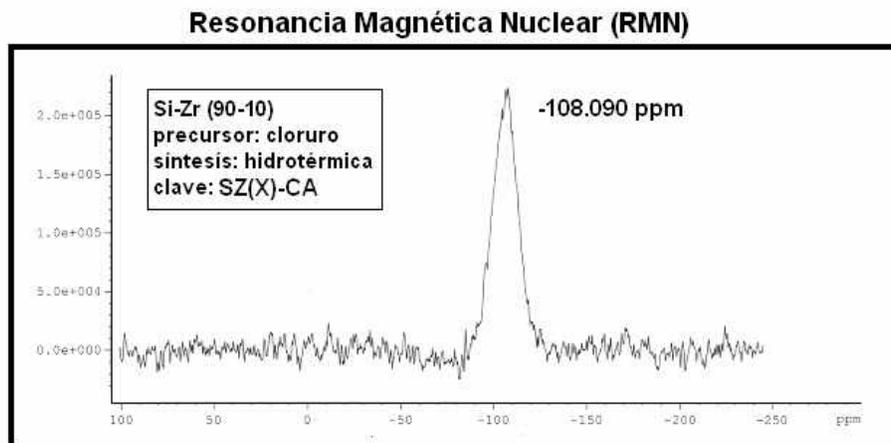


Fig. 4.9.3(a)  $^{29}Si$  RMN, para el óxido mixto de  $SiO_2-ZrO_2$  (90% -10%)  
Con síntesis hidrotérmica y con cloruro como precursor de  $ZrO_2$ , clave SZ(IX)-CA.

En este caso debido al bajo contenido de  $ZrO_2$ , el óxido mixto se comporta de manera semejante al óxido de silicio puro y por lo tanto, tenemos que ayudarnos de otras caracterizaciones complementarias para determinar si en realidad tenemos un óxido mixto amorfo.

Hasta ahora los resultados preliminares de difracción de rayos x y de resonancia magnética nuclear nos establecen que a contenidos por arriba de 40% en peso de  $ZrO_2$  existe segregación de fase en los óxidos mixtos de  $SiO_2-ZrO_2$ , pero habrá que estar seguros de que esto realmente sucediendo por lo que se propone caracterizar los óxidos mixtos por microscopía electrónica de transmisión, que es una técnica que en ocasiones permite un análisis más detallado.

## 4.10 ESTUDIO DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DIFERENCIAL

### 4.10.1 Efecto de la modificación del precursor de $\text{ZrO}_2$ .

Cuando se realiza el análisis térmico diferencial al óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  que proviene de la síntesis primaria, en el cual el precursor de circonia es nitrato (clave SZ(I)-CA), el resultado es mostrado en la Fig. 4.10.1.

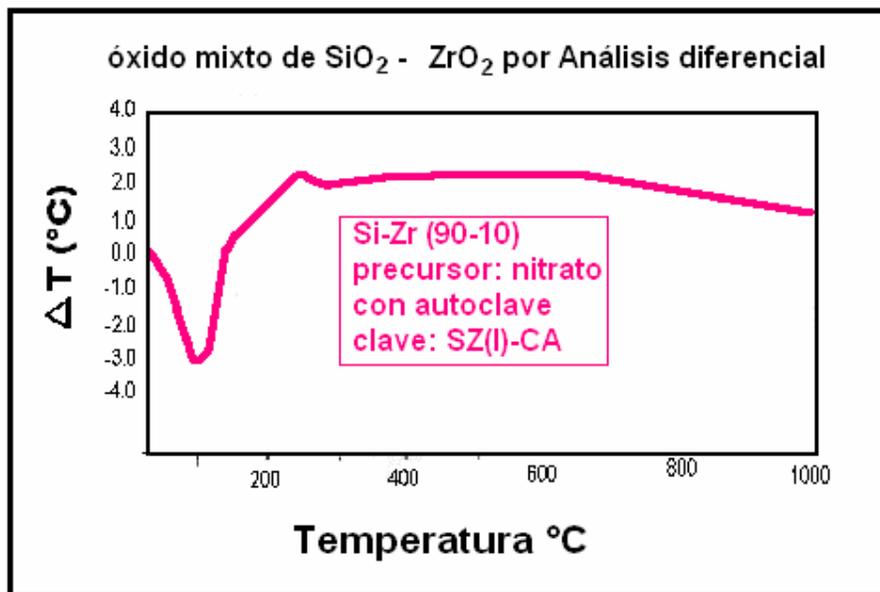


Fig. 4.10.1 Análisis térmico diferencial, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis primaria y nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(I)-CA.

El análisis térmico diferencial se lleva a cabo desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C, el pico que se observa aproximadamente a los 100°C, es un pico endotérmico y corresponde básicamente a la eliminación de agua y de solvente aún presente en el óxido mixto.

El pico presentado a los 100°C también puede deberse a la eliminación de agua débilmente entrelazada en el sólido, existe un segundo pico, por encima de los 200°C el cual puede ser atribuido a una combustión de los nitratos, provenientes del precursor de circonia.

En el intervalo posterior a los 400°C, no se presenta ningún otro pico que pueda ser indicio de alguna cristalización de la circonia o debida a una segregación de fases.

Cuando se realiza el análisis diferencial al óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , con cloruro como precursor de circonia y con clave SZ(II)-CA, se tiene un pico endotérmico cercano a los  $100^\circ\text{C}$ , tal como se muestra en la Fig. 4.10.2.

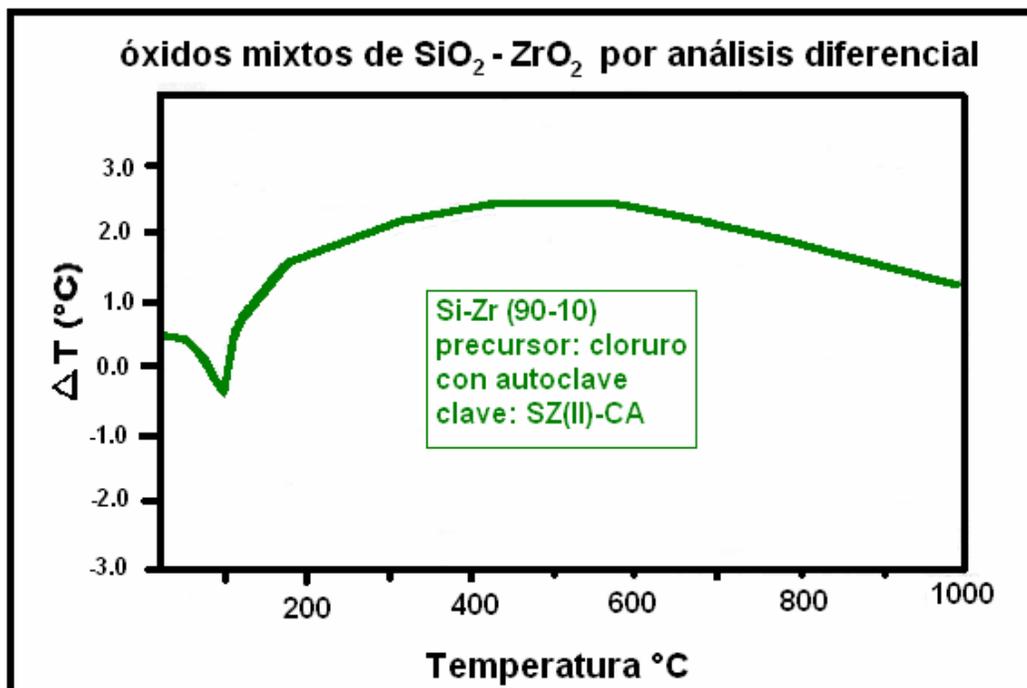


Fig. 4.10.2 Análisis térmico diferencial, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(II)-CA.

La eliminación de agua y el solvente es presentada en la Fig. . El óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con cloruro como precursor y que es introducido a la autoclave, no presenta el pico de combustión que se presenta en el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con nitrato como precursor de circonia.

En regiones más altas de temperatura (arriba de los  $400^\circ\text{C}$ ) no se observa segregación de fases, o alguna transformación cristalina.

#### 4.10.2 Efecto de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ , en los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con autoclave.

El pico que se presenta a los  $100^\circ\text{C}$  aproximadamente es atribuido a la evaporación de agua y solvente que aún contiene el óxido puro de silicio.

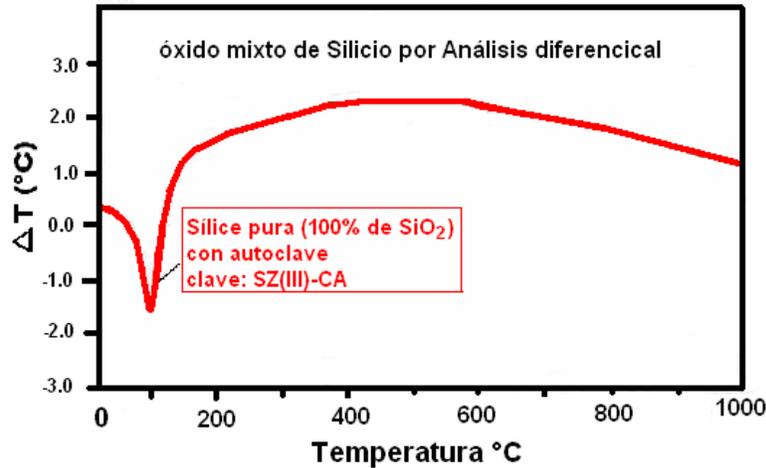


Fig. 4.10.2.1 Análisis térmico diferencial, para el óxido de silicio puro (100% de  $\text{SiO}_2$ ) con TEOS como precursor de  $\text{SiO}_2$ , clave SZ(III)-CA.

En la Fig. 4.10.2.1, se muestra solamente un pico endotérmico y posteriormente a temperaturas más elevadas no se observa ningún otro pico, lo cual es de esperarse ya que en el óxido mixto de silicio puro no se presenta segregación de fases. Para el óxido en donde se incrementa el contenido de circonia hasta el 40% de circonia, con clave SZ(V)-CA y en el cual se tiene todavía un óxido mixto en la región de mesoporos, el análisis térmico diferencial muestra un pico endotérmico alrededor de los 100°C.

Posteriormente a temperaturas más altas no se observa ningún otro pico, lo cual es indicativo de que no hay segregación de fases y no hay formación de ninguna de las fases cristalinas correspondientes a la circonia.

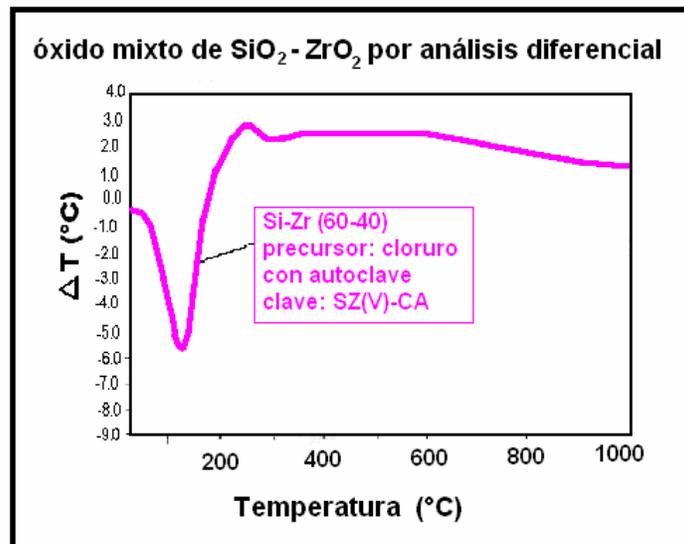


Fig. 4.10.2.2 Análisis térmico diferencial, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (60% -40%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(V)-CA.

Cuando se realiza el análisis térmico diferencial en el óxido de circonia pura, se observa en la Fig. 4.10.2.3, el pico característico de cristalización de la circonia.

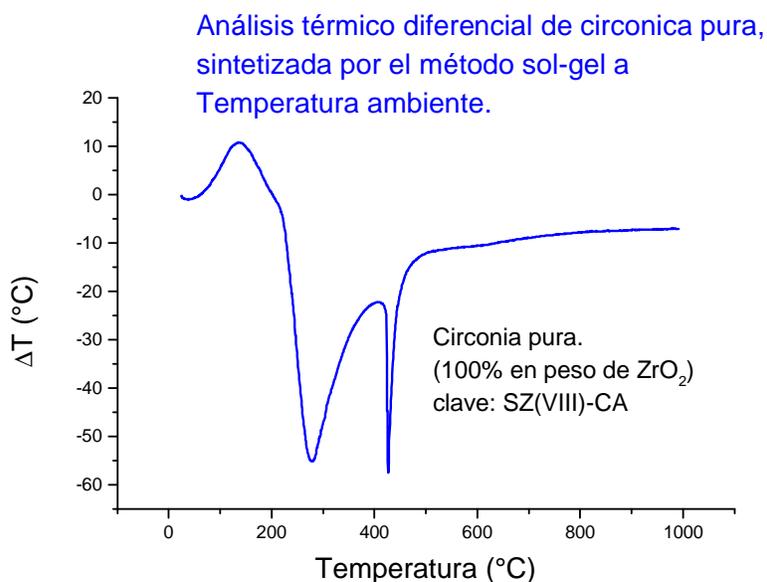


Fig. 4.10.2.3 Análisis térmico diferencial, para el óxido de circonio puro (100% de  $ZrO_2$ ) con clave SZ(VIII)-CA.

En el caso del óxido de circonio puro el análisis termogravimétrico presentado en la Fig. 4.10.2.4, proporciona la grafica de perdida de peso (en mg) conforme se incrementa la temperatura.

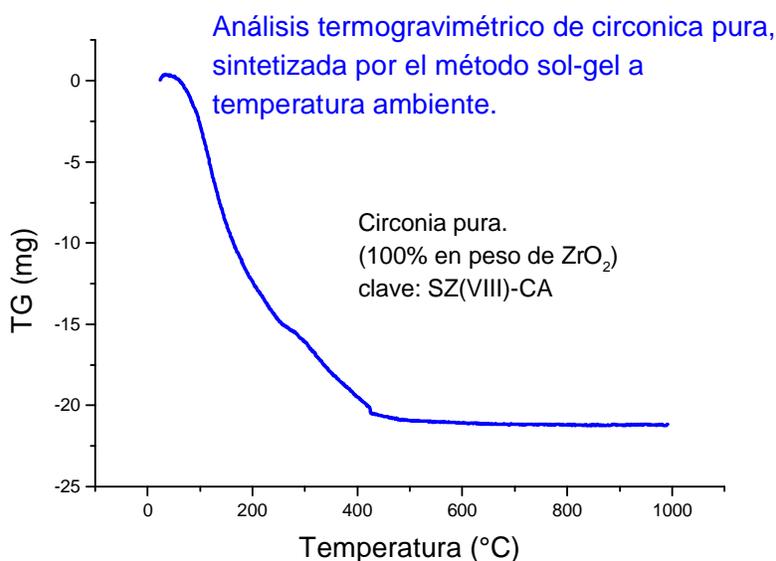


Fig. 4.10.2.4 Análisis termogravimétrico, para el óxido de silicio puro (100% de  $ZrO_2$ ), clave SZ(VIII)-CA.

La temperatura del análisis se incrementa desde la temperatura ambiente hasta los 1000°C, en todo este intervalo de temperaturas, se observa una pérdida de peso muy evidente tal y como se observa en la Fig. 4.10.2.4 lo cual puede establecerse mediante la inclinación de la pendiente, que se obtiene cuando se realiza la gráfica de pérdida de peso contra temperatura.

A una temperatura un poco más elevada de los 400°C se observa otro cambio en la pendiente, el cual está directamente relacionado con el gráfico de análisis térmico diferencial y que describe una cristalización de la circonia.

#### 4.10.3 Efecto de sintetizar los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ mediante síntesis hidrotérmica

En el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90%-10%) con nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$  que proviene de síntesis hidrotérmica con clave SZ(IX)-CA, presenta un pico característico de evaporación de agua y de la eliminación del solvente remanente, tal como se muestra en la Fig. 4.10.3, cuando la temperatura es superior a los 200°C y hasta llegar a los 1000°C no se presentan ningún otro pico que indique que exista ninguna transición de fase.

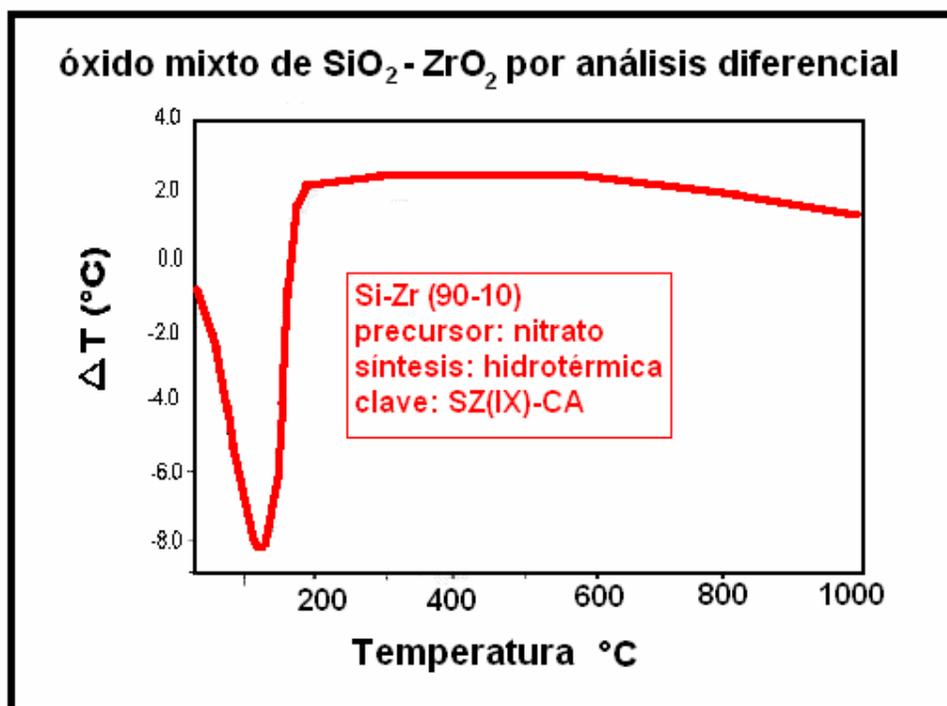


Fig. 4.10.3.1 Análisis térmico diferencial, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(IX)-CA.

En la Fig. 4.10.3.1 se muestra una desviación de la línea base la cual ha sido característica para estos óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , en este óxido mixto el resultado del comportamiento en el análisis térmico diferencial, es similar que para el óxido de silicio puro.

Mientras que para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$  y que es obtenido por síntesis hidrotérmica (clave SZ(X)-CA) se observa el pico característico de la eliminación de agua y del solvente que aún está presente en el óxido mixto.

La desviación de la línea base para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con cloruro como precursor y con clave SZ(X)-CA es más evidente que para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  en donde nitrato es el precursor de  $\text{ZrO}_2$ .

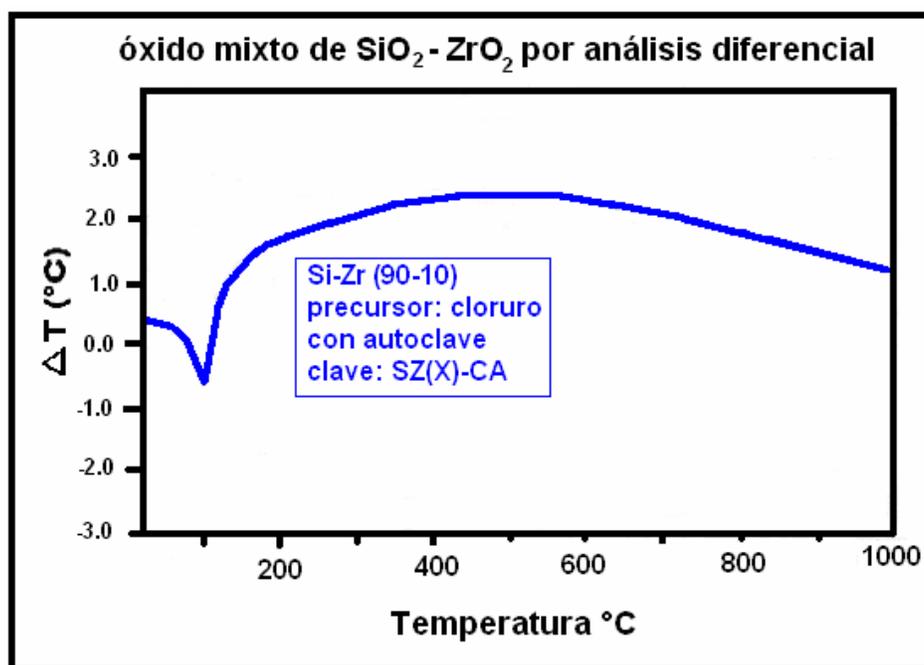


Fig. 4.10.3.2 Análisis térmico diferencial, para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(X)-CA.

No existe transición de fases, para los óxidos mixtos, que provienen de la síntesis hidrotérmica, y solamente se presenta el pico correspondiente a la evaporación de agua y a valores de temperatura más altas que la temperatura donde se presenta el pico de evaporación de agua, no se presenta ningún otro pico.

#### **4.11 ACIDEZ DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ CON AUTOCLAVE.**

Los modelos como el de Tanabe y col. [45] asocian sitios ácidos con unidades de estructuras “hetero” estructuras (Si-O-M) en óxidos mixtos.

El modelo consiste en cambios locales en un matriz del óxido, el cual ocurre sobre la introducción de un segundo óxido. Los cationes del óxido dopante mantiene su coordinación original, pero los aniones (oxígenos) adoptan el número de coordinación del óxido anfitrión, esto puede conducir a un desbalance de cargas lo cual nos lleva a definir:

- ✓ Acidez tipo Lewis: cuando el exceso de carga es positiva
- ✓ Acidez tipo Bronsted cuando el exceso de carga es negativa.

##### **4.11.1 Efecto de variar el precursor de $\text{ZrO}_2$ , en los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (90% – 10 % en peso), con autoclave.**

Para el caso de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , acidez tipo Bronsted es predicha cuando los óxidos mixtos contienen en su mayoría  $\text{SiO}_2$ . Y acidez tipo Lewis cuando los óxidos mixtos contienen en su mayoría más circonia.

Cuando los óxidos mixtos de sílice – circonia (90-10) con precursor nitrato son introducidos al autoclave y la presión que se genera es autógena, entonces se producen materiales que presentan acidez tipo Bronsted y acidez tipo Lewis, esto puede ser observado en la Fig. 4.11.1.1.

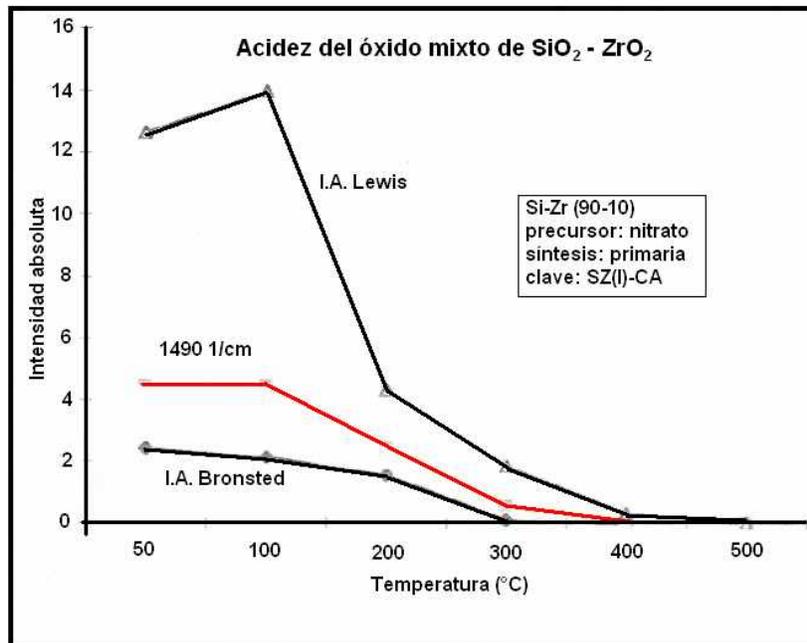


Fig. 4.11.1.1 Intensidad de acidez para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis primaria y nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(I)-CA.

El óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con nitrato como precursor de circonia y el cual es obtenido por la síntesis primaria con clave SZ(I)-CA, presenta acidez tipo Lewis primordialmente, aunque también se presenta acidez tipo Bronsted, tal y como se muestra en la Fig. 4.11.1.2.

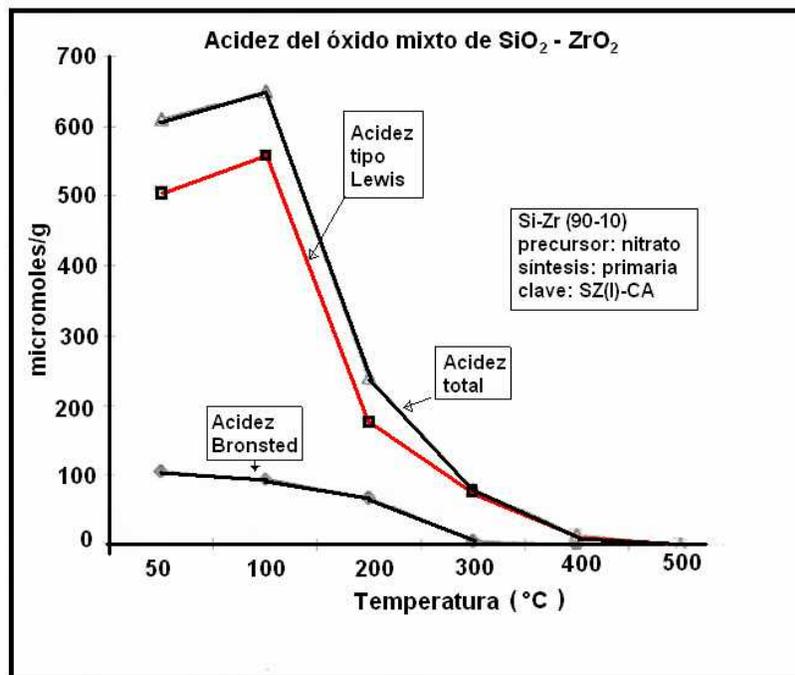


Fig. 4.11.1.2 Tipo de acidez para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis primaria y nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(I)-CA.

La aparición de sitios Bronsted en estos óxidos mixtos, está relacionado con la existencia de silanos en vecindad con el circonio, es decir, los sitios ácidos tipo Bronsted están relacionados con un enlace más o menos covalente de Si- O (debido a la presencia de un Zr vecino) por lo que se tiene entonces Si-OH-Zr. La carga del catión de Zr incrementa, y es determinante sobre la acidez total de los óxidos mixtos.

La fuerza ácida del óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con precursor con nitrato y con clave SZ(I)-CA puede ser establecida cuando se observa la Fig. 4.11.1.3, cuando la temperatura se ve incrementada se observa que los picos correspondientes al tipo de acidez (tanto acidez tipo Lewis como acidez tipo Bronsted) comienzan a disminuir hasta que a los 400°C aproximadamente ya no se tienen picos evidentes, por lo que este óxido mixto presenta una acidez débil.

Los dos picos principales observados en la Fig. 4.11.1.3 corresponden a la acidez tipo Lewis y a la acidez tipo Bronsted, los cuales se observa corresponden a sitios ácidos débiles ya que a temperaturas elevadas tales picos disminuyen notablemente.

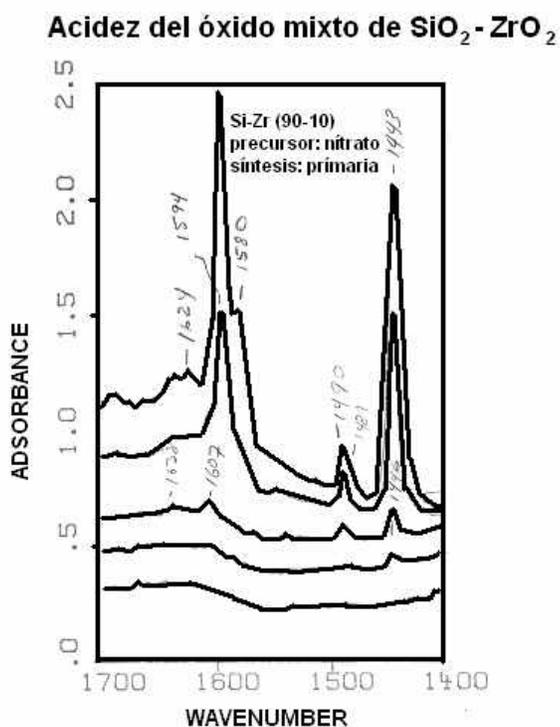


Fig. 4.11.1.3 Fuerza ácida para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90% -10%) con síntesis primaria y nitrato como precursor de ZrO<sub>2</sub>, clave SZ(I)-CA.

Para éstos sólidos el modelo de Kung es el más apropiado al ser comparado con el método de Tanabe, para describir la acidez de los óxidos de sílice – circonia (90-10) con

precursor nitrato y utilizando la síntesis primaria. La densidad de sitios ácidos de los óxidos mixtos de sílice- circonia con precursor nitrato y síntesis primaria nos da como resultado un aerogel que es homogéneamente mezclado. Una posible explicación para la acidez que presenta el óxido mixto con clave SZ(I)-CA puede establecerse en términos del modelo de Kung, en donde la acidez puede ser generada por diferencias en el potencial electroestático lo cual ocurre para un catión A en una matriz  $\text{BO}_2$ .

En el caso de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ . La acidez resultante es una mezcla química que depende únicamente de las diferencias en ionicidad o covalencia de los óxidos puros. En este caso  $\text{ZrO}_2$  es más iónico, entonces se espera acidez tipo Lewis cuando un catión de Zr es incorporado en una matriz más covalente de  $\text{SiO}_2$ . El comportamiento de la acidez como función del contenido de circonia sugiere que los sitios ácidos son creados por la incorporación de circonio en la estructura de la sílice, formando probablemente enlaces Si-O-Zr. El número de sitios ácidos debería incrementarse conforme se incrementa el contenido de circonia.

#### 4.11.2 Efecto de realizar una síntesis hidrotérmica en la obtención de los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (90% – 10 % en peso), con autoclave.

El resultado obtenido por análisis térmico diferencial para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  obtenido por síntesis hidrotérmica con clave SZ(IX)-CA revela intensidad debida a acidez tipo Lewis, principalmente, tal como lo muestra la Fig. .

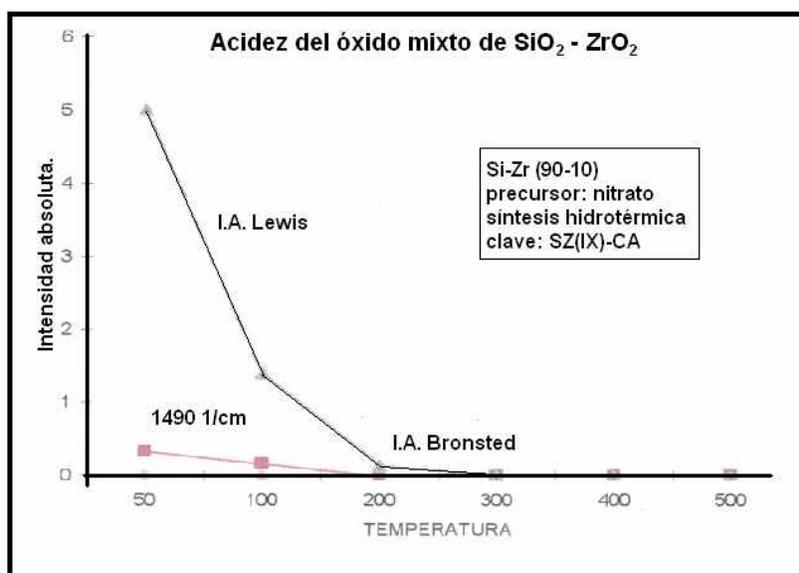


Fig. 4.11.2.1 Intensidad de acidez para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(IX)-CA.

La Fig. 4.11.2.1 muestra la acidez del óxido mixto de sílice- circonia (90-10) precursor nitrato y con condiciones hidrotérmicas (clave SZ(IX)-CA), en la cual se observa solamente acidez tipo Lewis, y no se tiene acidez tipo Bronsted.

Se observa notable diferencia entre este óxido mixto con clave SZ(I)-CA y el óxido mixto con clave SZ(IX)-CA, en el primer óxido mixto se tiene además de acidez tipo Lewis, acidez tipo Bronsted, mientras que para el segundo óxido mixto se observa únicamente acidez tipo Bronsted, por lo cual las condiciones dentro de la autoclave tienen inferencia directa en las propiedades de acidez de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

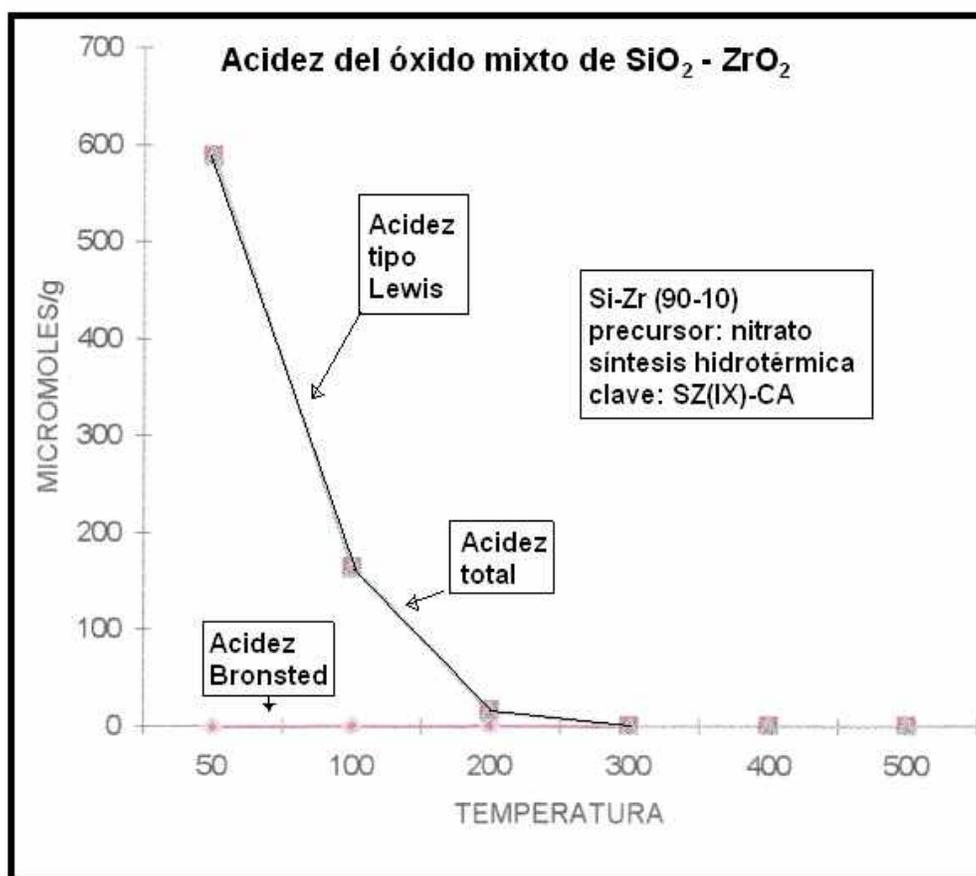


Fig. 4.11.2.2 Tipo de acidez para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , clave SZ(IX)-CA.

Para el caso del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con cloruro como precursor de circonia y obtenido por síntesis hidrotérmica (con clave SZ(X)-CA) se obtiene solamente intensidades para el caso de acidez tipo Lewis, esto se muestra en la Fig. 4.11.2.3.

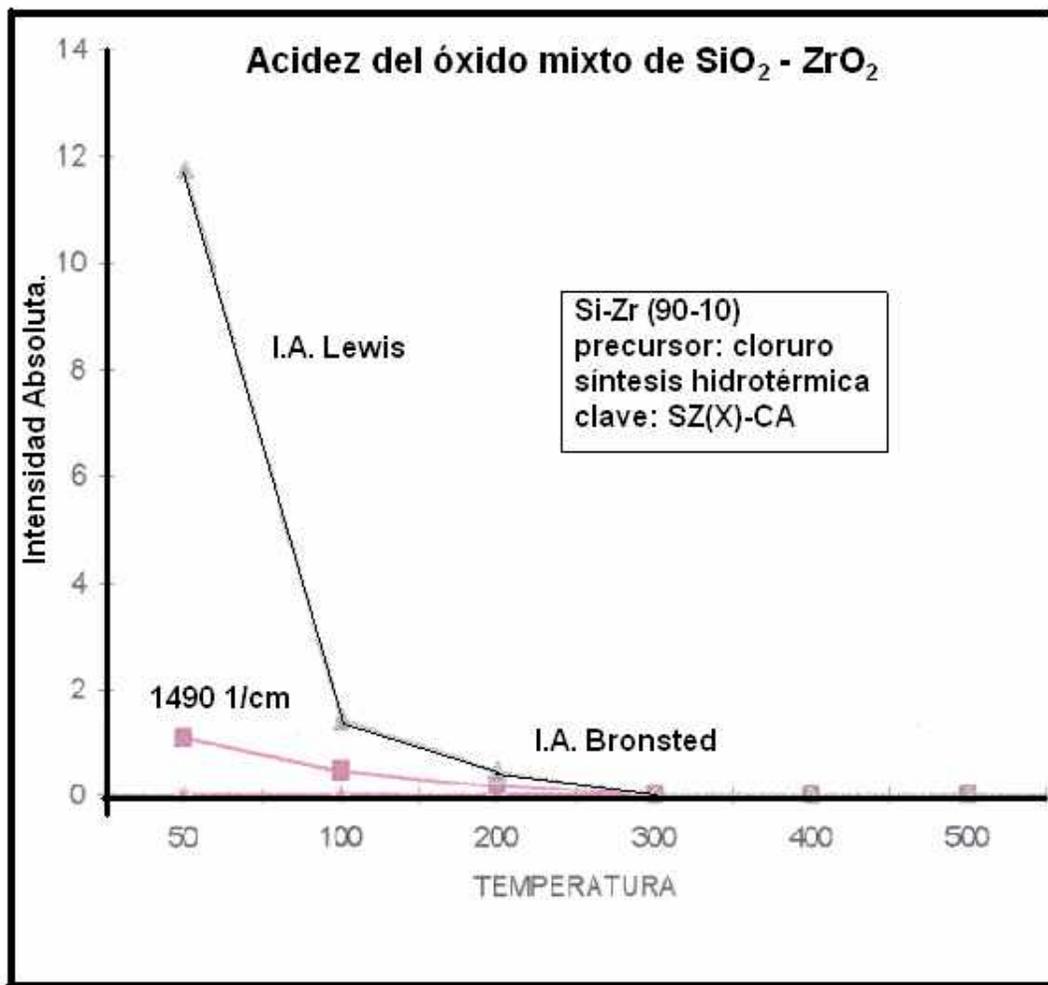


Fig. 4.11.2.3 Intensidad de acidez para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y cloruro como precursor de ZrO<sub>2</sub>, clave SZ(X)-CA.

En lo correspondiente al tipo de acidez en el óxido mixto con clave SZ(X)-CA se puede observar en la Fig. 4.11.2.4, que la acidez total es atribuida a una acidez tipo Lewis, mientras que este óxido mixto no presenta acidez tipo Bronsted.

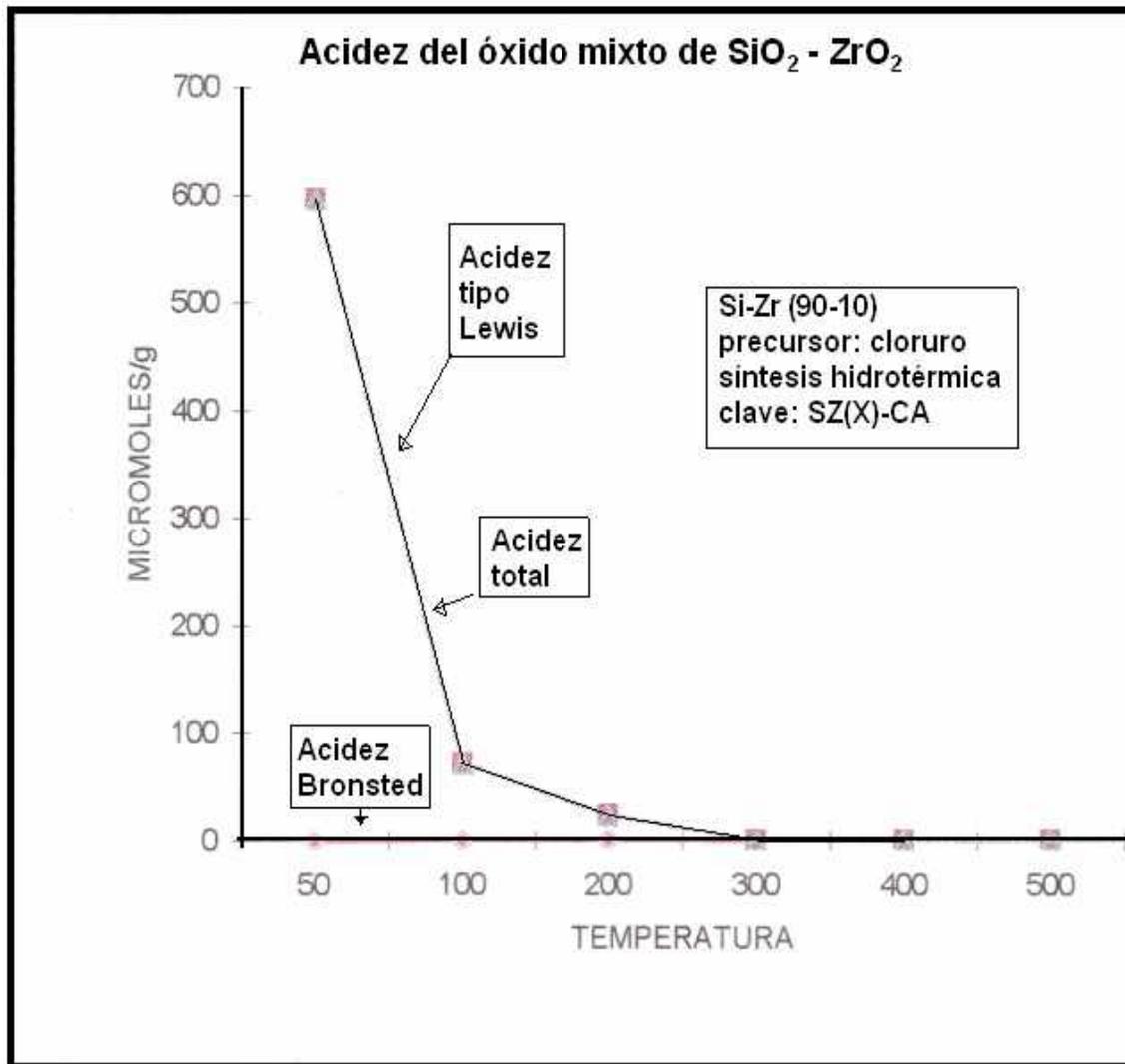


Fig. 4.11.2.2 Tipo de acidez para el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90% -10%) con síntesis hidrotérmica y cloruro como precursor de ZrO<sub>2</sub>, clave SZ(X)-CA.

Cuando los óxidos mixtos de sílice- circonia (90-10) son introducidos en el autoclave bajo condiciones hidrotérmicas, el resultado es obtener materiales sin acidez tipo Bronsted, es decir la acidez total está constituida por la acidez tipo Lewis, (Fig. 4.11.1.2.2). Esto probablemente se debe a la interacción que existe entre el gel y el agua que se encuentra dentro del autoclave, la posible pérdida de acidez se puede presentar en el momento en el que se separan el gel y el agua, mediante filtración.

## 4.12 PROPIEDADES DE LOS ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

### 4.12.1 Óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con autoclave, variando el precursor de $\text{ZrO}_2$ .

En la Fig.4.12.1.1 se muestra la micrografía tomada para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (derecha) con precursor cloruro como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , con clave SZ(II)-CA, así como también la micrografía tomada para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (izquierda) con nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$ , con clave SZ(I)-CA. en la cual se observa que al modificar el precursor en la síntesis sol-gel se obtienen diferencias en los resultados texturales por microscopia electrónica de transmisión, algo parecido es reportado por O. Novaro y col [91], en su trabajo realizan la modificación del pH de la síntesis, encontrando diferencias en la textura de los óxidos mixtos obtenidos.

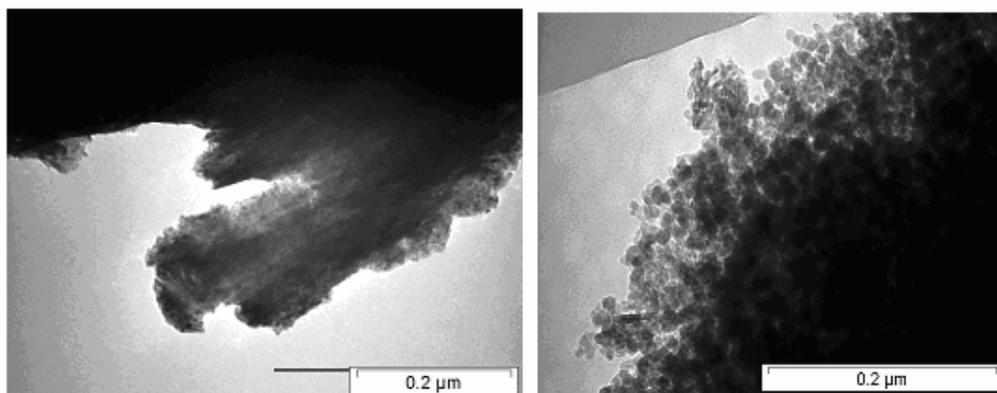


Fig. 4..12.1.1 Micrografía para el óxido mixto Si-Zr (90-10) cloruro, y el óxido mixto Si-Zr (90-10), nitrato.

En la Fig. 4.12.1.1 se muestra la micrografía para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) con precursor nitrato, tomada con una amplificación de 100,000, en está micrografía se puede observar que no se presentan partículas segregadas de gran tamaño, es decir no existe evidencia de que estén presentes fases segregadas de sílice y circonia.

El patrón de anillos obtenido para esta zona esta presentado en la Fig. 4.12.1.2 en la cual se encuentra que pequeñas partículas cristalinas contribuyen al patrón de difracción, el cual es característico de un material policristalino.

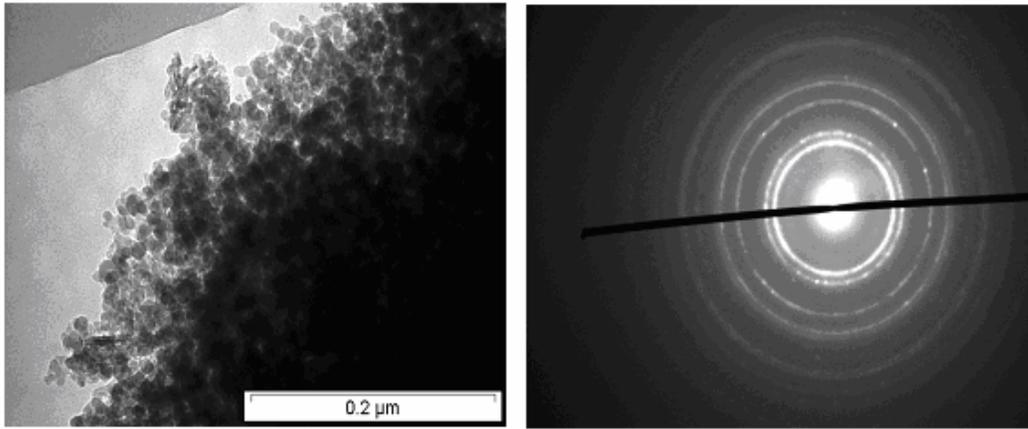


Fig. 4.12.2 Micrografía y patrón de difracción del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10), clave SZ(I)- CA

Cuando el contenido de circonia es bajo en los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (como el de 10% en peso) el tamaño de las partículas de circonia son tan pequeñas que todas ellas en conjunto contribuyen para formar patrones de anillos en lugar de formar patrones de puntos, que son los que se esperan para materiales monocristalinos.

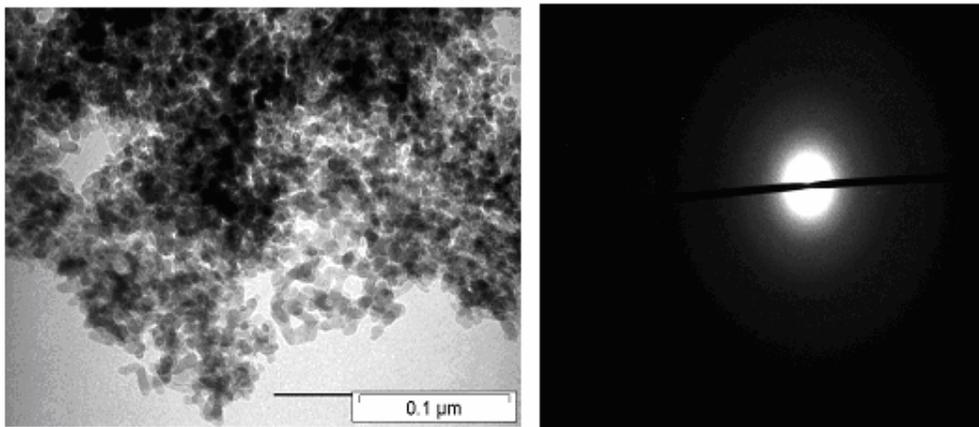


Fig. 4.12.3 Micrografía y patrón de difracción del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10), clave SZ(I)- CA

En la Fig.4.12.1.3 se muestra otra región para el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con clave SZ(I)-CA con precursor nitrato, en donde al parecer solamente tenemos que existe una diferencia de contraste debida a la diferencia de espesor ésta región es considerada como una región amorfa, por lo tanto al momento de que el haz de electrones atraviesa la muestra tendremos un haz transmitido y otros dispersados pero no esperamos tener difractados, por lo que no se formara un patrón de anillos.

En la Fig. 4.12.3 la fotografía de la derecha muestra el patrón de difracción para la región amorfa presentada en la micrografía de la izquierda, dando como resultado que solamente existe la formación de halos difusos alrededor del haz transmitido, por lo que efectivamente tenemos una amorfa en el soporte.

Nuevamente otra región amorfa es reportada en la Fig.4.12.1.4, en donde se aprecia que el contraste se debe a la diferencia en espesor, el resultado de obtener estas micrografías del óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con clave SZ(I)-CA demuestran que estas zonas amorfas están también presentes en los soportes, y nos hace sugerir que existen zonas en donde al parecer el óxido mixto de sílice – circonia se comporta de manera en que no existe segregación de fases.

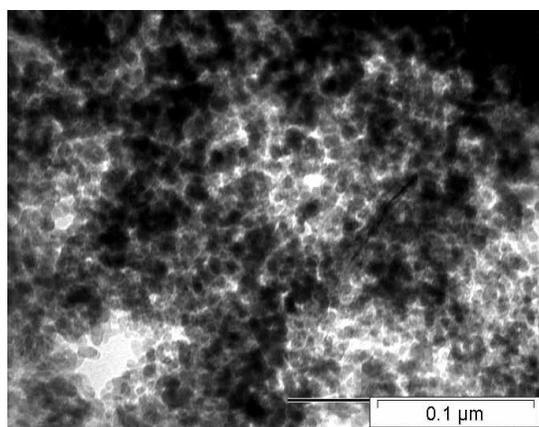


Fig. 4.12.1.4 Micrografía Si-Zr (90-10), nitrato.

#### 4.12.2 Efecto de la variación de la relación $\frac{Si}{Zr}$ , en los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ con autoclave.

Cuando se analiza el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (20%-80%) con precursor cloruro (clave SZ(VII)-CA), dado que nos encontramos en la región de una fase rica en circonia es de esperarse que exista segregación de fases. Las diferentes micrografías tomadas para este soporte muestran ciertos aglomerados de la fase de circonia en forma de “pajas” (aciculares: nombre que les dan los microscopistas). Mas aún cuando se toma el patrón de difracción sobre estas regiones, se observa que se obtiene patrones de difracción característicos de un monocristal es decir un patrón de puntos más que de anillos tal y como se muestra en la Fig.4.12.2.1

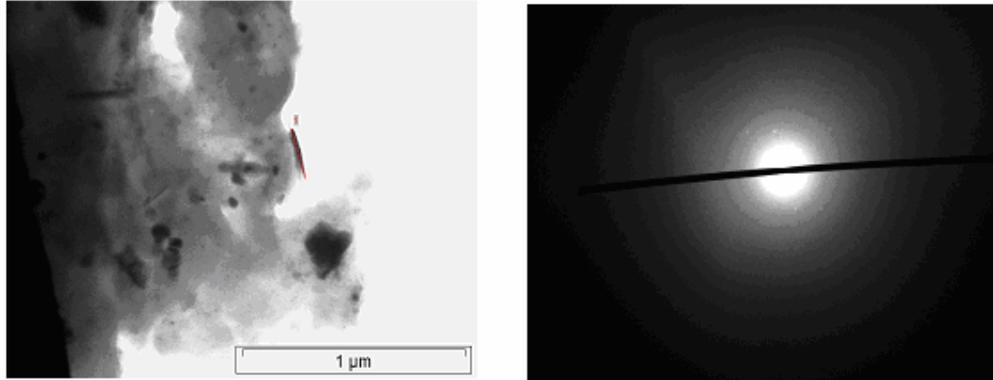


Fig. 4.12.2.1 Micrografía y patrón de difracción para el óxido mixto, Si-Zr (20%-80%), clave SZ(VII)-CA.

En la Fig. 4.12.2.1 se muestran el patrón de difracción correspondiente a una región en el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (20%-80%) con precursor cloruro, el patrón de difracción se realizó con una longitud de cámara de 580 mm. En esta región del soporte, encontramos nuevamente segregación de fases y encontramos agregados de forma acicular en donde se establece, después de haber realizado la indexación que el material es circonia, la imagen se adquirió con una amplificación de 20000.

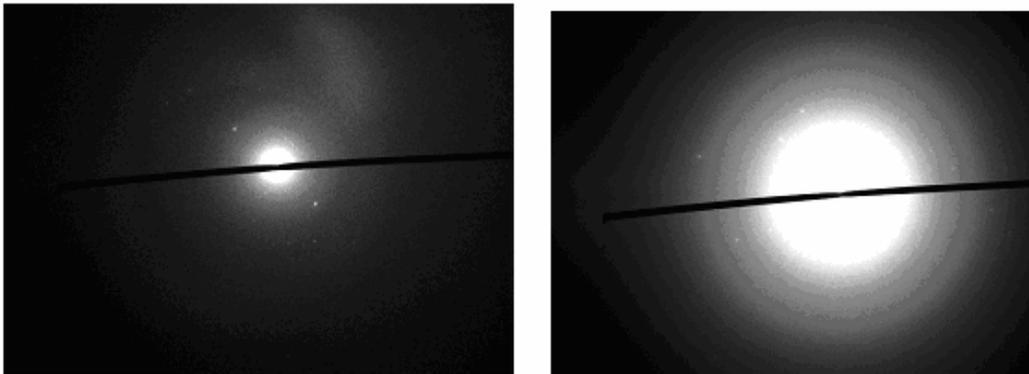


Fig. 4.12.2.4 Patrones de difracción para el óxido mixto, Si-Zr (20%-80%), con clave SZ(VII)-CA

En la Fig. 4.12.2.4 también se muestran zonas oscuras que una vez que se realizaron los patrones de difracción, con una longitud de cámara de 580 mm, se determina por medio de indexación que el material es circonia.

Otra región del óxido mixto de Sílice – Circonia (20%-80%) es presentada en la Fig. 4.12.2.5. En esta región se muestra que la diferencia en contraste no puede estar determinada solamente por una diferencia de espesor, sino que realmente existen dos fases involucradas en el soporte catalítico, es por esto que el contraste es debido a un contraste masa-espesor el cual depende del número atómico  $Z$  del átomo.

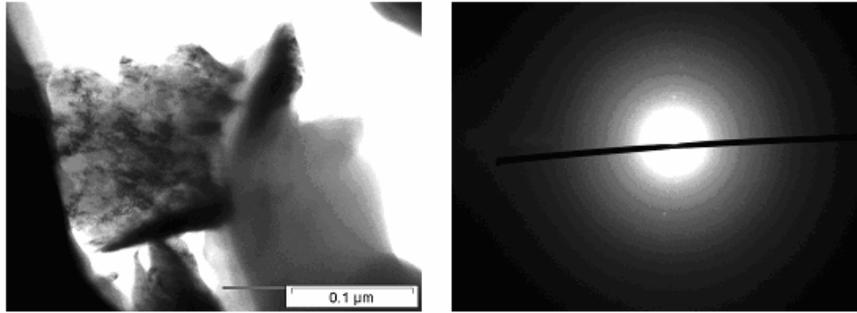


Fig. 4.12.2.5 Micrografía y patrón de difracción para el óxido mixto, Si-Zr (20%-80%).

Una vez más al obtener el patrón de difracción mostrado en la Fig. 4.12.2.5 se encuentra que corresponde a circonia, con lo cual se puede apreciar la segregación de fases que resulta en partículas de formas aciculares.

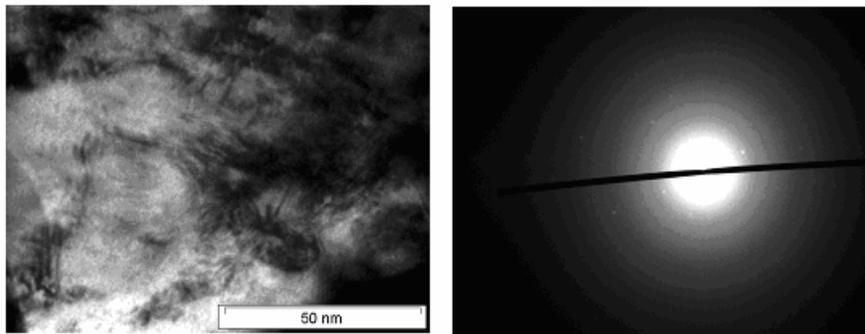


Fig. 4.12.2.6 Micrografía y patrón de difracción para el óxido mixto, Si-Zr (20%-80%).

Hay que tomar en cuenta que la microscopía electrónica de transmisión presenta la limitante de que presenta imágenes en dos dimensiones, de muestras tridimensionales, un aspecto a considerar es que generalmente toda la información de TEM es promediada a través del espesor de la muestra, en otras palabras la imagen presentada en la Fig.4.12.2.6 no es sensible a la profundidad.

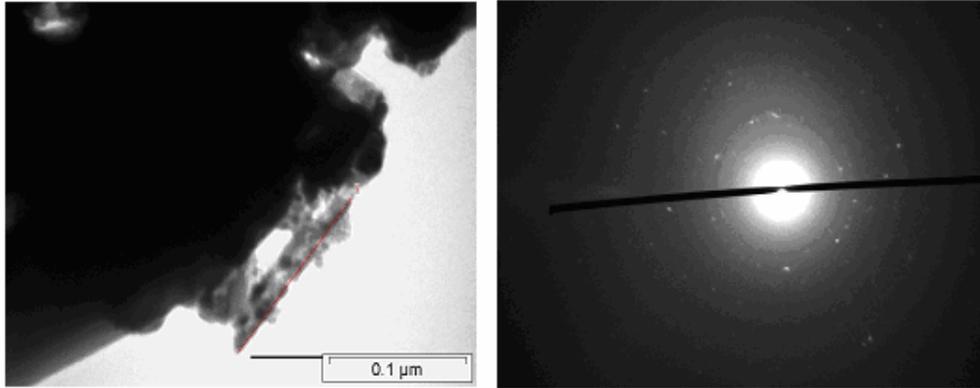


Fig. 4.12.2.7. Micrografía y patrón de difracción para el óxido mixto, Si-Zr (40%-60%). Clave SZ(VI)-CA

Para el óxido mixto de sílice circonia (40%-60%) con clave SZ(VI)-CA y que el precursor es cloruro se tiene nuevamente que se presentan las formas aciculares que se presentaban en el óxido mixto de sílice – circonia (20%-80%), por lo que nuevamente esta muestra presenta segregación de fases.

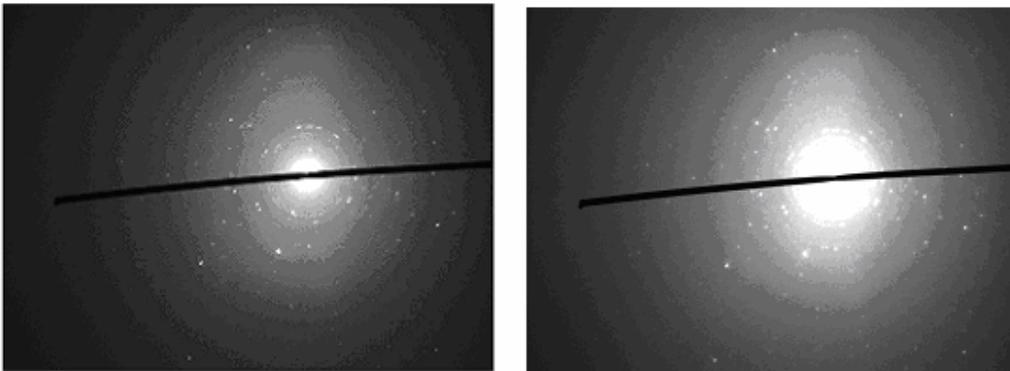


Fig. 4.12.2.8 Patrones de difracción para el óxido mixto, Si-Zr (60-40), con clave SZ(V)-CA

En el óxido mixto de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (60%-40%) con precursor cloruro (clave SZ(V)-CA), tenemos que una vez que cuando el haz de electrones ha atravesado la muestra (o espécimen), se obtienen el haz transmitido y el haz difractado, por lo que entonces tenemos una región cristalina de circonia, lo cual se muestra en la Fig. 4.12.2.8.

En la Fig. 4.12.2.9 se presenta la posible formación de nanocristales de circonia sobre el soporte de sílice – circonia (60-40) con precursor cloruro, nuevamente esto es indicativo de que una separación de fases existe en éstos soportes catalíticos. Y esto podría dar una explicación de porque se obtienen patrones de difracción que corresponden a un monocristal, ya que entonces se puede inferir que cuando la cantidad de circonio es

incrementada el tamaño de los cristales también se incrementa. La imagen fue tomada a 125,000 ampliificaciones.

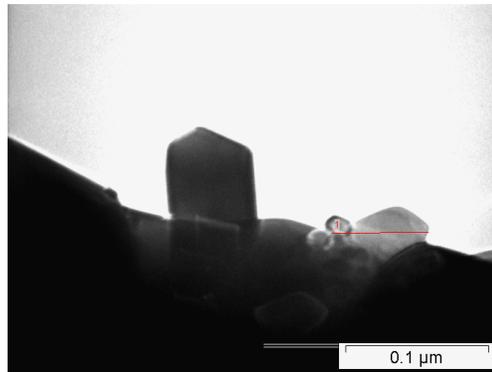


Fig. 4.12.2.9 Micrografía de  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  (60%-40%), clave SZ(V)-CA.

Los resultados por microscopia electrónica de transmisión nos indican que cuando el contenido de  $\text{ZrO}_2$  es bajo la formación de nanocristales esta presente y conforme la concentración se ve incrementada el tamaño de estos cristales también aumenta, hasta que existe una cristalización importante.

## 5.0 ANÁLISIS DE RESULTADOS (PARA LOS CATALIZADORES)

### 5.1 REACTIVIDAD DE Pt SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

La reactividad del platino sobre los óxidos mixtos se miden en una reacción modelo de hidrogenación en la cual los productos de reacción provenientes del microreactor catalítico fueron analizados en un cromatógrafo de gases de la firma Hewlett Packard, Modelo Varian Star 3400CX, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y un Integrador modelo 3392A.

Para el muestreo de los productos de reacción se ha utilizado una válvula manual de seis vías, la columna elegida para la separación de cada uno de los productos de reacción fue Carbowax 20M sobre Chromosorb W, AW DMCS (“Acid Washed, Dimethyldiclorosilane”) 60/80 (10% en peso de fase móvil), la identificación de compuestos orgánicos se realizó por comparación de los tiempos de retención de moléculas patrón con los productos de reacción.

En los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y los óxidos puros del óxido de silicio y óxido de circonio, se establecen las siguientes claves, con el fin de una rápida identificación en donde, Pt significa que la fase activa es platino, SZ que son óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  y finalmente CA lo cual significa que la fracción del gel es introducida a la autoclave.

En la Fig. 5.1 se muestra la serie de catalizadores a ser evaluados en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno, haciendo la mención de que para todos los catalizadores se utiliza una misma carga metálica de platino, (1% en peso de Pt). Los catalizadores son evaluados para ambas reacciones de hidrogenación a una temperatura dentro del microreactor de  $85^\circ\text{C}$ , depositando 0.05 g de catalizador en la cama catalítica del microreactor.

En la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno se establecen los flujos de hidrogeno para ambas reacciones con el fin de que las resistencias de transferencia de transporte no estén presentes.

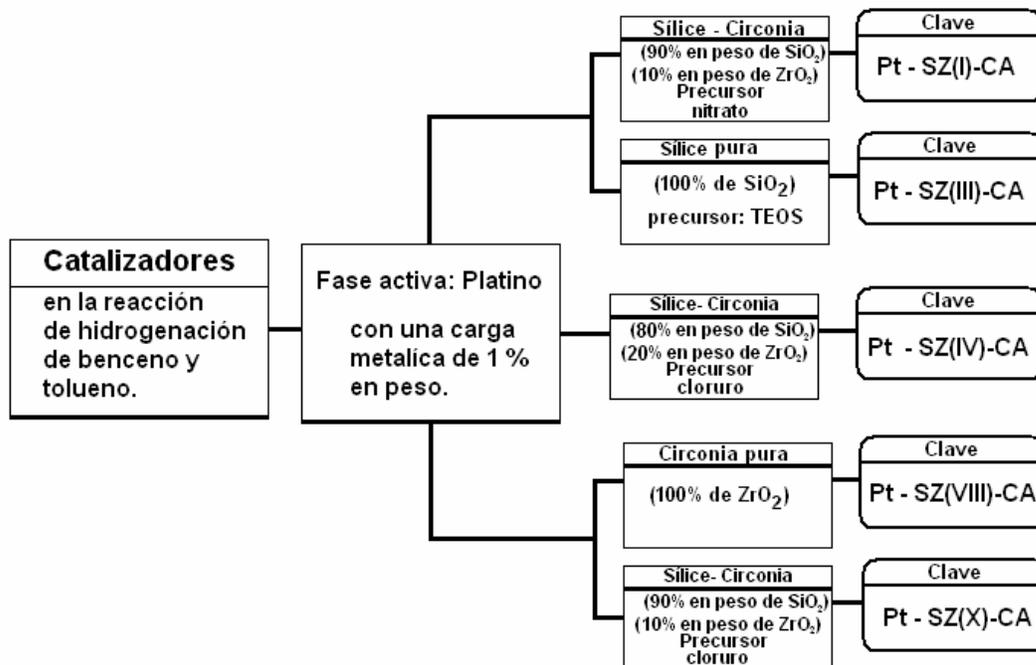


Fig. 5.1 Descripción de los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  para la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno.

### 5.1.1 Resultados de la evaluación de la reacción de hidrogenación de benceno.

Un mejor entendimiento del efecto del catalizador soportado (platino/ $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ) sobre el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenación de benceno es importante y puede proveer una guía en escoger o diseñar un mejor catalizador para la hidrogenación de aromáticos en general. Hidrogenación de benceno en fase vapor fue estudiada sobre catalizadores de platino disperso en  $\text{SiO}_2$  pura (clave SZ(III)-CA),  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) con precursor nitrato (clave SZ(I)-CA),  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90-10) con precursor cloruro (clave SZ(X)-CA),  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (80-20) con precursor cloruro (clave SZ(IV)-CA) y sobre  $\text{ZrO}_2$  pura (clave SZ-(VIII)-CA).

El utilizar soportes ácidos ha sido encontrado [49] que incrementa la velocidad de hidrogenación de benceno en catalizadores de Pd disperso, y se ha explicado en términos de cierta interacción metal-soporte, la cual se ha propuesto juega un papel muy importante en esta reacción [50-51]. El efecto de la acidez de los soportes catalíticos sobre la hidrogenación de compuestos aromáticos es también confirmado al obtener actividad catalítica en catalizadores de platino no reducidos. [52]. La figura 5.1.1 muestra los resultados de la reacción de hidrogenación de benceno.

## Comparación de los catalizadores en la hidrogenación de benceno

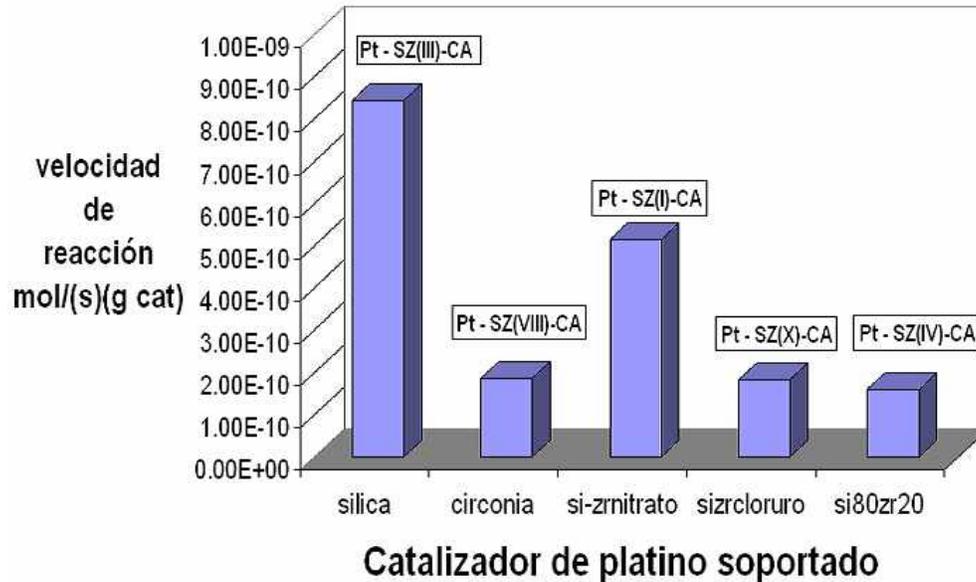


Fig. 5.1.1 Comportamiento de los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con autoclave, en la hidrogenación de benceno.

En la reacción de hidrogenación de benceno, los catalizadores de platino que están soportados sobre los óxidos mixtos de sílice pura muestran una mayor velocidad de reacción mientras que el siguiente es el catalizador de platino que está soportado sobre sílice –circonia con una composición de 90% de sílice y 10 % de circonia, que utiliza como precursor el oxinitrato de circonio. Esta razón de incremento en la actividad de estos dos catalizadores con respecto a los demás, está asociado con una contribución adicional de la adsorción de la molécula de benceno sobre los sitios ácidos del soporte y reaccionando con el hidrogeno.

El catalizador que muestra menor velocidad de reacción es aquella en el que la fase activa está soportada sobre soportes de sílice-circonia con una composición de 80% sílice y 20% de circonia. Por lo que los resultados muestran concordancia con lo reportado en la literatura en cuanto a que la hidrogenación de benceno es sensible al soporte utilizado, sin embargo no existe una regla del soporte a utilizar en esta reacción y más aún el mecanismo de reacción sobre la superficie del metal no ha sido completamente determinada. Entonces se puede establecer que la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de benceno sigue la siguiente tendencia.

$$\frac{Pt}{SiO_2(pura)} > \frac{Pt}{SiO_2 - ZrO_2(90-10)(nitrato)} >$$

$$\frac{Pt}{SiO_2 - ZrO_2(90-10)(cloruro)} \cong \frac{Pt}{ZrO_2(pura)} > \frac{Pt}{SiO_2 - ZrO_2(80-20)(cloruro)}$$

Que en término de las claves asignadas a los catalizadores se establece como:

$Pt - SZ(III) - CA > Pt - SZ(I) - CA > Pt - SZ(X) - CA \cong Pt - SZ(VIII) - CA >$

$Pt - SZ(IV) - CA$

Una posible explicación de las diferencias en actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de benceno es proponer un modelo en el que se asume que el benceno adsorbido sobre sitios ácidos en la región de la interfase metal-óxido puede reaccionar con el hidrogeno depositado en la superficie del metal, consecuentemente, soportes más ácidos pueden proveer una contribución sobre la actividad total.

En el óxido de  $SiO_2-ZrO_2$  (90-10, precursor nitrato) existe evidencia de sitios ácidos tipo Bronsted, tales sitios actúan como sitios de adsorción para la molécula de benceno y dado que se tiene hidrogeno depositado en la superficie del platino, entonces puede existir migración de la molécula de benceno hacia el hidrogeno depositado y la reacción entre ellos contribuye a la actividad total. Si a lo anterior se añade que el hidrogeno depositado en el platino, puede generar sitios ácidos tipo Bronsted por medio de transferir electrones a los sitios Lewis, entonces se activa la molécula de benceno, vía la formación de un ión carbanión, el cual puede ser hidrogenado a ciclohexano por el hidrogeno depositado en el platino. Está hipótesis provee una explicación del efecto de la acidez del soporte aunque hay que tener en cuenta la influencia del nivel del cloro residual (proveniente del precursor de platino) ya que puede hacer más complejo el sistema.

Por otra parte partículas deficientes de electrón ( $Pt^{\delta+}$ ), pueden ser propuestas para explicar la actividad que presentan los catalizadores de platino soportados en sílice-críonica (90-10) con precursor nitrato, sin embargo no hay evidencia para sustentar esta aseveración, sobre todo porque el tamaño de las partículas de platino (2nm-13 nm) en nuestros catalizadores podrían anular la posibilidad de un efecto electrónico. Lo mencionado previamente en parámetros cinéticos y efectos del soporte sugiere que el modelo de la reacción en la interfase metal- soporte puede ser aplicable a estos catalizadores de platino soportados sobre  $SiO_2-ZrO_2$ , siempre y cuando no descontemos

la posibilidad de un posible efecto electrónico debido a partículas muy pequeñas (1nm-2nm) en esos catalizadores.

### 5.1.2 Resultados de la evaluación de la reacción de hidrogenación de tolueno.

El soporte utilizado para dispersar el platino puede tener un efecto significativo sobre la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de tolueno. La hidrogenación de tolueno fue realizada a una temperatura de 80°C. Hidrogenación de tolueno en fase vapor fue estudiada sobre catalizadores de platino disperso en SiO<sub>2</sub> pura, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10) con precursor nitrato, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (90-10) con precursor cloruro, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (80-20) con precursor cloruro y sobre ZrO<sub>2</sub> pura.

### Comparación de los catalizadores en la hidrogenación de tolueno

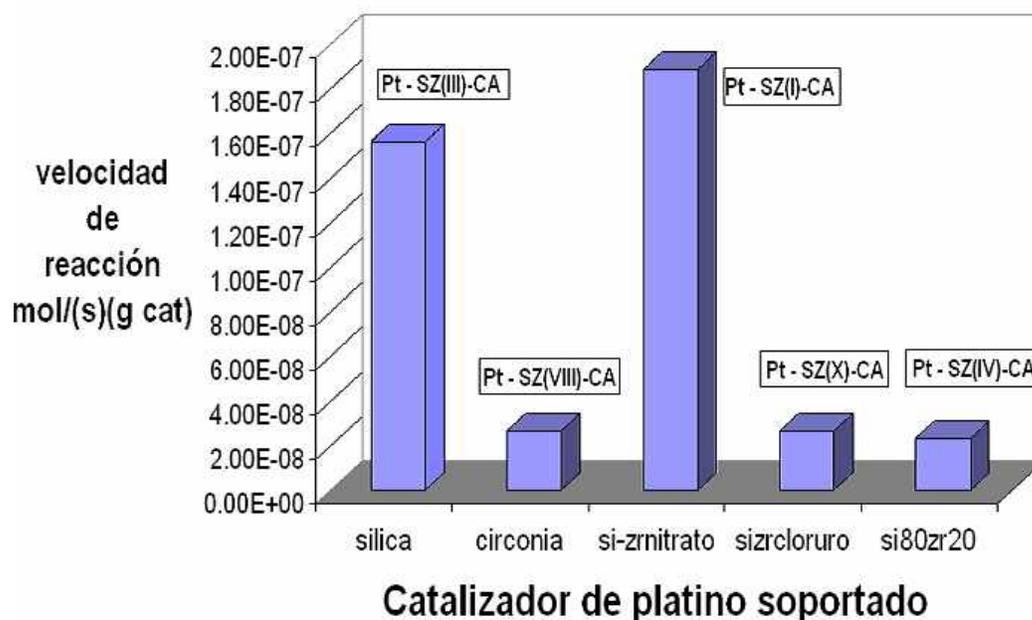


Fig. 5.1.2 Comportamiento de los catalizadores de Pt soportados en los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con autoclave, en la hidrogenación de tolueno.

En la reacción de hidrogenación de tolueno, los catalizadores que presentan una mayor velocidad de reacción son aquellos en los que la fase activa está soportada sobre los soportes de sílice con un 90% y con un 10% de circonia, el segundo mejor es el de sílice

pura. Con una carga de metal de platino de 1% en peso, la actividad catalítica siguió la siguiente tendencia.

$$\frac{Pt}{SiO_2 - ZrO_2(90-10)(nitrato)} > \frac{Pt}{SiO_2(pura)} > \frac{Pt}{SiO_2 - ZrO_2(90-10)(cloruro)} \cong \frac{Pt}{ZrO_2(pura)} > \frac{Pt}{SiO_2 - ZrO_2(80-20)(cloruro)}$$

Que en término de las claves asignadas a los catalizadores se establece como:

$$Pt - SZ(I) - CA > Pt - SZ(III) - CA > Pt - SZ(X) - CA \cong Pt - SZ(VIII) - CA > Pt - SZ(IV) - CA$$

Esta tendencia es similar a la encontrada para la hidrogenación de benceno. Nuevamente el catalizador de platino soportado sobre sílice 80 % y circonia 20% es el que muestra una menor velocidad de reacción en la hidrogenación de tolueno.

El incremento en la actividad para el catalizador de platino soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor nitrato, es atribuido a una reacción de hidrogenación adicional, que ocurre al llevarse a cabo la reacción entre el hidrogeno depositado sobre el platino y la molécula aromática adsorbida sobre los sitios ácidos del óxido mixto, esto es, la región interfacial metal – soporte puede proveer actividad adicional para la hidrogenación de tolueno.

Después de todos los resultados obtenidos se puede establecer que la actividad catalítica total en la hidrogenación de tolueno puede ser representa como la que proviene de la superficie del metal y la que proviene de la región interfacial. La actividad catalítica para la hidrogenación de tolueno es menor que la que presenta la hidrogenación de benceno y esto puede deberse a una posible desactivación. Sin embargo en ambas reacciones se encuentra que algún tipo de interacción cinérgica metal – soporte puede estar presente para explicar el incremento en la actividad.

Se pude intentar aclarar el comportamiento en la reacción de hidrogenación del catalizador de platino soportado en el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con precursor nitrato, obtenido de la síntesis primaria (clave SZ(I)-CA), cuando es estudiado por microscopia electrónica de transmisión y es comparado con el catalizador de palatino soportado en el óxido mixto de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> con precursor cloruro, obtenido de la síntesis hidrotérmica (clave SZ(X)-CA), por lo que en el siguiente apartado se analizan los resultados obtenidos por dicha técnica.

## **5.2 ANÁLISIS DE LOS CATALIZADORES DE Pt SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS DE $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.**

### **5.2.1 Catalizador de Platino soportado en el óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (90-10) con precursor nitrato (clave Pt-Zr(I)-CA).**

Las micrografías presentadas a continuación son las del sistema de platino sobre óxidos mixtos de sílice –circonia con una composición de 90 % de sílice y 10 % de circonia y en el que se utilizó oxinitrato de circonio como precursor de circonia, es decir el catalizador que proporcione los mejores resultados en la prueba de la hidrogenación de benceno y tolueno, as micrografías fueron obtenidas por microscopia electrónica de transmisión en campo claro.

La dispersión de la fase activa en los soportes catalíticos puede apreciarse por microscopia electrónica debido a que podemos obtener información del tamaño de las partículas, al hacer una distribución del tamaño de las mismas. En la Fig.5.2.1.1 se presentan algunas regiones del catalizador de platino, soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor nitrato, en donde se realizó la determinación del tamaño de partícula en este catalizador.

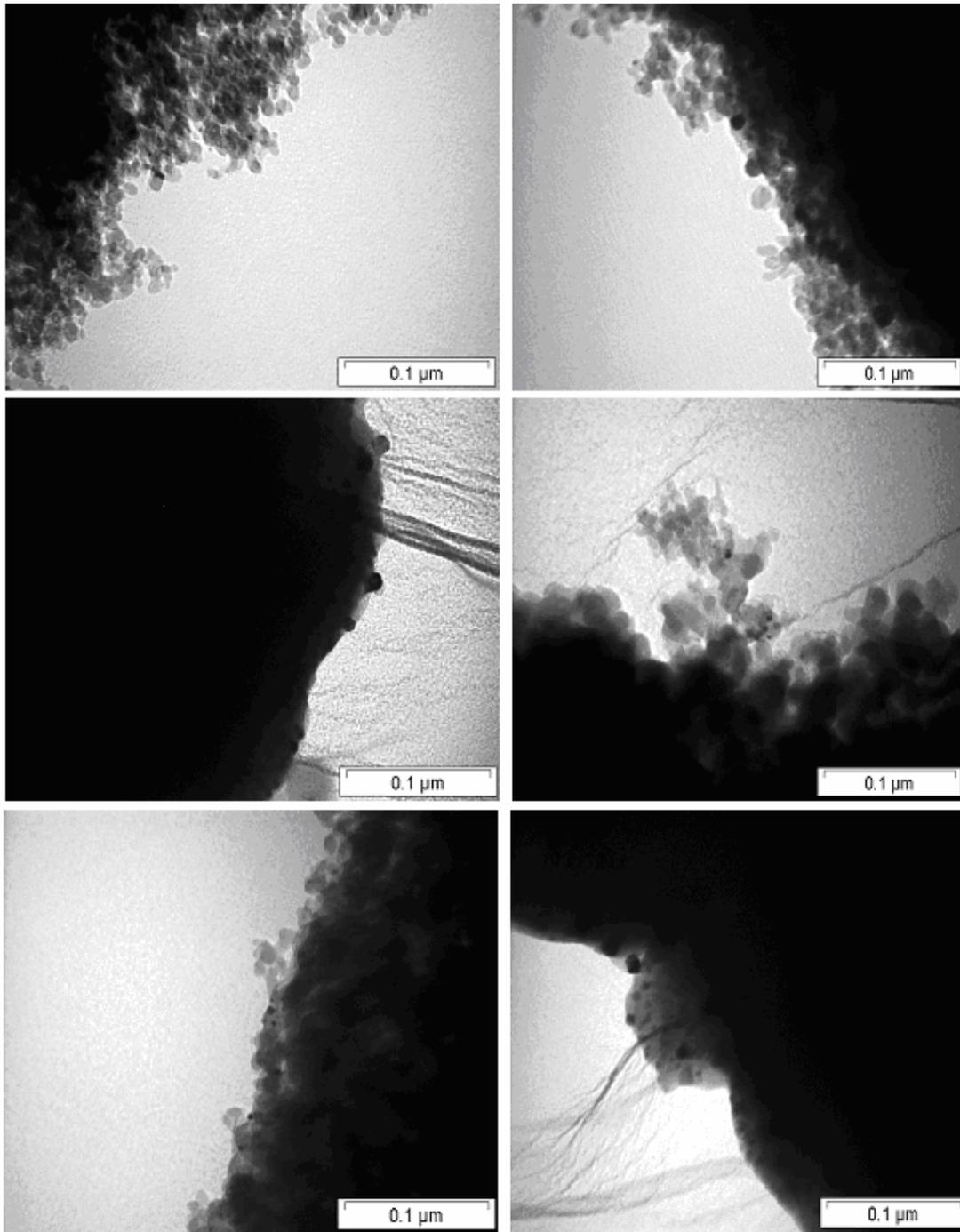


Fig. 5.2.1.1 Micrografías del catalizador de Pt soportado (con clave Pt-SZ(I)-CA)

Cabe hacer notar que al igual que el soporte catalítico de sílice- circonia (90-10) con precursor nitrato nuevamente en las imágenes del catalizador de platino soportado sobre sílice – circonia (90-10), se presenta similitud a lo que se encontró para el soporte

catalítico de sílice – circonia en lo que corresponde a la textura tal como se muestra en las micrografías de la Fig. 5.2.1.1.

Después de la determinación del tamaño de partícula en cada una de las micrografías, se realizó la estadística, mediante la cual se obtuvo la grafica de la distribución del tamaño de partícula de platino soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor nitrato que se presenta en la Fig. 5.2.1.2.

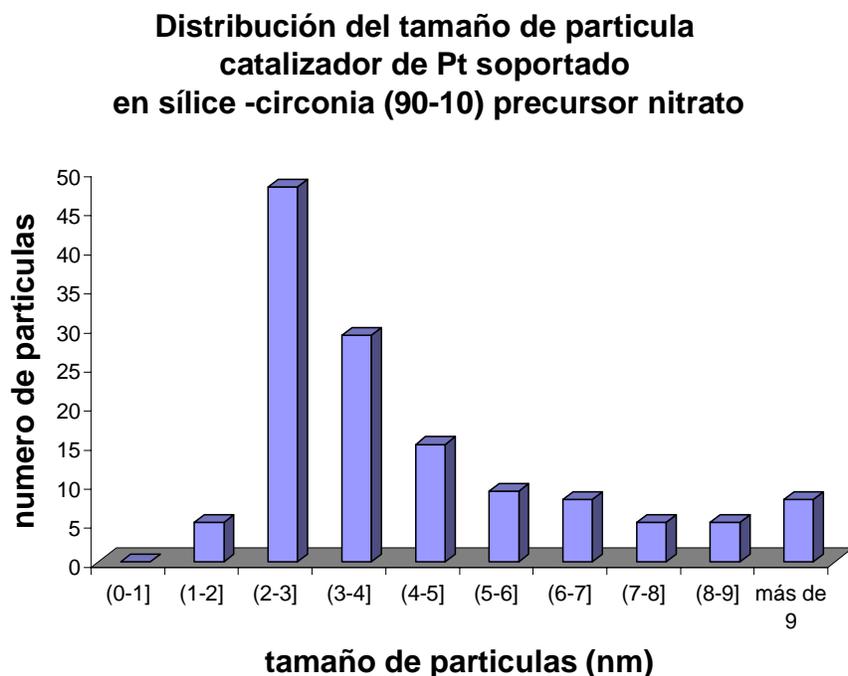


Fig. 5.2.1.2 Distribución del tamaño de partícula para el catalizador de Pt soportado (con clave Pt-SZ(I)-CA)

El tamaño de partícula para el catalizador de platino soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor nitrato está principalmente en el intervalo de (2nm-3nm), ya que el numero de partículas con tamaño grande va disminuyendo

### **5.2.2 Catalizador de Platino soportado en el óxido mixto de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (90-10) con precursor cloruro (clave Pt-Zr(IX)-CA).**

El catalizador de platino soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor cloruro presenta características distintas cuando se utiliza nitrato como precursor, en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno. Al realizar la comparación de ambos catalizadores por microscopia electrónica de transmisión se encuentra que la dispersión

de la fase activa es diferente, ya que las características texturales de los sólidos son diferentes, teniendo en cuenta que el área superficial y la distribución del diámetro de poro son muy similares.

En la Fig. 5.2.2.1 se presentan algunas regiones del catalizador de platino, soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor cloruro, en donde se realizó la determinación del tamaño de partícula en este catalizador.

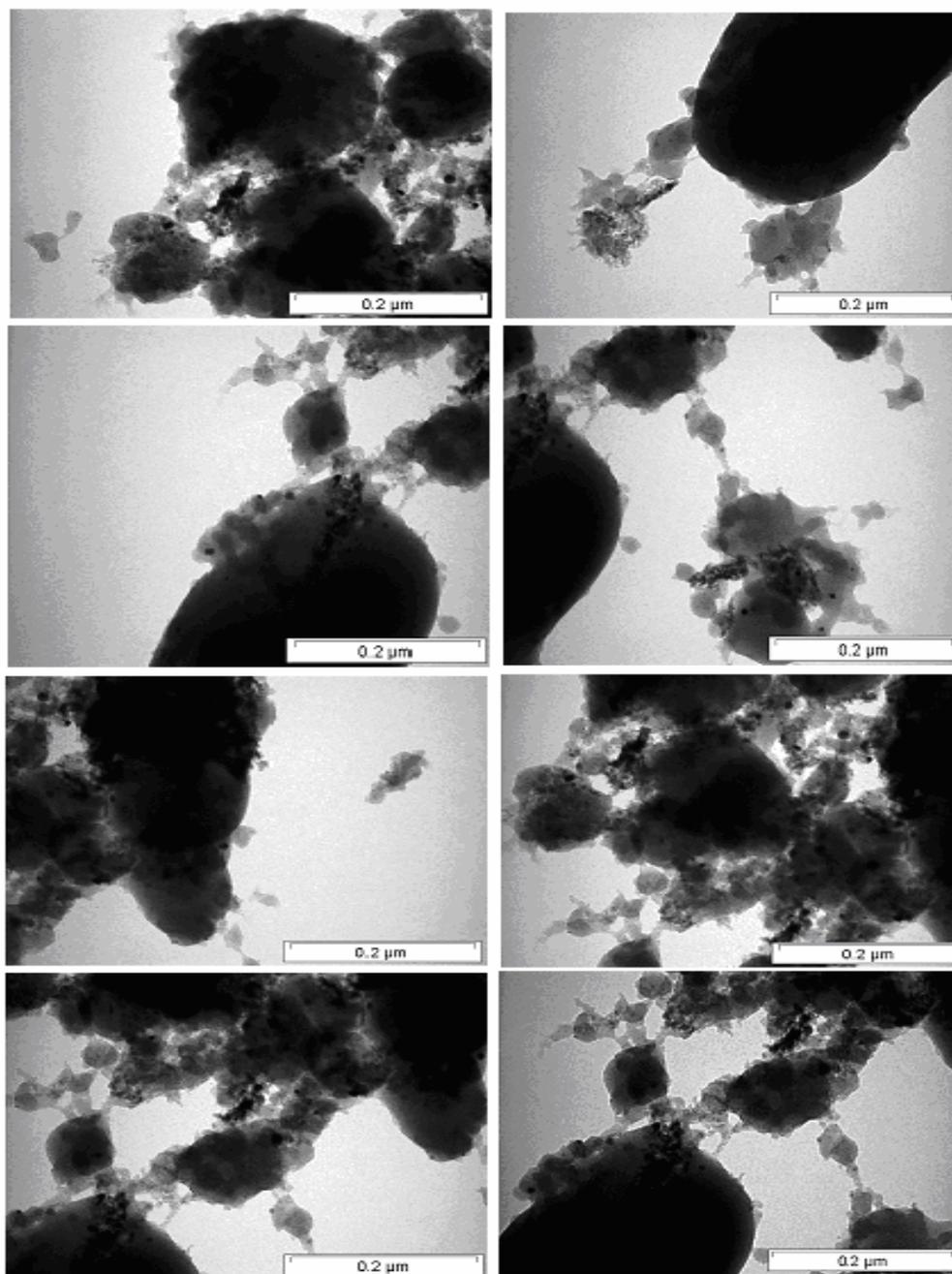


Fig. 5.2.2.1 Micrografías del catalizador de Pt soportado (con clave Pt-SZ(X)-CA)

Después de la determinación del tamaño de partícula en cada una de las micrografías, se realizó la estadística, mediante la cual se obtuvo la gráfica de la distribución del tamaño de partícula de platino soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor nitrato que se presenta en la Fig. 5.2.2.2.

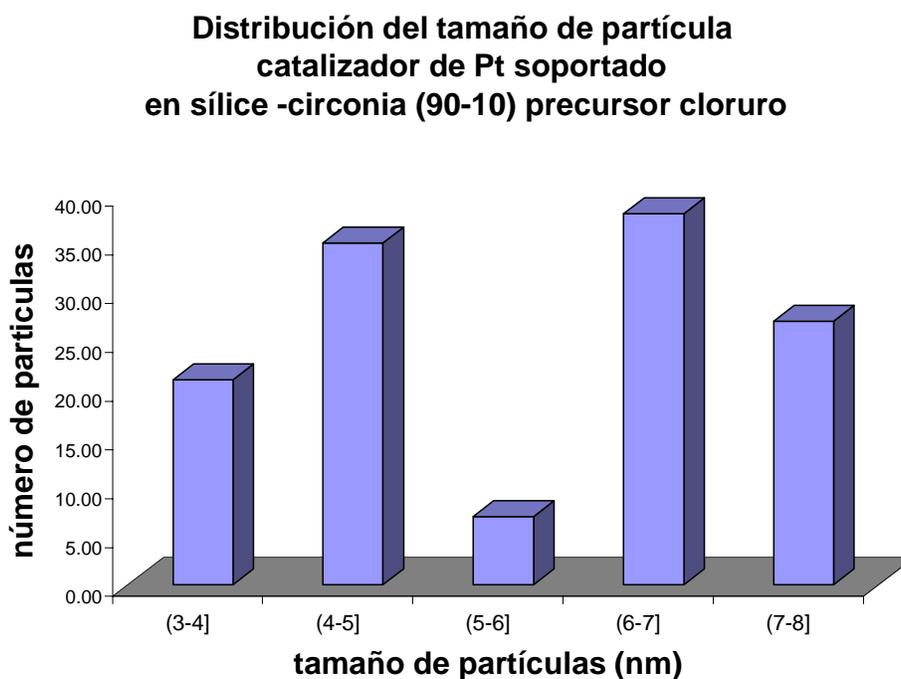


Fig. 5.2.2.2 Distribución del tamaño de partícula para el catalizador de Pt soportado (con clave Pt-SZ(X)-CA)

El tamaño de partícula para el catalizador de platino soportado sobre sílice – circonia (90-10) con precursor cloruro, cae en los intervalos (4-5) y (6-7). Por lo que se observa una marcada diferencia con el catalizador soportado en el óxido mixto que tiene como precursor nitrato ya que dos tamaños de partículas de platino están presentes. Esto puede explicar las diferencias en actividad catalítica que presentan ambos catalizadores en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno.

## CONCLUSIONES

### Para los óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

- Cuando la fracción del gel de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  es introducido a la autoclave, se obtienen materiales mesoporosos, siempre y cuando agua sea el solvente de síntesis.
- En los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  con alto contenido de  $\text{ZrO}_2$  se obtiene microporosidad, existiendo segregación de fases, lo cual disminuye la heterogeneidad de los enlaces de Si-O-Zr.
- Tipo de acidez de los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , es dependiente de los parámetros de síntesis (condiciones dentro de la autoclave), esto puede dar oportunidad a obtener óxidos mixtos con características ácidas específicas.

### Para los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

- En la reacción de hidrogenación de benceno el catalizador más activo es aquel en el que se utiliza el óxido de silicio puro como soporte.
- En la reacción de hidrogenación de tolueno el catalizador más activo es aquel en el que se utiliza  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (90%-10%) con nitrato como precursor de  $\text{ZrO}_2$
- Los resultados en la reacción de hidrogenación, sugieren que la actividad catalítica está relacionada directamente con la dispersión del platino sobre los óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .
- El cambio de la actividad en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno, puede deberse a la diferente adsorción de cada una de la moléculas.

## TRABAJO FUTURO

### Para los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

✓ Realizar la variación para el precursor de sílice, una posible alternativa es el tetrametil ortosilicato. Usando éste precursor de sílice en lugar de un tetraetil ortosilicato, es decir utilizar este precursor de sílice para estudiar las posibles modificaciones en las propiedades texturales de los óxidos mixtos de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> finales, principalmente se busca realizar una modificación en lo que corresponde a la distribución del diámetro de poro.

✓ Investigar los parámetros óptimos para la síntesis de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> en función de la relación molar de  $\frac{agua}{alcóxido}$ , recordando que tal parámetro fue determinado para un sistema diferente y que es la relación más importante y determinante en las propiedades de los óxidos mixtos, de acuerdo con la literatura.

✓ Debido a que una de las principales variables que afectan a los soportes catalíticos sintetizados por el método sol gel es la prehidrolisis, una posibilidad a futuro es realizar estos mismos óxidos mixtos de sílice- circonia, llevando a cabo la prehidrolisis, debido a que ésta variable ha sido reconocida como una efectiva estrategia en la promoción de homogeneidad, además de que variando la relación de prehidrolisis  $\frac{mol_{AGUA}}{mol_{PRECURSOR}}$  ofrece otra nivel de control más fino sobre las propiedades de el producto.

✓ Modificar el catalizador de síntesis para observar el efecto del pH sobre la estructura porosa y morfología. Esto es debido a que la cinética y los mecanismos de crecimiento de la síntesis sol – gel dependen del valor de pH de la solución, esto es porque las velocidades relativas de hidrólisis y condensación efectivamente determinan la morfología del gel.

### **Para los catalizadores de Pt soportados en óxidos mixtos de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

- ✓ Evaluar las propiedades texturales (área superficial, distribución del diámetro de poro, volumen de poro) de los catalizadores utilizados en la reacción de hidrogenación de benceno y tolueno, con el fin de saber si se presenta modificación con relación a los catalizadores frescos.
  
- ✓ Elegir otra serie de óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  (quizá los óxidos mixtos que se encuentran en la región de transición de microporos a mesoporos), con el fin de obtener catalizadores de Pt y analizar los resultados de actividad catalítica, con la serie presentada en esta tesis de maestría.
  
- ✓ En el caso de la carga metálica utilizada en los catalizadores de platino (1% en peso), ésta fue tomada de la literatura como una carga adecuada para llevar a cabo la hidrogenación de benceno o tolueno, sin embargo puede ser determinada por algún método (por ejemplo DC Plasma Emission Spectroscopy).
  
- ✓ Modificar la fase activa del catalizador, utilizando otro metal noble.
  
- ✓ Realizar catalizadores bimetálicos en donde se puede utilizar platino junto con otro metal noble para ser soportados en estos óxidos mixtos de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

## APÉNDICE A

### *Óxidos de transición y transformaciones de fases del SiO<sub>2</sub>.*

El SiO<sub>2</sub> puro se presenta en dos formas, cuarzo y cristobalita. El Si está siempre tetraédricamente unido a cuatro átomos de oxígeno pero los enlaces tienen un gran carácter iónico. En la cristobalita, los átomos de silicio están situados del mismo modo que los de carbono en el diamante, con átomos de oxígeno en los puntos medios de cada par. En el cuarzo existen hélices, de manera que se presentan cristales que pueden reconocerse fácilmente y separarse por medios mecánicos.

El cuarzo y la cristobalita se interconvierten mediante el calor. Por enfriamiento lento de SiO<sub>2</sub> fundido o por calentamiento de cualquier forma sólida hasta la temperatura de reblandecimiento, se forma un material amorfo de apariencia vítrea que es de hecho un vidrio en sentido general. La sílice es poco reactiva, relativamente frente al Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ácidos y la mayoría de los metales a 25°C o incluso a temperaturas un poco altas, pero se ataca por el F<sub>2</sub>, HF en solución acuosa, hidróxidos alcalinos y carbonatos fundidos. Podemos encontrar a la sílice en forma **amorfa** en la que no hay orden a larga distancia. El SiO<sub>2</sub> cristalino es polimórfico. Se han descrito más de 22 fases y al menos 12 formas cristalinas diferentes. Las principales son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita. Cada una de ellas adopta diferentes estructuras en altas y bajas temperaturas, como se muestra en la Fig. 2.1.6.(a).

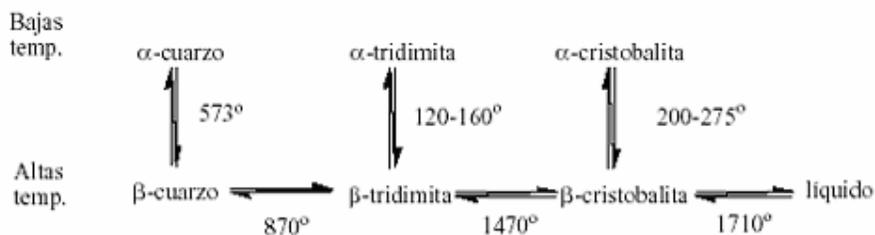


Fig. 2.1.6. (a) Formación de las diferentes fases de sílice.

La forma más frecuente es el cuarzo, el cual es duro y transparente y funde a 1705°C, además de puede aparecer en forma amorfa: ágata y ópalo. Hay varios polimorfos de SiO<sub>2</sub> estables en diferentes condiciones de Presión –Temperatura: α-Cuarzo SiO<sub>2</sub>, β-Cuarzo, Tridimita, Cristobalita, Coesita. Cada Si está rodeado por 4 átomos de O. Los tetraedros que definen, se unen formando una red 3-D. La principal diferencia entre la forma estable a baja temperatura (alfa-cuarzo) y el de alta temperatura (beta-cuarzo) es que la simetría del primero es trigonal, mientras que la del segundo es hexagonal.

### 2.2.3 Óxidos de transición y transformaciones de fase, dióxido de circonio.

Resulta que el  $ZrO_2$  puede existir como tres polimorfos diferentes, bien-definidos: los monoclinicos, tetragonales y fases cúbicas, como se muestra en la Fig.2.2.3. La transición entre los dos primeros involucra una gran expansión del volumen, lo cual provee las propiedades refractarias de circonia pura, siendo usados en cerámicas estructurales.

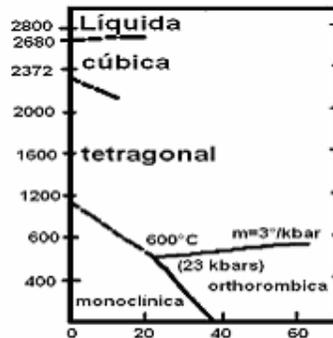


Fig.2.2.3 Diagrama de fases de la circonia.

La fase monoclinica es la forma a temperatura de ambiente y es estable hasta aproximadamente 1170°C (2140°F). A esta temperatura se transforma en la fase tetragonal en la cual estará estable hasta ~2370°C (4300°F). A esta temperatura se transforma en la fase cúbica y hasta el punto de fundición de circonio 2880°C (4855°F).

## Apéndice B

Cálculos para determinar las cantidades en la síntesis sol-gel. Teniendo los siguientes datos del peso molecular para los siguientes componentes

$$PM_{AGUA}=18 \frac{g}{g * g mol}; PM_{SiO_2}=18 \frac{g}{g * g mol} = PM_A; PM_{ZrO_2}=18 \frac{g}{g * g mol} = PM_B$$

Podemos calcular el número de moles necesarios para el componente A y el componente B quedando de la forma siguiente.

$$\text{mol de A} = \frac{\text{gr. de A}}{PM_A}; \text{mol de B} = \frac{\text{gr. de B}}{PM_B}$$

Definamos las relaciones molares a utilizar

$$R = \frac{\text{mol del solvente}}{\sum_{i=A,B} \text{mol de los alcoxidos}}; S = \frac{\text{mol de agua restante}}{\sum_{i=A,B} \text{mol de los alcoxidos}};$$

$$T = \frac{\text{mol del catalizador de hidrólisis}}{\sum_{i=A,B} \text{mol de los alcoxidos}}; U = \frac{\text{mol de agua restante}}{\sum_{i=A,B} \text{mol de los alcoxidos}}$$

$$\text{moles de solvente} = (\text{mol de A} + \text{mol de B}) \times (R)$$

$$\text{moles del agua restante} = (\text{mol de A} + \text{mol de B}) \times (S)$$

$$\text{moles del catalizador de hidrólisis} = (\text{mol de A} + \text{mol de B}) \times (T)$$

$$m_{SAL \text{ PRECURSORA DE } i} = \left( \frac{\text{gr del componente}}{PM_A} \right) \times (PM_{SAL \text{ PRECURSORA DEL COMPONENTE } i})$$

$$V_{SAL \text{ PRECURSORA DE } i} = \frac{m_{SAL \text{ PRECURSORA DE } i}}{\rho_{SAL \text{ PRECURSORA DE } i}}$$

Donde el componente i = componente A, componente B

### **Impregnación de las fases activas de dos metales (Cuando se requiere un número de átomos por unidad de área del soporte)**

En los cálculos siguientes se requiere el conocer la masa del soporte y el volumen de poro así como el área específica del soporte catalítico, es decir sus propiedades textuales.

$$\frac{\# \text{ de átomos del metal}}{nm^2} \quad (1)$$

$$\frac{\# \text{ de átomos del metal}}{nm^2_{sup \text{ erficie}}} = \left( \frac{y \text{ átomos del metal}}{nm^2_{sup \text{ erficie}}} \right) \times \left( \frac{1}{N_A} \right) \quad (2)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro =  $6.022 \times 10^{23}$

Por lo que la ecuación (2) se puede reducir a lo siguiente

y mol de metal total

$$\frac{\# \text{ de átomos del metal}}{\text{nm}^2} = \frac{y \text{ mol de metal total}}{\text{nm}^2} \quad (3)$$

Por otro lado por definición la razón molar esta determinada por

$$r = \frac{\text{mol de A}}{\text{mol de A} + \text{mol de B}} \quad (4)$$

Y si definimos  $y$  como:

$$y = \text{mol de A} + \text{mol de B} \quad (5)$$

Si escribimos la ecuación (3) como sigue

$$\frac{\# \text{ de átomos del metal}}{\text{nm}^2} = \left( \frac{y}{m_{\text{soporte}}} \right) \times \left( \frac{1}{S_{\text{BET}}} \right) \times \left( \frac{1 \text{ m}^2}{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2} \right) \times (N_A) \quad (6)$$

Donde  $S_{\text{BET}}$  es el área específica del soporte catalítico en  $\frac{\text{m}^2}{\text{gr de soporte}}$

De la ecuación (6) despejamos y obtenemos

$$y = \frac{(\# \text{ de átomos del metal}) \times (S_{\text{BET}}) \times (1 \times 10^{18}) \times (m_{\text{soporte}})}{N_A} \quad (7)$$

Donde

$y$  = moles totales de metal

$m_{\text{soporte}}$  = masa del soporte catalítico

$N_A$  = número de Avogadro

Recordando que la relación molar queda determinada por

$$r = \frac{\text{mol de A}}{\text{mol de A} + \text{mol de B}} \quad (8)$$

Por lo que sustituyendo la definición de  $y$

$$r = \frac{\text{mol de A}}{y} \quad (9)$$

Por lo que la ecuación (9) se puede escribir como

$$\text{mol de A} = r \times y \quad (10)$$

Y también podemos obtener

$$\text{mol de B} = y - \text{mol de A} \quad (11)$$

Así para obtener la masa del componente i tenemos

$$m_i = (PM_i) \times (\text{mol de } i) \quad (12)$$

En tanto que la masa de la sal precursora puede calcularse como

$$g_{\text{Sal precursora del componente } i} = m_A * \left[ \frac{(PM_{\text{Sal precursora del componente } i})}{(\# \text{ de átomos}) * (PM_{\text{del componente } i})} \right]$$

Mientras que para determinar la cantidad de agua a utilizar

$$\text{cantidad de agua} = m_{\text{soporte}} * V_{\text{poro}} \quad (13)$$

### **Impregnación de la fase activa de un metal (Cuando se requiere un porcentaje de metal en el soporte)**

En los cálculos siguientes se requiere el conocer la masa del soporte y el volumen de poro así como el área específica del soporte catalítico, es decir sus propiedades textuales.

Por definición

$$\% \text{ en peso de } A = \frac{m_A}{m_T} \quad (1)$$

Mientras que para la masa total

$$m_T = m_A + m_{\text{soporte}} \quad (2)$$

De (1) tenemos

$$m_T \equiv \frac{(m_A)}{(\% \text{ en peso de } A)} \quad (3)$$

Igualando las ecuaciones (2) y (3)

$$m_A + m_{\text{soporte}} = \frac{m_A}{\% \text{ en peso de } A} \quad (4)$$

Reacomodando la  $m_A$  de la ecuación (4)

$$m_A - m_A * \left( \frac{1}{\% \text{ en peso de } A} \right) + m_{\text{soporte}} = 0 \quad (5)$$

Factorizando la  $m_A$  obtenemos

$$m_A * \left[ 1 - \left( \frac{1}{\% \text{ en peso de } A} \right) \right] + m_{\text{soporte}} = 0 \quad (6)$$

Por lo que entonces

$$m_A * \left[ 1 - \left( \frac{1}{\% \text{ en peso de A}} \right) \right] = -m_{\text{soporte}} \quad (7)$$

Multiplcando ambos lados por (-1) obtenemos

$$m_A * \left[ \left( \frac{1}{\% \text{ en peso de A}} - 1 \right) \right] = m_{\text{soporte}} \quad (8)$$

Despejando la  $m_A$  de la ecuación (8)

$$m_A = \frac{m_{\text{soporte}}}{\left[ \left( \frac{1}{\% \text{ en peso de A}} \right) - 1 \right]} \quad (9)$$

Reacomodando la ecuación (9)

$$m_A = \frac{m_{\text{soporte}}}{\left[ \left( \frac{1}{\% \text{ en peso de A}} \right) - 1 \right]} \quad (10)$$

Obteniendo finalmente la  $m_A$

$$m_A = \frac{m_{\text{soporte}} (\% \text{ en peso de A})}{\left[ (1 - \% \text{ en peso de A}) \right]} \quad (11)$$

NOTA por notación:

$$\% \text{ en peso del componente A} = \frac{\% \text{ en peso de A}}{100}$$

Ejemplo: 1 % de A

$$1 \% \text{ de A} = \frac{1}{100}$$

Mientras que para conocer la masa de la sal precursora del componente A

$$g_{\text{Sal precursora del componente A}} = m_A * \left[ \frac{(PM_{\text{Sal precursora del componente A}})}{(\# \text{ de átomos}) * (PM_{\text{del componente i}})} \right] \quad (17)$$

Mientras que para determinar la cantidad de agua a utilizar

$$\text{cantidad de agua} = m_{\text{soporte}} * V_{\text{poro}} \quad (18)$$

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 299-357.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [3] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988.
- [4] A. Monnier, F. Schueth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P.M. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* 261 (1993) 1299.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S. B. McCullen, J.B. Higgins, J.I. Shlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [6] J.S. Beck, C.T. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, US patent 5,108, 725 (1992)
- [7] J.C. Vartuli, S.S. Shih, C.T. Kresge, J.S. Beck, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 13.
- [8] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2950.
- [9] D. M. Antonelli, J.Y. Ying, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* 1 (1996) 523
- [10] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [11] G. D. Stucky, B. F. Chmelka, D. Margolese, W. Lukens, G.H. Fredrickson, P. Schmidt-Winkel, *Int Patent WO99/37705* (July 1999).
- [12] K.M. Reddy, C. Song, *Catal. Today* 31 (1996) 137
- [13] R. Mokaya, W. Jones, S. Moreno, G. Poncelet, *Catal. Lett.* 49 (1997) 87
- [14] A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
- [15] R. Ryoo, C.H. Ko, J.M. Kim, R. Howe, *Catal. Lett.* 37 (1996) 29
- [16] N. Yao, C. Pinckney, S. Lim, C. Pak, G.L. Haller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, in press.
- [17] B. H. Copper, B.B.L. Donniss, *Appl. Catal. A* 137 (1995) 203
- [18] W.M.H. Sachtler, A. Tu. Stakheev, *Catal. Today* 12 (1992) 283
- [19] J. Heinerman, E. Vogt *WO 94/26846* (1994)
- [20] K.M. Reddy, C. Song, *Prepr. ACS, Div. Fuel Chem.* 46 (1996) 906

- [21] X. Gao, S.R. Bare, J.L.G. Fierro, M.A. Banares, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 102(1998) 5653
- [22] K.A. Vecrussse, D.M. Klingeleers, T. Colling, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 117 (1998) 469.
- [23] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J.M. Thomas, *Nature* 378 (1995) 159
- [24] A. Tuel, *Micropor, Mesopor. Mater.* 27
- [25] R. Ryoo, S. Jun, J.M. Kim, M.J. Kim, *Chem. Commun* (1997) 2225
- [26] S. Kawi, S.C. Shen, *Stud Surf. Sci. Catal.* 129 (2000) 227
- [27] U. Ciesla, S. Schancht, G.D. Stucky, K.K. Unger, F. Schuth, *Angew. Chem. Int, Ed. Engl.* 35 (1996) 54
- [28] U. Ciesla, M. Froba, G.D. Stucky, F. Schuth, *Chem. Mater.* 11 (1999) 227
- [29] Y. Huang, T.J. McCarthy, W.M.H. Sachtler *Appl. Catal.* 148 (1996) 135
- [30] M.S. Wong, D.M. Antonelli, J.Y. Ying, *Nanostr. Mater* 9 (1997)165
- [31] M.S. Wong J.Y. Ying. *Chem. Mater.* 10 (1998) 2067.
- [32] R.A. Boyse, E.I. Ko, *Catal. Lett.* 38 (1996) 225
- [33] E.J. Swan, *Oil Gas J.* (1991) 59.
- [34] J. Ascensión Montoya de la Fuente "propiedades estructurales y catalíticas de los sistemas de óxidos metálicos mixtos de  $Al_2O_3-TiO_2$ ". Tesis doctoral.
- [35] A. Corma, A. Martínez V. Martínez-Soria, J.B Monton, *J. Catal.* 153 (1995) 25.
- [36] C. Song, K.M. Reddy, *Am. Chem. Soc., Div. Petro. Chem Prep.* 41 (3)(1996) 567
- [37] C. Song K.M. Reddy *Appl. Catal. A: Gen* 176 (1999) 1
- [38] A Klemt, A. Taoli, H. Koch, W. Reschetilowski, *Stud Surf. Sci, Catal.* 117 (1998) 493.
- [39] T. Yamamoto, T. Shido, S. Inagaki, Y. Fukushima, M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 5810
- [40] M. Ichikawa, T. Yamamoto, W. Pan, T. Shido, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 679.
- [41] R.Srinivasan, B.H.Davis, O.B.Cavin and C.R.Hubbard, "Crystallization and Phase Transformation Process in Zirconia",*J.Am.Ceram.Soc.*,**75**[5].1217-1222 (1992).
- [42] R.C.Garvie, "Ocurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect", *J.Phys.Chem.*,**69**, 214-220 (1991).
- [43]. D.M.Pasquevich, F.Lovey and A.Caneiro, "Structural and Microstructural Changes in Zirconia in Dilute Chlorine Atmosphere", *J.Am.Ceram.*, **72**,1664-1668 (1989).
- [44] M.I.Osendi, J.Moya, C.Serna and J.Soria, "Metastability of Tetragonal Zirconia Powders", *J.Am.Ceram.Soc.*,**68**[3],135-139 (1985).

- [45] Tanabe, K., Sumiyoshi, T., Shibata, K., Kiyoura, T., and Kitagawa, J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47(5), 1064 (1974).
- [46] Bosman, A.P. Pijpers, A. W. Jaspers *Journal of Catalysis* 161, 551-559 (1996).
- [47] Bosman, E.C. Kruissink, J. Van Der Spoel, F. Van Der Brink, *Journal of Catalysis* 148, 660-672 (1994).
- [48] Lin S.D. Vannice M.A. "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over supported Pt Catalysts" *Journal of Catalysis* 143, 539-553 (1993).
- [49] Figueras, F., Gómez, R., and Primet, M., *A. C.S. Adv. Chem. Ser.* 121, 480 (1973)
- [50] Chou, P., and Vannice, M. A., *J. Catal.* 107, 129 (1987).
- [51] Chou, P., and Vanice, M. A., *J. Catal.* 107, 140 (1987).
- [52] Haller, G.,L., and Resasco, D. E., *Adv. Catal.* 36, 173 (1989).
- [53] Somers. J., Bridge, M. E., Lloyd, D. R., and McCabe, T., *Surf. Sci.* 181, L167 (1987).
- [54] Abon, M., Billy, J., Bertoloni, J.C., and Tardy. B., *Suf. Sci.* 167, I (1986).
- [55] Ogletree, D. F., Van Hove, M.A., and Somorjai G. A., *Surf. Sci.* 183, I (1987).
- [56] Horsley, J. A., Stöhr, J., Hitchcock, A. P., Newbury, D.C., Johnson, and Sette, F., *J. Phys. Chem.* 83, 6099(1985).
- [57] Abon, M., Bertolini, J.C., Billy, J., Massardier, J., and Tardy, B., *Surf. Sci.* 162, 395 (1985).
- [58] Gland, J.L., and Somorjai, G. A., *Surf. Sci.* 41, 387 (1974).
- [59] Gland, J.L., and Somorjai, G. A., *Surf. Sci.* 38 157 (1973).
- [60] Abon, M., Bertolini, J.C., Billy, J., Massardier, J., and Tardy, B., Tri, T.M., Massadier, J., and Gallezot, P., *Bull. Soc. Chim, Fr.*, 321 (1985).
- [61] Garfunkel, E. L. Maj, J.J.,Frost, J.C., Farias, M. H., and Somorjai, G. A., *J. Phys. Chem.* 87, 3629 (1983).
- [62] Tsai, M. C., and Muetterties, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2534 (1982).
- [63] Davis, S.M. Gordon, B. E., Press, m., and Somorjai, G.A., *J. Vac. Sci. Technol.* 19, 231 (1981).
- [64] Lehwald, S., Ibach, H., and Demunth, J. E., *Surf. Sci.* 78, 577 (1978).
- [65] Mate, C. M. and Somorjai, G. A. , *Surf. Sci.* 160, 542 (1985)
- [66] Campbell M. and Seimanides, S., and Campbell. C.. C.T.,*J. Phys. Chem.* 93, 815 (1989).
- [67] Johnson, a. L., Muetterties. E. L., and Stöhr, J., *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7183 (1983).

- [68] Netzer, F.P., and Mattew, J. A. D., *Solid State Commun.* 29, 209 (1979)
- [69] Garfunkel, E. L. Farias, M. h., and Somorjai, G. A., *J. Am Chem. Soc.* 107, 349 (1985).
- [70] Anderson, A. B., McDevitt, M.R. Urbach, F. L., *Surf. Sci.* 146, 80 (1984).
- [71] Tsai, M.C., and Muetterties, E. L., *J. phys. Chem.* 86, 5067 (1982).
- [72] Fischer. T. E., Kelemen. S. R., Bonzel. H.P., *Surf. Sci.* 64, 157 (1977)
- [73] Surman. N. , Bare, S. M., Hofmann. P., and king. D. A., *Surf. Sci.* 179, 243 (1987).
- [74] Surman. N. , Bare, S. M., Hofmann. P., and king. D. A., *Surf. Sci.* 126, 349 (1983).
- [75] Nyberg. G. L., Bare. S. R. Hofmann. P., King. D. A. And Surman. M., *Appl. Surf. Sci.* 22/23, 392 (1985).
- [76] Peri. J. B, *J. Phys. Chem.* 70, 3168 (1966).
- [77] Primet. M., Garbowski. E., Mathieu. M. V. and Imelik. B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76, 1942 (1980).
- [78] Galkin. G. A. , Kiselev, A. V., Lygin. V. I., *Russ. J. Phys. Chem.* 36, 95 I (1962)
- [79] Pohle. W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 78, 2101 (1982)
- [79] Fischer. D. A., Gland, J. L., and Davis. S.M. , *Catal. Lett.* 6, 99 (1990).
- [80] Pope. C. G., *J. Phys. Chem.* 90, 835 (1984).
- [81] Boddenberg, B., and Eltzner. K. , *Langmuir* 7, 1498 (1991).
- [82] Suda. Y., *Langmuir* 4, 147 (1998).
- [83] Nagao, M.,and Suda, Y., *Langmuir* 5,42 (1989).
- [84] Conner, W. C., Jr., Pajonk, G.M., an Teichner. S. J., *Adv. Catal.* 34 I (1986)
- [85] Primet, M., Garbowski. E., Mathieu. M.V., and Imelik, B., *J.Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76, 1953 (1980).
- [86] Prasad. K.H. V., Prasad, K. B. S., Mallikarjunan, M.M., and Vaidyeswaran, R., *J. Catal.* 84, 65 (1983).
- [87] Rahaman, M.V., and Vannice. M.A., *J. Catal.* 127,267 (1991).
- [88] Yoon. K. J., and Vannice. M.A., *J. Catal.* 82, 457 (1983).
- [89] Shawn D. Lin and M.A. Vannice "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt catalyst" I. Benzene Hydrogenation, *J. Catal.* 143, 539-553 (1993).
- [90] Shawn D. Lin and M.A. Vannice "Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt catalyst" II. Toluene Hydrogenation, *J. Catal.* 143, 539-553 (1993).
- [91] R. Gomez, T. Lopez, F. Tzompantzi, E. Garcia, D.W. Acosta, O. Novaro, "Zirconia/Silica Sol-Gel Catalyst" *Langmuir*, 13, 970-973 (1997).
- [92] J.Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Solid State Chemistry*, 18, 259-342, 1988.